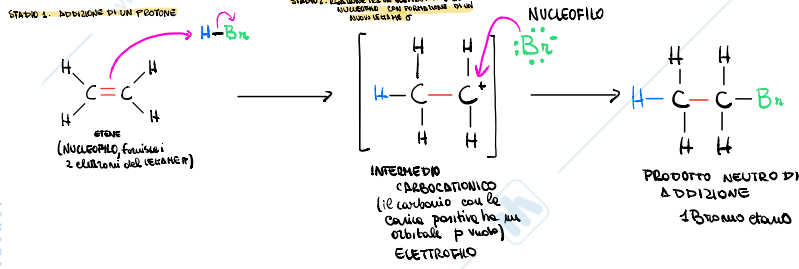


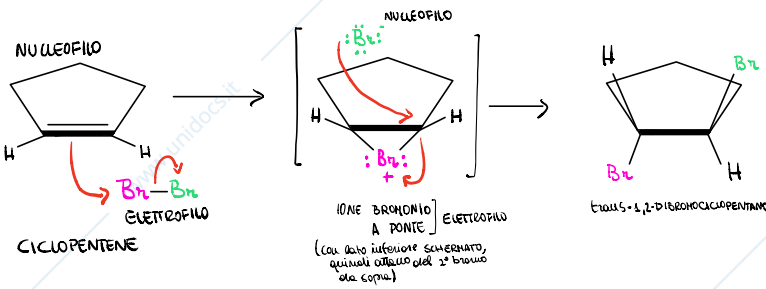
# REAZIONI DEGLI ALCENI

## 1. REAZIONE TRA UN ALCENE E UN ACIDO ALOGENIDRICO

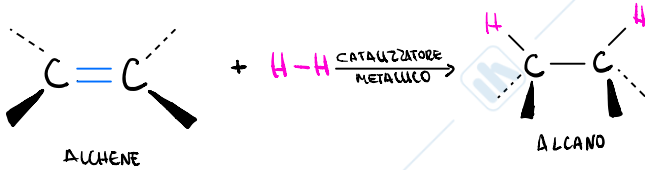
### MECCANISMO:



## 2. REAZIONE DI ADDIZIONE DI ALOGENI ( $Cl_2, Br_2, I_2, F_2$ (poca))



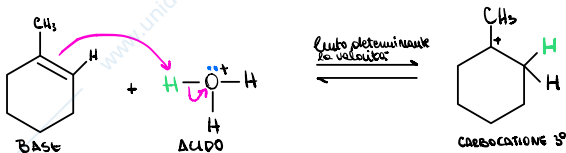
## 3. IDROGENAZIONE CATALITICA (non è un'addizione elettrofila perché il legame fra H-H non si può polarizzare, se per assurdo dovesse rompersi lo ione H è molto instabile) (SINTESI DI ALCANI)



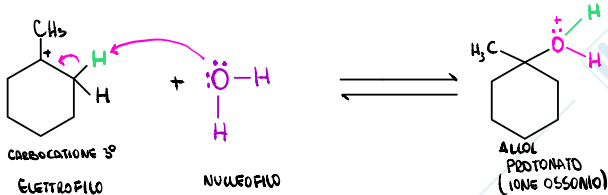
## 4. IDRATAZIONE ACIDO-CATALIZZATA / MECCANISMO DI ADDIZIONE ELETTROFILO DI ACQUA

→ AVVIENE IN PRESENZA DI UN CATALIZZATORE ACIDO → SOLUZIONE ACQUOSA DI ACIDO FORTE:  
 $2H_2O + H_2SO_4 \rightarrow 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$

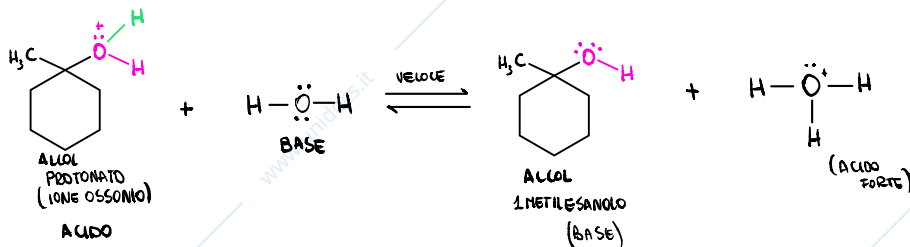
### 1° STADIO: ADDIZIONE DI UN PROTONE



### 2° STADIO: REAZIONE TRA UN NUCLEOFILO E UN ELETTROFILO CON FORMAZIONE DI UN NUOVO LEGAME C

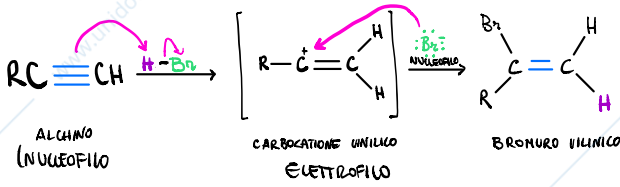


### 3° STADIO: RIMOZIONE DI UN PROTONE



# REAZIONE DEGLI ALCHINI (danno le stesse reazioni degli alcheni)

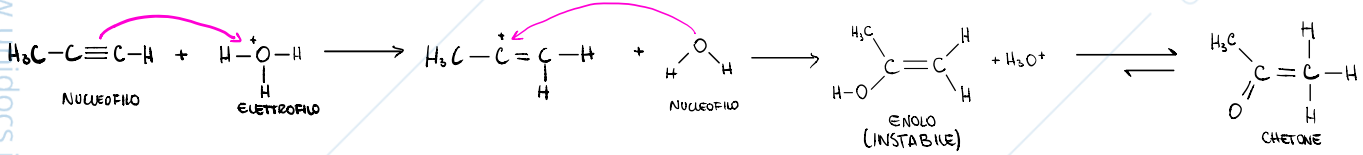
## 1. REAZIONE TRA UN ALCHINO E UN ACIDO ALOGENIDRICO



