



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 889

DATA: 12/03/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Giunto

MATERIA: Fondam. di Chimica Organica

Prof. Bongiovanni

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

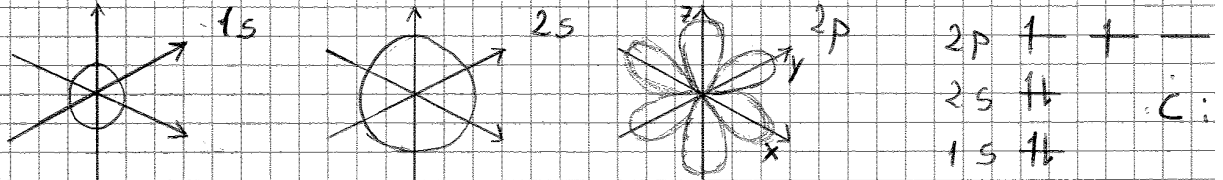
Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica 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.**

30/10/09

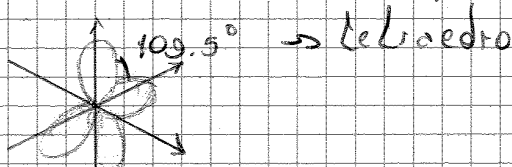
Ibridizzazioni e legami del carbonio

Carbonio (C) \rightarrow $[He] 2s^2 2p^2 \rightarrow$ si lega principalmente a C e i
 \downarrow negli eteroatomi si lega anche a S, O, N, Cl, Si...
 funzione della probabilità della posizione degli elettroni (ψ)



legami covalenti \rightarrow 4 elettroni di valenza di cui 2 spaiati
 \downarrow il bonding con 2s e 2p dovrebbe generare angoli di 90°
 \downarrow in alcuni casi si hanno anche angoli e energie diverse
 teoria dell'ibridizzazione \rightarrow VB (Valence Bond Theory)
 \downarrow orbitali ibridi formati dall'unione di orbitali diversi
 \downarrow $sp^3, sp^2, sp, sp^3d, sp^3d^2$ e legami σ e π

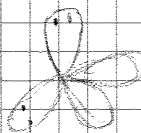
$CH_4 \rightarrow$ ibridizzazione $sp^3 \rightarrow \infty$



C: $[He] 2(sp^3)^4 \rightarrow$ idrocarburi saturi (no doppi legami)

EX.

H_2O



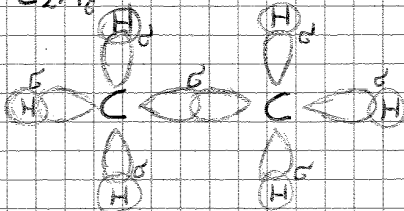
sp^3 ma 2 sono completi

NH_3



sp^3 ma 1 è completo

C_2H_6



6 legami σ $sp^3 + s$

1 legame σ $sp^3 + sp^3$

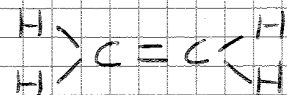
C: $[He] 2(sp^2)^2 2p$ \rightarrow etilene



$sp^2 + sp^2$: σ

$sp^2 + s$: σ

$p + p$: π



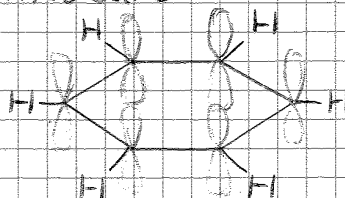
EX.



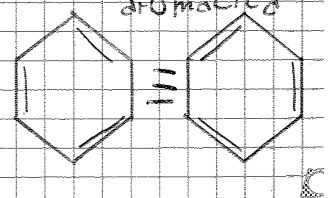
C_5H_8 insaturo

benzene

C_6H_6



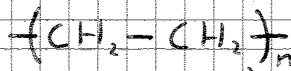
sistemazione aromatica



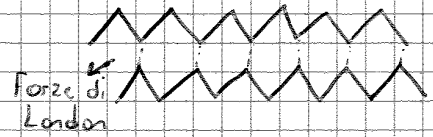
punto di ebollizione → aumenta col peso e con la forza dei legami
 ↓ a parità di peso e legami influisce la forma molecolare
 ↓ maggiore è la superficie di contatto, maggiore il p.e.

EX.

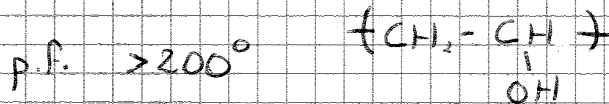
Polietilene (PE)



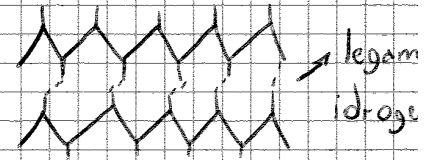
p.f. 110° (se di buona qualità)



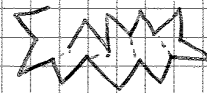
Polivinilalcol (PVA o PVOH)



p.f. >200°



legami secondari intramolecolari



Solventi - solubilità

Solvente → liquido inerte con il punto di ebollizione adeguato
 ↓ sicuro e facilmente removibile al termine della reazione
 ↓ in grado di dissolvere i reagenti e smaltibili

solubilità → grado al quale un composto, soluto, si dissolve
 in un liquido, solvente

↓ l'energia utilizzata per rompere i legami del solvente
 proviene dalla formazione dei nuovi legami

04/10

↓ perché sono più stabili

dissoluzione di sali

↓ l'interazione forte ione-ione viene sostituita da molte
 interazioni più deboli ione-dipolo → solvatazione

una volta "solvati", gli ioni diventano neutri e non
 risentono più dell'attrazione di altri ioni

↓ solo in questo modo l'energia rilasciata dai legami nuovi è
 maggiore di quella necessaria per rompere il legame ione-ione

solventi → non polari → basse costanti dielettriche e non miscibili

Ex. benzene (C₆H₆), Tetracloruro di carbonio (CCl₄) ^{con acqua}

↓ polari → buone costanti dielettriche e miscibili con l'acqua

↓ Ex. acqua, alcoli, acetone

alcoli → formati da una parte idrofila e una idrofoba

diminuisce sensibilmente la solubilità degli alcoli

Ex. il propano ha sol. in met. mentre il butano solo 7.9 g/l in 100 ml di H₂O

⇒ Per allargare la superficie bisogna esercitare una forza
↓ l'acqua tende a occupare la minor superficie per cui scende a gocce

tensioattivi → anche surfattanti o saponi (improprio)

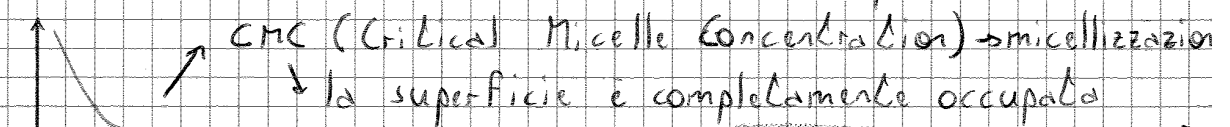
↓ molecole che hanno un'azione sulla tensione superficiale tendenzialmente diminuendola → EX. usati nelle vernici

molecole anfipatiche → molecole organiche con una parte idrofobica → catene idrocarburiche → di solito almeno C₁₂ per essere considerati tensioattivi

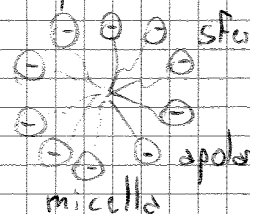
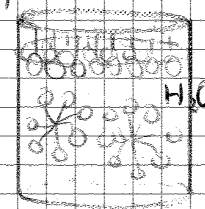
e una idrofila (testa) → neutrale o provvista di carica
↓ se fossero divise (omolisi → formazione di radicali) la testa si scioglierebbe in acqua mentre la coda no



si concentrano sulla superficie con la testa in acqua e la coda fuori → in questo modo la parte idrofobica sta fuori
la nuova tensione è data dai tensioattivi (più bassa)



le micelle inglobano le molecole di "sporcio" dei tessuti



Classificazione dei tensioattivi

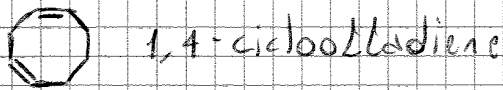
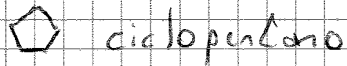
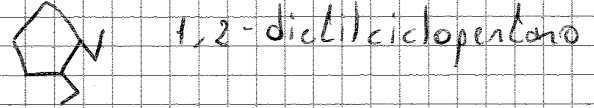
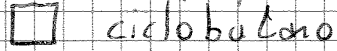
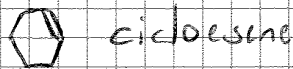
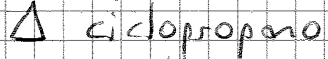
- anionici → la testa è provvista di carica negativa
 - sali degli acidi carbossilici (saponi) → tensioattivo anionico con gruppi carboss.
 - sali sulfurici (SO₃⁻) e solforati (SO₂⁻) → detersivi
 - Fosfati e sali fosfati

- cationici → la testa è provvista di carica positiva
 - sali d'ammonio EX CCCCCCCC[NH3+]

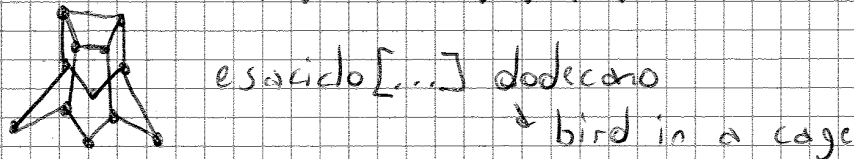
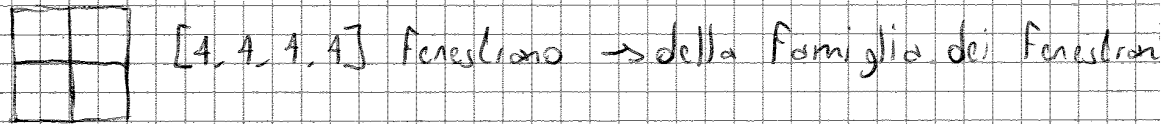
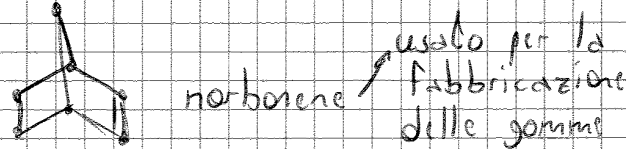
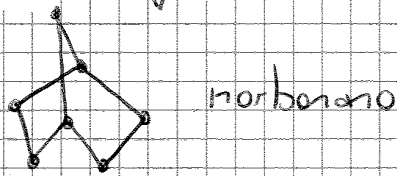
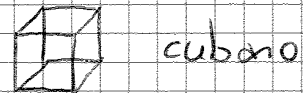
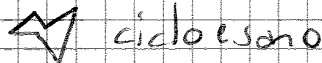
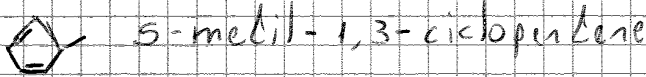
- zwitterionici → testa sia positiva che negativa (anfipatiche)
 - amminoacidi

- non ionici → testa sprovvista di carica
 - più benigni per l'ambiente
 - catene polieteree EX. CCCCCCCCCOCCOCCOCCOCCO

alliciclici → il più piccolo è il ciclopropano

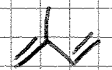


EX. di dicitlici

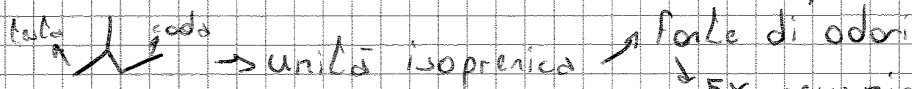


11/10

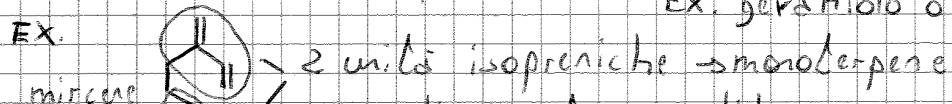
cicloalcani → tensione d'anello → ottimo overlap degli orbitali atomici ma gli angoli imposti dalla geometria sono diversi da sp^3
 strain destabilizza la molecola
 maggiore reattività, maggiore calore di combustione
 quindi minore è il numero di C maggiore è lo stress
 perché gli angoli sono molto diversi da quelli geometrici
 EX. ciclopropano da 60° a 109°

Isoprene →  2-metil-1,3-butadiene

gomma naturale → formata da catene polimeriche

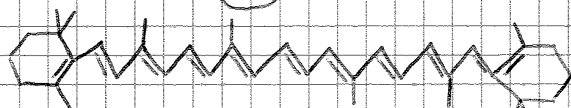


EX. geraniolo o limonene



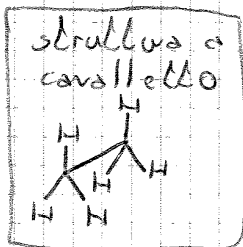
più di 2 unità → politerpene

EX. β -carotene

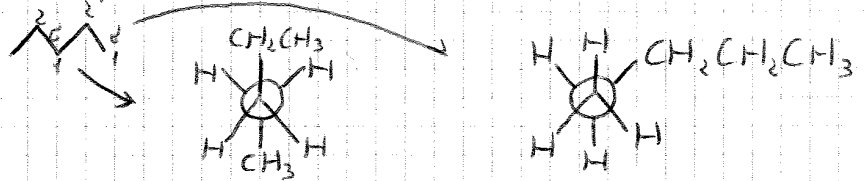


Isomeri → isomeria piana → isomeri di struttura o metameri
 composti paraffinici → tendono a non reagire
 isomeri costituzionali → composti diversi con la stessa formula
 molecolare ma con gruppi funzionali diversi
 EX. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ e 2-butene e 3-butene
 stereoisomeria → stessa formula e stessa connettività ^{di posizioni} ma con
 un diverso orientamento degli atomi nello spazio

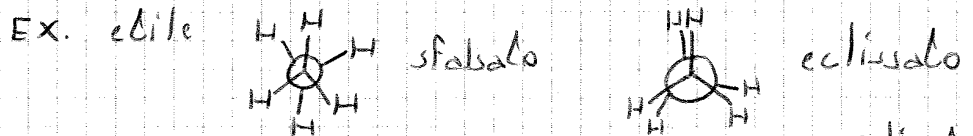
3 tipi → ottica
 geometrica → isomeria temporanea
 conformazionale → stessa molecola ma posizioni
 momentanee diverse
 proiezione di Newman → proiezione della vista frontale di un atomo



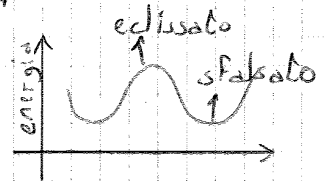
C_3H_{12} → può essere fatto di diversi legami



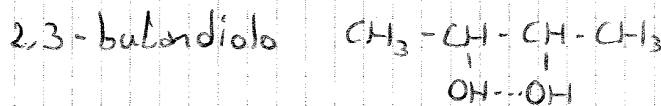
legami sfalsati o edissati → ottenuti dalla rotazione dell'asse
 di legami



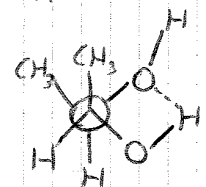
angoli diversi → da 60° a 120°
 diverse energie → sfalsato è circa
 126 KJ in meno di
 energia → quindi più stabile

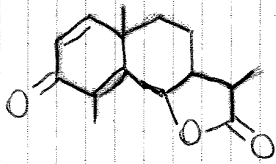


conformeri → punti di massimo e minimo nel diagramma d'energia
 l'energia potenziale è più bassa quando i gruppi grossi
 sono più lontani fra loro → più stabile



legame secondario intramolecolare





santonina → anti-elmintico (vermi)

3 unità isopreniche

bisogna stare attenti a non considerare C in comuni

scala di reattività

↓ data dalla tensione ad anello



1



2



3

ciclobutano (□) ha una tensione d'anello minore del ciclobutene (◻) perché gli orbitali ibridizzati sp³ hanno un angolo (109.5°) più vicino a quello geometrico del quadrato (90°) rispetto agli sp³ (120°)

15/10

letteratura chimica → risorse primarie → riviste

↓ brevetto

pubblicazione → abstract → riassunto iniziale

↓ informazioni sull'articolo → keywords

↓ date di ricevimento, accettazione, pubblicazione

↓ referenze → [#] nome cognome, titolo, rivista, anno pubblicazione

peer-reviewing → articolo revisionato anonimamente da esperti danno poi un voto all'articolo

possono fare richieste sull'articolo per migliorarlo

↓ Ex. possono chiedere di aggiungere dei dati

↓ refereed articles → articoli revisionati

brevetto → invenzione italiana (da Venezia)

↓ diritto concesso da uno stato o da un'organizzazione sovranazionale di escludere chiunque altro dal replicare o vendere ciò che hai fatto

2 limiti → temporale → ha una scadenza (di solito 20 anni)

↓ geografico → valido solo nell'area di controllo di chi l'ha emesso

↓ ci sono accordi fra nazioni

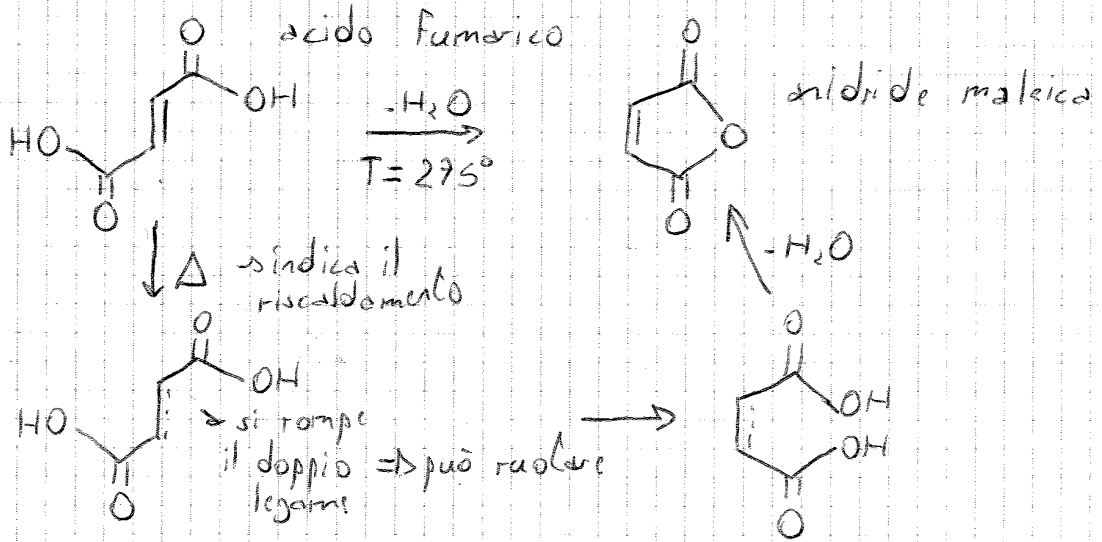
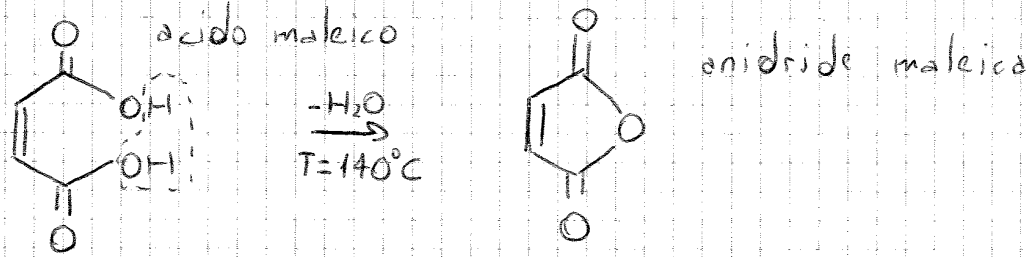
↓ EPC → European Patent Convention

