

nomenclatura

struttura

proprietà

reattività

dei composti organici



①. TERMODINAMICA

Ⓐ VARIAZIONE DI ENTALPIA ΔH°

funzione di stato: il valore di ΔH° dipende unicamente
dallo stato iniziale e finale e **NON DAL PERCORSO**

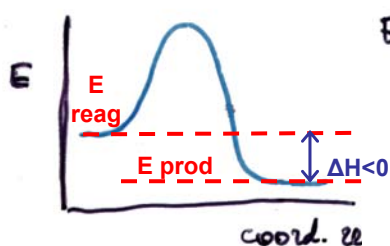
↳ Riconducibile principalmente al cambiamento
di forza dei legami interrotti

①. TERMODINAMICA

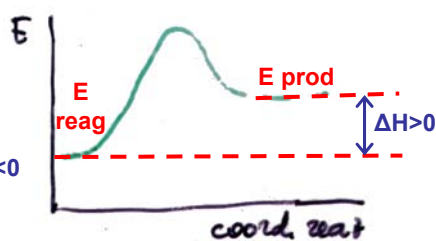
VARIATIONE DI ENTALPIA ΔH°

$$\Delta H^\circ \cong \left(\sum \text{energie legami} \right)_{\text{scissi}} - \left(\sum \text{energie legami} \right)_{\text{formati}}$$

REAZ **ESO**termica



REAZ **ENDO**termica



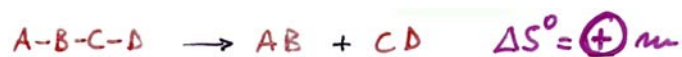
①. TERMODINAMICA

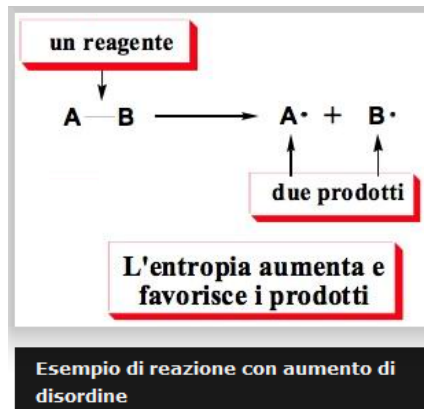
⑥ VARIATIONE DI ENTROPIA (ΔS°)

↳ misura del cambiamento di ordine molecolare del sistema.

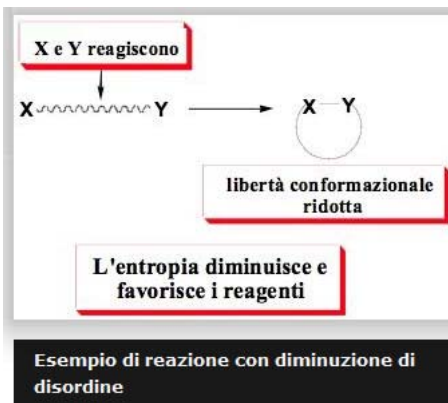
(aum. di disordine favorevole termodin.)

↳ maggiore libertà di movimento





$$\Delta S^\circ > 0$$

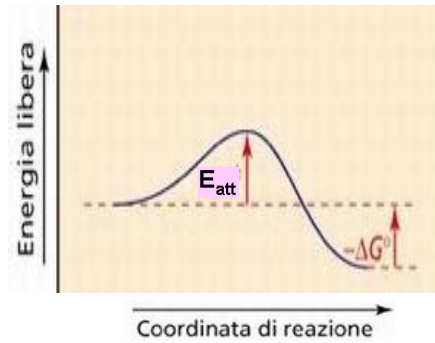


$$\Delta S^\circ < 0$$

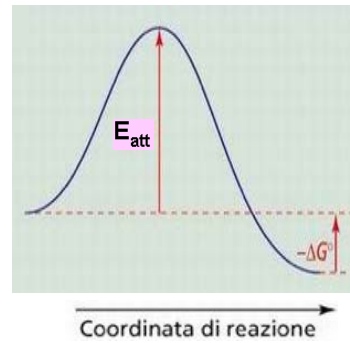
Variaz. energia libera di Gibbs:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

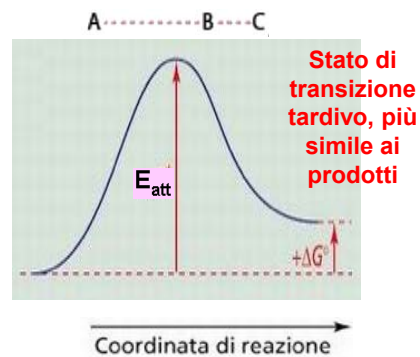
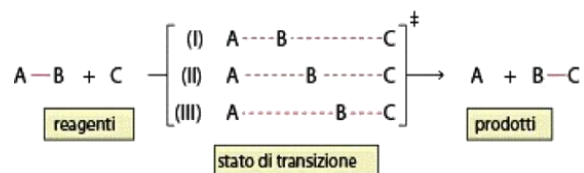
2. CINETICA

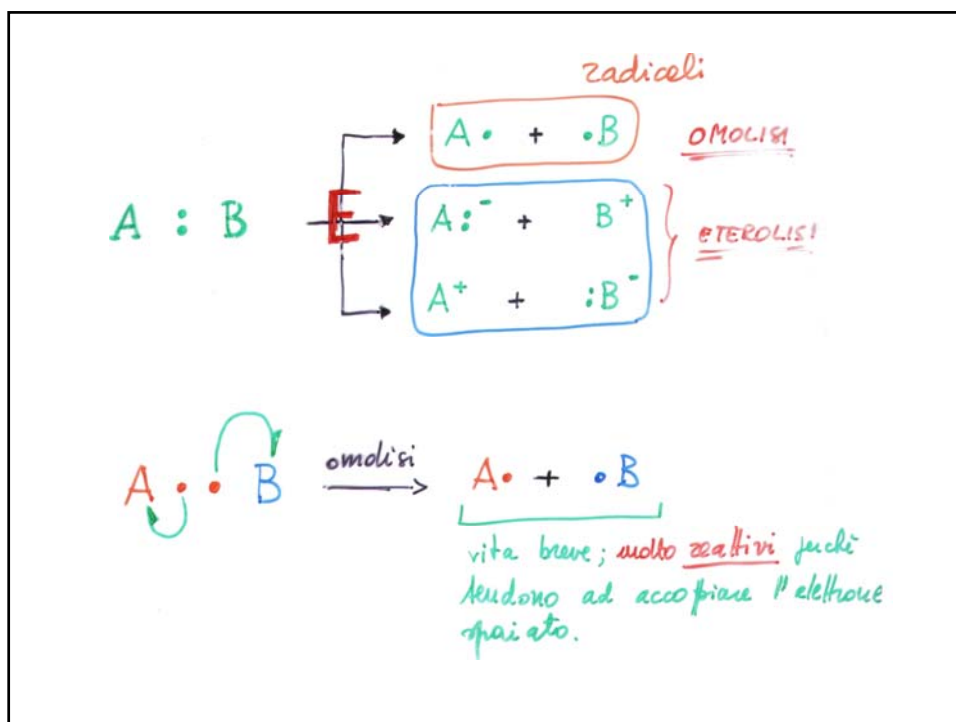


reazione più veloce



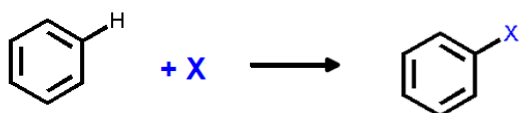
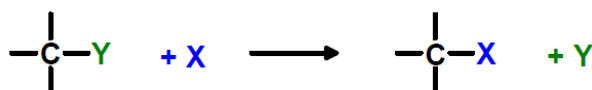
E_a più grande $\longrightarrow$ reazione più lenta





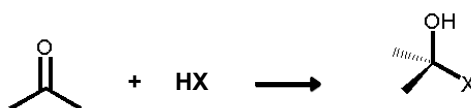
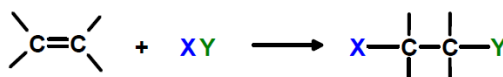
1. reazioni di SOSTITUZIONE

tutte quelle reazioni in cui un atomo o un gruppo del substrato esce ed *al suo posto* subentra un gruppo proveniente dal reagente



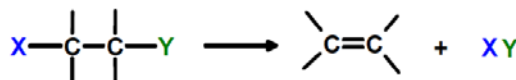
2. reazioni di ADDIZIONE

tutte quelle reazioni in cui la molecola del prodotto contiene *tutti* gli atomi del substrato e del reagente



3. reazioni di ELIMINAZIONE

tutte quelle reazioni in cui la molecola del prodotto si forma dalla molecola di substrato *per perdita di un certo numero di atomi*, con formazione di un'altra molecola più piccola.



4. reazioni di OSSIDAZIONE

tutte quelle reazioni in cui nel gruppo funzionale cambia il rapporto **H/O** a favore dell'ossigeno

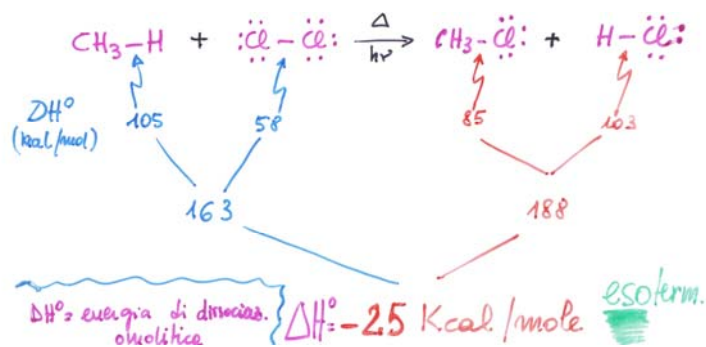
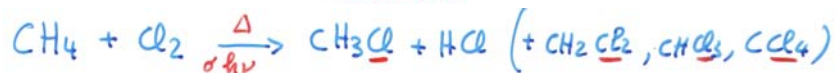
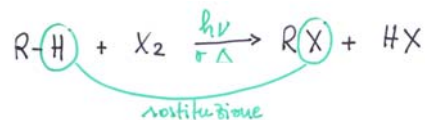
5. reazioni di RIDUZIONE

tutte quelle reazioni in cui nel gruppo funzionale cambia il rapporto **H/O** a favore dell'idrogeno

GLI ALCANI

REAZIONI RADICALICHE

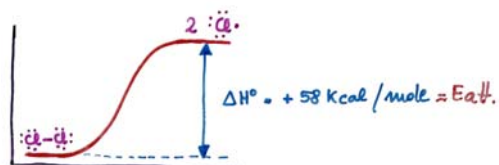
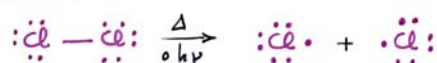
ALOGENAZIONE



Alogenazione degli alcani

Reazione radicalica a 3 stadi

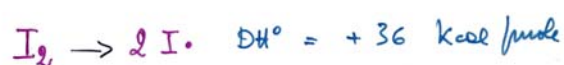
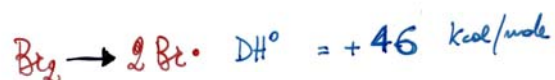
① INIZIO