## 2. ADDIZIONE DI ACQUA CATALIZZATA DAGLI ACIDI SUGLI ALCHINI

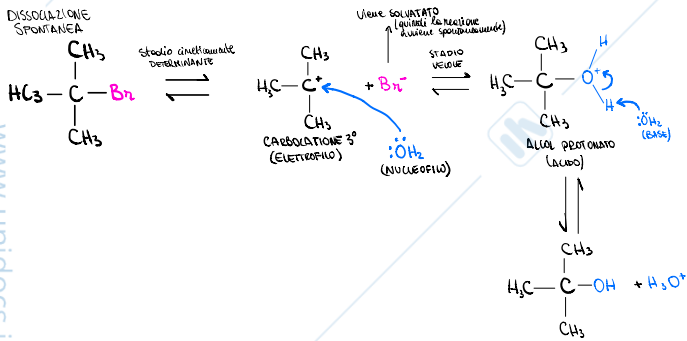
→ TAUTOMERIA: l'equilibrio tra due molecole differisce per la posizione di un atomo di IDROGENO e da un DOPIO LEGAME

→ Il catalizzatore è un sale di mercurio



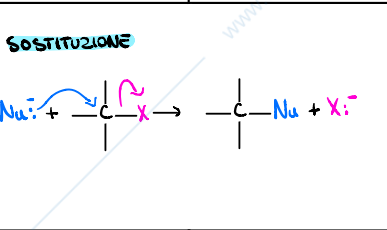
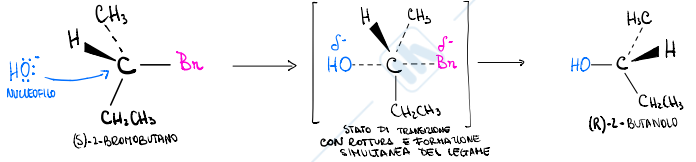
# REAZIONE DI SOSTITUZIONE NUCLEOFILA S<sub>N</sub>1

- sostituzione nucleofila monomolecolare
- reagiscono con alogenuri 2° e 3°
- reagiscono con Nucleofili Deboli
- reagiscono in presenza di SOLVENTI POLARI PROTICI
- Se la molecola è chirale ed è un solo enantiomero, alla fine della reazione si ottiene il racemo, il prodotto dei due enantiomeri (una miscela 50% 50%)
- La reazione dipende dalla stabilità del carbocatione



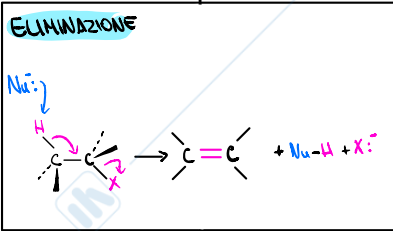
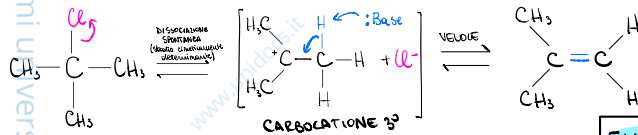
# REAZIONE DI SOSTITUZIONE NUCLEOFILA S<sub>N</sub>2

- Sostituzione nucleofila bimolecolare, cioè coinvolge due specie;
- Avviene in un unico stadio: i reagenti si urtano, si forma lo stato di transizione e poi i prodotti finali;
- La reazione dipende dall'angolo sterico, infatti avviene principalmente con ALOGENURI METILICI e PRIMARI e non avviene mai con i terziari;
- Se la molecola è CHIRALE avviene una inversione di configurazione perché il nucleofilo attacca dalla parte opposta rispetto al gruppo uscente e si inverte la configurazione;
- Più forte è il NUCLEOFILO più veloce avviene la reazione;
- Tanto più stabile è il GRUPPO USCENTE più facilmente si rompe il legame e più velocemente avviene la reazione;
- Utilizzando SOLVENTI APROTICI (non dona legami idrogeno) la reazione avverrà più velocemente, infatti se il solvente solvata il nucleofilo quest'ultimo reagisce con difficoltà



# REAZIONE DI ELIMINAZIONE E<sub>1</sub>

- Avviene in due passaggi come nella S<sub>N</sub>1;
- Avviene con ALOGENURI TERZIARI e con ALOGENURI SECONDARI con NUCLEOFILI DEBOLI in SOLVENTI POLARI PROTICI;
- Nelle reazioni di eliminazione tutte le volte che si possono formare due alcheni si formerà sempre l'alchene più sostituito perché più stabile;
- Reagisce in presenza di basi deboli



# REAZIONE DI ELIMINAZIONE E<sub>2</sub>

- Eliminazione bimolecolare perché la base rimuove un idrogeno beta nello stesso momento in cui si rompe un legame C-X;
- Più la BASE è FORTE maggiore è la probabilità che vi sia questo meccanismo (come HO<sup>-</sup> ed RO<sup>-</sup>);
- Nelle reazioni di eliminazione tutte le volte che si possono formare due alcheni si formerà sempre l'alchene più sostituito perché più stabile;
- Se nella reazione vi è un ALOGENURO 2° che reagisce con base forte in solvente aprotico, questi reagiscono via S<sub>N</sub>2 e via E<sub>2</sub> per dare una miscela di prodotti di sostituzione ed eliminazione. Nel caso di una base forte (come CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup>) provoca principalmente eliminazione (infatti affinché vi sia maggioranza di S<sub>N</sub>2 deve esservi un NUCLEOFILO FORTE)
- Quando un alogenuro primario reagisce in presenza di una specie ricca di elettroni ma allo stesso tempo molto ingombrata, questa reagisce solo da base favorendo una E<sub>2</sub>

