

Alogenuri alchilici e arilici

Derivano formalmente da un alcano in cui un idrogeno è stato sostituito da un alogeno, il quale quindi è legato ad un C sp^3

R-X dove X= F, Cl, Br, I il legame è polarizzato δ^+ δ^-



IUPAC Il nome dell'alcano è preceduto dal nome dell'alogeno

CH₃Cl clorometano o cloruro di metile

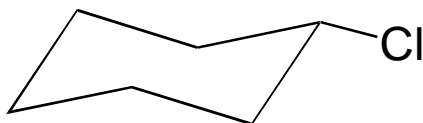
CH₃CH₂Cl cloroetano o cloruro di etile **alogenuro 1°**

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ 2-cloropropano o cloruro di isopropile
alogenuro 2°

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ 2-cloro-2-metilpropano o
cloruro di *terz*-butile **alogenuro 3°**

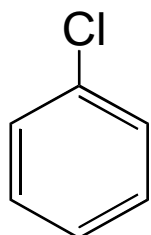
CHCl₃ triclorometano
o **cloroformio**

CCl₄ tetraclorometano o
tetracloruro di carbonio



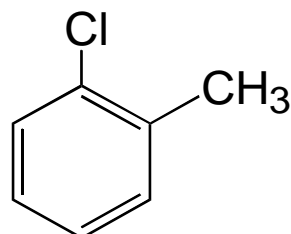
clorocicloesano

Alogenuri Arilici



clorobenzene

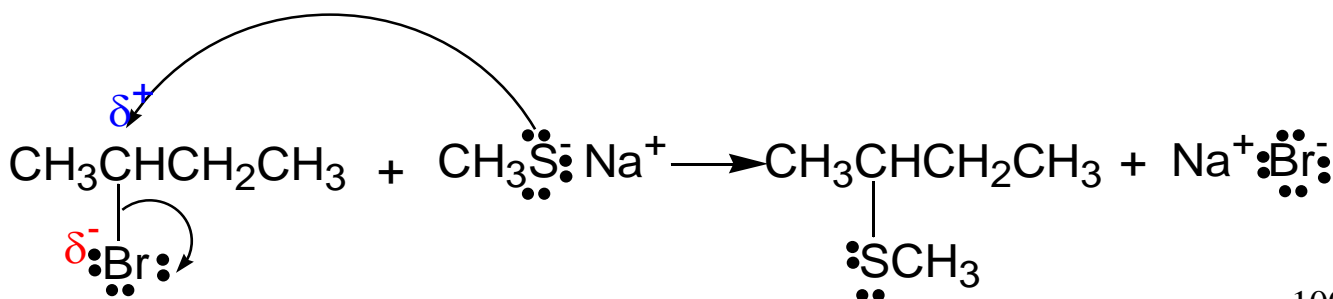
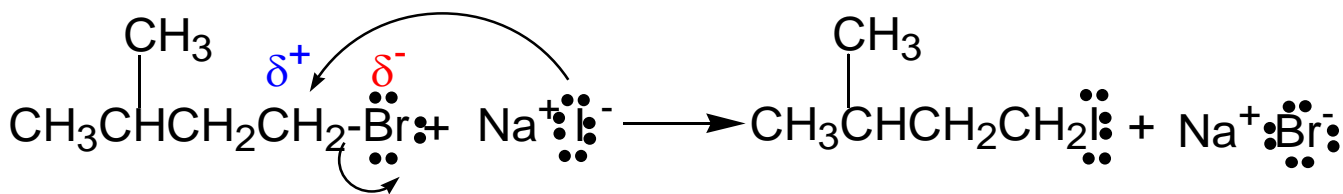
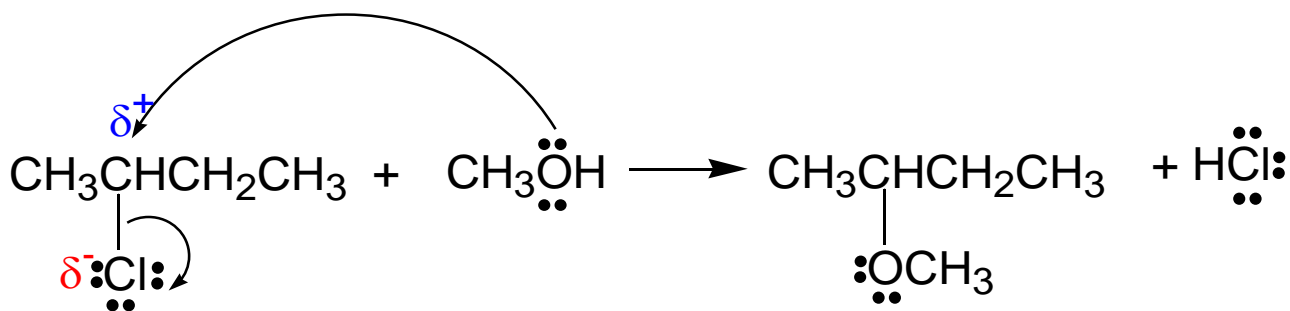
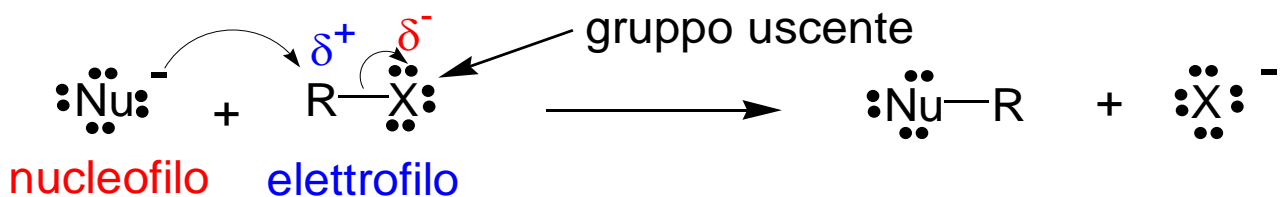
Ar-Cl