Relazione empirica di dip. covalenti:
 $\Delta H^\circ \approx E_a$

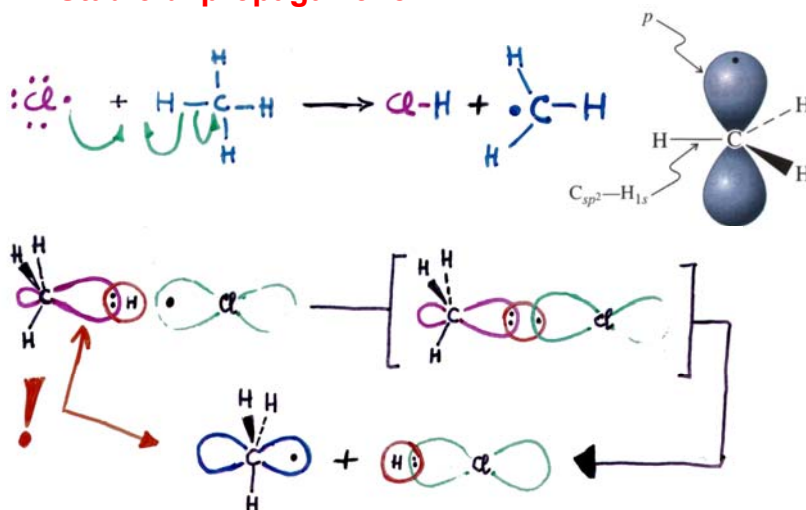
Uno sguardo ai reagenti:

Ⓐ l'alogeno



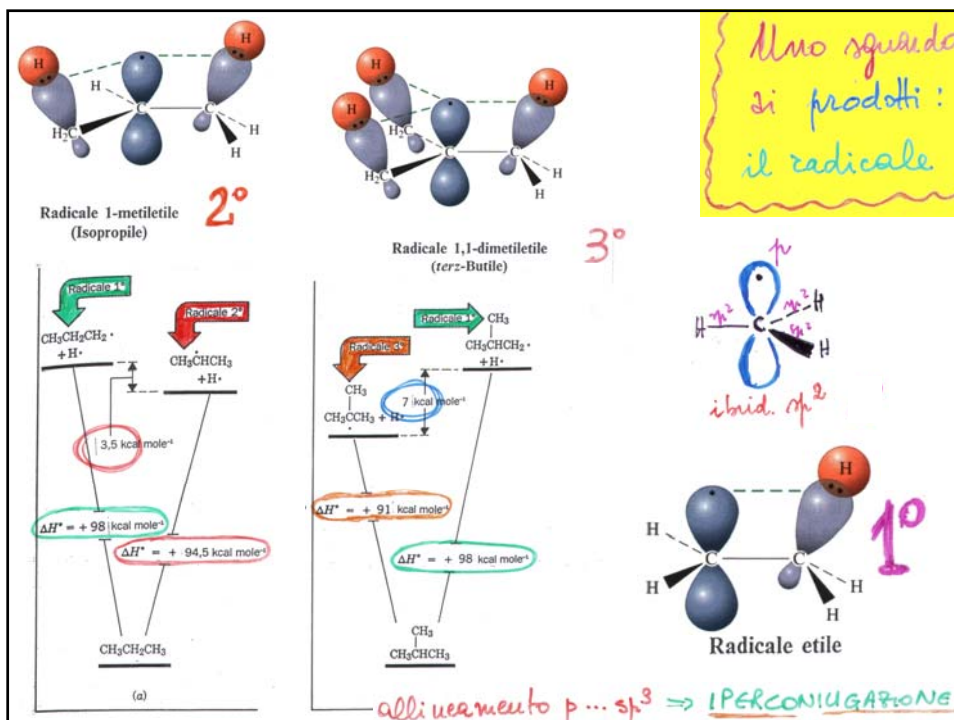
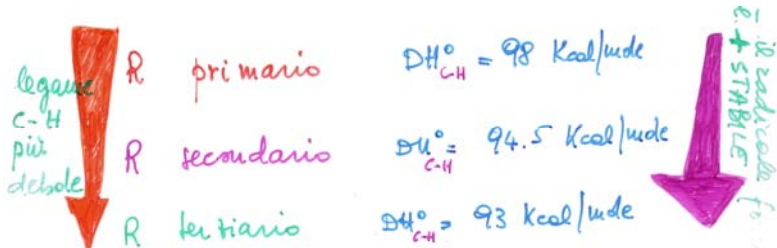
- La dissociazione di una molecola di alogeno può innescare migliaia di reazioni a catena.
- frequenza della reat. di innescio

2. Stadio di propagazione 1

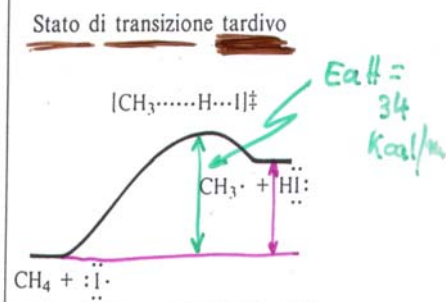
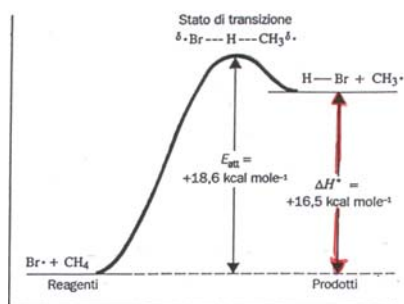
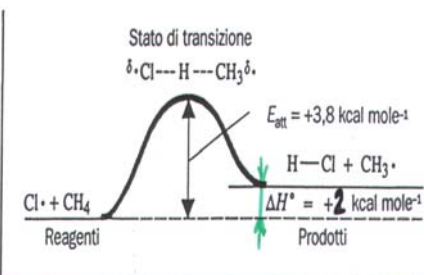
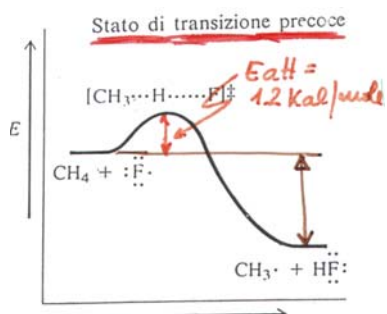
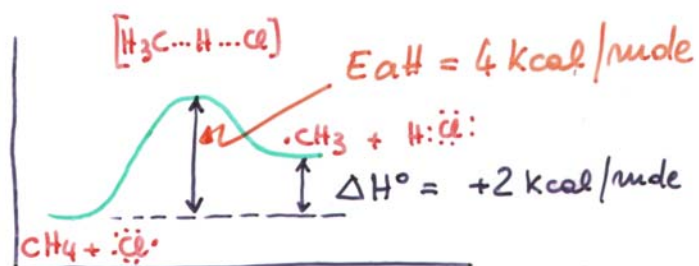


Uno sguardo ai prodotti:
il radicale

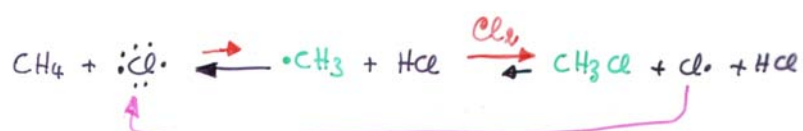
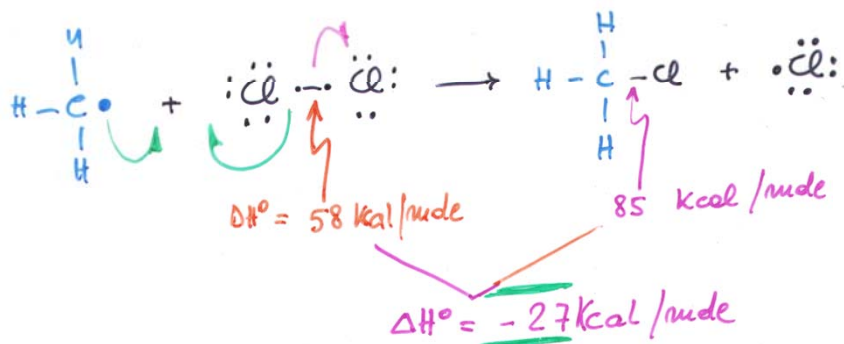
ST. PROP. 1



TERMODINAMICA DEL 1° STADIO DI PROPAGAZIONE



STADIO DI PROPAGAZIONE 2.

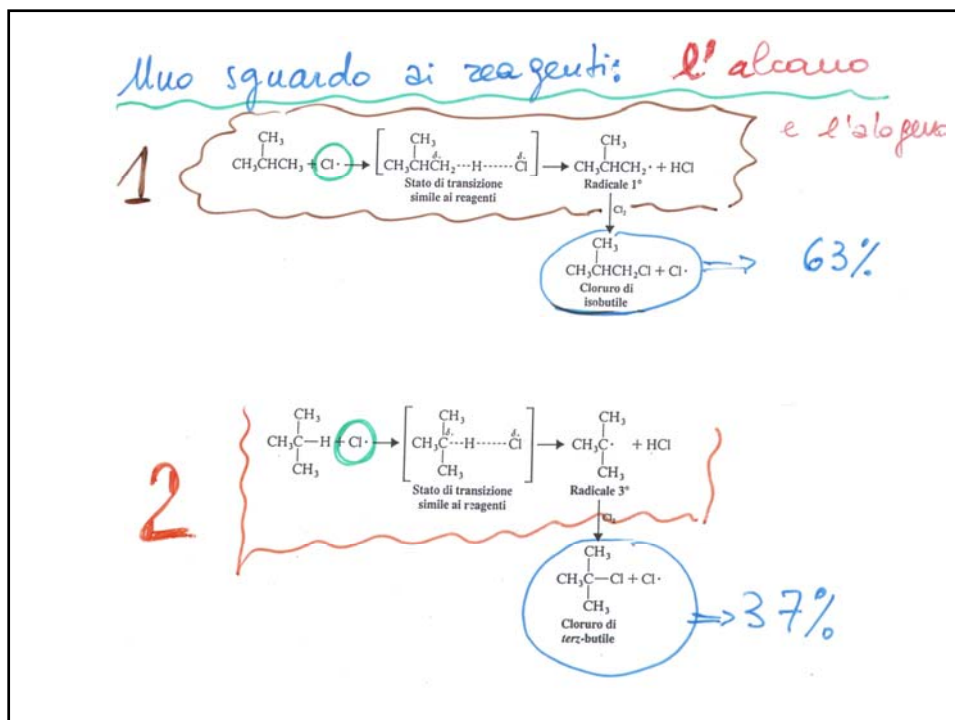
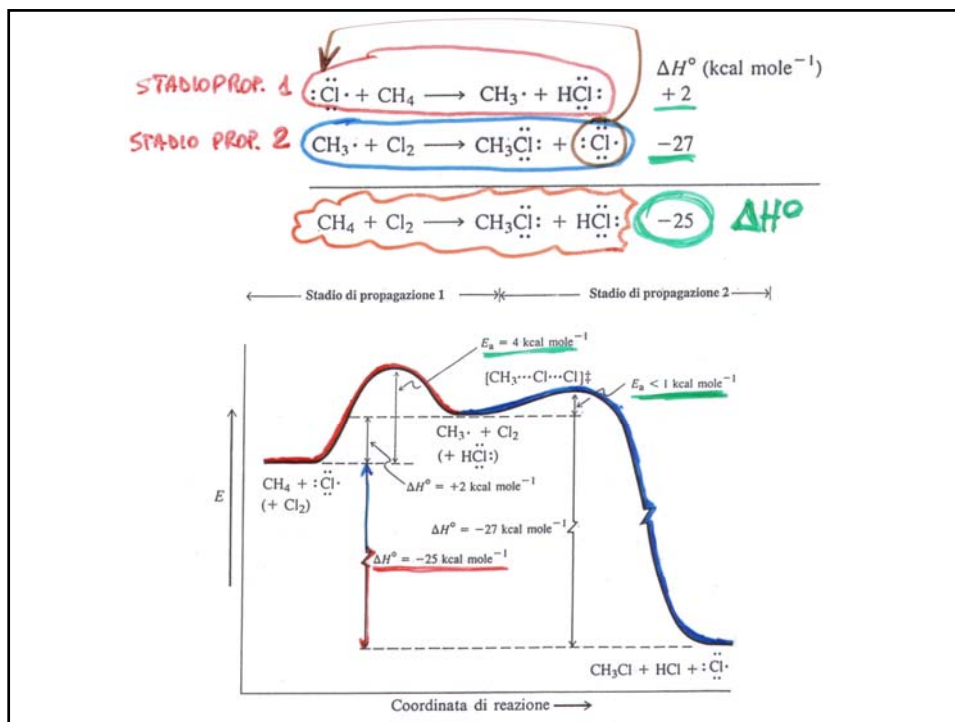


