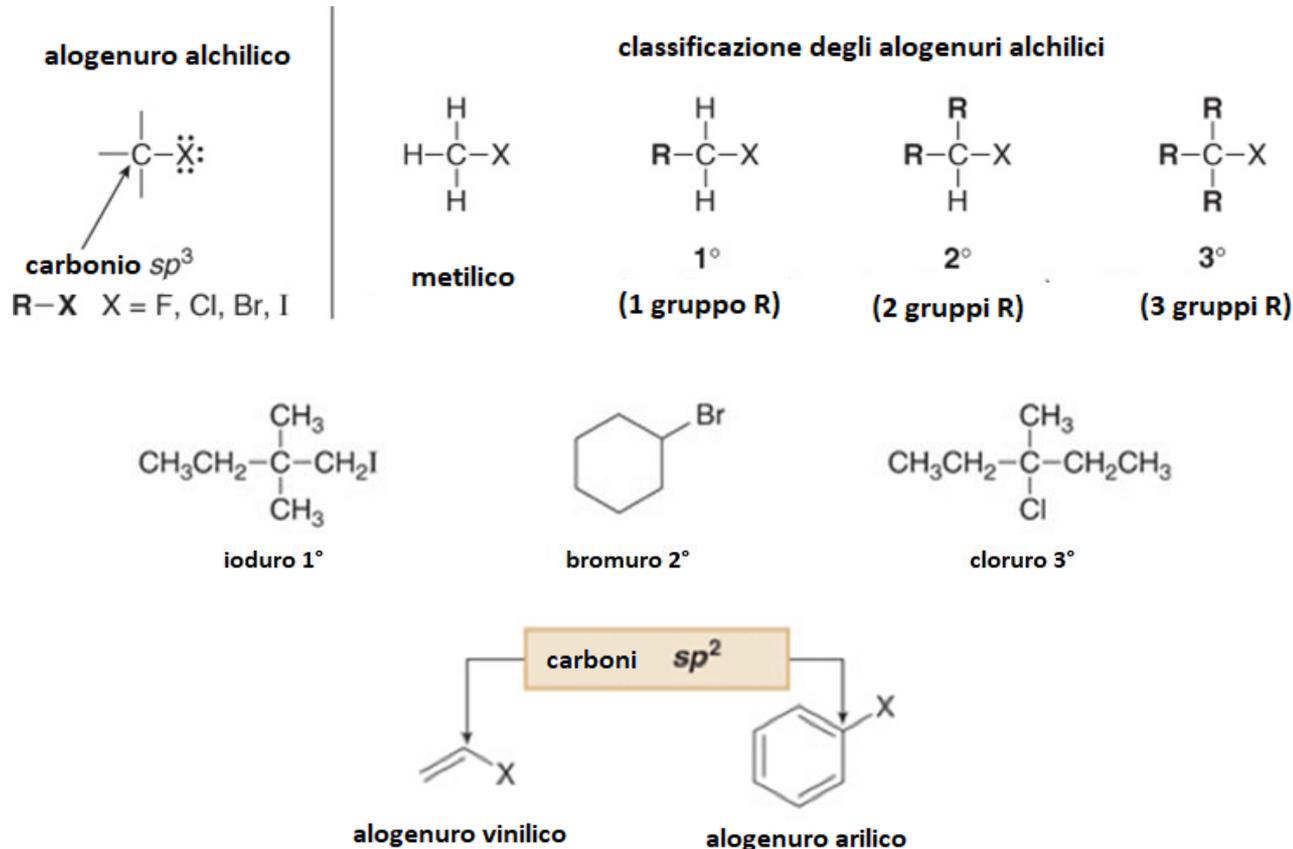


Alogenuri alchilici

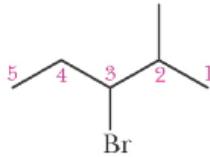
- Gli alogenuri alchilici sono molecole organiche contenenti un alogeno legato ad un atomo di carbonio ibridizzato sp^3 .
- Gli alogenuri alchilici sono classificati come primari (1°), secondari (2°) o terziari (3°), a seconda del numero di carboni legati al carbonio a cui è legato l'alogeno.
- L'alogeno negli alogenuri è spesso indicato con il simbolo "X".