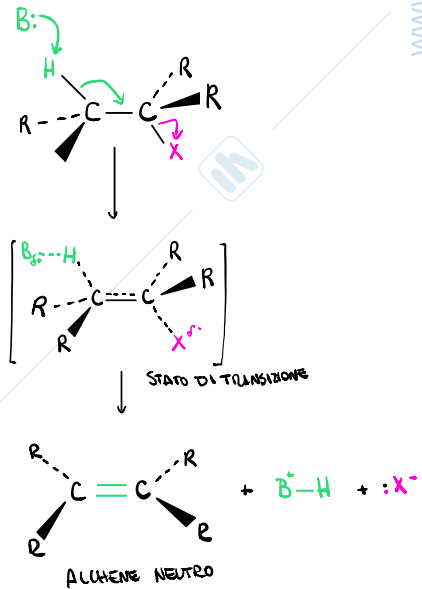


TABELLA 7.7 Sommario dei confronti tra le reazioni di sostituzione ed eliminazione degli alogenuri alchilici

Tipo di alogenuro alchilico	Reazione	Commenti
Metilico	S <sub>N</sub> 2	Unica reazione di sostituzione osservata
CH <sub>3</sub> X	S <sub>N</sub> 1	La reazione di sostituzione S <sub>N</sub> 1 degli alogenuri metilici non avviene mai. Il catione metilico è così instabile da non formarsi mai in soluzione.
	S <sub>N</sub> 2	Reazione principale con basi forti, come HO <sup>-</sup> e EtO <sup>-</sup> . Reazione principale anche con buoni nucleofili/basi deboli, come F <sup>-</sup> e CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Primario RCH <sub>2</sub> X	E2	Reazione principale con basi forti, caratterizzata da ingombramento sterico, come il bromoacetato di potassio
	S <sub>N</sub> 1/E1	I cationi primari non si formano mai in soluzione; perciò, le reazioni S <sub>N</sub> 1 ed E1 degli alogenuri primari non vengono mai osservate
Secondario R <sub>2</sub> CHX	S <sub>N</sub> 2	Reazione principale con basi deboli/buoni nucleofili, come F <sup>-</sup> e CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
	E2	Reazione principale con basi forti/buoni nucleofili, come HO <sup>-</sup> e CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Terziario R <sub>3</sub> CX	S <sub>N</sub> 1/E1	Comune in reazioni con nucleofili deboli in solventi polari protici, come acqua, metanolo ed etanolo
	S <sub>N</sub> 2	Le reazioni S <sub>N</sub> 2 di alogenuri terziari non avvengono mai; a causa dell'estremo affollamento intorno al carbonio 3°
	E2	Reazione principale con basi forti, come HO <sup>-</sup> e RO <sup>-</sup>
	S <sub>N</sub> 1/E1	Reazioni principali con nucleofili deboli/basi deboli

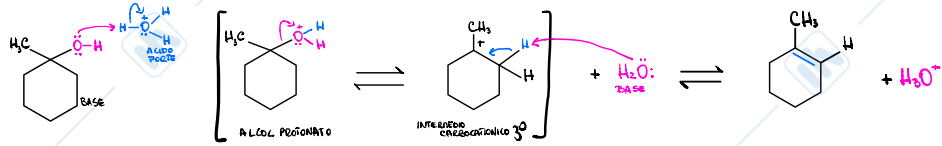
# REAZIONI DEGLI ALCOLI

## REAZIONE DI ELIMINAZIONE E1 (ALCOL 2°/3° + ACIDO FORTE)

- meccanismo che coinvolge 1 sola specie (alcol 2°/3°) fatta reagire con un ACIDO FORTE (ACIDO SOLFORICO O FOSFORICO)
- avvengono in più stadi a causa dell'INTERMEDIO CARBOCATIONICO
- è determinante che l'alcol sia 2° o 3° poiché il CARBOCATIONE deve essere STABILE per favorire la rottura del LEGAME C
- ACIDO FORTE in quanto l'ANIONE che ne deriva deve essere abbastanza STABILE da non poter agire da nucleofilo

### MECCANISMO (contrario dell'addizione elettrofila alle acque degli alcheni)

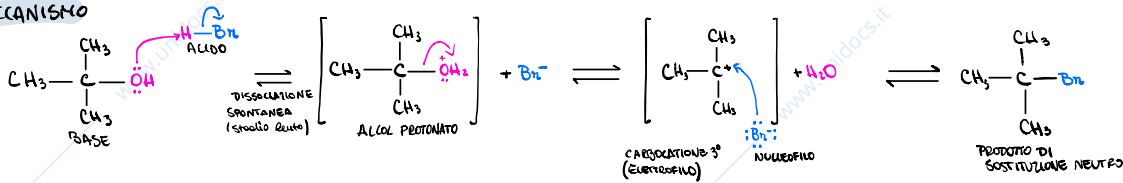
1. si pone in SOLUZIONE ACQUOSA l'ACIDO SOLFORICO H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e questo si DISSOCIA
2. si aggiunge un ALCOL 3°



## REAZIONE DI SOSTITUZIONE SN1 (ALCOL 3°/2° + ACIDI i cui ANIONI SONO OTTIMI NUCLEOFILI)

- ad esempio con ACIDI ALOGENIDRICI i cui ANIONI SONO OTTIMI NUCLEOFILI (caratteristica FONDAMENTALE)
- avviene in più stadi: inizia la formazione dell'intermedio CARBOCATIONICO (che DEVE essere STABILE, quindi proviene da un A. 3° o 2°)

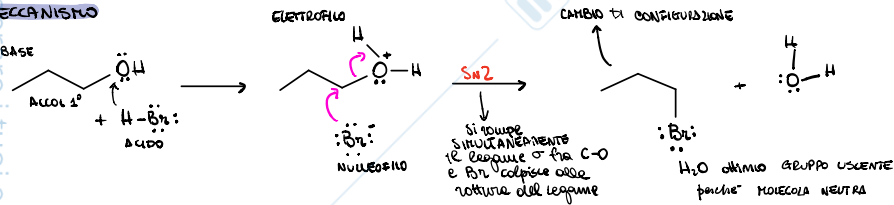
### MECCANISMO



## REAZIONE DI SOSTITUZIONE SN2 (ALCOL 1°/2° con H-X (soprattutto alogenidri) per via del loro ANIONE OTTIMO NUCLEOFILO)

deve esservi un BUON GRUPPO USCENTE (che deve essere STABILE; e considerare la BASE CONIUGATA dell'acido forte; le BASI DEBOLI SONO BUONI)