↓ PCT → Patent Cooperation Treaty

Claim → rivendicazioni finali

↓ raccolti in banche dati

Terminologia tedesca → cis: Z Trans: E



In una molecola ci sono gruppi di priorità diverse

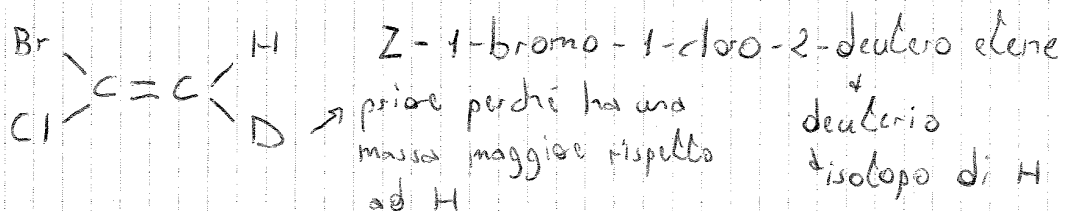
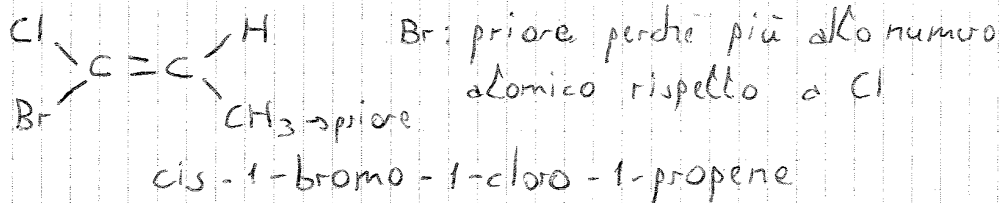
cis → gruppi con la priorità più alta sono sullo stesso semipiano

trans → gruppi a più alta priorità sono su semipiani diversi

criteri per determinare la priorità più alta: → criteri CIP

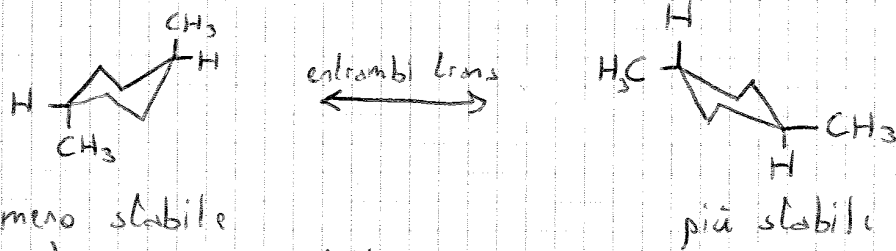
- 1- numero atomico maggiore
- 2- massa maggiore
- 3- se la priorità non può essere assegnata basandosi sul primo atomo legato, si deve procedere seguendo la catena
- 4- di fronte a legami multipli bisogna riscriverli sotto forma di legami semplici replicando il gruppo attaccato al legame multiplo

EX.





trans 1,1-dimetilcicloesano:

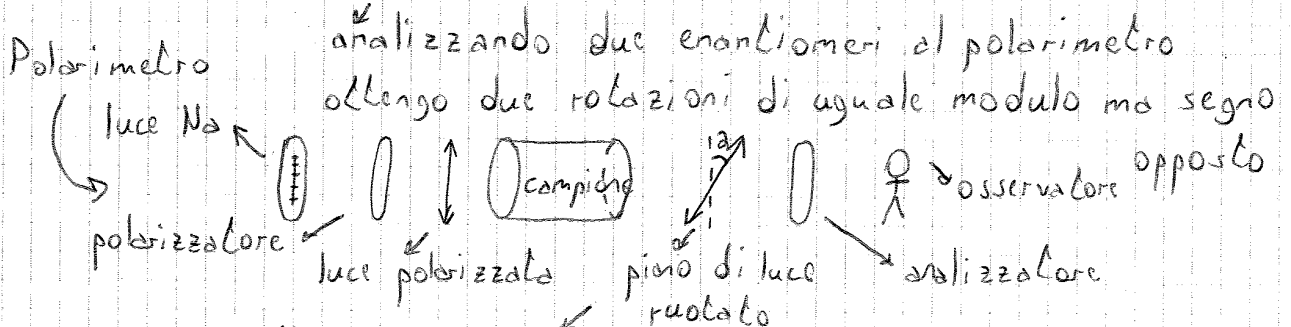


perché i metili sono più vicini

invece per il cis le due conformazioni sono ugualmente stabili

22/10

Isomeria ottica \rightarrow enantiomeri



ogni enantiomero ruota la luce di un angolo α (+ o -)

rotazione specifica $[\alpha]_D^t$ \rightarrow diversa per ogni lunghezza d'onda

D : lampada a vapori di sodio Na
 t : temperatura ($^{\circ}C$)
 c : concentrazione (g/mL)
 l : lunghezza della cella (dm)

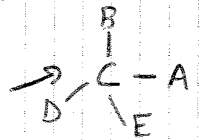
$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{cl}$$

attività ottica \rightarrow destrogiro (+) \rightarrow ruota il piano di luce polarizzata a destra

\rightarrow levogiro (-) \rightarrow ruota il piano di luce polarizzata a sinistra

molecole chirali \rightarrow molecole prive di simmetria \rightarrow come le mani

\rightarrow l'immagine allo specchio non potrà mai essere sovrapposta punto a punto \rightarrow Ex. carbonio chirale



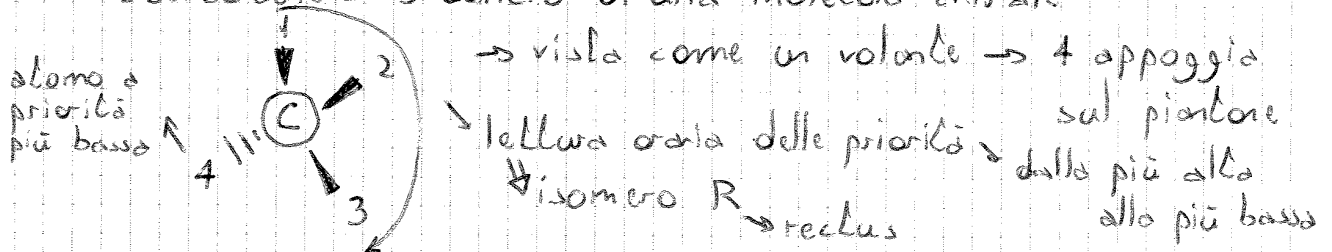
enantiomeri \rightarrow antipodi ottici

\rightarrow proprietà fisiche sono identiche

\rightarrow proprietà chimiche cambiano solo reagendo con altri enantiomeri

\rightarrow determinati solo sperimentalmente

stereocentro \rightarrow centro di una molecola chirale



stereocentri oltre a C (sp³)

↓ qualsiasi atomo che forma legami tetraedrici può esserlo

↓ anche una coppia di elettroni non legati (sostituyente fantasma) può essere considerato per gli stereocentri

↓ Ex. H3C-N(H)(H)CH2CH3 → continua isomerizzazione

↓ effetto a ombrello → tipico delle piccole ammine

↓ le ammine grosse hanno tipicamente un sostituyente fantasma

↓ non atomi → Ex. alleni Cl-C=C=C-CH3

↓ gruppi di atomi di cui nessuno è uno stereocentro

↓ spirali → bastano 2 cicli

↓ molecole a spirale

↓ destrorsi o sinistrorsi

25/10

composti derivati → eteroatomi → alogeni, N, O, S, P

↓ si seguono le stesse regole per la nomenclatura

↓ 2 tipi di nomenclatura → sostitutiva

↓ radical-funzione Ex. clorometano

↓ seguono le stesse priorità per determinare il gruppo funzionale

↓ 1. radicali 2. anioni 3. cationi...

Ex. CC(O)C(=O)O Acido 6-idrossiesanoico

È un acido e non un alcol perché l'acido ha priorità maggiore

Gruppi funzionali:

1- Acidi carbossilici → acido -oico

↓ R, Ar - COOH

↓ sali: R-COO⁻ M⁺ → metalli

H-COOH acido formico (metanoico)

CH₃-COOH acido acetico (etanoico)




CH₃-CH₂-COOH acido propionico (propanoico)

CH₃-(CH₂)₂-COOH acido butirrico (butanoico) → CCCC(=O)O

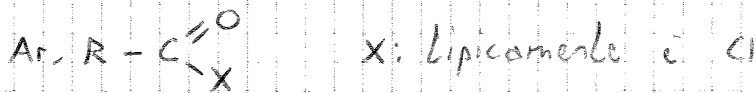
c1ccccc1C(=O)O IUPAC: acido benzencarbossilico

acido benzoico

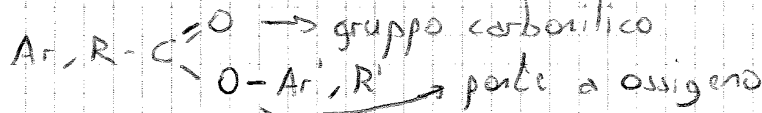
3- eteri → eliminazione di un alcol e formazione di un ponte ossigeno
 $R-O-R$ $Ar-O-R$ $Ar-O-Ar$
 $Et-O-Et$ etossietano
 ↓ ossi ↓ non usare dietil etere (radical-funzione)

4- epossidi  → eteri chiusi ad anello ossi, epossietano
 ↓ epossido → più comunemente etilenossido
 → epossipropano  → 2,3-epossibutano

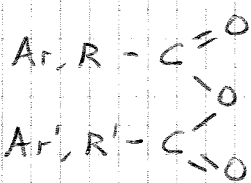
5- alogenuri acilici → derivati dai carbossilici



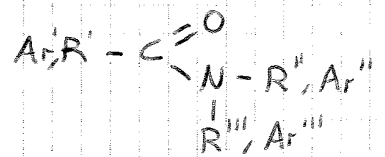
6- esteri → derivati dagli acidi carbossilici → ~~tralo~~



7- anidridi

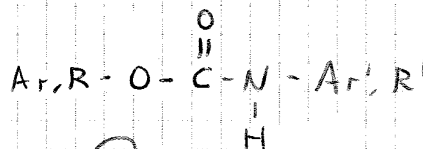


8- amidi o ammidi



9- esteri (lattori) e ammidi (lattami) ciclici

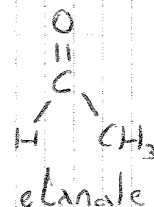
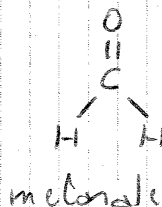
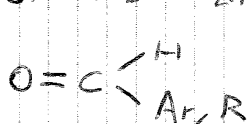
10- gruppo uretano



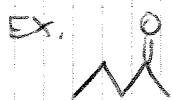
11- gruppo carbonile



12- aldeidi → -ale



13- chetoni → -one

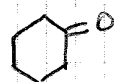


2-pentanone

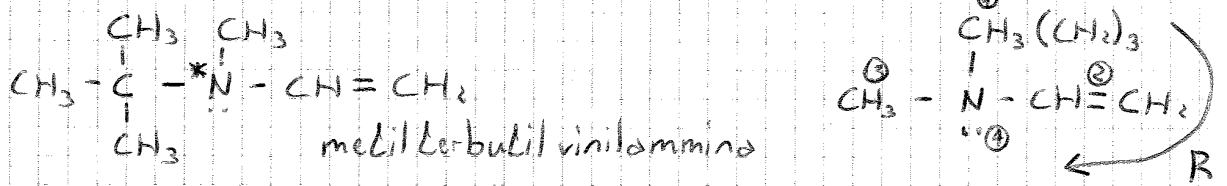
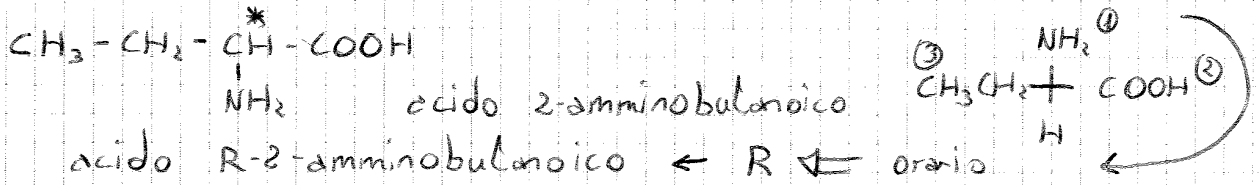
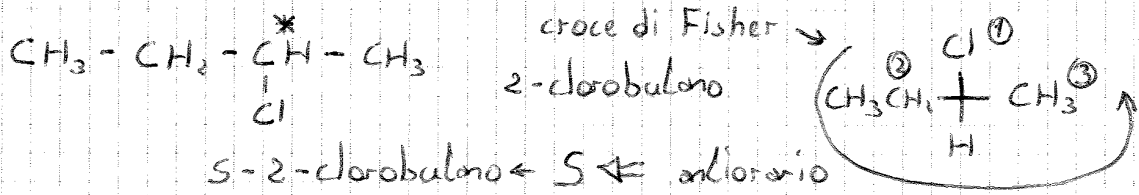
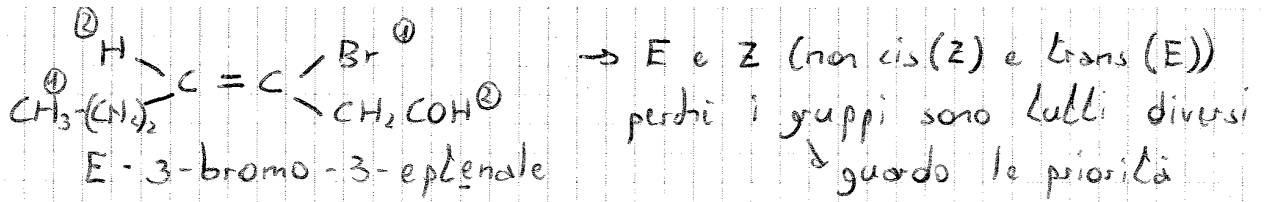



propanone (acetone)

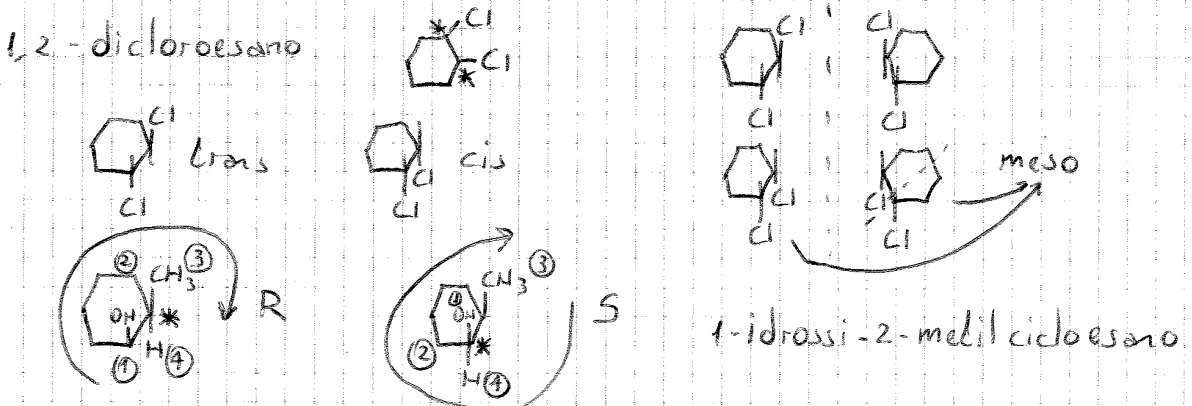
si conta tutta la catena, non ogni singolo R



cicloesanoone



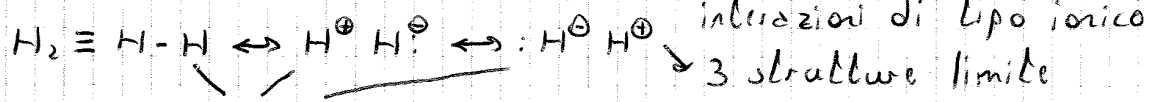
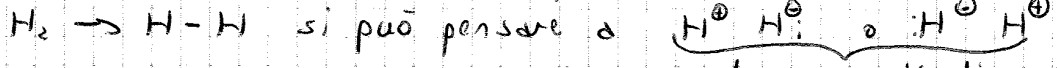
1,1-dicloroesano  → no isomeria ottica → solo conformazionale



04/11

Teoria della delocalizzazione o dissonanza

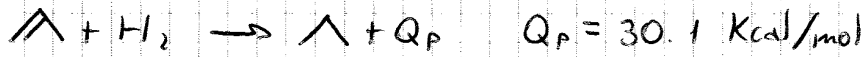
↳ volta a spiegare l'organizzazione dei legami all'interno di una molecola
 ↳ attraverso la meccanica quantistica → equazione di Schrödinger



3 facce della stessa molecola → si alternano
 ↳ le frecce indicano che le strutture coesistono
 ↳ hanno probabilità diverse di esistere

la struttura reale è un ibrido di tutte le possibili strutture limite

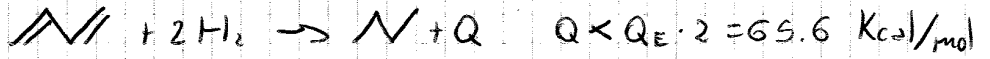
↳ se le mettiamo in una scala di energia otteniamo



Q_E è più alta perché etilene è meno stabile (a più alta energia)
 sono diverse perché i legami π che hanno reagito non sono uguali

la differenza corrisponde alla differenza di E_R

1,3 butadiene

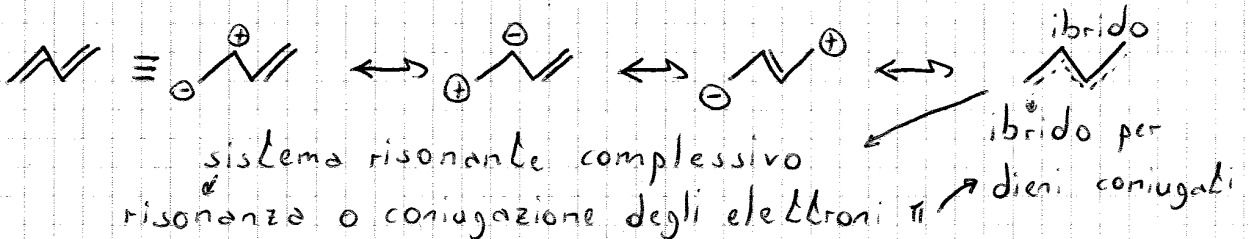


1,7 ottadiene

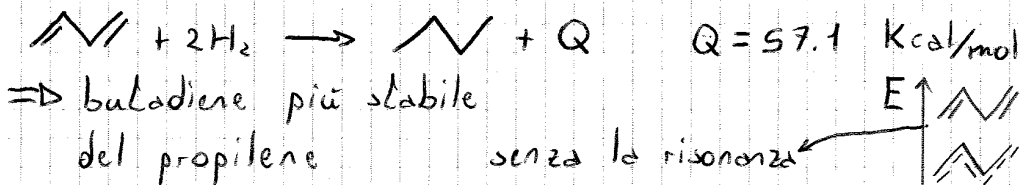


nel butadiene $Q < 2Q_E$ perché si ha il fenomeno di risonanza
 nell'ottadiene invece $Q = 2Q_E$ perché i doppi legami sono molto distanti e quindi non interagiscono

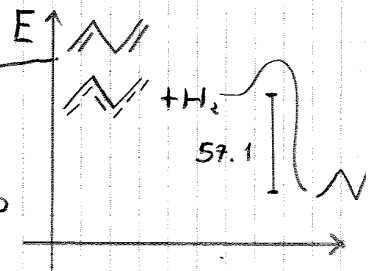
05/17



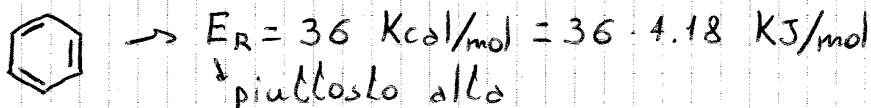
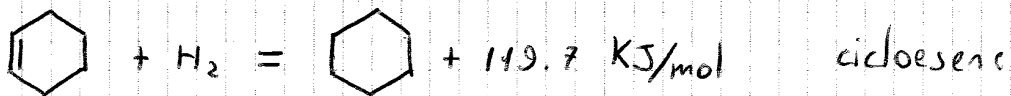
più corto di un legame singolo C-C
 più lungo di un doppio legame C=C



senza la risonanza il butadiene sarebbe a un livello energetico più alto



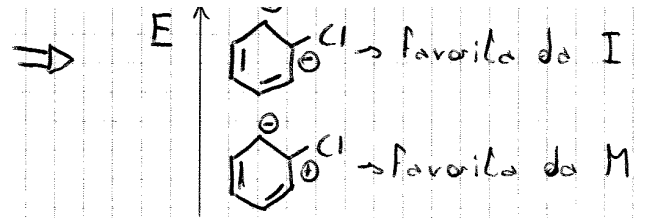
diene isolato
 non posso applicare l'ibridizzazione
 non c'è coniugazione dei legami π



si parla di aromaticità e di delocalizzazione completa degli elettroni sul sistema aromatico

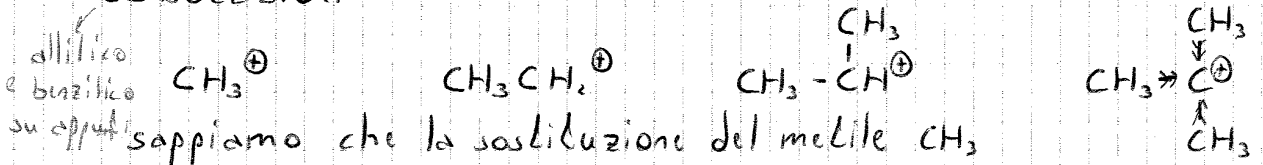


Per questo sostituente $M > I \Rightarrow$
 l'effetto di M è maggiore



EX.

carbocationi



sappiamo che la sostituzione del metile CH_3

comporta:

+I \rightarrow respinge gli elettroni

+M(s) \rightarrow cede doppietti elettronici

\Rightarrow +instabile

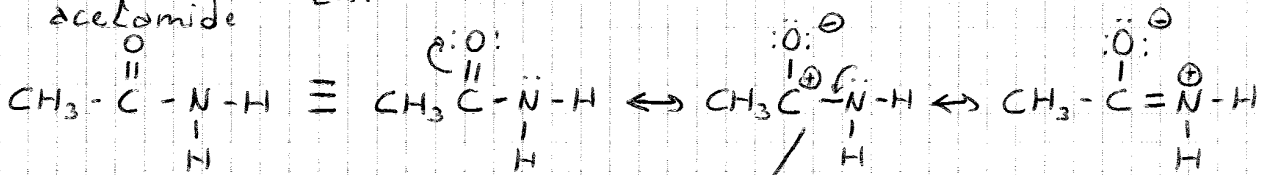
+stabile

perché per l'effetto +I i metili cedono carica negativa sul C^+

08/11

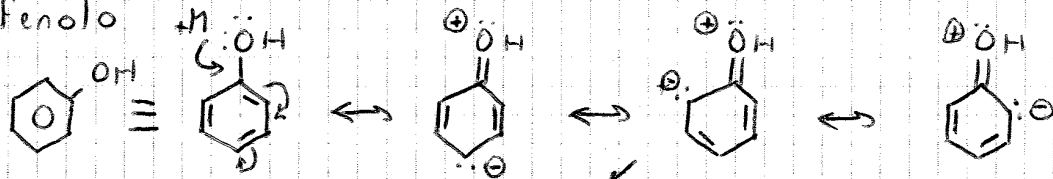
acetamide

EX.



