



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 854

DATA: 12/03/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Scaringi

MATERIA: Fondamenti di Chimica Organica

Prof. Bongiovanni

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

CHIMICA 2

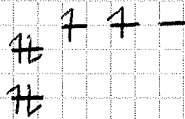
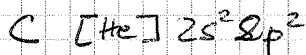
PROVA SCRITTA (80%)
 REL. LABORATORIO (10%)
 RICERCA BIBL (10%)



IBRIDIZZAZIONI E LEGAMI DEL CARBONIO

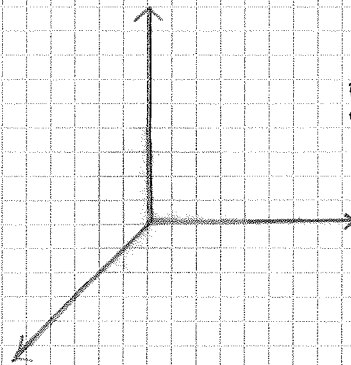
Il carbonio si lega principalmente a se stesso e all'idrogeno.
 Gli altri atomi a cui si lega vengono chiamati ETEROATOMI

es. ossigeno
 zolfo, N, O, Cl, S, ...



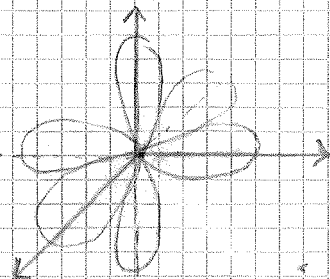
} CONF. ELETTRONICA (senza ibridiz.)

Gli orbitali s



FORMA
 SFERICA

ORBITALI p



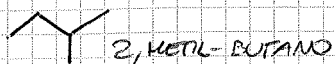
Due lobi lungo ogni asse
 con nodi sull'origine.

p_x, p_y, p_z → DEGENERATI
 ↓
 STESSA ENERGIA

IN NOTAZIONE USATA NELL'EST

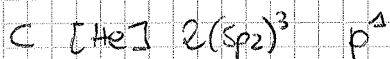


Ad ogni estremo di segmento c'è un carbonio sp^3 .

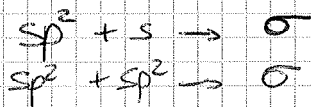


Gli IDROCARBURI si dicono SATURI quando hanno tutti legami σ (quindi no doppi o tripli legami).

sp^2



↓
 Sono 3 orbitali nati dalla combinazione tra un s e due p.



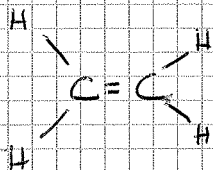
Angolo tra gli orbitali 120°

gli orbitali ibridizzati giacciono sullo stesso piano.
 ↳ STRUTTURA TRIGONALE PIANARE

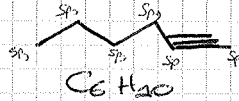
l'orbitale p che rimane è invece perpendicolare a questo piano.

↓
 Quando due carboni sp^2 si avvicinano si formano legami σ tra gli orb. ibridizzati, mentre tre si p si formano un legame π .

↓
 (Non c'è rimpiazzamento, quindi sono più deboli).



1 legame σ tra sp } 3 LEGAMI \Rightarrow TRIPLO LEGAME
 2 π tra p



LEGAMI SECONDARI O INTERMOLECOLARI

• POLARITÀ
 I legami covalenti possono essere POLARI o APOLARI (PURI).

POLARITÀ dipende dall'elettronegatività degli elementi che formano il legame

si può spiegare tutto al limite della IONICITÀ in cui vi è un trasferimento di elettroni.

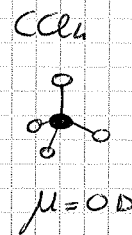
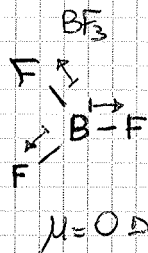
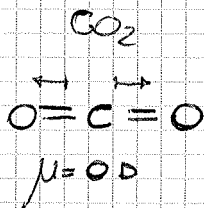
È fatto che sia polare o non, dipende dalla differenza di elettronegatività tra gli elementi che formano il legame.

es. ACQUA presenta legami POLARI.

La polarità si misura con il MOMENTO DI DIPOLO ELETTRICO:

vettore somma dei singoli momenti di dipolo nella molecola.
 (SI MISURA IN DEBYES)

MOLECOLE NON POLARI



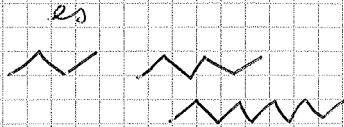
I due legami sono polari, poiché c'è differenza di elettroneg. tra carbonio e ossigeno, ma i momenti dipolari si annullano poiché hanno stessa direzione e verso opposto.

nel CH_2 .

LEGAME SECONDARIO

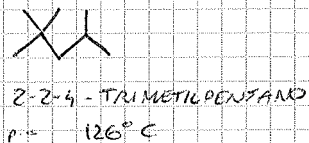
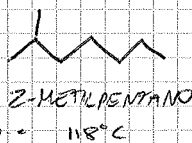
[SISTEMI CROMOFORI]

sistemi uguali
in cui
varia solo
la massa



Gli ISOMERI hanno punti di ebollizione diversi → proprietà fisiche diverse

es.



Man mano che aumentano le ramificazioni, la molecola tende ad avere una forma sferica

ramificazioni portano a strutture "piatte" sferiche

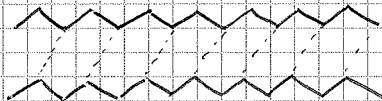
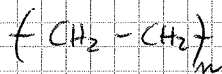
↓
LA SFERA È LA FORMA CHE MINIMIZZA LA SUPERFICIE A PARTIRE DA UN VOLUME

↓
aumento TEG

esempi -

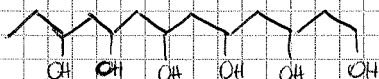
POLIETILENE (PE)

grande idrocarburo con $C_{30}H_{62}$



legami secondari, unitati con altri trattini

POLIVINILALCOHOL (PVA, o PVOH)



essendo il gruppo OH che dà luogo PERH - DIPOL PERH.

↓
legame idrogeno per mezzo del gruppo OH

Se il soluto è un sale, non si dovrebbe sciogliere, perché il legame ionico è più forte del covalente.

Si scioglie lo stesso, poiché un singolo ione viene circondato da molte molecole d'acqua, che lo inglobano in una SFERA DI SOLVATAZIONE.

SOLVATAZIONE → soluto inglobato da molecole di solvente

CLASSIFICAZIONE DEI SOLVENTI

• NON POLARI (APOLARI)

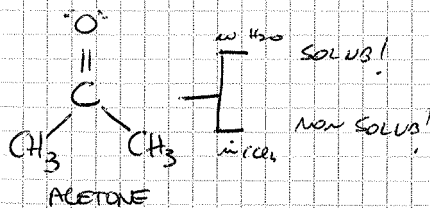
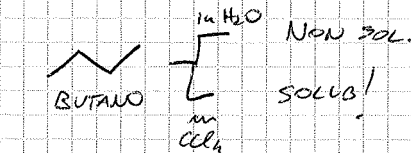
molecole non polari - Basse costanti dielettriche, non miscibili in H_2O

↓
IDROCARBURI (es. C_6H_6
 C_6H_6)
 CCl_4)

• POLARI

Miscibili in H_2O , alta ϵ dielettrica

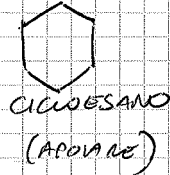
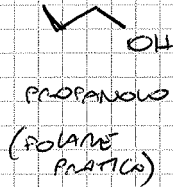
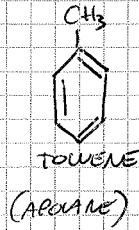
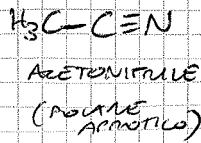
↓
 H_2O
acetone



ALCOOLI

Presenza di legami idrogeno, solubili in H_2O fino a catene di 6 carboni.

la parte ossidabile $-OH$ è **IDROFILA**, la catena idrocarbonata è **IDROFOBA**.



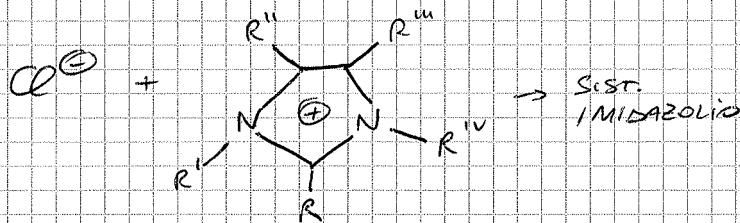
NS!
 simile
 stophe
 simile

• LIQUIDI IONICI (nuovi tipi di solvente)

Solitamente i liquidi ionici hanno alti punti di fusione. Solo da poco stati sintetizzati nuovi solventi ionici (sali), ma con punti di fusione bassissimi, anche T ambiente.

RTIL
 (Room temperature ionic liquid)

SISTEMA
 CON SOLITO ANIONE, MA CATIONE
 ORGANICO MOLTO GROSSO



Punti di ebollizione alti, così
 evaporazione limitata.

RIVISTA PAT (POLYMERS ^{INT} ADVANCED TECHNOLOGIES)

TENSIONE SUPERFICIALE

↳ Forza per unità di lunghezza che agendo tangenzialmente alla superficie di un liquido si oppone all'espansione della superficie libera del liquido.

LAVORO IN UN PISTONE

$$\begin{aligned}
 dW &= PdV \rightarrow dW = P dA \cdot dx \\
 &\downarrow \text{su } z \\
 &\text{dini.} \\
 &= \frac{F}{x} dA \\
 &= \frac{F}{x} l dx \\
 &= \gamma l dx = \gamma dA \quad \perp
 \end{aligned}$$

vs!

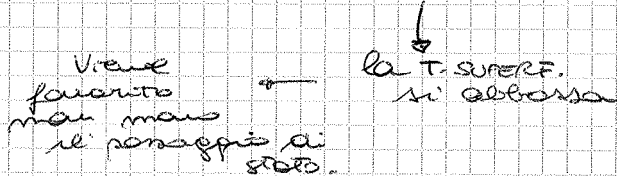
la TENSIONE SUPERFICIALE tende a far rimpicciolire le superfici!

es. H₂O

scende a forma di gocce, poiché la forma sferica è quella che a parità di volume ha minima superficie -

inoltre la T. SUP. dipende dai legami secondari; più sono forti più è alta.

Con l'aumentare della temperatura, più le molecole si allontanano, più diminuiscono i legami secondari



SURFACTANS - TENSIOATTIVI (SURFATANTI)

Composti con la capacità di ABBASSARE LA TENSIONE SUPERFICIALE - Sono molecole organiche che hanno una parte IONOFOBICA (TAIL, CODA) e una IONIFILA (head, TESTA) -

↓
 cattura
 ↓
 forma legami dipolo indotto dipolo indotto

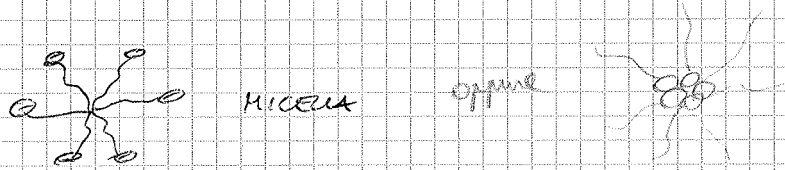
↓
 legami idrofobici.



Tail non è solubile, head sì

Quando le molecole di tensioattivo non hanno più spazio, si concentrano in forma sferica nel BULK, creando una MICELA APOLARE.

↓
Ottengo quindi una soluzione MICELLARE.



Il punto CMC lo ottengo misurando sperimentalmente il TENSIOATTIVO unitario o portarlo via lo sporco, poiché viene inglobato nelle MICELLE (però ≠ detergente)

CLASSIFICAZIONE TENSIOATTIVI

↓
Fò riferimento alla HEAD, parte IONOFILA.

