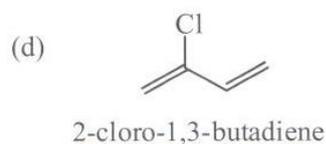
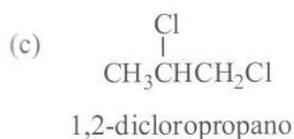
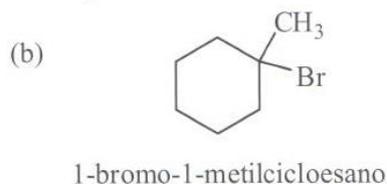
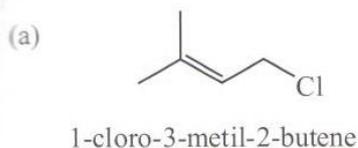


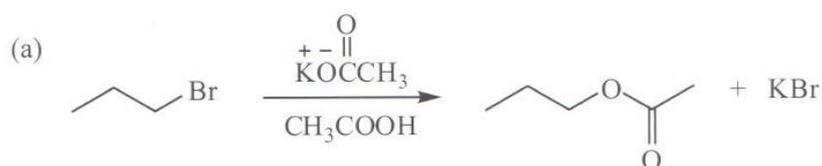
Capitolo 7: Alogenuri alchilici

Problemi

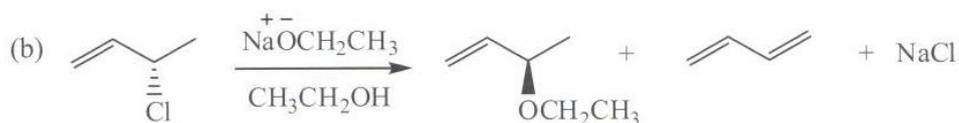
7.1 Assegna il nome IUPAC a ciascuno dei seguenti composti:



7.2 Stabilisci se i seguenti alogenuri alchilici hanno subito sostituzione, eliminazione o entrambe le reazioni di sostituzione ed eliminazione.



In questa reazione, l'alogenuro alchilico ha subito sostituzione. L'atomo di bromo è stato sostituito da un gruppo acetato (CH_3COO^-).



In questa reazione, l'alogenuro alchilico ha subito sia sostituzione che eliminazione. Nella sostituzione, l'atomo di cloro è stato sostituito da un gruppo etossido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$).

7.3 Completa le seguenti reazioni di sostituzione nucleofila:



7.4 Rispondi alle seguenti domande:

- (a) Il cianuro di potassio, KCN, reagisce con l'1-cloropentano più velocemente rispetto alla trimetilammina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Quale tipo di meccanismo di sostituzione subisce quest'alogenuro alchilico?

La velocità di questa reazione è influenzata dalla forza del nucleofilo, suggerendo che il meccanismo di sostituzione sia $\text{S}_{\text{N}}2$. Lo ione cianuro è un nucleofilo migliore rispetto ad un'ammina.

- (b) Il composto A reagisce con la dimetilammina, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, più velocemente rispetto al composto B. Cosa rivela questo dato circa la capacità di ciascun alogenuro alchilico di subire reazione $\text{S}_{\text{N}}2$? o $\text{S}_{\text{N}}1$?



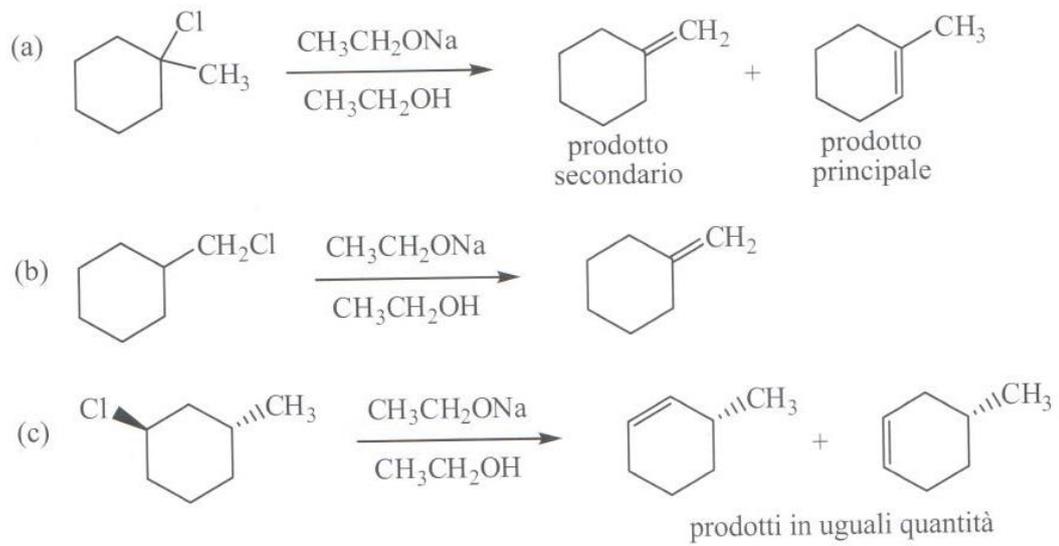
Il composto A è più disposto a subire reazione $\text{S}_{\text{N}}2$, che coinvolge l'attacco da dietro da parte del nucleofilo, poiché esso è stericamente meno ingombrato rispetto al composto B. I due composti A e B hanno la stessa reattività verso la $\text{S}_{\text{N}}1$, poiché sia A che B possono ionizzare per dare carbocationi di stabilità paragonabili.