### MECCANISMO



## REAZIONE DI ELIMINAZIONE E2 (ALCOL 1°/2° + ACIDO FORTE (stabilizza anione))

- la reazione prosegue in un unico stadio: 1) rimozione di un protone da parte di una molecola di H<sub>2</sub>O (base) al carbonio adiacente a quello a cui è legato l'OH protonato, 2) rottura del legame C-O, rilascio di H<sub>2</sub>O e formazione di C=C dell'alkene formato

### MECCANISMO



- H<sub>2</sub>O base strappa un protone
- C-O si spezza, rilascia H<sub>2</sub>O e si forma C=C

ALCOL	REAGENTE	MECCANISMO
3°	H <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	E1
1°	H <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	E2
2°	H <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	E1/E2
3°	HX (X=Cl, Br, I)	SN1
1°	HX (X=Cl, Br, I)	SN2

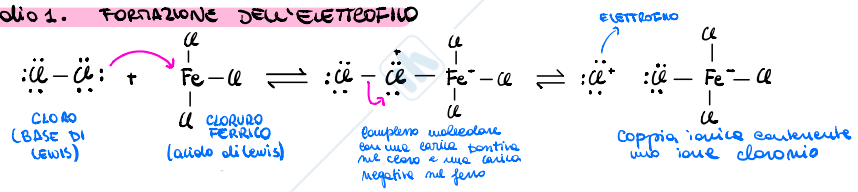
(un 2° ne reagisce con acidi alogenidrici da reazioni SN1/SN2)

**REAZIONE DI SOSTITUZIONE ELETTROFILA AROMATICA**

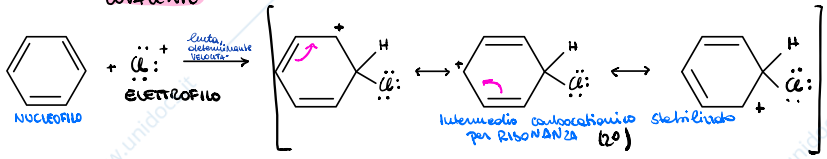
- SOSTITUZIONE → al posto dell'idrogeno vi è un SOSTITUENTE ; ELETTROFILA → entra in gioco un ELETTROFILO
- la molecola finale continua a essere AROMATICA → termodinamicamente CONVENIENTI
- serve un CATALIZZATORE → acido di Lewis che aderisce e si lega col nuovo per favorire la rottura di Br<sub>2</sub>

**ALOGENAZIONE → clorurazione (oppure bromurazione)**

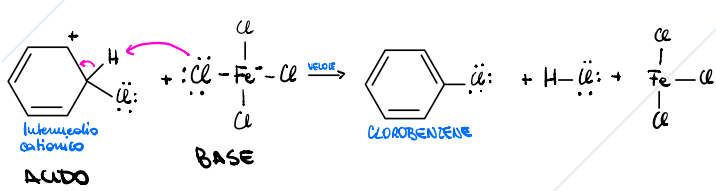
**Stadio 1. FORMAZIONE DELL'ELETTROFILO**



**Stadio 2. REAZIONE FRA UN NUCLEOFILO E UN ELETTROFILO CON FORMAZIONE DI UN NUOVO LEGAME COVALENTE**

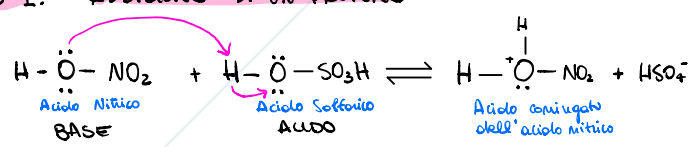


**Stadio 3. RIMOZIONE DI UN PROTONE**

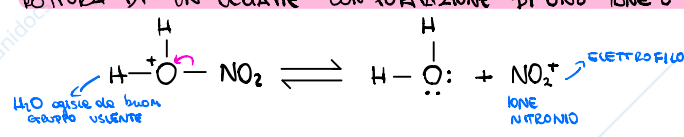


**NITRAZIONE**

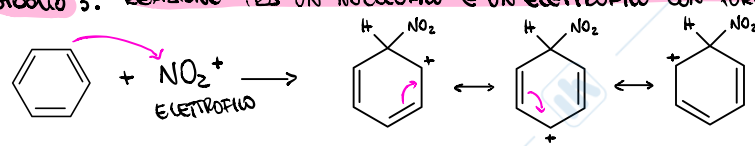
**Stadio 1. ADDIZIONE DI UN PROTONE**



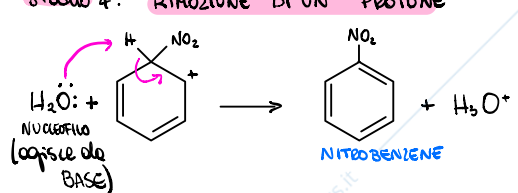
**Stadio 2. ROTTURA DI UN LEGAME CON FORMAZIONE DI UNO IONE O MOLECOLA STABILE**



**Stadio 3. REAZIONE TRA UN NUCLEOFILO E UN ELETTROFILO CON FORMAZIONE DI UN NUOVO LEGAME COVALE**



**Stadio 4. RIMOZIONE DI UN PROTONE**



NB. la reazione continuerà ad essere molto veloce (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