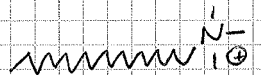
• ANIONICI

↳ SAPONI (sali di acidi carbossilici)
↳ SOLFATI & SOLEONATI

→ testa anionica
code non ionica

• CATIONICI

↳ SALE D'AMMONIO



→ testa cationica
code non ionica

(I CONTROANIONI sono anioni organici)

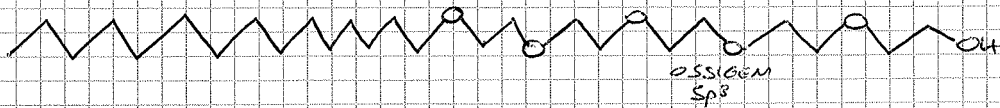
• ZWITTERIONICI (ZWITTERIONICI)

(testa anionica e code cationica)

• NONIONICI

(testa non ionica)

↓
Solo in parte benigni per l'ambiente



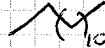
↳ legami sono singoli, carboni ibridizzati sp^3

es.

UNDECANO



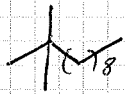
oppure



se non fosse



2-METIL DECANO

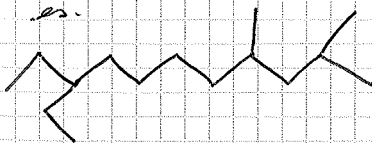


2,2-DIMETIL UNDECANO

Sono tutti ISOMERI!

le regole IUPAC sono:

- SI CONSIDERA IL COMPOSTO COME DERIVATO DA UN ALCANO ~~CON~~ ~~LA~~ CORRISPONDENTE ALLA PIU' LUNGA CATENA DI ATOMI DI CARBONIO INDIVIDUABILE NELLA MOLECOLA (SIST. BASE)
- SI ASSEGNA IL NOME AL SIST. DI BASE
- IL SISTEMA DI BASE VIENE NUMERATO IN MODO DA ATTRIBUIRE AI SOSTITUENTI IL NUMERO INFERIORE
- I SOSTITUENTI SONO POSTI COME PREFISSI AL NOME DEL COMPOSTO PRECEDUTI DAL N. DI POSIZIONE
- IL SOSTITUENTE E' A SUA VOLTA UN DERIVATO DI UN ALCANO PER ESTRAZIONE DI UN IDROGENO: viene detto radicale di sostituzione -ANO con -ILE
- SOSTITUENTI INDICATI IN ORDINE ALFABETICO (ignorando di, tri, es.)

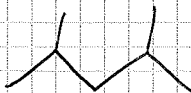


2,4-DIMETIL-9-ETIL-UNDECANO

NO X

9-ETIL-2,4-DIMETIL UNDECANO

SI ✓



2,4 DIMETIL-PENTANO

ALCHENI (sp^2) → LEG. DOPPI → INSATURI

Formula bruta C_nH_{2n}

denominazione -ENE

C_2H_4

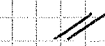
ETENE

C_3H_6

PROPENE

C_4H_8

BUTENE



1-butene



2-butene

Si indica il doppio legame con un numero che precede

ALCHINI (sp) → LEG. TRIPLO → INSATURI

Denominazione -INO, formula generale $C_n H_{2n-2}$

C_2H_2	ETINO	• <u>ACETILENE</u>
C_3H_4	PROPINO	
$C_n H_{2n-2}$	BUTINO	

Passano formare DIINI o POLIINI

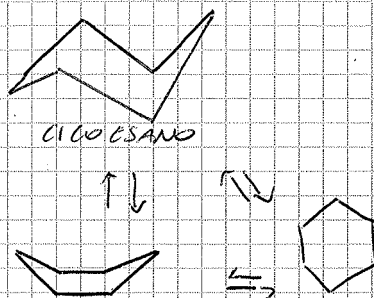
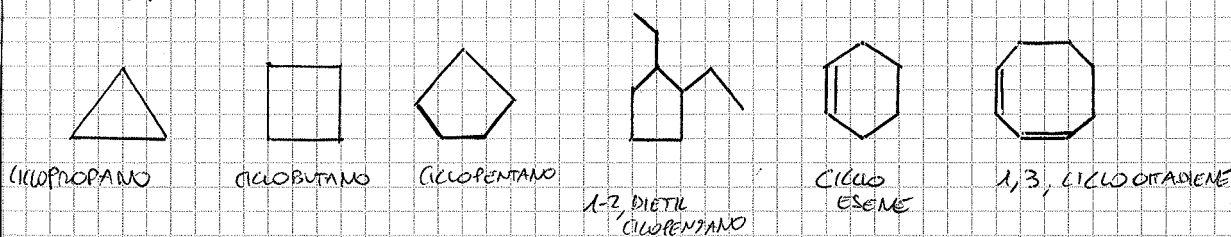
↓
due
Tripli
legami

↓
+ Tripli
legami

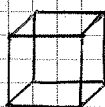
ALICICLICI

Carboni formano un ciclo. Divisi in SATURI e INSATURI

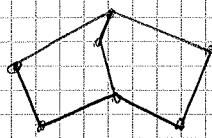
↓
Formule
 $C_n H_{2n}$



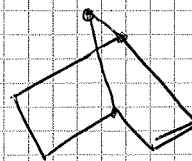
IDROCARBURI PARTICOLARI



CUBANO

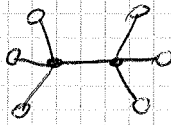


NORBORNANO

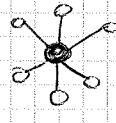


NORBORNENE

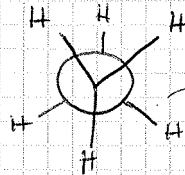
ETANO



GIRO SU SE STESSO
(VISTA DALL'ALTRO)



IN PROIEZIONE DI NEWMANN DIVENTA



questi sono quelli del secondo atomo di carbonio

Giuste in una proiezione frontale lungo il legame tra due atomi (carbonio che è nascosto), con i legami che partono dall'atomo anteriore di quando al centro della proiezione, mentre quelli che partono dall'atomo posteriore non intersecano la proiezione.

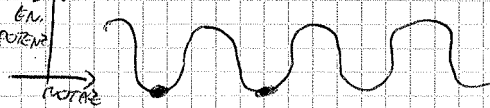
CONFORMERI

Nelle rapp. di Newman i pezzi di rotazione vengono rappresentati come si vuole, dato che attorno al legame la molecola può ruotare.

Alcune conformazioni sono energeticamente più intense e vicierose.

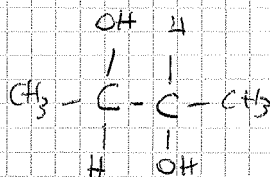
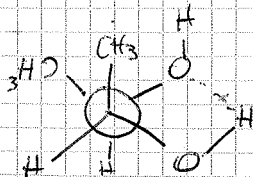
⇒ L'ISOMERO è UNO! ma le diverse configurazioni si determinano.

le config. energeticamente sventaggiate sono quelle SPACATE e che tengono i grupp. lontani. (CONFORMAZIONE SPALSA)



LA DIFFERENZA DI ENERGIA TRA LE CONFIG. SPACATE E NON È UNA BARRIERA ENERGETICA DETTA TENSIONE TORSIONALE

esem.



ciò significa che la torsione non è libera

Da origine e strutture multiple, classificate

TERPENI

un esempio di POLITERPENE è

- β -carotene
- ISOPRENE reagisce con i suoi doppi legami e può essere formazione di catene polimeriche

CAS	REGISTER	NUMBER
denote		numero che
address		identifica un composto
service		in un modo

IMMOCARBURI AROMATICI

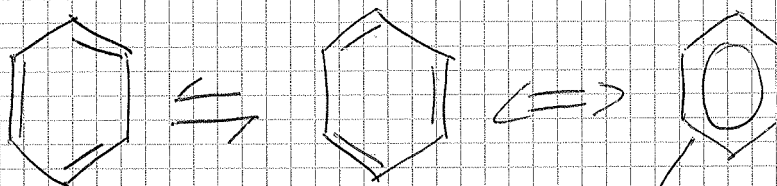
$C + H$, ma devono rispondere a dei criteri:

- ESSERE CICLICI
- PRESENTARE GEOMETRIA PIANA (tutti orbitali p sono centri)
- ELETTRONI DI PERTINENZA π (DELOCALIZZ.) DEVONO ESSERE $4n + 2$ con $n \geq 1$

CICLICO, PIANO, $4n + 2$

Il comportamento di questi composti è

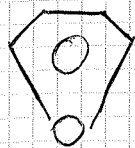
BENZENE



Anello π delocalizzato su tutte le molecole.

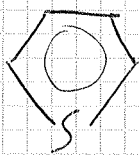
La lunghezza di legame del benzene

sono tutte uguali a 1.39 \AA (intermedio leg. semplice e doppio)



FURANO
(Se l'ossigeno
ha un doppietto
delocalizzato su
quello la
molecola potrà
essere
aromatica.

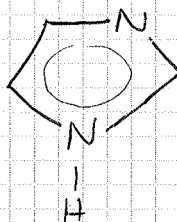
Per sperimentale
si sa che si
comporta come
un
aromatico)



TIOFENE



PIRROLO



IMIDAZOLO



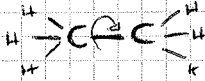
PIRIDINA

Ha un
doppietto
libero

ISOMERIA CONFORMAZIONALE

È CONSEGUENZA DI UNA SIMMETRIA RISPETTO A UN LEGAME SEMPLICE

es. ETANO

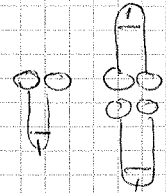


SE RUOTIAMO LA MOLECOLA INTORNO ALL'ASSE C-C NON SI HANNO MODIFICAZIONI.

GLI ATOMI di H di UN CARBONIO POSSONO AVERE DIVERSE POSIZIONI RISPETTO A QUELLI DELL'ALTRO CARBONIO.

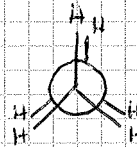
QUESTE DIVERSE POSIZIONI SONO DETTE CONFORMAZIONI, E OGNIUNA DI QUESTE

HA UN PRECISO CONTENUTO ENERGETICO, E QUINDI STABILITÀ.



CONFORMAZIONE ECLISSATA

→ ~~PER~~ LEGAMI C-H AFFACCIATI TRA LORO



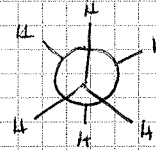
CON STRUTT. NEWMANN.

↓
MINIMA DISTANZA TRA ATOMI H.

→ 3 kcal ENERGIA IN PIÙ DOVUTA A TRE REPULSIONI H-H

CONFORMAZIONE SPACATA

→ ORIZZONTA RUOTANDO DI 60° L'ECLISSATA,



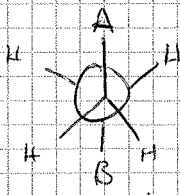
↓
QUINDI MASSIMA DISTANZA TRA H,
MINIMA REPULSIONE

→ PIÙ STABILE. 3 kcal IN MENO

QUESTA DIFFERENZA di 3 kcal È UNA BARRIERA ENERGETICA DETTA TENSIONE TORSIONALE.

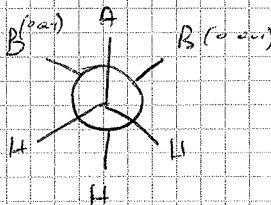
LA ROTAZIONE NON SAREBBE LIBERA QUINDI MA LE MOLECOLE, ESSENDO SEMPRE IN MOVIMENTO, TRASFORMANO L'ENERGIA CINETICA IN POTENZIALE E ULTERIORMENTE RUSCENDO A SUPERARE QUESTA BARRIERA.

SONO QUANDO VI SONO UNO SOSTITUENTI LE CONFORMAZIONI POSSONO ESSERE



ANTI

180°
tra
sostituenti



GAUCHE

60°
tra
sostituenti

LE CONFIGURAZIONI DEI DUE STEREOISOMERI NON SONO SPECULARI TRA LORO, PER CUI VENGONO INDICATI ANCHE COME DIASTEREISOMERI.

Sarebbe possibile la notazione qualora si rompesse il legame DAL PUNTO DI VISTA ENERGETICO, LA CONFIGURAZ. TRANS È PIÙ STABILE, POICHÉ VI È MINOR INGOMBRO STERICO (2 kcal). PER PASSARE DA UNA ALL'ALTRA PERO' BLOGNA SUPERARE UNA BARRIERA ENERGETICA DI 60 kcal, E QUESTA NON PUÒ ESSERE SUPERATA PER URTO

↓
NECESSARIA FORME ENERGIA DALL'ESTERNO

GLI ISOMERI GEOMETRICI HANNO PROPRIETÀ FISICHE DIFFERENTI, MA PL. CHIMICHE SIMILI.

es. FISICHE: il momento dipolare

nella config. trans di alcune

molecole è 0 perché i due

piccoli momenti si annullano,

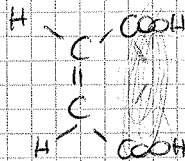
mentre nella config. cis ha un

valore ≠ 0 perché i piccoli momenti hanno direzioni diverse.

