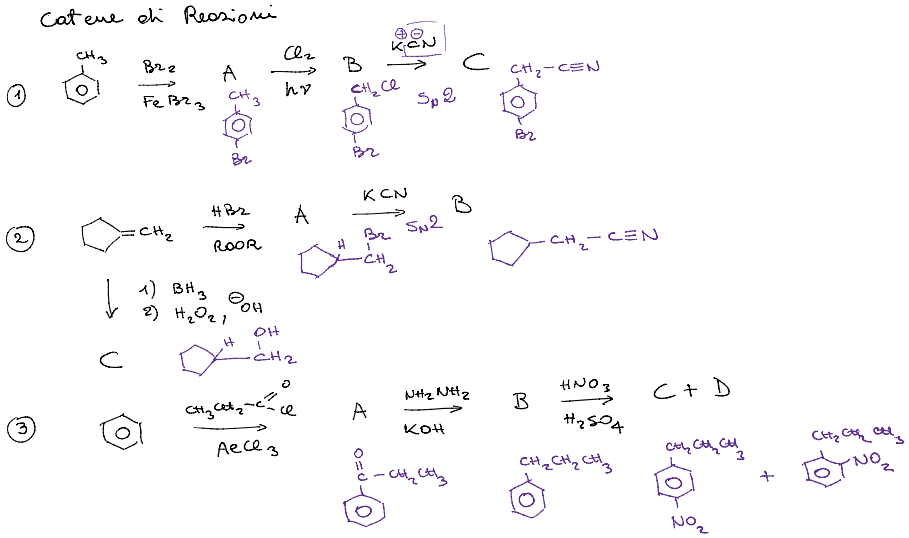
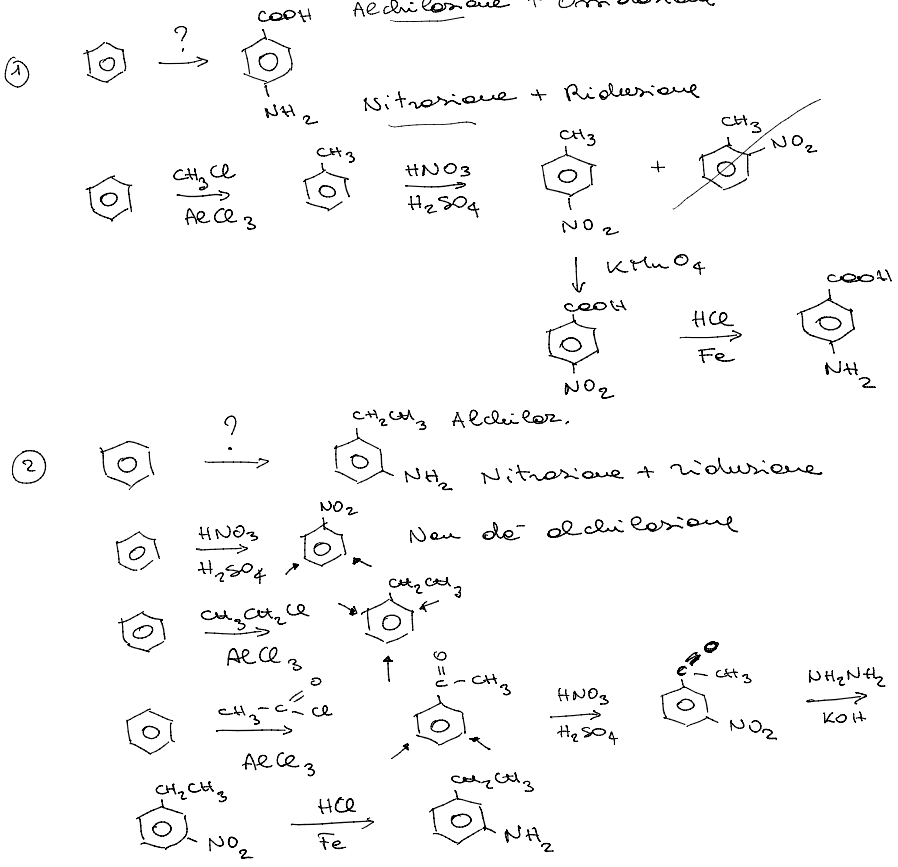
giovedì 10 aprile 2025 14:33

Catene di Reazioni



Sinteri



ALOGENURI ALCHILICI

Sostituzione Nucleofila Alchilica — S_N2 / S_N1

S_N1 Sost. Nucl. MONOMOLECOLARE BISTADIO

Evidenze sperimentali

1. Predilige substrati: TERZIARI
2. Predilige nucleofili deboli
3. Cinetica della reazione $v = K[Sub.]^1$
   Ordine complessivo è uno
4. La reazione predilige T basse
   ... solvente protico (H_2O; ROH)