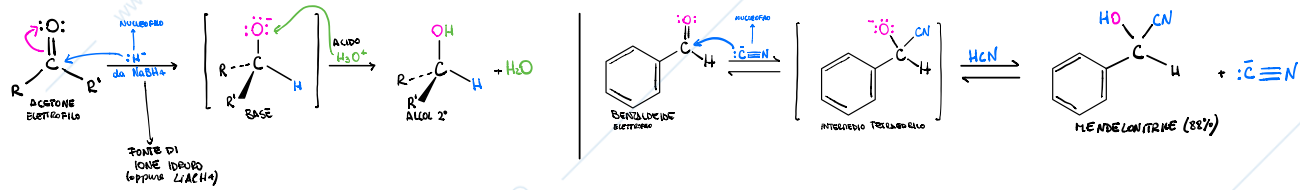
**SOSTITUENTI → SBOBINA 7 APRILE**

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

REAZIONE DI ADDIZIONE NUOEOFILA

1. MECCANISMO (di riduzione del gruppo carbonilico attraverso addizione nucleofica di NUOEOFILU CARICO NEGRATIVOANTE)



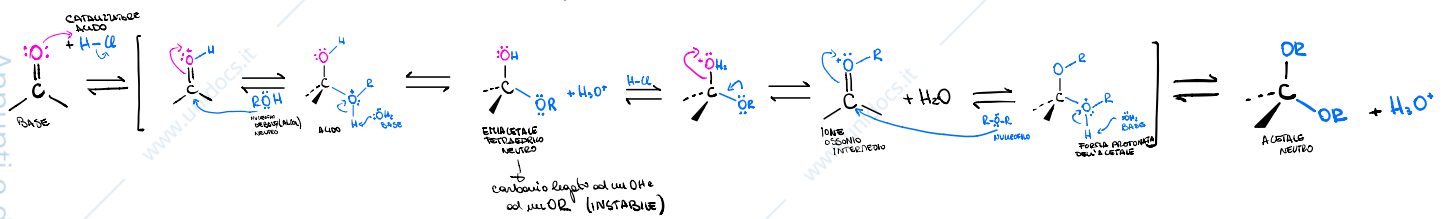
CATALISI ACIDA  $\rightarrow$  reazioni con una certa quantità di Acido

2. MECCANISMO (attraverso NUOEFILU NEUTRI)

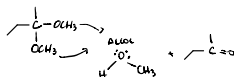
es. con ALCOLO, AMMONIACA o AMMINE

Se si fa reagire un CHETONE, un ALDEIDE con 2 molecole di ALCOLO in presenza di un CATALIZZATORE ACIDO, si ottiene un ACETALE e 1  $\text{H}_2\text{O}$

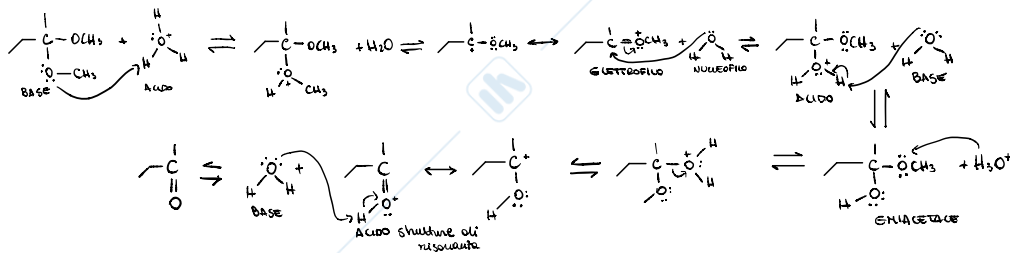
acetale: il gruppo funzionale è un CARBONIO a cui sono legati 2 GRUPPI OR



IDROLISI ACETALE



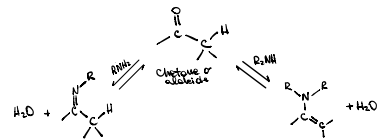
MECCANISMO (AMBIENTE ACIDO)



ADDIZIONE NUOEOFILA CON AMMONIACA E AMMINE

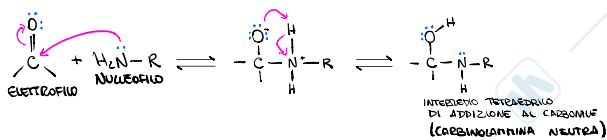
ammoniaca  $\text{NH}_3$  è un NUOEOFILU e una BASE perché presenta un doppietto disponibile

ammime  $\rightarrow$  sostituzione di uno o più idrogeni sull'ammoniaca con R gruppi

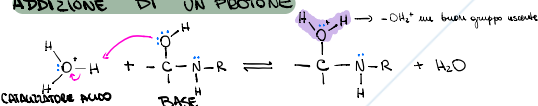


MECCANISMO DI FORMAZIONE DI UN'IMMINA per reazione di un'aldeide o un chetone con un'ammina primaria (ADDIZIONE NUOEOFILA)

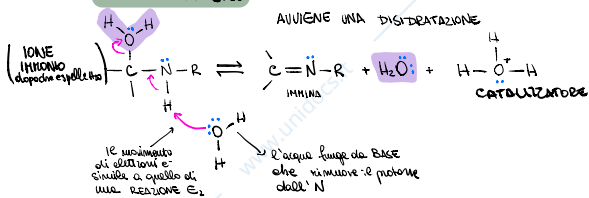
Stadio 1. REAZIONE TRA UN ELETFILO E UN NUOEOFILU CON FORMAZIONE DI UN NUOVO LEGAME COVALENTE



Stadio 2. ADDIZIONE DI UN PROTONE



Stadio 3. RIMOZIONE DI UN PROTONE E ROTURA DI UN LEGAME CON FORMAZIONE DI UNA MOLECOLA STABILE



# REAZIONI DEGLI ACIDI / DERIVATI CARBOSSILICI

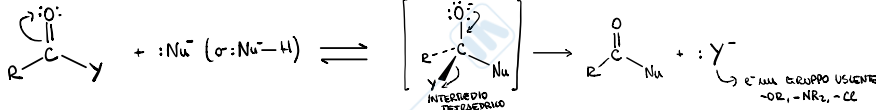
## ACIDITÀ DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