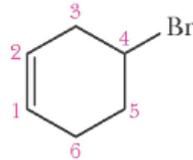
reattività completamente diversa

Nomenclatura

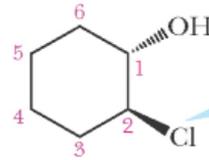
- Nella nomenclatura IUPAC l'alogeno viene considerato come sostituito del corrispondente idrocarburo.



3-Bromo-2-metilpentano



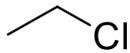
4-Bromocicloesene



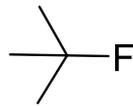
(1*S*,2*S*)-2-Clorocicloesanol
oppure
trans-2-clorocicloesanol

gli alogenocalceni sono denominati considerando l'alogeno un sostituito del sistema di nomenclatura IUPAC

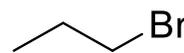
- Nella nomenclatura comune l'alogenuro alchilico è considerato un sale tra l'alogeno e il radicale alchilico



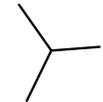
etilcloruro



t-butilfluoruro

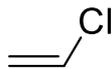


propilbromuro



isopropilioduro

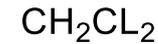
- Esistono poi nomi comuni per alogenuri semplici e di importanza industriale o di uso comune



vinilcloruro o cloruro di vinile
(cloroetene)

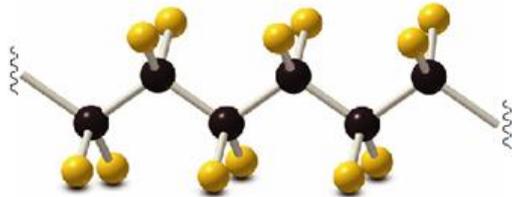
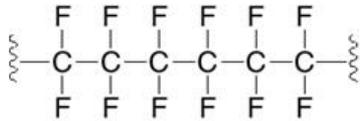


cloroformio
(triclorometano)

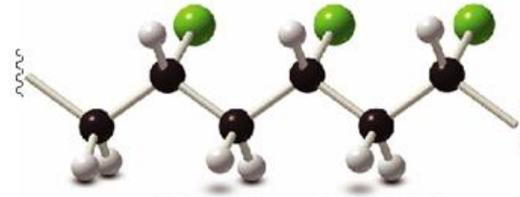
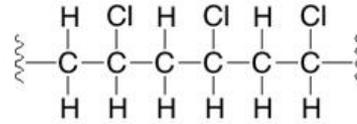


cloruro di metilene
(diclorometano)

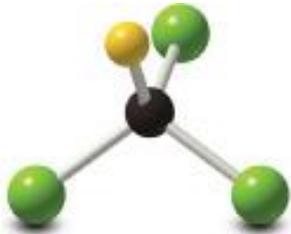
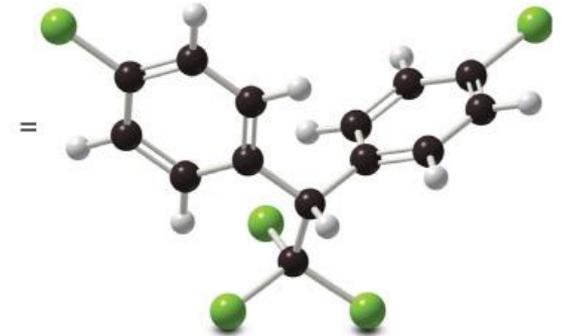
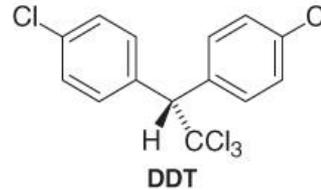
Alogenuri alchilici interessanti



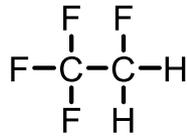
Teflon



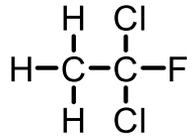
poly(vinyl chloride) (PVC)



