

Alogeno derivati

Contenuto

1. Alogenuri alchilici
2. Reazioni caratteristiche
3. Polialogeno derivati
4. Alogeno derivati insaturi

Prenderemo in considerazione solo i derivati del *cloro*, del *bromo* e dello *iodio*, poiché i fluoroderivati hanno caratteristiche del tutto particolari, distinte da quelle dagli altri alogenuri.

A seconda che l'alogeno sia legato a una catena alifatica o ad un anello aromatico, si possono avere alogenuri **alchilici** o **arilici**.

1 Alogenuri alchilici

Ci occuperemo principalmente degli alogeno derivati delle paraffine, cioè di quei composti nei quali gli alogeni sono legati ad atomi di carbonio ibridi sp^3 .

Gli alogenuri alchilici si possono preparare per:

- Alogenazione diretta degli alcani
Ricordiamo che è una reazione di tipo radicalico e può essere anche esplosiva se fatta su alcani a catena corta.
L'orientamento dell'alogenazione non può essere controllato.
- Alogenazione degli alcheni (si ottengono dialogenuri vicinali,
- Addizione di acidi alogenidrici agli alcheni
- Sostituzione del gruppo -OH degli alcoli

1.1 Preparazione degli alogenuri per sostituzione

La sostituzione del gruppo ossidrilico di un alcol con un alogeno è senza dubbio il metodo migliore per la preparazione degli alogenuri alchilici, in quanto consente il controllo sterico della reazione, nel senso che si può indirizzare l'alogeno dove si vuole.

La sintesi a partire da un alcol e un acido alogenidrico è possibile solo a condizione di introdurre un forte disidratante (ad es. $ZnCl_2$), in modo da sottrarre H_2O al sistema e spostare l'equilibrio a destra, dato che questa reazione è reversibile.



Normalmente si usano come agenti alogenanti composti detti **trasportatori di alogeno** (PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2), che sono caratteristici per la capacità di sostituzione di un *qualsiasi* gruppo $-\text{OH}$ (sia degli alcoli che degli acidi), con un meccanismo piuttosto complesso, **sostituzione nucleofila**, che esamineremo in dettaglio più avanti.

Usando i trasportatori di alogeno si ha il vantaggio che la reazione è **irreversibile**:



Purtroppo i prodotti secondari che si formano, ossicloruro di fosforo (POCl_3) e acido fosforoso (H_3PO_3), sono composti cosiddetti "*peciosi*", che rendono difficile la separazione (soprattutto la purificazione) dell'alogeno derivato.

È quindi preferibile usare come agente alogenante il **cloruro di tionile**, SOCl_2



In questo caso i prodotti secondari sono costituiti da due composti *gassosi*, acido cloridrico e anidride solforosa, di facile eliminazione. Inoltre, lo stesso SOCl_2 è *molto volatile* (punto di ebollizione basso) e quindi, anche se utilizzato in eccesso, può essere facilmente allontanato per semplice riscaldamento. Per questo motivo, il cloruro di tionile è definito "*alogenante pulito*".

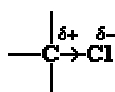
2 Reazioni degli alogeno derivati

- Sostituzione nucleofila
- Preparazione dei reattivi del Grignard
- Eliminazione

Sostituzione nucleofila

Gli alogeni, essendo piuttosto elettronegativi, tendono difficilmente a condividere i propri elettroni: sono basi molto deboli. Per questo motivo, quando è legato ad un atomo di carbonio, l'alogeno può essere facilmente "spostato" come anione da basi più forti.

L'alogeno attira su di sé il doppietto di legame, inducendo una parziale carica positiva sul carbonio adiacente.



Poiché i reagenti basici cercano un "centro" relativamente positivo, cioè un nucleo con cui mettere in comune i loro elettroni, un carbonio al quale sia legato un alogeno è un centro ideale per una sostituzione nucleofila.