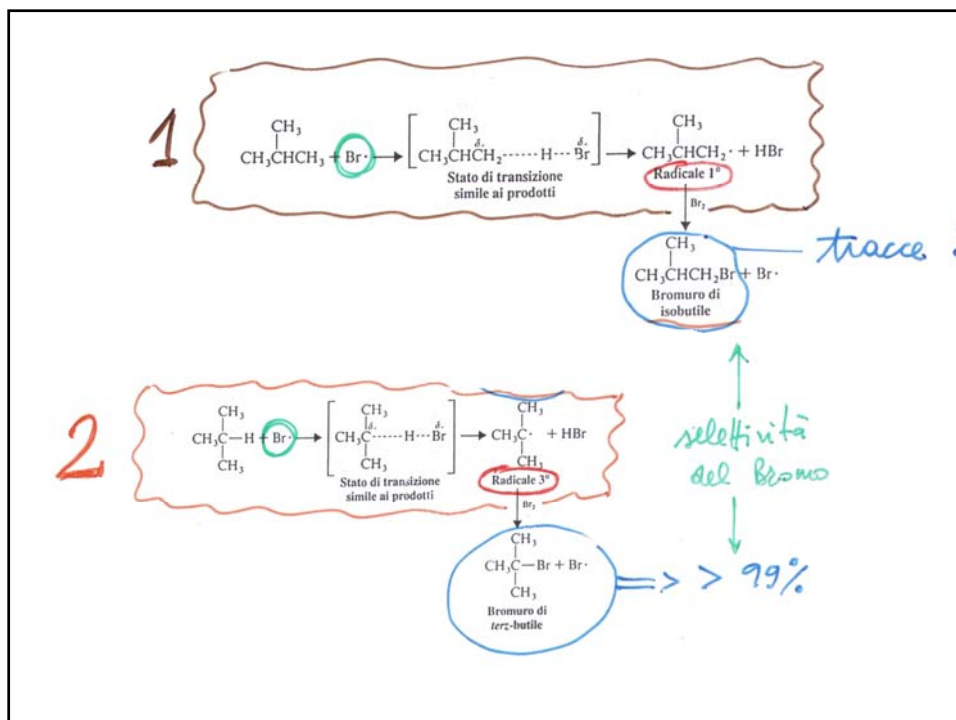
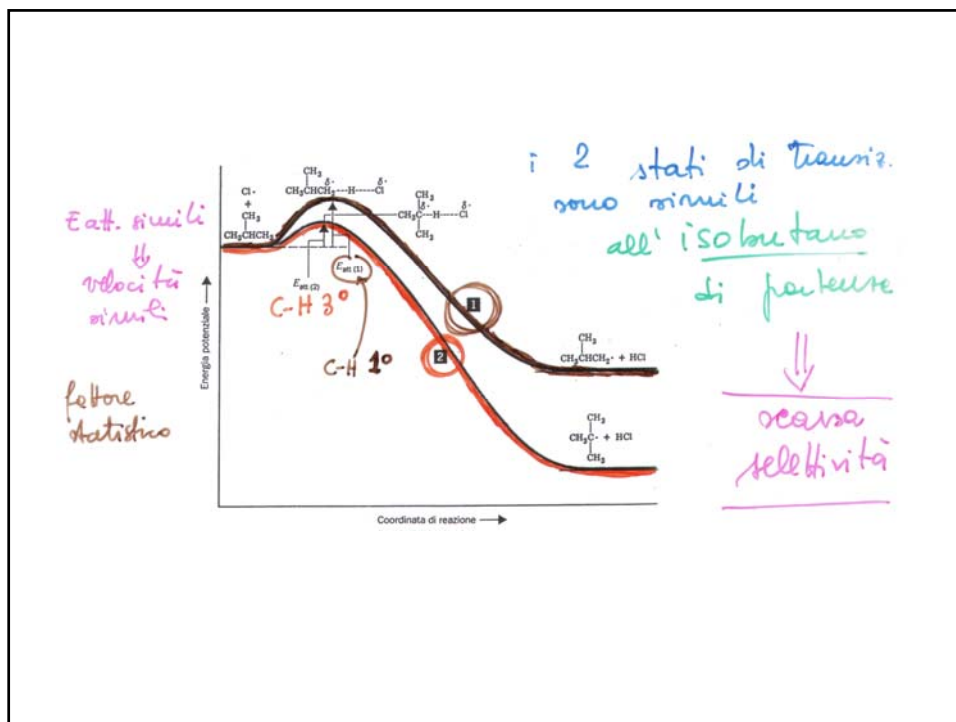
L'ALOGENO

Reazione	F	Cl	Br	I	ΔH° (kcal/mole)
$\cdot\ddot{\text{X}} + \text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}\ddot{\text{X}}$	-30	+2	+18	+34	
$\cdot\text{CH}_3 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\ddot{\text{X}} + \cdot\ddot{\text{X}}$	-73	-27	-25	-21	
$\text{CH}_4 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\ddot{\text{X}} + \text{H}\ddot{\text{X}}$	-103	-25	-7	+13	
$\Delta H^\circ \text{ H-X}$	135	103	87	71	

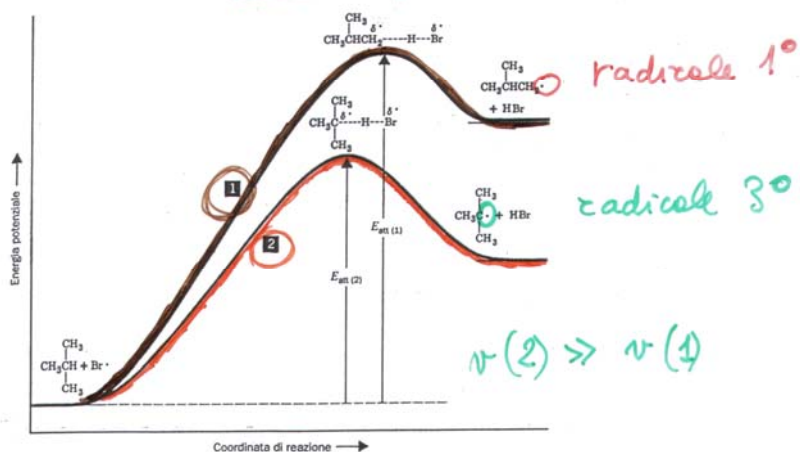
esplosiva! (pointing to -103)

ΔH° (kcal/mole) (written vertically on the right)



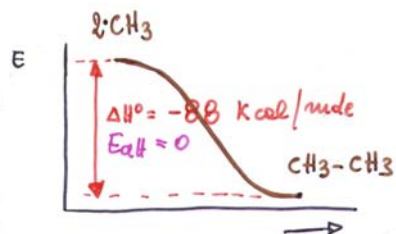
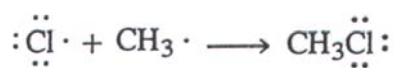
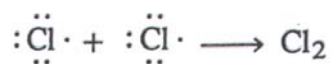