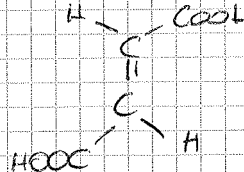
Se i due sostituenti sono sempre miscelati sempre $\mu = 0$. Altrimenti se sono paralleli sempre $\mu \neq 0$ e non si annullano.

es. CHIMICHE: ACIDO PATENTIVOICO

ACIDO MALEICO (CIS)



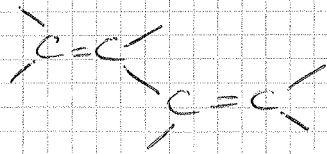
ACIDO FUMARICO (TRANS)



È PIÙ FACILE PER TRASFORMARE IL FUMARICO IN ANIDRIDE MALEICA AL MALEICO, POICHÉ LE POSIZIONI DEI GR. CARBOSSILICI SONO DI INGOMBRO, QUINDI DEVE PRIMA TRASFORMARSI IN MALEICO E POI IN ANIDRIDE.

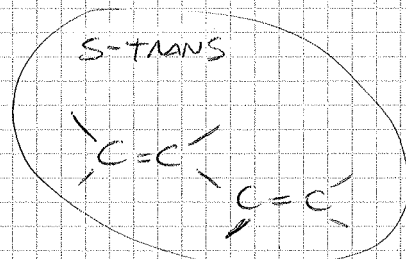
↓
ROTURA DEL GRUPPO C=C

NEL CASO DI MOLECOLE CON DOPPI LEGAMI ALTERNATI

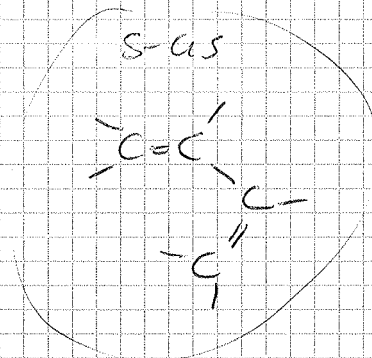


IL LEGAME SINGOLO RAPPRESENTA UN PUNTO DOVE LA MOLECOLA PUÒ RUOTARE, E GENERA INFINITE CONFORMAZIONI -

QUELLA DOVE ~~È~~ TUTTO GIACE SULLO STESSO PIANO È DETTA



SE RUOTO DI 180° OTTENGO UN'ALTRA CONFORM. PIANA



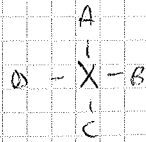
LA PIÙ STABILE È LA S-TRANS, PERCHÈ PIÙ LIBERA, TRAMME PER SOSTITUENTI VOLUMINOSI. ANCHE LA S-CIS.

NB!

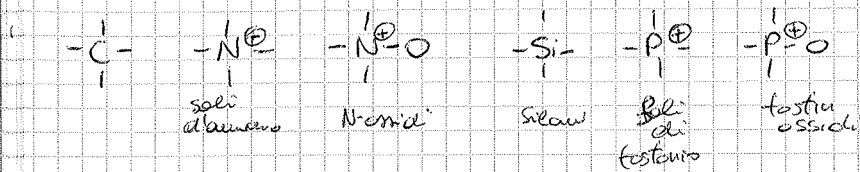
In presenza di doppi legami che possono dare isomeria geometrica si hanno

2^n STEREOISOMERI GEOMETRICI, dove n è il numero di doppi legami

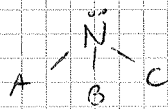
UNA MOLECOLA PUÒ ESSERE ASIMMETRICA SE PRESENTA UN ATOMO CHIRALE O STEREOCENTRO, OUNDO UN ATOMO LEGATO A 4 SOSTITUENTI DIVERSI, TRA LORO.



UNO STEREOCENTRO PUÒ ESSERE DI DIVERSA NATURA.



UN ALTRO TIPO DI STEREOCENTRO È DATO DA STRUTTURE PIRAMIDALI, AD ESEMPIO UN AMMINA TERZIARIA.

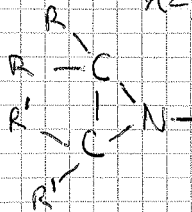


PERQUANDO SPIEGATO AMMETTENDO UN'INVERSIONE PIRAMIDALE, O EFFETTO OMBRAIO,

PER CUI IL COPPIETTO ELETTRONICO SCIVOLA DA UNA PARTE ALL'ALTRA DELLA MOLECOLA, RIBALTANDO ANCHE I LEGAMI. AVENDO UNA BARRIERA ENERGETICA MOLTO BASSA DA SUPERARE, SUCCEDERE SPOENTE.



esempio
AZIRIDINE



QUANDO SI POSSONO AVERE ANCHE PIU' STEREOCENTRI

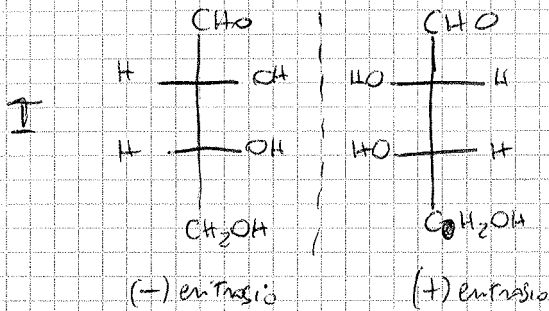
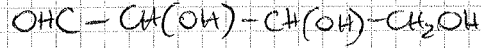
EQUIVALENTI

↓
TUTTI I
SOSTITUENTI
UGUALI

NON EQUIV.

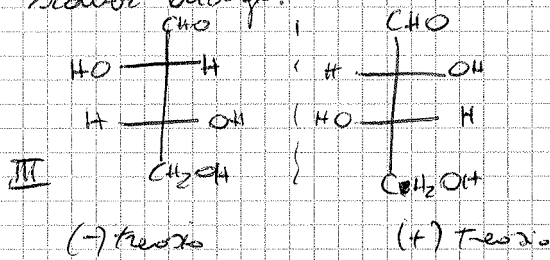
↓
TUTTI I
SOSTITUENTI
UGUALI

es. NON EQUIV.



→ FORMA ENTAN,
SOST. UGUALI DA
STESSA
PARTE

con
scambi
ottemp.



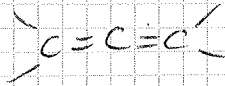
→ FORMA
TRESO, SOST. UGUALI
OPPOSTI.

- I e II sono ENANTIOMERI tra loro
- III e IV " " " " " "
- I, II, III, IV sono DIASTEREISOMERI tra loro

Si hanno 2^n STEREOISOMERI, dove n è il numero di STEREOCENTRI.

Altri esempi di molecole chirali ~~non~~ due (nesso chiro) (DISSIMMETRIA)

- ALLINI (cumuleni con numero pari di doppi legami)



- SPINANI

- BIFENILI

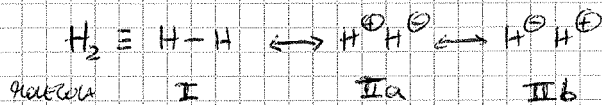


NB! In tutti i cicli a numero pari di atomi di carbonio, non c'è ISOMERIA OTTICA, MA SOLO GEOMETRICA SE CI SONO DUE SOSTITUENTI UGUALI SU ATOMI DI CARBONIO AFFACCIATI FRA LORO.

TEORIA DELLA RISONANZA

METODO GRAFICO CHE PERMETTE DI DESCRIVERE QUANTITATIVAMENTE LE MOLECOLE ORGANICHE, SPIEGANDONE MOLTE PROPRIETÀ CHIMICHE E FISICHE.

es. H_2

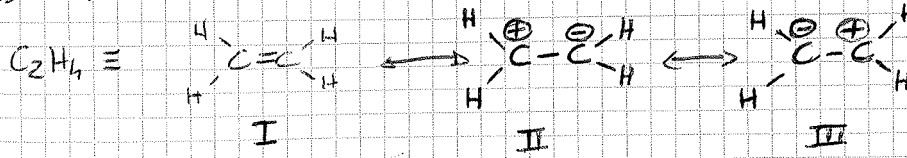


LA STRUTTURA I, IIa, IIb SONO DUE STRUTTURE LIMITE. IL SISTEMA FORMATO DA STRUTTURE LIMITE È DETTO MESOMERO.

SECONDO QUESTA TEORIA, PER DESCRIVERE ESATTAMENTE H_2 , DEVO RICORRERE A TUTTE LE STRUTTURE LIMITE, PERCHÉ UNA DI PER SÉ NON BASTA, ANCHE SE ALCUNE HANNO MAGGIOR PESO RISPETTO AD ALTRE, AD ESEMPIO LA I HA PIÙ PESO DELLA IIa e IIb, QUINDI È PIÙ PROBABILE E PIÙ STABILE DAL PUNTO DI VISTA ENERGETICO.

↓
È QUELLA
CHE SI AVVICINA DI PIÙ
ALLA SITUAZIONE REALE.

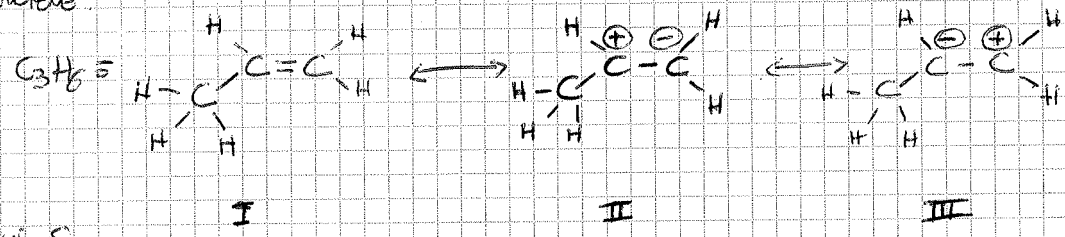
~~ES~~ ESERCIZIO IDROCARBONO INSATURO: ETILENE



LA STRUTTURA II E LA III NON POSSONO PIU' ESSERE TRASCURATE.

QUALI IL LEGAME σ , QUELLO π NO. \rightarrow perché il legame σ è più forte, i suoi elettroni saranno meno mobili.

PROBLE

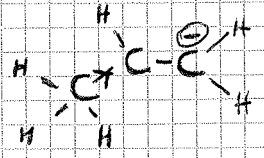


QUI SI VEDONO DELLE DIFFERENZE TRA LA II E III.

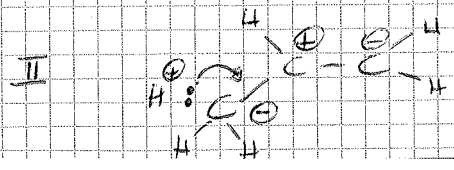
NB! UNA STRUTTURA È TANTO PIÙ STABILE QUANTO MINORE È LA CONCENTRAZIONE DI CARICA SULLO STESSO ATOMO.

IL SOSTITUENTE METILE È IN GRADO DI RESPINGERE L'ELETTONE DI LEGAME, PERCIÒ STABILIZZA LA II DIMINUENDO LA CARICA SUL CARBONIO ADIACENTE

↓
QUESTO È DETTO EFFETTO INSULTIVO, INDICATO CON DELLE PICCOLE PEGHE SUL LEGAME.



INOLTRE IL SOSTITUENTE METILE HA EFFETTO IPERCONIUGATIVO, OMMERO È IN GRADO DI CEFARRE UNA CARICA POSITIVA D'UN CARBONIO ADIACENTE UTILIZZANDO ELETTRONI D LEGAME σ TRA CARB. METILICO E ILOGENO.



