

CHIMICA ORGANICA

Appunti di Lezione

**Elementi per il corso
di Laurea In
Ostetricia**

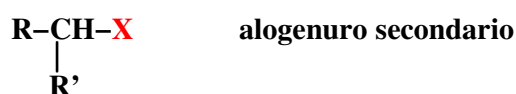
Autore: Roberto Zanrè

A.A. 2009/2010

Alogenuri alchilici

Gli alogenuri alchilici hanno come formula generale $\mathbf{R-X}$, dove R è un gruppo alchilico e X, il gruppo funzionale, un alogeno (F, Cl, Br, I).

Possono essere distinti in primari, secondari, terziari a seconda che il carbonio dell'alogeno sia legato ad uno, due, tre gruppi alchilici.



Esempi:



Nella nomenclatura IUPAC gli alogenuri alchilici vengono considerati derivati dagli idrocarburi per cui, nella denominazione dei composti, si applicano le seguenti regole:

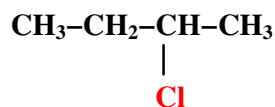
- Si numera la catena idrocarburica partendo dall'estremità più vicina al primo sostituito, indipendentemente che esso sia un alogeno o un gruppo alchilico;

- Se l'alogenuro contiene un legame multiplo, questo ha la precedenza nella numerazione della catena;
- Se nella catena sono presenti alogeni differenti, essi sono numerati secondo la loro posizione, e vanno elencati in ordine alfabetico.

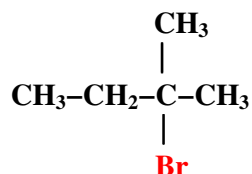
Esempi:



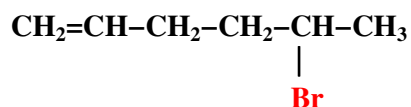
cloro-butano



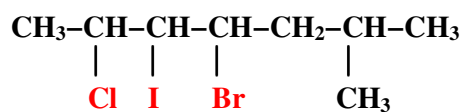
2-cloro-butano



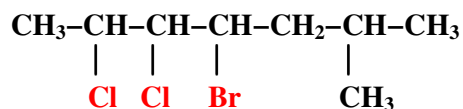
2-bromo-2-metil-butano



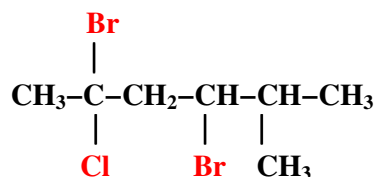
5-bromo-1-esene



4-bromo-2-cloro-3-iodio-6-metil-eptano



4-bromo-2,3-dicloro-6-metil-eptano



2,4-dibromo-2-cloro-5-metil-esano

Gli alogenuri del metano sono stati ampiamente utilizzati come solventi. Oggi sono in disuso a causa della loro tossicità.

$\text{CH}_3\text{-Cl}$	clorometano
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{-Cl} \end{array}$	diclorometano
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl-CH-Cl} \end{array}$	triclorometano (cloroformio)
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl-C-Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	tetraclorometano (tetracloruro di carbonio)

Molti cloro-derivati saturi e non saturi si preparano in campo industriale partendo dai prodotti della petrolchimica.

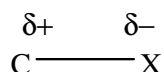
Il cloroetano è un gas usato in miscele frigorifere, come agente alchilante e in medicina come anestetico locale.

Molto importante è il cloroetene (o cloruro di vinile) che serve per preparare il PVC, una materia plastica (un polimero) di largo consumo.

Anche i clorofluorocarburi (CFC) sono una famiglia di alogenuri alchilici; famosi perché attaccano lo strato di ozono nell'alta atmosfera e sono tra i principali responsabili del "buco dell'ozono".

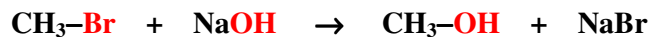
Gli alogenuri alchilici hanno temperature di ebollizione superiori a quelle degli alcani con lo stesso numero di atomi di carbonio. Ciò è dovuto al fatto che l'alogeno ha una massa atomica superiore all'idrogeno che è stato sostituito. Pur essendo composti **polari**, in quanto l'alogeno è **più elettronegativo** del carbonio, gli alogenuri alchilici non sono solubili in acqua (non si formano legami a idrogeno), mentre sono solubili nei solventi organici.