7.5 Scrivi il prodotto atteso per ciascuna delle seguenti reazioni di sostituzione nucleofila e prevedi il meccanismo con cui ciascun prodotto si forma.



Lo ione SH^- è un buon nucleofilo e l'alogenuro alchilico è secondario. Inoltre, l'acetone è un solvente aprotico polare. Queste condizioni favoriscono la reazione $\text{S}_{\text{N}}2$. Poiché il meccanismo di reazione è una $\text{S}_{\text{N}}2$, si osserva un'inversione di configurazione del carbonio che subisce la reazione.

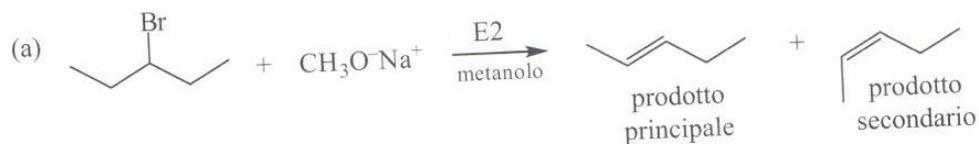
Scrivi il prodotto di β -eliminazione previsto quando ciascuno dei seguenti cloroalcani è trattato con etossido di sodio in etanolo. (Se sono possibili due o più prodotti, indica quale di essi è quello principale).



7.7

Stabilisci se ciascuna reazione di β -eliminazione procede prevalentemente con meccanismo E1 o E2. Scrivi le formule di struttura dei prodotti organici principali.

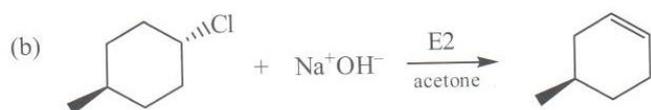
Nota che se sono possibili due o più prodotti, il prodotto principale sarà quello che è più stabile. Gli alcheni più sostituiti sono più stabili, come detto nella regola di Zaitsev. Gli alcheni *trans*, inoltre, sono più stabili degli alcheni *cis*.



Il metossido di sodio è una base forte e la reazione procederà come E2.

204

Capitolo 7: Alogenuri alchilici



Lo ione idrossido è una base forte e la reazione procederà come E2.

7.8

Stabilisci se ciascuna reazione procede prevalentemente tramite una sostituzione (S_N1 o S_N2) o tramite una eliminazione (E1 o E2) o se le due reazioni avvengono in competizione tra di loro e scrivi le formule di struttura del(i) prodotto(i) organico(i) prevalente(i):



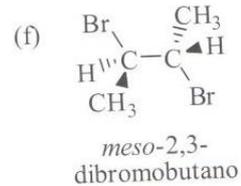
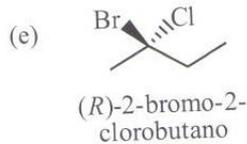
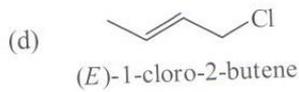
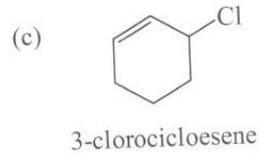
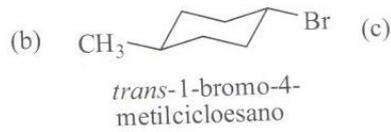
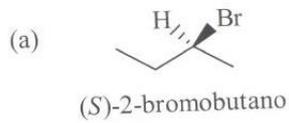
L'alogenuro alchilico è secondario e lo ione metossido è sia una base forte che un buon nucleofilo. I meccanismi E2 ed S_N2 saranno in competizione, con il prodotto di eliminazione favorito rispetto al prodotto di sostituzione.



