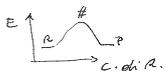


ALOGENURI ALCHILICI

Sostituzioni Nucleofile alchiliche $\begin{cases} S_N2 \\ S_N1 \end{cases}$

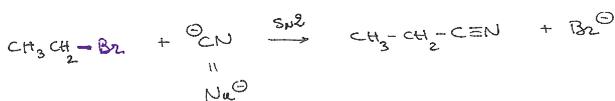
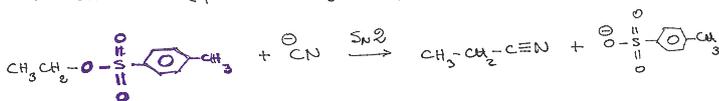
S_N2 Sostituzione Nucleofila Bimolecolare
Monostadio



MOLECOLARITA'
Numero di reagenti che partecipano allo stato di transizione (#) dello stadio determinante la cinetica.



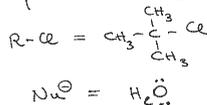
Altri substrati per il meccanismo S_N2 , oltre agli alogenuri alchilici, possono essere gli eteri (ROH) o i tosilati (p-toluensolfonati)



S_N1 Sostituzioni Nucleofile Monomolecolari Bistadio

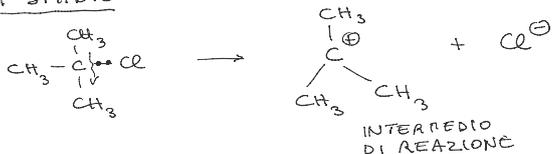
Evidenze sperimentali

- Substrato preferito: Terciario
- Cinetica del 1° ordine $v = k[R-X]^1$
- Stereochimica: la reazione avviene con RACEMIZZAZIONE
- Predilige T buone
- Il solvente deve essere polare protico (H_2O, ROH)



MECCANISMO BISTADIO

1° STADIO

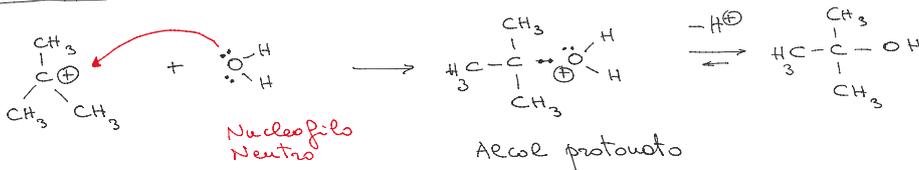


Stadio endotermico

INTERMEDIO DI REAZIONE

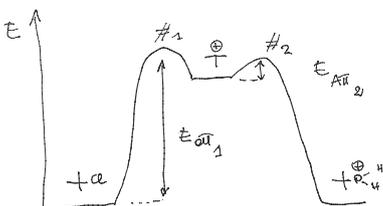
Solventi polari protici sono in grado di stabilizzare il carbocatione con legame ione-dipolo e l'anione con legame a ponte H

2° STADIO

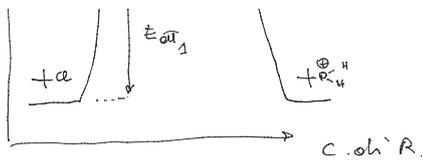


Nucleofilo Neutro

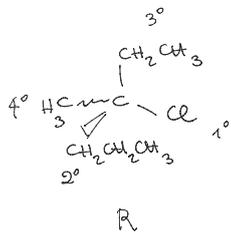
Alcol protonato



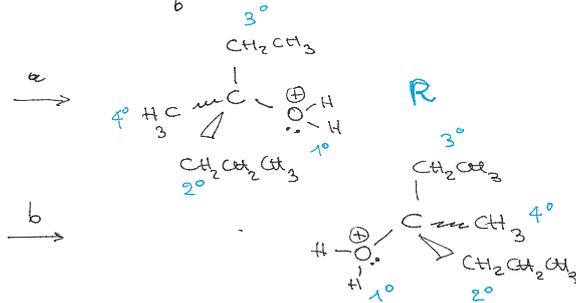
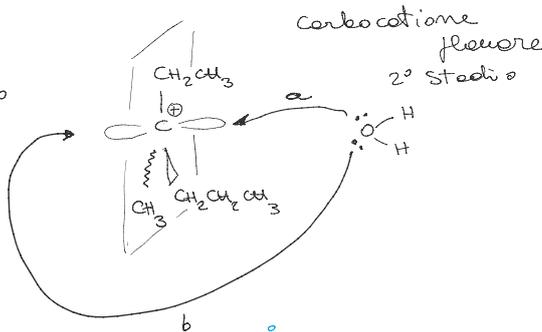
Il 1° stadio lento è lo stadio determinante l'intera cinetica



