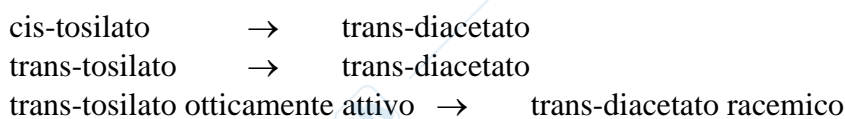
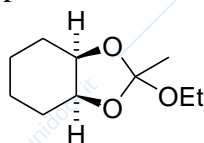


- A.** Per riscaldamento del 2-acetossicicloesil tosilato in presenza di KOAc in AcOH si ottiene il diacetato dell'1,2-cicloesandiolo. In particolare:



$$v(\text{trans-tosilato}) / v(\text{cis-tosilato}) \approx 800$$

Quando il trans-tosilato è sottoposto a solvolisi in EtOH si isola con una resa del 51% un prodotto biciclico del tipo



Come si possono spiegare questi dati sperimentali ?

- B.** Sulla base dell'ipotesi dello ione bromonio come intermedio chiave, illustrare il decorso stereochimico della reazione di un enantiomero del 2-bromobutan-3-olo TREO con HBr, dettagliando la configurazione dei due stereocentri (CIP) sia nel reagente che nel prodotto finale.
- C.** Illustrare il decorso stereochimico dell'acetolisi di un enantiomero del brosilato 3-(fenil)butan-2-olo ERITRO dettagliando la configurazione dei due stereocentri (CIP) e determinando la natura esatta del prodotto finale. Il processo decorre via ione fenonio? Opera un unico meccanismo?
- D.** Sulla base dei valori di  $\rho$  determinati sperimentalmente attraverso misure di  $k_{\text{oss}}$  per le seguenti reazioni quali ipotesi meccanicistiche potresti proporre?
- 1) Idrolisi di  $[(X_{m,p})\text{-Ar}]\text{CH}_2\text{Cl}$  in acetone acquoso a  $70\text{ }^\circ\text{C}$   $\rho = -1.875$
  - 2) Reazione di  $[(X_{m,p})\text{-Ar}]\text{CH}_2\text{Cl}$  con  $\text{I}^-$  in acetone a  $20\text{ }^\circ\text{C}$   $\rho = +0.785$
  - 3)  $[(X_{m,p})\text{-Ar}]\text{CONH}_2 + ^-\text{OH}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (idrolisi basica)  $\rho = +1.06$
  - 4)  $[(X_{m,p})\text{-Ar}]\text{CONH}_2 + \text{H}^+$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (idrolisi acida)  $\rho = +0.12$
  - 5)  $[(X_{m,p})\text{-Ar}]\text{NH}_2 + \text{PhCOCl}$  in benzene a  $25\text{ }^\circ\text{C}$   $\rho = -2.7$
  - 6)  $\text{PhNH}_2 + [(X_{m,p})\text{-Ar}]\text{COCl}$  in benzene a  $25\text{ }^\circ\text{C}$   $\rho = +1.22$

**E.** Sulla base dei valori di  $\rho$  e degli effetti cinetici isotopici determinati per alcune reazioni di sostituzione elettrofila aromatica quali ipotesi meccanicistiche potresti proporre?

Clorurazione ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{H}^+$ )  $\rho = -6.1$

Nitrazione ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ )  $\rho = -6.4$

Clorurazione ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{H}^+$ ) benzene/benzene- $d_6$   $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1$

Nitrazione ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ) nitrobenzene/nitrobenzene- $d_5$   $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1$

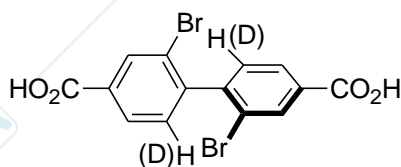
**F.** Nelle seguenti reazioni di sostituzione elettrofila aromatica, sulla base dei soli effetti cinetici isotopici, quali ipotesi meccanicistiche potresti proporre?