A causa della maggior elettronegatività dell'alogeno rispetto al carbonio, il legame C-X è polarizzato (parziale carica positiva sul C e parziale carica negativa sull'alogeno) e ciò conferisce agli alogenuri alchilici un'**alta reattività**.

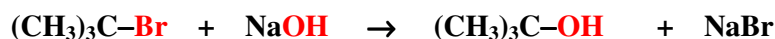


Gli alogenuri alchilici devono la loro importanza al fatto che reagiscono facilmente e, quindi, permettono di ottenere molti composti organici mediante una **reazione di sostituzione**.

- Reazione con NaOH (aq) concentrato:

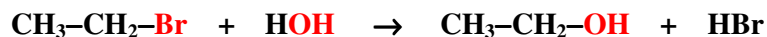


metanolo



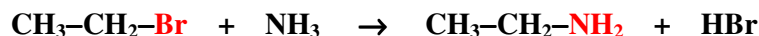
2-metil-2-propanolo

- Reazione con H₂O:



etanolo

- Reazione con NH₃:



etilammina

Dagli **alcoli primari** si possono ottenere, per ossidazione, le corrispondenti aldeidi e i corrispondenti acidi carbossilici. Dagli alcoli secondari, per ossidazione, si possono ottenere i corrispondenti chetoni. Dagli acidi carbossilici si possono ottenere gli esteri e le ammidi.

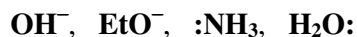
Dagli alogenuri alchilici, operando con **NaOH in soluzione alcolica** (anziché acquosa), si possono ottenere gli alcheni (**reazione di eliminazione**):



propene

Reazioni di sostituzione nucleofila

L'atomo di carbonio degli alogenuri alchilici, a causa della parziale carica positiva, può essere attaccato da un reattivo **nucleofilo**:



(il doppio punto rappresenta, nella notazione di Lewis, una **coppia di elettroni non condivisa**. La coppia di elettroni ha, evidentemente, affinità per i centri parzialmente positivi, come lo sono gli atomi di carbonio legati ad un alogeno).

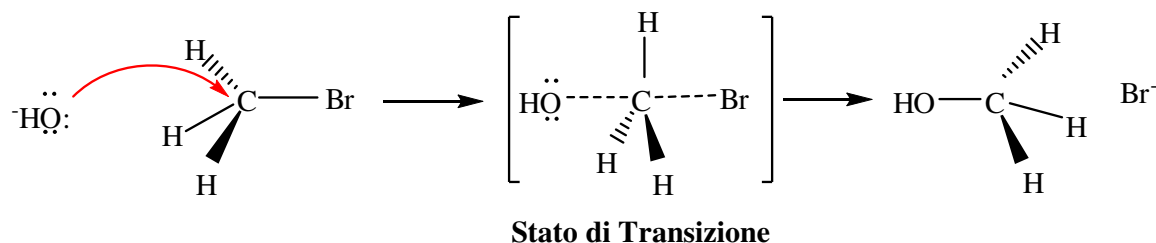
Si verifica una reazione detta di **sostituzione nucleofila** (S_N) per il fatto che lo ione alogenuro (Cl⁻, Br⁻) viene sostituito da un altro nucleofilo.

Esistono due meccanismi di sostituzione nucleofila, indicati con i simboli S_N1 (sostituzione nucleofila monomolecolare) e S_N2 (sostituzione nucleofila bimolecolare).

Per entrare nel dettaglio di questa reazione prendiamo come specie “attaccante” lo ione ossidrile OH^- . Questo anione può agire da **nucleofilo** (cioè attacca un sito in cui sussiste almeno una parziale carica positiva, come testè affermato) o da **base** (in questo caso “cattura” un protone H^+ , per formare H_2O).

