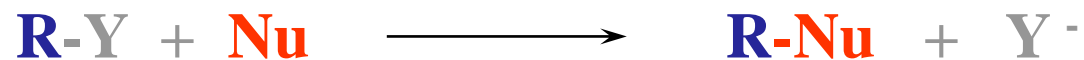




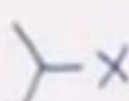
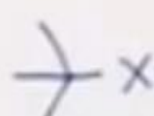
S_N2	S_N1
Meccanismo a singolo stadio	Meccanismo in più passaggi con la formazione di un intermedio carbocationico
Stadio che determina la velocità di natura bimolecolare	Stadio che determina la velocità di natura unimolecolare
Il prodotto ha una configurazione invertita rispetto al reagente	I prodotti hanno sia configurazione invertita che identica rispetto a quella del reagente
Ordine di reattività: metile > 1° > 2° > 3°	Ordine di reattività: 3° > 2° > 1° > metile

**UTILIZZANDO UNA VASTA SERIE DI NUCLEOFILI SI POSSONO
OTTENERE SVARIE CLASSI DI COMPOSTI ORGANICI**

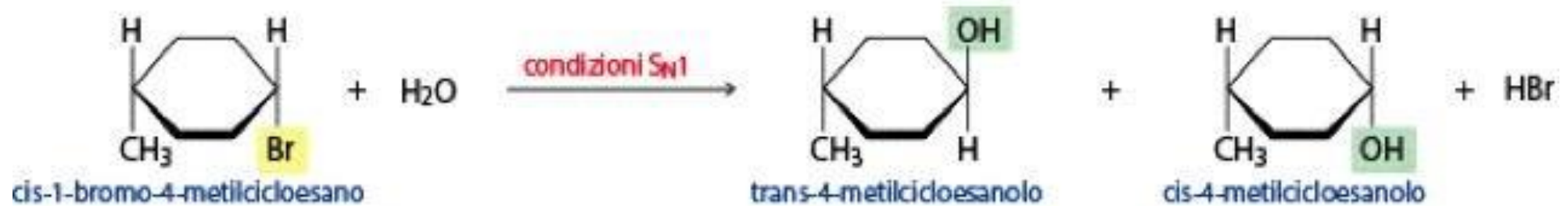


	Nucleofilo	Prodotto	
anioni alogenuri	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$	$\text{R}-\boxed{\text{X}}$	Alogenuri alchilici
anione idrossido	OH^-	$\text{R}-\boxed{\text{OH}}$	Alcohol
alcossido	$\text{R}'\text{O}^-$	$\text{R}-\boxed{\text{O}-\text{R}'}$	Eteri
cianuro	$^-:\text{C}\equiv\text{N}:$	$\text{R}-\boxed{\text{C}\equiv\text{N}:}$	Nitrili
Anione carbossilato	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$	$\boxed{\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{R} \end{array}}$	Esteri
acetiluro	$\text{R}'-\text{C}\equiv\text{C}:^-$	$\boxed{\text{R}'-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}}$	Alchini
Tiolato (solfuro di...)	HS^-	$\text{R}-\boxed{\text{SH}}$	Tioli

Prodotti attesi nelle reazioni di sostituzione/eliminazione		
Tipo di alogenuro	S_N2 versus E2	S_N1 versus E1
Alogenuro Primario	Principalmente dà sostituzione, a meno che non ci sia un ingombro sterico sull'alogenuro o sul nucleofilo, nel qual caso è favorita l'eliminazione	Non subisce mai reazioni S _N 1/E1
Alogenuro Secondario	Può dare sia sostituzione che eliminazione; più forte e ingombrata è la base, maggiore sarà la % del prodotto di eliminazione	Può dare sia sostituzione che eliminazione
Alogenuro Terziario	SOLO ELIMINAZIONE	Può dare sia sostituzione che eliminazione

	NUCLEOFILI DEBOLI/ BASI DEBOLI (H_2O, ROH CH_3COOH)	BASI DEBOLI (buoni nucleofili) (OCN^-, OCl^- OSR^-)	BASI FORTI (buoni nucleofili) (OR^-, NH_2^-)	BASI FORTI, INGOMBRATE STERICAMENTE (cattivi nucleofili) (OO^-, ON^-, T^-)
H_3C-X	NR	S_N2	S_N2	S_N2
 X	NR	S_N2	S_N2	E2
 X	NR	S_N2	E2	E2
 X	S_N1 E1	S_N2	E2	E2
 X	S_N1 E1	S_N1 E1	E2	E2