- **EFFETTO INDUTTIVO** → presenza nel legato al gruppo funzionale C=O di un gruppo **ELETRON-ATTITTORE** (stabilità e aumento acidità) o un gruppo **ELETRON-DONATORE** (destabilizza e diminuisce acidità)
- **MAGGIORE** è la presenza di **ATOMI ELETRONEGATIVI** più forte è l'**EFFETTO INDUTTIVO**
- **VICINANZA** dell'atomo elettronegativo al **CARBOSSILICO**

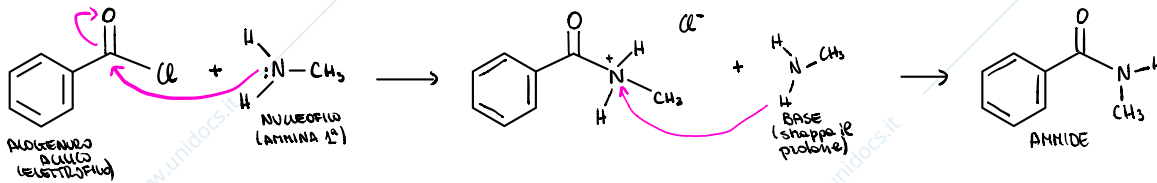
## SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ALLUCO

- i derivati degli acidi carbossilici reagiscono con **NUCLEOFILI NEUTRI** o **CARICHI POSITIVAMENTE**
- c'è un **BUON GRUPPO USCENTE**: Y

### MECCANISMO

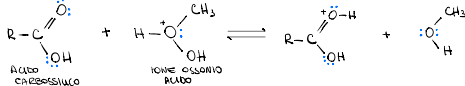


## IDROUSI

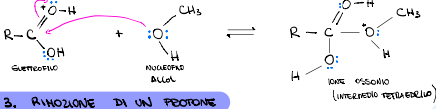


## MECCANISMO: ESTERIFICAZIONE DI FISCHER

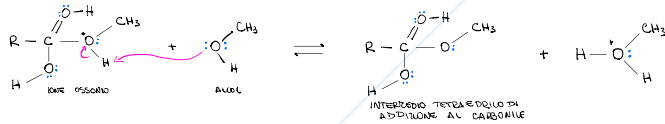
### Stadio 1. ADDIZIONE DI UN PROTONO



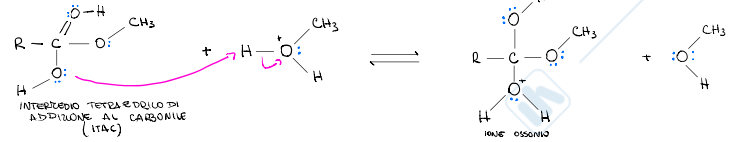
### Stadio 2. REAZIONE TRA UN ELETTROFILIO E UN NUCLEOFILO CON FORMAZIONE DI UN NUOVO LEGAME COVALENTE



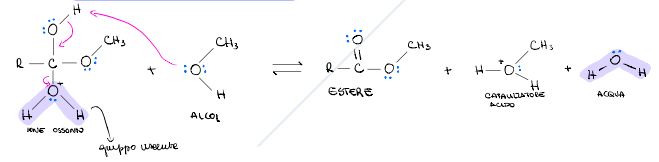
### Stadio 3. RIMOZIONE DI UN PROTONO



### Stadio 4. ADDIZIONE DI UN PROTONO

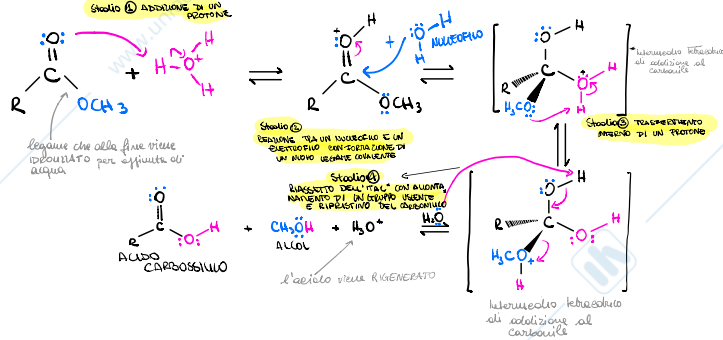


### Stadio 5. RIASSETTO DELL'ITAC CON ALLONTANAMENTO DI UN GRUPPO USCENTE E RIPRESTIVO DEL GRUPPO CARBONILLO



## IDROUSI ACIDA DI UN ESTERE

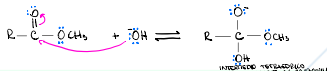
### MECCANISMO: IDROUSI ACIDA DI UN ESTERE



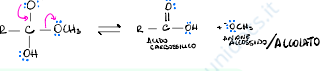
## IDROUSI BASICA DI UN ESTERE (SAPONIFICAZIONE)

### MECCANISMO: IDROUSI DEGLI ESTERI IN SOLUZIONE ACQUOSA BASICA

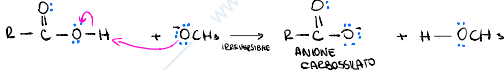
#### Stadio 1. REAZIONE TRA UN ELETTROFILIO E UN NUCLEOFILO CON FORMAZIONE DI UN NUOVO LEGAME COVALENTE



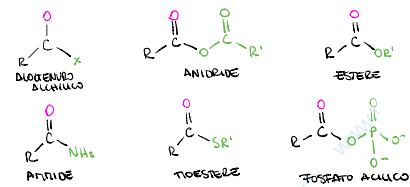
#### Stadio 2. RIASSETTO DELL'ITAC CON ALLONTANAMENTO DEL GRUPPO USCENTE E RIPRESTIVO DEL CARBONILLO