Nitrosazione ( $\text{HNO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ ) benzene/benzene- $d_6$   $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 8.5$

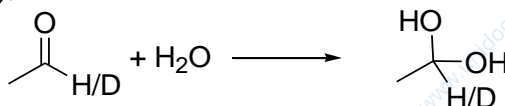
Diazo coupling ( $\text{PhN}_2^+$ ) sull'acido 2-naftol-8-solfonico

Acido 2-naftol-8-solfonico/ Acido 2-naftol-8-solfonico-1- $d$   $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 6.2$

**G.** Indicare il tipo di Effetto Cinetico Isotopico [Primario o Secondario (diretto o inverso)] che si può prevedere nella racemizzazione del 2,2'-dibromo-4,4'-dicarbossibifenile (marcatura isotopica H/D nelle posizioni 6 e 6').

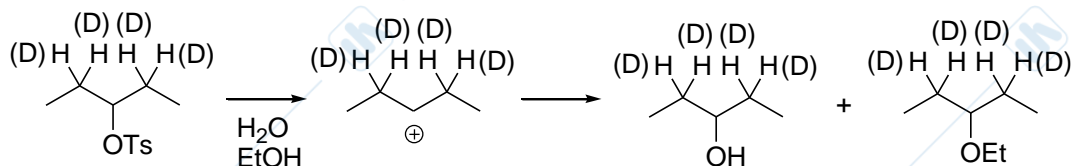


**H.** Indicare il tipo di Effetto Cinetico Isotopico [Primario o Secondario (diretto o inverso)] che si può prevedere sulla velocità di idratazione dell'acetaldeide ( $\text{CH}_3\text{COH}/\text{CH}_3\text{COD}$ ).

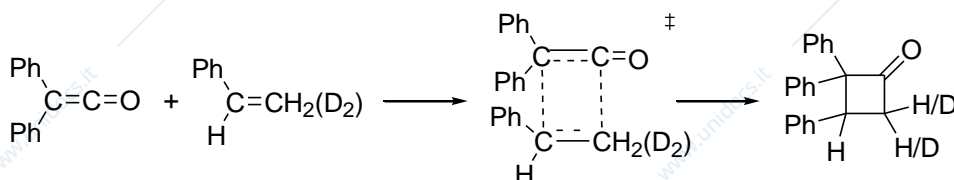


**I.** Indicare il tipo di Effetto Cinetico Isotopico [Primario o Secondario (diretto o inverso)] che si può prevedere per le seguenti reazioni, illustrandone le motivazioni.