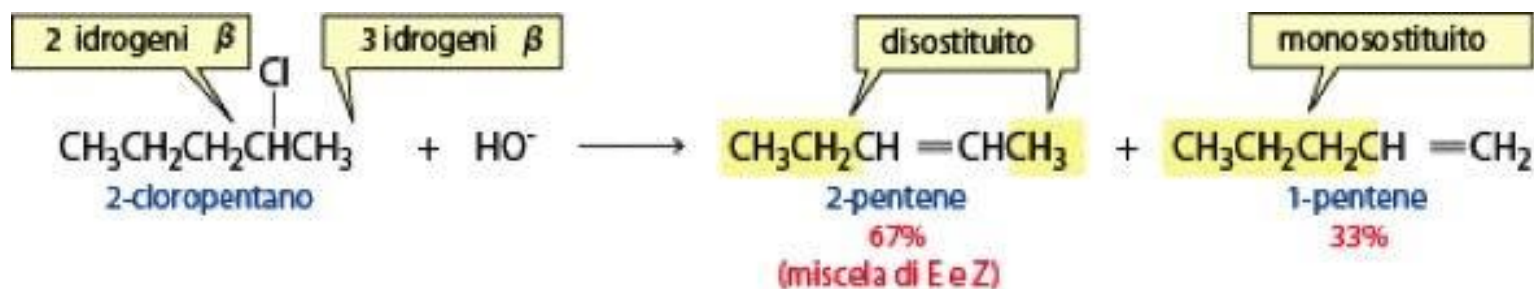
Se l'alogenuro alchilico è secondario il meccanismo operante dipende dal nucleofilo



REGIOSELETTIVITÀ NELLE REAZIONI DI ELIMINAZIONE:

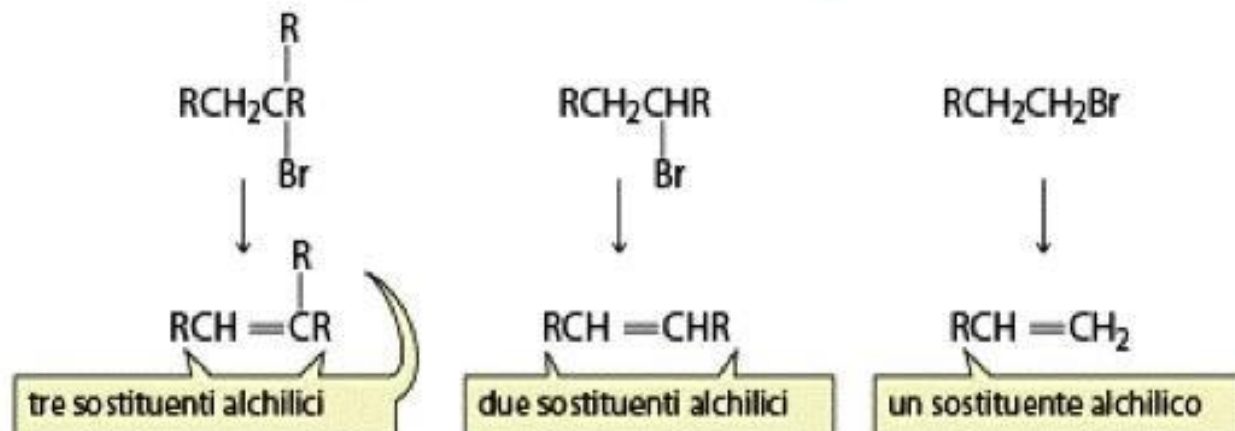
se l'alogenuro alchilico possiede due carboni β , il prodotto preferenziale è quello che si ottiene per rimozione del protone dal carbonio β legato al minor numero di idrogeni.

Quindi il prodotto principale è l'alcene più sostituito, termodinamicamente più stabile.