EFFETTI ELETRONICI	SOSTITUENTE
+M, -I	-I, -Cl, -Br, -F, -OH, -OR, -OCOR, -SH, -SR -NH ₂ , -NHCOR
+M, +I	-O ⁻ , -S ⁻ , -CH ₃ , -R
-M, -I	-NO ₂ , -CN, -CHO, -COR, -COOH, -COOR, -CONH ₂ , -SO ₂ R, -CF ₃
-I	-NR ₃ ⁺ , -PR ₃ ⁺
+M	-AlR ₃ , -O-, -O ⁻ , -S-, -S ⁻ , -N

ACIDI E BASI

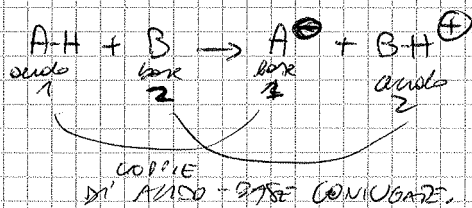
ARRENIUS: la sua teoria descrive gli acidi come molecole in grado di originare protoni H⁺ le basi come sostanze in grado di originare ossidrilioni OH⁻.

Sono più utili in chimica ORGANICA le TEORIE di BRONSTED-Lowry e LEWIS.

BRONSTED-LOWRY

ACIDO: donatore di protoni

BASE: accettore di protoni



la base deve avere un doppio elettronico disponibile alla condivisione con il protone ceduto dall'acido, molte volte sono elettroni π. L'acido quindi mantiene le coppie di e⁻ e con il protone era legata.

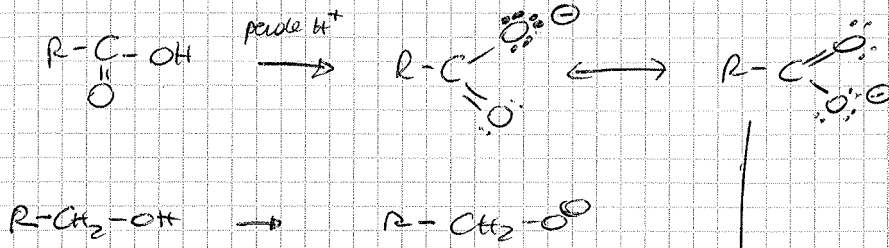
si definisce quindi

FORZA DELL'ACIDO: la tendenza a donare un protone.

L'EQUILIBRIO IN UNA REAZIONE ACIDO-BASE È SEMPRE SPINTO VERSO LA FORMAZIONE DI ACIDI E BASI DEBOLI.

EFFETTO DI RISONANZA: Stabilizza la base, ma non il suo acido coniugato. Se c'è un gruppo che dona in un sistema esiste una maggiore forza rispetto a quanto ci si aspetterebbe e viceversa.

es. ACIDI CARBOSS. PIU' FORTE ALCOH. PRIMARI

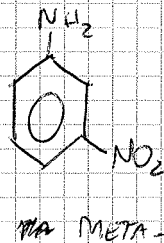


È PIU' STABILIZZATO PERCHÉ, NON SOLO HA PIU' STRUTTURE LIMITE MA PERCHÉ DISPENDE LA CARICA SUI DUE ATOMI O, È QUINDI LA CARICA MENO CONCENTRATA

Lo stesso effetto si riscontra in molecole con $-\text{C}=\text{O}$ $-\text{C}=\text{N}$

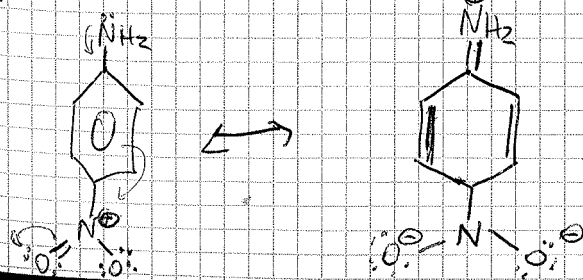
- AMMIDI PIU' ACIDI AMMINE
- ESTERI PIU' ACIDI ETERI
- CHETONI PIU' ACIDI ALCOHOLI

Gli effetti di risonanza si vedono anche in strutture aromatiche



↓
 base più debole per effetto -I del gruppo nitro.
 GRUPPI ACIDI PIU' FORTE

I composti aromatici in posizione para sono ancora più influenzati dalla risonanza.

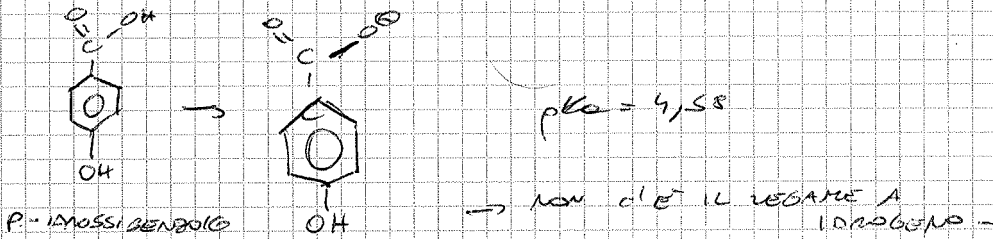
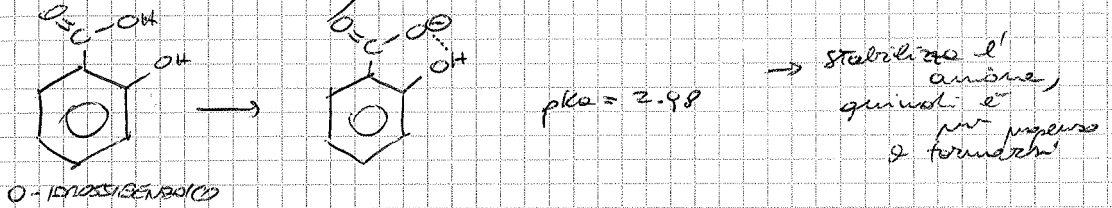


- ACIDITÀ AUMENTA MAN MANO VERSO IL BASSO DI UNA COLONNA (A DISCRETO SECONDO ELETTRONEG.)
A CAUSA DELLA GRANDEZZA DEGLI ATOMI

↓
F⁻ più piccolo di I⁻,
attrae di più protoni
perché carica è concentrata in
di un volume più piccolo.

- EFFETTI STATISTICI (es. possibilità di due H⁺ di sfuggire → Doppia pKa! es. Acido pirroico)

- PRESENZA LEGAMI A IDROGENO, AD ESEMPIO NEI ACIDI O-IDROSSIBENZOICI



- EFFETTO STERICO: nelle reazioni di acido-base di Lewis con molecole ingombranti, se i gruppi sono vicini tendono ad allontanarsi e quindi a ridurre l'interazione.

- IONIZZAZIONE: l'ampiezza di un orbitale è tanto più alta quanto più il suo carattere è s

sp³ più stabile, sp² più stabile, sp¹

- EFFETTO DEL SOLVENTE: il solvente può grandemente influenzare l'acidità o le basi di un composto tramite la

SAVANTAZIONE

Se una base è più savantata rispetto all'acido coniugato, è più stabile.

INTERAZIONE TRA SOLUTO E SOLVENTE CHE PORTA IL SOLUTO A DISOCIARSI O FORMARE DI SOLVENTE.

Anche l'acidità di Lewis è influenzata dalla presenza nella tavola (elettronegatività, presenza)

Sei acidi con gli ossigeni



- ALIDITÀ DECRESCe SCENDENDO UNDO LA TAVOLA POCHÉ AUMENTANO LE DIMENSIONI

↓
nucleo
più di più
col centro e-

- ATOMI che richiedono più solo d'apporto nel gruppo
intorno sono più forti di quelli che ne richiedono di più

SPETTROSCOPIA (UV-VIS, λ tra 100 e 400 nm)

↳ studio di struttura e dinamica molecolare tramite ASSORBIMENTO
EMISSIONE o
DIFFUSIONE di

radiazione luminosa.

funzione elettromagnetica derivata da

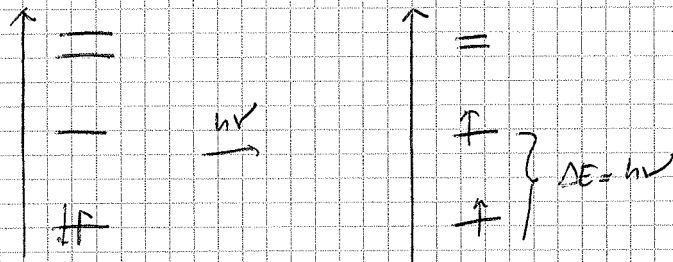
FREQUENZA	✓
LUNGHEZZA D'ONDA	λ
VELOCITÀ	v (Chelando)

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

$$Energy = h\nu$$

↳ se moltiplico per un numero di AUCIARI
OTTEGO EN X
NOVE

ASSORBIMENTO



In corrispondenza di ogni livello elettronico ci sono molti livelli energetici, chiamati ROTAZIONALI e VIBRAZIONALI -



$$T = \frac{P_{\text{soluto}}}{P_{\text{soluto}}} = \frac{P}{P_0}$$

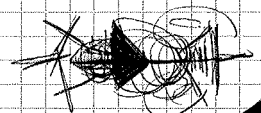
- Questa legge funziona solo per luce monocromatica
- Molecole \times la via ϵ a differenti lunghezze d'onda

STEPS IN UN METODO DI ANALISI SPETTROFOTOMETRICA

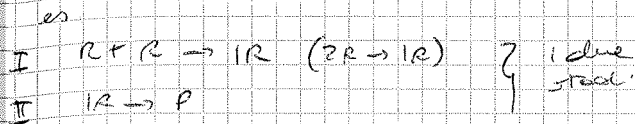
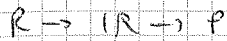
- ① Run the sample spectrum (acquire spectra del campione)
- ② obtain a maximum absorbance λ_{max} for the sample for λ_{max}
- ③ prepare some solutions of known concentration C_{std}
- ③ Run the standards spectra.
- ④ Estimate their absorbance A_{std} at λ_{max}
- ⑤ Plot A_{std} vs C_{std}

x
de...)

zione
e
della



In una REAZIONE A SUCCESSIONE DI STADI (meccanismo complesso) si ha più di un passaggio: la molecola di partenza sempre converge in una specie instabile detta INTERMEDIO REATTIVO (IR), che a suo volta procede a formare il prodotto.



Ogni stadio del meccanismo è una REAZIONE ELEMENTARE, e di queste si può scrivere la velocità di reazione (che può non essere uguale alla velocità del processo globale).

nel caso sopra si può notare come la formazione di P sia influenzata dalla concentrazione molare di IR, che a suo volta è influenzata dalla conc. del reagente.

$$\frac{d[IR]}{dt} = k[R][R] - k[IR]^2$$

$$k = A_{\text{pre-espon.}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

TIPICAMENTE IN UN MECCANISMO esistono tre: lento e tre veloci; ^{le} quella lento è determinante la velocità complessiva.

↓
Viene chiamato
"RATE DETERMINING STEP"

(CATALETTORIE FA AUMENTARE VELOCITÀ POICHE FA DIMINUIRE EN. ATT. (ELETTO)).

In molti casi lo stadio che determina il ~~processo~~ lento è il primo, ovvero formazione di IR.

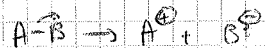
Le cinetiche sono osservazioni sperimentali; partendo da queste si arriva alla definizione del meccanismo della reazione.

(In questo caso A' è motorio da [P] aumenta in funzione del [R]², quindi si può ipotizzare lo stadio I $R + R \rightarrow IR$).

Una prima classificazione delle reazioni può avvenire per ~~questo~~ tipo di rottura di legame: OMOITICA o ETEROLITICA -

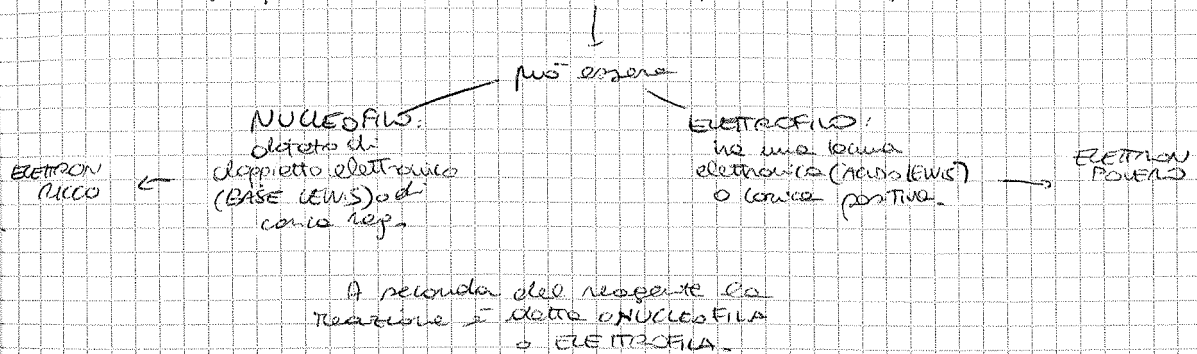
MECCANISMO ETEROLITICO

Quando un legame si spezza in modo che entrambi gli elettroni rimangano con uno solo dei due frammenti, il MECCANISMO È ETEROLITICO.



