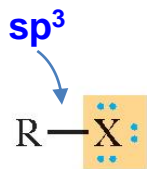
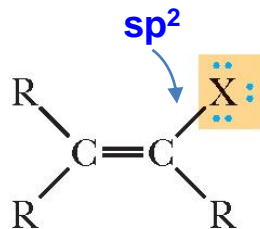


# ALOGENOALCANI O ALOGENURI ALCHILICI

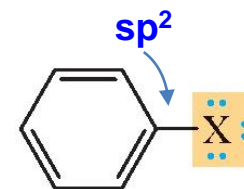
## Struttura



Alogenoalcano  
(alogenuro  
alchilico)

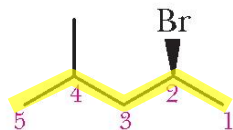


Alogenoalchene  
(alogenuro alchenilico  
o vinilico)

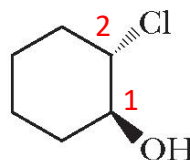


Alogenoarene  
(alogenuro  
arilico)

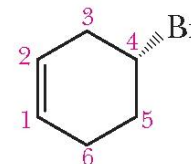
## Nomenclatura IUPAC



(*S*)-2-Bromo-4-metilpentano



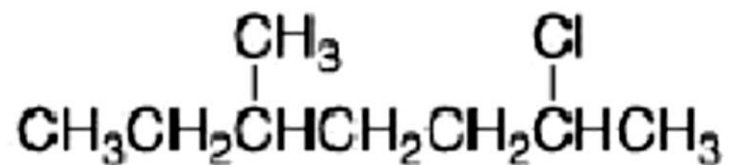
(1*S*,2*S*)-2-Clorocicloesano



(*R*)-4-Bromocicloesene

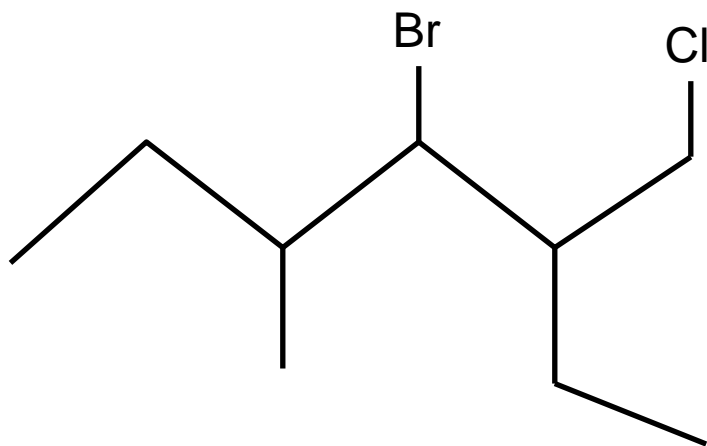
1. Individuare catena principale (più lunga) che contiene l'alogeno
2. Contare da estremità che individua il numero più basso per C-X
3. Suffisso per alogeno è -o quindi *fluoro*, *cloro*, *bromo*, *iodo*,
4. Se presenti altri gruppi funzionali, questi hanno priorità nella numerazione (priorità gruppi funzionali). Alogeni sono quelli a più bassa priorità tra gruppi funzionali

ordine alfabetico: cloro  $\longrightarrow$  c; metile  $\longrightarrow$  m

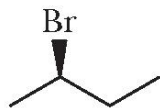


2-cloro-5-metileptano

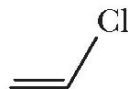
**ASSEGNA IL NOME IUPAC:**



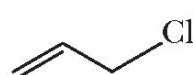
# Nomi Comuni



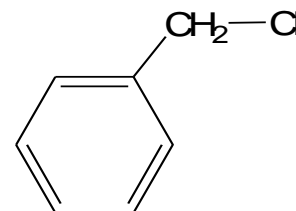
**(R)-2-Bromobutano**  
 [(R)-Bromuro di *sec*-butile]  
 alogenuro 2°



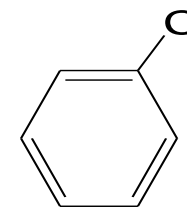
**Cloroetene**  
 (Cloruro di vinile)  
 alogenuro vinilico



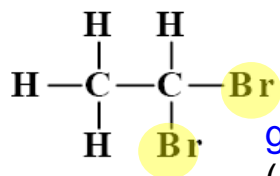
**3-Cloropropene**  
 (Cloruro di allile)  
 alogenuro allilico



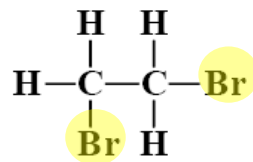
**Benzil cloruro**  
 alogenuro benzilico



**Cloro benzene**  
 alogenuro arilico



**geminale**  
 (1,1-dialogenoalcani)



**vicinale**  
 (1,2-dialogenoalcani)



**Diclorometano**  
 (Cloruro di metilene)



**Triclorometano**  
 (Cloroformio)

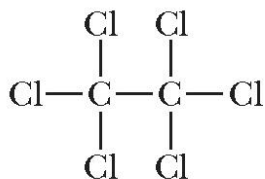


**1,1,1-Tricloroetano**  
 (Metil cloroformio)

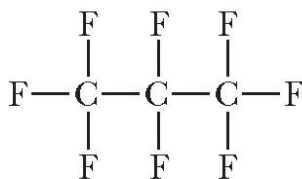


**Tricloroetilene**  
 (Trielina)

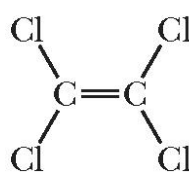
**Importanti**  
**solventi**



**Percloroetano**



**Perfluoropropano**



**Percloroetilene**

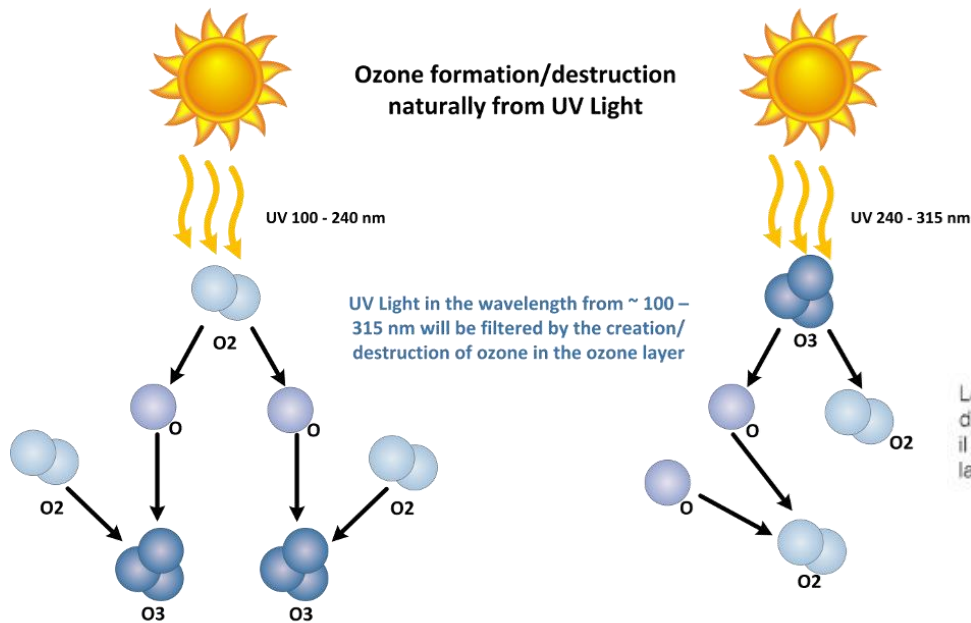
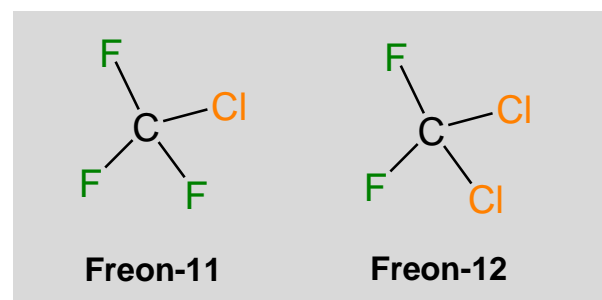
**Solvente per lavaggio**  
**a secco**