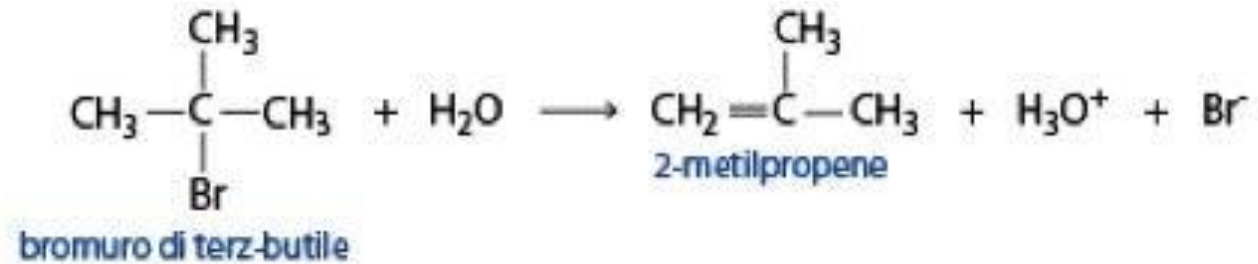


reattività relative degli alogenuri alchilici in una reazione E2

alogenuro alchilico terziario > alogenuro alchilico secondario > alogenuro alchilico primario

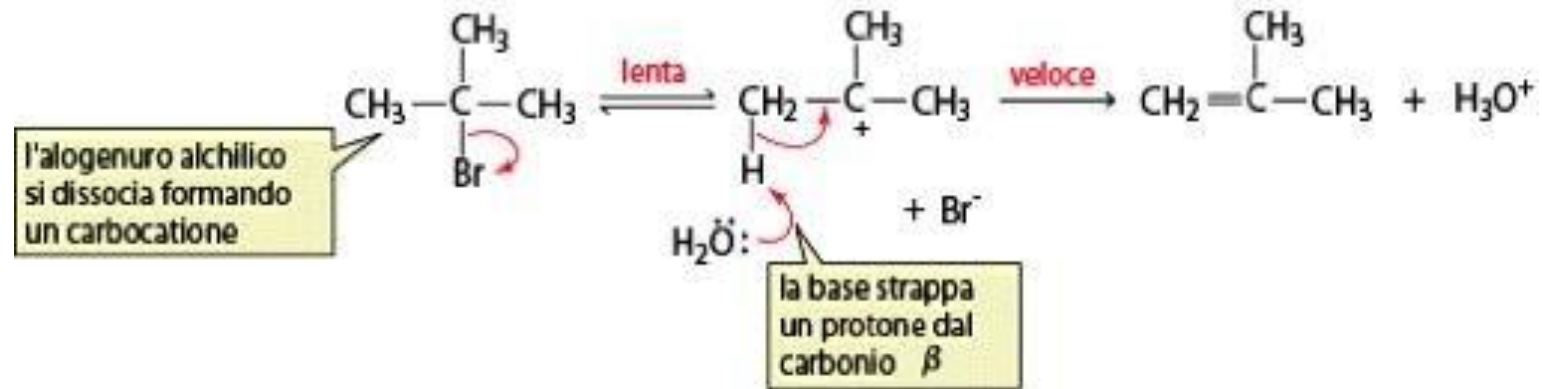


Reazione E1:
meccanismo a due stadi con formazioni di un carbocatione



$$\text{velocità} = k[\text{alogenuro alchilico}]$$

meccanismo della reazione E1



Fattori che influenzano la E1

La velocità di una reazione E1 dipende dalla formazione del carbocatione.

Quindi le E1 sono favorite da:

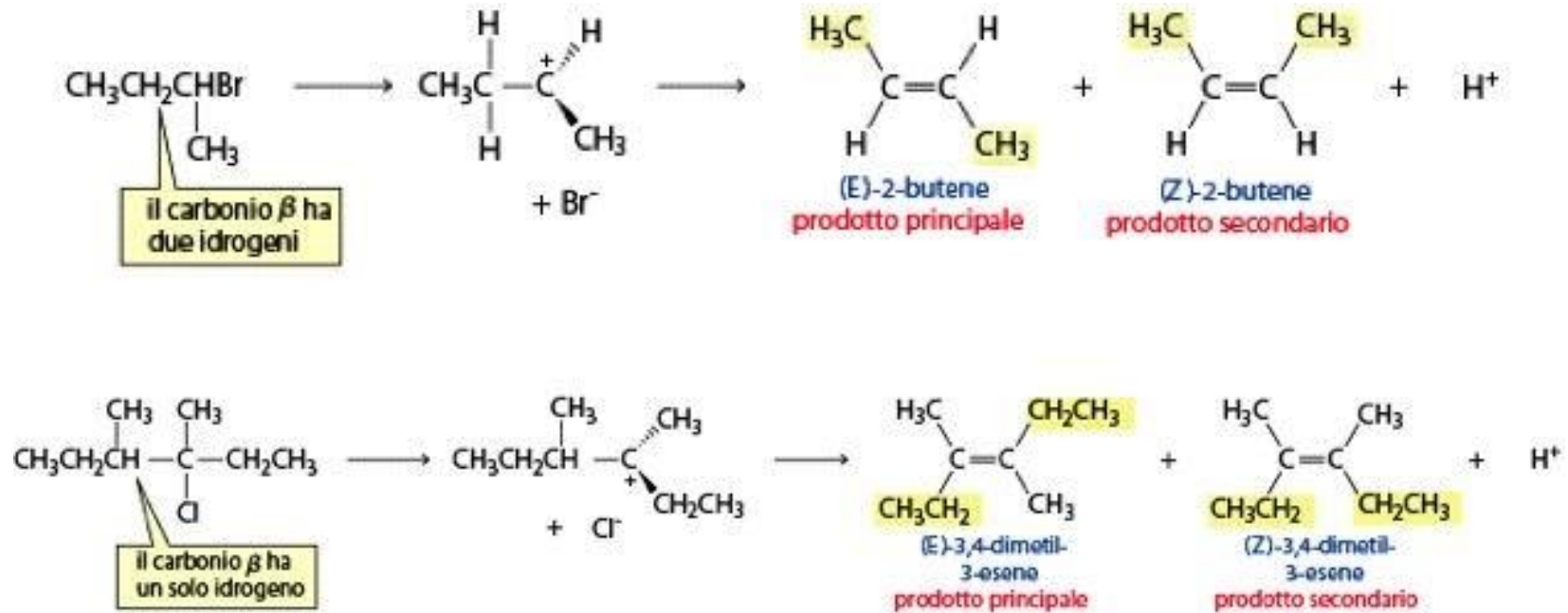
- Buoni gruppi uscenti
- Buona stabilità del carbocatione
- Solventi dissocianti (polari protici)
- Utilizzo di basi deboli



reattività relative degli alogenuri alchilici in una reazione E1 = stabilità relative dei carbocationi

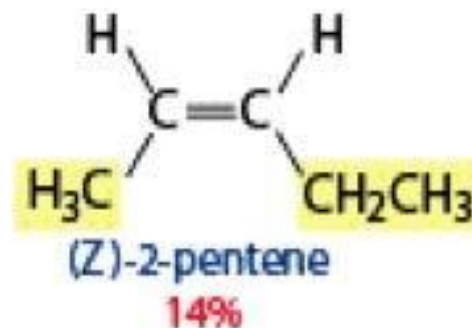
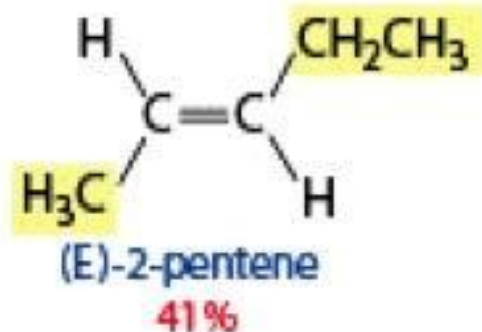
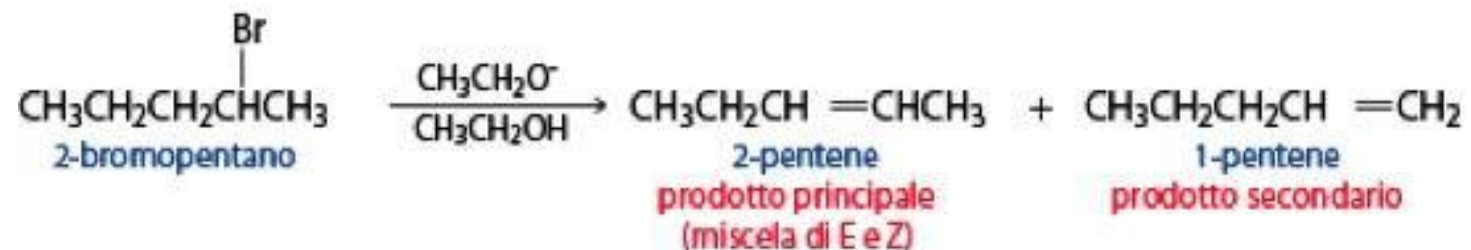