#### Stadio 3. RIMOZIONE DI UN PROTONO



## DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI



## REATTIVITÀ DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

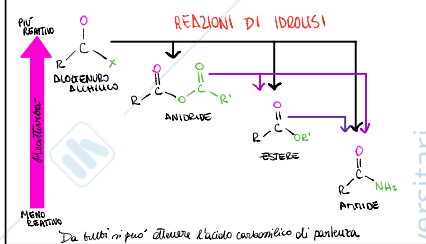
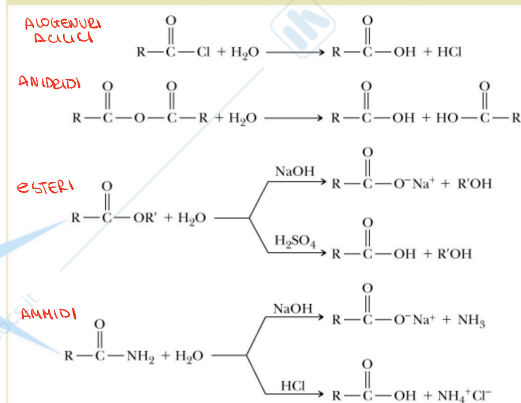
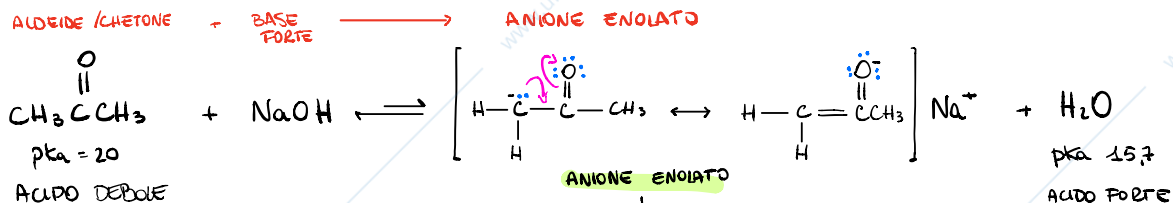


TABELLA 13.1 Sommario delle reazioni di idrolisi dei cloruri acilici, delle anidridi, degli esteri e delle ammidi



Idrolisi di esteri e ammidi richiede condizioni acide o basiche

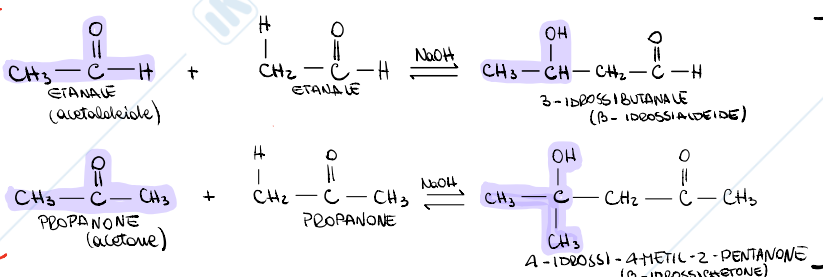
FORMAZIONE DI ANIONI ENOLATO (DA ACIDI E CHETONI)



ANIONE ENOLATO

si forma in piccole quantità che permette le reazioni aldoliche

ATTORNITA DA UN ANIONE ENOLATO (PRODOTTO DA UN'ALDEIDE/CHETONE, A INIZIO ALDEIDE)



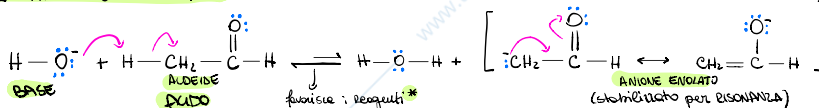
NOME COMUNE del prodotto ottenuto dalla reazione dell'acetaldeide in presenza di una BASE è l'ALDOLO → è sia un ALDEIDE che un CHETONE

il GRUPPO FUNZIONALE del prodotto di una REAZIONE ADOICA è un β-IDROSSIALDEIDE o β-IDROSSICHETONE

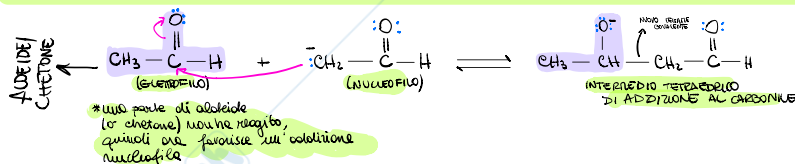
MECCANISMO: REAZIONE ADOICA BASE-CATALIZZATA

(facilmente REVERSIBILE e in genere solo in piccole quantità di ALDOLO e presente all'equilibrio)

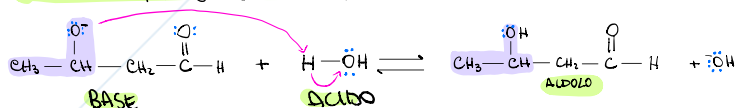
Stadio 1. RIMOZIONE DI UN PROTONE



Stadio 2. REAZIONE TRA UN ELETTROFILO E UN NUCLEOFILO CON FORMAZIONE DI NUOVO LEGAME COVALENTE

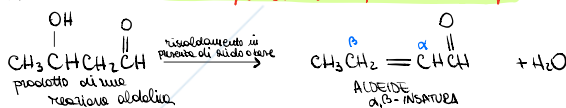


Stadio 3. ADDIZIONE DI UN PROTONE

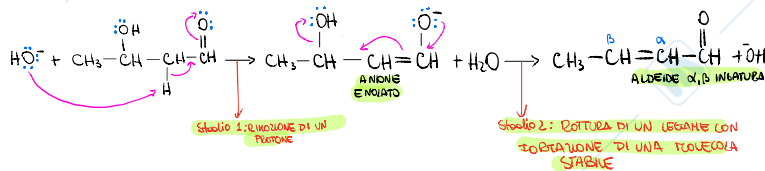


Le β-IDROSSIALDEIDI e β-IDROSSICHETONI possono essere facilmente DISIDRATATI, ad esempio riscaldando l'aldolo in ACIDO DIWITTO