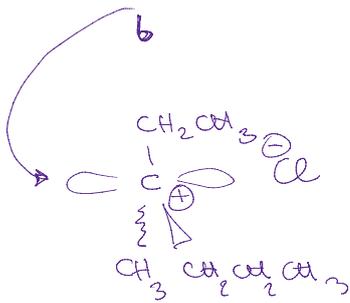
Stereochimica



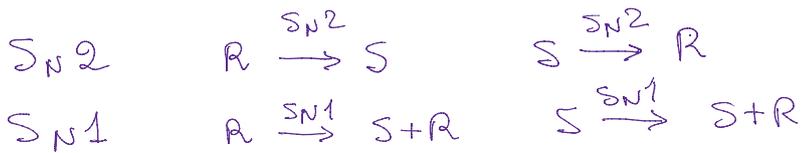
1° stadio
lento



A volte predomina leggermente il prodotto a configurazione invertita



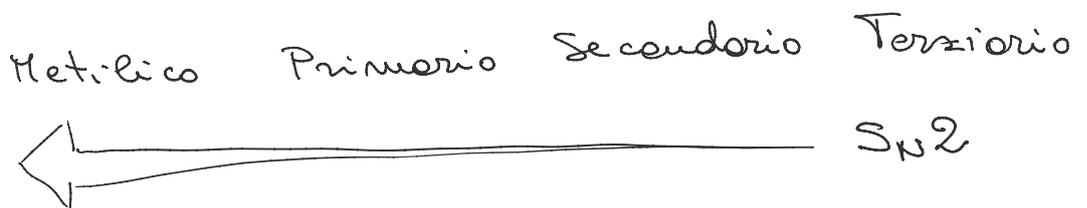
Se la solvatazione del carbocatione non è perfetta il Cl^- resta vicino e l'attacco per la via "b" è leggermente preferito e porta al prodotto a configurazione invertita.

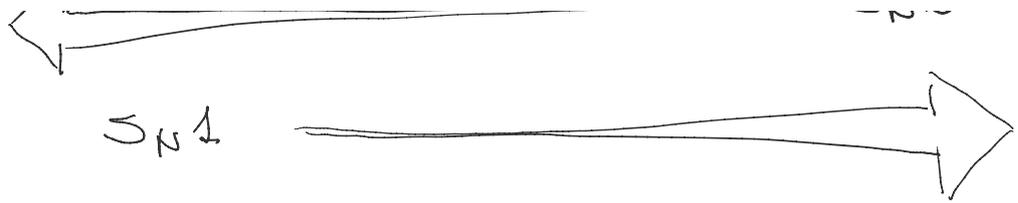


Nota:
I solventi polari aprotici solvata bene solo i cationi (legami secondari idro-dipolo)

CONFRONTO $\text{S}_\text{N}2 / \text{S}_\text{N}1$

Substrato (Alogenuro alchilico)





Gruppo Uscente

I^\ominus miglior gruppo uscente

$I^\ominus > Br^\ominus > Cl^\ominus > F^\ominus$

RI è il miglior substrato

Un buon gruppo uscente è una base debole

$HI > HBr > HCl > HF$
più forte

Nucleofilo

S_N2 vuole un Nu^\ominus forte

S_N1 non dipende dal tipo di Nu^\ominus (solitamente avviene con Nu^\ominus deboli)

① I nucleofili carichi negativamente sono più forti di quelli neutri

$^\ominus OH$ più forte $H_2\ddot{O}$

$^\ominus OR$ più forte $H\ddot{O}R$

$^\ominus SR$ più forte $H\ddot{S}R$

② Nel confrontare molecole di atomi appartenenti alle stesse righe delle tavole periodiche, le scale di nucleofilicita' coincide con le scale di basicita'

→ N O F

$\ddot{N}H_3 > H_2\ddot{O} > H\ddot{F}$

bases
più
forte
di

$\ddot{N}H_3 > H_2\ddot{O} > HF$

miglior
nucleofilo
di

più forte di

di °

- ③ Se confronto molecole o ioni di elementi dello stesso gruppo delle tabelle periodiche
- in solventi polari aprotici: le scale di basicità è uguale alle scale di nucleofilità
 - in solventi polari protici (H_2O ; ROH) le scale divergono



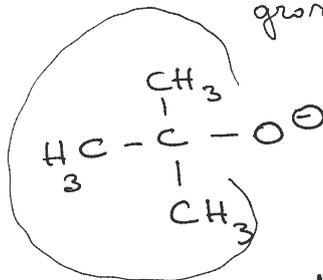
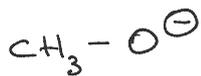
Basi più deboli