o-cloro-metil-benzene

Sostituzione nucleofila alifatica

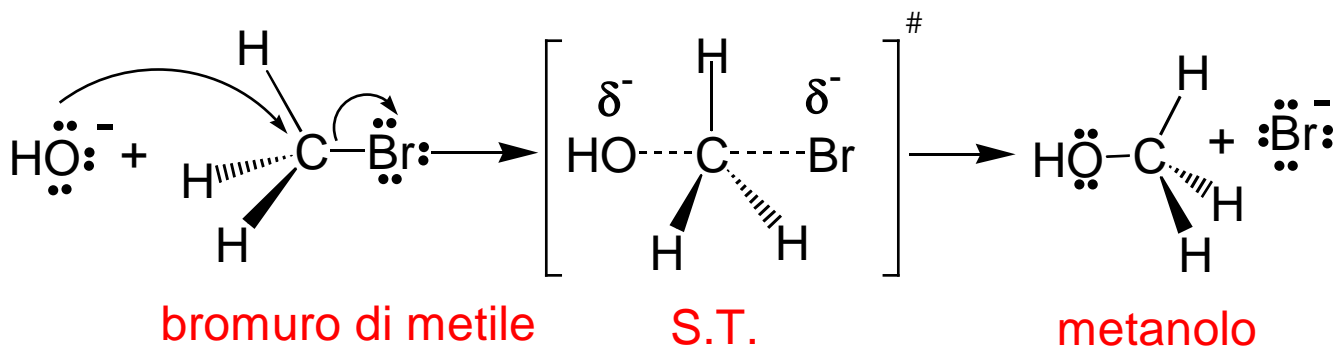
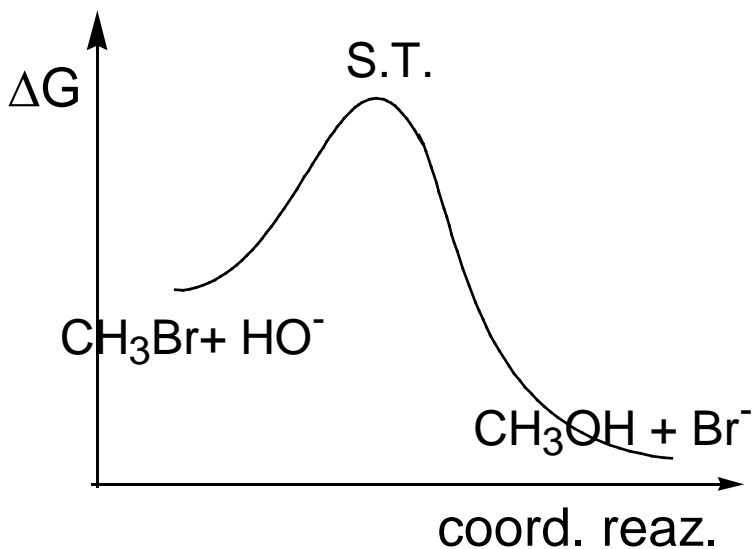
Il **substrato** svolge il ruolo di **elettrofilo**, mentre il **reagente** svolge quello di **nucleofilo**. Il nucleofilo, carico negativamente o neutro, deve avere un doppietto elettronico facilmente cedibile. E' necessario che il substrato abbia una lacuna elettronica, cioè un sito con un δ^+ , sul quale avverrà l'attacco dell'atomo nucleofilo