L'alogenuro alchilico è secondario e lo ione idrossido è sia una base forte che un buon nucleofilo. I meccanismi E2 ed S_N2 saranno in competizione.

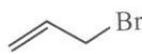
7.10

Assegna il nome IUPAC ai seguenti composti (assicurati di includere la designazione della configurazione nella tua risposta, dove necessario).

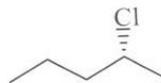


7.11 Disegna le formule di struttura dei seguenti composti, indicati dai rispettivi nomi IUPAC.

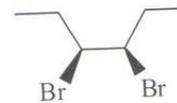
(a) 3-bromopropene



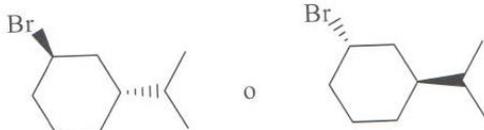
(b) (R)-2-cloropentano



(c) *meso*-3,4-dibromoesano



(d) *trans*-1-bromo-3-isopropilcicloesano

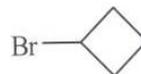


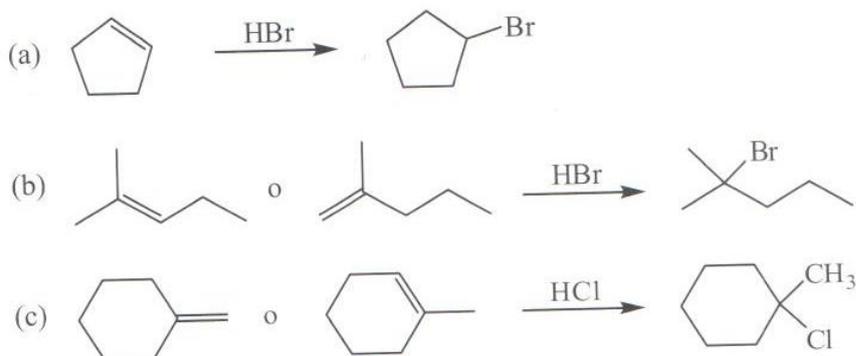
Ci sono due enantiomeri del *trans*-1-bromo-3-isopropilcicloesano.

(e) 1,2-dicloroetano

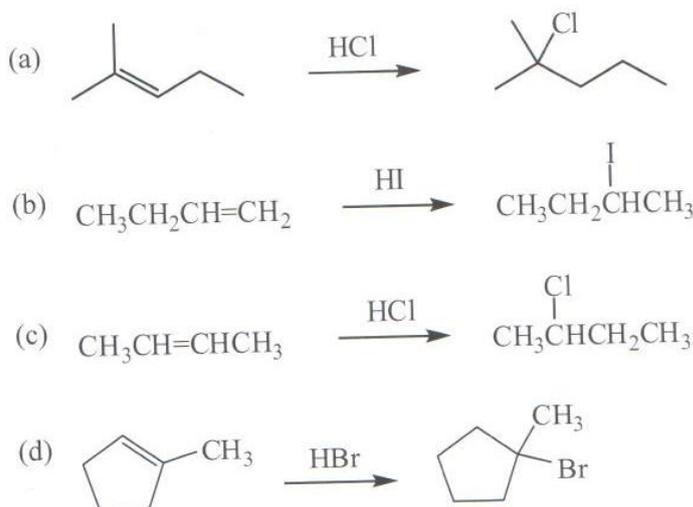


(f) bromociclobutano





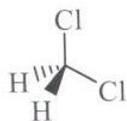
15 *ok* Mostra i reagenti e le condizioni per effettuare le seguenti conversioni.