CFCI₃
CFC 11
Freon 11



HFC-134a



HCFC-141b

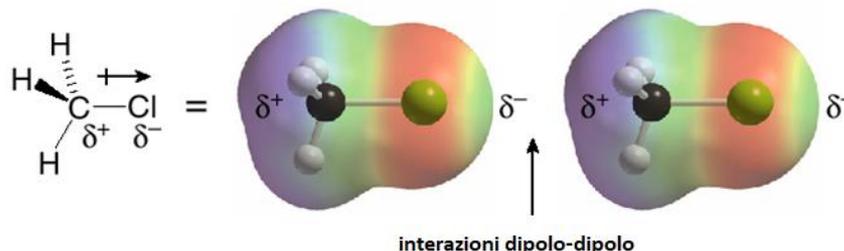


CF₃CHClBr

Anestetico
usato al posto
del CHCl₃

Proprietà fisiche

- Poiché l'alogeno è più elettronegativo del carbonio il legame C-X è polarizzato favorendo interazioni intermolecolari dipolo-dipolo. Il dipolo del legame C-X determina anche la reattività degli alogenuri alchilici.



- Come conseguenza delle interazioni dipolo-dipolo gli alogenuri alchilici hanno punti di ebollizione e fusione più alti dei corrispondenti alcani che aumentano all'aumentare delle dimensioni della molecola (forze di Wan der Valls) e della polarizzabilità dell'alogeno. Non sono solubili in acqua e si sciolgono in solventi organici.