**Clorocarburi/fluorocarburi**

# Clorofluorocarburi (CFC) o clorofluoroalcani (CFA)

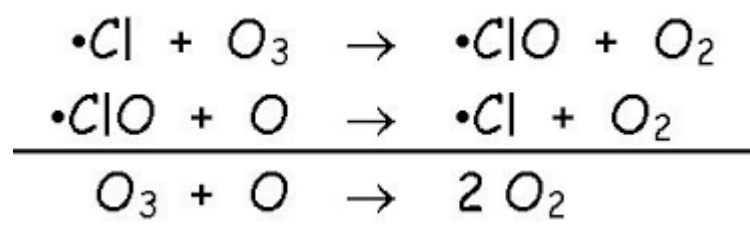
## Gas refrigeranti

Ozono blocca raggi UVC (ad alta energia) e parte UVB nella stratosfera

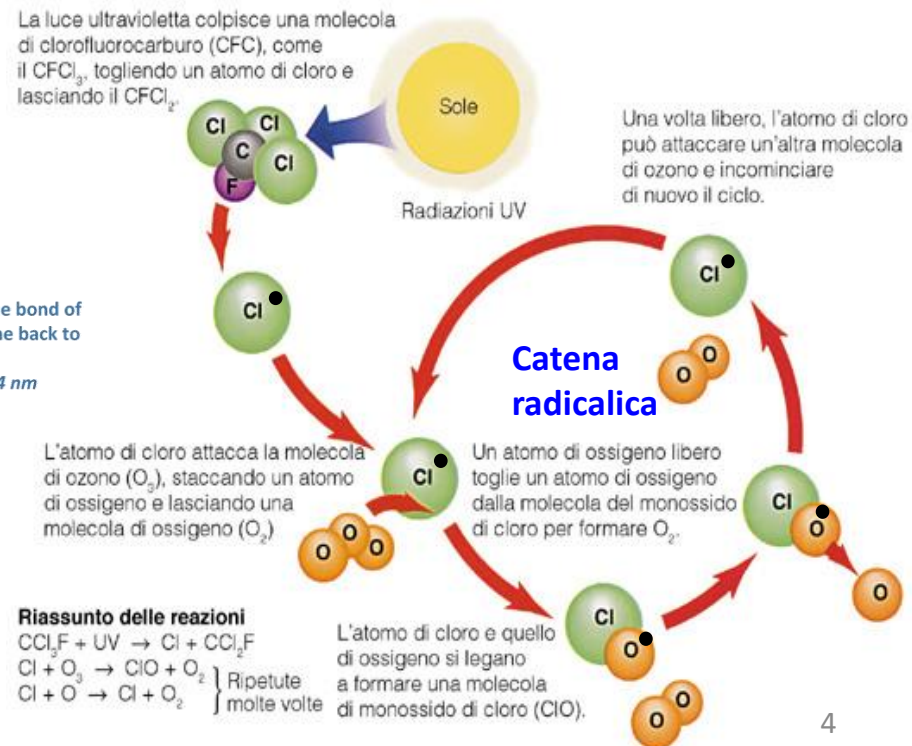


UV Light below 240 nm will disrupt the bond of the oxygen molecule and form two oxygen atoms. These oxygen atoms will quickly attach to natural oxygen to form Ozone (O<sub>3</sub>).  
Peak ozone generation occurs at 185 nm wavelength of UV light.

UV Light in the 240-315 nm will disrupt the bond of the ozone molecule and convert this ozone back to oxygen.  
Peak ozone destruction occurs at 254 nm wavelength of UV light.

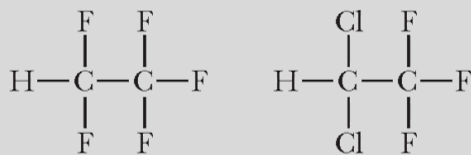


La luce ultravioletta colpisce una molecola di clorofluorocarburo (CFC), come il CFC<sub>3</sub>, togliendo un atomo di cloro e lasciando il CFC<sub>2</sub>.



**Riassunto delle reazioni**  
 $\text{CCl}_2\text{F} + \text{UV} \rightarrow \text{Cl} + \text{CCl}_2\text{F}$   
 $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$   
 $\text{Cl} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$  } Ripetute molte volte

## Idrofluoroclorocarburi (HFC) Nuovi refrigeranti.



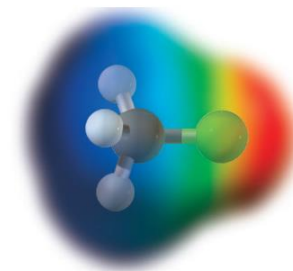
Molto meno stabili, si decompongono prima di raggiungere stratosfera, ma fanno parte dei gas serra. Verranno sostituiti

## Proprietà fisiche e polarità

Gli alogeni sono più elettronegativi del C

Il legame C-alogeno è polare e il C ha parziale carica positiva quindi è un ELETTROFILO

Il C può essere attaccato da un NUCLEOFILO; l'alogeno può uscire con il doppietto elettronico.



Mappe di potenziale elettrostatico del fluorometano

**Tabella 8.1** Momenti dipolari degli alogenometani (in fase gassosa)

Alogenometano	Elettronegatività dell'alogeno	Lunghezza del legame carbonio-alogeno (pm)	Momento dipolare (debye, D)
CH <sub>3</sub> F	4.0	139	1.85
CH <sub>3</sub> Cl	3.0	178	1.87
CH <sub>3</sub> Br	2.8	193	1.81
CH <sub>3</sub> I	2.5	214	1.62

**Tabella 8.2** Raggi di van der Waals (pm) per alcuni atomi e gruppi di atomi

H	F	Cl	Br	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	I
120	135	180	195	200	200	215

Raggio di van der Waals crescente

# Punti di ebollizione

**Tabella 8.3** Punti di ebollizione di alcuni alcani e alogenocalcani a basso peso molecolare

Gruppo alchilico	Nome	Punto di ebollizione (°C)				
		H	F	Cl	Br	I
CH <sub>3</sub> —	Metile	-161	-78	-24	4	43
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —	Etile	-89	-37	13	38	72
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	Propile	-45	3	46	71	102
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—	Isopropile	-45	-11	35	60	89
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	Butile	0	32	77	100	130
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH—	<i>sec</i> -Butile	0	25	67	90	119
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> —	Isobutile	-1	16	68	91	120
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—	<i>terz</i> -Butile	-1	12	51	72	98
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	Pentile	36	63	108	129	157
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	Esile	69	92	134	155	181

- Ramificati bollono prima dei lineari (forma più sferica)
- Alcani bollono prima dei bromoalcani con dimensioni simili (es etano -89°C e bromometano +4°C); dovuto alla maggiore **polarizzabilità** degli alogeni che intensificano le **forze di dispersione**
- **Polarizzabilità** dipende dal n. di e<sup>-</sup> di non legame (meno trattenuti di quelli di legame) e dalla loro distanza dal nucleo, per cui polarizzabilità -F < -Cl < -Br < -I
- Siccome Fluoro poco polarizzabile, **i fluoroalcani hanno P.eb. simile agli alcani con PM simile** (esano ~ 1-fluoropentano, 2-metilpropano ~ 2-fluoropropano)

## Lunghezza e forza di legame (rottura omolitica)

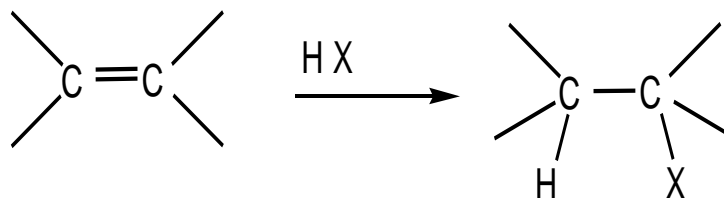
**Tabella 8.6** Entalpia media di dissociazione di legame per i legami C—H e C—X