Stereochimica della Reazione E1



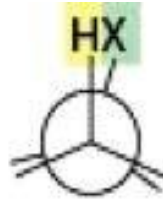
Si forma preferenzialmente l'alchene E

Regioselettività e stereoselettività della E2



Si forma preferenzialmente l'alchene E

Stereochimica della reazione E2



i sostituenti sono sin-coplanari

un conformero eclissato



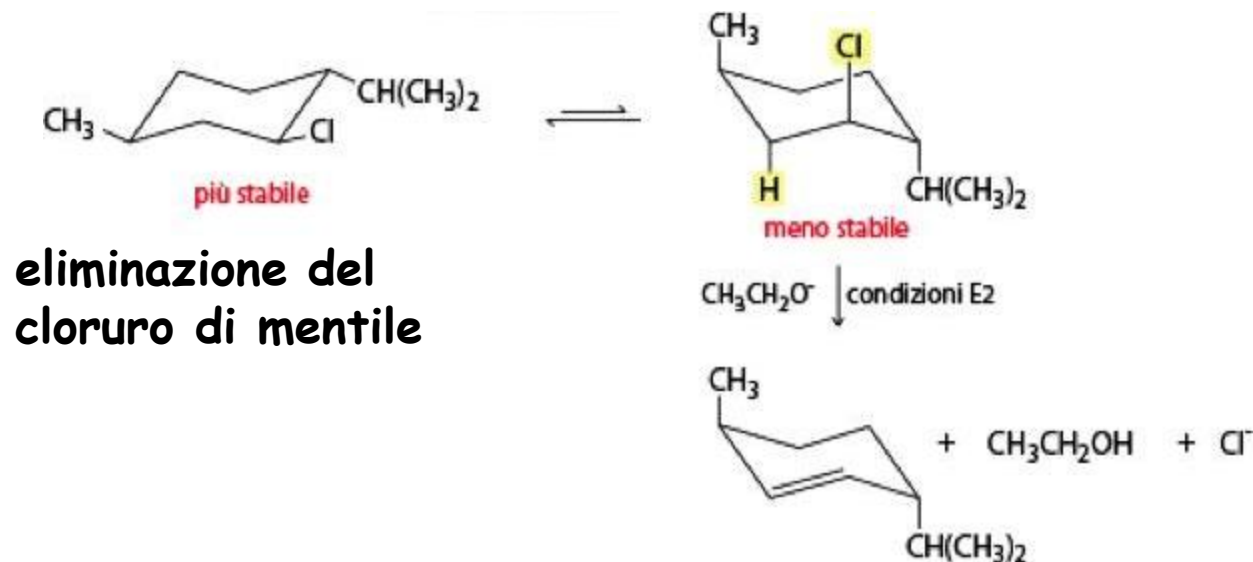
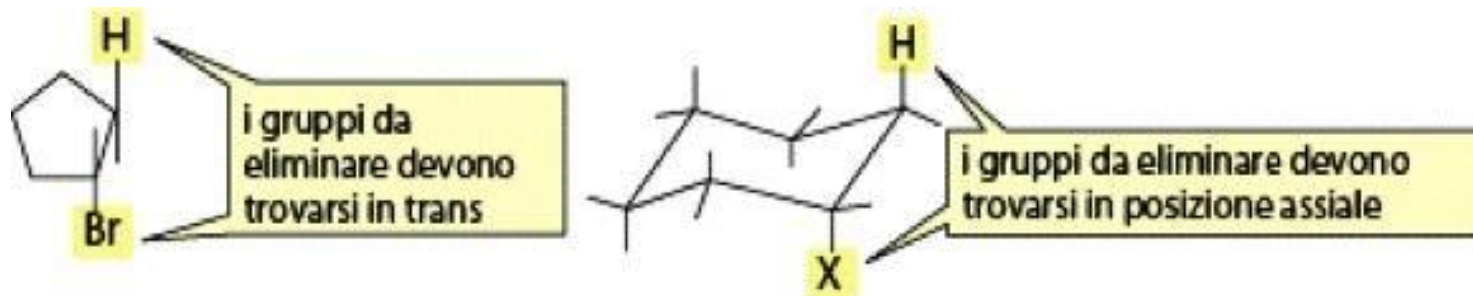
i sostituenti sono anti-coplanari