Meccanismi della sostituzione nucleofila alifatica

Meccanismo S_N2 = Sostituzione Nucleofila Bimolecolare

Meccanismo concertato, senza intermedi, con un solo S.T. nella cui struttura sono presenti sia la molecola di substrato che quella del nucleofilo (bimolecolare)



$v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{HO}^-]$ significa che se aumento $[\text{CH}_3\text{Br}]$ e/o $[\text{HO}^-]$ aumenta v

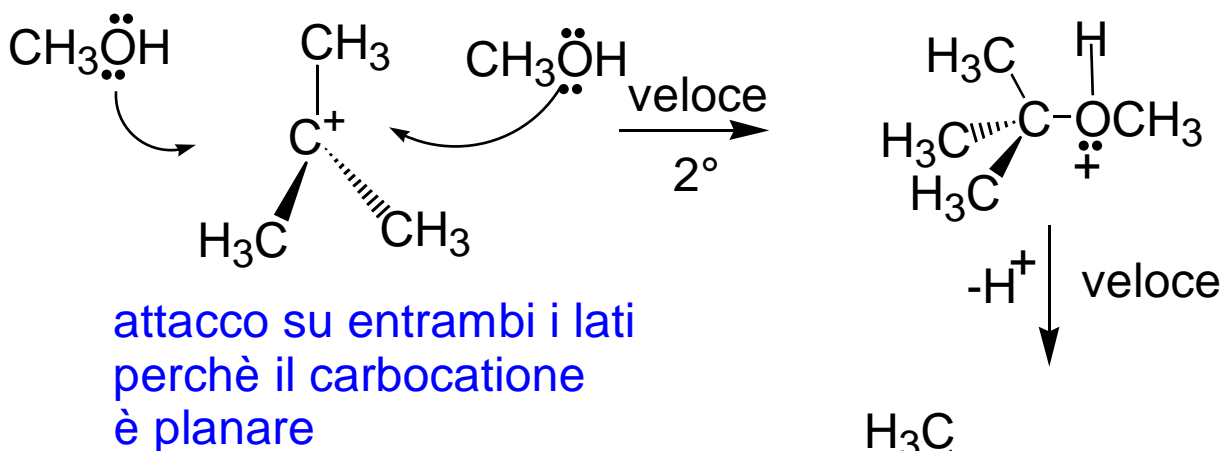
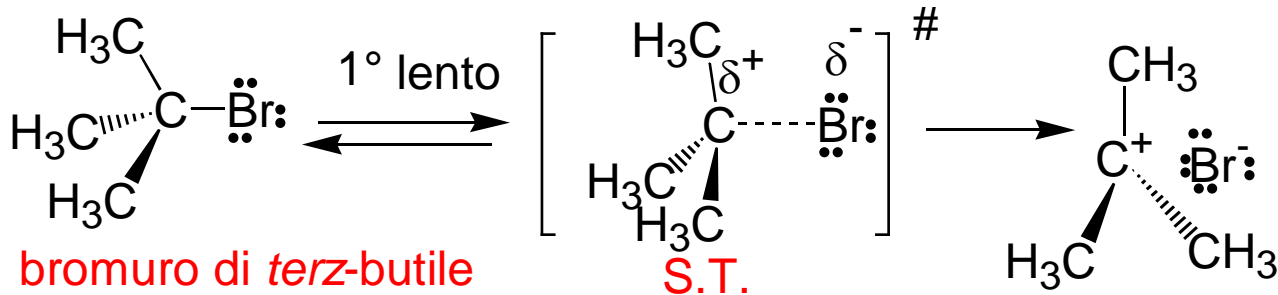
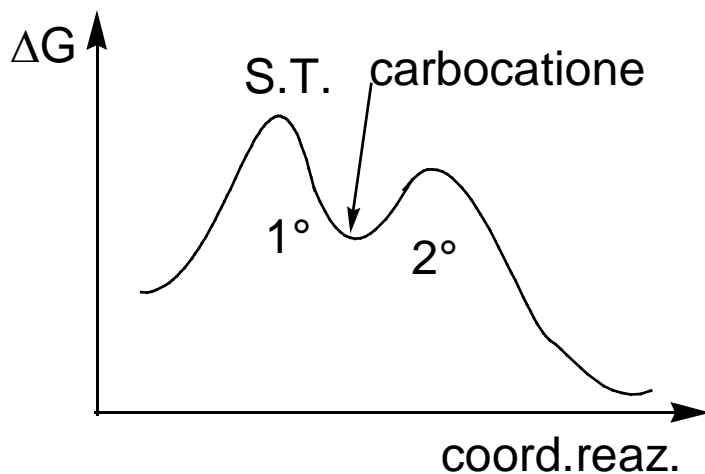
L'attacco del nucleofilo avviene dal lato opposto del gruppo uscente. Questo comporta una **inversione di configurazione** se il carbonio che subisce l'attacco è chirale