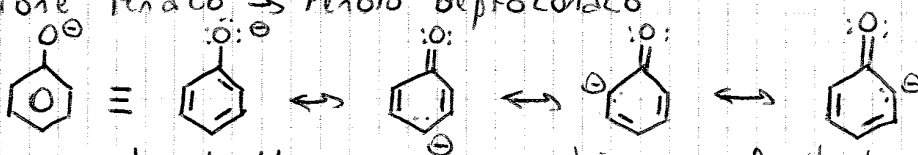
questa carica sul C spiega la reattività della molecola in certi casi

fenolo



il doppietto non è mai in posizione meta a causa dei doppi legami
 \rightarrow il C avrebbe 5 legami

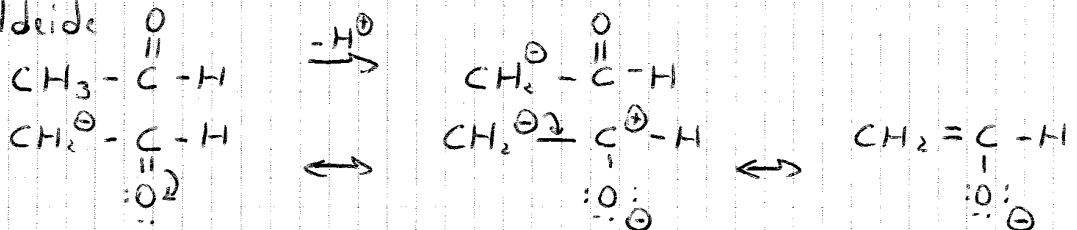
ione fenato \rightarrow fenolo deprotonato



queste strutture spiegano perché è più facile la dissociazione del fenolo ($-H^+$) che di altri alcoli \rightarrow è più acido

\rightarrow risonanza con molte strutture stabili \rightarrow maggiore E_R

acetaldeide



\Rightarrow grazie all'effetto -I dell'ossigeno esistono strutture limite dove il legame doppio si trova in altre posizioni
 \rightarrow tante strutture stabili \Rightarrow ibrido più stabile

2- elettronegatività \rightarrow equilibrio preso in considerazione: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{H}^+$
 base coniugata più forte: CH_3^-
 perché l'acido è più debole

$\text{pK}_a = 51$	CH_4	NH_3	H_2O	HF
		38	16	3.5
		acidità \rightarrow		
basi coniugate:	CH_3^-	NH_2^-	OH^-	F^-
		basicità \leftarrow		

Ex. la carica negativa sta meglio su F che su CH_3

acido carbossilico	ammide	chetone
R-COOH	R-CONH_2	R-COCH_3
	acidità \leftarrow	

elettronegatività: $\text{O} > \text{N} > \text{C}$

equilibrio fra aminoacidi

$$\text{H}_2\text{N-R-COOH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+-\text{R-COO}^-$$

3- effetti elettronici

- $\text{pK}_a = 40$ $\text{CH}_4 + \text{B} \rightleftharpoons \text{BH} + \text{CH}_3^-$ ①
- $\text{pK}_a = 42$ $\text{CH}_3-\text{CH}_3 + \text{B} \rightleftharpoons \text{BH} + \text{CH}_3-\text{CH}_2^-$ ②
- $\text{pK}_a = 42$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{B} \rightleftharpoons \text{BH} + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$ ③
- $\text{pK}_a = 44$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{B} \rightleftharpoons \text{BH} + (\text{CH}_3)_2\text{CH}^-$ anione isopropile ④

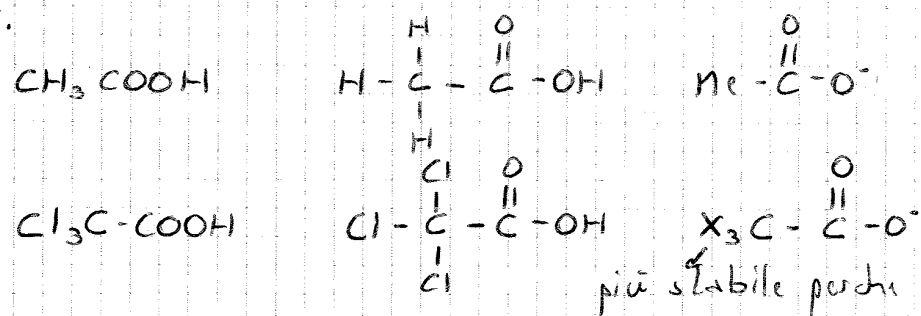
① < ② < ③

CH_3^- è più stabile (quindi CH_4 più acido) per l'effetto +I, per cui il gruppo metile respinge la carica negativa

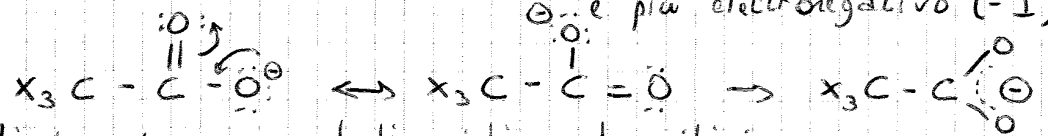
③ < ④ \rightarrow è più facile togliere un H dal C finale

② e ③ hanno più di un gruppo metile per cui la carica è respinta maggiormente \downarrow meno acidi

EX.



più stabile perché X (alogeno) è più elettronegativo (-I)

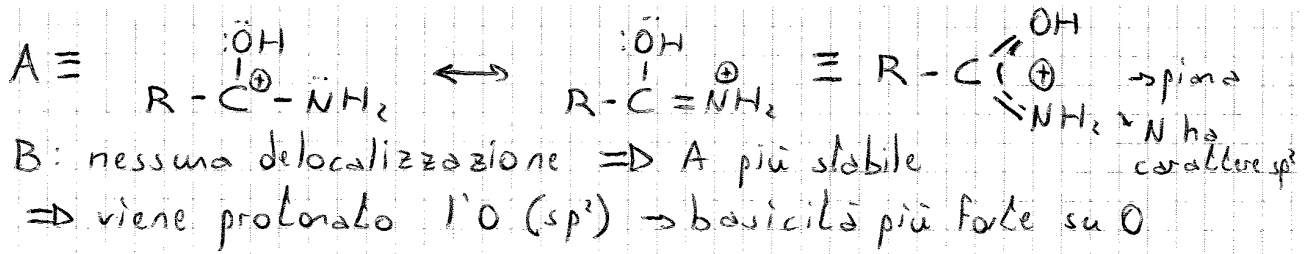


tipica risonanza degli acidi carbossilici

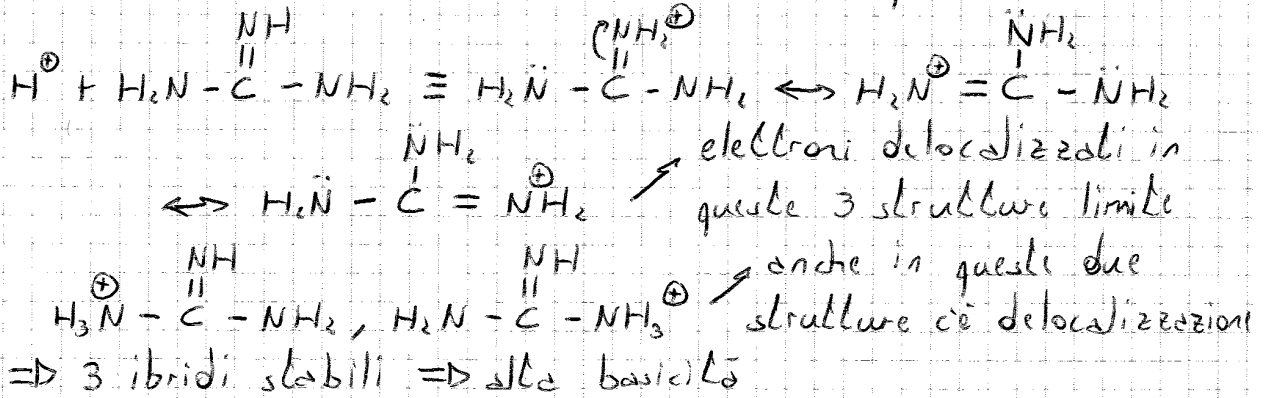
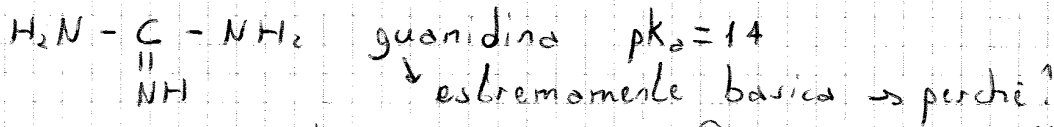
$\text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$ è ancora più stabile perché F è più elettronegativo di Cl

$\text{Et}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$ è ancora meno stabile di Me perché Et respinge la carica maggiormente (+I)

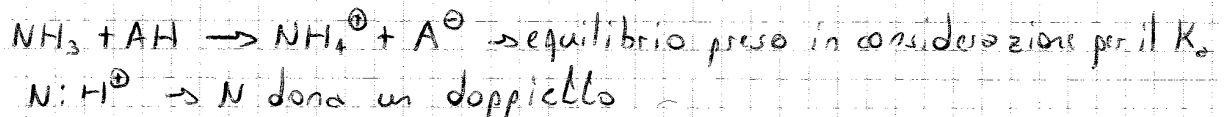
$\text{H}-\text{COO}^-$ (acido formico) è invece più stabile di $\text{Me}-\text{COO}^-$ perché privo del gruppo metile che respinge la carica



basicità \rightarrow tendenza a coordinarsi con un protone

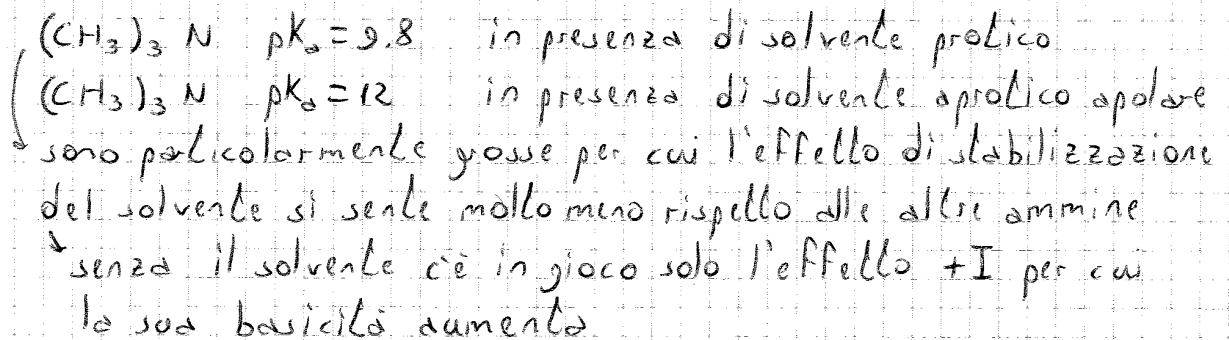


ammine	radical-funzione	pK_a
ammoniaca	NH_3	9.3
metanamina	CH_3NH_2	10.6
N-metil-metanamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	10.8
N,N-dimetil-metanamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	9.8



\downarrow più la carica di N è repulsa, più il catione è stabile
 le ammine sono più basiche dell'ammoniaca perché i gruppi metili respingono la carica negativa

ammina terziaria:



quindi sappiamo che se viene assorbita una radiazione di 135 nm il componente ha legami π e può essere etene
 $\lambda_{max} < 200$ nm sono difficili da osservare perché l'aria stessa le assorbe a causa dei legami π delle molecole in essa disperse
 etilene $\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{max} = 165$ nm \rightarrow lunghezza d'onda maggiore
 \downarrow meno energetica

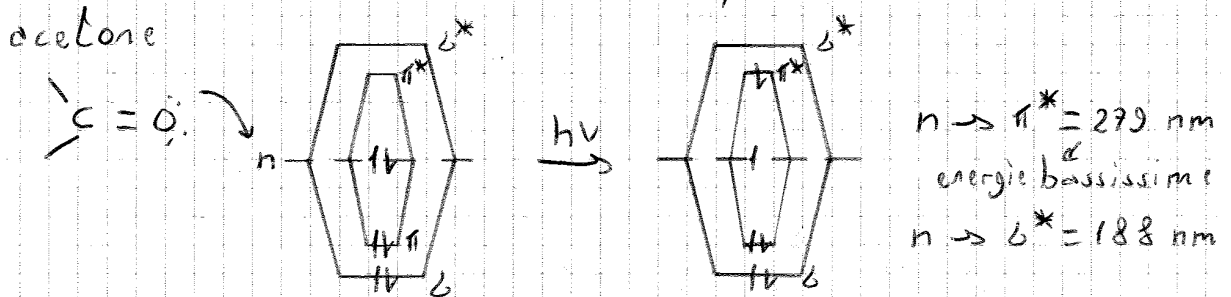
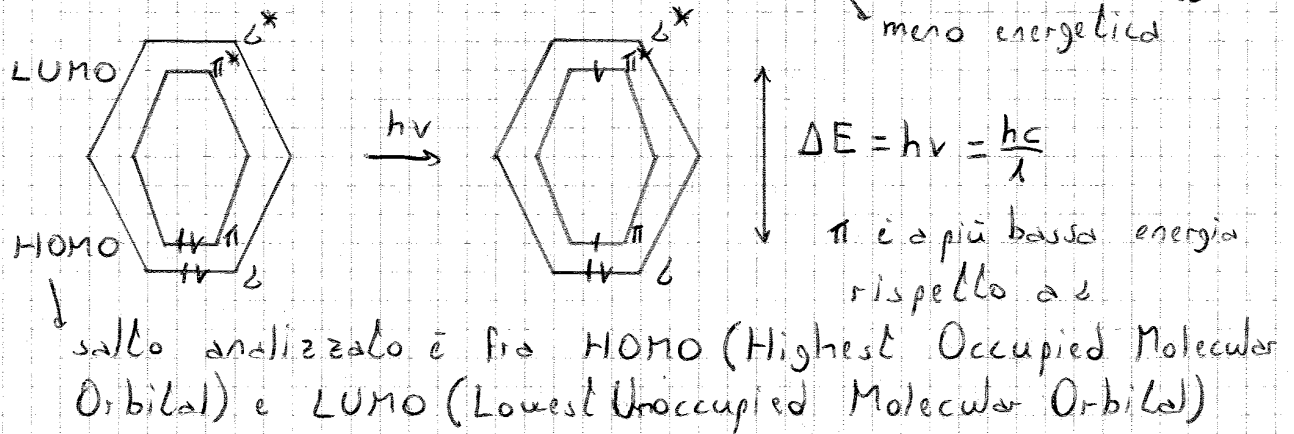
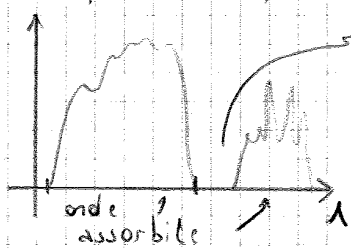


grafico spettroscopico



in questo intervallo le onde non sono assorbite
 \rightarrow non ci fa capire esattamente che molecola abbiamo di fronte, ma siamo in grado di determinarne il tipo se un elemento è trasparente le onde nell'intervallo del visibile non vengono assorbite

etene: $\lambda_{max} < 200$ nm
 1,3-butadiene: 217 nm
 1,3,5-esadiene: 280 nm
 } nelle molecole coniugate più aumentano i doppi legami coniugati meno energia ci vuole
 lo stesso vale per i cumuleni $R - (CH=CH)_n - R$

gruppo cromoforo \rightarrow parte di una molecola responsabile dell'assorbimento gli può essere associata una transizione elettronica / nel nostro caso nello spettro dell'UV-visibile
 gruppo auxocromo \rightarrow gruppi che modificano l'assorbimento dei vicini cromofori

esprimo C in termini di mol/L $\rightarrow \log \frac{I}{I_0} = -\frac{2.303 [C_m] \cdot N_{Av}}{2.303 \cdot 1000}$

$\log \frac{I}{I_0} = A$ assorbimento $\log \frac{1}{T} = A$ $-\log T = A$

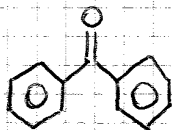
Legge di Lambert-Beer: $A = \epsilon b [C_m]$ $\rightarrow \epsilon = \frac{2.303 \cdot N_{Av}}{2.303 \cdot 1000}$

dipende ϵ : assorbibilità molare o coefficiente di estinzione molare
dalla lunghezza d'onda $[A]$: adimensionale $\Rightarrow [\epsilon] = \text{Lcm}^{-1} \text{mol}^{-1}$

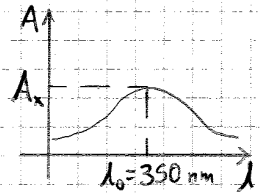
solitamente in un'analisi l'analita è noto e di conseguenza A è noto
 \rightarrow il valore incognito è ϵ

metodo della curva di taratura:

benzofenone
 C_x ?

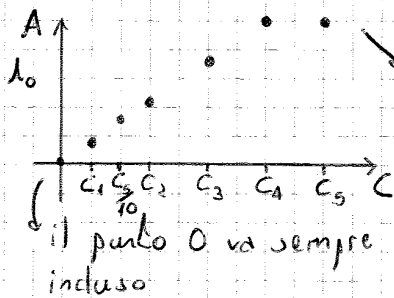
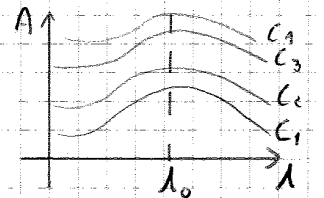


devo trovare una λ per cui A è alta



si preparano concentrazioni note dell'analita in uno stesso solvente $\rightarrow C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$

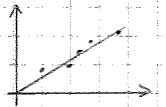
A_1, A_2, A_3, A_4, A_5



C_5 mostra che il modello di Lambert-Beer non funziona ad alte concentrazioni

\rightarrow basta diluire

\rightarrow dati sperimentali vanno interpolati
 \rightarrow si traccia una retta che descrive meglio la linearità



$A = KC$

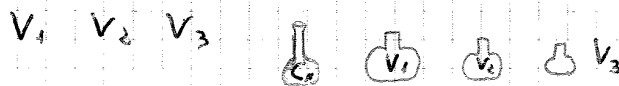
$C_x = \frac{A_x}{K} \rightarrow$ valore misurato con lo spettrometro

metodo delle aggiunte standard:

benzofenone $\rightarrow A_x$ misurato, λ_0 scelto, C_x incognito

preparo una concentrazione nota C_N $C_N \gg C_x$

si prendono delle aliquote (porzioni) V_i $V_i \ll V_x$



prendo una quantità V_x da C_x e l'aggiungo a ogni V_i

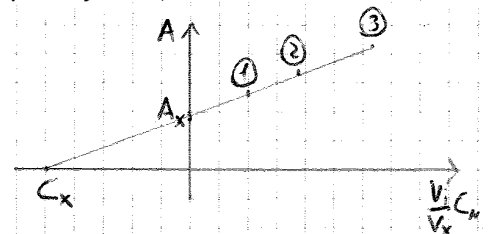
① $V_x + V_1$ ② $V_x + V_2$ ③ $V_x + V_3$

misuro $\rightarrow A_1, A_2, A_3$ con lo spettrofotometro

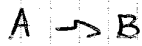
$A_i = KC_i = K \frac{C_N V_i + C_x V_x}{V_x + V_i}$

$C_x = \frac{A_i V_i C_N}{V_x (A_i - A_x) + A_i V_i}$

$C_N \gg C_x$
 $V_i \ll V_x$ $\Rightarrow A_i \approx K (C_x + \frac{V_i}{V_x} C_N)$



spettroscopia per determinare la cinetica:

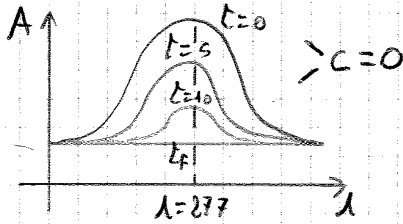
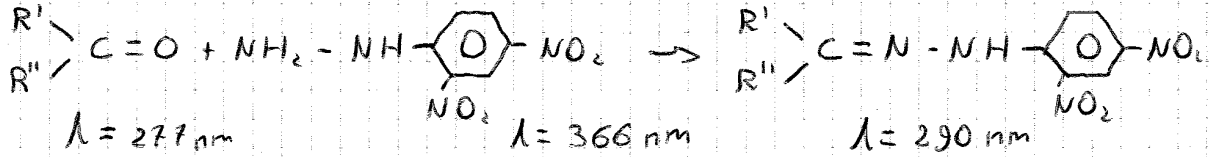