CH₃CH₃
bp = -89 °C

and

CH₃CH₂Br
bp = 39 °C

CH₃CH₂Cl
mp = -136 °C
bp = 12 °C

and

CH₃CH₂CH₂Cl
mp = -123 °C
bp = 47 °C

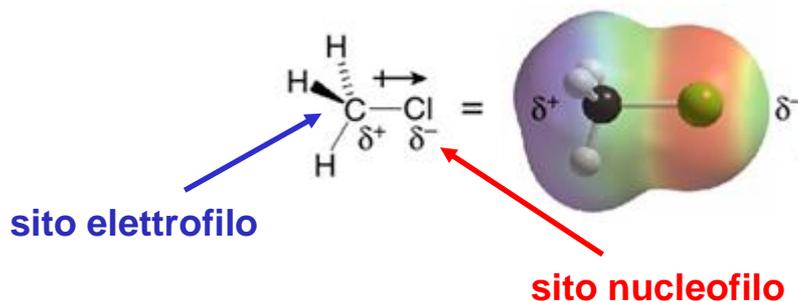
CH₃CH₂Cl
mp = -136 °C
bp = 12 °C

and

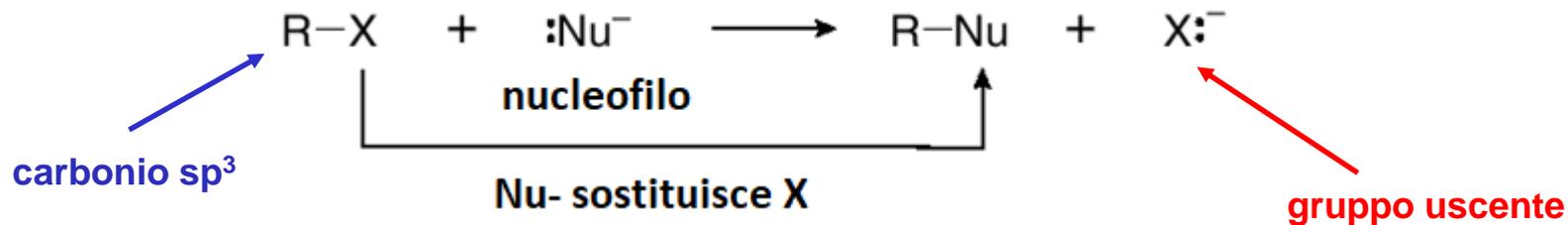
CH₃CH₂Br
mp = -119 °C
bp = 39 °C

Reattività chimica

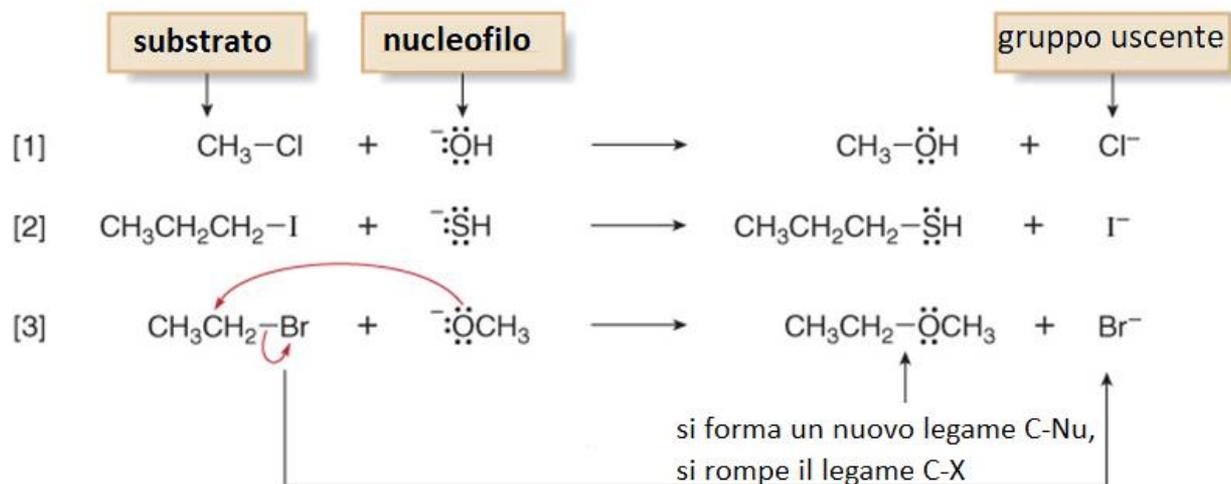
- La presenza del legame polarizzato C-X fa sì che il carbonio sia un sito elettrofilo mentre l'alogeno è un sito nucleofilo



- Una delle reazioni più caratteristiche degli alogenuri alchilici è la **sostituzione nucleofila alifatica**. In questa reazione un nucleofilo sostituisce l'alogeno (X) che viene chiamato **gruppo uscente**. R-X viene chiamato **substrato**.



Sostituzione Nucleofila Alifatica



	nucleofili carichi negativamente			nucleofili neutri	
Oxygen	OH^-	OR^-	CH_3COO^-	H_2O	ROH
Nitrogen	N_3^-			NH_3	RNH_2
Carbon	CN^-	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$			
Halogen	Cl^-	Br^-	I^-		
Sulfur	HS^-	RS^-		H_2S	RSH

Sostituzione Nucleofila Alifatica

La sostituzione nucleofila alifatica consente di trasformare gli alogenuri in altri gruppi funzionali

TABELLA 7.1 Alcune reazioni di sostituzione nucleofila

Reazione: $\text{Nu}^- + \text{CH}_3\text{X} \longrightarrow \text{CH}_3\text{Nu} + \text{:X}^-$

Nucleofilo	Prodotto	Classe di composti formati
HO^-	CH_3OH	Alcol
RO^-	CH_3OR	Etere
HS^-	CH_3SH	Tiolo (mercaptano)
RS^-	CH_3SR	Solfuro (tioetere)
:I^-	CH_3I	Ioduro alchilico
:NH_3	CH_3NH_3^+	Ione alchilammonio
HOH	$\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}_2$	Alcol (dopo il trasferimento di un protone)
CH_3OH	$\text{CH}_3\text{O}^+\text{CH}_3$	Etere (dopo il trasferimento di un protone)

Meccanismo della sostituzione nucleofila alifatica

La formazione del legame C-Nu e la rottura del legame C-X avvengono simultaneamente in un singolo stadio. **S_N2 - sostituzione nucleofila bimolecolare.**

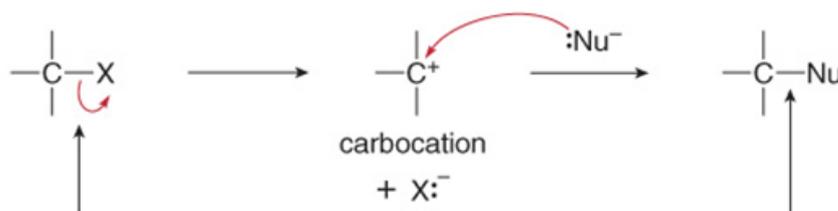
meccanismo a un singolo stadio



questo legame è rotto mentre questo si forma

La rottura del legame C-X avviene prima della formazione del legame C-Nu. **S_N1 - sostituzione nucleofila unimolecolare**

meccanismo a due stadi



questo legame si rompe

prima

che questo legame si formi

Il fatto che la reazione avvenga con un meccanismo S_N2 o S_N1 dipende da molti fattori (struttura del substrato, nucleofilo, gruppo uscente, solvente). Noi analizzeremo solo la **struttura del substrato** che è quello più importante.