Se il carbonio del reagente ha configurazione **R**, quello del prodotto **non è detto** che abbia configurazione **S**, perchè i descrittori dipendono dalla priorità dei gruppi. Se il reagente è levogiro **non è detto** che il prodotto sia destrogiro, questo è un dato solo sperimentale e che non si può prevedere

Meccanismi della sostituzione nucleofila alifatica

Meccanismo S_N1= Sostituzione Nucleofila monomolecolare

Meccanismo a stadi, nel 1° stadio, lento, si forma il carbocatione come intermedio attraverso uno S.T. a cui partecipa solo la molecola di substrato (monomolecolare)



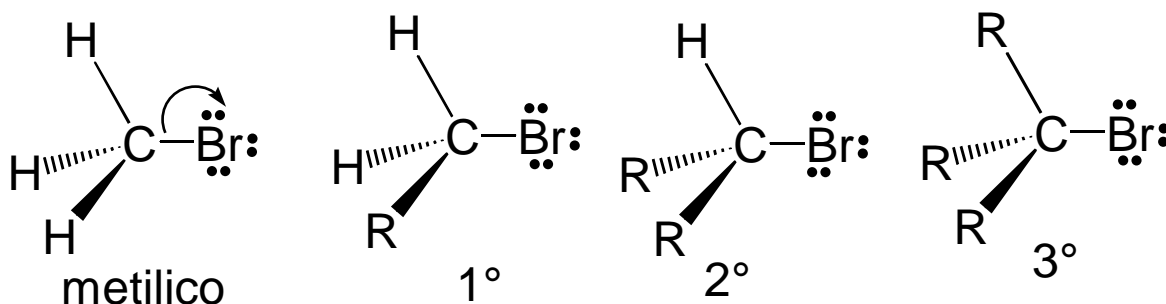
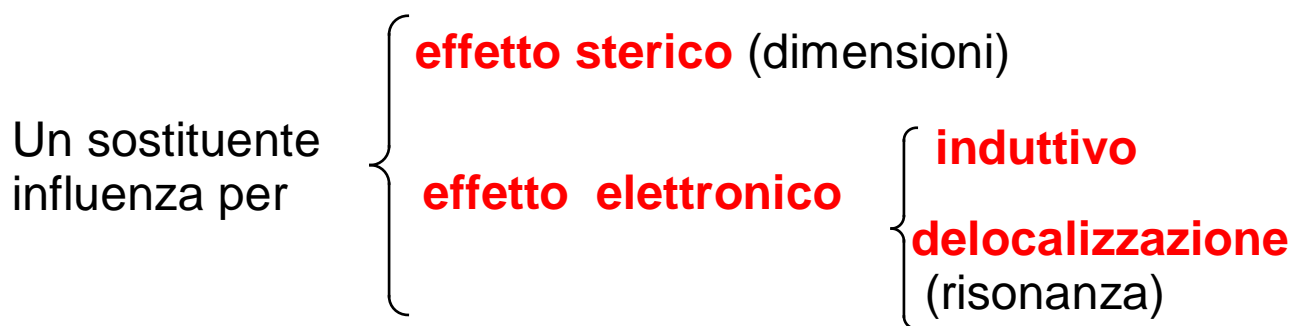
terz-butilmetil etere

$v = k[\text{CH}_3\text{Br}]$, cioè la velocità dipende solo da $[\text{CH}_3\text{Br}]$. Poichè l'attacco è sui due lati, se il carbonio è chirale, si forma una miscela racemica.