Legame	Lunghezza di legame (pm)	Entalpia di dissociazione del legame [kJ (kcal)/mol]
C—H	109	414 (99)
C—F	142	464 (111)
C—Cl	178	355 (85)
C—Br	193	309 (78)
C—I	214	228 (57)

- C-F molto più forte anche di C-H. Difficile da rompersi, molto stabile
- Per altri seguono ordine del gruppo. Aumentando numero atomico, diminuisce la stabilità del legame poiché diminuisce sovrapposizione orbitali di gusci sempre più diversi da quelli del Carbonio

## Preparazione degli alogenocalcani (vedi capitolo alcani e alcheni)

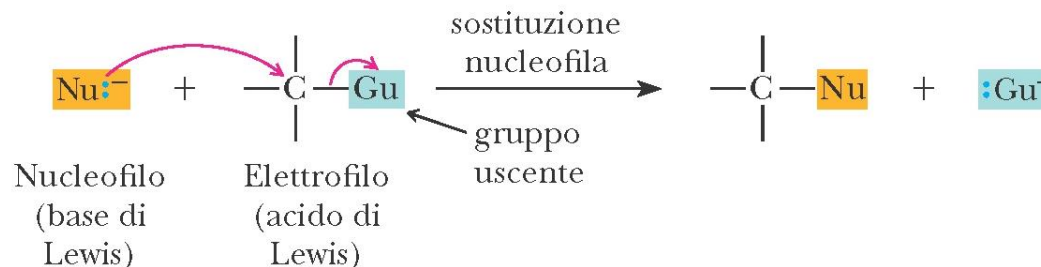
- Sostituzione radicalica di alcani  $\text{R-H} \xrightarrow{\text{Cl}_2/\text{Br}_2} \text{R-H}$
- Addizione HX ad alcheni (Markovnikov o anti-Markovnikov)



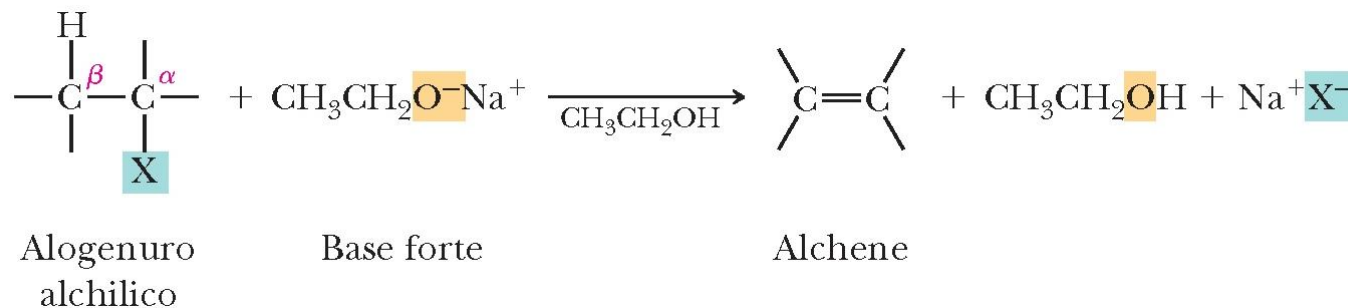
# Reattività degli alogenocalcani

La reattività degli alogenuri alchilici è dovuta:

1- alla **parziale carica positiva** presente **sull'atomo di Carbonio** del legame C-X (**C elettrofilo**) che porta alla **sostituzione dell'alogeno da parte di un nucleofilo (S<sub>N</sub>)**



2 - all'aumento della **acidità dei C-H** degli atomi di C sia in **α** (stesso atomo di C che porta l'alogeno) che in **β** (atomo di C adiacente) dovuto all'effetto induttivo elettrone-attrattore dell'alogeno. Questo facilita la **β eliminazione (E)** che porta alla uscita del protone presente sul C in β e del gruppo uscente X<sup>-</sup> dal carbonio α con formazione del doppio legame C=C



I due processi sono fra loro in competizione (a volte avvengono anche insieme) 8



# Sostituzione Nucleofila S<sub>N</sub>1 e S<sub>N</sub>2 (esistono due differenti meccanismi)

**Tabella 9.1** Alcune reazioni di sostituzione nucleofila



Nucleofilo	Prodotto	Classe del prodotto ottenuto
$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}^- \longrightarrow$	$\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{H}$	Alcol
$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{R}^- \longrightarrow$	$\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{R}$	Etere
$\text{:}\ddot{\text{S}}\text{H}^- \longrightarrow$	$\text{CH}_3\ddot{\text{S}}\text{H}$	Tiolo (mercaptano)
$\text{:}\ddot{\text{S}}\text{R}^- \longrightarrow$	$\text{CH}_3\ddot{\text{S}}\text{R}$	Solfuro (tioetere)
$\text{:}\text{C}\equiv\text{CH}^- \longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	Alchino
$\text{:}\text{C}\equiv\text{N}^- \longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrile
$\text{:}\ddot{\text{I}}^- \longrightarrow$	$\text{CH}_3\ddot{\text{I}}$	Ioduro alchilico
$\text{:}\ddot{\text{N}}=\text{N}^+=\ddot{\text{N}}^- \longrightarrow$	$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}=\text{N}^+=\ddot{\text{N}}^-$	Alchil azide
$\text{:}\text{NH}_3 \longrightarrow$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	Ione alchilammonio
$\text{:}\ddot{\text{O}}-\text{H} \longrightarrow$	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}-\text{H}$	Alcol (dopo la rimozione di un protone)
$\text{:}\ddot{\text{O}}-\text{CH}_3 \longrightarrow$	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}-\text{CH}_3$	Etere (dopo la rimozione di un protone)

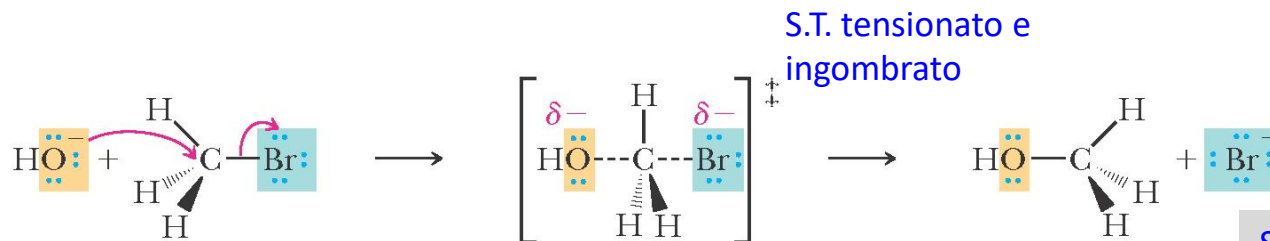
Se Nu è carico negativo il prodotto che si ottiene è neutro

Si forma nuovo legame C-C

Se Nu è neutro il prodotto che si ottiene è carico positivamente (ma poi può perdere H<sup>+</sup> e diventa neutro)