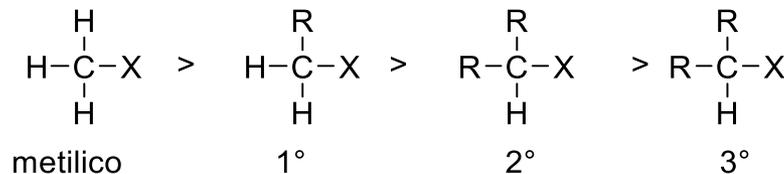
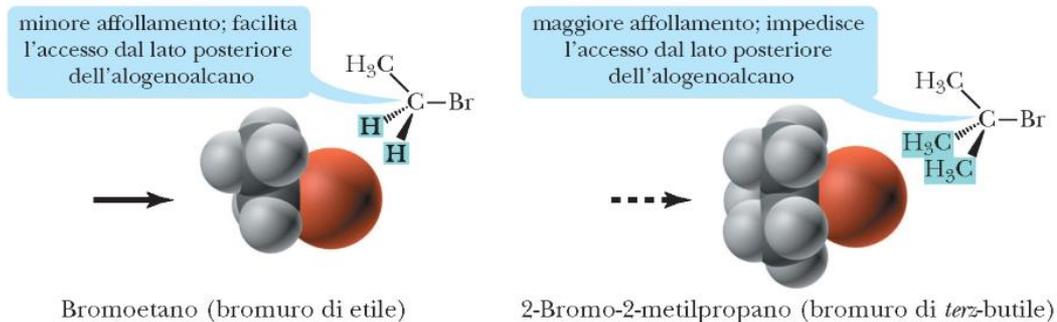
Meccanismo S_N2

- Nella reazione S_N2 l'attacco del nucleofilo avviene dalla parte opposta rispetto al gruppo uscente.



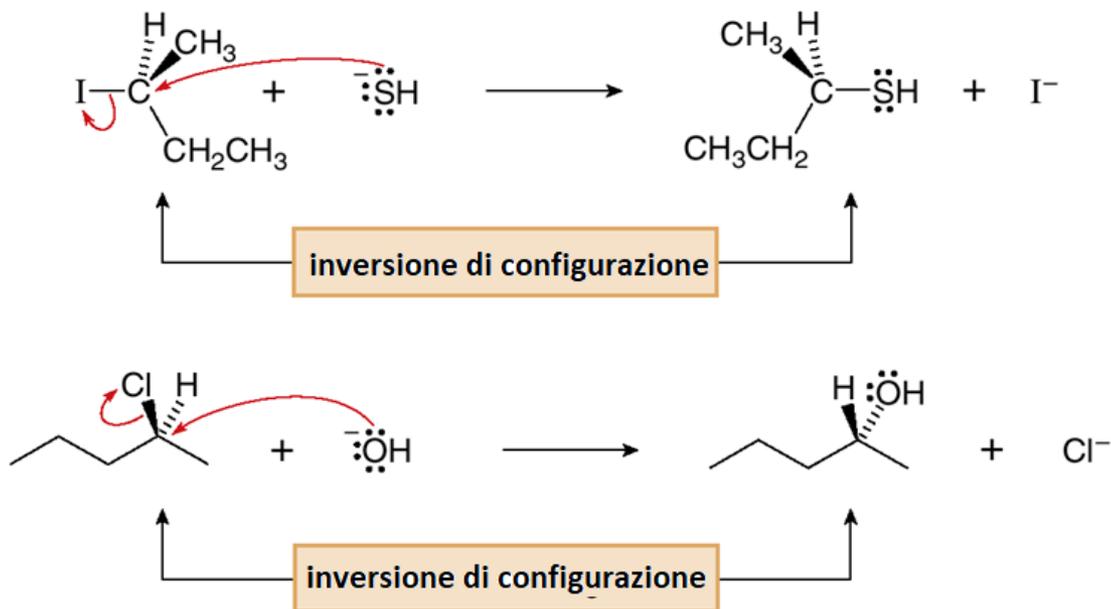
Questo comporta due conseguenze:

- L'attacco è sfavorito da sostituenti sul carbonio per l'ingombro sterico e quindi l'ordine di reattività è metilico > primario > secondario > terziario.



