

Lezione 20

Riepilogo reattività

Le reazioni che abbiamo visto finora si basano sulla presenza di una specie nucleofila, con un doppietto elettronico libero, che reagisce con una specie elettrofila, una specie con un orbitale vuoto.



Specie con cariche negative e specie con cariche positive non sempre sono così stabili da poter essere disponibile come tali. Spesso la specie con carica negativa si forma per distacco di un H^+ , mentre la specie con carica positiva si forma per via dell'eliminazione di un gruppo uscente.

Queste due specie possono prendere parte ad una



reazione di sostituzione nucleofila, dove il gruppo uscente viene sostituito dal nucleofilo, ed il gruppo uscente viene protonato dal protone rilasciato dalla formazione del nucleofilo.

L'altra possibilità è che la specie elettrofila si formi per



rottura di un doppio legame, di cui l'esempio più diffuso è la rottura del legame π del gruppo carbonilico. Il nucleofilo quindi può attaccare il C^+ , mentre l' H^+ leggerà l' O^- , in un processo di addizione nucleofila.

Nucleofili*C nucleofilo*

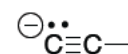
L' R^- può essere una catena carboniosa di qualunque lunghezza, e quando ha carica negativa è un carboanione. Un R che lega un metallo equivale ad un R^- .



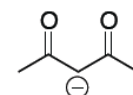
In altre condizioni l'atomo di C può subire il distacco dell' H^+ per trattamento con una base, oppure in condizioni stabili. Un C ibridato sp (impegnato in un triplo legame) sopporta meglio la carica negativa. Questo è il caso del cianuro, sale dell'acido cianidrico.



Altra possibilità, anche se meno stabile, è l'alchino terminale. Un protone può staccarsi dall'alchino, formando l'acetiluro, che è un carboanione che può reagire con alogenuri, aldeidi, chetoni e in generale i C elettrofili.

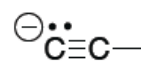


Un atomo di C che sia in α rispetto a due carbonili ha una dissociazione acida significativa, con acidità superiore a quella dell' H_2O . Anche la presenza di un solo carbonile consente di ottenere un carboanione, ma la pK_a sarà superiore, quindi la



molecola sarà meno acida.

Un'altra molecola in cui l'atomo di C può acquisire una carica negativa e fungere da nucleofilo è quello che forma un doppio legame nell'alchene.



O nucleofilo

L' O può essere un nucleofilo molto energico, ad esempio nell'OH⁻.



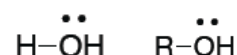
L'alcolato è un'altra molecola nucleofila.



Il carbossilato ha carattere nucleofilo.



Sia H₂O che alcol sono nucleofili.



S nucleofilo

Lo zolfo è nucleofilo, sia con due H che con un solo H. L'S è un buon nucleofilo *soft*, per via della maggiore dimensione dell'atomo di S rispetto all'atomo di O.



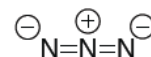
N nucleofilo

L'azoto è significativamente nucleofilo, più dell'O.

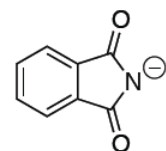
Ammoniaca ed ammine primarie, secondarie e terziarie sono nucleofili e genereranno Sali di ammonio.



Anche l'azide è un nucleofilo e viene utilizzata per la sintesi delle ammine.

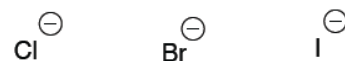


Un atomo di N legato a due carbonili (ftalinide) è un buon nucleofilo, per via della delocalizzazione della carica negativa.



Alogenuri

Gli alogeni con carica negativa sono specie nucleofile.



Idrogenuro

L'H⁻ è un nucleofilo



Elettrofili

Tra gli elettrofili troviamo sicuramente l' H^+ , che può reagire con tutte le specie nucleofile viste precedentemente.

Il carbocatione è un elettrofilo, che può essere generato da varie fonti.

L'eossido è un elettrofilo, anche abbastanza reattivo data la tensione del legame epossido.

Il C del carbonile è un elettrofilo.

Il composto carbonilico α - β -insaturo è un elettrofilo.

Il Boro è un elettrofilo, tende a spezzare il doppio legame $\text{C}=\text{C}$.

Il Bromo Br^+ è un elettrofilo, e si forma per la rottura eterolitica del legame $\text{Br}-\text{Br}$.

Anche il legame $\text{O}-\text{O}$ è un legame debole e tenderà a rompersi in maniera eterolitica, fornendo lo ione ossonio HO^+ .

