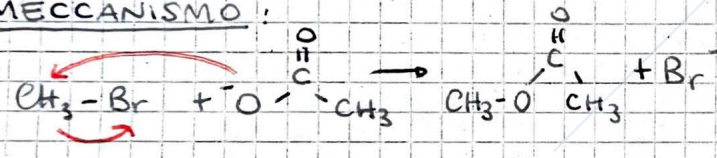


# ESISTONO 2 MECCANISMI PER LA SOSTITUZIONE NUCLEOFILA:

## SN2

- Una reazione SN2 ha una cinetica del secondo ordine (compaiono sia l'alogenuro alchilico sia il nucleofilo nella reazione di velocità)
- La cinetica del secondo ordine è tipica delle reazioni concertate a singolo stadio: la scissione e la formazione dei legami avvengono allo stesso tempo

### MECCANISMO:



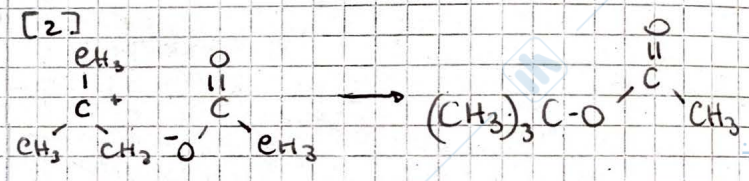
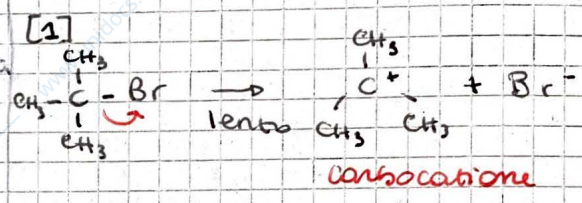
- Il nucleofilo può avvicinarsi al substrato:
  - **ATTACCO FRONTALE**: si avvicina dalla stessa parte del gruppo uscente
  - **ATTACCO DAL RETRO**: si avvicina dalla parte opposta rispetto al gruppo uscente
- I due prodotti sono diversi: A e B sono enantiomeri
- Si forma solo il prodotto dell'attacco dal retro, che causa una inversione di configurazione del centro stereogenico
- Gli alogenuri non ingombranti reagiscono di più
- **VELOCITÀ**:  $\text{CH}_3\text{X} > \text{RCH}_2\text{X} > \text{R}_2\text{CHX} > \text{R}_3\text{CX}$

## SN1

- Una reazione SN1 ha una cinetica del primo ordine (solo i componenti dello stadio lento monomolecolare appaiono nell'eq. di velocità)
- La natura e la concentrazione del nucleofilo non influenzano la velocità di reazione

### MECCANISMO:

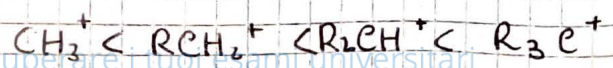
- 2 stadi; intermedi carbocationici



- La reazione produce due enantiomeri
- Non c'è una direzione privilegiata quindi i prodotti si formano in egual quantità → miscela racemica; racemizzazione del centro stereogenico
- Gli alogenuri più sostituiti reagiscono più velocemente  
 $\text{R}_3\text{CX} > \text{R}_2\text{CHX} > \text{RCH}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{X}$

### STABILITÀ DEL CARBOCATIONE:

- **PER EFFETTO INDUTTIVO**: R' induzione è un effetto elettronico che si trasmette tramite legami σ
- **PER IPERCONIUGAZIONE**: sovrapposizione di un orbitale p vuoto con un legame adiacente

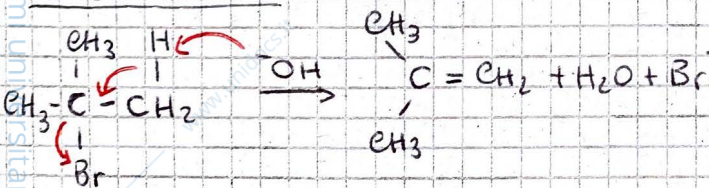


# ESISTONO 2 MECCANISMI PER L'ELIMINAZIONE (H-X)

## E<sub>2</sub>

- Le E<sub>2</sub> hanno una cinetica di reazione del secondo ordine, (sia l'alogenuro acilidico che la base compaiono nell'eq. velocità)
- basi usate normalmente:
  - OH<sup>-</sup>
  - OR<sup>-</sup>
- La base compare nell'eq. di velocità quindi la velocità aumenta con l'aumentare della forza della base.
- La bontà del gruppo uscente aumenta lungo un gruppo dall'alto verso il basso
- I solventi polari aprotici aumentano la velocità nelle E<sub>2</sub>
- La velocità aumenta all'aumentare dei gruppi R

### MECCANISMO:

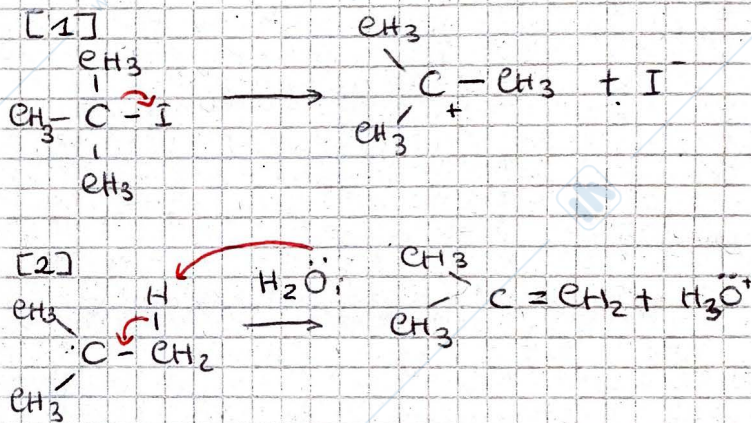


- In generale più frequente e utile
- Regola di Zaitsev: nelle β eliminazioni il prodotto principale presenta il doppio legame più sostituito
- Regioselectività: la reazione fornisce in maniera preponderante o esclusiva un isomero costituzionale
- Stereoselettiva: fornisce in maniera preponderante o esclusiva uno stereoisomero

## E<sub>1</sub>

- Le E<sub>1</sub> hanno una cinetica del primo ordine; solo lo stadio lento monomolecolare influenza la velocità di reazione
- Meccanismo a 2 stadi: il legame del gruppo uscente si rompe prima della formazione del doppio legame

### MECCANISMO:



- La velocità di reazione aumenta all'aumentare dei gruppi R, insieme alla stabilità dei carbocationi
- Reazione favorita da basi deboli (ex. H<sub>2</sub>O; ROH)
- Reazione regioselectiva: favorisce l'alchene più sostituito