$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$

$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$

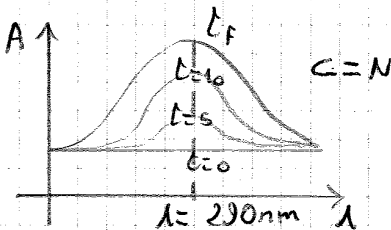
la reazione non ci spiega il meccanismo di reazione

meccanismo e velocità si studiano assieme



$\rightarrow A$ scende col tempo perché l'aldeide sta reagendo \rightarrow una cosa analoga succede con l'altro reagente

$-\frac{d[>C=O]}{dt} = v \quad v = \frac{-dA_{\lambda=277}}{dt}$

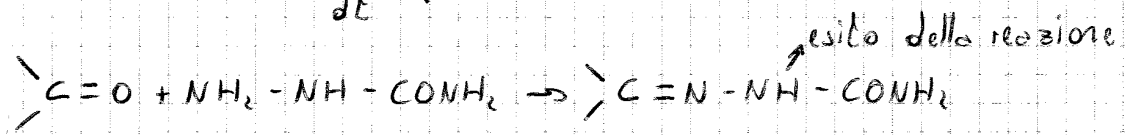


$v_{C=N} = \frac{dA_{\lambda=290}}{dt}$
 sperimentale non è così

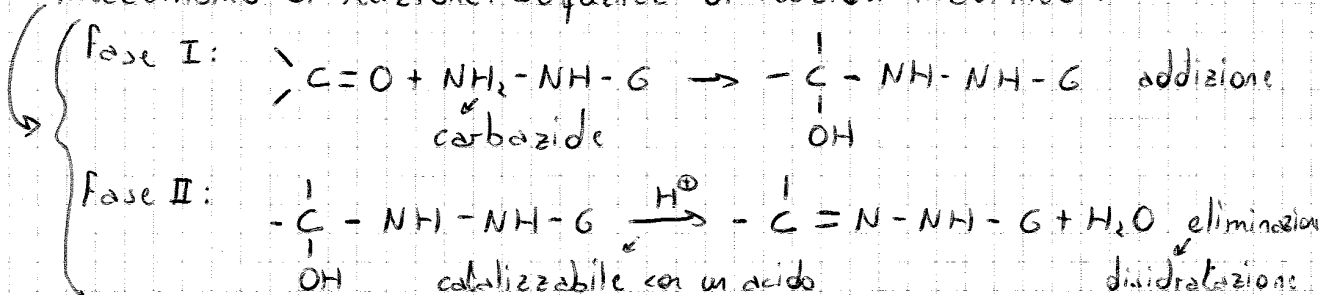
spettroscopia UV-vis \rightarrow utilizzato per determinare la concentrazione di composti assorbenti (se si conosce E)
 anche nel tempo \rightarrow velocità di reazione

18/11

$A_c = f(C_c) \quad \frac{dC}{dt} = v \rightarrow$ velocità chimica

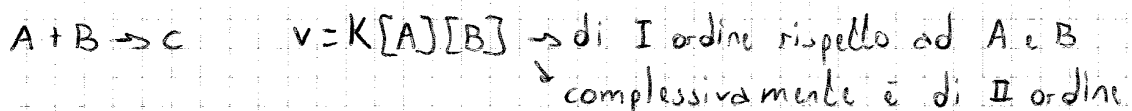


meccanismo di reazione: sequenza di reazioni intermedie

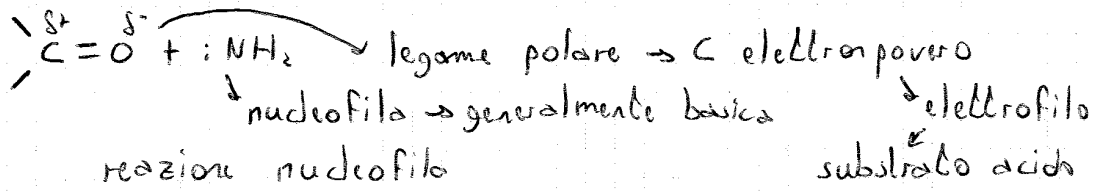
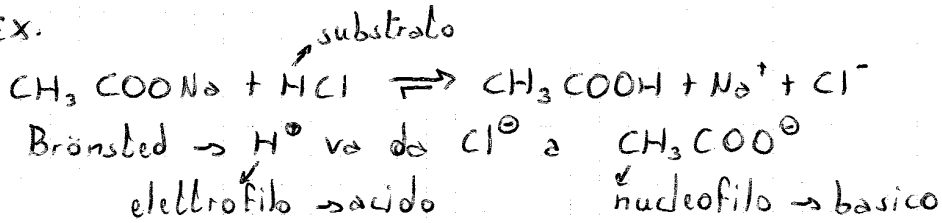


Fase I: velocità di scomparsa del carbonile è uguale alla velocità di comparsa del prodotto di transizione

$v_r = \frac{-d[>C=O]}{dt} = k_r [>C=O] [NH_2-NH-G]$ veloce



EX.



19/11

Spettroscopia IR (Infrarossa)

studio delle molecole e della loro dinamica attraverso l'emissione, l'assorbimento o la diffrazione delle onde infrarosse

IR $\rightarrow 2.5 \mu\text{m} \div 25 \mu\text{m} \rightarrow$ molto meno energetiche degli UV

Frequenza espressa in numero d'onda ($\bar{\nu}$)

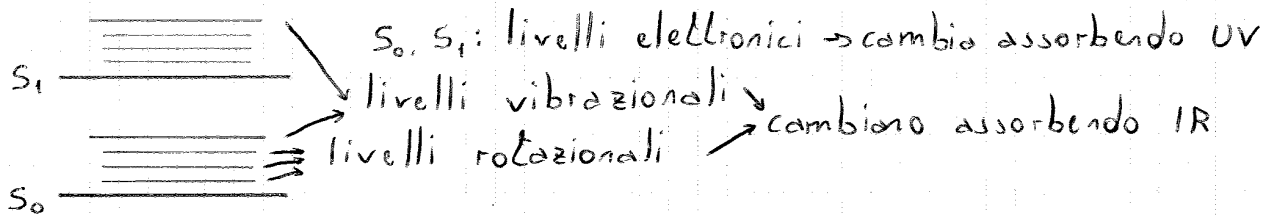
numero di onde per centimetro \rightarrow unità: cm^{-1}

$\Rightarrow \text{IR} \rightarrow 4000 \text{ cm}^{-1} \div 400 \text{ cm}^{-1}$

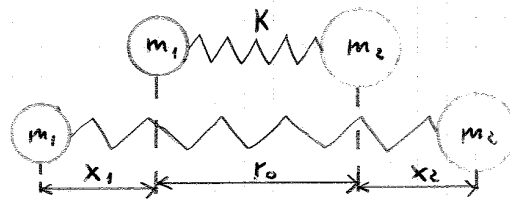
energia di un fotone: $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

energia per mole: $E = \frac{Nhc}{\lambda} = \frac{1.20 \cdot 10^2 \text{ KJ}}{1(\text{cm}) \text{ mol}} = \frac{2.86 \cdot 10^3 \text{ Kcal}}{1(\text{cm}) \text{ mol}}$

IR $\rightarrow E \approx 3 \text{ Kcal/mol}$



vibrazioni



$m = \mu =$ massa ridotta dei 2 atomi (del sistema)
 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

$F = Kx$ $F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2}$ $Kx = m \frac{d^2x}{dt^2}$ $\frac{K}{m} = \omega^2$

$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x = 0 \Rightarrow x = A \cos(\omega t + \varphi_0) \rightarrow$ moto della molla

$F = -\frac{dE_p}{dx} = -Kx$ $dE_p = Kx dx$ $\int_0^{E_p} dE_p = \int_0^x Kx dx$

$E_p = \frac{1}{2} Kx^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \rightarrow$ energia potenziale di una molla vibrazione

wagging
rotazione nello
stesso senso



twisting
rotazione in
sensi opposti



non in
un piano

Non tutte le vibrazioni di una molecola sono attive

una vibrazione è considerata attiva solo se causa un cambiamento periodico nel momento di dipolo di legame

solo in queste condizioni la radiazione IR può essere assorbita dalla molecola

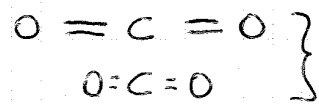
perché quando si ha tale variazione del momento di dipolo, la molecola, vibrando, produce un campo elettrico oscillante, il quale rende possibile lo scambio di energia con le onde IR

maggiore è la variazione del momento dipolare, maggiore è l'assorbimento

EX.

CO₂ O=C=O μ=0 perché simmetrica

stretching simmetrico

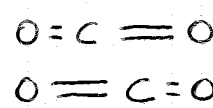


} rimanere simmetrica

⇒ non causa una variazione di μ

⇒ vibrazione inattiva

stretching asimmetrico



} la molecola non è più simmetrica

⇒ variazione di μ ⇒ vibrazione attiva

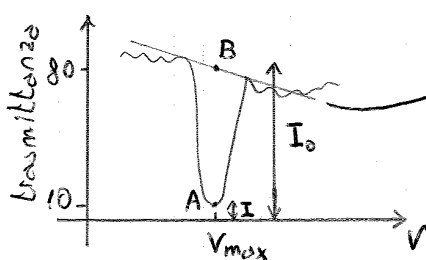
Le vibrazioni possono essere utili per distinguere i gruppi funzionali della molecola → non ogni vibrazione è utile

> 1500 cm⁻¹ → le bande possono essere attribuite a gruppi funzionali specifici

< 1500 cm⁻¹ → gli spettri sono troppo complessi

↑ zona delle impronte digitali della molecola

Tavole di correlazione → forniscono i dati per trovare le caratteristiche vibrazionali (sia bending che stretching) dei vari gruppi funzionali



→ grafico IR

metodo della linea di base per valutare l'assorbimento → $A_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{80}{10}$

per trovare la concentrazione si può usare il metodo della curva di calibrazione

↓ quindi la radiazione da utilizzare è diversa per ogni campo magnetico
 ↓ maggiore è B_0 , maggiore è la differenza fra i livelli
 se il rapporto giromagnetico è alto, ΔE aumenta più velocemente

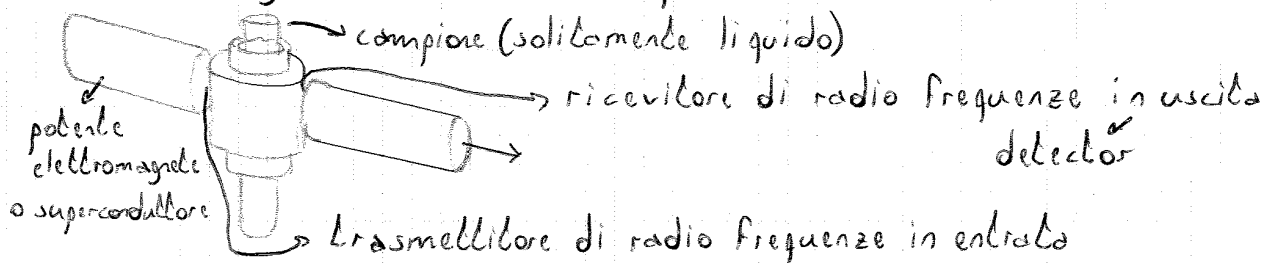
Ex. $B_0 = 2.3 \text{ T}$ i protoni assorbono a 100 MHz , i.e. $\lambda = 3 \text{ m}$ (onde radio)
 $B_0 = 21.14 \text{ T}$ i protoni assorbono a 900 MHz

nella spettroscopia non utilizziamo radiazioni ionizzanti (raggi X) perché distruggerebbero il campione

↓ l'omolisi avviene solo in alcuni casi con i raggi UV

Spettrometro di risonanza magnetica nucleare:

abbiamo bisogno di nuclei di spin non nullo $\left\{ \begin{array}{l} C_{12} \text{ non va bene perché } I=0 \\ C_{13} \text{ OK} \end{array} \right.$
 ↓ noi guardiamo alla NMR protonica



per minimizzare la disomogeneità di B_0 , il campione è messo in rotazione
 → si sceglie una frequenza e si fa variare il campo magnetico

tutto si basa sulla risonanza del protone

↓ quindi in teoria due molecole come un etano e un alcol dovrebbero entrambe dare un unico segnale uguale di risonanza nucleare shielding (schermatura nucleare)

↓ elettroni attorno al nucleo lo schermano dal campo magnetico B_0
 ↓ il campo magnetico al nucleo non è uguale al campo applicato all'esterno

indica la differenza fra il campo applicato e il campo al nucleo

↓ dev'essere applicato un campo magnetico più alto per compensare la schermatura degli elettroni

elettroni s nella molecola → simmetria sferica

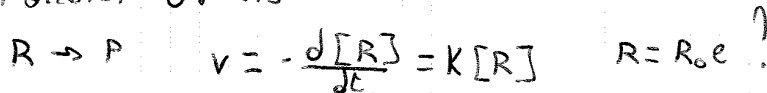
↓ si muovono in una circonferenza nel campo magnetico producendo un campo opposto a quello applicato → archi non allineati!

elettroni p → nessuna simmetria sferica $\left\{ \begin{array}{l} \text{legge di Faraday} \\ \text{variazioni } \vec{B} \end{array} \right.$

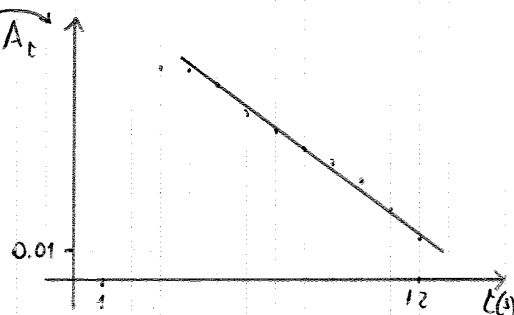
↓ deshielding → paramagnetic shield
 ↓ producono un campo allineato con quello in cui sono immersi

22/11 ES

Determinazione di una costante cinetica del primo ordine attraverso l'analisi UV-vis



$t(s)$	$E_b[R]_t$	$t(s)$	$E_b[R]_t = A_t$
3	0.0731	8	0.0448
4	0.0728	9	0.0404
5	0.0681	10	0.0339
6	0.0582	11	0.0247
7	0.0511	12	0.0143



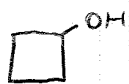
eq. retta: $A_t = 0.0986 - 0.00677 \cdot t$ $E_b[R]_0 = 0.0986$

k pendenza della retta $k = 0.00677 \text{ (Ms)}^{-1}$

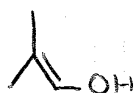
spettrometria IR

se ci sono legami idrogeno coinvolti, allargano la banda del legame O-H
si possono prevedere gli spettri degli elementi conoscendo le energie di stretching e bending dei vari legami

EX.



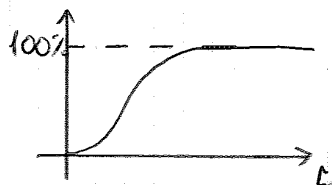
→ stretching O-H con legame idrogeno (bande allargate)
stretching C-H e C-O



→ come il ciclobutanolo ma anche stretching C=C
e bending CH₂

foto-polimerizzazione → polimerizzazione indotta dalla luce
conversione da monomero a polimero

conversione % = $\left(1 - \frac{\text{area del picco al tempo } t}{\text{area del picco a } t=0}\right) \cdot 100$



il picco del monomero sparisce completamente quando c'è un gruppo funzionale nel monomero che in seguito alla polimerizzazione sparisce

26/11

spettroscopia C₁₃ presenta shifts in intervalli molto maggiori (fino a ≈ 250 contro i 13 del protone) (perché entrano in gioco gli elettroni p)

il campione analizzato è sciolto in un solvente

però anche i solventi hanno protoni ⇒ si usano solo solventi deuterati
gli idrogeni vengono sostituiti dai loro isotopi (deuterio)
perché il deuterio non risona

i protoni di una famiglia interagiscono con i protoni dell'altra

↳ danno segnali multipli → il numero dei segnali è dato dal numero di protoni della famiglia con cui interagisce

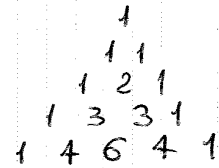
H_a : interagisce con 2 H_b → tripletto → 1 banda intensa interna e 2 bande minori ai lati

H_b : interagisce con 1 H_a → doppietto → bande di intensità molto simili

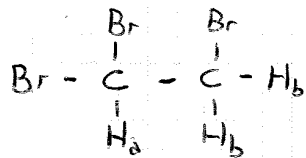
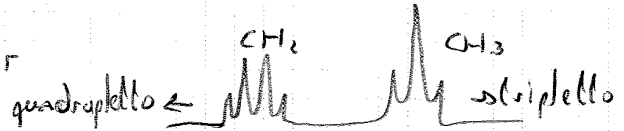
splitting rule → regola dell' $n+1$

ogni segnale si divide in $n+1$ picchi dove n è il numero di protoni equivalenti che causano lo splitting

i rapporti fra i picchi sono dati dal triangolo di Tartaglia →



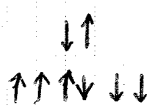
EX.



gruppo H_b : ha un protone H_a adiacente il suo spin può essere allineato o contro

$\uparrow H_a \downarrow H_a$ il campo magnetico \Rightarrow

gruppo H_a : ha due protoni H_b adiacenti



\Rightarrow i due spin opposti si annullano è come se non ci fosse influenza di H_b

29/11

Reazioni chimiche

addizione: $A + C \rightarrow A-C$ → mostra solo l'esito della reazione

reagenti → un substrato e un reagente

di solito è la molecola organica causa del cambiamento dei legami

↳ se entrambe sono organiche il substrato è la molecola che cambia i legami del carbonio

il meccanismo di reazione non è leggibile dalla reazione

↳ può avvenire un meccanismo → omolitico (radicali)

determinato dal reagente

↳ eterolitico (ioni)

{ catione reagente → elettrofilo E^+ , E }
 { anione reagente → nucleofilo Nu^- , Nu } eterolisi

acidi-basi: supponiamo che l'elettrofilo sia un protone H^+ EX. HBr
 attacco dell'etere è un attacco acido ⇌ substrato basico e reagente acido

1-bromopropano si forma in quantità trascurabile rispetto all'altro perché il carbocatione secondario è più stabile

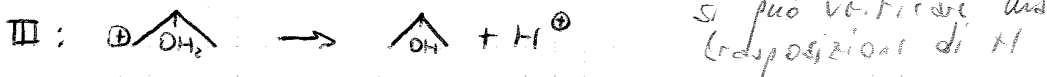
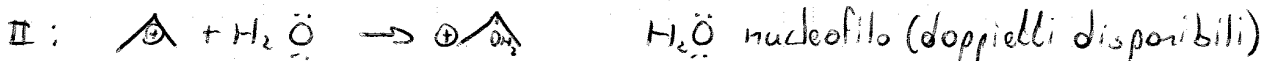
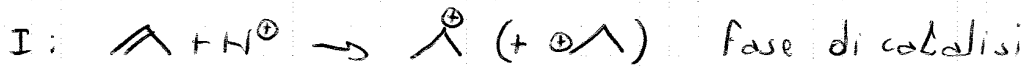
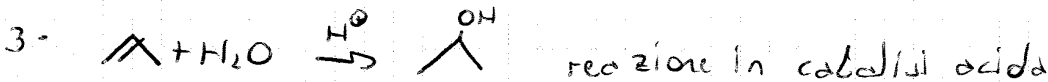
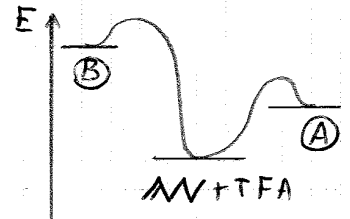
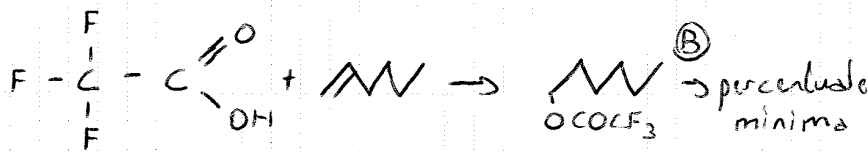
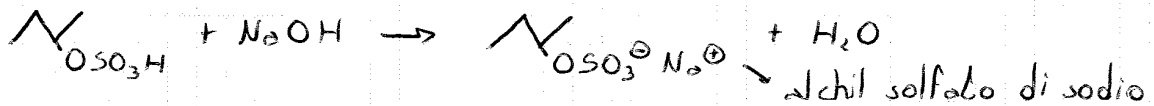
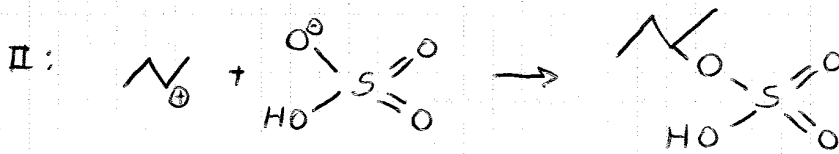
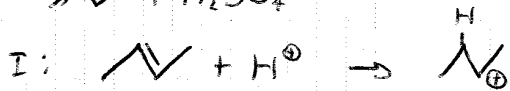
↓ i metili sostengono la carica positiva (+I)

↓ nel catione secondario ci sono due metili che sostengono la carica mentre in quello primario ce n'è solo uno

Attacco per meccanismo Markovnikov

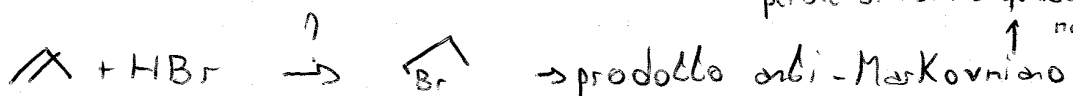
↓ H va sul carbonio più idrogenato

EX.