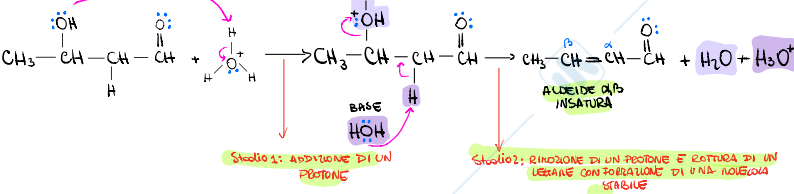
il PRODOTTO è un ALDEIDE/CHETONE α,β-INSATURATO



DISIDRATAZIONE BASE-CATALIZZATA DEL PRODOTTO ADOICO

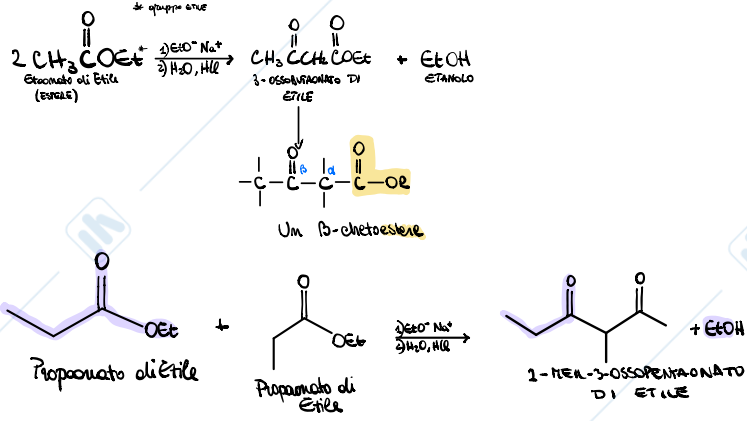


DISIDRATAZIONE ACIDO-CATALIZZATA DEL PRODOTTO ADOICO



# CONDENSAZIONE DI CLAISEN → reazione di condensazione carbonilica tra due esteri per dare un β-chetoestere

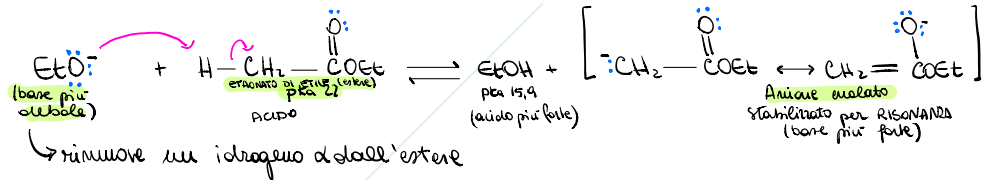
formazione di un ANIONE ENOLATO da un ESTERE seguita da una SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACIDICA dell'anione enolato al CARBONILICO di un altro estere



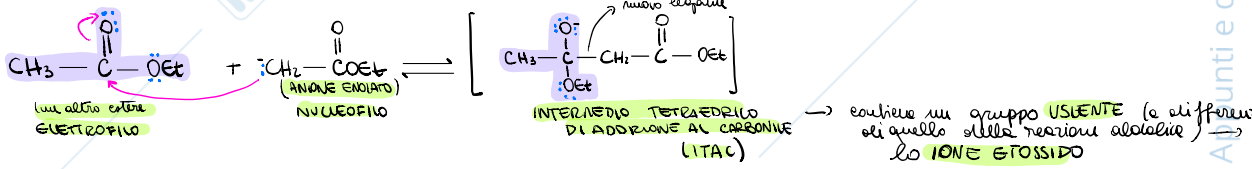
richiedono una BASE, NON ACQUOSE (per evitare l'idrolisi ESTERE)

## MECCANISMO: CONDENSAZIONE DI CLAISEN

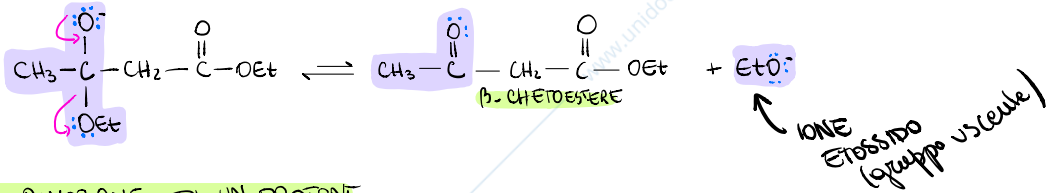
### Stadio 1: RIMOZIONE DI UN PROTONI



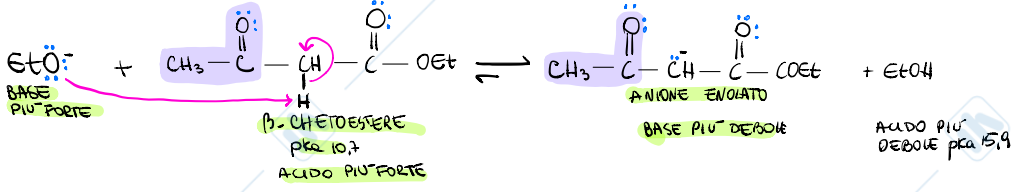
### Stadio 2: REAZIONE TRA UN ELETTROFILIO E UN NUCLEOFILO CON FORMAZIONE DI UN NUOVO LEGAME COVALENTE



### Stadio 3: RIASSETTO DELL'ITAC CON ALLONTANAMENTO DI UN GRUPPO USLENTE



### Stadio 4: RIMOZIONE DI UN PROTONI



### Stadio 5: ADDIZIONE DI UN PROTONI (acidificazione dell'anione enolato)