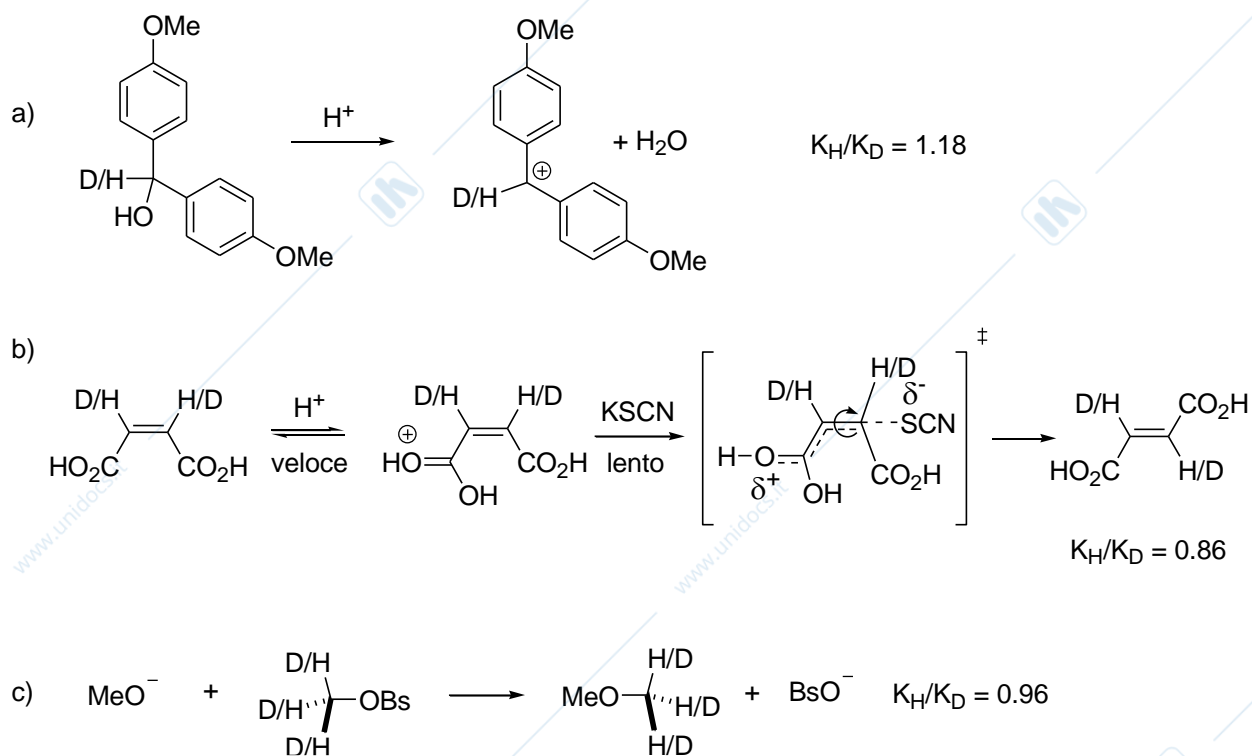
a)



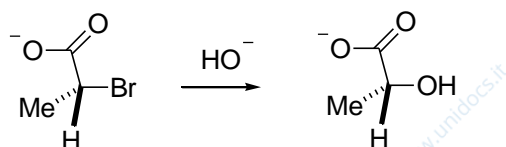
b)



**J.** Sulla base di quali effetti potresti giustificare i seguenti valori di ECIS?



**K.** L'idrolisi del 2-bromopropanoato a basse concentrazioni di  $^-OH$  procede con ritenzione di configurazione. Inoltre la  $v$  di reazione è indipendente da  $^-OH$ . Che ipotesi meccanicistica puoi proporre?



**L.** Studi relativi alla solvolisi di 1-fenilettilcloruro e dei suoi derivati p-sostituiti in trifluoroetano acquoso contenente ioni azide come potenziali nucleofili evidenziano i seguenti risultati:

- 1) la cinetica della reazione è indipendente dalla concentrazione degli ioni azide per sostituenti in para con valori di  $\sigma^+ < -0.3$ ;
- 2) la cinetica della reazione è di primo ordine in  $[N_3^-]$  per sostituenti con  $\sigma^+ > -0.08$ ;
- 3) quando la cinetica della reazione è indipendente dalla concentrazione degli ioni azide il rapporto tra 1-arilettil azide e 1-ariletanolo (prodotti di reazione) cresce quando i valori di  $\sigma^+$  del sostituente diventano più negativi;
- 4) il prodotto maggioritario quando la cinetica della reazione è di primo ordine in  $[N_3^-]$  è l'1-arilettil azide.

Quali ipotesi meccanicistiche puoi avanzare per la formazione dei prodotti (1-arilettil azide e 1-ariletanolo) in funzione dei diversi sostituenti in posizione para?

**M.** L'isomero *cis* del 4-t-butilcicloesil bromuro dà eliminazioni E2 con una velocità ca. 500 volte maggiore dell'isomero *trans*. Con tBuOK le *k*oss sono rispettivamente  $4,1 \cdot 10^{-3}$  e  $8,0 \cdot 10^{-6}$  per la formazione del 4-t-butilcicloesene. Spiega il diverso comportamento dei due diastereoisomeri.