

1 [A]

2 [C]

3 [A]

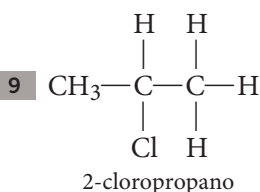
4 [B]

5 Si utilizzano i cosiddetti *trasportatori di alogeni*, composti in grado di sostituire qualsiasi gruppo —OH (negli alcoli o negli acidi carbossilici) con un alogeno. Essi possono essere di tipo diverso, per esempio,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  o  $\text{SOCl}_2$  (*suggerimento*: si veda anche pag. 65).

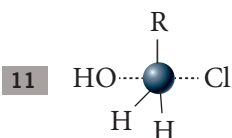
6 Un *dialogenuro vicinale* è una molecola in cui i due atomi di alogeno sono legati a due atomi di carbonio vicinali, cioè adiacenti.

7 Si ottiene un nitrile,  $\text{R—CN}$ .

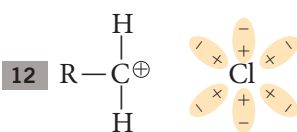
8 Si ottiene un'ammina,  $\text{R—NH}_2$ .



10  $\text{R—NH}_2$        $\text{R—OH}$        $\text{R—CN}$   
ammina              alcol              nitrile



stato di transizione  
(carbonio pentalegante)



carbocatione  
intermedio

13 Gli alogeno derivati si possono anche considerare come derivati degli acidi alogenidrici, in cui l'idrogeno dell'acido è sostituito da un gruppo idrocarburico: in questo caso si usa il termine di *alogenuri* e si fa seguire il nome del gruppo idrocarburico, *alchile* o gruppo alchilico. Un *trasportatore di alogeni* è un composto in grado di sostituire qualsiasi gruppo —OH (negli alcoli o negli acidi carbossilici) con un alogeno. Un *alogenante pulito* è un composto come il cloruro di tionile  $\text{SOCl}_2$  che, in una reazione con un alcol, oltre al cloruro di alchile  $\text{R—Cl}$ , fornisce come prodotti  $\text{HCl}$  e  $\text{SO}_2$ : sono entrambi composti volatili e quindi facilmente allontanabili dall'ambiente di reazione (*suggerimento*: si veda anche pag. 65).

- 14 Un alogenuro di alchile terziario presenta un alogeno legato a un atomo di carbonio terziario:  $R_3CCl$ . Il meccanismo di sostituzione nucleofila può avvenire in base a due diverse modalità:  $S_N1$ , sostituzione nucleofila di 1° ordine, cioè che segue una cinetica di primo ordine, e  $S_N2$ , sostituzione nucleofila di 2° ordine, cioè che segue una cinetica di secondo ordine (*suggerimento*: si vedano anche pagg. 66-67).
- 15 Una sostituzione nucleofila è una reazione in cui un gruppo sostituyente caratterizzato da un comportamento nucleofilo (per la presenza di una carica negativa o di doppietti elettronici liberi) può attaccare un atomo di carbonio (reso parzialmente positivo da un legame covalente fortemente polarizzato come quello, per esempio, con un atomo di alogeno), sostituendo l'alogeno: è un buon gruppo uscente perché ha proprietà basiche debolissime e quindi può essere sostituito da gruppi con basicità maggiore (*suggerimento*: si veda anche pag. 66).
- 16 Il ruolo principale degli alogenuri alchilici è in ambito chimico, in quanto essi possono generare le principali classi di composti della chimica organica, sostituendo l'atomo di alogeno con altri gruppi funzionali.
- 17 Rispetto a un alogenuro di alchile secondario, la reazione di sostituzione nucleofila può avvenire seguendo entrambe le cinetiche,  $S_N1$  e  $S_N2$ . Il prevalere dell'una o dell'altra dipende dalla concentrazione dello ione  $OH^-$ : ad alte concentrazioni di  $OH^-$  lo ione attacca l'alogenuro alchilico e la reazione segue un meccanismo  $S_N2$ ; a basse concentrazioni di  $OH^-$  la reazione segue invece un meccanismo  $S_N1$ .
- 18 Gli alogenuri di alchile possono essere utilizzati per generare le principali classi di composti della chimica organica: alcoli (sostituendo l'alogeno con il gruppo  $-OH$ ), ammine (con il gruppo  $-NH_2$ ), nitrili (con il gruppo  $-CN$ ); da questi ultimi si possono ottenere acidi carbossilici (con il gruppo  $-COOH$ ).
- 19 Le principali reazioni con cui si possono preparare gli alogenuri di alchile sono: alogenazione diretta degli alcani, addizione di acidi alogenidrici agli alcheni, alogenazione degli alcheni, sostituzione del gruppo  $-OH$  degli alcoli con un alogeno (*suggerimento*: si veda anche pag. 64).
- 20 Una sostituzione nucleofila di primo ordine segue una cinetica di primo ordine; la velocità di reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione del solo alogenuro, mentre è completamente indipendente dalla concentrazione dello ione  $OH^-$ . Una sostituzione nucleofila di secondo ordine è una reazione bimolecolare che segue una cinetica di secondo ordine, per cui la velocità di reazione dipende sia dalla concentrazione dell'alogenuro che da quella dello ione  $OH^-$  (*suggerimento*: si vedano anche pagg. 66-67).
- 21 Perché la sostituzione diretta del gruppo  $-OH$  con lo ione  $Cl^-$  ha una resa bassissima e la reazione è spostata quasi completamente a sinistra.
- 22 The  $S_N1$  reaction is a unimolecular nucleophilic substitution reaction which follows a first-order kinetics. The first-order implies that the rate determining step of the mechanism depends only on the concentration of a single species.

- 23 Organic halogen compounds are important because they may be converted to other classes of compounds. Nucleophilic substitution permits the halogen to be replaced by hydroxyl group to give alcohols, by amino group to give amines, by cyano group to give nitriles. Nitriles can be converted into carboxylic acids.
- 24  $S_N1$  and  $S_N2$  are both nucleophilic substitution reactions, but there are some differences. The  $S_N1$  reaction occurs in two steps. In the first one, there is a loss of the leaving group to generate a carbocation intermediate. In the second step, a negatively charged nucleophile attacks the carbocation to form a new covalent bond. The reaction is given by those compounds which can form tertiary carbocations, as they are the most stable carbocations. The  $S_N2$  reaction is a bimolecular nucleophilic substitution reaction which follows a second-order kinetics. This implies that the rate determining step of the mechanism depends on the concentration of two species. In the  $S_N2$  reaction, the pathway is a concerted process where there is a simultaneous attack of the nucleophile and the displacement of the leaving group. In the transition state, the central carbon is partially bonded to five groups. A primary substrate will follow a  $S_N2$  pathway.