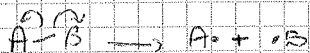
Quindi A e B diventano un carbanione e un catione (Se con la E su atomi di C CARBOANIONE e CARBONIONE).

La rottura del legame avviene nella molecola che chiamiamo SUBSTRATO, marcata da un REAGENTE, spesso un reagente.



MECCANISMO OMOITICO

Quando il ~~meccanismo~~ legame si rompe in modo che ogni frammento possieda un elettrone di legame spinto, si dice che avviene una ~~rottura~~ rottura OMOITICA, e il meccanismo è detto RADICALE.



I Frammenti A e B sono detti RADICALI.

P.S.

Anche se il legame si può rompere solo in modo OMOITICO o ETEROLITICO, si può descrivere un terzo tipo di meccanismo, in cui gli elettroni si muovono ad quello, e non si può dire se sono appaiati oppure no. Non ci sono INTERESSI, non si modifica. → REAZIONI PERICLITICHE -

REAZIONI DI ELIMINAZIONE

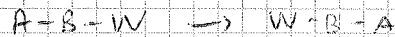
Caratterizzate come il numero delle specie di addizione



Possono avere meccanismo eterolitico o radicalico

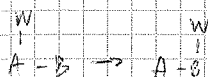
REAZIONI DI RIARRANGIAMENTO

Reazioni in cui un atomo (o gruppo) migra verso un'altra posizione all'interno della stessa molecola

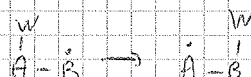


In base al numero di e⁻ trasferiti con il gruppo pendente

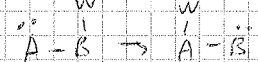
MIGRAZIONE con COPPIA ELETTRONICA (NUCLEOFILA)



MIGRAZIONE RADICALICA (1e⁻)



MIGRAZIONE ELETTRONICA (2e⁻)



MEDOX

Molti di questi (dove il no. di m.c. esterni cambia) convergono con i meccanismi sopra descritti, altre con meccanismi non ancora definiti del tutto.

SPECIE INTERMEDIE IONICHE E RADICALICHE

CARBOCATIONI, CARBANIONI E RADICALI SONO SPECIE IN CUI IL CARBONIO HA UNA VALENZA DIVERSA DA 4.

QUESTE SONO INTERMEDI DI REAZIONE, SOSTANZE INSTABILI E DIFFICILMENTE ISOLABILI.

NEI CARBOCATIONI IL C HA 3 ELETTRONI SOLTANTO (QUINDI CARICO \oplus), PER CUI È STABILIZZATO DAI SOSTITUENTI +I e +M, CHE DIMINUISCONO LA CARENZA ELETTRONICA.

POSSONO ESSERE PRIMARI, SECONDARI E TERZIARI, IN BASE AL FATTO CHE SIAMO LEGATI CON UNO, DUE, O TRE ATOMI DI C.

di STABILITÀ e⁻

TERZIARIO > SECONDARIO > ALLILICO > PRIMARIO > METILICO



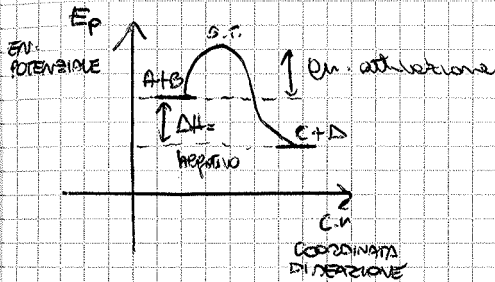
ASPETTI ENERGETICI E CINETICI DELLE REAZIONI

Le reazioni chimiche portano alla rottura dei legami (che necessita un apporto di energia) e alla formazione di nuovi legami (rilascio di energia che viene rilasciata).
Quindi provocano una variazione di energia.

In base a questa variazione reazioni si possono dire

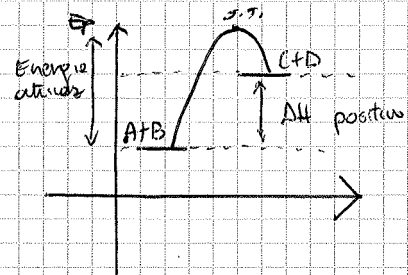
ESOTHERMICHE

quando i prodotti hanno energia inferiore ai reagenti



ENDOTHERMICHE

quando i prodotti hanno più energia che i reagenti



La differenza di Energia Potenziale coincide con la differenza di entalpia.

S.T. indica lo STATO DI TRANSIZIONE, ovvero un punto (praticamente sempre il massimo della funzione e dell'energia) in cui i vecchi legami stanno iniziando a rompersi, i nuovi stanno iniziando a formarsi, ma non sono ancora avvenuti definitivamente entrambi i processi.

L'ENERGIA DI ATTIVAZIONE (differenza tra STATO DI TRANS. e REAGENTI)

Da questa dipende la VELOCITÀ DI REAZIONE, poiché

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{R}] = \text{Aumentus} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \rightarrow \text{EN. ATTIVAZ.}$$

La velocità quindi aumenta al diminuire dell' E_a .

Dato che l'energia di attivazione di C+D è più bassa, questa si formerà più velocemente di E+F, anche se quest'ultima non può tornare indietro.

↓
REAZ. CINETICAMENTE CONTROLLATA.

Invece, se reag.

ESOTERMICA
IRREVERSIBILE,

E+F più stabili C+D

$$E_{att}(E+F) > E_{att}(C+D)$$

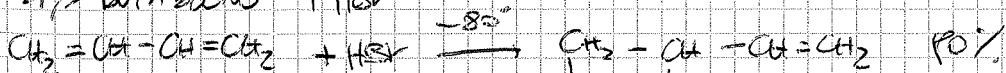
In questo caso il profilo energetico sarebbe uguale a prima, ma essendo la reazione reversibile, dai C+D si potranno formare di nuovo i reag. iniziali A+B, e da questi gli E+F, che è fine reag. saranno quindi in quantità maggiore.

(Anche se E+F si potrebbero riformare A+B, ma è difficile perché)
 $E_{att}(E+F) > E_{att}(C+D)$

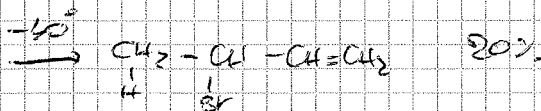
↓
TERMODINAMICAMENTE CONTROLLATA

esempio

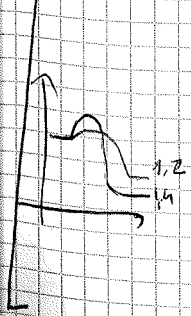
1,3 BUTADIENE + HBr



controllo cinetico ←



1. C. A.P.S.



TERMODINAMICAMENTE STABILE
PRODOTTO ADDIZIONE

controllo termodinamico →

REGIOSELETTIVITÀ

↓
 Conlett.
 Reazioni in cui
 un certo di
 reazione è
 più reattivo di un
 altro,
 con form. preferibile
 di un
 ISOMERO DI POSIZIONE.

(es. ADD. ELETTROFILA)
 ALCHENI ASIMM. ||||
 ↓
 REGOLA DI MARKOVNIKOV

REGIOSPECIFICITÀ

↓
 regioselettività
 COMPLETA,
 ovvero
 con
 formazione di
 un solo
 ISOMERO.

ADDIZIONE AL LEGAME MULTIPLO C-C

Addizione a doppi o triplo legame può avvenire attraverso

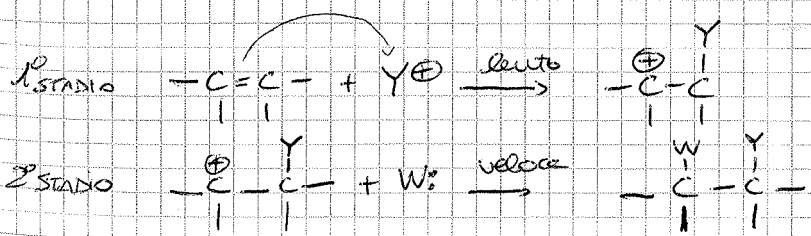
4 tipi di meccanismi: 3 avvengono in due stadi, con
 attacco iniziale da parte di elettrofilo,
 nucleofilo, o radicale, e un segue
 un secondo stadio di ricombinazione
 degli intermedi con una
 specie negativa, positiva, o neutra.

Nel 4° tipo l'attacco agli atomi del
 doppio o triplo legame avviene
 simultaneamente.

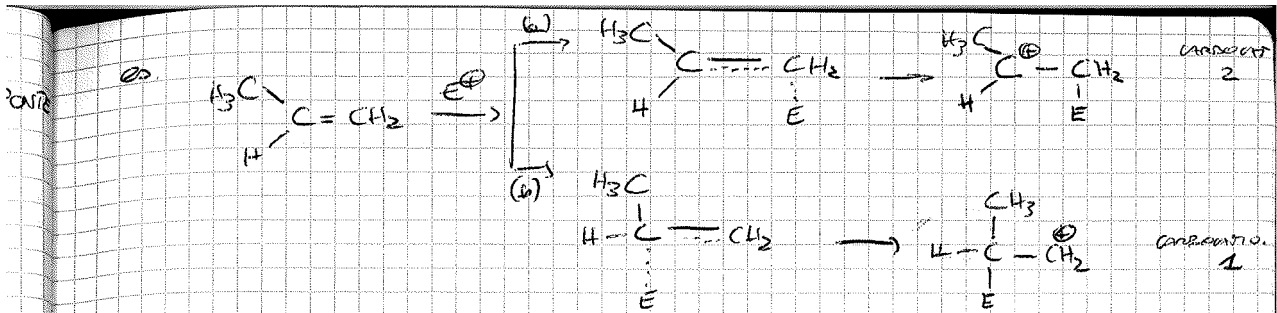
ADDIZIONE ELETTROFILA.

Una specie positive attacca il doppio/triplo legame, trasformando la
 coppia di elettroni π in elettroni σ. L'intermedio è un

CARBODATIONE



NB! Y non è necessariamente una specie ionica, ma può essere l'estremità
 positiva di un dipolo o di un dipolo indotto, la cui parte negativa viene
 allontanata nel 1° stadio.



È più stabile il CARBONCATIONE 2 a causa dell'effetto +I e +H del metile. Quindi la (a) avrà ENERGIA DI ATTIVAZIONE MINORE.

Sulla base di dati sperimentali nel 1869 venne formulata la REGOLA DI MARKOVNIKOV: nella reazione di addizione, il reagente elettrofilo va ad attaccare l'atomo di carbonio più idrogenato (REGIOSELETTIVITÀ).

NB! Vale solo quando

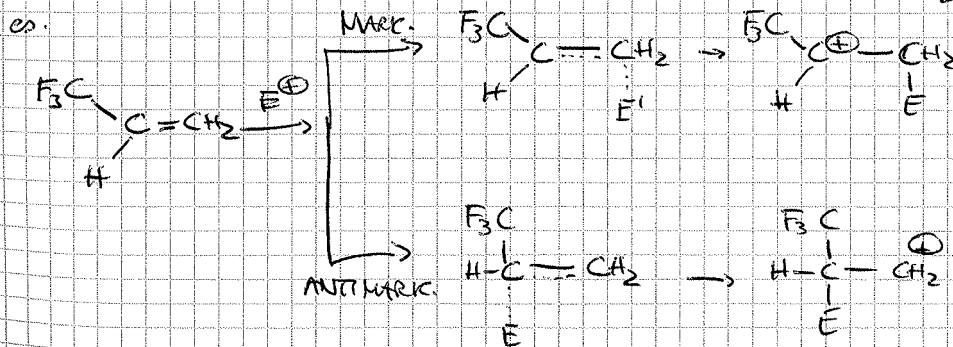
i sostituenti contengono

solo atomi di carbonio e

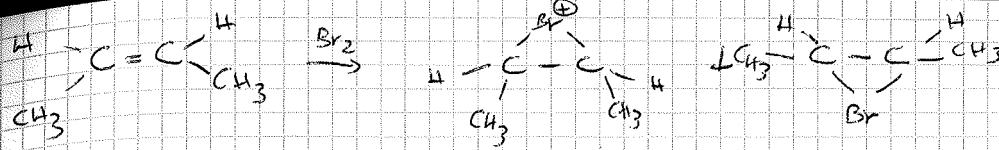
idrogeno, perciò negli altri casi bisogna vedere

quale attacco porta all'intermedio più stabile

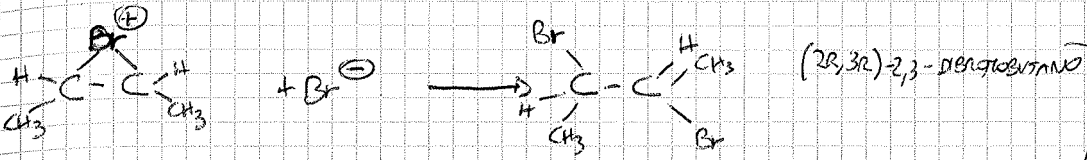
(SECONDO LA REGOLA DELLA RISORSA).