Ordine complessivo è uno

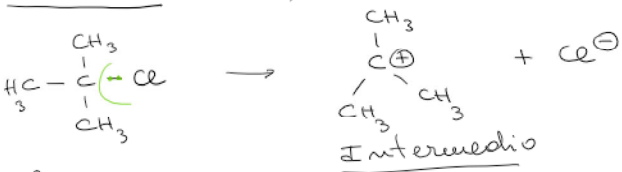
④ la reazione predilige T basse

⑤ Solvente preferito: polare protico (H_2O; ROH)

⑥ Stereochimica: la reazione avviene con RACEMIZZAZIONE

MECCANISMO BISTADIO

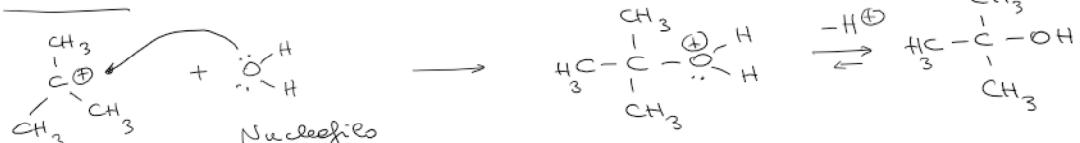
1° STADIO (cinetico)



Eterolitico

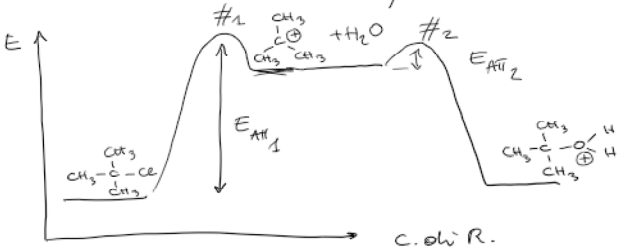
Intermedio

2° STADIO

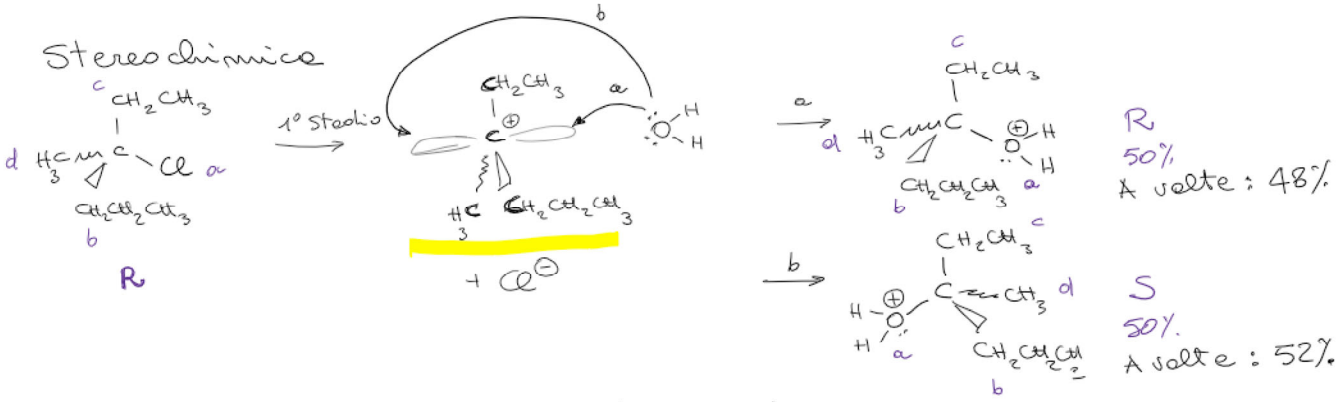


Nucleofilo debole (non carico ⊖)

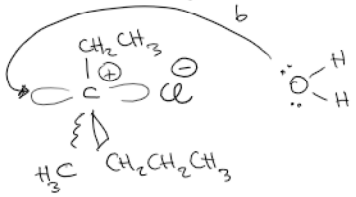
Alcool Protonato



Stereochimica



A volte il prodotto a configurazione invertita risulta avere una percentuale leggermente inferiore all'altro prodotto.