Una reazione che coinvolge un doppio legame può essere, oltre che elettrofila, anche radicalica

addizione radicalica:



perché si forma questo e non l'altro?

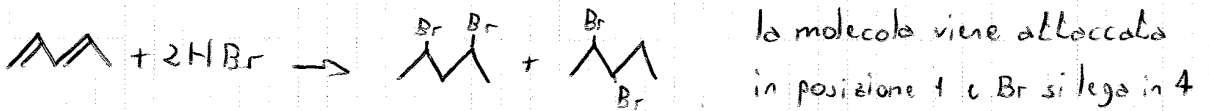
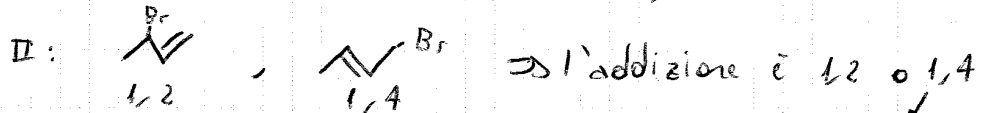
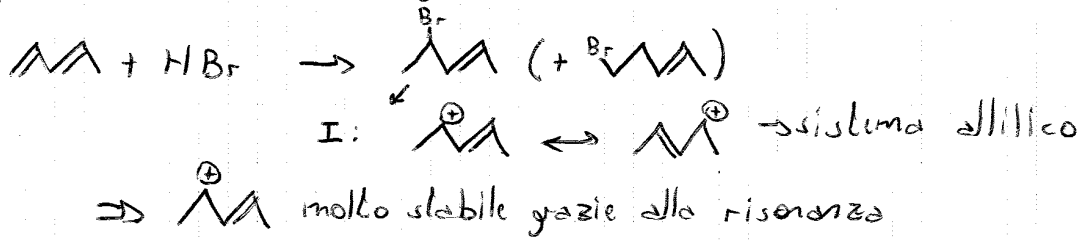
perché vi è un perossido ROOR $\xrightarrow{\Delta}$ 2RO• → omolisi

↓ in quantità catalitica → teoricamente basterebbe un solo RO•

per mettere in moto la reazione

in pratica si mette perossido per 1%-2% in volume

1,3 pentadiene → diene coniugato



02/12

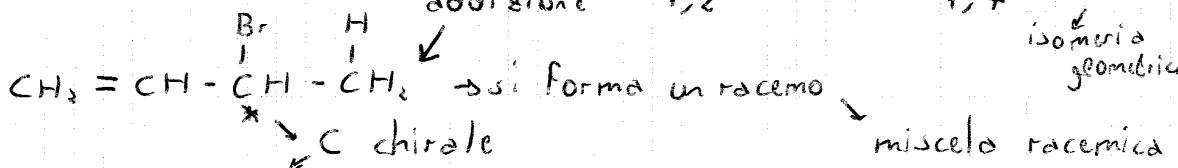
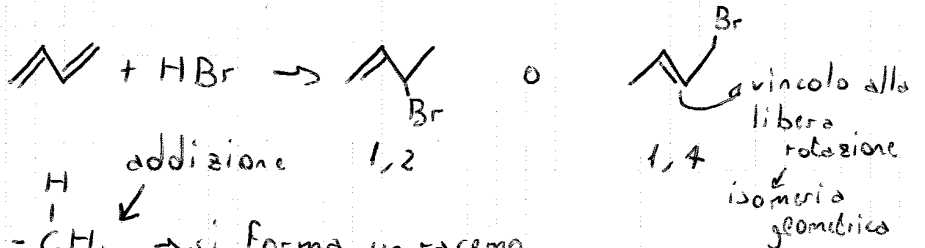
1-butene C=CCC calore di idrogenazione $\Delta H = -127$ KJ/mol

1,4-pentadiene C=CC=CC $\Delta H = -254$ KJ/mol → esattamente il doppio

1,3-pentadiene C=CC=CC $\Delta H = -237$ KJ/mol

la differenza è l'energia di risonanza → meno del doppio
 minore è ΔH nell'idrogenazione, maggiore è la stabilità della molecola

1,3 butadiene



dà luogo a una coppia di enantiomeri

a $T = 40^\circ\text{C}$ → 20% prodotto 1,2

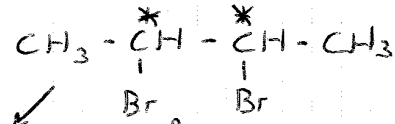
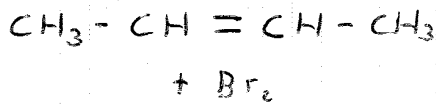
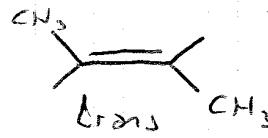
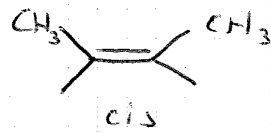
$T = -80^\circ\text{C}$ → 80% prodotto 1,2

con il tempo (T si alza) prevale comunque 1,4 → 1,2 si trasforma
 addizione elettrofila di un doppio legame

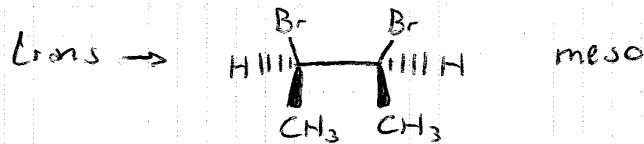
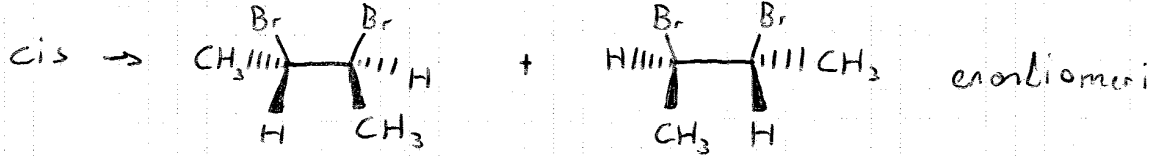
↓ con meccanismo 1,2 o 1,4 → possono dare origine a isomeri
 dipendenza da L e T → bassa T → prevalenza 1,2

↓ alta T o dopo un po' di tempo → prevalenza 1,4
 perché (grafico successivo):

2 butene:

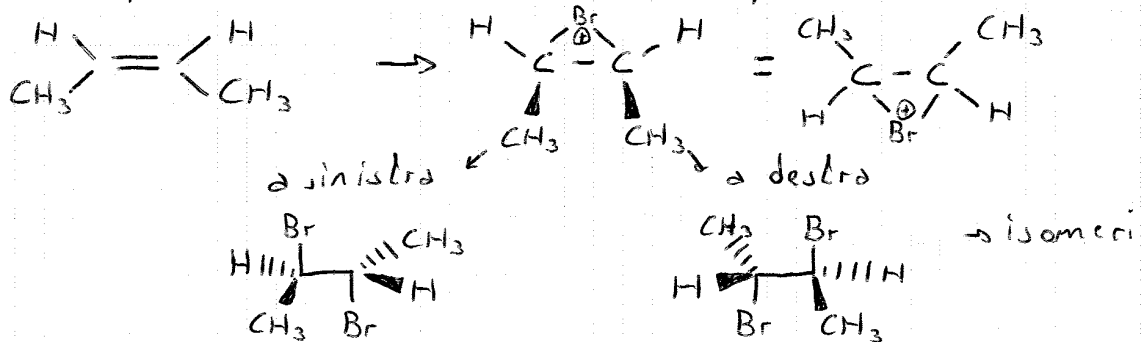


2 stereocentri, ma quanti stereoisomeri?



⇒ isomeri geometrici in alcuni casi si comportano diversamente nelle reazioni → danno prodotti diversi

⇒ la reazione è stereoselettiva e stereospecifica (ogni isomero dà origine a isomeri diversi) succede perché si forma un intermedio a ponte nella reazione:

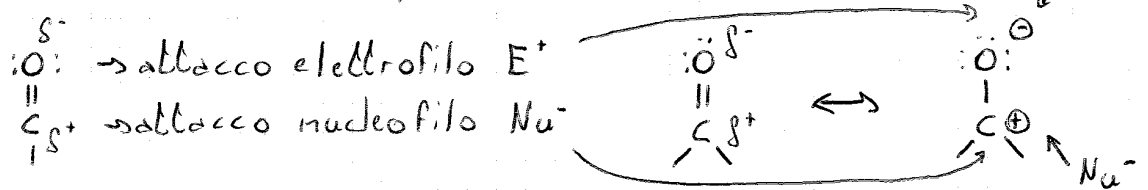


trans → dopo il ponte, sia che Br si aggiunga a sinistra, sia a destra, la molecola ruotando diventa uguale → meso

alcheni semplici → l'addizione di Br₂ o Cl₂ dà esclusivamente luogo a trans con la formazione di un intermedio a ponte
 ↓
 se ci sono risonanze in gioco il meccanismo può essere sia aperto che chiuso (a ponte) → se si usa un solvente polare si favorisce il meccanismo aperto → non acqua perché reagirebbe al posto del Br

03/12

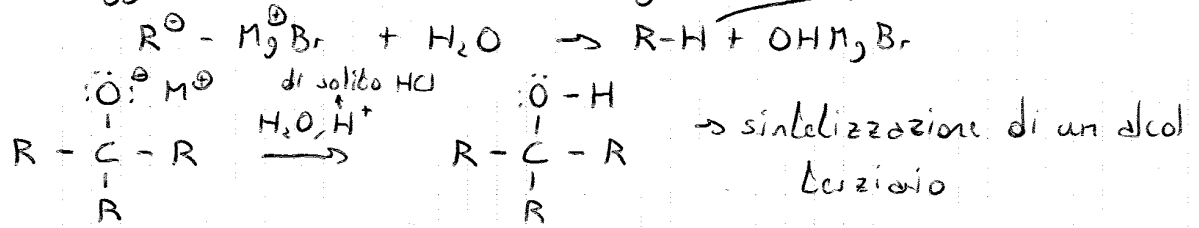
addizione nucleofila: tipicamente aldeidi e chetoni



alcheni → addizione elettrofila

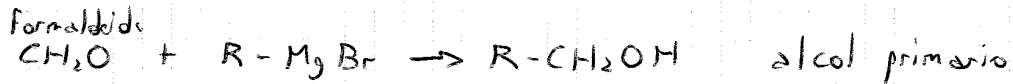
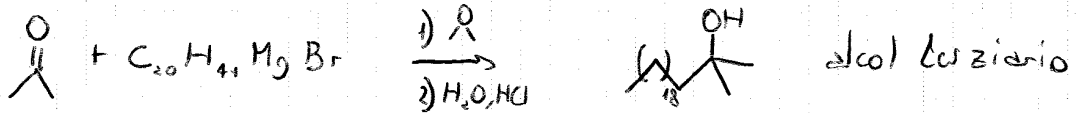
aldeidi e chetoni → addizione nucleofila

la reazione avviene in assenza di acqua perché altrimenti H_2O distruggerebbe il reattivo di Grignard \rightarrow non è un nucleofilo



composto di Grignard + chetone \Rightarrow alcol terziario

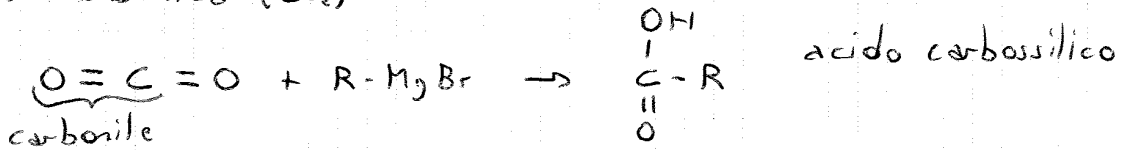
EX.



composto di Grignard + aldeide \Rightarrow alcol secondario

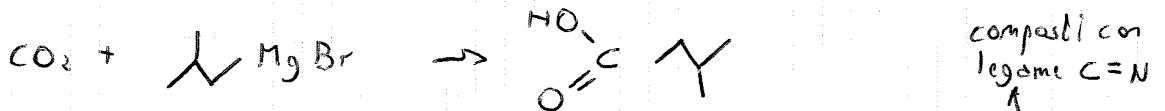
composto di Grignard + formaldeide \Rightarrow alcol primario

anidride carbonica (CO_2):

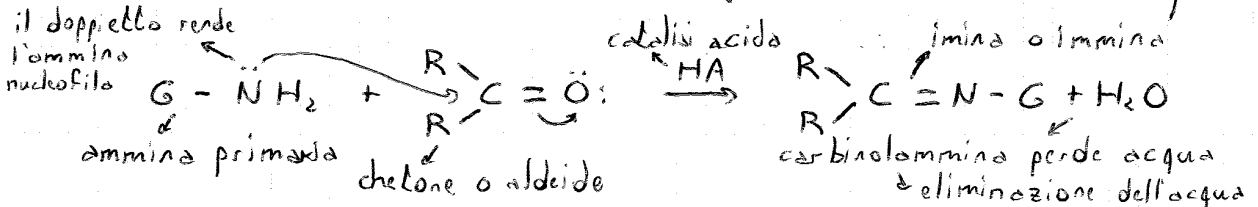


CO_2 + composto di Grignard \Rightarrow acido carbossilico

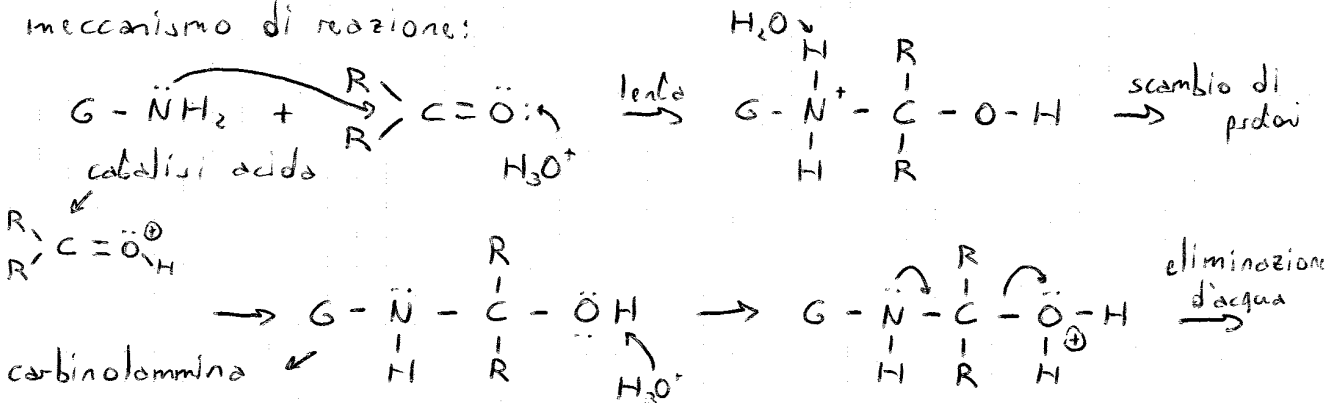
EX.



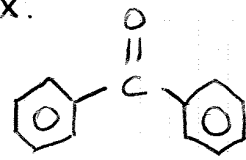
addizione nucleofila con le ammine (addizione-eliminazione)



meccanismo di reazione:

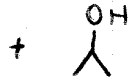


EX.



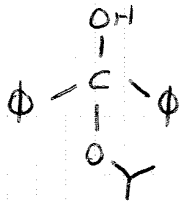
benzofenone

emiacetale

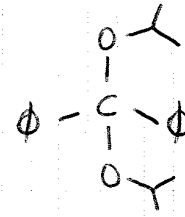


isopropanolo (2-propanolo)

ottenuto all' inverso ma reazione di Grignard

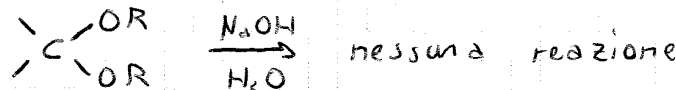
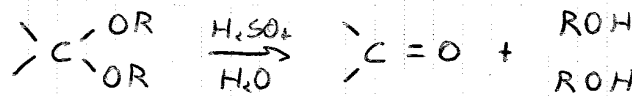


acetale



Gli emiacetali non sono stabili, eccetto per gli zuccheri

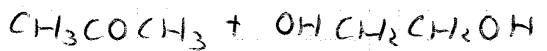
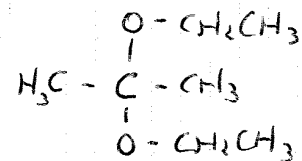
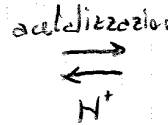
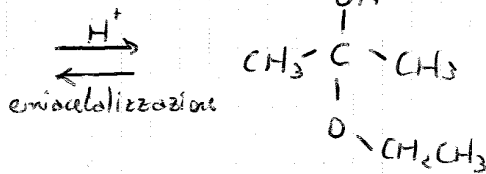
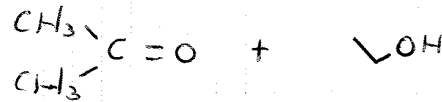
Gli acetali non sono stabili in acqua o acqua acidulata ma sono stabili in soluzione basica



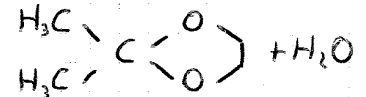
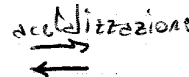
EX.



acetone

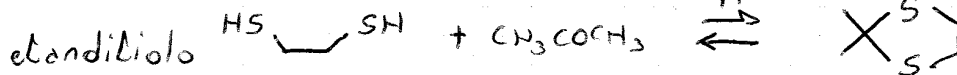


glicole etilenico

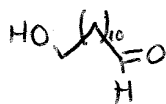


acetilizzazione ciclica → ottenuta da dioli

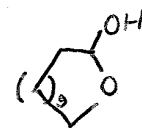
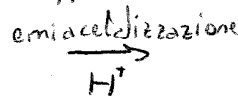
Diolo → alcol con 5 al posto di O



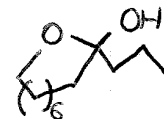
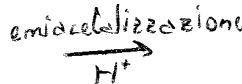
12-idrossidodecanale



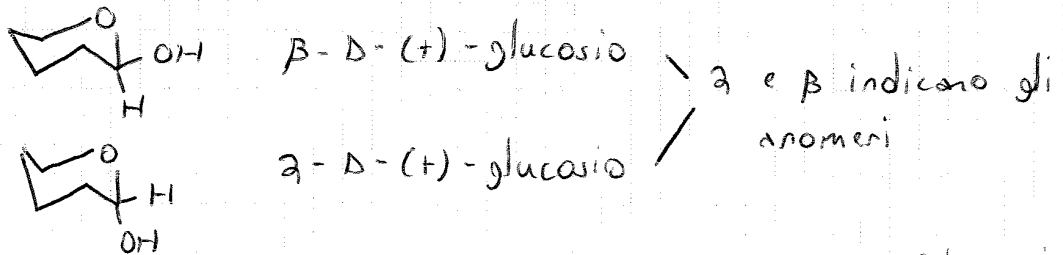
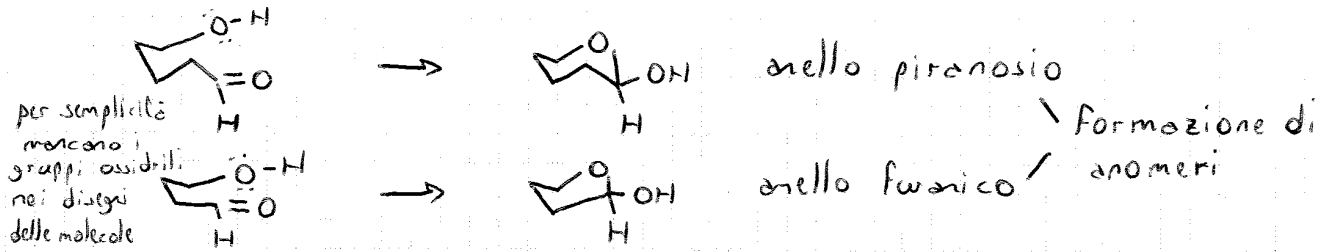
addizione senza alcoli:



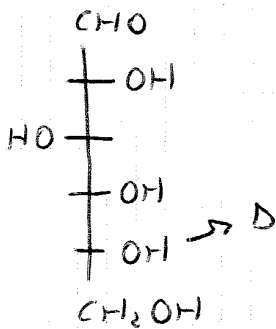
12-idrossidodecan-4-one



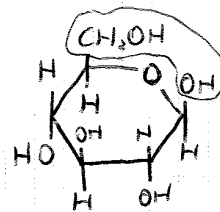
5 C chirali → nuovo stereocentro risultante dalla formazione dell'emiacetale ciclico → carbonio anomero
 sviluppa 2x nuovi isomeri → 2⁵
 anomeri → carboidrati che differiscono per la configurazione al loro carbonio anomero