Basi più forti

In solvente polare aprotico Nucleofilo più debole

In solvente polare protico Nucleofilo più forte

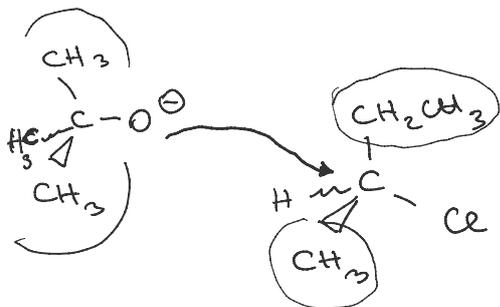
④



gruppo ingombrato sterico

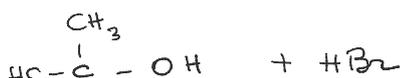
t-butylate

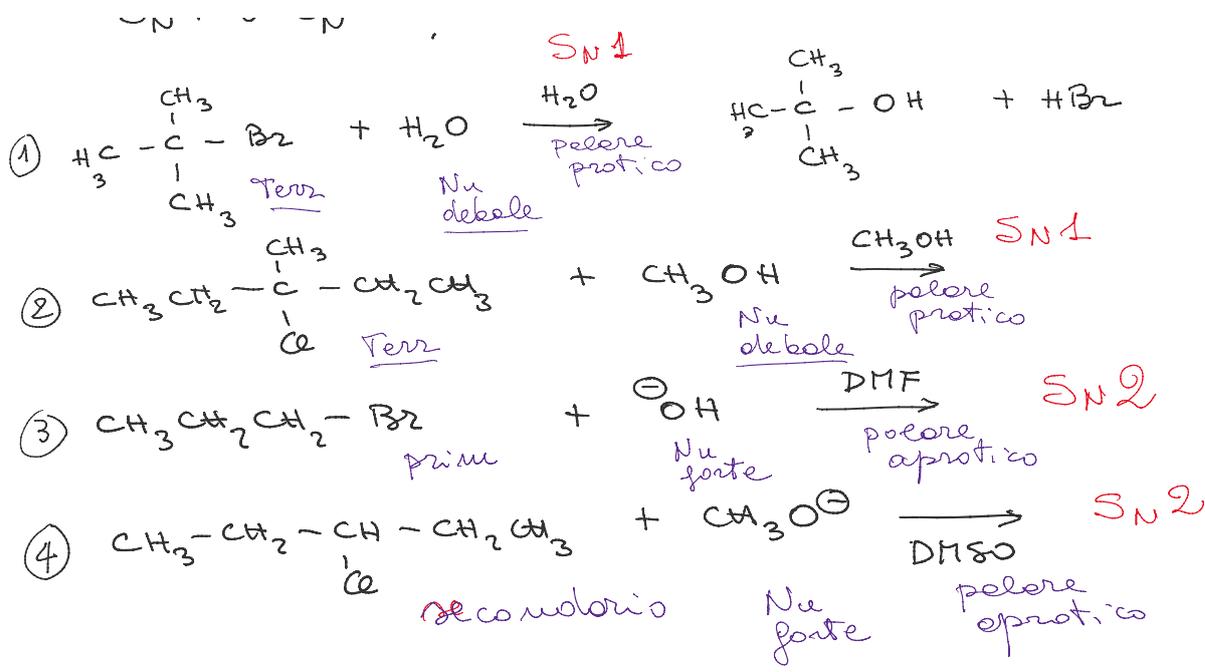
Basi forte ma non è un buon nucleofilo



Substrato secondario S_N2

S_N1 o S_N2 ?





VERSATILITÀ A SECONDA DEL NUCLEOFILO

$\text{R}-\text{X}$ Substrato	$+$	Nu^\ominus Nucleofilo	\longrightarrow	$\text{R}-\text{Nu}$ Prodotto	$+$	X^\ominus Gruppo uscente
		OH^\ominus	\longrightarrow	$\text{R}-\text{OH}$		ALCOL
		H_2O	\longrightarrow	$\text{R}-\text{OH}$		ALCOL
		OR^\ominus	\longrightarrow	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$		ETERE
		HOR	\longrightarrow	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$		ETERE
		$\text{C}\equiv\text{N}^\ominus$	\longrightarrow	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$		NITRILE
		NH_3	\longrightarrow	$\text{R}-\text{NH}_2$		AMMINA PRIMARIA
		$\text{NH}_2\text{R}'$	\longrightarrow	$\text{R}-\text{NHR}'$		AMMINA SEC.
		NHR'_2	\longrightarrow	$\text{R}-\text{NR}'_2$		AMMINA TERZ.
		$\text{R}'-\text{C}(=\text{O})\text{O}^\ominus$	\longrightarrow	$\text{R}'-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$		ESTERE
		$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^\ominus$	\longrightarrow	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$		ALCHINO
Reattivo di Grignard		$\text{R}'-\text{MgCl}$	\longrightarrow	$\text{R}-\text{R}'$		ALCANO