Fattori che influenzano i meccanismi di sostituzione nucleofila alifatica

- a) struttura del substrato: effetto del sostituente
- b) natura del nucleofilo
- c) natura del gruppo uscente
- d) solvente

Poichè gli effetti sono sulla velocità di reazione bisogna solo vedere come giocano i vari fattori sulla **stabilità relativa dello S.T. rispetto ai reagenti**

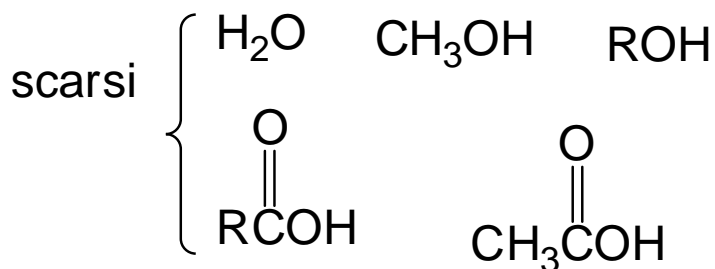
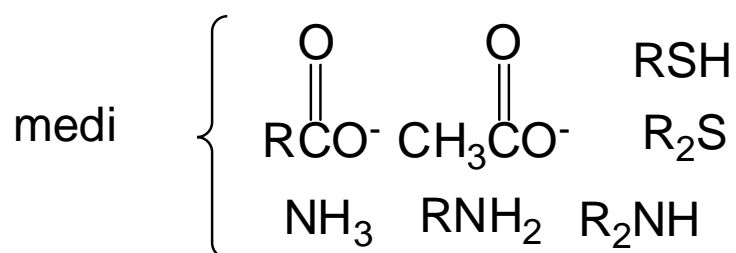
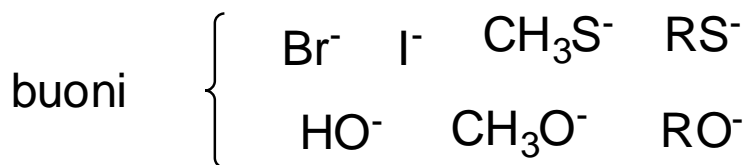


S_N2 velocità di reazione **diminuisce** per effetto sterico

S_N1 velocità di reazione **aumenta** per effetto sterico ed elettronico

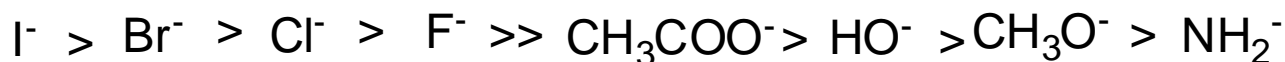
Fattori che influenzano i meccanismi di sostituzione nucleofila alifatica

natura del nucleofilo

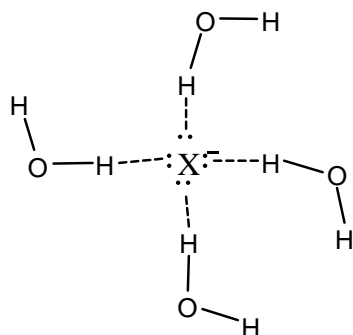


gruppo uscente

Un gruppo uscente quando esce sviluppa una carica negativa. Quindi quanto meglio sopporta la carica negativa tanto più è stabile e tanto più è un buon gruppo uscente. Questo accade per quegli anioni che sono le basi coniugate degli acidi forti



EFFETTI DEL SOLVENTE IN REAZIONI SN₂

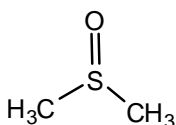


Un effetto del legame idrogeno con il nucleofilo è di ostacolare il nucleofilo e diminuire la sua reattività

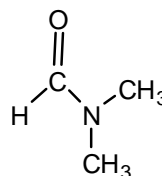
Nucleofilia di alogenuri in solventi protici $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

I legami idrogeno con atomi nucleofili piccolisono più forti di quelli con atomi nucleofili di maggiori dimensioni

I solventi polari aprotici non possiedono idrogeni legati ad atomi fortemente negativi



Dimetilsolfossido



N,N-Dimetilformammide

Questi solventi solvatano bene i cationi ma non gli anioni in modo apprezzabile. Essi quindi aumentano la nucleofilicità degli ioni carichi negativamente

I solventi polari aprotici, facendo aumentare la velocità delle reazioni SN₂, favoriscono questo meccanismo

EFFETTI DEL SOLVENTE IN REAZIONI SN₁

I solventi polari protici solvatano bene anche i cationi, e quindi aumentano la velocità di ionizzazione del legame C-X in qualsiasi SN₁.