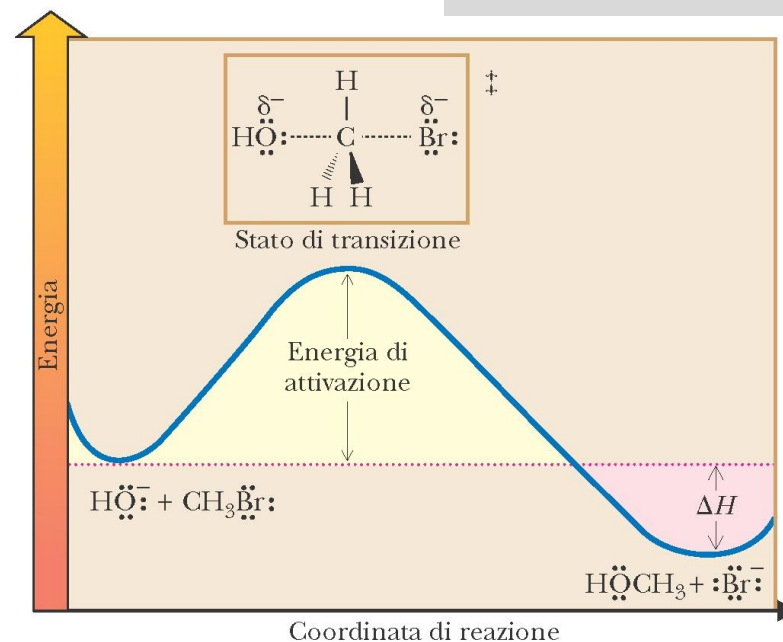
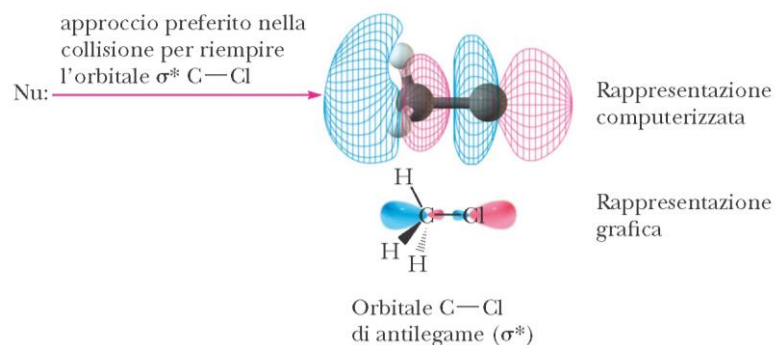
## Meccanismo S<sub>N</sub>2 : bimolecolare (2 specie nel RDS, un solo passaggio)

Un solo stadio (e quindi è RDS). S.T. pentavalente, formazione legame Nu··C è simultaneo alla rottura del legame C··GU



Stato di transizione con simultanea formazione e rottura dei legami

Stereoselettiva ANTI  
Inversione configurazione detta  
INVERSIONE DI WALDEN



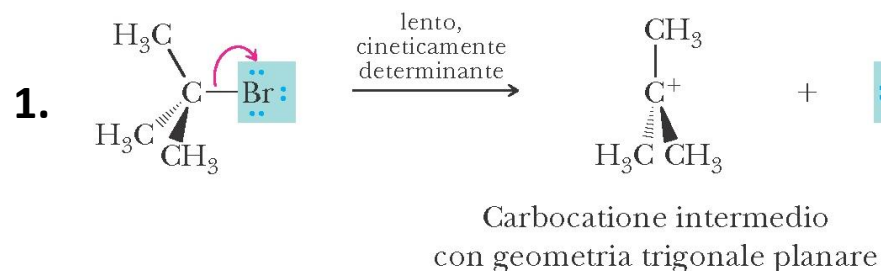
Legge cinetica

$$v = k [RX] [Nu]$$

Essendo bimolecolare devono esserci sia RX che Nu nell'equazione cinetica

# Meccanismo S<sub>N</sub>1 : monomolecolare (1 sola specie nel RDS, due passaggi)

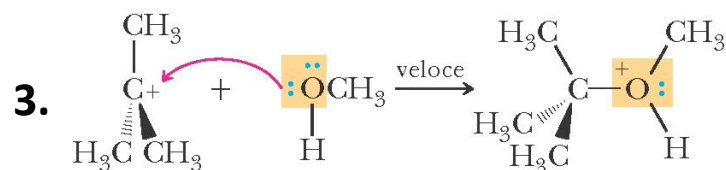
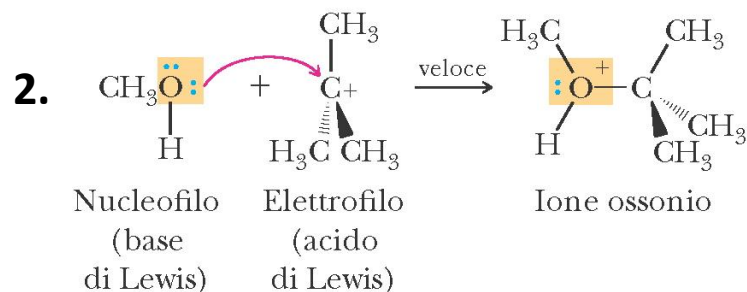
Prima si rompe il legame C...GU (RDS) e si forma C<sup>+</sup>, poi si lega il Nu



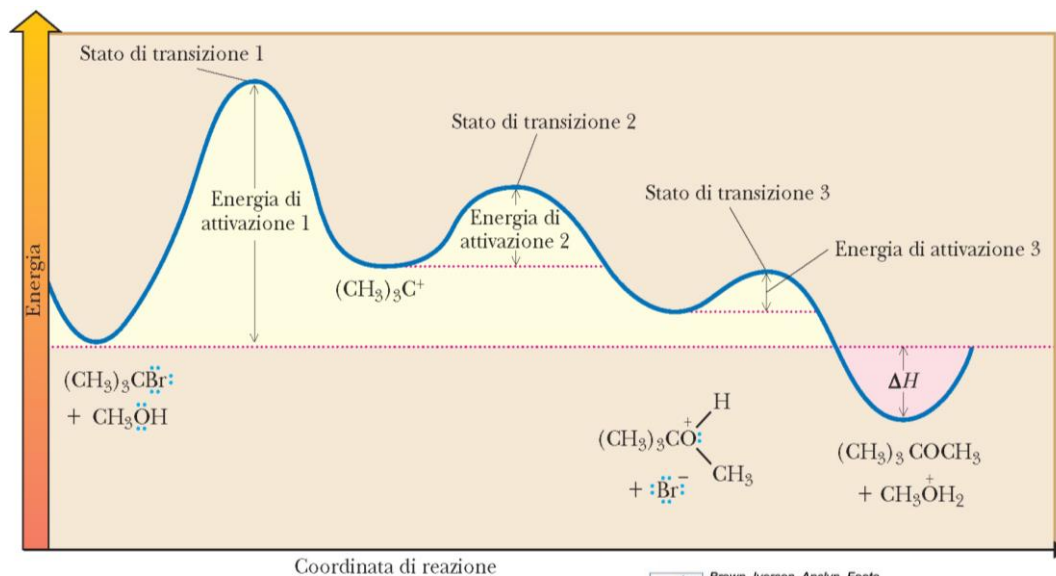
Essendo il carbocatione planare il Nu può attaccare con uguale probabilità dai due lati del piano NON è stereoselettiva

**Legge cinetica**

$$v = k [RX]$$



Se Nu è anche il solvente (come per esempio del metanolo) si parla di reazione di solvolisi



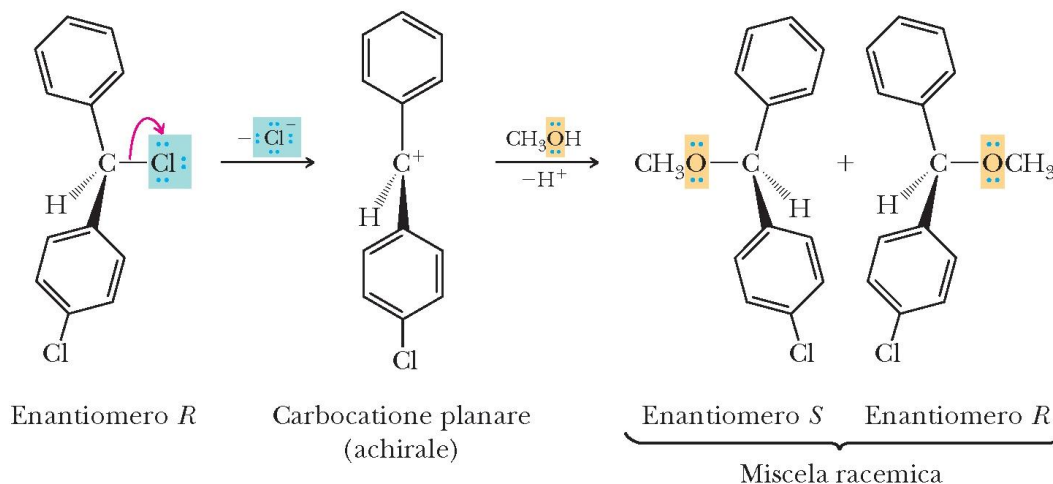
# Come distinguere quale dei due meccanismi ha luogo