i 2 stati di transiz. sono simili ai radicali, prodotti di reazione

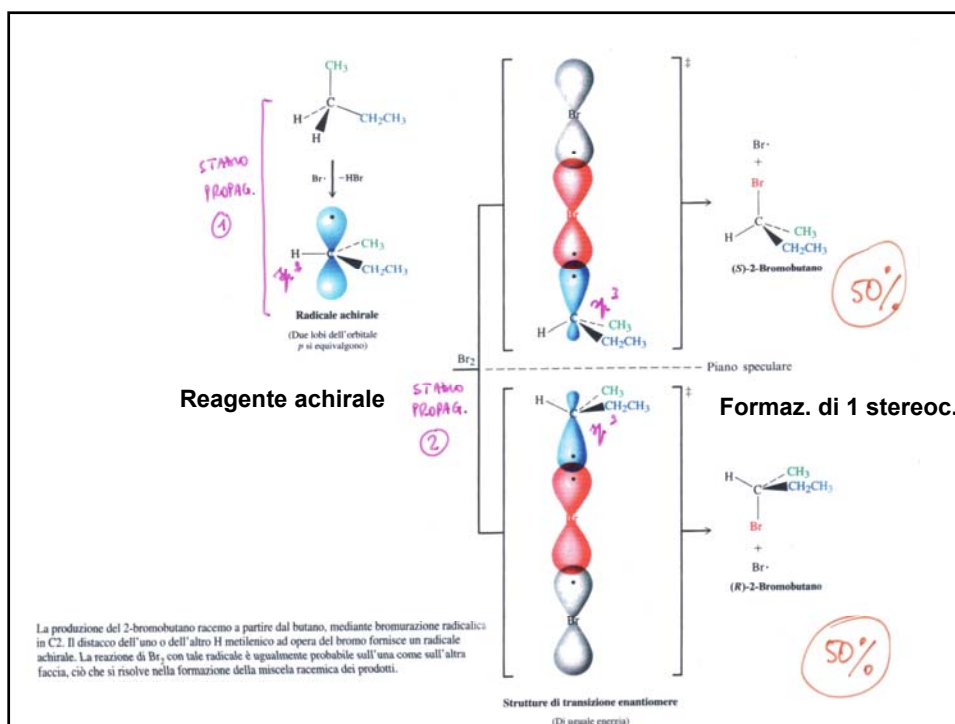


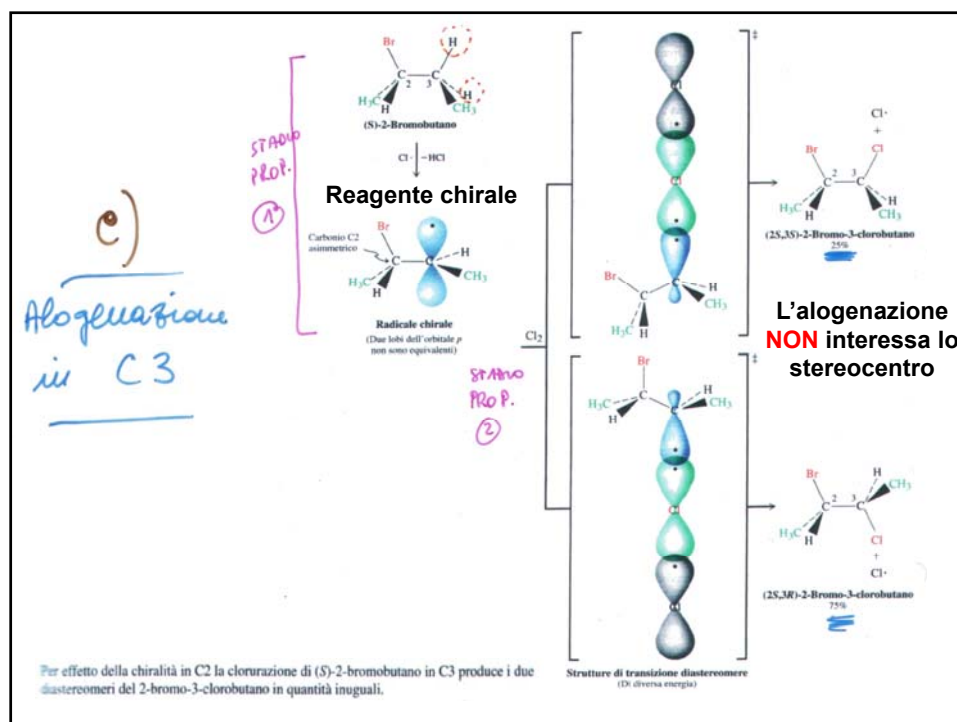
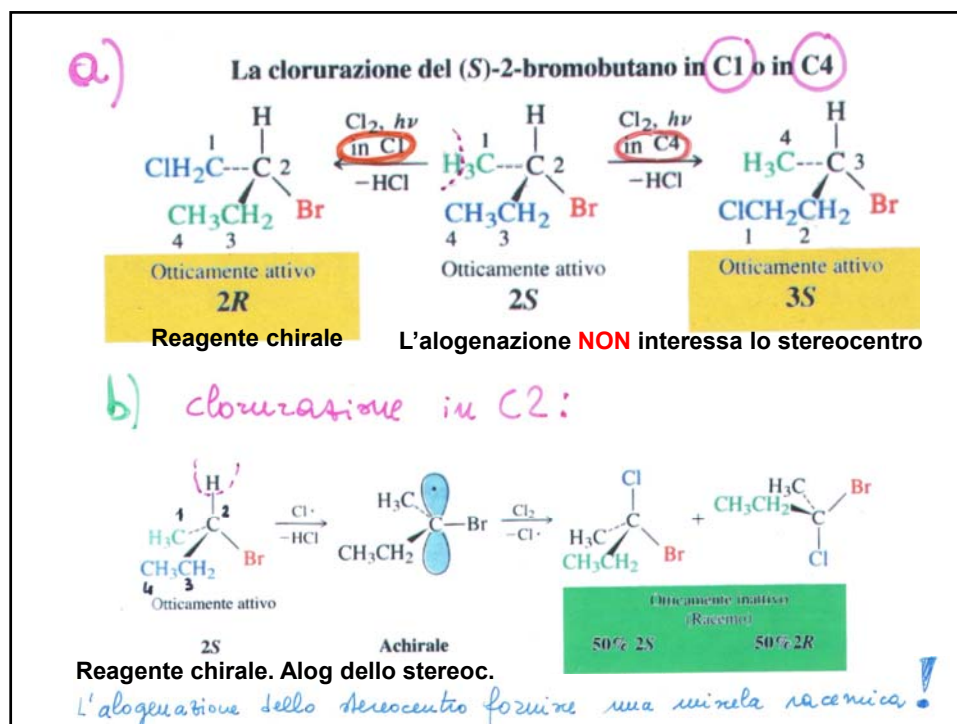
ARRESTO (TERMINAZIONE) DELLA CATENA

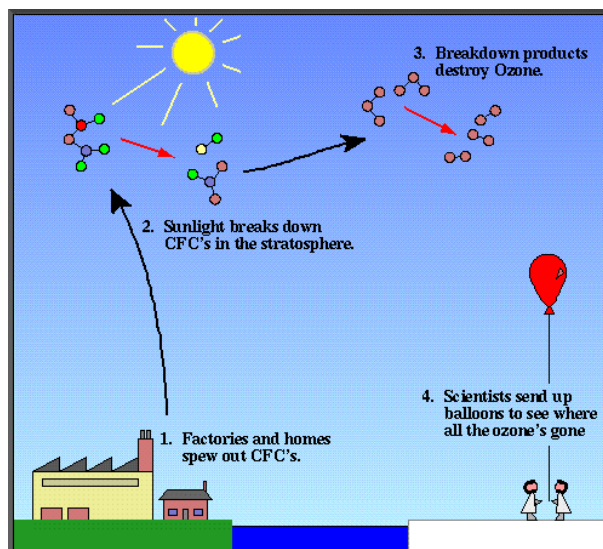
congiungimento covalente dei radicali



Stereochimica della reazione di alogenazione





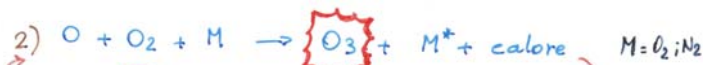


<http://www.atm.ch.cam.ac.uk/tour/>

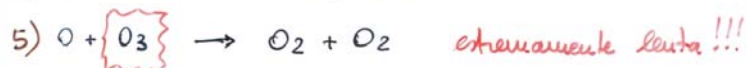
Reazioni radicaliche lontane

a 25Km di distanza!

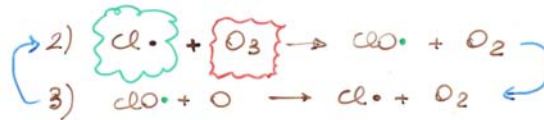
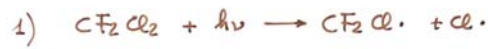
$\lambda < 280 \text{ nm}$; UV-C



$\lambda = 280 - 320 \text{ nm}$ UV-B : cancro della pelle ; alterat. DNA



Nel 1974 si sono scoperte ^{nuove} reazioni ... lontane



Protocollo di Montreal 1987: riduz. dei consumi di CFC.



clorofluorocarburi $\text{Cl}, \text{F}, \text{C}$



idrocloro fluorocarburi $\text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{C}$



idrobromofluorocarburi $\text{H}, \text{Br}, \text{F}, \text{C}$



idrofluorocarburi $\text{H}, \text{F}, \text{C}$



idrocarburi H, C



perfluorocarburi F, C
T (tutto)

Halon (Alogenuri)

$\text{Br}, \text{Cl} (\text{si/no})$

$\text{F}, \text{H} (\text{si/no}), \text{C}$

Tra i consumi mortali

FREON

CFC CloroFluoroCarburi

Nel 1930 inizia la produtt. industriale di CFC:

gas. per i frigoriferi, condizionatori

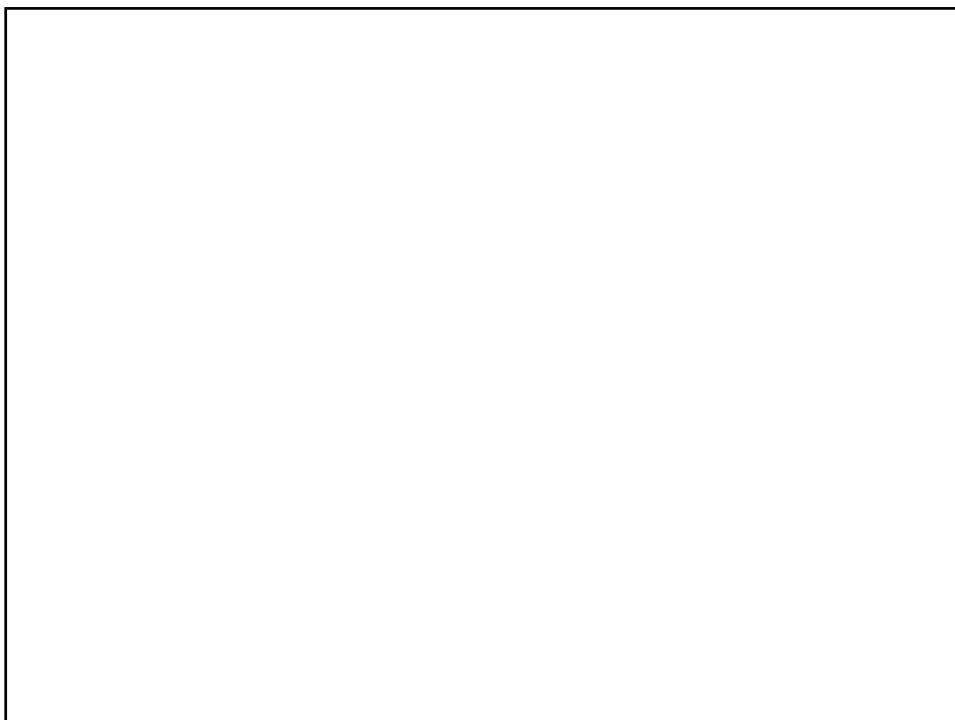
- per spray
- facilmente comprimibili
- inerti
- non tossici ! ?



Freon-11



Freon-12



Che tipo di reazione è ?

Reagenti polari/apolari?

Reagenti poveri/ricchi di elettroni?

Scissione di legami omolitica/eterolitica?



Uno sguardo alla CINETICA:

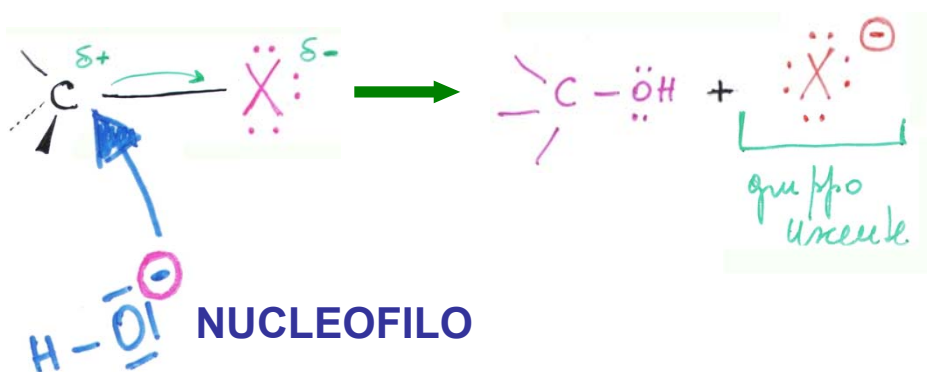
Esperimento numero	[CH ₃ Cl] iniziale	[OH ⁻] iniziale	Velocità iniziale (mole L ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,0010	1,0	4,9 × 10 ⁻⁷
2	0,0020	1,0	9,8 × 10 ⁻⁷
3	0,0010	2,0	9,8 × 10 ⁻⁷
4	0,0020	2,0	19,6 × 10 ⁻⁷

Velocità $\propto [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{OH}^-]$ $V = k [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{OH}^-]$

1° ordine rispetto a CH₃Cl

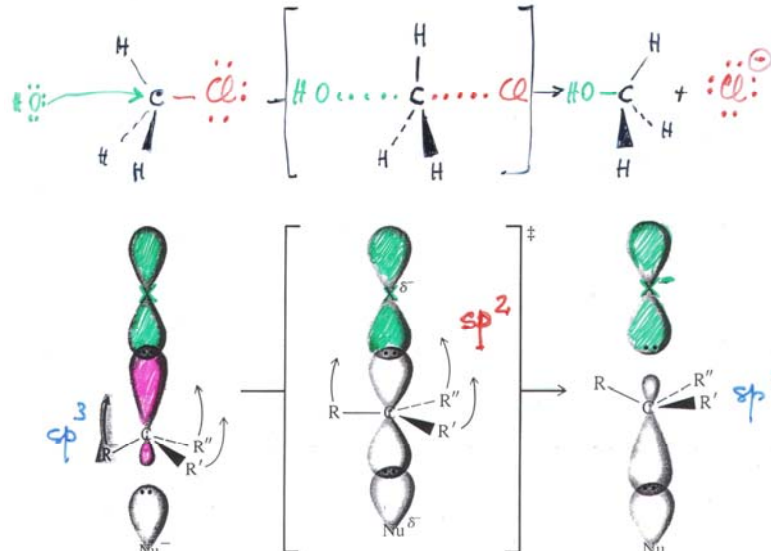
1° ordine rispetto a NaOH

→ REAZIONE DEL 2° ORDINE
S_N2

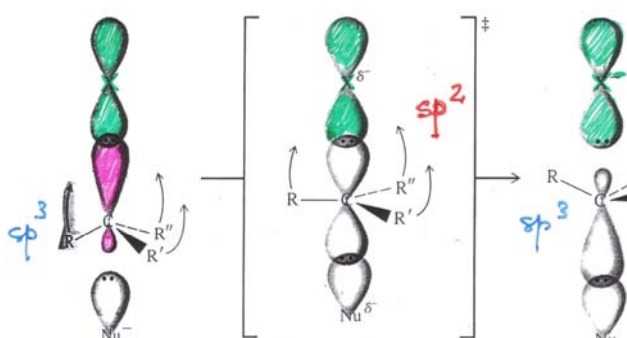
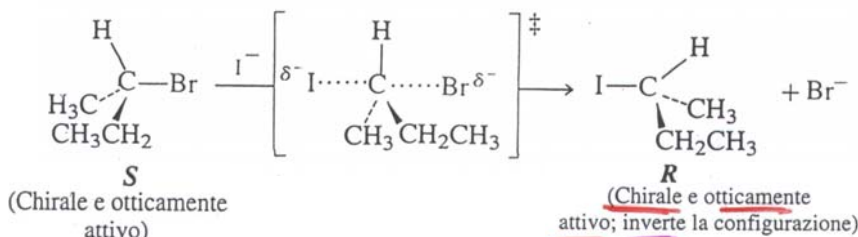


► Reazione del 2° ordine.