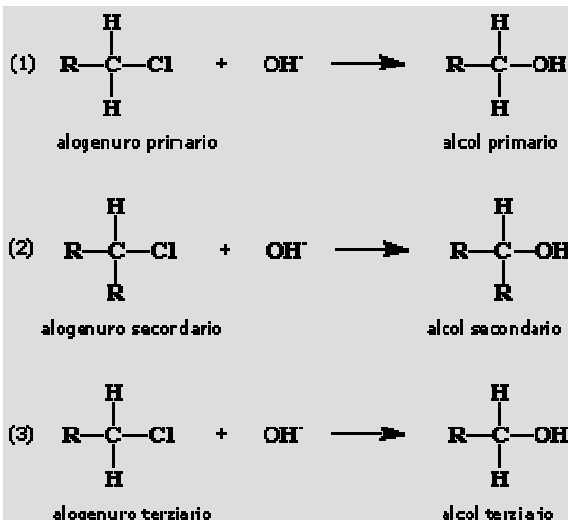
Gli alogenuri alchilici non rivestono grande interesse dal punto di vista biologico, se non per il fatto che molti alogeno derivati, specialmente quelli insaturi (ad es., cloruro di vinile, tricloroetilene), sono piuttosto tossici. Sono tuttavia molto importanti chimicamente in quanto reagiscono facilmente con molti reattivi nucleofili, formando una grande varietà di prodotti, tanto che **qualsiasi derivato della serie alifatica può essere preparato a partire da alogenuri**.

I reagenti nucleofili includono non solo ioni negativi come OH^- , CN^- , NO_2^- , ma anche basi neutre, come H_2O , NH_3 , la cui caratteristica comune è quella di avere un doppietto elettronico non condiviso.

Principali derivati degli alogenuri alchilici					
R-X	+ OH^-	=	R-OH	+ X^-	alcol
R-X	+ CN^-	=	R-CN	+ X^-	nitrili
R-X	+ H_2O	=	R-OH	+ HX	alcol
R-X	+ NH_3	=	R-NH₂	+ HX	ammine

Cinetica della sostituzione nucleofila

Prendiamo in considerazione le seguenti reazioni di sostituzione nucleofila:



Si può dimostrare sperimentalmente che la reazione (1) è del **secondo ordine** (SN2), poiché per farla procedere più velocemente occorre aumentare sia la concentrazione dell'alogeno derivato, sia quella di OH⁻.

$$v = k [\text{RCH}_2\text{Cl}] [\text{OH}^-]$$

La reazione (3) è invece del **primo ordine** (SN1), poiché la sua velocità dipende *esclusivamente* dalla concentrazione dell'alogeno derivato ed è indipendente da quella di OH⁻.

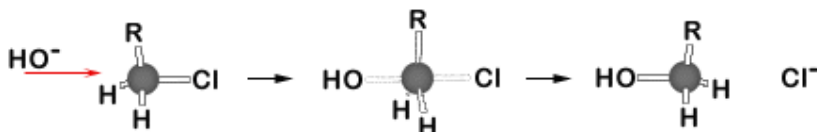
$$v = k [\text{R}_3\text{CCl}]$$

La reazione (2) ha un "andamento", diciamo così, intermedio.

SN1: Il fatto che la velocità di reazione nella (3) non dipenda dalla [OH⁻], significa che il passaggio che controlla la reazione non prevede l'intervento dell'ossidrile. Questo passaggio è il primo ed implica la **rottura** di un legame carbonio-alogeno: l'energia necessaria per questo processo è fornita dalla costituzione di interazioni ione-dipolo fra l'alogeno e il solvente polare. Il fatto che questo passaggio non dipenda da [OH⁻] ci dice anche che si forma un carbocatione intermedio relativamente **stabile**: il carbocatione che si forma è infatti **terziario** (vedi Cap. 3). Il carbocatione reagisce poi rapidamente (passaggio veloce) con l'OH⁻ per dare un alcol terziario.

SN2: Il fatto che la reazione (1) segua una cinetica del secondo ordine sta a significare che essa richiede l'**urto** fra una molecola di alogenuro derivato e un ossidrile.

In questa reazione l'OH⁻ si mantiene il più lontano possibile dall'atomo di alogeno, attacca cioè la molecola **dalla parte opposta** rispetto all'alogeno.



Quando l'urto ossidrile-alogenuro ha una energia **sufficiente**, si forma il legame C-OH e si spezza il legame C-Cl. Si può notare come nello stato di transizione il carbonio sia "**pentalegante**", mentre i due atomi di idrogeno, il gruppo R e l'atomo di carbonio giacciono sullo stesso piano, con angoli di

legame di circa 120° .

Contemporaneamente si indeboliscono le interazioni ione-dipolo fra l'OH e il solvente e si intensificano quelle fra alogenione e solvente.

Si noti infine come (cosa della massima importanza) **una reazione SN2 provochi una inversione stereochimica completa della configurazione molecolare.**

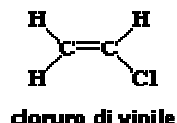
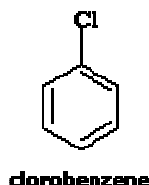
Questo fatto è stato provato sperimentalmente; è stato anzi grazie a questa osservazione che si è potuto dimostrare che nelle reazioni SN2 il reagente attacca la molecola dalla parte opposta rispetto al gruppo uscente.