**Cinetica:** si determina la  $v$  di reazione al variare della conc. di nucleofilo

$S_N2$

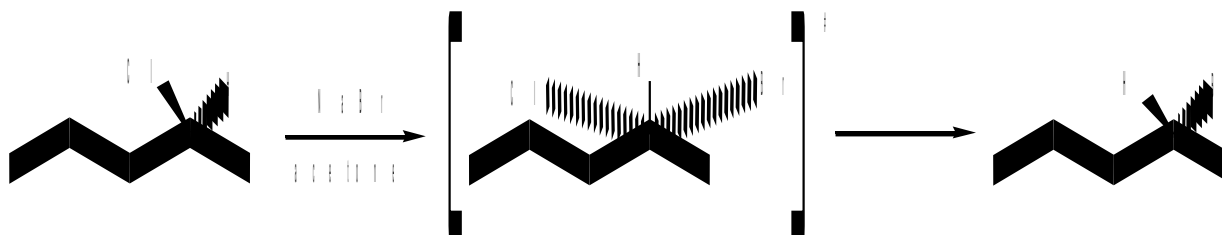
$$v = k [RX] [Nu]$$

**Stereochimica:** si conduce una reazione di sostituzione con un substrato chirale



$S_N1$

racemizzazione

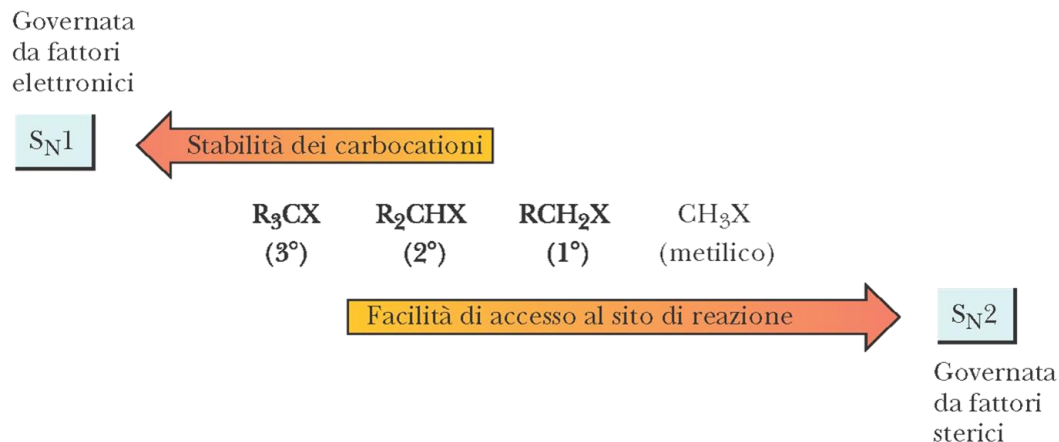


$S_N2$

Inversione di  
 configurazione

# Si può prevedere quale meccanismo ha luogo?

## a. Struttura dell'alogenuro alchilico



## b. Tipologia del Nucleofilo

Buoni nucleofili favoriscono le  $S_N2$

## c. Gruppo Uscente (GU)

Non favorisce un meccanismo o l'altro. È sempre meglio che sia un buon GU

## d. Il solvente

solventi dipolari aprotici favoriscono le  $S_N2$

solventi protici favoriscono le  $S_N1$

## a. Struttura dell'alogenuro alchilico

- Le  $S_N1$  sono principalmente governate da fattori elettronici: stabilità carbocationi intermedi
- Le  $S_N2$  sono influenzate da fattori sterici (stati di transizione pentavalenti molto affollati)

### VELOCITA' RELATIVE DELLA REAZIONE DI BROMOALCANI SOSTITUITI CON $I^-$

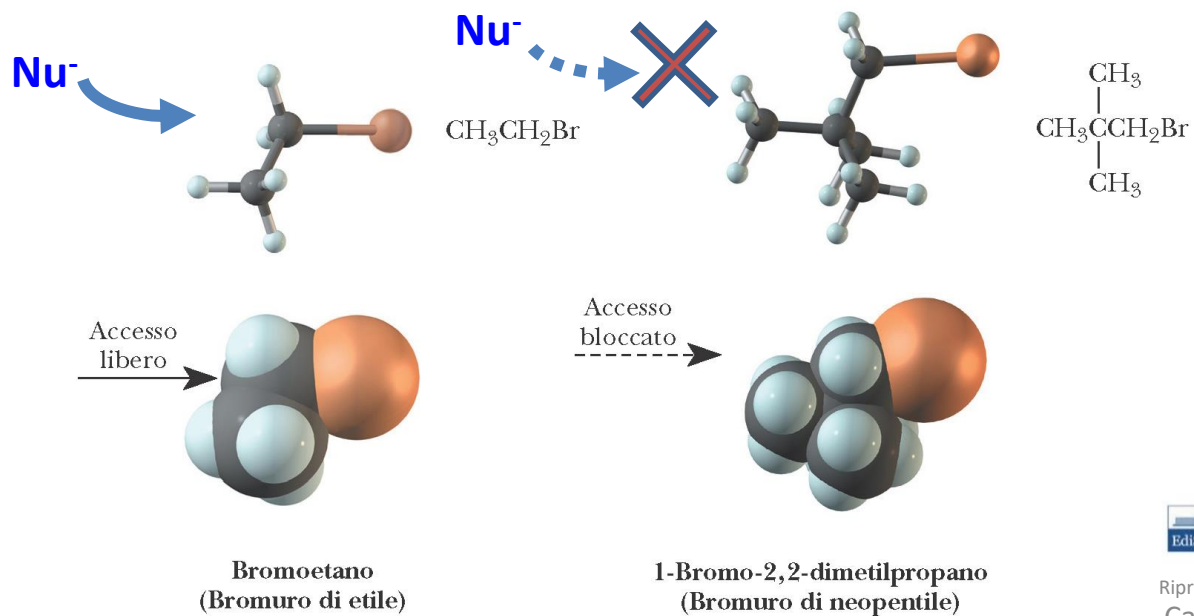
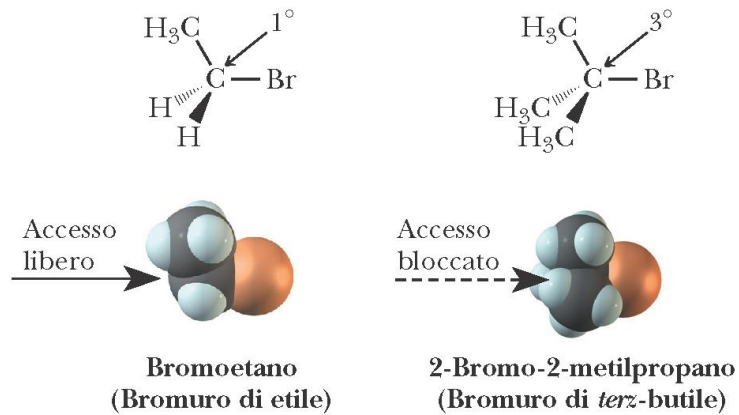


RX	Bromoalcano	velocità
metile	$CH_3Br$	145
C primario	$CH_3CH_2Br$	1
C secondario	$(CH_3)_2CHBr$	0,0078
C terziario	$(CH_3)_3CBr$	trascurabile