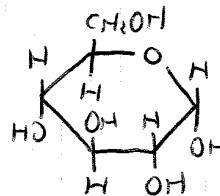
D-(+)-glucosio



proiezione di Fisher



cis = β
 anomeri del D-glucosio



trans = α

proiezioni di Haworth
 sopra = L
 sotto = D

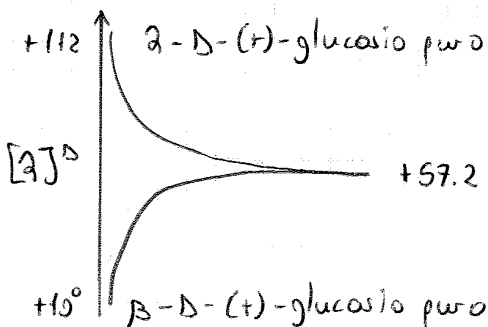
catena aperta di D-(+)-glucosio < 0.001%

α-D-(+)-glucopiranosio
 [α] = +112.2° 34%

β-D-(+)-glucopiranosio
 [α] = +18.7° 66%

miscela all'equilibrio: [α] = +52.7°

sistema di mutarotazione → passaggio da un isomero all'altro attraverso l'apertura della catena
 ↓
 eliminazione del vincolo alla rotazione



all'equilibrio → mutarotazione

sostituzioni del benzene:

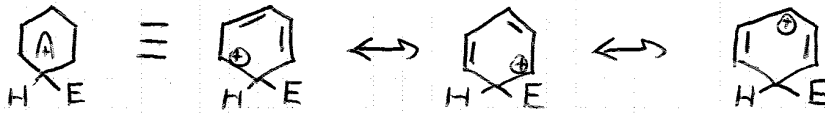
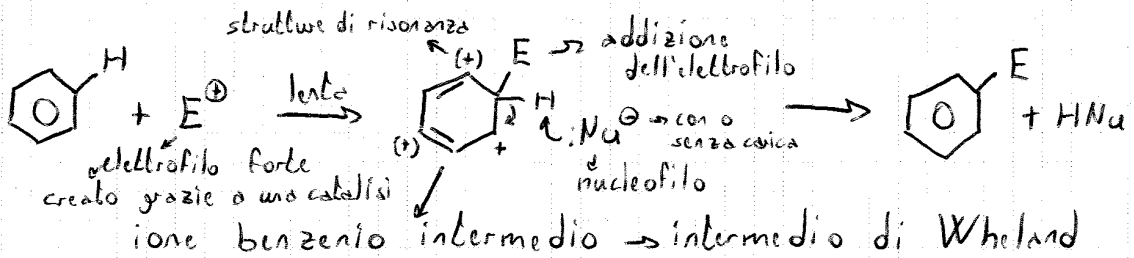
- alogenazione
- alchilazione di Friedel-Craft
- acilazione di Friedel-Craft
- nitrurazione
- solfonazione

sostituzione di:

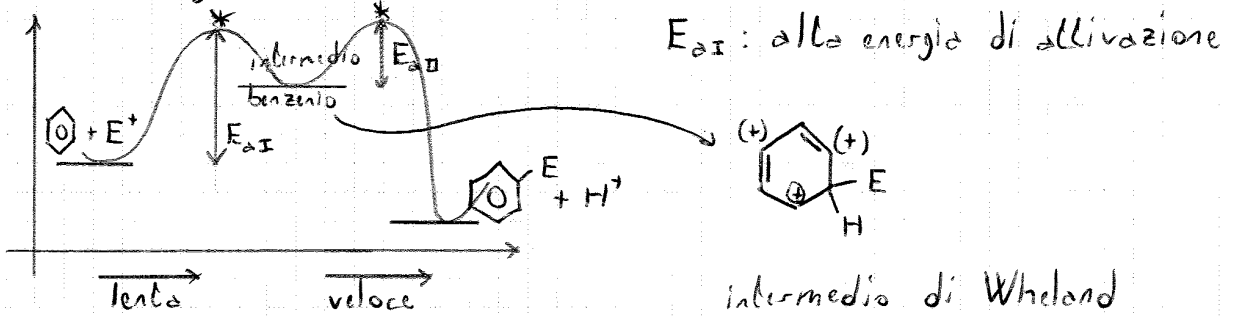
- alogeni
- gruppo alchile
- gruppo carbonile
- gruppo nitrile
- gruppo solfonato

} diverse nella modalità di formazione dell'elettrofilo

meccanismo comune: sostituzione elettrofila aromatica



profilo energetico della sostituzione

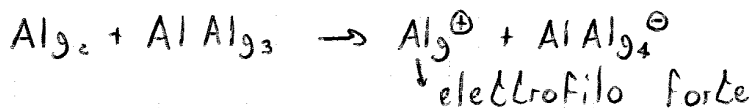
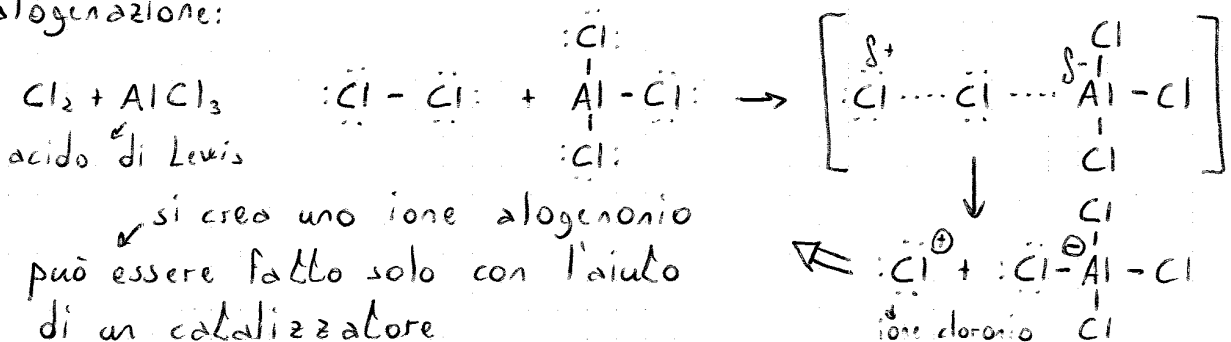


I: $v_I = -\frac{d[C_6H_6]}{dt} = K [C_6H_6] [E^+]$

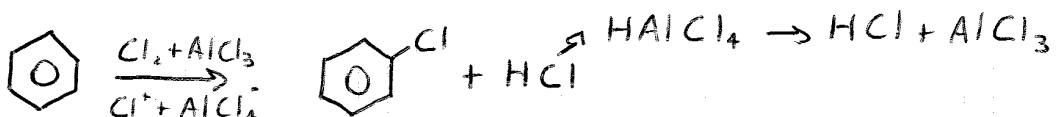
II: $v_{II} = \frac{d[C_6H_5E]}{dt} = K_2 [W] [Nu^-]$

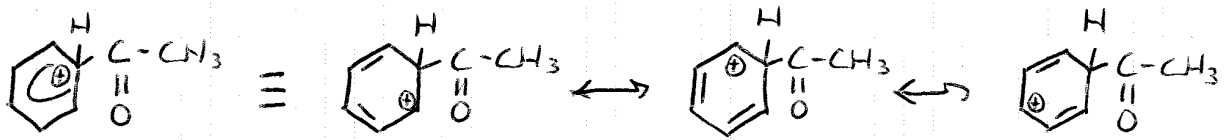
$\Rightarrow v = K [C_6H_6] [E^+]$

alogenazione:

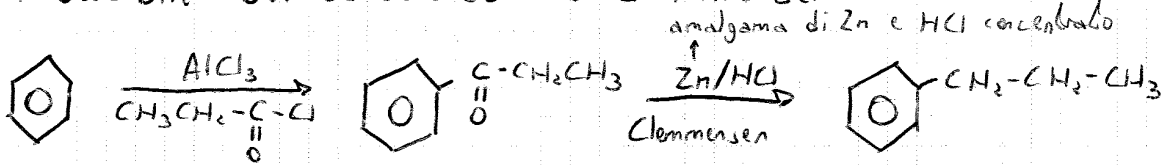


clorinazione del benzene:

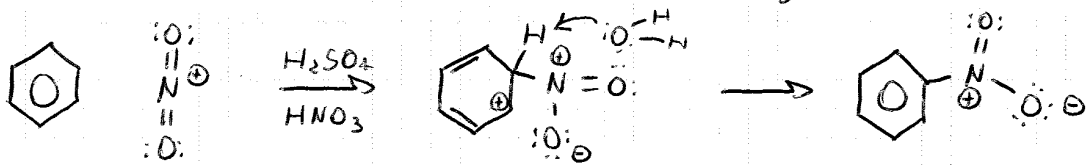
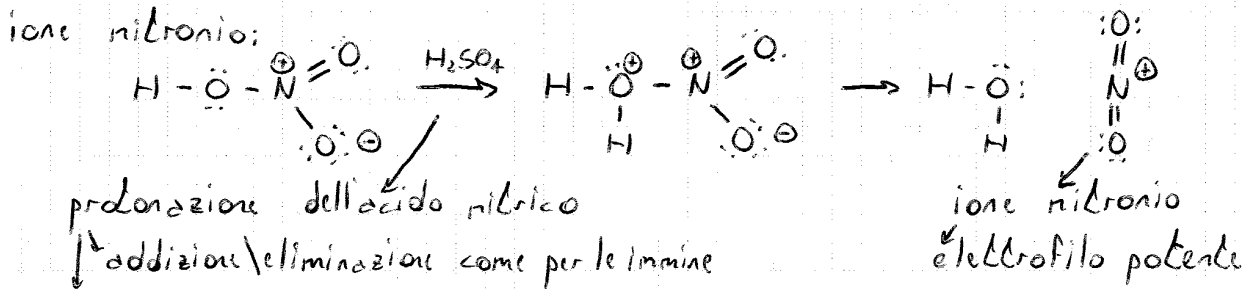




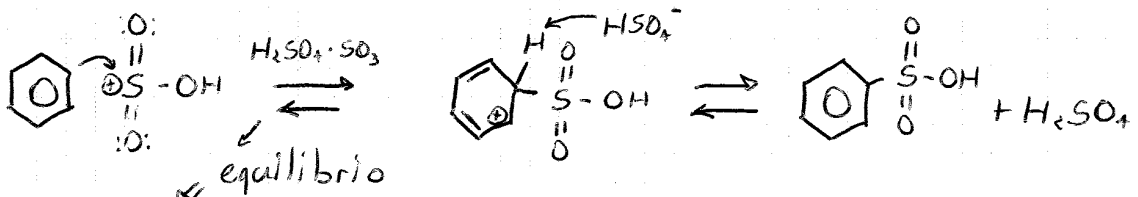
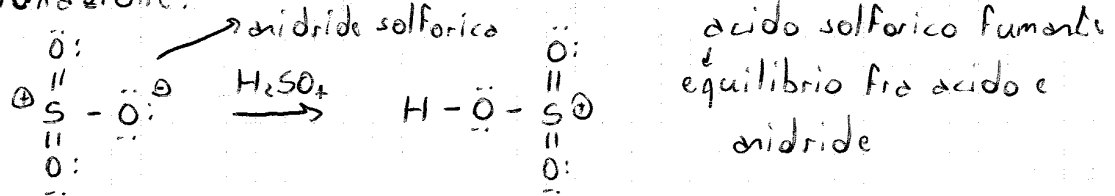
Poiché non si ha nessun riarrangiamento nell'acilazione, per sostituire catene lineari si usa l'acilazione e poi la riduzione del carbonato \rightarrow Clemmensen



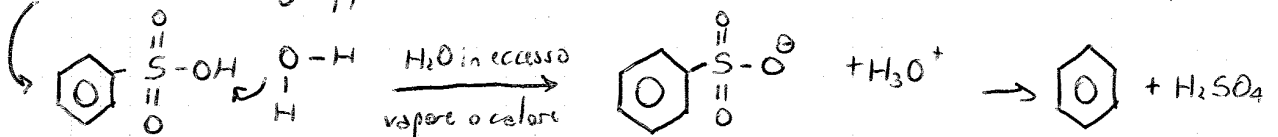
10/12 nitrazione del benzene:



solfonazione:



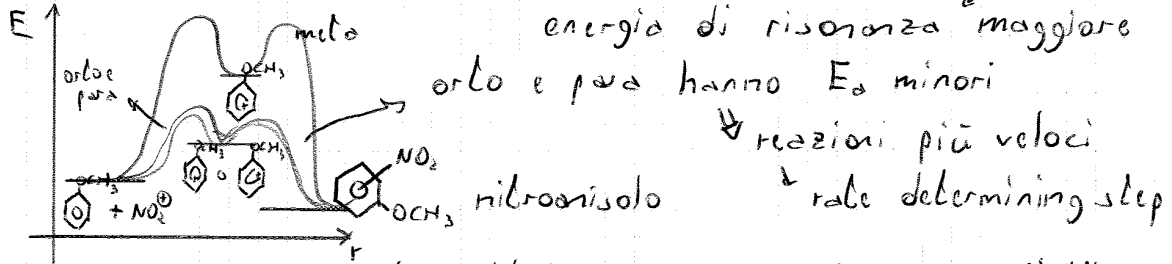
rimozione del gruppo solfonico non è difficile da ottenere in acqua calda



utile se vogliamo impedire all'anello di reagire occupiamo il sito del carbonio solforandolo

Se uno dei siti dell'anello è già occupato, le reazioni funzionano diversamente:

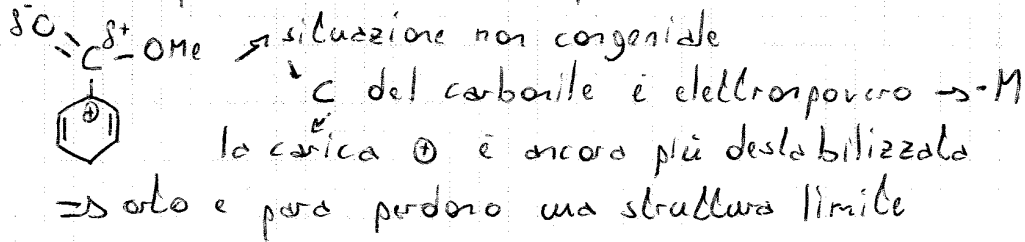
⇒ orto e para hanno una quarta struttura limite ⇒ maggiore stabilità



la reazione è più veloce del benzene puro perché in quest'ultimo non c'è la quarta struttura limite (presente grazie al sostituito attivante)

metilbenzoato: sistemi di risonza analoghi all'anisolo

↳ orto e para si trovano in questa situazione:



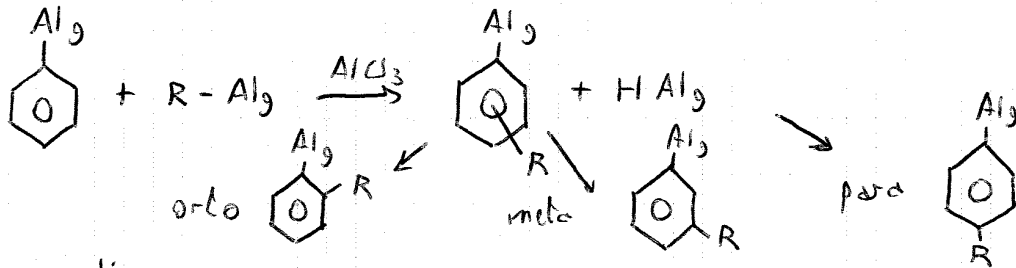
sostituenti +I e +M privilegiano orto e para

↳ +M attiva l'anello più dell'effetto +I

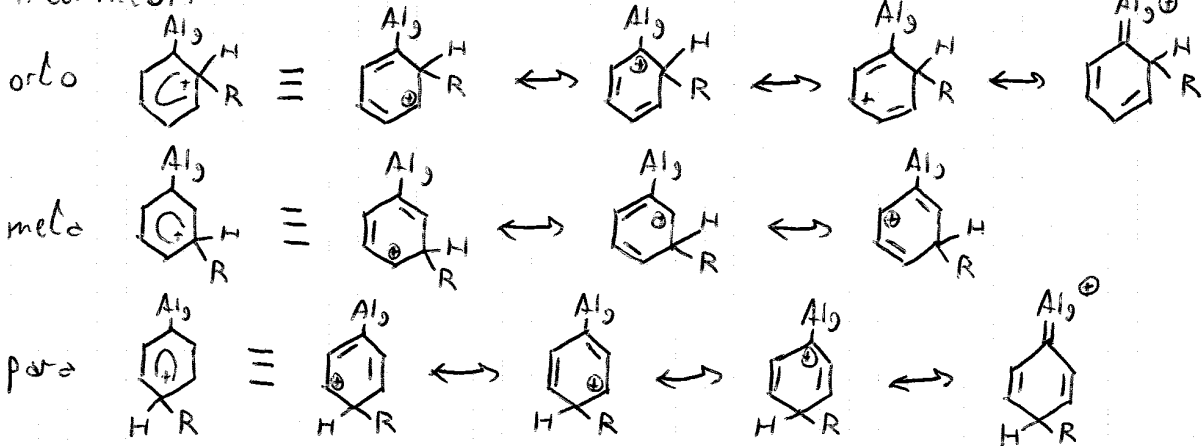
sostituenti -I e -M disattivano l'anello e indirizzano verso meta

eccezione: sostituenti alogeni → -I e +M

alchilazione:



intermedi:



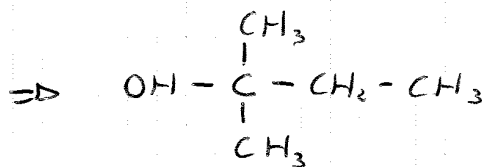
⇒ alogeni sono orto para orientanti

però hanno un effetto -I → dato dalla forte elettronegatività destabilizza i carbocationi

1- $C_5H_{12}O$ - spettro IR mostra picco allargato a $3300\text{ cm}^{-1} \Rightarrow O-H$

/ - spettro NMR

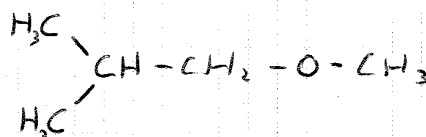
segnalo	area	moltiplicità
1	1	1
2	4	4
6	1	1
3	3	3



2- $C_5H_{12}O$ - no picco allargato nel IR \Rightarrow etere

↓ segno

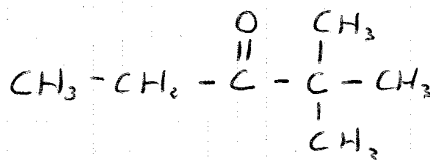
area	mol
2	2
3	1
1	9
6	2



3- $C_7H_{14}O$ - IR picco intenso a $1700\text{ cm}^{-1} \rightarrow C=O$

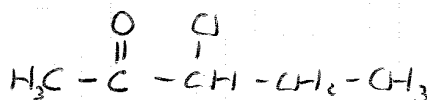
↓ insaturazione

area	mol
2	4
9	1
3	3



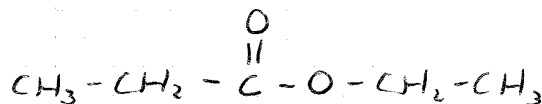
4- C_5H_9ClO - IR picco intenso a $1700\text{ cm}^{-1} \rightarrow C=O$

area	mol
1	3
3	1
2	5
3	3



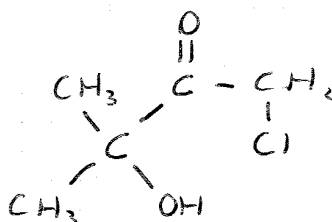
5- $C_5H_{10}O_2$ - IR picco a $1700\text{ cm}^{-1} \rightarrow C=O$
picco a $3000 \rightarrow$ estere o cloro

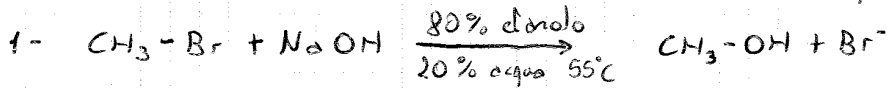
area	mol
2	4
2	4
3	3
3	3



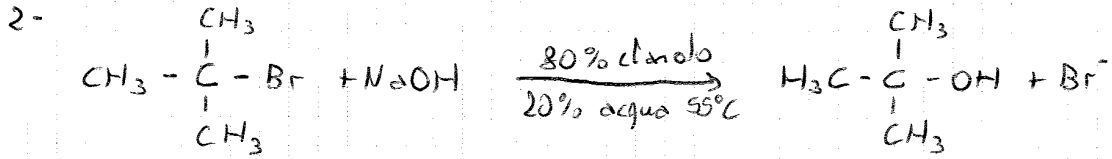
6- $C_5H_9ClO_2$ - IR picco a $1700 \rightarrow C=O$
banda larga a $3000 \rightarrow OH$

area	mol
1	1
2	1
6	1





$v = k_2 [RBr] [NaOH] \quad k_2 = 0.022 \text{ L/mol}\cdot s$



2-bromometilpropano (terbutil bromuro) 2-metil-2-propanolo

la reazione di eliminazione in posizione 2 compete con queste reazioni E1 e E2

$v = k_1 [RBr] \quad k_1 = 0.01 \text{ L/mol}\cdot s$

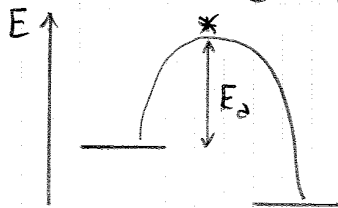
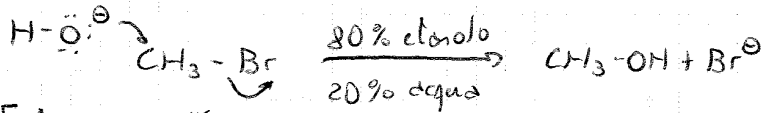
non dipende da NaOH come l'altra reazione \Rightarrow meccanismi diversi