Gli alogenuri secondari infine possono reagire con uno o entrambi questi meccanismi: un'alta concentrazione di OH⁻ fa sì che l'alogenuro secondario reagisca secondo una SN2, mentre una bassa concentrazione di OH⁻ fa sì che la reazione sia una SN1.

Si noti che con un alogenuro alchilico secondario non si ottiene mai un prodotto completamente racemizzato.

4 Alogeno derivati insaturi

In questi composti l'alogeno è legato direttamente ad un atomo di carbonio ibrido sp^2 .

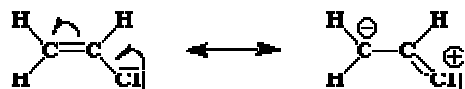


Esistono strette analogie nelle proprietà degli alogenuri **vinilici** e **arilici**. Si può osservare innanzitutto come entrambi siano scarsamente reattivi (a differenza degli alogenuri alchilici) verso reazioni di sostituzione nucleofila.

A proposito dell'influenza dei sostituenti negli idrocarburi aromatici abbiamo visto come gli alogeni abbiano un duplice effetto: uno, **induttivo**, che tende ad impoverire l'anello di elettroni a causa della loro forte elettronegatività ed uno, **mesomero**, che tende a rifornire l'anello di elettroni a causa della possibilità di formare doppi legami con esso.

Un comportamento analogo può essere ipotizzato anche per gli alogenuri vinilici.

Per il cloruro di vinile si possono scrivere due strutture risonanti e, come si vede, il legame C - Cl è qualcosa di più di un legame semplice, potendo avere caratteristiche di doppio legame:

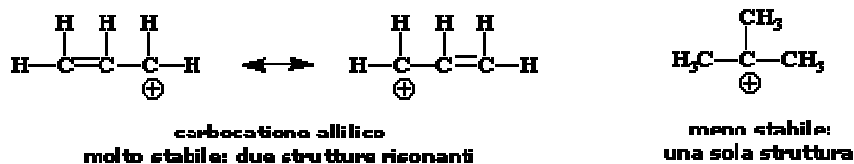


Come già fatto in precedenza, si potrebbe anche affermare che, poiché il carbonio legato all'alogeno ha ibridazione sp^2 , il legame C - Cl nel cloruro di vinile è più corto e più forte del legame tra l'alogeno e il carbonio sp^3 di un alogenuro saturo, avendo meno carattere "p" e più carattere "s". Queste osservazioni hanno in effetti un riscontro sperimentale: nel cloruro di vinile (e nel clorobenzene) il legame C - Cl misura ca. 1.69 Å, mentre è ca. 1.79 Å negli alogenuri alchilici. Di conseguenza, essendo il legame C - Cl più forte negli alogenuri derivati insaturi, questi sono **meno reattivi** degli alogenuri alchilici rispetto alle reazioni di sostituzione nucleofila.

Con il cloruro di allile, il termine superiore della serie, si ritorna al caso di un alogenuro alchilico saturo: l'alogeno è infatti legato ad un atomo di carbonio sp^3 , per cui l'effetto induttivo favorisce il distacco dell'alogeno e rende facile la sostituzione nucleofila.



L'alogenuro allilico è infatti più reattivo dell'alogenuro vinilico, poiché il corrispondente carbocatione è piuttosto stabile; è addirittura più reattivo di un alogenuro alchilico terziario poiché il carbocatione allilico è più stabile di un carbocatione terziario, essendo stabilizzato per risonanza.



4.1 Alogenuri arilici

Gli alogenuri aromatici possono essere preparati per alogenazione con un alogeno in presenza di AlCl_3 . Abbiamo già esaminato in dettaglio l'effetto degli alogeni sull'anello benzenico: è un effetto *disattivante, orto-para* orientante.

Con le stesse argomentazioni usate per gli alogenuri vinilici è possibile dedurre che anche nel clorobenzene il legame C-Cl sia piuttosto forte; quindi anche gli alogenuri arilici daranno difficilmente reazioni di sostituzione nucleofila. Infatti, mentre un alcol può essere preparato da un alogenuro alchilico in determinate condizioni (§ 9.2.1), un fenolo non può essere preparato nello stesso modo, neppure a temperature molto elevate¹; occorrono invece condizioni ben più drastiche (fusione alcalina) che danno un'idea della scarsa reattività degli alogenuri arilici di fronte a reazioni di sostituzione nucleofila:



¹Poiché questa reazione avviene in soluzione acquosa, la temperatura massima non può essere superiore a 100°C.