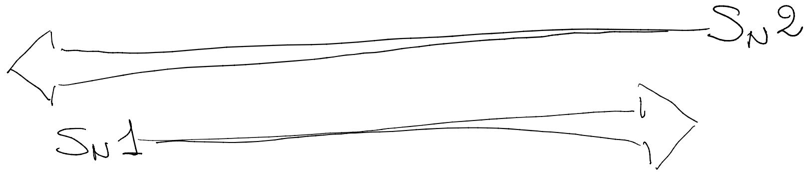
CONFRONTO S_N1 / S_N2

① Substrato

Primario Secondario Terziario

S_N2

Primario ...



② Gruppo Uscente

$R{-}X + Nu^{\ominus} \rightarrow R{-}Nu + X^{\ominus}$ (Gruppo uscente)

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

Miglior gruppo uscente

Un BUON GRUPPO USCENTE è una BASE DEBOLE

$HI > HBr > HCl > HF$

più forte

HI acido più forte, $I^{\ominus}$ (base coniugata) è la base più debole

③ Nucleofilo

1. Un nucleofilo carico negativamente è più forte del suo analogo neutro
   - $^{\ominus}OH$ più forte di H_2O
   - $^{\ominus}O{-}R$ più forte di HOR (Alcol)
   - $^{\ominus}S{-}R$ più forte di HSR (Tiolo)
   - $^{\ominus}\ddot{N}H_2$ più forte di $\ddot{N}H_3$
2. Quando confrontiamo molecole di elementi della stessa riga della tavola periodica la scala di nucleofilicità è uguale alla scala di basicità.

— N O F —

$\ddot{N}H_3 > H_2O > HF$

Base più forte

Nucleofilo più forte

3. Quando confrontiamo molecole/ioni di elementi che appartengono allo stesso gruppo della tavola periodica

$I^{\ominus} < Br^{\ominus} < Cl^{\ominus} < F^{\ominus}$

In solventi polari aprotici (DMF, DMSO) la scala di

Base ...

Base più ...

$I^- < Br^- < Cl^- < F^-$

Base più debole

Base più forte

polari aprot. (DMF, DMSO) la scala di basicità è uguale alla scala di nucleofilicità

In solventi polari protici come H_2O, ROH la 2 scala divergono

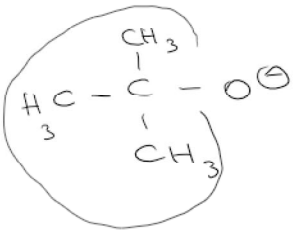
$I^\ominus < Br^\ominus < Cl^\ominus < F^\ominus$

Base più debole

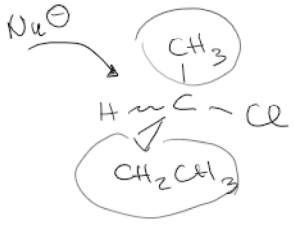
Nucleofilo migliore!

4. La nucleofilicità è molto sensibile all'ingombro sterico

$H_3C-O^\ominus$ Base più debole del t-butossido



Base più forte ma Nucleofilo peggiore per questioni di ingombro sterico



VERSATILITÀ di S_N

$R-Cl + {}^\ominus OH \longrightarrow R-OH$ Alcol

$+ H_2O \longrightarrow R-OH$ Alcol

$+ NH_3 \longrightarrow R-NH_2$ Ammine Primarie

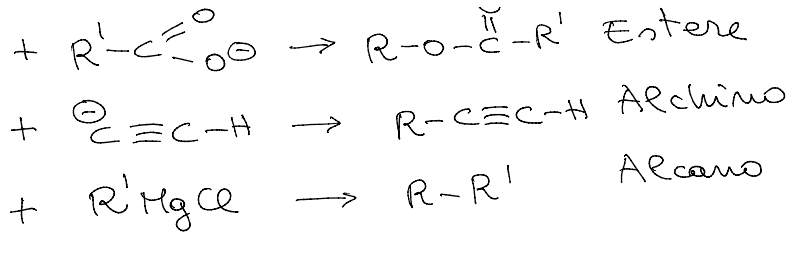
$+ NH_2R' \longrightarrow R-NHR'$ Ammine Secondarie

