

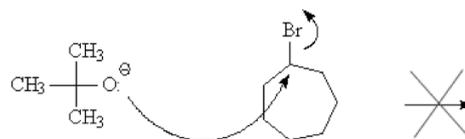
COMPETIZIONE SOSTITUZIONE/ELIMINAZIONE

		$S_N2$	$S_N1$
Struttura dell'alogenuro*	Primario o $CH_3$	<b>comune</b> (basso ingombro sterico); molto veloce con alogenuri allilici e benzilici primari.	<b>rara</b> (carbocatione primario poco stabilizzato)
	Secondario	<b>osservata a volte</b>	<b>osservata a volte</b>
	Terziario	<b>rara</b> (elevato ingombro sterico) anche con estese ramificazioni al C- $\beta$	<b>comune</b> (carbocatione terziario molto stabilizzato)
Stereochimica		<b>inversione di configurazione</b>	<b>racemizzazione</b>
Solvente		meglio se <b>polari</b> (possono facilitare la dissociazione del Nu dal suo controione) e <b>aprotici</b> (non impegnano il doppietto del Nu) come eteri, idrocarburi alogenati, chetoni. In generale è <u>poco sensibile alla polarità</u> del solvente.	<b>polari e protici</b> (per stabilizzare l'intermedio ionico) come solventi ossidrilici e acidi. In generale è <u>molto sensibile alla polarità</u> del solvente.
Nucleofilo		<b>Forte</b> (con carica negativa)	Più probabile con Nu <b>neutro</b>
Meccanismo		<b>Concertato - bimolecolare (2° ordine cinetico): velocità dipendente dalla concentrazione del substrato e del nucleofilo</b> (entrambi presenti nello stato di transizione dello stadio lento della reazione)	<b>A due stadi - monomolecolare (1° ordine cinetico: velocità dipendente solo dalla concentrazione del substrato)</b> (nello stato di transizione dello stadio lento della reazione è presente solo il carbocatione-substrato)

**NUCLEOFILICITA' (reattività nucleofila):** si riferisce alla reattività rispetto al C ed è un fenomeno cinetico. La basicità si riferisce all'atomo di H ed è un fenomeno termodinamico. In genere migliore è il nucleofilo, maggiore è la sua basicità, ma non è detto in generale. Una buona base come  $(CH_3)_3O^-$  è un pessimo nucleofilo per l'ingombro sterico dell'atomo recante il doppietto.

La nucleofilicità dipende anche da

1. polarizzabilità: cioè aumenta all'aumentare del numero atomico scendendo nei gruppi della TP, in quanto gli atomi più grandi sono più polarizzabili
2. elettronegatività dell'atomo recante il doppietto: aumenta da destra verso sinistra nei periodi della TP
3. polarità del solvente



\*  $S_N$  non avvengono con alogenuri arilici e vinilici

COMPETIZIONE SOSTITUZIONE/ELIMINAZIONE

Struttura alogenuro	S <sub>N</sub> 1	E1	E2	S <sub>N</sub> 2
Terziario	Nu deboli Solventi polari	Nu deboli Solventi polari	Nu molto basici Solventi poco polari	X
Primario	X	X	Nu ingombranti e fortemente basici	Nu forte
Secondario	Nu deboli, come i solventi polari	Nu deboli, come i solventi polari	Nu ingombranti e fortemente basici	Nu forti non basi forti

In generale,

1. Per favorire la **S<sub>N</sub>2**: usare il miglior nucleofilo che sia però una base debole (I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), basse temperature, solvente poco polare (alcol, chetone)
2. Per favorire la **E2**: usare una base forte ingombrante e poco nucleofila ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO<sup>-</sup>K<sup>+</sup>) a temperatura elevata in un solvente non acquoso (KOH/MeOH, NaOH/glicole dietilenico,...)
3. Per favorire **S<sub>N</sub>1/E1**: nucleofilo molto debole e solvente molto polare (spesso il Nu è lo stesso solvente come acqua, alcoli e acidi carbossilici)
  - 3.1. S<sub>N</sub>1 ed E1 sono sempre associate:
    - 3.1.1. per favorire la **S<sub>N</sub>1** rispetto alla E1: si usano temperature basse e solventi nucleofili polari e assenza di basi forti
    - 3.1.2. per favorire la **E1** rispetto alla S<sub>N</sub>1: si usano temperature elevate e presenza di basi forti

**TABELLA 7.7** Sommario dei confronti tra le reazioni di sostituzione ed eliminazione degli alogenuri alchilici

Tipo di alogenuro alchilico	Reazione	Commenti
Metilico CH <sub>3</sub> X	S <sub>N</sub> 2	Unica reazione di sostituzione osservata.
	S <sub>N</sub> 1	La reazione di sostituzione S <sub>N</sub> 1 degli alogenuri metilici non avviene mai. Il carbocatione metilico è così instabile da non formarsi mai in soluzione.
Primario RCH <sub>2</sub> X	S <sub>N</sub> 2	Reazione principale con basi forti, come HO <sup>-</sup> e EtO <sup>-</sup> . Reazione principale anche con buoni nucleofili/basi deboli come I <sup>-</sup> e CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> .
	E2	Reazione principale con basi forti, caratterizzate da ingombro sterico, come il <i>terz</i> -butossido di potassio.
	S <sub>N</sub> 1/E1	Non si formano mai in soluzione cationi primari; perciò, le reazioni S <sub>N</sub> 1 e E1 degli alogenuri primari non vengono mai osservate.
Secondario R <sub>2</sub> CHX	S <sub>N</sub> 2	Reazione principale con basi deboli/buoni nucleofili come I <sup>-</sup> e CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> .
	E2	Reazione principale con basi forti/buoni nucleofili, come HO <sup>-</sup> e EtO <sup>-</sup> .
	S <sub>N</sub> 1/E1	Comune in reazioni con nucleofili deboli in solventi polari protici, come acqua, metanolo ed etanolo.
Terziario R <sub>3</sub> CX	S <sub>N</sub> 2	Le reazioni S <sub>N</sub> 2 di alogenuri terziari non avvengono mai, a causa dell'estremo affollamento intorno al carbonio 3°.
	E2	Reazione principale con basi forti, come HO <sup>-</sup> e RO <sup>-</sup> .
	S <sub>N</sub> 1/E1	Reazioni principali con nucleofili deboli/basi deboli.

\* S<sub>N</sub> non avvengono con alogenuri arilici e vinilici