- Con gli **alogenuri primari** (esempio bromometano):

Lo ione OH^- utilizza il suo doppietto elettronico per attaccare il carbonio, con carica frazionaria positiva, dalla parte opposta rispetto a Br. Il meccanismo si svolge in un solo passaggio, con il nucleofilo che entra a 180° rispetto allo ione alogenuro che esce. All'avvicinarsi del nucleofilo si ha uno spostamento di elettroni del legame C–Br verso il bromo. Ciò dà origine ad uno “*stato di transizione*” in cui un nuovo legame C–OH è in parziale formazione, ed un legame C–Br è parzialmente scisso. Nello “*stato di transizione*” il carbonio presenta tre legami covalenti disposti su un piano (i tre legami C–H). Una volta che lo ione bromuro si è allontanato, l'alcol, che è il prodotto di reazione, mostra una **inversione di configurazione** rispetto all'alogenuro di partenza.

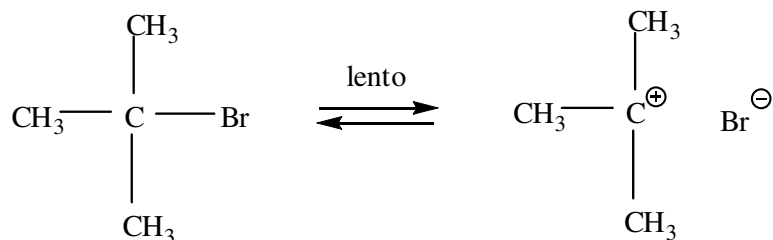


Poiché sia l'alogenuro che il nucleofilo sono coinvolti nel passaggio chiave (lento), la velocità di reazione dipende dalla concentrazione di entrambi i reagenti (CH_3Br e OH^-): il meccanismo di reazione è detto sostituzione nucleofila bimolecolare (S_N2).

Una reazione procede con meccanismo S_N2 quando il **gruppo alchilico** dell'alogenuro è un **gruppo metile o primario**.

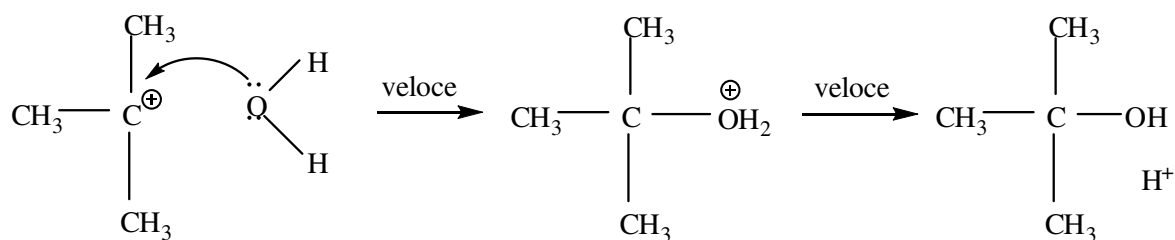
- Con gli **alogenuri terziari** (esempio il 2-bromo-2-metilpropano):

In questo caso il meccanismo di reazione procede in **due passaggi**. Nel **primo passaggio** si ha la ionizzazione dell'alogenuro terziario, con formazione di un **carbocatione intermedio** (un gruppo di atomi con un **atomo di C positivo**) e lo ione bromuro:



Carbocatione terziario

Una volta formato, il **carbocatione** reagisce con un passaggio veloce (dovrebbe essere intuitivo che un carbocatione non può avere vita lunga, sia in quanto specie instabile, sia in quanto in presenza di nucleofili che lo attaccano immediatamente) con una molecola di acqua (nucleofilo debole) per dare un alcol protonato. Successivamente, l'alcol protonato cede velocemente un protone e forma l'alcol neutro.



Il **passaggio lento determina la velocità** di tutto il meccanismo. Poiché nel passaggio lento è coinvolto **solo l'alogeno alchilico**, la velocità di reazione dipende solo dalla concentrazione di questo reagente: il meccanismo è detto di sostituzione nucleofila monomolecolare (S_N1).