1- posso lavorare con reagenti in eccesso \rightarrow NaOH costa meno

\Rightarrow si lavora con alte concentrazioni di NaOH

2- la concentrazione di NaOH non modifica la velocità di reazione

1- reazione $S_N2 \rightarrow$ sostituzione nucleofila bimolecolare

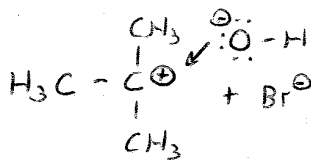
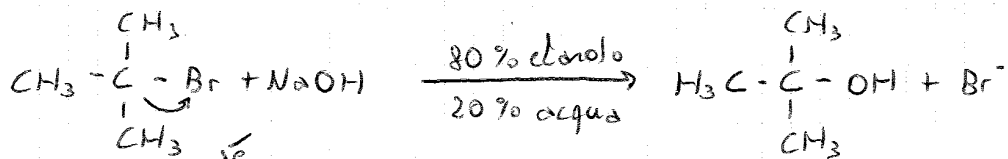


\rightarrow meccanismo bimolecolare concertato

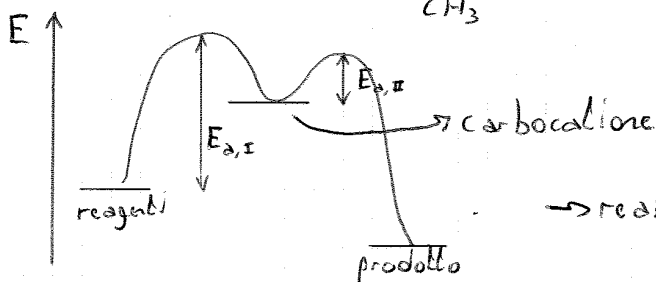
\downarrow un gruppo si lega e l'altro si stacca quasi simultaneamente

\downarrow reazione in un unico step

2- reazione $S_N1 \rightarrow$ sostituzione nucleofila monomolecolare

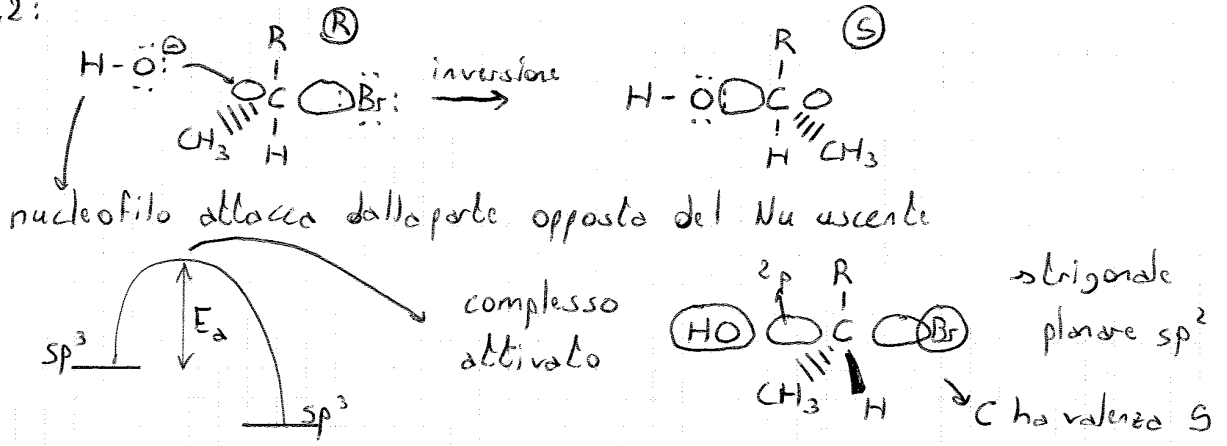


\nearrow velocità \rightarrow anche alchene (via E1)

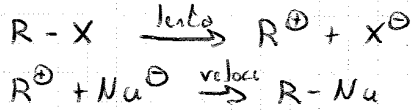


\rightarrow reazione in 2 step

S_N2 :

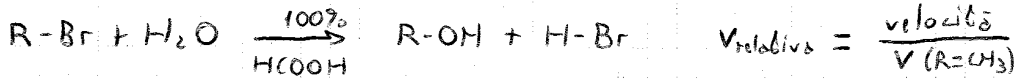


struttura del substrato S_N1 :



effetto del substrato sulla velocità

l'energia dell'intermedio carbocationico è un fattore importante per una reazione S_N1 → terziario < secondario < primario
 in una reazione S_N1 l'intermedio del carbocatione primario è ad altissima energia → reazione molto lenta (avviene minimamente)



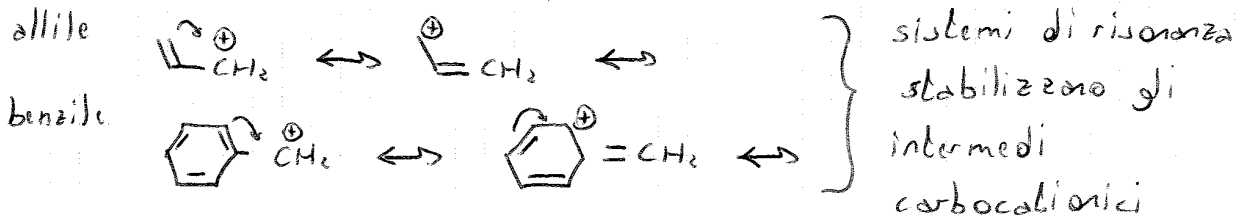
militare	primario	secondario	terziario
$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-Br \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H-C-Br \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-Br \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-Br \\ \\ CH_3 \end{array}$
$v_{rel}: 1$	1.7	45	10^8

↘ cresce col crescere della stabilità del carbocatione

velocità solvolisi: $RCl + H_2O \rightarrow ROH + HCl$

	K_{rel}		K_{rel}
EtCl	molto piccola	benzile	140
$>Cl$	1	terbutile	12000
allile $\searrow Cl$	74		

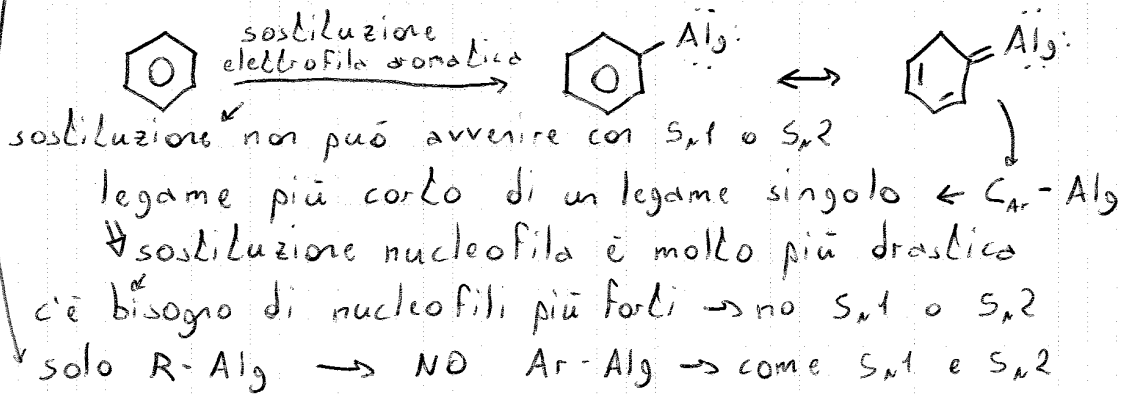
l'allile e il benzile sembrano primari ma:



Sommarrio:	↑	S_N1	S_N2	
		terziario	benzile	benzile e allile reagiscono
velocità	↑	benzile	metile	benzile sia via S_N1 che S_N2
		allile	allile	i biciclici (norbornano)
di	↑	secondario	primario	non reagiscono in
		primario	secondario	nessuno dei due modi
reazione	↑	biciclico	terziario	
			neopentile	
			biciclico	

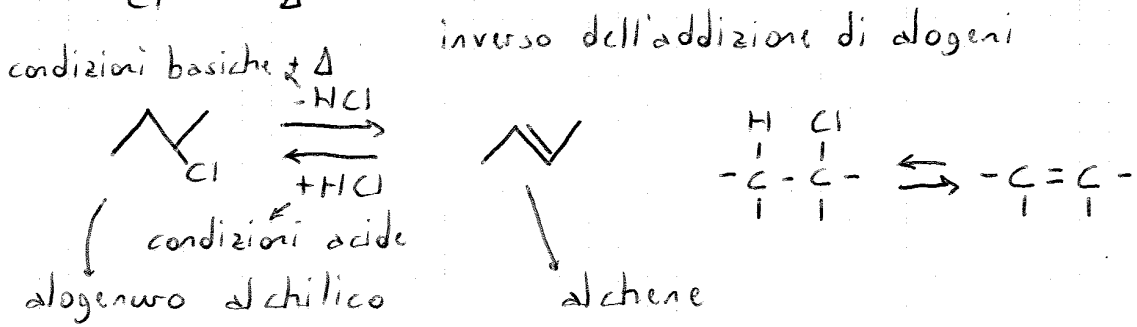
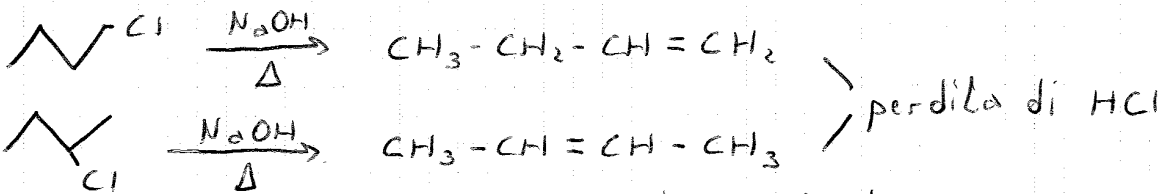
07/01

Eliminazione → in competizione con S_N1 e S_N2 per R-Alg
 non funzionano con Ar-Alg (substrati arilici)

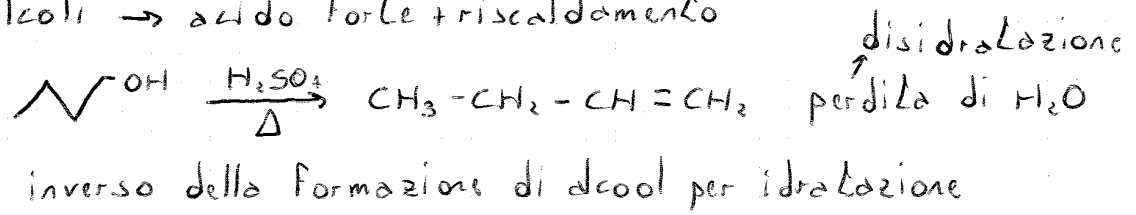


EX.

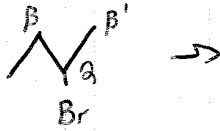
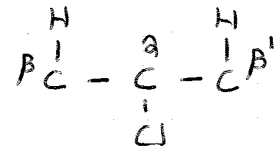
alogenuri alchilici → base forte + riscaldamento



alcoli → acido forte + riscaldamento



se ci sono più di un idrogeno β'



81% 2-butene

β -H

2-bromobutano

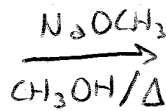
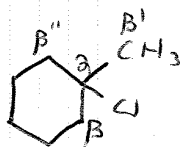
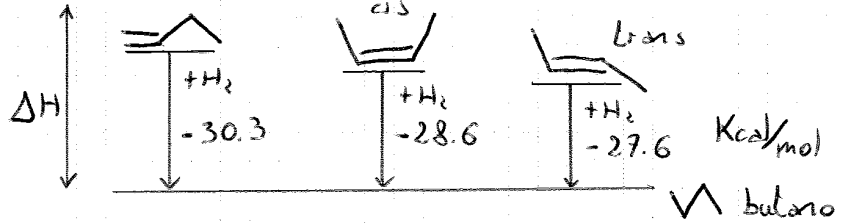


19% 1-butene

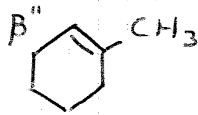
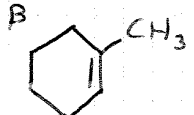
β' -H

il prodotto maggioritario è quello che ha energia minore
isomeri del butene:

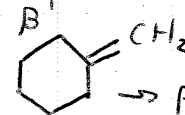
2-butene è più stabile grazie alla risonanza



1-metilcicloesene

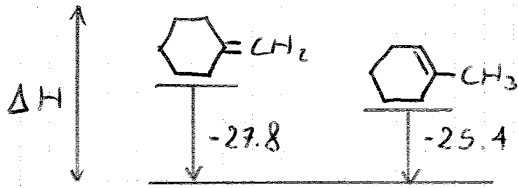


metilencicloesano



prodotto minoritario

$\beta = \beta''$
prodotto maggioritario



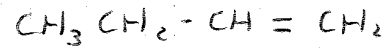
\Rightarrow 1-metilcicloesene è più stabile

Regola di Saytzev \rightarrow la reazione dà l'alchene più altamente sostituito (minore in energia) come prodotto maggioritario
ricorda la regola di Markovnikov

EX.



sostituito con un H e un CH_3



sostituito con 2 H

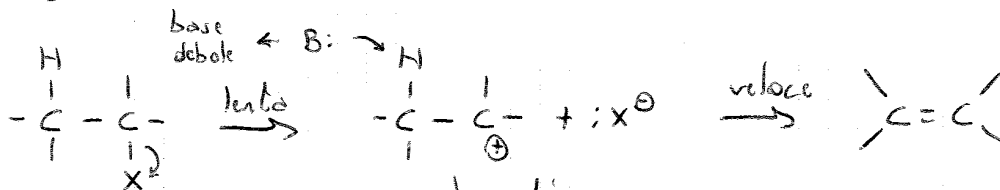
Basi forti usate nell'eliminazione \rightarrow NaOH, KOH, NaOR, NaNH₂

ognuna può essere usata solo con determinati solventi

EX. NaOH e KOH con H₂O e NaOR con ROH

meccanismo E1: \rightarrow unimolecolare $\rightarrow v = k [\text{RX}]$

alogenuri alchilici + base debole (solvolisi)



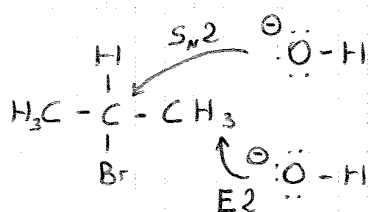
carbocatione $\rightarrow \text{III} > \text{II} > \text{I}$

favorito anche se il carbocatione è stabilizzato dalla risonanza

a temperature più basse è favorita la sostituzione all'eliminazione

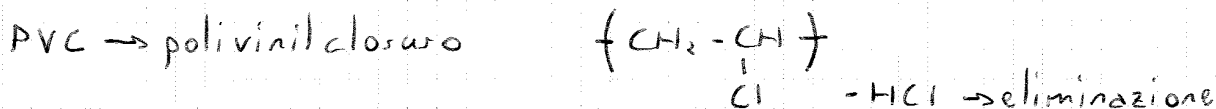
S_N2: reazioni concertate

Sintesi di Williamson → sintesi di eteri
 ↓ sost. nucleofila alifatica con alcol come nucleofilo



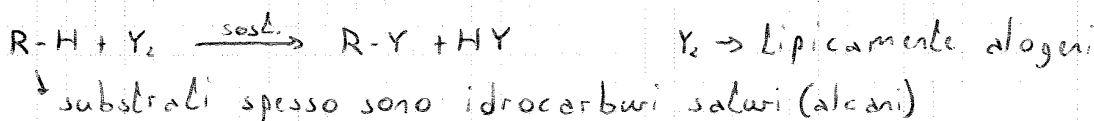
{ basi forti danno più eliminazione
 { nucleofili forti danno più sostituzione
 I caso in cui nucleofilo non equivale a basico

temperature alte favoriscono l'eliminazione

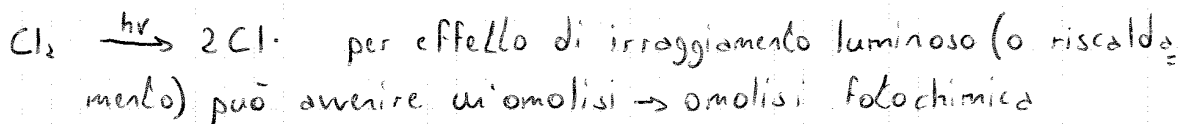


10/01

sostituzioni radicaliche:

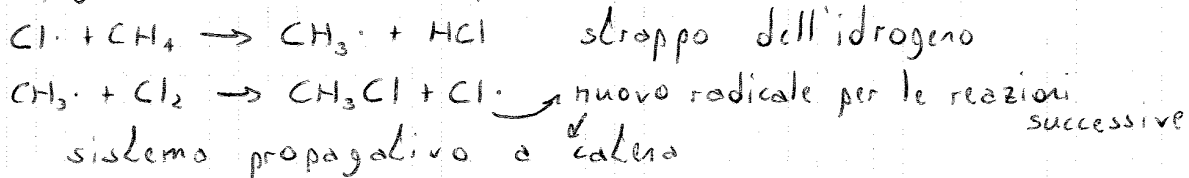


(I) iniziazione della reazione

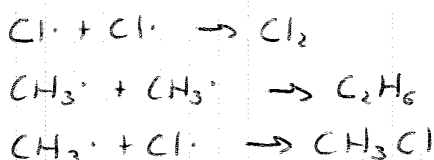


teoricamente c'è bisogno di un solo radicale per iniziare la reazione

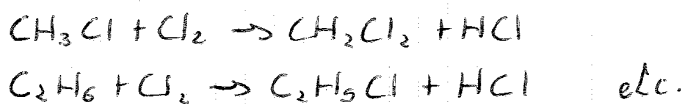
(P) propagazione sia in fase liquida che in fase gassosa



(T) terminazione



altre reazioni possibili → plurisostituzioni



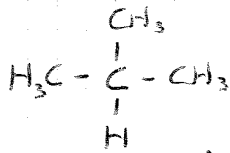
finché ci sono H possono avvenire sostituzioni

bromazione del metano:



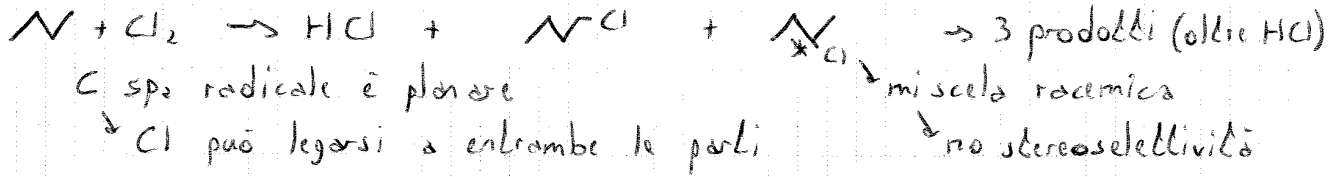
		Kcal/mol	ΔH	E _{att}	ΔH	E _{att}
	$\text{CH}_3-\text{H} + \text{Al}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{Al}_2 + \text{HAl}_2$					
endotermica	$\text{Al}_2 \rightarrow 2\text{Al}\cdot$		58	~60	46	~80
endotermica	$\text{Al}\cdot + \text{CH}_3-\text{H} \rightarrow \text{Al}_2-\text{H} + \text{CH}_3\cdot$		1	4	16	18
esotermica	$\text{CH}_3\cdot + \text{Al}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Al}_2 + \text{Al}\cdot$		-26	<1	-24	<1

E_{att} alta

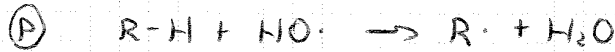
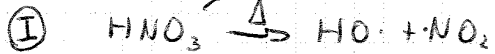


→ 9H formano il radicale primario
1H forma quello terziario

⇒ in questo caso, poiché nella clorazione la stabilità dei radicali non conta più di tanto, prevale il numero di H