Quale meccanismo ?

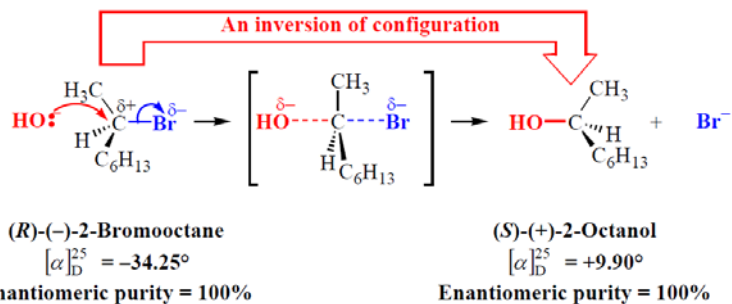


La stereochimica del meccanismo di spostamento da tergo



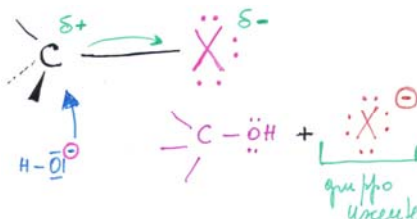
Reazione
stereospecifica
si forma **solo un enantiomero** con
configurazione invertita
Meccanismo concertato

S_N2 Reaction takes place with complete inversion of configuration:



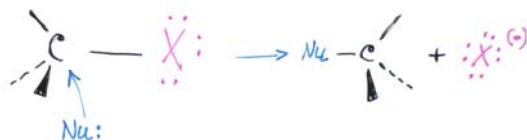
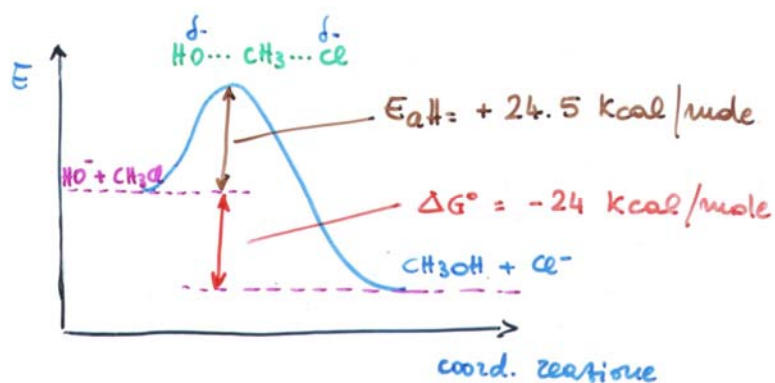
La diversità nella sostituzione nucleofila

Reazione	Substrato	Nucleofilo	Prodotto	Gruppo uscente
1	CH_3Cl Clorometano	$+\text{HO}^-$	CH_3OH Metanolo	$+\text{Cl}^-$
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ Iodoetano	$+\text{CH}_3\text{O}^-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ Metossietano	$+\text{I}^-$
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 2-Bromobutano	$+\text{I}^-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 2-Iodobutano	$+\text{Br}^-$
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 1-Iodo-2-metilpropano	$+\text{N}\equiv\text{C}^-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}\equiv\text{C}$ 3-Metilbutano-nitrile	$+\text{I}^-$
5	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ Bromocicloesano	$+\text{CH}_3\text{S}^-$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SCH}_3$ Metiltiocicloesano	$+\text{Br}^-$
6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ Iodoetano	$+\text{:NH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ Ioduro di etilammonio	$+\text{I}^-$
7	CH_3Br Bromometano	$+\text{:P(CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{P(CH}_3)_3$ Bromuro di tetrametilfosfonio	$+\text{Br}^-$



Termodinamica della reazione

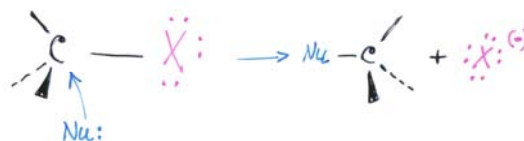
S_N2



1. NATURA DEL GRUPPO USCENTE

2. REATTIVITA' relativa DEL NUCLEOFILO

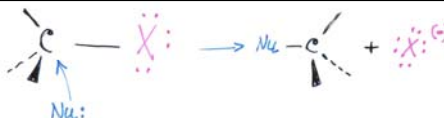
3. STRUTTURA DEL GRUPPO ALCHILICO



1. NATURA DEL GRUPPO USCENTE

• ALOGENI

	$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$				stabilizzaz. delle carica $\ominus$
gruppo uscente	MIGLIORE			PEGGIORE	
	HI	HBr	HCl	HF	
pKa	-9.5	-9	-7	3.45	
← EN aumenta ← dimens. di X aumenta ← acidità di HX aumenta ← forza basica X⁻ aumenta →					



2. REATTIVITA' DEL NUCLEOFILO

a) L'aumento della carica negativa aumenta il carattere nucleofilo.



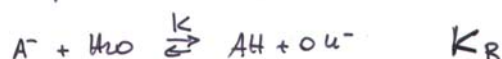
A parità di atomo "reagente" la specie con carica $\ominus$ è il nucleofilo più potente (es. NH_3 , NH_2^-)

2. REATTIVITA' DEL NUCLEOFILO

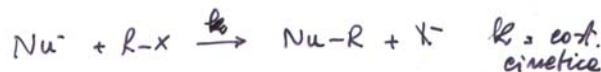


b) La nucleofilia è correlata alla basicità

- la basicità misura un fenomeno termodinamico ovvero la posiz. dell' equil. base-acido coniugato

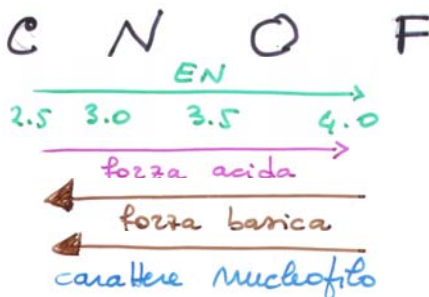
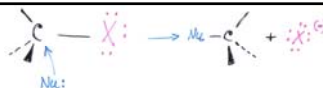


- La nucleofilia è correlata alla cinetica della reazione



Principio generale, le due grandezze risultano correlate

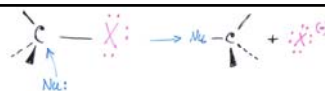
2. REATTIVITA' DEL NUCLEOFILO



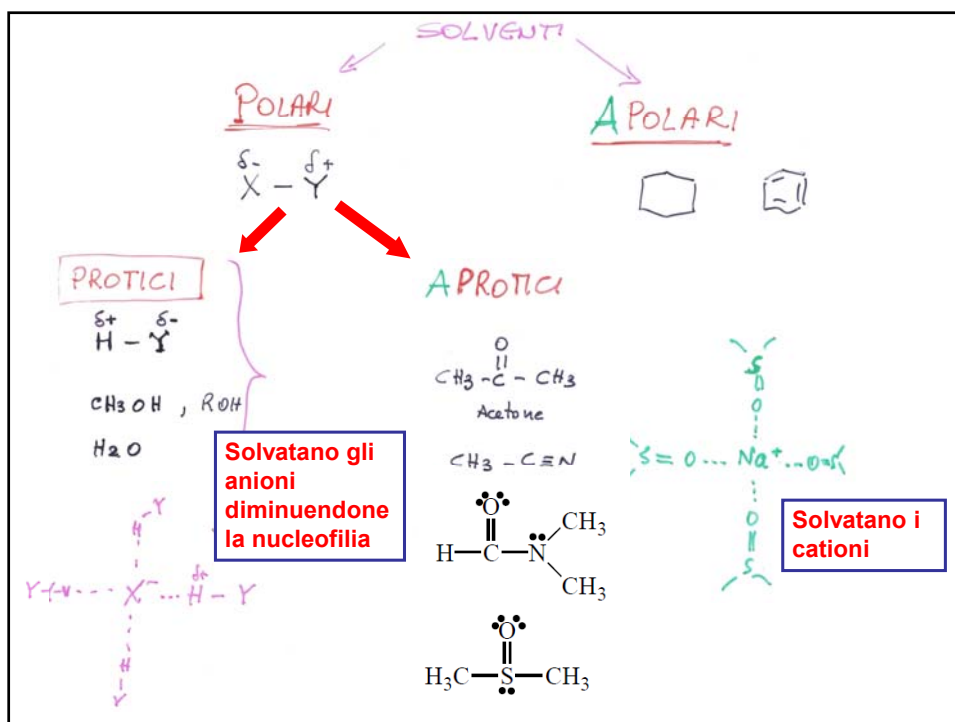
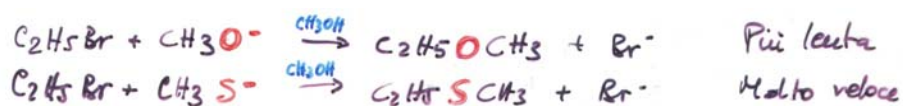
ordine di reattività:



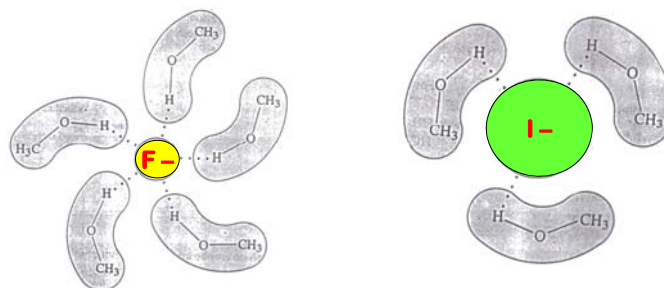
2. REATIVITA' DEL NUCLEFILO



c) solvatazione e nucleofilia



Solvente polare protico

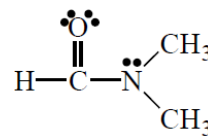
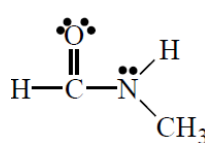
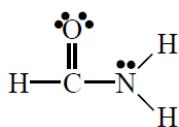
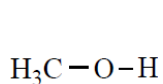