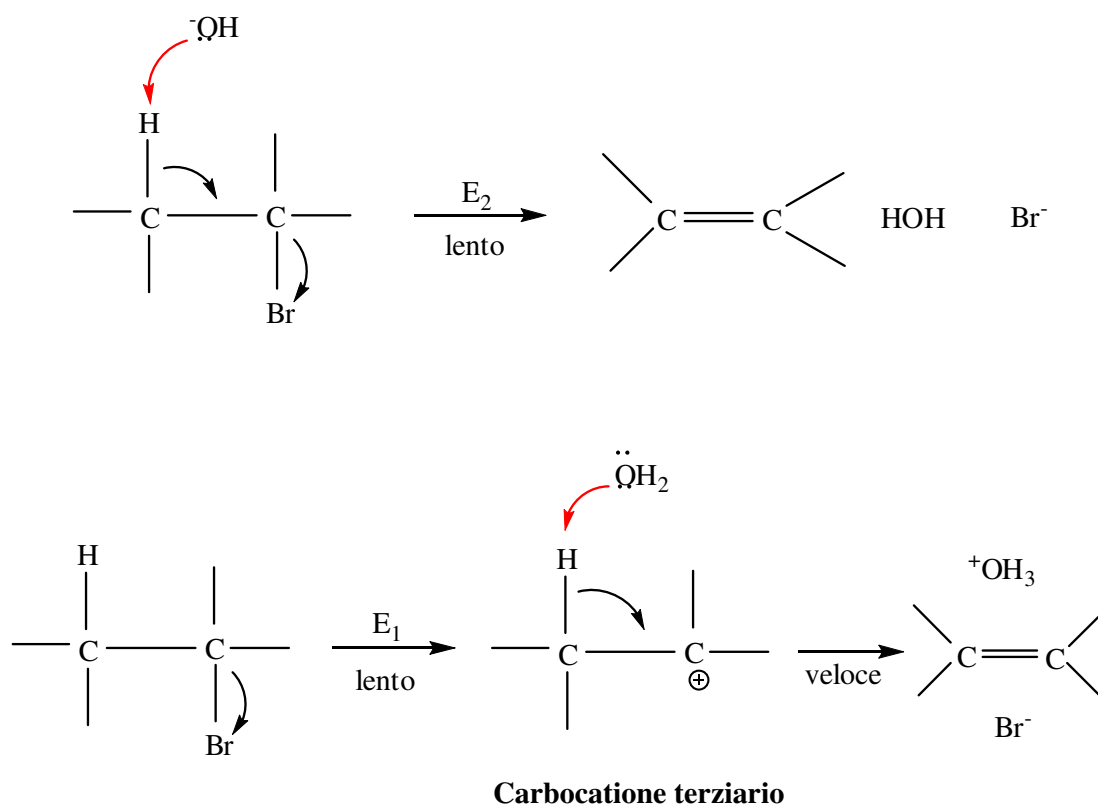
Quanto più è stabile il carbocatione, tanto più le reazioni seguono un meccanismo monomolecolare (carbocationi terziari più stabili dei carbocationi secondari e carbocationi secondari più stabili dei carbocationi primari). Da quanto detto segue che una reazione di questo tipo procede con meccanismo S_N1 se **l'alogeno è terziario**.

Per un **alogeno secondario** sono possibili entrambi i meccanismi S_N1 e S_N2 , a seconda delle **condizioni sperimentali**. Nella preparazione degli alcoli, l'alogeno viene trattato con una miscela di acetone e di acqua. In eccesso di acqua, **solvente polare ionizzante**, viene favorito il meccanismo S_N1 , mentre in difetto di acqua, solvente poco polare, viene favorito il meccanismo S_N2 .

Reazioni di eliminazione

Nelle reazioni degli alogenuri alchilici testè viste il gruppo OH^- ha agito da nucleofilo.

In certe condizioni, lo ione OH^- agisce come una **base** perché rimuove uno ione H^+ . Il legame C-Br del carbonio adiacente a quello da cui è stato rimosso il protone si rompe e si forma un alchene. Anche in questo caso i meccanismi di reazione possono essere di due tipi: eliminazione bimolecolare (E_2) e eliminazione monomolecolare (E_1). In entrambi i casi OH^- (o H_2O) agisce da base. Se l'alogenuro alchilico è **primario** il meccanismo è E_2 , mentre se l'alogenuro alchilico è **terziario** (formazione del carbocatione più stabile) il meccanismo è E_1 .



L'effetto globale è quello di eliminare HBr dalla molecola del 2-bromopropano.

Lo ione OH^- si comporta come una **base** in una soluzione di alcol etilico, mentre si comporta da **nucleofilo** in soluzione acquosa. Operando, quindi, in condizioni differenti, si può privilegiare la eliminazione rispetto alla sostituzione.