 $S_N2$ 

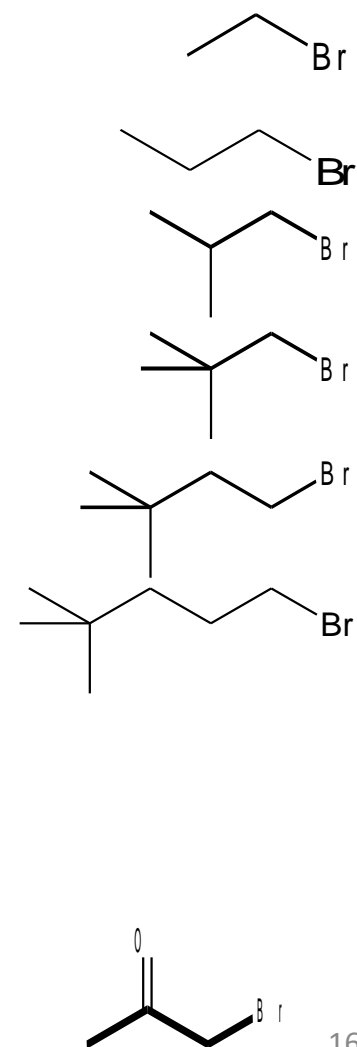
reattività

# Impedimento sterico nelle reazioni S<sub>N</sub>2



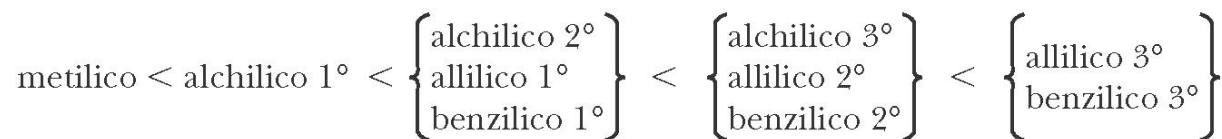
# REATTIVITA' DI BROMURI PRIMARI CON IODURO (condizioni $S_N2$ )

Bromoalcano	Velocità relativa
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	0,8
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	0,003
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$	0,000013
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	0,03
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	40
 - $\text{CH}_2\text{Br}$	120
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$	13000

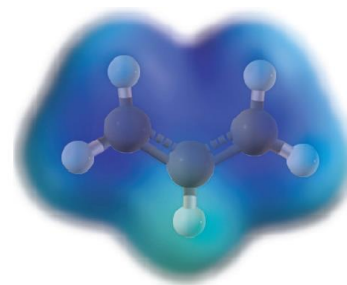




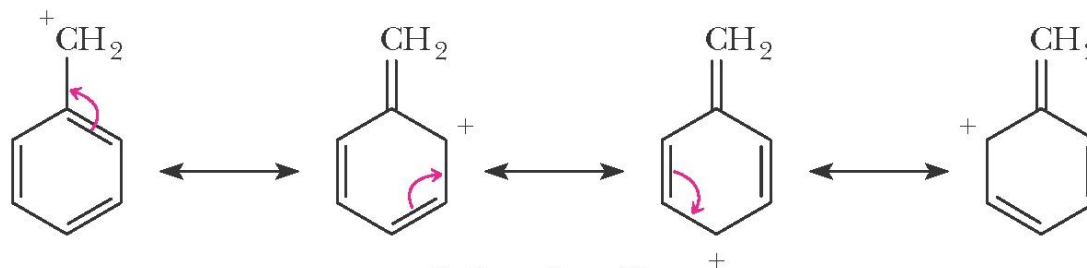
# Procedono invece con meccanismo S<sub>N</sub>1 quelle reazioni in cui si forma un carbocatione stabile



**Catione allile**  
(ibrido di due strutture limite equivalenti)



Mapa di potenziale elettrostatico per il catione allile. La carica positiva (in blu) è sui carboni 1 e 3.



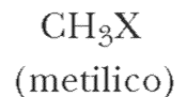
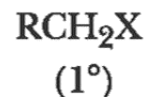
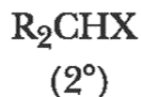
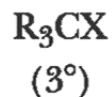
**Catione benzilico**  
(carbocatione benzilico)

# Ricapitolando struttura RX

Governata  
da fattori  
elettronici

$S_N1$

Stabilità dei carbocationi



Facilità di accesso al sito di reazione

$S_N2$

Governata  
da fattori  
sterici

RX primari danno sempre  $S_N2$

RX terziari danno sempre  $S_N1$

In caso di RX secondari invece occorre vedere anche altri parametri (solvente e nucleofilo), che possono giocare un ruolo fondamentale

## b. Gruppo Uscente (GU) – Leaving Group (LG)

Il legame Carbonio - GU si rompe  
 Per questo il GU deve essere  
 NON è una discriminante per

Sono **BUONI GU** le basi deboli

← Reattività come gruppo uscente



← Stabilità dell'anione; forza del gruppo uscente

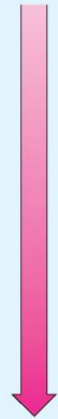
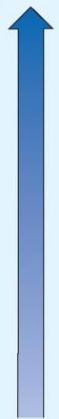
Anche le MOLECOLE NEUTRE  
 sono BUONI GU

alcoli ammine fosfine  
 $H_2O, ROH, NR_3, PR_3$

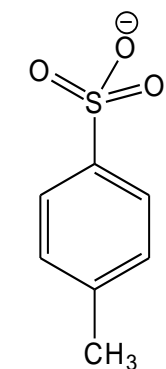
(sono anche loro le basi  
 coniugate di acidi molto forti)

$H_3O^+, ROH_2^+, HNR_3^+, HPR_3^+$

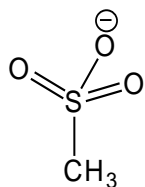
Tabella 4.1 Valori di  $pK_a$  per alcuni acidi organici e inorganici

	Acido	Formula	$pK_a$	Base coniugata	
<p>Acido più debole</p>  <p>Acido più forte</p>	Etano	$CH_3CH_3$	51	$CH_3CH_2^-$	<p>Base coniugata più forte</p>  <p>Base coniugata più debole</p>
	Etilene	$CH_2=CH_2$	44	$CH_2=CH^-$	
	Ammoniaca	$NH_3$	38	$NH_2^-$	
	Idrogeno	$H_2$	35	$H^-$	
	Acetilene	$HC\equiv CH$	25	$HC\equiv C^-$	
	Etanolo	$CH_3CH_2OH$	15.9	$CH_3CH_2O^-$	
	Acqua	$H_2O$	15.7	$HO^-$	
	Ione metilammonio	$CH_3NH_3^+$	10.64	$CH_3NH_2$	
	Ione bicarbonato	$HCO_3^-$	10.33	$CO_3^{2-}$	
	Fenolo	$C_6H_5OH$	9.95	$C_6H_5O^-$	
	Ione ammonio	$NH_4^+$	9.24	$NH_3$	
	Acido solfidrico	$H_2S$	7.04	$HS^-$	
	Ione piridinio	$C_5H_5NH^+$	5.2	$C_5H_5N$	
	Acido benzoico	$C_6H_5COOH$	4.19	$C_6H_5COO^-$	
	Acido fluoridrico	$HF$	3.2	$F^-$	
	Acido fosforico	$H_3PO_4$	2.1	$H_2PO_4^-$	
	Acido <i>p</i> -toluensolfonico	$CH_3C_6H_4SO_3H$	0.7	$CH_3C_6H_4SO_3^-$	
	Acido nitrico	$HNO_3$	-1.5	$NO_3^-$	
Ione idrossonio	$H_3O^+$	-1.74	$H_2O$		
Acido solforico	$H_2SO_4$	-5.2	$HSO_4^-$		
Acido cloridrico	$HCl$	-7	$Cl^-$		
Acido bromidrico	$HBr$	-8	$Br^-$		
Acido iodidrico	$HI$	-9.9	$I^-$		

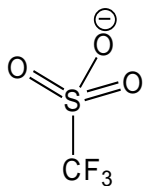
Sono ottimi GU, al pari degli alogenuri tipo Br<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup>. Sono basi deboli (i loro acidi coniugati son molto forti) e in più possono delocalizzare per risonanza la carica negativa.