un conformero sfalsato

L'eliminazione anti coplanare è favorita rispetto a quella sin

Eliminazione da composti ciclici

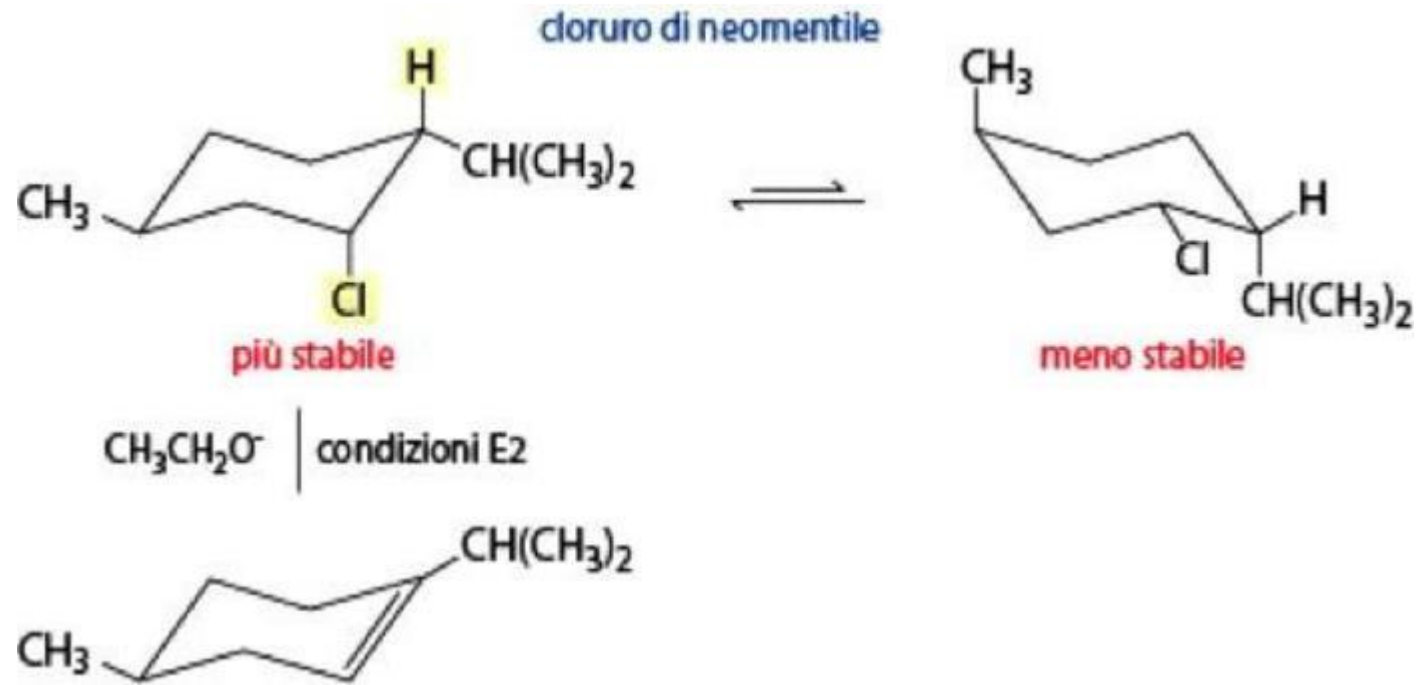
In una reazione E2, i gruppi che sono eliminati devono essere in trans l'uno rispetto all'altro: negli anelli a 6 termini i due gruppi, quindi, devono avere un **assetto trans-diassiale**.



eliminazione del cloruro di mentile

Nei composti ciclici può reagire anche il conformero meno stabile (orientazione favorita per l'eliminazione E2)

Eliminazione da composti ciclici



L'eliminazione dal cloruro di neomentile è più veloce:
reagisce il conformero più stabile

Competizione tra E2 e E1

Alogenuri alchilico 1°:	solo E2
Alogenuri alchilico 2° e 3°:	E2 e E1

Nel caso in cui l'alogenuro possa subire sia E2 che E1, ricordiamo che la **E2** è favorita da alte concentrazioni di **basi forti** mentre la **E1** è la reazione preferenziale con **basi deboli**.

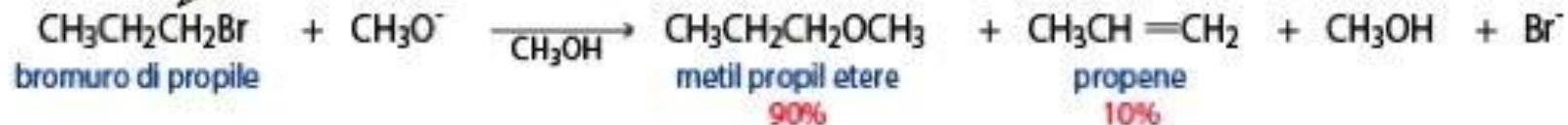
Competizione tra sostituzione e eliminazione