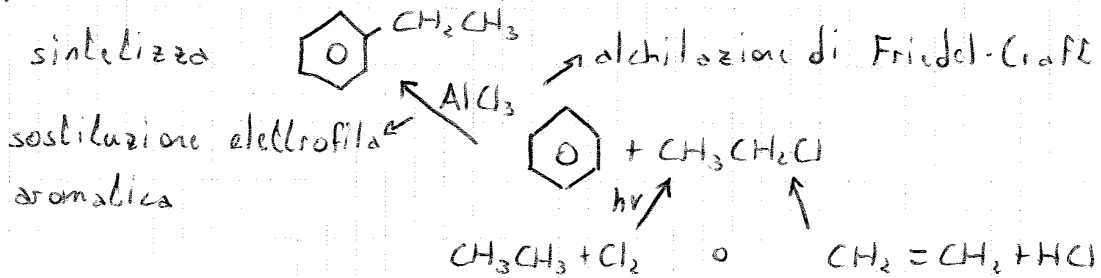


nitrazione: già usato nelle sostituzioni aromatiche in catalisi acida con H₂SO₄

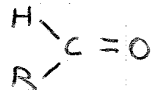
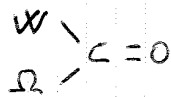


le condizioni drastiche in cui avviene la nitrazione portano alla rottura anche dei legami C-C → miscela di nitrazione

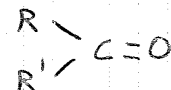
Ex.



sostituzione nucleofila acilica (gruppo carbonilico):



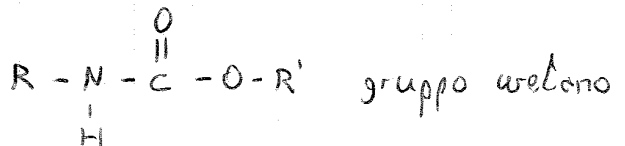
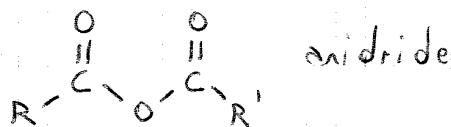
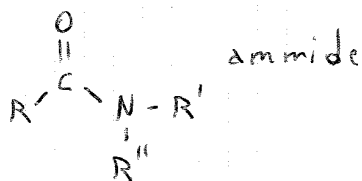
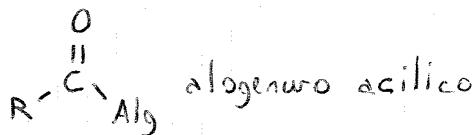
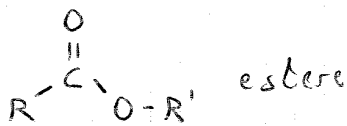
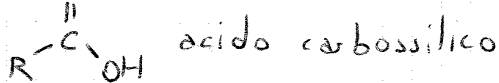
aldeidi

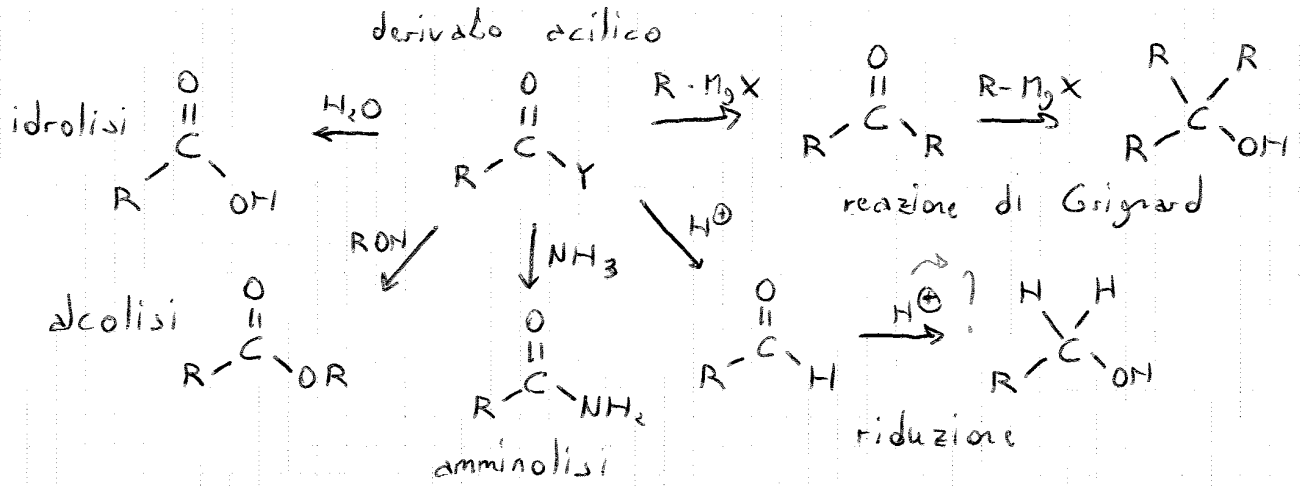


chetoni

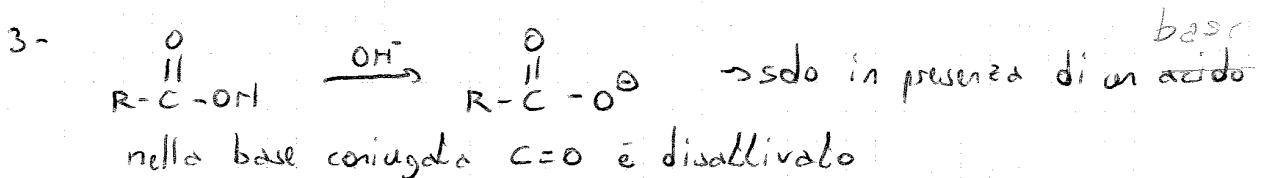
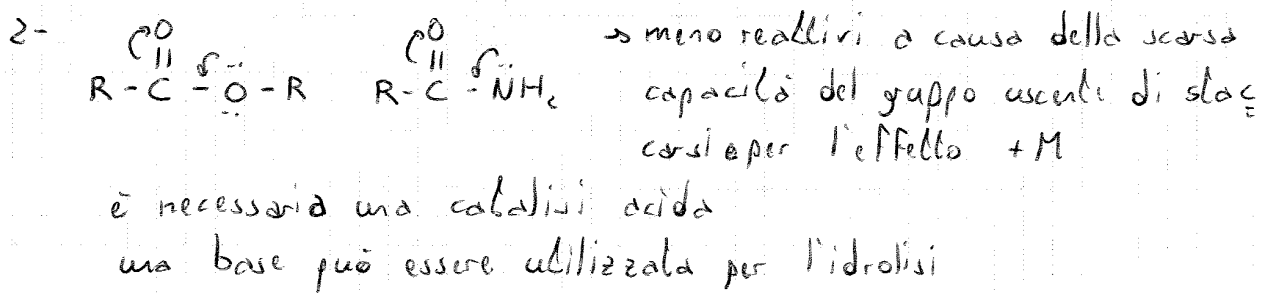
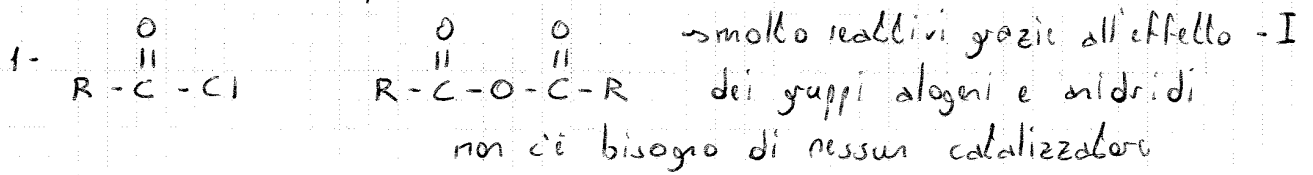
sost. nucleofila:

addizione nucleofila

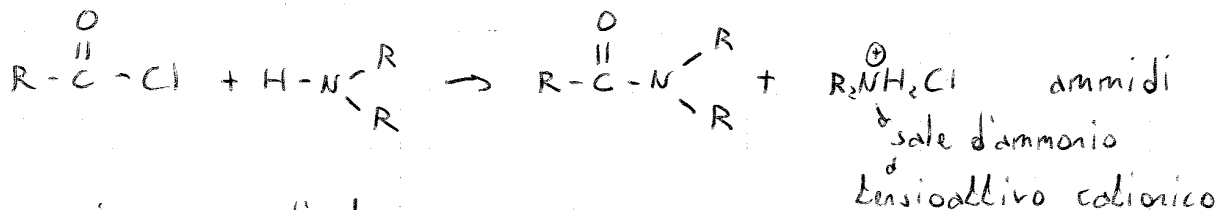
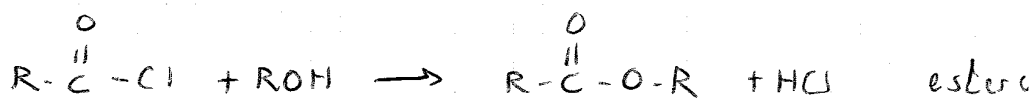
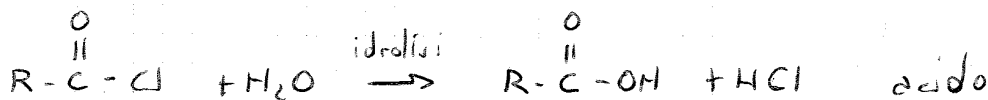




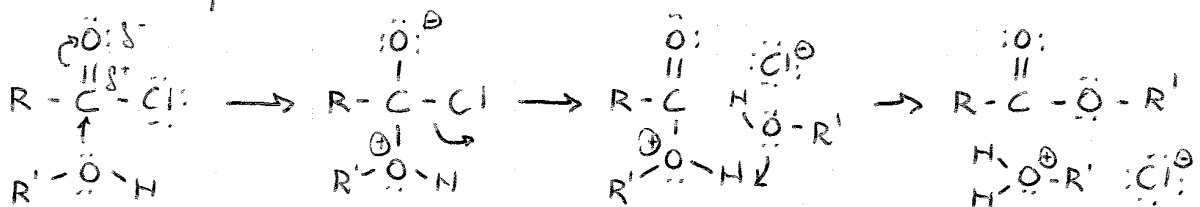
Da un cloruro acilico posso fare tutte le reazioni grazie alla sua reattività reattività dei composti carbonilici:

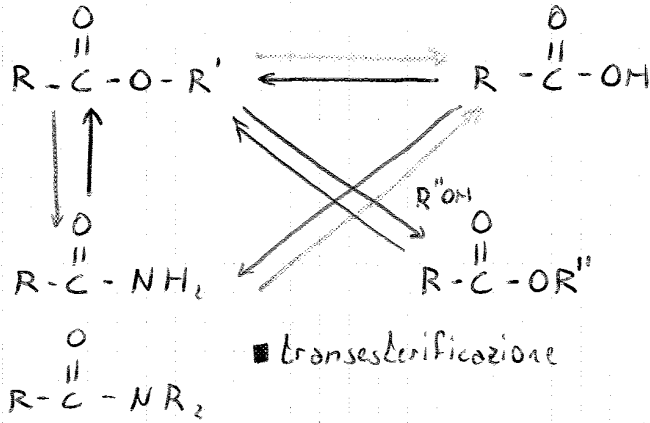


reazioni che non necessitano di catalisi: cloruri e anidridi



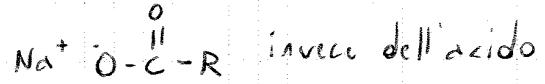
meccanismo per l'estere:





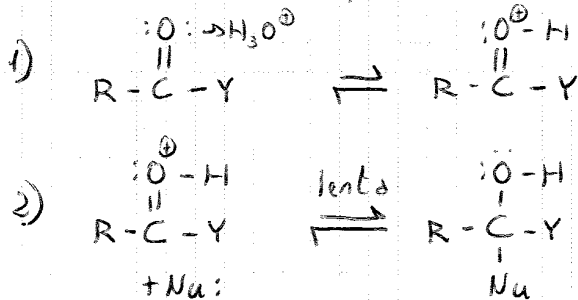
■ reazioni che necessitano di catalisi acida (di solito H_2SO_4)

■ necessitano di catalisi acida però nelle reazioni di idrolisi si può anche sfruttare la catalisi basica (NaOH). Il prodotto basilico è

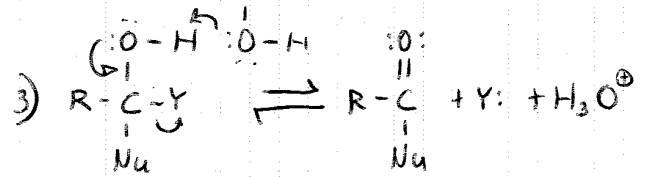


■ transesterificazione

meccanismo semplificato:



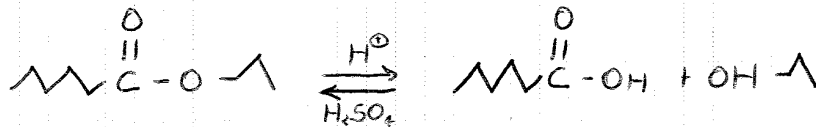
protonazione per la catalisi



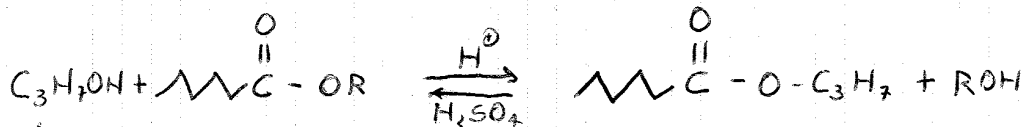
14/01

EX.

meccanismo semplificato per il propil-esanoato



reazione alternativa:

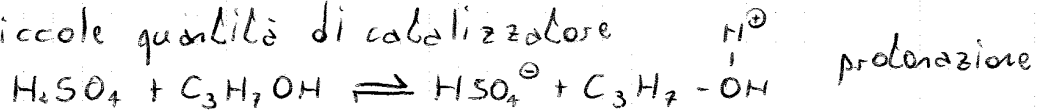


↳ transesterificazione → reazione da un estere a un altro estere

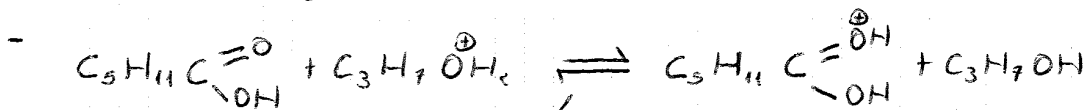
Esterificazione di Fisher:

meccanismo di Fisher valido anche per amidazioni e Transesterificazioni

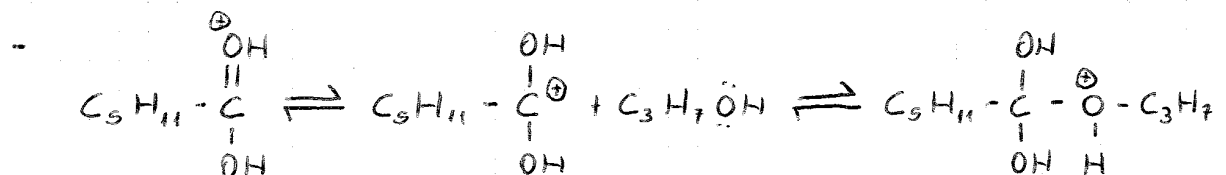
- piccole quantità di catalizzatore

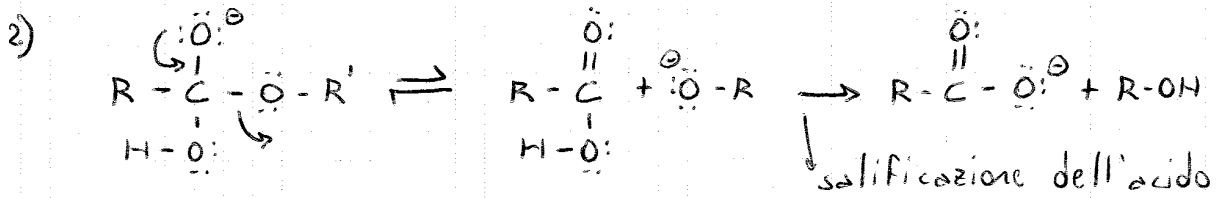


se in eccesso di alcol

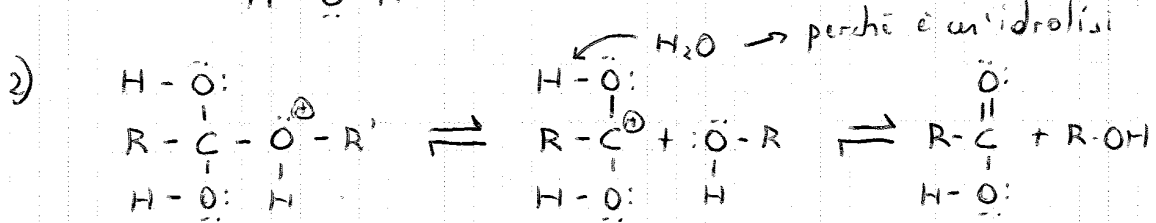
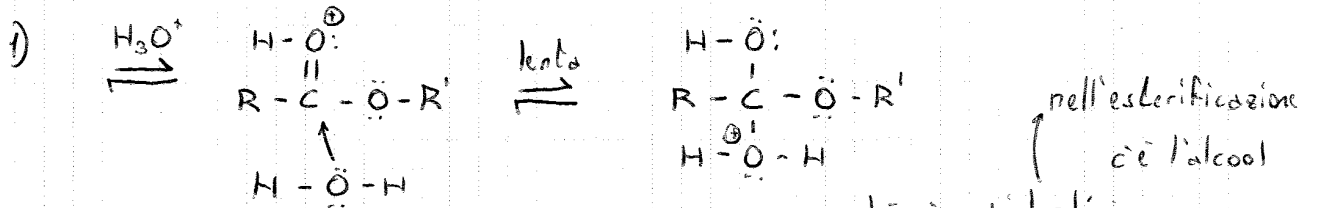


analoga reazione al meccanismo semplificato

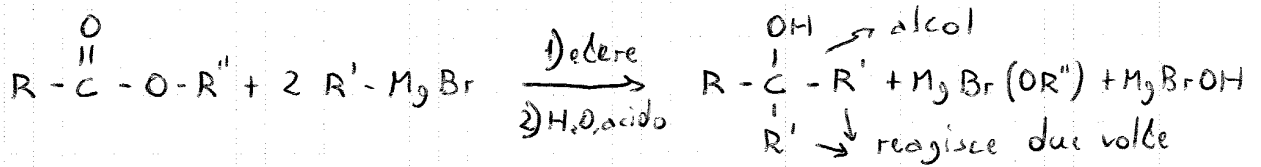




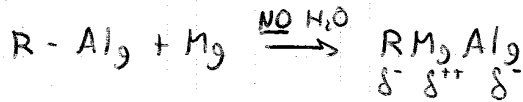
idrolisi in soluzione acida:



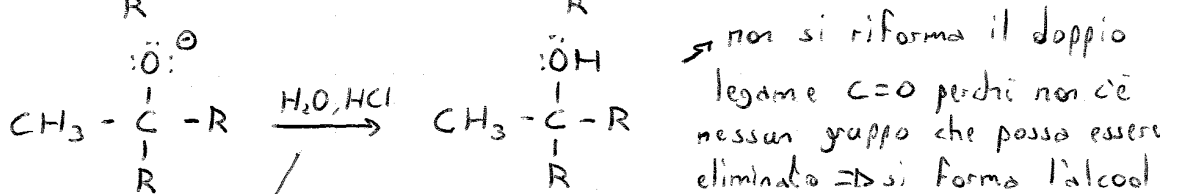
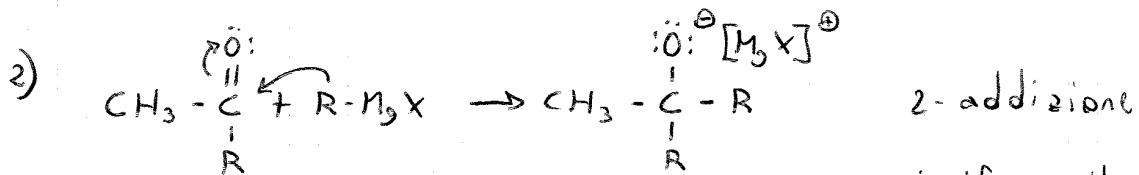
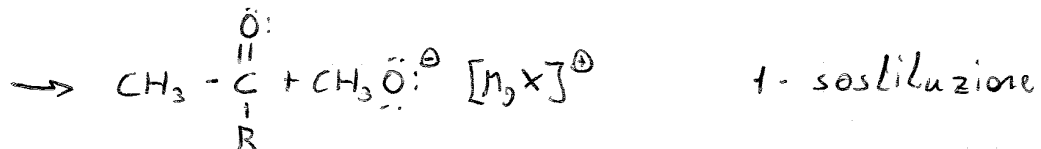
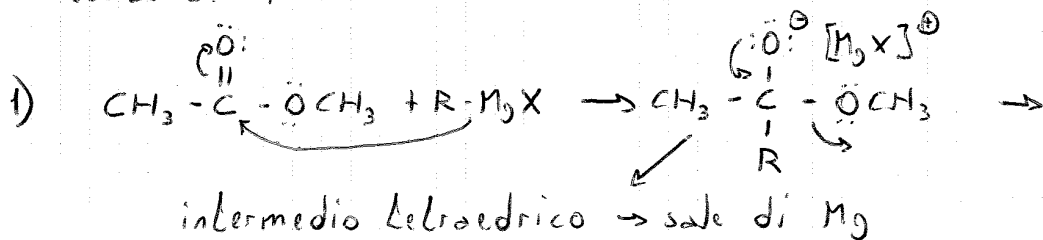
Reazioni degli esteri con reagenti organometallici (reagenti di Grignard)



sintesi del reagente di Grignard:



meccanismo:



la reazione viene spostata in presenza di H₂O e acido