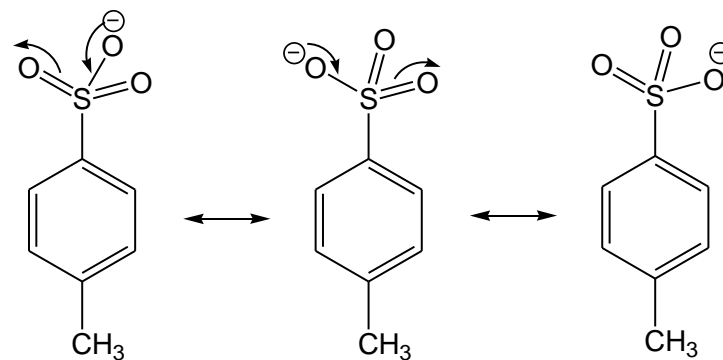
para-toluensolfonato  
TOSILATO TsO<sup>-</sup>



metansolfonato  
MESILATO MsO<sup>-</sup>



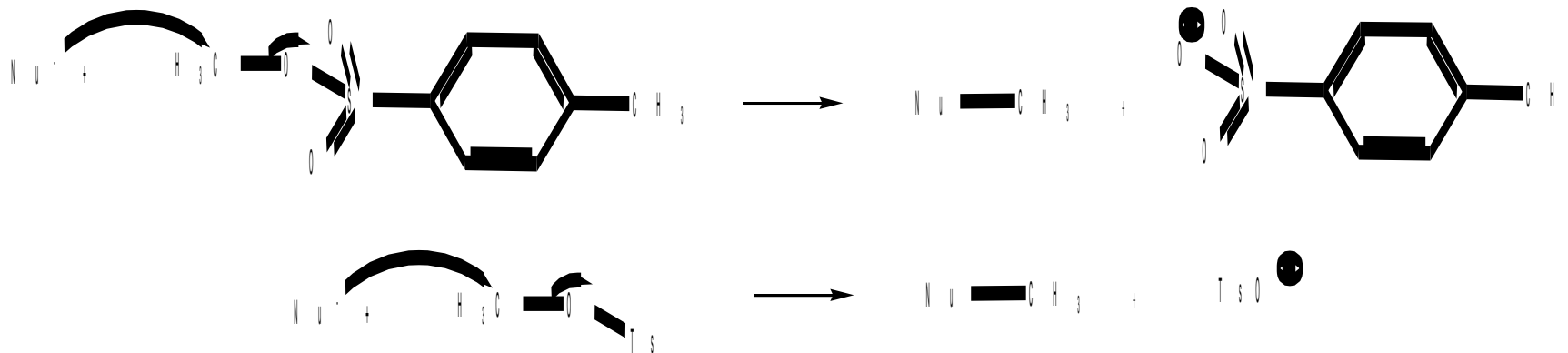
trifluorometansolfonato  
TRIFLATO TfO<sup>-</sup>



*reattività come gruppo uscente*

Da Fluoruro in poi sono pessimi gruppi uscenti e non si rompono mai. Così R-F, R-OOCCH<sub>3</sub>, R-OH, R-OR e R-NH<sub>2</sub> **NON si rompono mai** (come tali) e questi gruppi funzionali **NON danno le SN alchiliche**

## Invece i tosilati reagiscono come gli alogenocalceni



La Natura invece usa il Pirofosfato come GU.



## c. II SOLVENTE

Sono spesso determinanti nel favorire un meccanismo rispetto all'altro

Classificazione dei solventi:

**Tabella 9.3** Solventi protici comuni

Solvente	Struttura	Costante dielettrica (25 °C)
Acqua	H <sub>2</sub> O	79
Acido formico	HCOOH	59
Metanolo	CH <sub>3</sub> OH	33
Etanolo	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	24
Acido acetico	CH <sub>3</sub> COOH	6

Protici

**Protici:** hanno H acidi e quindi si possono scindere per dare un H<sup>+</sup>

**Tabella 9.4** Solventi aprotici comuni

Solventi	Struttura	Costante dielettrica
<b>Polari</b>		
Dimetilsolfossido (DMSO)		48.9
Acetonitrile		37.5
<i>N,N</i> -Dimetilformammide (DMF)		36.7
Acetone		20.7
<b>Moderatamente polari</b>		
Diclorometano		9.1
Tetraidrofurano (THF)		7.6
<b>Apolari</b>		
Etere dietilico		4.3
Toluene		2.3
Esano		1.9

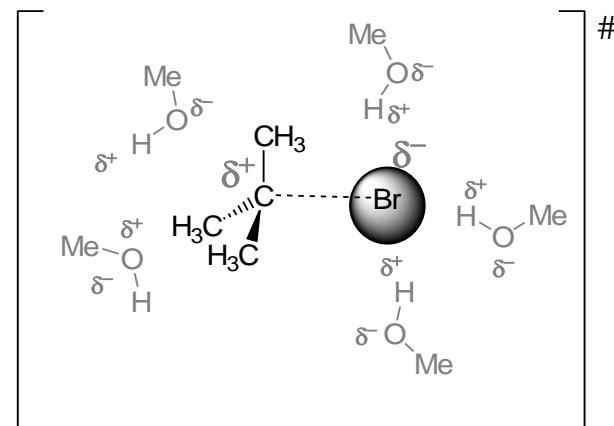
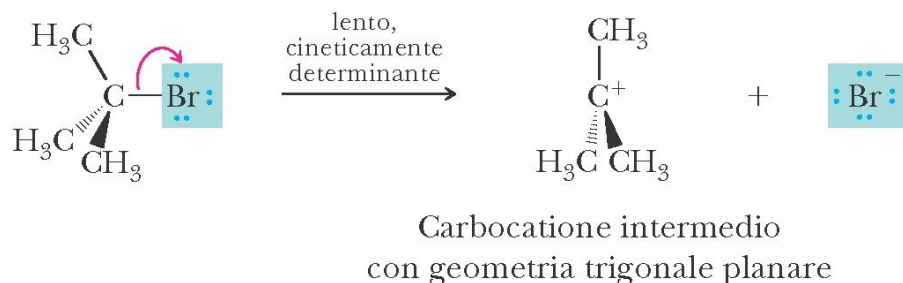
Dipolari Aprotici

Apolari

Polarità crescente del solvente

**Dipolari Aprotici:** sono polari ma NON hanno H acidi

## Effetto del sovente su S<sub>N</sub>1

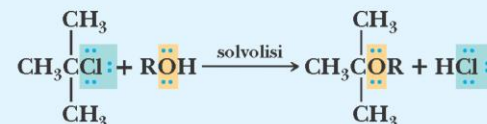


Occorre separare cariche di segno opposto nello ST del RDS.

Viene facilitato da solventi molto polari e in grado di stabilizzare GU che si sta staccando con legami di H e il carbocatione che si sta formando con interazioni con  $\delta^-$  su ossigeno di solventi protici.

Ideali CH<sub>3</sub>COOH, EtOH, MeOH e H<sub>2</sub>O

**Tabella 9.5** Velocità delle reazioni S<sub>N</sub>1 in funzione del solvente

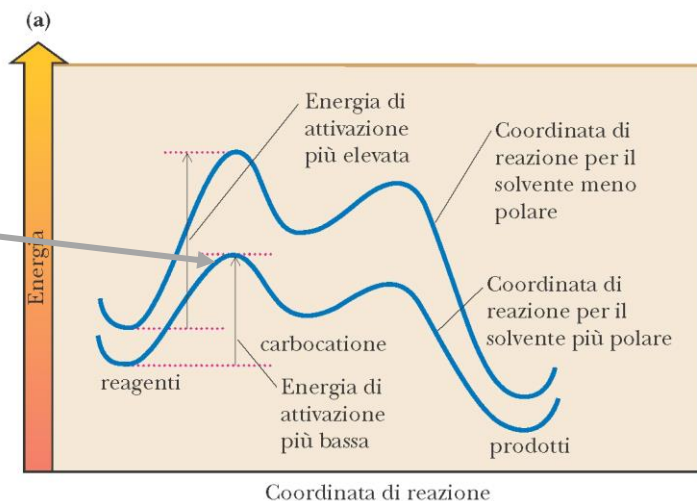
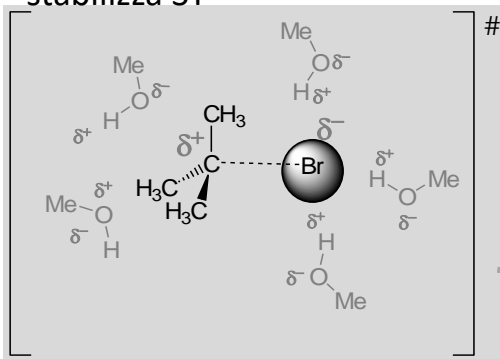


Solvente	$\frac{k_{(\text{solvente})}}{k_{(\text{etanolo})}}$
Acqua	100 000
80% acqua : 20% etanolo	14 000
40% acqua : 60% etanolo	100
Etanolo	1

Una S<sub>N</sub>1 può avvenire SOLAMENTE in solventi protici !