Gli alogenuri alchilici possono dare S_N2 , S_N1 , E2 e E1

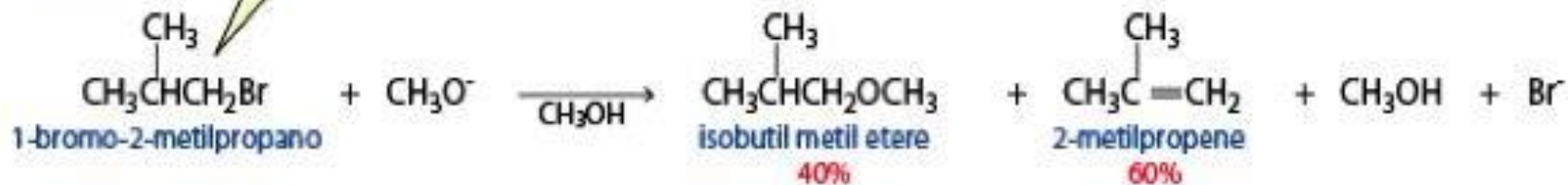
- 1) **Decidere se le condizioni favoriscono $S_N2/E2$ $S_N1/E1$**
 - $S_N2/E2$ favorite da elevate concentrazioni di nucleofili/basi forti
 - $S_N1/E1$ favorite da nucleofili/basi deboli
- 2) **Decidere se predomina il prodotto di sostituzione o di eliminazione**