Meccanismo S_N2

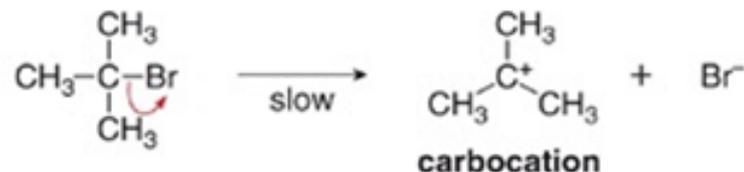
- Nella reazione S_N2 si ha **inversione di configurazione** al carbonio che subisce la sostituzione



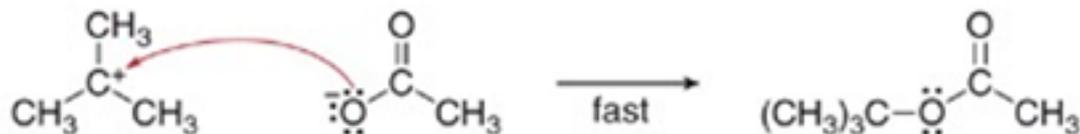
Meccanismo S_N1

La reazione S_N1 avviene in due stadi:

- **1° stadio:** uscita del gruppo uscente e formazione di un carbocatione. **Questo stadio è quello lento.**

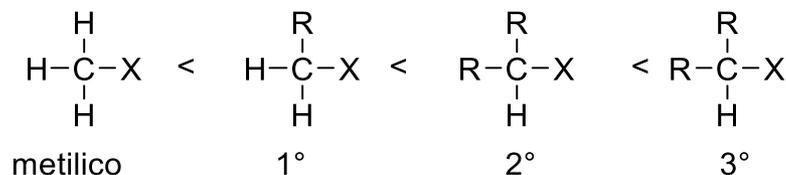


- **2° stadio:** reazione tra il carbocatione (elettrofilo) e il nucleofilo. Questo stadio è veloce.



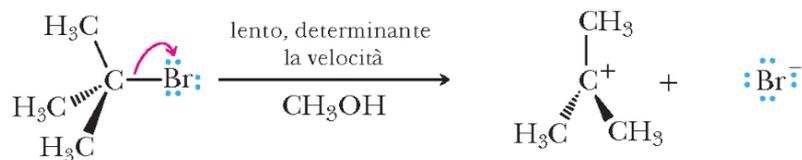
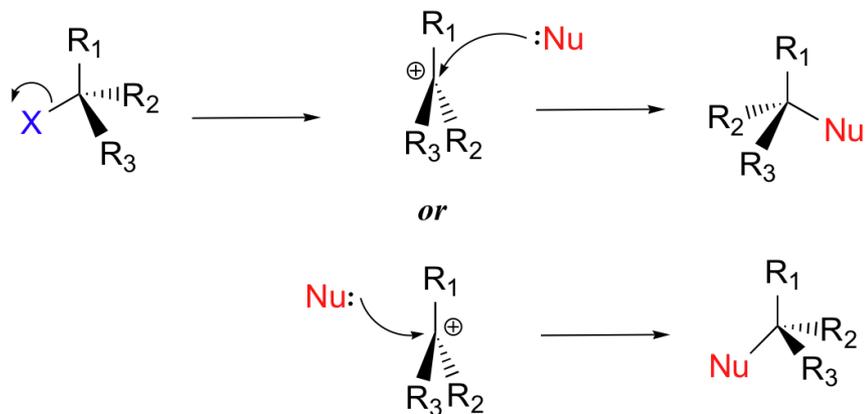
Questo comporta due conseguenze:

- La reazione è favorita quando nel primo stadio si formano **carbocationi stabili**. Per cui l'ordine di reattività è metilico < primario < secondario < terziario.