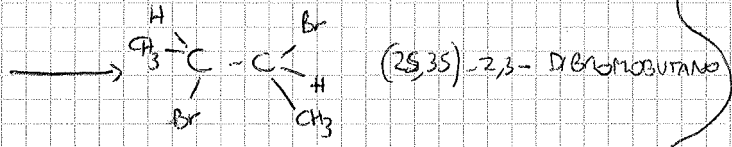
In questo caso CF_3 ha un forte effetto -I, quindi risulta più stabile ~~la~~ il carbocatione formato dall'attacco ANTIMARKOVNIKOV.



FORMAZIONE
IONE BROMONIO A PONTE



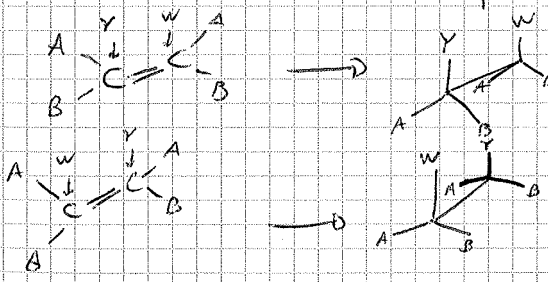
IL
PRODOTTO
È UNA
MISCELA
RACEMICA



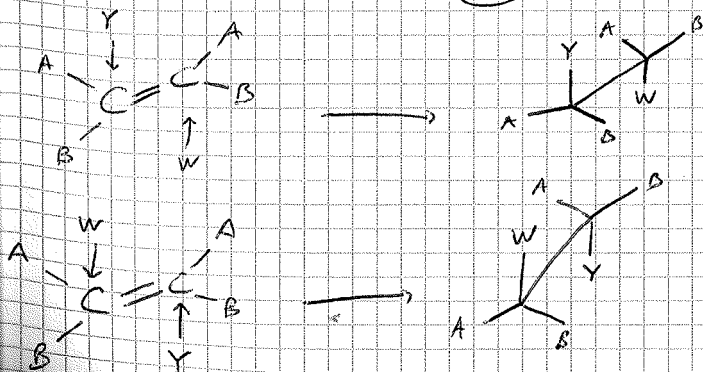
Per determinare quale stereo avvezzo (SIN o ANTI) si fa ricorso a un esperimento: YW si aggiunge a una OLEFINA (in 1-olefin) di forma ABC=CBA -

Consideriamo l'OLEFINA CIS

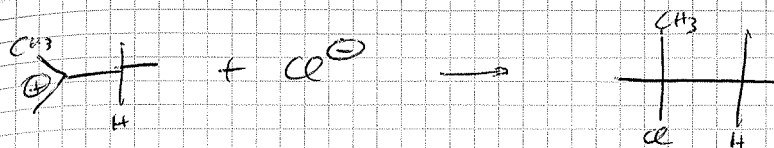
Se l'attacco è SIN si ottengono queste due molecole con carboni chirali, poiché c'è il 50% di possibilità che Y attacchi ognuno dei due carboni.



Se l'ADDIZIONE È ANTI INVECE



Racemico!

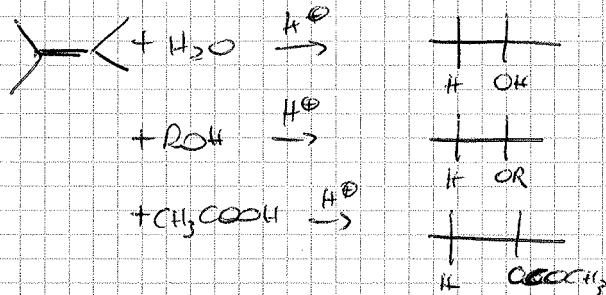


È una reazione REGIOSELETTIVA (ovviamente MARCOVNIKOV)

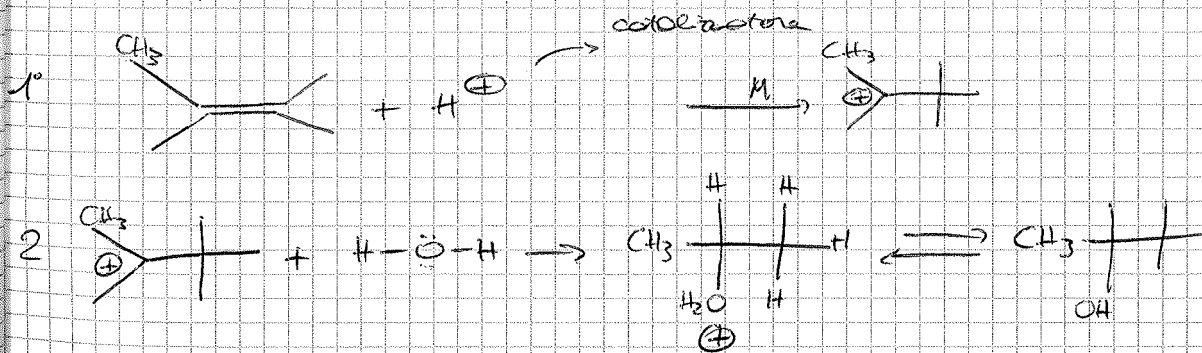
Essendo il carbocatione a catena aperta può avvenire l'isomerizzazione!

REAZIONI CON ACIDI DEBOLI

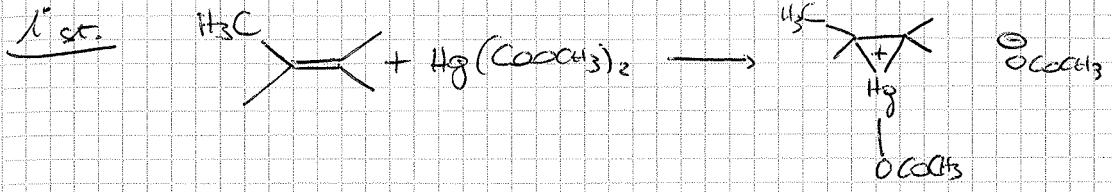
In questo caso la reazione deve essere catalizzata da un acido forte



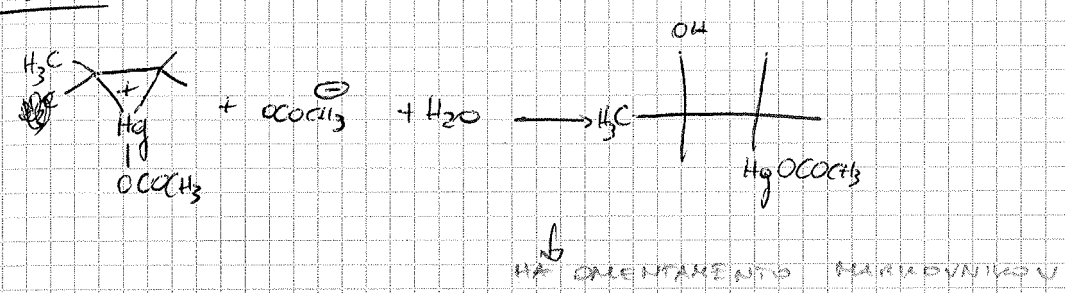
es. con acqua H_2O



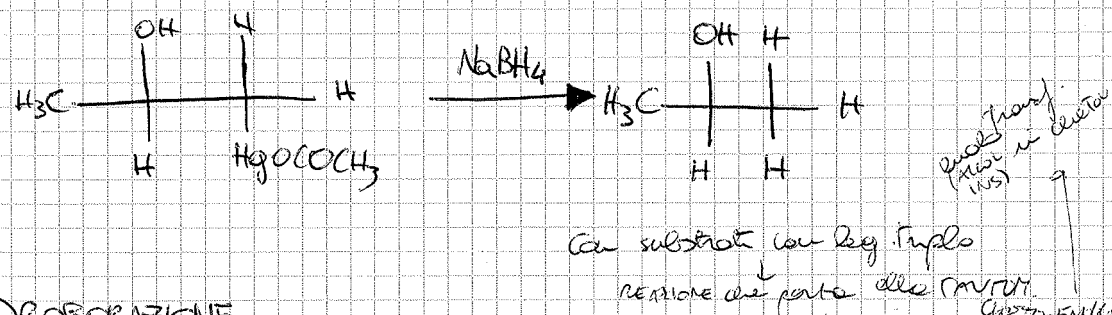
Avviene prima il attacco del
 primo acido
 catalizzatore, poi
 dell'acido
 debole.



2° step

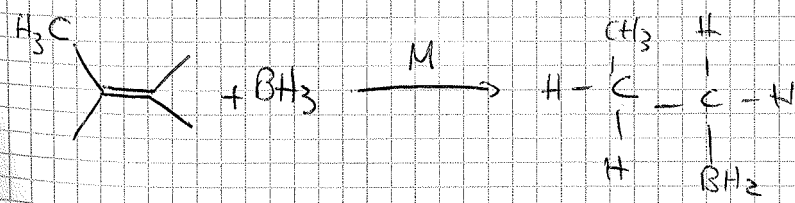


le proprietà succedono solo la differenziale ed ogni del riducente solo con il NaBH₄

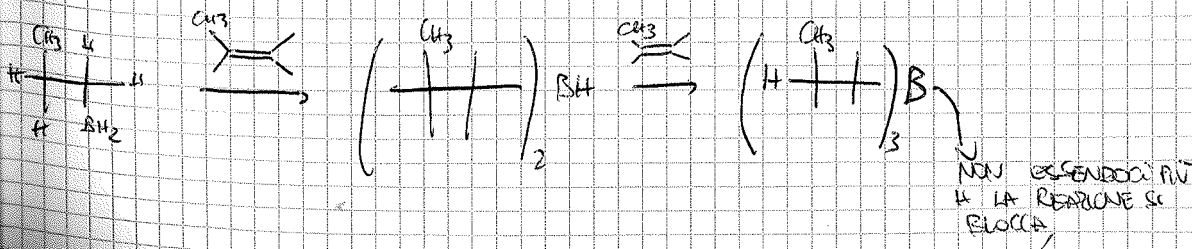


• IDROBORAZIONE

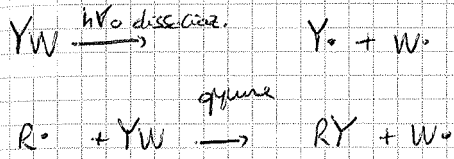
Esempio di addizione con intermedio a due e 4 centri



A fine reazione il B è ancora del trifilo, e il prodotto può volare

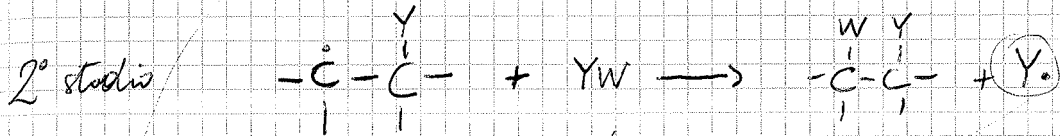
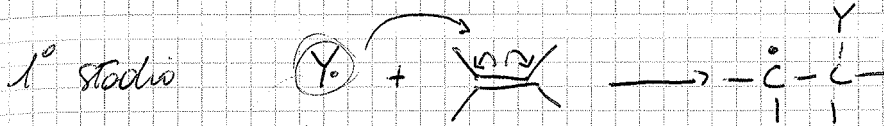


ADDIZIONE RADICALICA



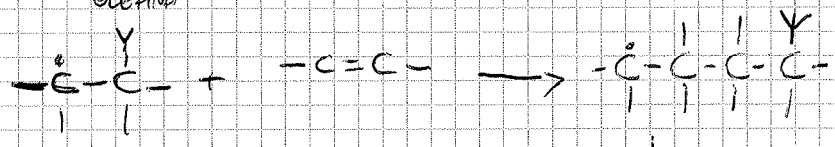
Iniziazione (si forma reag. + mescolam.)

formazione radicali
 in modo PEROSSIDO (o quant. CATALITICHE)
 $R-O-O-R \rightarrow R\cdot + \cdot O-R$
 $RO\cdot + HBr \rightarrow ROH + Br\cdot$



Il radicali che esce sempre

Il quarto secondo stadio è una estrazione
 può anche ottenere un OLEFINA

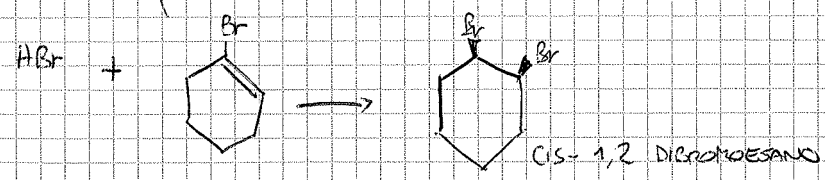


DIMERO (DUE MONOMERI)

può andare avanti fino a formare una catena lunga o corda.