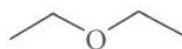
16 Sostituzione nucleofila alifatica

16 Scrivi le formule di struttura dei seguenti solventi organici di uso comune.

- (a) diclorometano (b) acetone (c) etanolo



- (d) etere dietilico



- (e) dimetilsolfossido



7.17 Sistema i seguenti solventi protici in ordine di polarità crescente.

- (a) H₂O (b) CH₃CH₂OH (c) CH₃OH

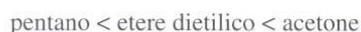
I gruppi alchilici apolari fanno diminuire la polarità di un solvente. In ordine di polarità crescente, essi sono:



7.18 Sistema i seguenti solventi aprotici in ordine di polarità crescente:

- (a) acetone (b) pentano (c) etere dietilico

Gli idrocarburi, come il pentano, sono apolari. Tra acetone e etere dietilico, l'etere dietilico è meno polare poiché la geometria piegata attorno all'atomo di ossigeno consente ai momenti di dipolo dei legami di annullarsi parzialmente. In ordine di polarità crescente, essi sono:



7.19 Scegli il nucleofilo più forte nell'ambito di ciascuna delle seguenti coppie.

- (a) H₂O o OH⁻

Quando si confrontano specie con lo stesso atomo nucleofilo, la forza del nucleofilo è direttamente correlata alla forza della base. L'idrossido è una base più forte rispetto all'acqua, per cui è un nucleofilo migliore.

- (b) CH₃COO⁻ o OH⁻

Entrambi contengono l'ossigeno come nucleofilo, ma lo ione acetato è stabilizzato per risonanza ed è meno basico dello ione idrossido. L'idrossido è quindi il nucleofilo migliore.

- (c) CH₃SH o CH₃S⁻

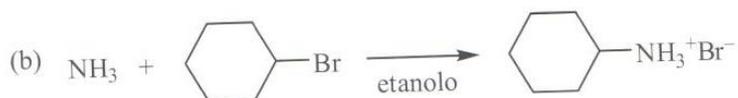
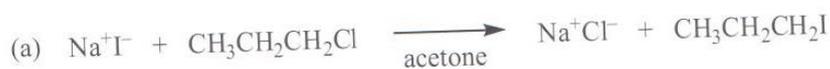
Come in (a), queste due specie hanno lo stesso atomo nucleofilo, lo zolfo. La specie con carica negativa (CH₃S⁻) è il nucleofilo migliore.

7.20 Quali delle seguenti affermazioni sono vere per le reazioni S_N2 degli alogenuri alchilici?

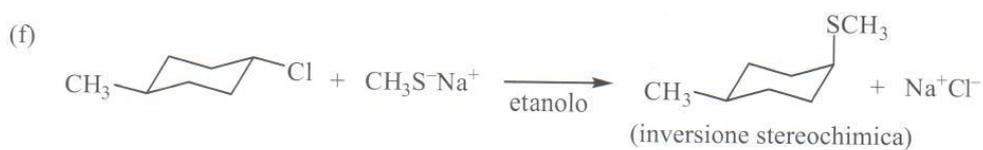
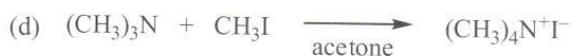
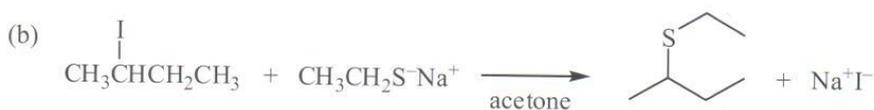
Le reazioni S_N2 sono favorite da un buon gruppo uscente (richiesto per entrambe la S_N1 e S_N2), un buon nucleofilo, un alogenuro alchilico con minore ingombro sterico e un solvente debolmente ionizzante (aprotico polare).

- (a) Sia l'alogenuro alchilico che il nucleofilo sono coinvolti nello stato di transizione.
Vera: sia il nucleofilo che l'alogenuro alchilico reagiscono nello stadio determinante la velocità.
- (b) La reazione procede con inversione di configurazione al sito di reazione.
Vera: l'attacco da dietro al centro di sostituzione porta all'inversione della configurazione.
- (c) La reazione procede con ritenzione di attività ottica.
Vera: poiché una reazione S_N2 ricorre sempre con attacco da dietro, il prodotto mostrerà sempre inversione della configurazione e sarà enantiomericamente puro.
- (d) L'ordine di reattività è $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ >$ metilico.
Falsa: piuttosto, l'ordine opposto è corretto. Un alogenuro metilico ha il minore ingombro sterico e reagirebbe più velocemente in una reazione S_N2 .
- (e) Il nucleofilo deve possedere una coppia di elettroni non condivisa e portare una carica negativa.
Falsa: benché esso debba avere una coppia di elettroni non condivisa, la carica negativa non è necessaria. L'ammoniaca, per esempio, non ha una carica negativa, ma è abbastanza adatta come nucleofilo per le reazioni S_N2 .
- (f) Maggiore è la nucleofilicità, più veloce è la reazione.
Vera: il nucleofilo è coinvolto nello stadio determinante la velocità di una reazione S_N2 ; quindi all'aumentare della nucleofilicità, aumenta la velocità di reazione.