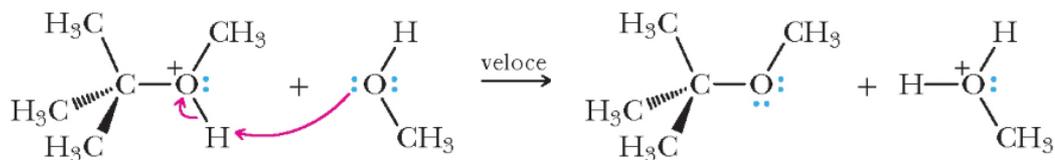
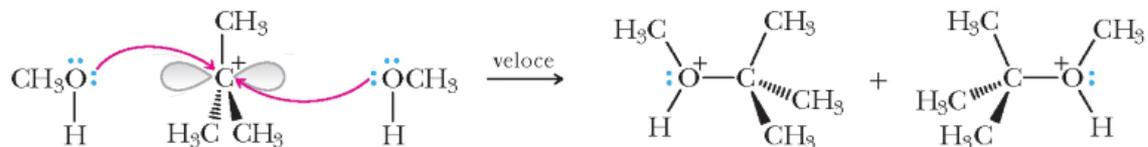


Meccanismo S_N1

Nella reazione S_N1 si ha **racemizzazione** al carbonio che subisce la sostituzione

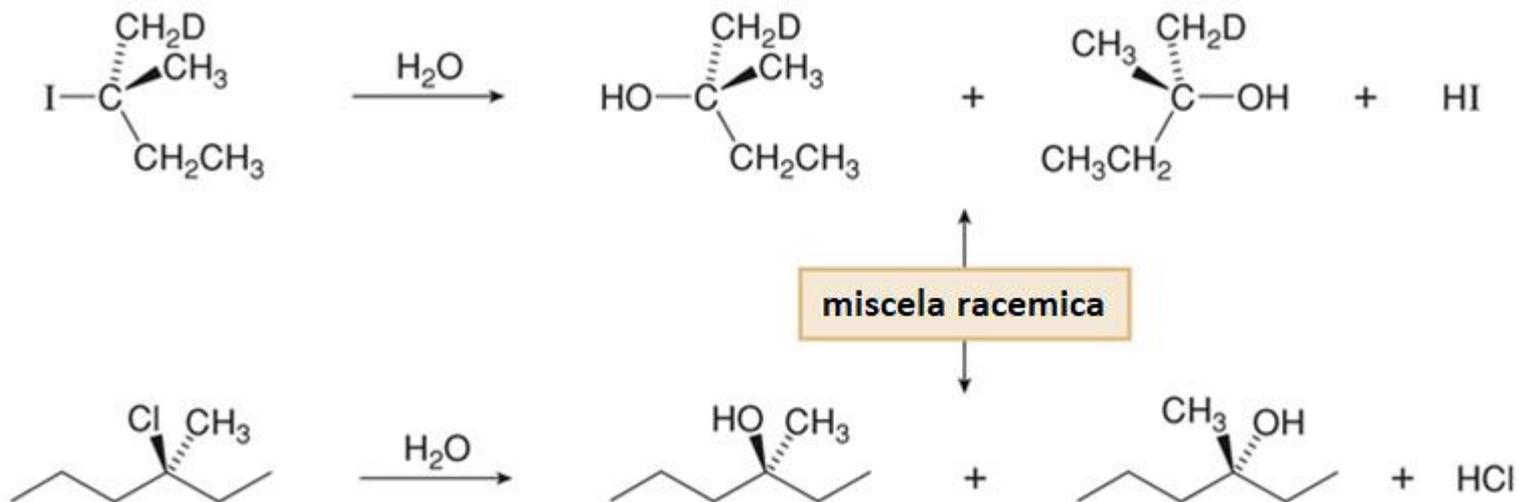


Un intermedio carbocationico;
il carbonio è trigonale planare



Meccanismo S_N1

Nella reazione S_N1 si ha **racemizzazione** al carbonio che subisce la sostituzione



Meccanismo S_N1/S_N2