POLIMERI RADICALICI

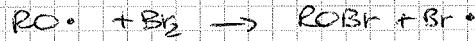
Generalmente questo tipo di reazione non è STEREOSPECIFICA, ma stereoselettiva. infatti ad esempio



si forma solo il cis e non il trans (MECCANSERO ANTI)

• REAZIONI CON ALOGENI

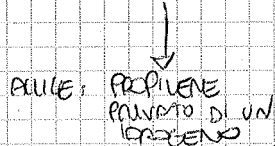
Potrebbe reagire in maniera radicalica anche gli alogeni biatomicari, sempre in presenza di iniziatore.



esempio specifico: ADDIZIONE ELETTR. O RADICALICA AD UN DIBENE CONIUGATO

↓
L'addizione ai dieni coniugati porta alla formazione di due prodotti, 1,2, 1,4.

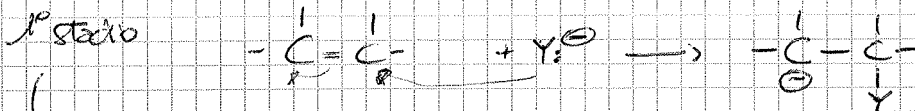
Il intermediario di reazione carbocationico (o radicalico) è di tipo ALLILICO, con carica o elettrone delocalizzabile



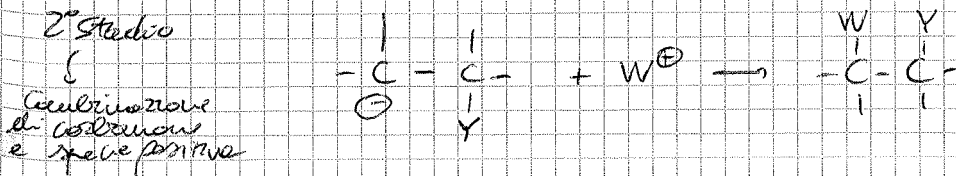
Il bromo si legava per i 2 o 4.

ADDIZIONE NUCLEOFILA

Carattere di reattivi con substrati quali ALDEIDI E CHETONI, che hanno gruppo C=O. Sul C=C è la reazione meno comune.



↓
attacco del nucleofilo al doppio legame, formazione carbanione



↓
combinazione del carbanione e specie positiva

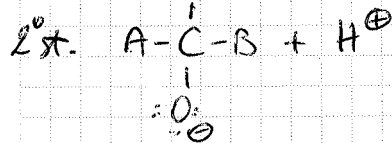
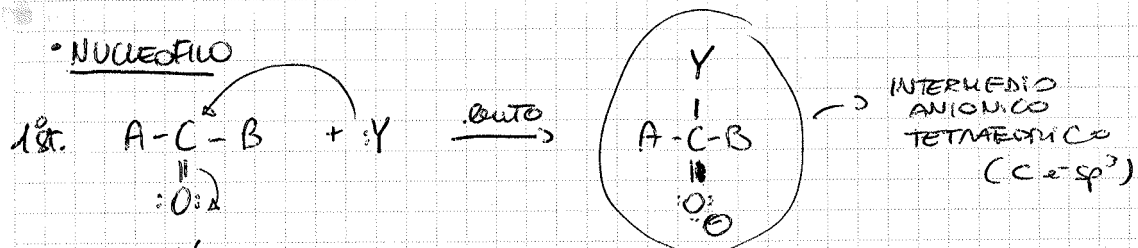
Anche quando il substrato è nella forma $-C=C-Z$, con Z un gruppo elettronettone (CHO, COR, COOR, CONH₂, NO₂, CN, SO₂...)

ADDIZIONE AL CARBONILE

Quando avviene un'addizione al carbonile (C=O, C=N, C=S, C≡N), questo meccanismo è molto semplice, perché il legame è polare, e quindi il C detiene δ^+ e l'eteroatomo δ^- , per cui gli elettrofilici si legano al carbonio e i nucleofili al carbonio.

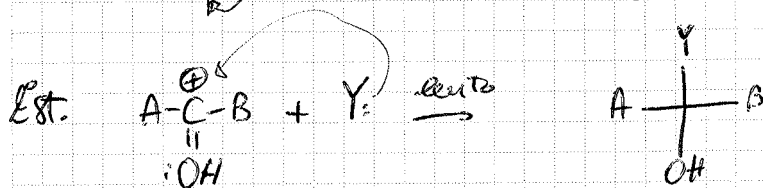
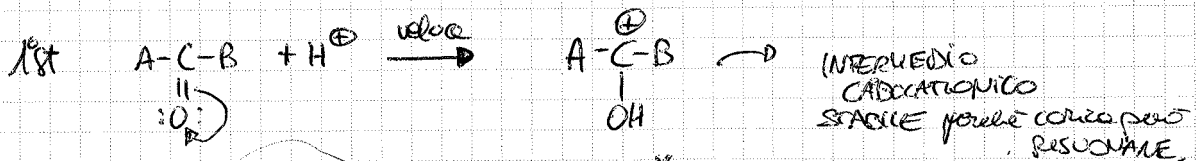
MECANISMO

NUCLEOFILO

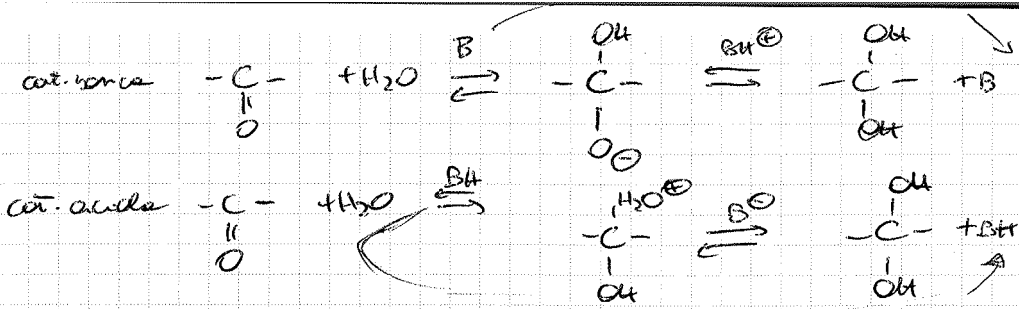


Avviene soprattutto con ALDEIDI e CHETONI come SOSTRATI.

ELETTROFILO

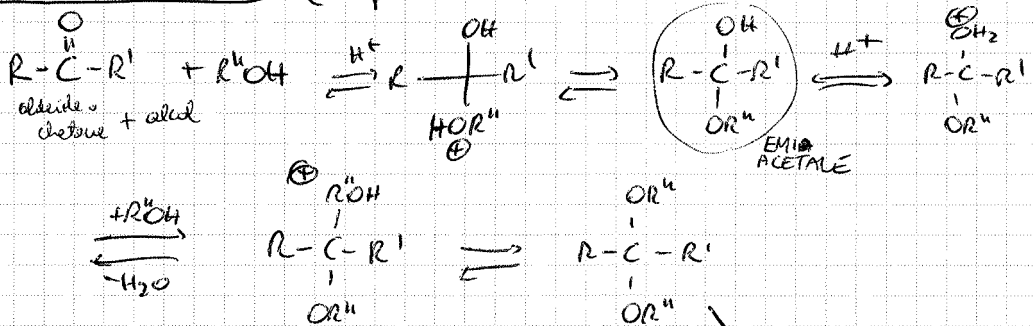


NB! Lo stadio che determina le velocità della reazione è in entrambi i casi il NUCLEOFILO.



I due termini sono composti stabili solo in soluzione acquosa, poiché l'equilibrio si sposta verso il composto carbonilico. Lo spostamento dell'equilibrio verso il composto idrato o verso il comp. carbonile dipende dagli effetti induttivi o campotivi che si presentano o no la loro formazione. (es. FORMALDEIDE esiste in forma IDRATA al 99%, in acqua, ~~però~~ acetaldeide solo al 58% per l'effetto +I del METIL che inibisce la formazione della forma idrata).

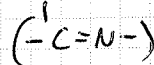
• ADDESIONE DI ALCOLE (reagente che ottiene senza eterogeneità e in classe)



Si ottiene un ACETALE

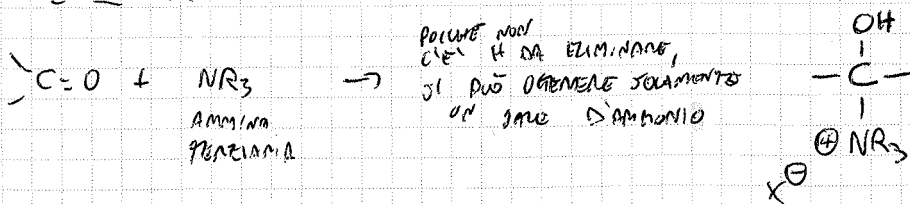
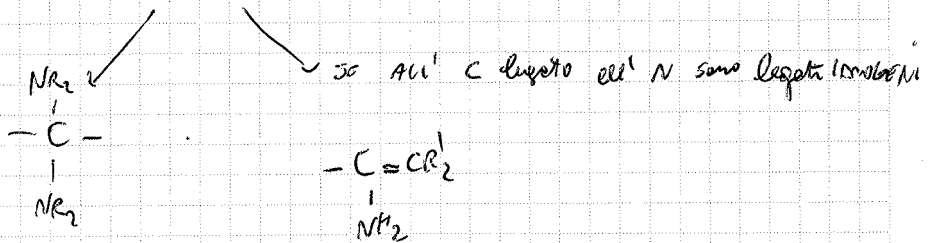
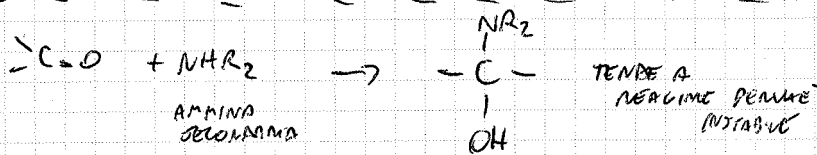
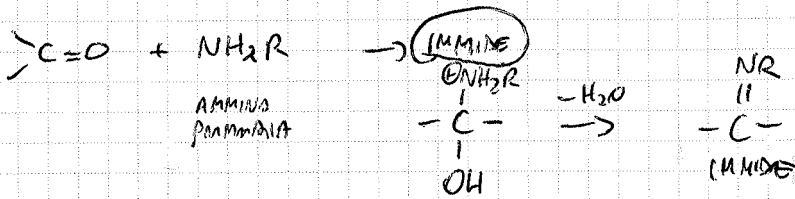
Anche un FENOL può reagire con un carbonile, partendo ad esempio FENOL + FORMALDEIDE \rightarrow RESINE FENOLICHE.

Dopo l'addizione al carbonile, l'IDROSSIMINA è solite ricevere la protonazione dell'ossidrilico, che viene seguita da una disidratazione, portando a un'IMMINE

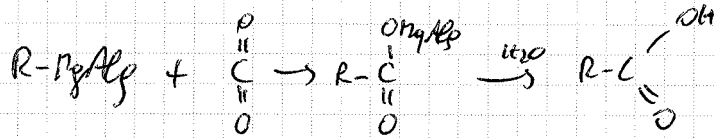


NUCLEOFILI ALL'AZOTO: AMMINE

Se il nucleofilo è un'AMMINA, bisogna capire di che tipo è per sapere il prodotto della reaz.