Condizioni S_N2/E2

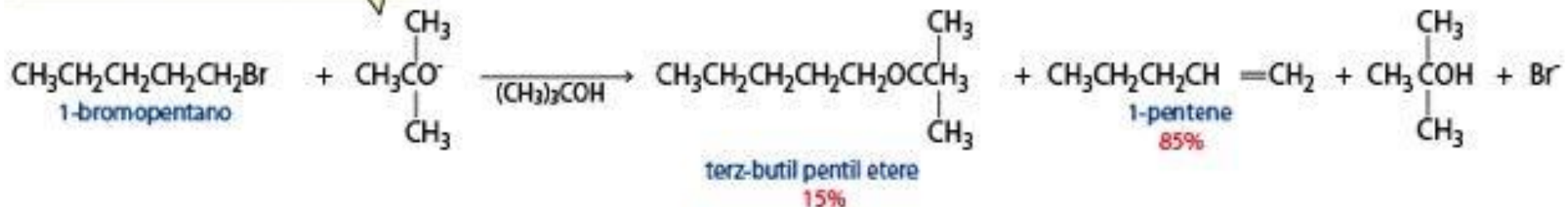
un alogenuro
alchilico primario



alogenuro alchilico primario con impedimento sterico

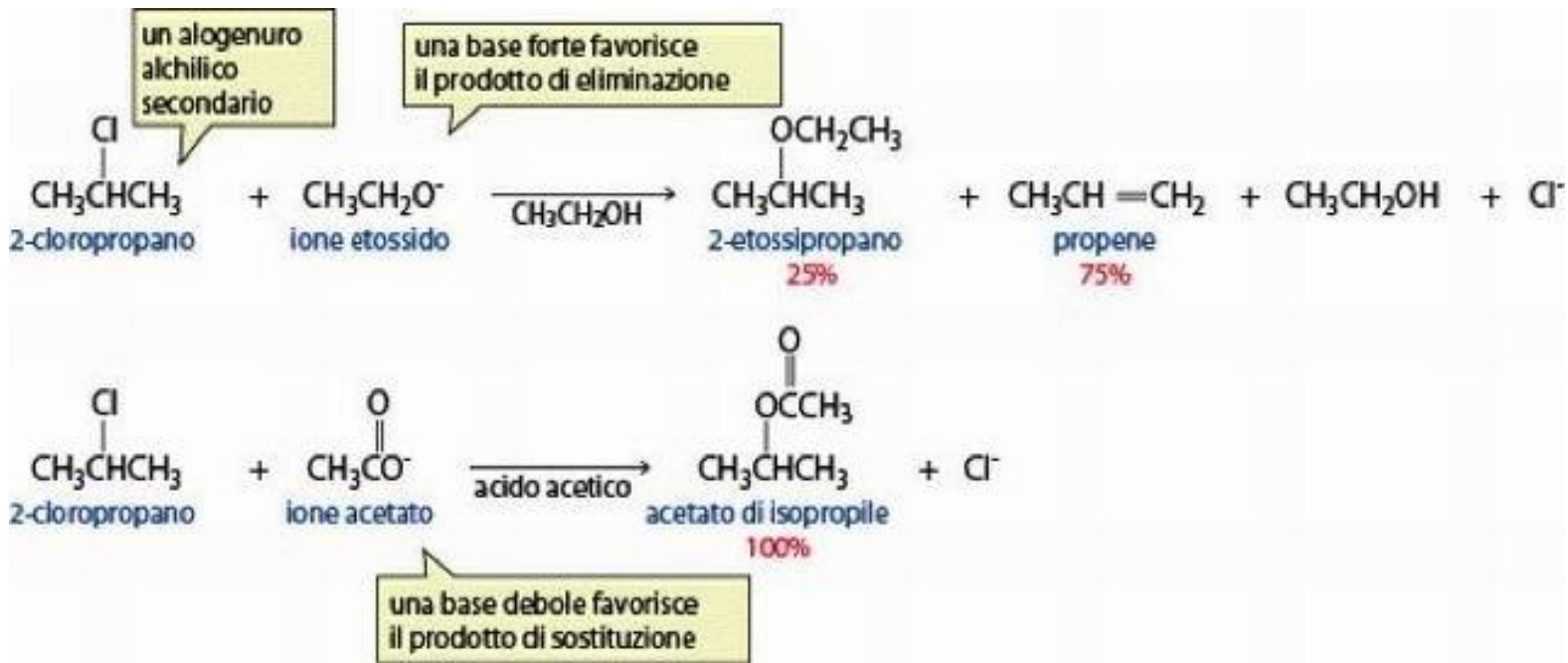


il nucleofilo è impedito stericamente



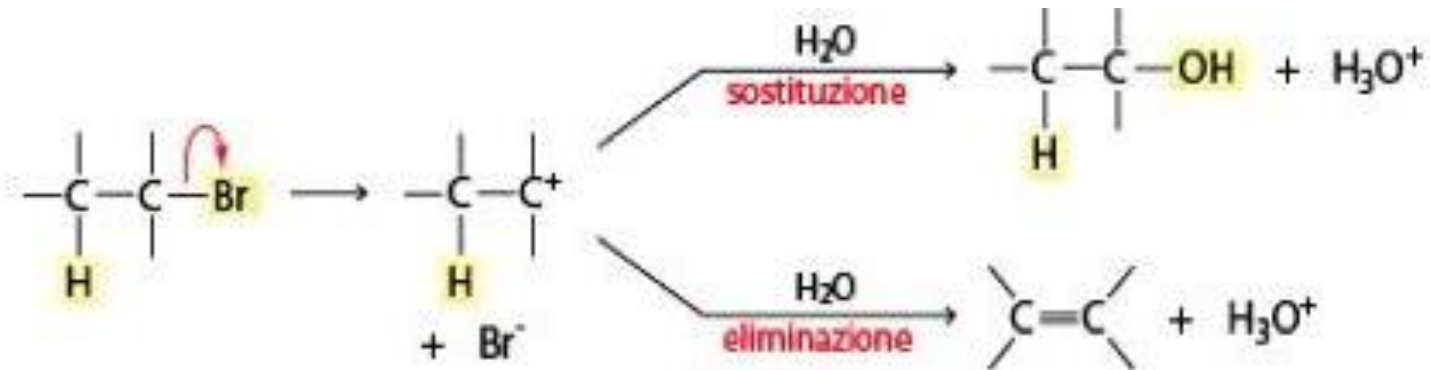
Gli alogenuri alchilici primari non ramificati danno preferenzialmente il prodotto di sostituzione

Condizioni S_N2/E2



Una base debole favorisce la sostituzione negli alogenuri secondari

Condizioni S_N1/E1



Prodotti attesi nelle reazioni di sostituzione/eliminazione		
Tipo di alogenuro	S _N 2 versus E2	S _N 1 versus E1
Alogenuro Primario	Principalmente dà sostituzione, a meno che non ci sia un ingombro sterico sull'alogenuro o sul nucleofilo, nel qual caso è favorita l'eliminazione	Non subisce reazioni S _N 1/E1
Alogenuro Secondario	Può dare sia sostituzione che eliminazione; più forte e ingombrata è la base, maggiore sarà la % del prodotto di eliminazione	Può dare sia sostituzione che eliminazione
Alogenuro Terziario	SOLO ELIMINAZIONE	Può dare sia sostituzione che eliminazione