$+ NHR'_2 \longrightarrow R-NR'_2$ Ammine Terziarie

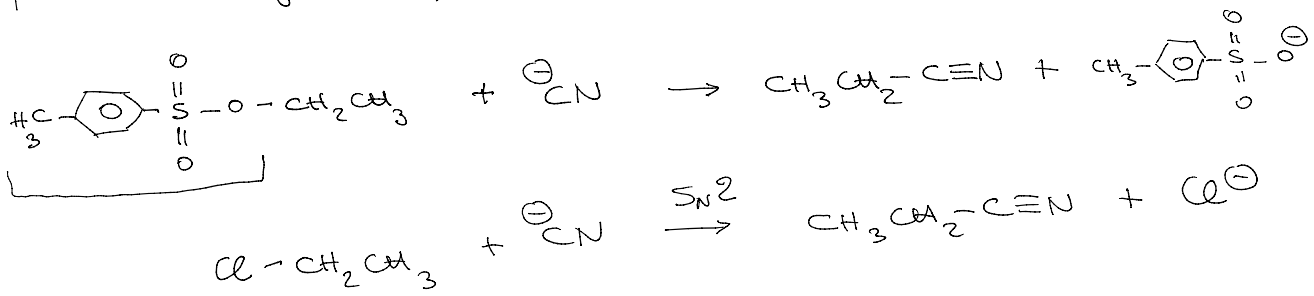
$+ {}^\ominus C\equiv N \longrightarrow R-C\equiv N$ Nitrile

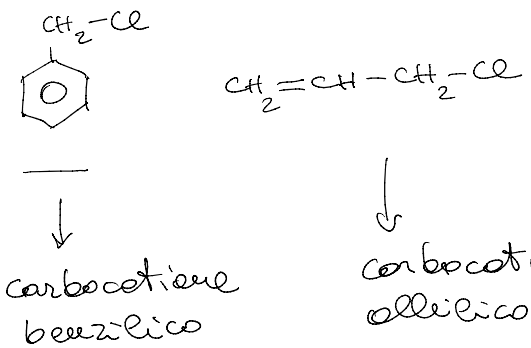
$+ R'-C(=O)-O^\ominus \rightarrow R-O-C(=O)-R'$ Estere

.. Alchino



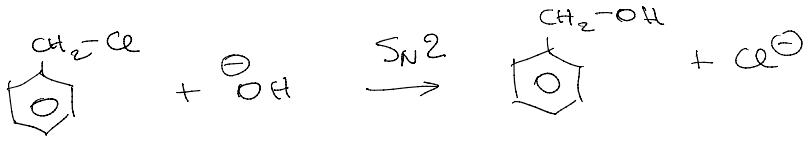
Reagiscono in S_N2 / S_N1 gli alcoli o i tosilati (p-toluensolfonati)



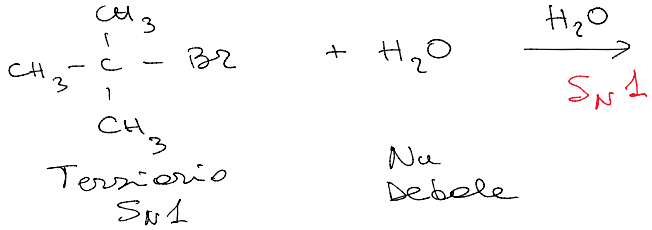


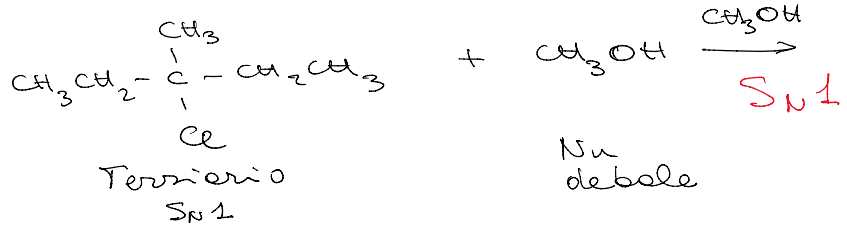
S_N1 o S_N2 ? S_N1 e S_N2

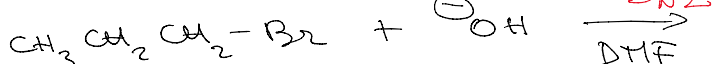
Substrati "primari" non ingombrati stericamente: S_N2

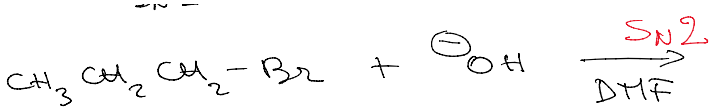


S_N1 o S_N2 ?

① 

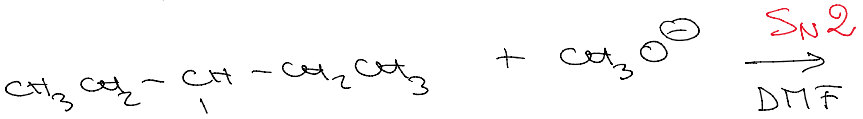
② 

③ 

③ 

Primario
S_N2

Nu
Forte

④ 

Secondario
~~S_N1~~
S_N2

Nu
Forte
S_N2