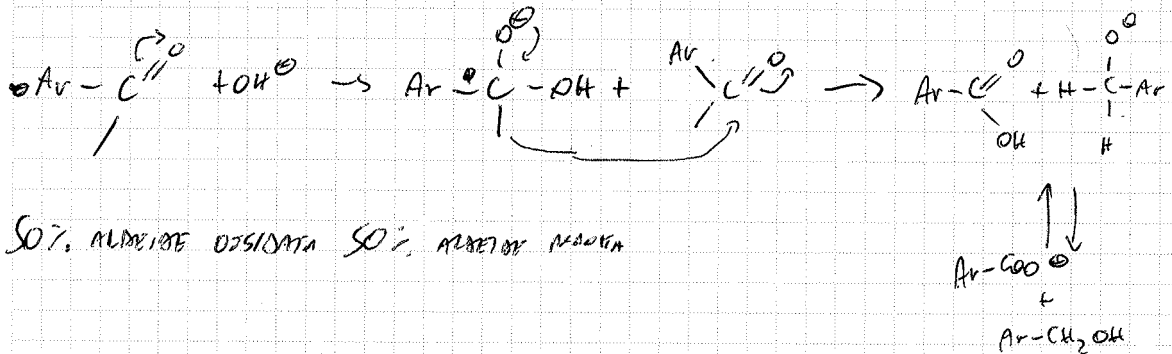


Se il substrato è ANIDRIDE CARBONICA CO_2 , si ottiene
 le reazioni di ACIDI CARBOSSILICI



REAZIONE DI CANNIZZARO

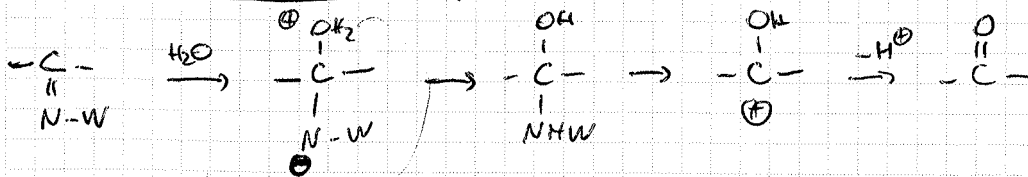
Nucleofilo al carbonio, è un ossidazione caratteristica delle aldeidi che non presentano idrogeno sul carbonio α rispetto al carbonile (es. aldeide aromatica)



SO₂: ALDEIDE OSSIDATA SO₂: ALDEIDE AROMATICA

ADDIZIONE SU LEGAMI MULTIPLI DIVERSI DAL CARBONILE

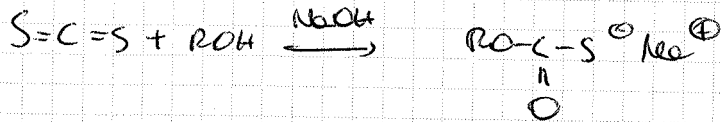
• IDROLISI DEL DOPIO LEGAME C=N



• IDROLISI DEL GRUPPO NITRILE (-C≡N)

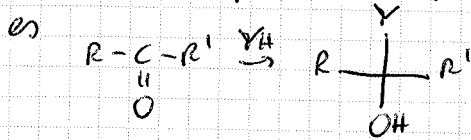
Porta alla formazione di ammidi e acidi carbossilici

Alcoli con CS₂ (dissolvente o catalizzatore)



ASPETTI STEREOCHIMICI

Non è generalmente da considerare la stereochimica dell'addizione, perché non si può dire se l'attacco sia SIN o ANTI.



→ il prodotto ha più carbonio chirale, ma si forma una miscela racemica di entrambi gli enantiomeri (a meno che R e R' siano sul "medesimo" lato).

Questo vale per -C=O, -C=S, -C=N.

Invece si può investigare sul tipo legame del nitrile -C≡N, dal momento che si può ottenere prodotto in forma Z o E.

SOSTITUZIONE ELETTROFILA AROMATICA

Sui sistemi aromatici possono avvenire sostituzioni; soprattutto di tipo elettrofilo, perché il sistema aromatico si elettrone delocalizza e attrae queste specie. Il gruppo presente deve supportare bene le cariche, quindi essere un Acido di Lewis debole (generalmente e⁻ protone).

Il meccanismo è composto da due stadi:

ORIENTAZIONE DELLA SOSTITUZIONE ELETTROFILA AROMATICA

Se il substrato è il BENZENE, non ci sono posizioni preferenziali dell'attacco elettrofilo. Se invece il substrato è sostituito, c'è differenza tra le varie posizioni orto, meta, para, a quello del sostituito.

↳ Dipende da questo l'orientazione

SOSTITUENTI ATTIVANTI (+I, +R)
ovvero
 -I, +R con I (R)
 ORTO-PARA ORIENTANTI

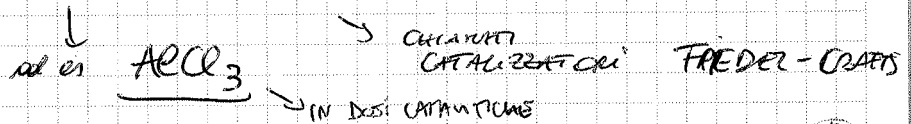
SOSTITUENTI DISATTIVANTI (-I, -R)
ovvero
 META ORIENTANTI

TABELLA

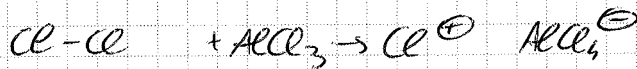
<p>ATTIVANTI FORTE</p> <p>$-NR_2, -NHR, -OH, -O^-$</p>	<p>ORTO-PARA ORIENTANTI</p>	
<p>ATTIVANTI MODERATI</p> <p>$-NHCOCH_3, -NHCO_2, -OCH_3, -C_2H_5$</p>		
<p>ATTIVANTI DEBOLI</p> <p>$-CH_3, -R, -C_2H_5$</p>		
<p>DISATTIVANTI DEBOLI</p> <p>$-Alkyl$</p>		<p>ORTO-PARA ORIENTANTI</p>
<p>DISATTIVANTI MODERATI</p> <p>$-CHO, -CON, -COCH_3, -CO_2R, -CN$</p>		<p>META ORIENTANTI</p>
<p>DISATTIVANTI FORTE</p> <p>$-CF_3, -CCl_3, -NR_3^+, -NO_2$</p>		

• ALOGENAZIONE

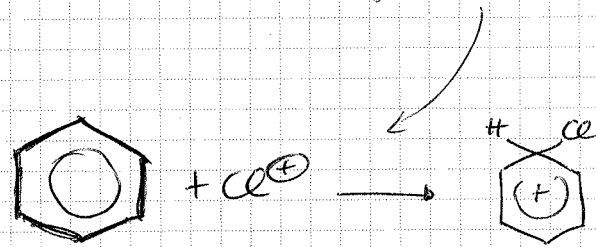
Due modi in cui il benzene può fornire la specie elettrofila (elettrofilo)
 Viene utilizzato un acido di Lewis



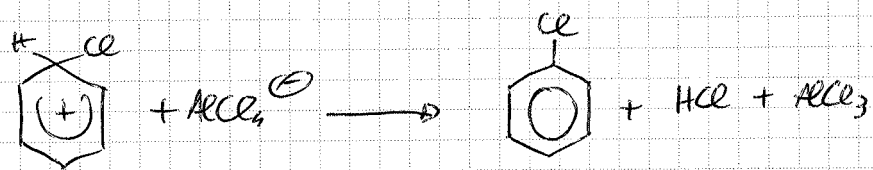
• ALOGENAZIONE del BENZENE



1° st



2° st

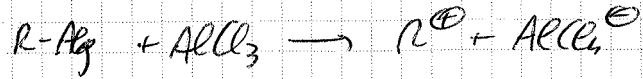


da notare è un processo
 esotermico - AlCl₃ DISATTIVANTE, non si verifica
 la polsostituzione.

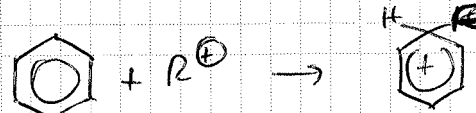
• ALCHILAZIONE di FRIEDEL-CRAFTS

Utilizzare catalizz. →

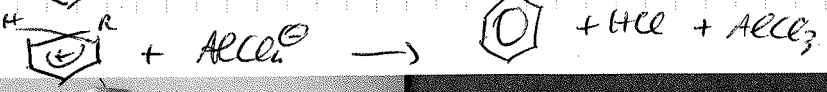
In presenza di ALCENNOALCHILICO



1° st



2° st



SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ALIFATICA



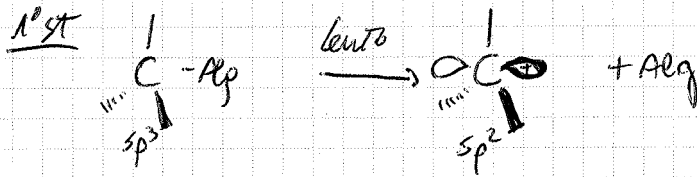
Il meccanismo per questa reazione può essere in due modi:

- MECCANISMO BIMOLECOLARE CONCENTRATO (S_N2)
- MECCANISMO MONOMOLECOLARE IN DUE STADI (S_N1)

Il substrato, come in ogni sostituzione, deve avere un buon gruppo uscente capace di mantenere carica negativa (es. AlOEt).

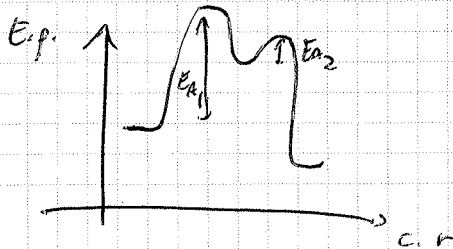
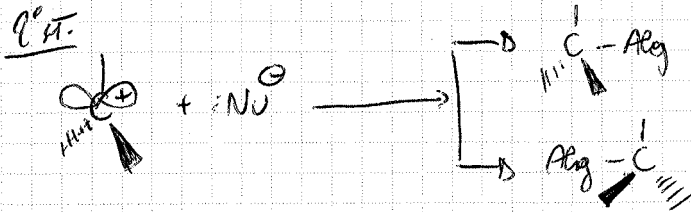
In tutti i tipi di substrati sono
 MOGENTI ALCHILICI (legame C-Alg polare permette attacco nucleofilo carbonio)

MECCANISMO S_N1



CarbONIO parte da sp^3 ($109,5^\circ$) a sp^2 (120°)
 ma in no effetti sterici.

Primo stadio prevede solo la rottura del legame C-Alg



$E_{a1} \gg E_{a2}$

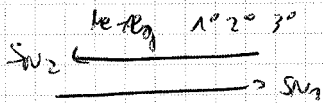
de reazione viene ritardato dal solvente, i migliori sono i polari protici, es H_2O

la velocità generale dipende sia dalle concentrazioni del nucleofilo che dell'alogenuro.

$$v = k [Nu^-] [R-Alg]$$

REAZIONE
SECONDO ORDINE

importanti gli effetti sterici

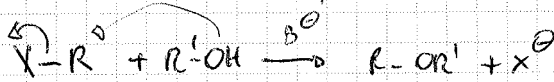


si forma solo il prodotto di INVERSIONE DI CONFIGURAZIONE poiché il nucleofilo entra dalla parte opposta a l'alogenuro esce!

ESEMPI DI REAZIONE

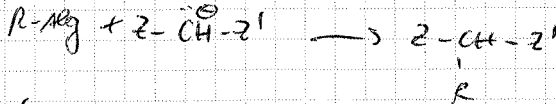
• SINTESI DI WILLIAMSON

↳ reazione usata per sintesi di eteri. il nucleofilo utilizzato è un alcol



• ALCHILAZIONE

la sostituzione nucleofila si può usare per alchilare vari substrati, ad esempio un atomo di carbonio legato a idrogeni che possono essere estratti.



↳ può fare su qualunque substrato in cui Alg ha sostituito da un composto in grado di mantenere la carica negativa uscente

es. SINTESI MALONICA