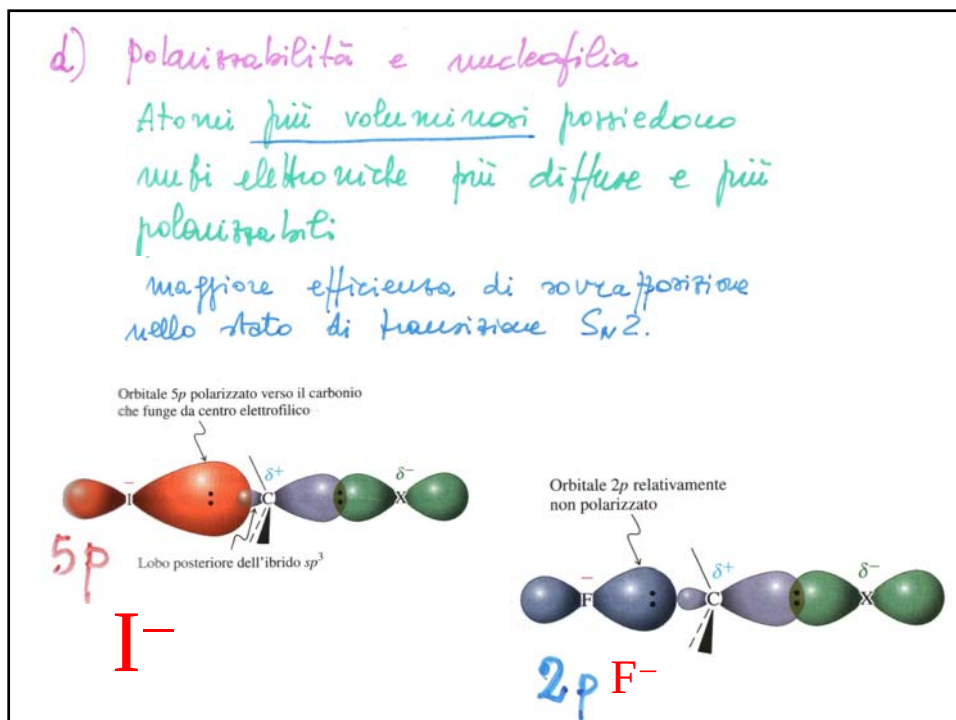
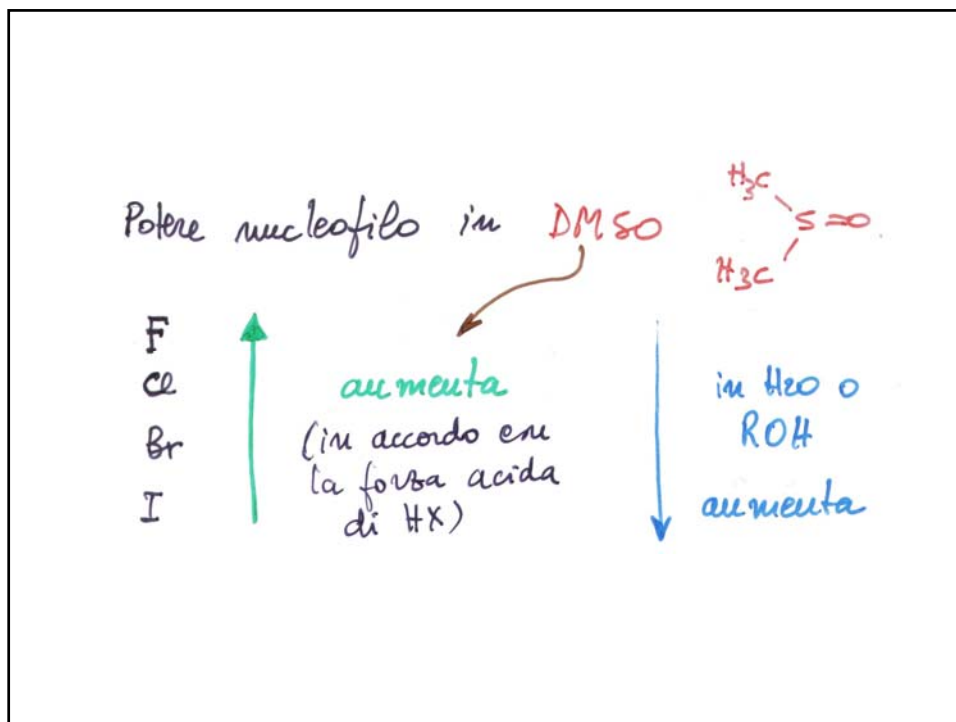
Le molecole di solvente, più compatte attorno all'anione più piccolo (densità di carica maggiore) ostacolano la sua attitudine a partecipare alle reazioni di S_N .

Tutti i solventi sono uguali?



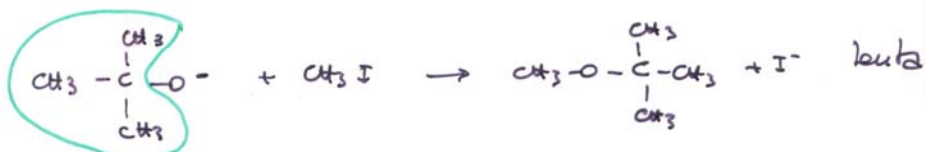
Solvente			Velocità relativa
Formula	Nome	Classificazione	k_{rel}
<u>CH_3OH</u>	Metanolo	Protogeno	1
<u>HCONH_2</u>	Formammide	Protogeno	12,5
<u>HCONHCH_3</u>	N-Metilformammide	Protogeno	45,3
<u>$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$</u>	N,N-Dimetilformammide	Aprotico	1 200 000



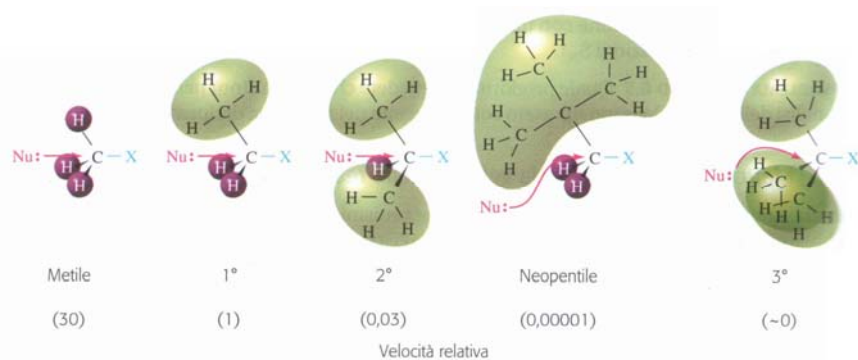


c) Dimensioni del nucleofilo

Nucleofili stericamente impediti reagiscono più lentamente



3. STRUTTURA DEL GRUPPO ALCHILICO



S_N2

Per preparare: **ALCOLI, ETERI, ALOG. ALCHILICI, TIOETERI, NITRILI**

Cinetica

Meccanismo

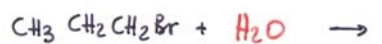
Stereochimica

Termodinamica

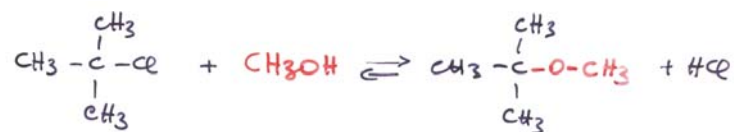
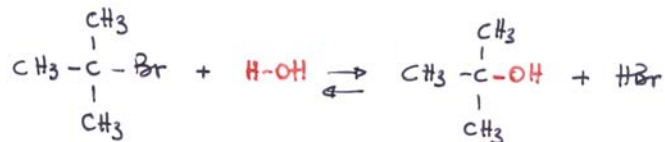
Natura del gruppo uscente

Reattività del nucleofilo (solvatazione, polarizzabilità, dimensioni)

Struttura del reagente



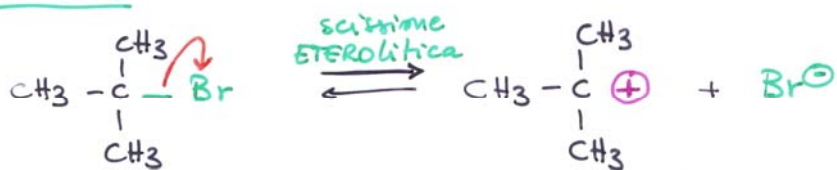
nemmi
prodotto (cinetica
estremam.
lenta)



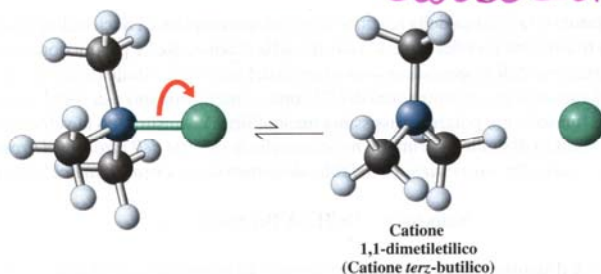
$$\text{Velocità} = k [\text{CH}_3)_3\text{CCl}] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

cinetica 1° ordine
sostituzione nucleofila $\text{S}_\text{N}1$

$\text{S}_\text{N}1$: meccanismo a 3 stadi
stadio 1

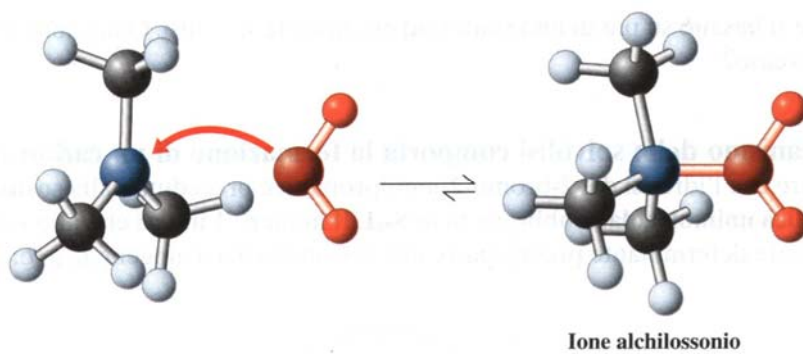
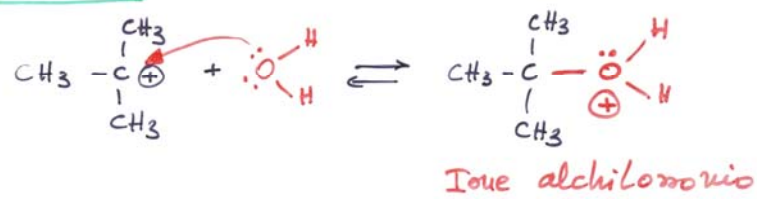


carbocatione

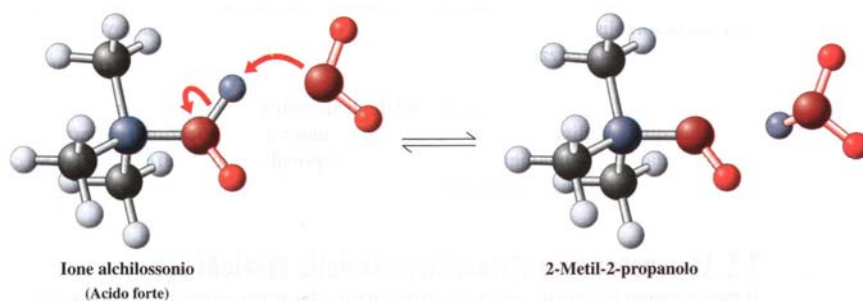
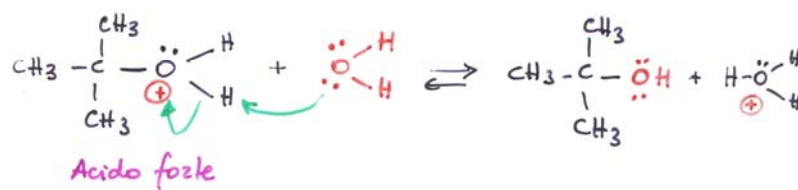