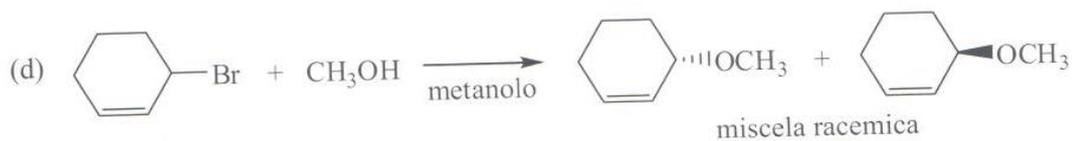
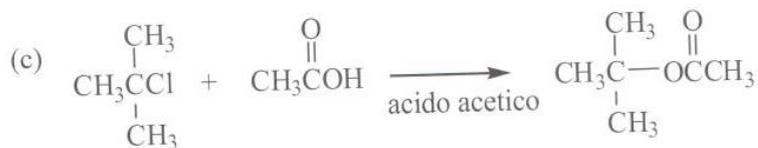
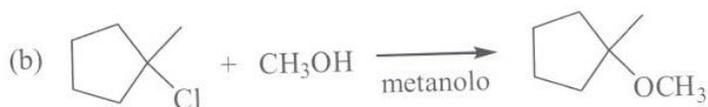
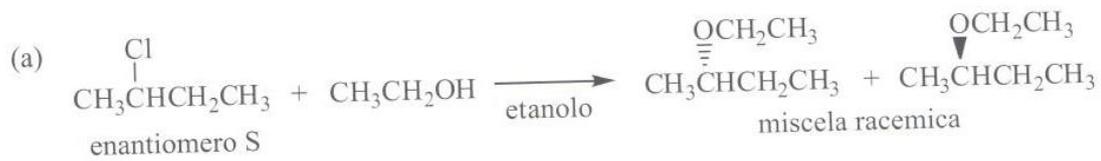
7.21 Completa le seguenti reazioni S_N2 .



7.22 Completa le seguenti reazioni S_N2 .



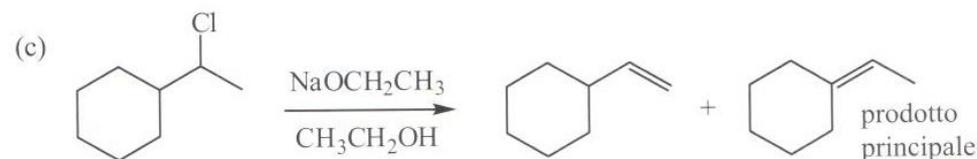
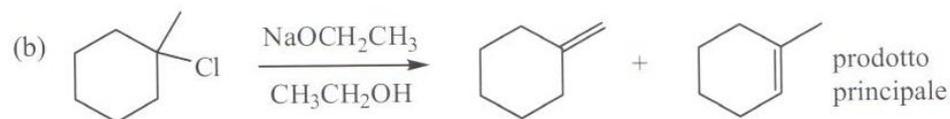
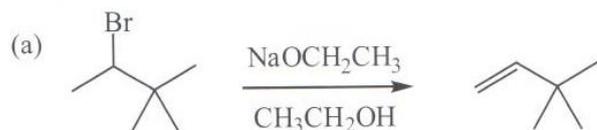
7.26 Disegna le formule di struttura dei prodotti delle seguenti reazioni S_N1 .



β -Eliminazioni

7.36 Disegna le formule di struttura degli alcheni formati per trattamento dei seguenti alogenuri alchilici con etossido di sodio in etanolo. Assumi che l'eliminazione avvenga con meccanismo E2. Nei casi in cui è possibile la formazione di due o più alcheni, usa la regola di Zaitsev per stabilire quale alchene è il prodotto principale.

In una reazione di eliminazione l'alchene più stabile è il prodotto principale. La stabilità dell'alchene aumenta all'aumentare del numero di sostituenti alchilici legati al gruppo C=C. Nota, tuttavia, che l'eliminazione può avvenire solo con il carbonio in β che ha un atomo di idrogeno.



222

Capitolo 7: Alogenuri alchilici