processo lento: separaz. di carica
di segno opposto $\Rightarrow$ ENDOTERMICO

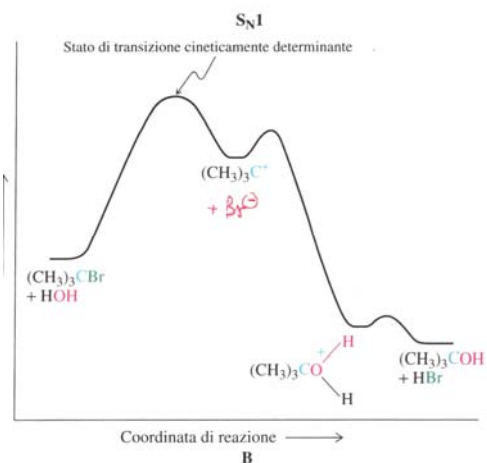
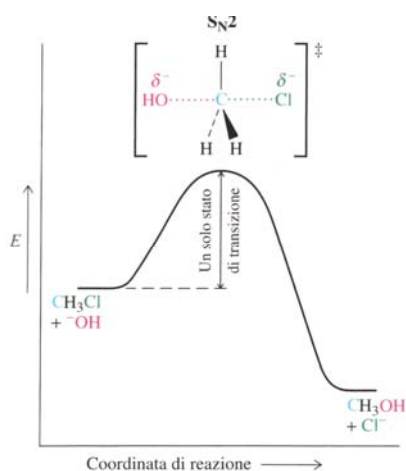
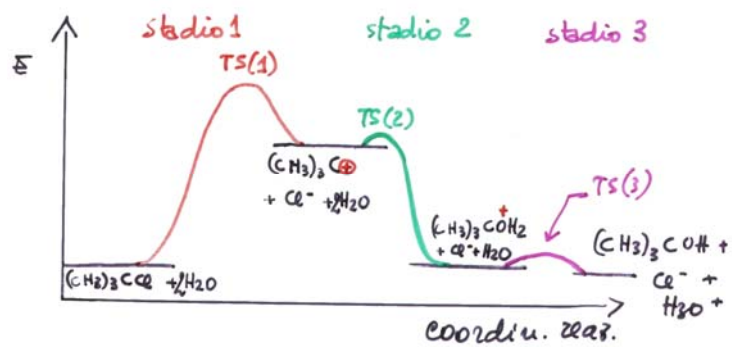
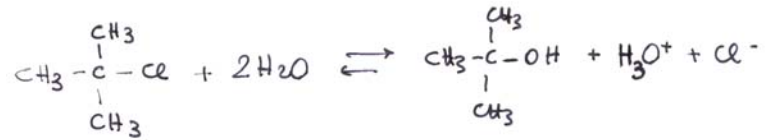
Stadio 2 : veloce



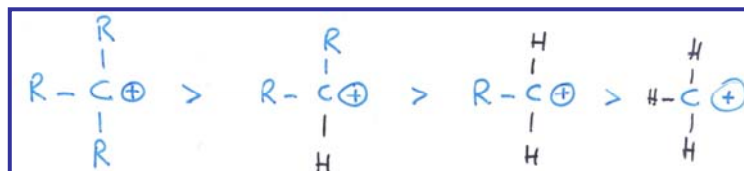
Stadio 3 : veloce



Termodinamica delle reazioni S_N1



S_N 1. IL CARBOCATIONE: STABILITA'



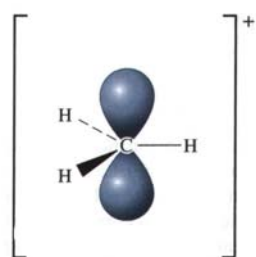
3° > 2° > 1° > metile
(il più stabile) (il - stabile)

effetto della iperconiugazione $\sigma \cdots sp^3$

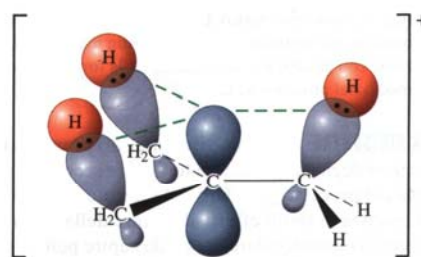
⇒ rilancio di e⁻ del gruppo alchilico

⇒ delocalizzat. della carica $\oplus$

S_N 1: IL CARBOCATIONE STABILITA'



A Catione metilico



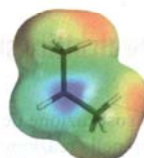
B Catione 1,1-dimetiletilico
(Catione *terz*-butilico)



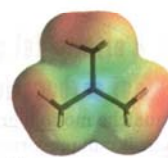
C



D

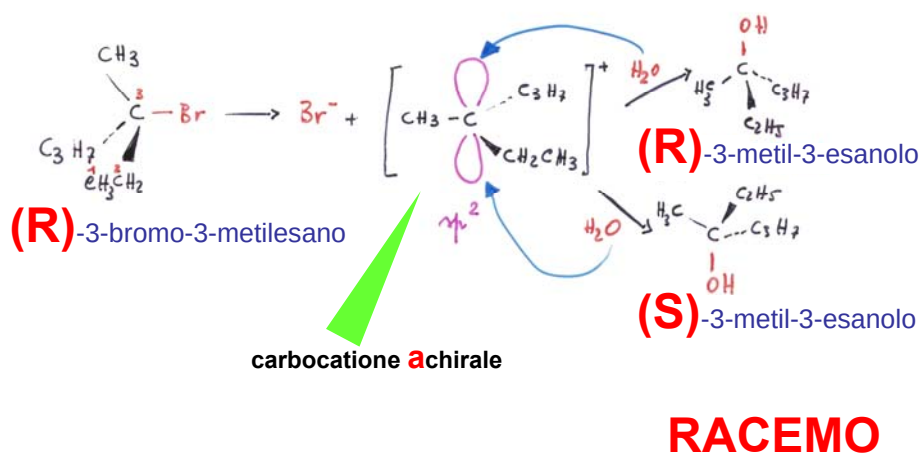


E



F

S_N1. Stereochimica



S_N1: gruppo uscente vedi S_N2



basicità crescente

Migliore
(HI acido più forte)

Peggior
(HF acido più debole)

Cfr solvatazione e nucleofilia nelle S_N2

S_N1 : il NUCLEOFILO

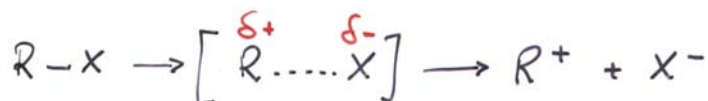
S_N2 : elevata nucleofilia $\Rightarrow$ elevata vel. reaz.

S_N1 : nello stadio cineticamente determinante



non compare il nucleofilo

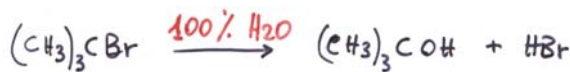
S_N1 : ruolo del Solvente



st. di transiz.

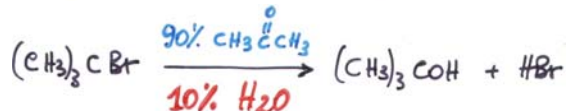
più polare del reagente

solvente
polare
protico



Vel. rel.
400'000

solvente
polare
Aprotico

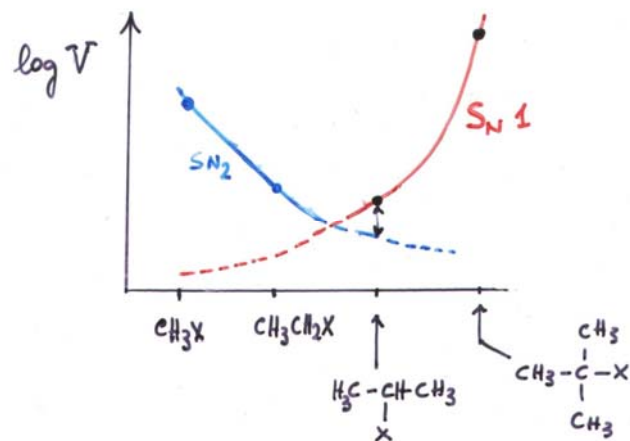


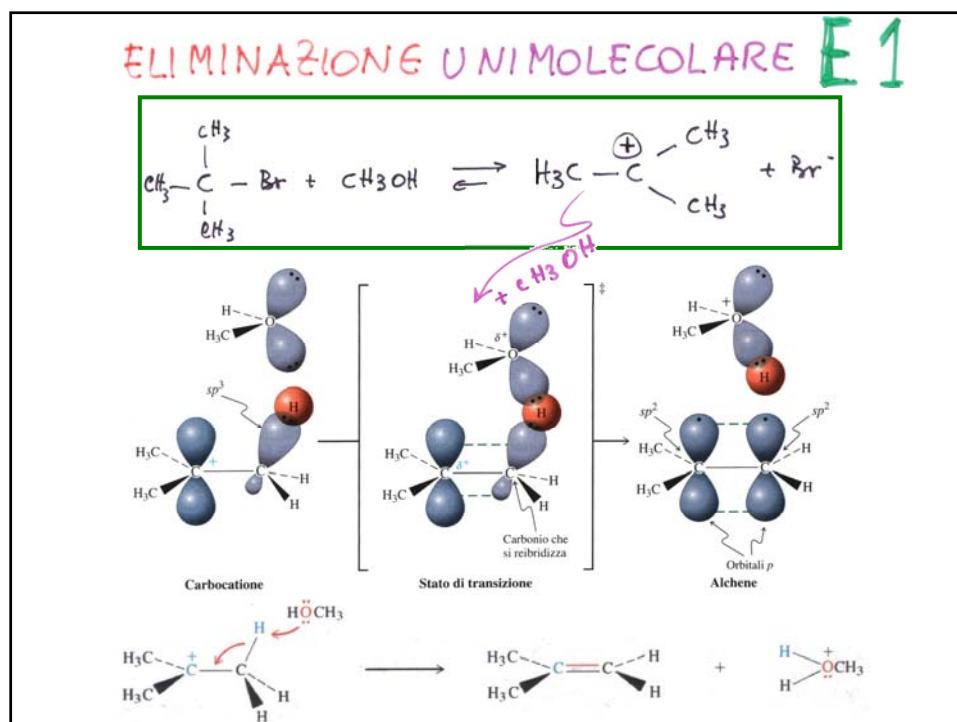
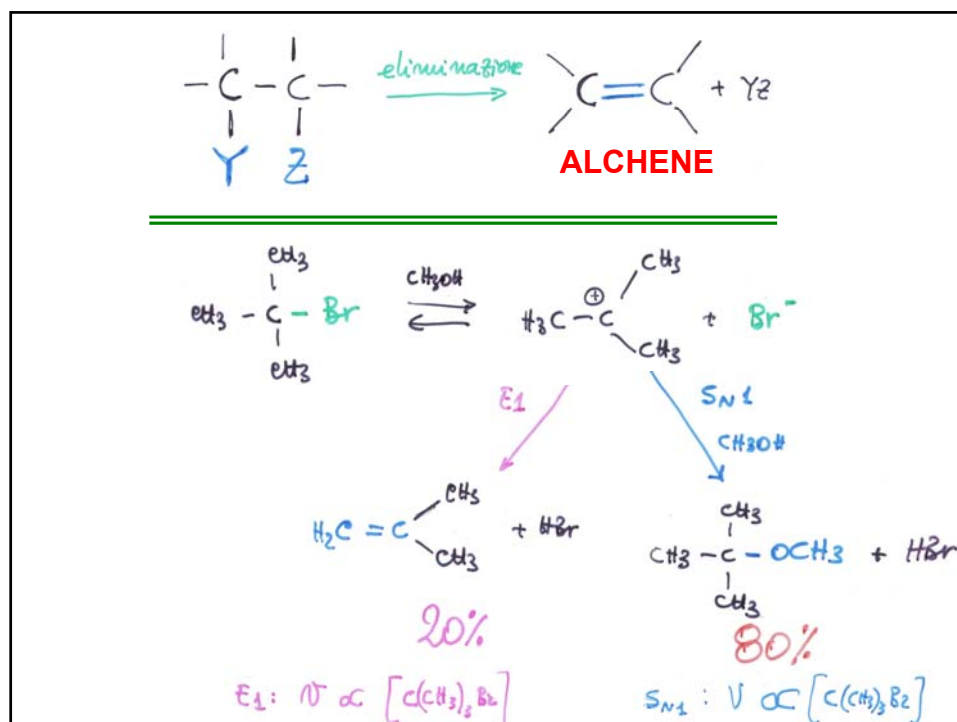
1

Il solvente polare PROTICO stabilizza attraverso def. a H lo stato di transizione (quattro unenti)

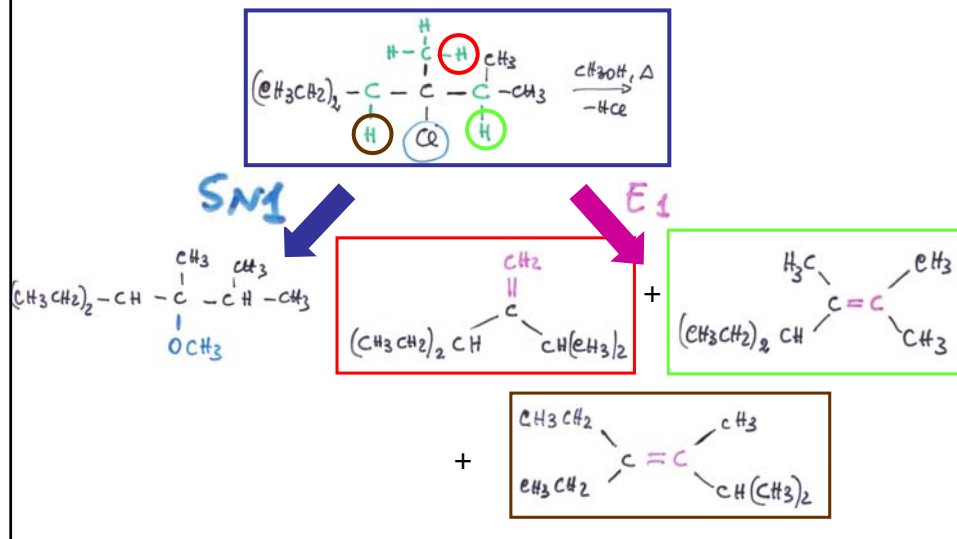
S_N2 : effetto del solvente è sul nucleofilo, NON sul substrato.

Nelle reas. S_N1 la reattività di una specie è determinata dalla stabilità del carbocat. interm.

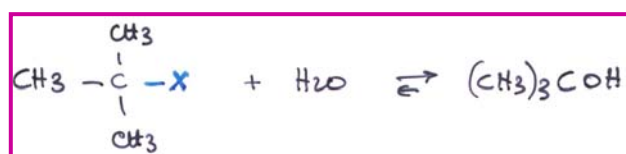




ALLA REAZIONE E1 PUO' PARTECIPARE QUALUNQUE IDROGENO COLLOCATO SU QUALSIASI CARBONIO ADIACENTE AL CENTRO CH3: RECA IL GRUPPO USCENTE

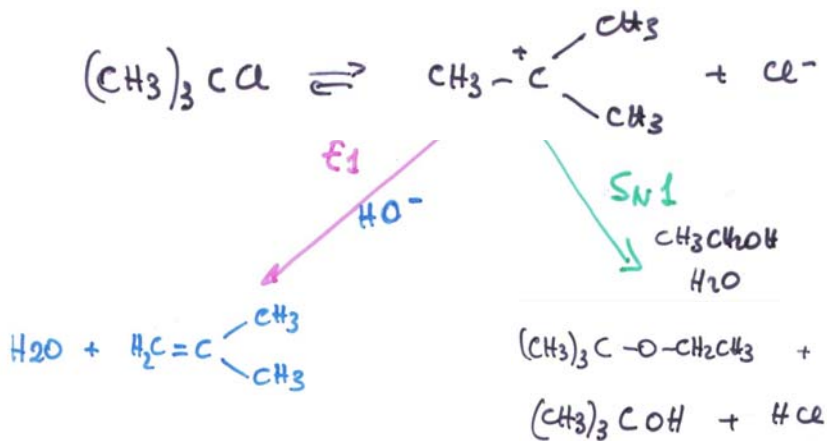


Reag. E1 : natura del gruppo uscente

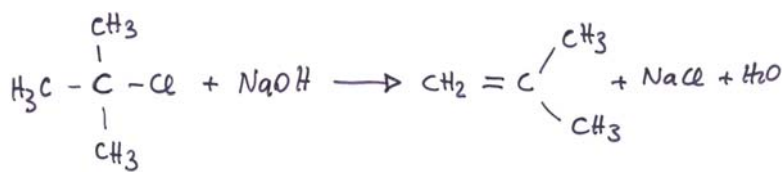


X	S _N 1: E1
Cl	95: 5
Br	95: 5
I	96: 4

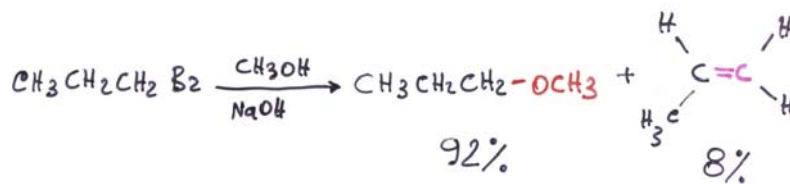
Reas. FL: aggiunta di una base forte



L'eliminazione bimolecolare E2

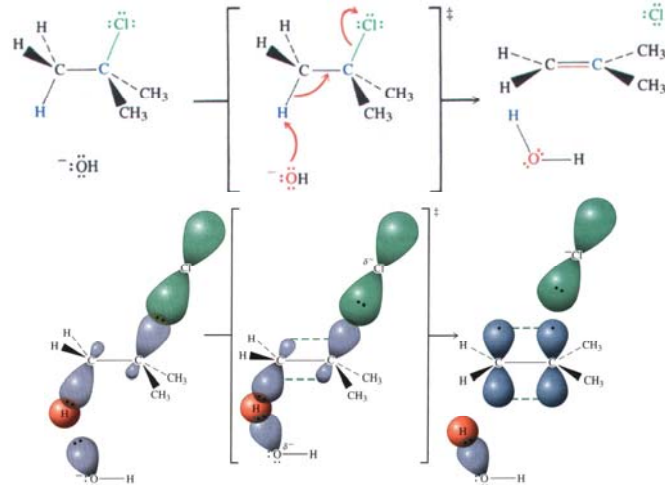


$$V = k [(CH_3)_3CCl] [OH^-] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

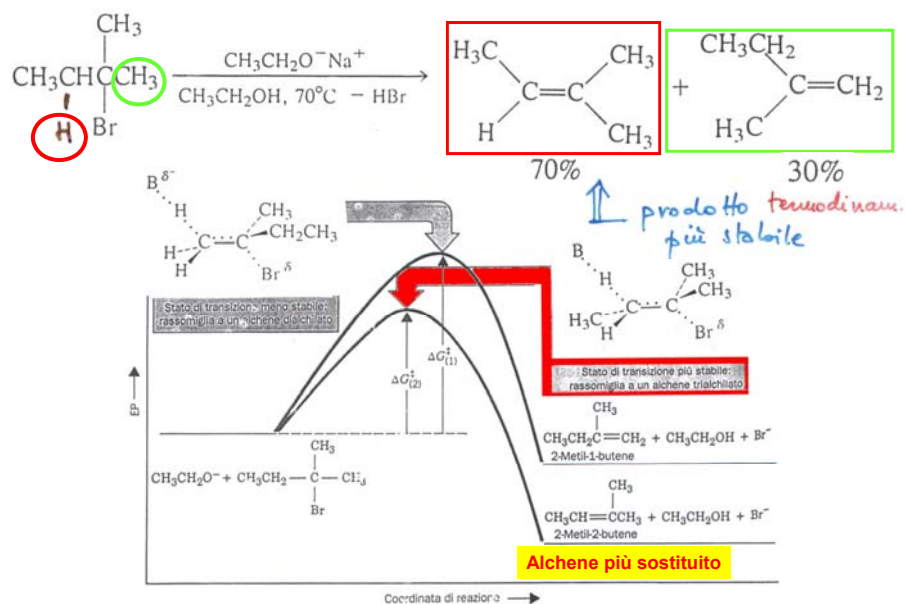


E2: 1 solo stadio; carattere CONCERTATO

- st. transizione
- 3 eventi simultanei:
- deprotonazione dell'alof. alcane
 - distacco del gruppo uscente
 - ibridizzazione C $sp^3 \rightarrow sp^2$



La reazione E2 del 2-bromo-2-metilbutano con l'etossido



Sostituzione vs eliminazione

FATTORE 1. La forza basica del nucleofilo

Basi deboli
 H_2O^* , ROH^* , PR_3 , alogenuri, RS^- , N_3^- , NC^- , RCOO^-
 Più probabile la sostituzione

Basi forti
 HO^- , RO^- , H_2N^- , R_2N^-
 Aumenta la probabilità dell'eliminazione

FATTORE 2. Impedimento sterico intorno al carbonio reagente

Stericamente non impedito
 Alogenoalcani primari
 Più probabile la sostituzione

Stericamente impedito
 Alogenoalcani primari, secondari e terziari
 Aumenta la probabilità dell'eliminazione

FATTORE 3. Impedimento sterico nel nucleofilo (base forte)

Stericamente non impedito
 HO^- , CH_3O^- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, H_2N^-
 Può avvenire la sostituzione

Stericamente impedito
 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$, $[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{N}^-$
 Fortemente favorita l'eliminazione

Tipo di alogenoalcano	Tipo di nucleofilo (base)			
	Nucleofilo scadente (p. e. H_2O)	Debolmente basico, buon nucleofilo (p. e. I^-)	Fortemente basico, nucleofilo non impedito (p. e. CH_3O^-)	Fortemente basico, nucleofilo impedito (p. e. $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$)
Metile	Reazione NN	$\text{S}_{\text{N}}2$	$\text{S}_{\text{N}}2$	$\text{S}_{\text{N}}2$
Primari				
Non impediti	Reazione NN	$\text{S}_{\text{N}}2$	$\text{S}_{\text{N}}2$	E2
Ramificati	Reazione NN	$\text{S}_{\text{N}}2$	E2	E2
Secondari	$\text{S}_{\text{N}}1$ lenta, E1	$\text{S}_{\text{N}}2$	E2	E2
Terziari	$\text{S}_{\text{N}}1$, E1	$\text{S}_{\text{N}}1$, E1	E2	E2