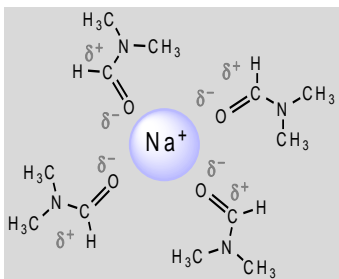
# La solvatazione dei reagenti e dello ST dei RDS delle due reazioni influenza fortemente la velocità della reazione

Solvatazione stabilizza ST

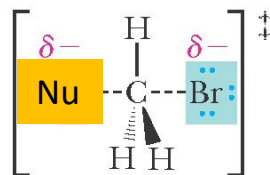
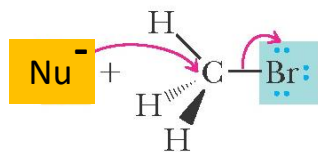
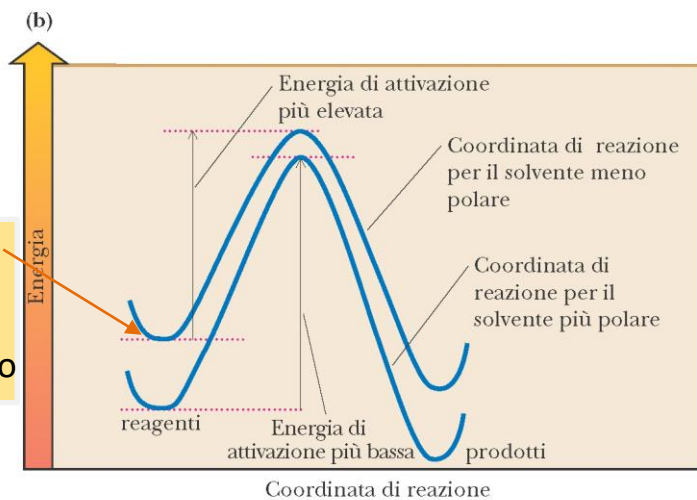


**FIGURA 9.5** Diagrammi di energia per le reazioni di sostituzione in solventi di diversa polarità. (a) Reazione  $S_N1$  condotta in due solventi diversi. Il solvente più polare solvata meglio tutte le specie e offre la minore energia di attivazione per la formazione del carbocatione intermedio. Quindi la reazione è più veloce nel solvente più polare. (b) Reazione  $S_N2$  condotta in due solventi diversi. Il solvente più polare solvata meglio tutte le specie, ma offre la più alta energia di attivazione per il reagente nucleofilo in forma anionica. Quindi la reazione è più veloce nel solvente meno polare.

Solvatazione specifica del solo catione

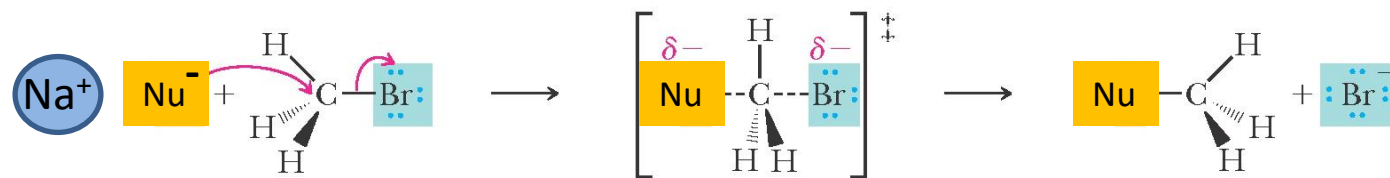


**Nu<sup>-</sup>**  
Anione nudo  
Molto reattivo





## Effetto del sovente su S<sub>N</sub>2

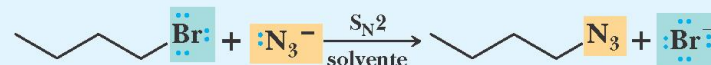


Nello ST la carica negativa è dispersa

Nelle S<sub>N</sub>2 se il Nu è carico negativamente, la solvatazione del suo controione (catione metallico in genere) può essere molto importante per la velocità di reazione. Solventi **dipolari aprotici**, come DMF, DMSO, ACN danno solvatazione specifica e lasciano il **nucleofilo anionico «nudo»** e quindi **molto reattivo**

Ideali DMF, DMSO, ACN

**Tabella 9.6** Velocità delle reazioni S<sub>N</sub>2 in funzione del solvente

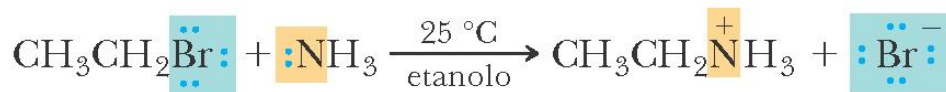


Tipo di solvente	Solvente		$\frac{k_{(\text{solvente})}}{k_{(\text{metanolo})}}$
Polare aprotico	Acetonitrile	CH <sub>3</sub> C≡N	5000
	DMF	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHO	2800
	DMSO	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S=O	1300
Polare protico	Acqua	H <sub>2</sub> O	7
	Metanolo	CH <sub>3</sub> OH	1

Una S<sub>N</sub>2 può avvenire in qualunque solvente purchè sciogla i reagenti, ma è molto più veloce in solventi dipolari aprotici


## d. II NUCLEOFILO

**Nucleofilicità** è una proprietà cinetica misurata dalla velocità relativa con cui i nucleofili reagiscono con un composto di riferimento in condizioni sperimentali standard



**Tabella 9.7** Nucleofili comuni e la loro nucleofilicità in alcol o in acqua

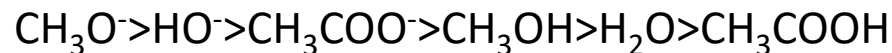
Efficienza  
dei nucleofili  
nelle reazioni  
di sostituzione  $S_N2$  Nucleofili



Buoni	$\text{Br}^-, \text{I}^-$ $\text{CH}_3\text{S}^-, \text{RS}^-$ $\text{HO}^-, \text{CH}_3\text{O}^-, \text{RO}^-, \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ $\text{CN}^-, \text{N}_3^-, \text{H}_2\text{N}^-$
Moderati	$\text{Cl}^-, \text{F}^-$ $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}^-, \text{RCO}^-$ $\text{CH}_3\text{SH}, \text{RSH}, \text{R}_2\text{S}$ $\text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{R}_3\text{N}$
Deboli	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{OH}, \text{ROH}$ $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}, \text{RCOH}$

### Alcune regole pratiche:

- Un nucleofilo carico negativamente è più forte del suo acido coniugato (neutro)



- Andando da destra a sinistra nello stesso periodo aumenta la nucleofilia e la basicità  
 $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} \gg \text{HF}$        $\text{CH}_3^- > \text{NH}_2^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$
- In un gruppo la nucleofilia aumenta dall'alto al basso perché aumenta polarizzabilità  
 $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$
- Al contrario la basicità  
 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

# NUCLEOFILICITA' RELATIVA

Velocità relativa della reazione S<sub>N</sub>2 di vari nucleofili con CH<sub>3</sub>I, a 25°C

Nucleofilo	k <sub>v</sub> relativa
CH <sub>3</sub> OH	1
F <sup>-</sup>	500
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	20000
Cl <sup>-</sup>	23500
NH <sub>3</sub>	316000
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	347000
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	603000
Br <sup>-</sup>	617000
CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	1950000
CN <sup>-</sup>	5010000
I <sup>-</sup>	26300000
HS <sup>-</sup>	100000000

In rosso nucleofili con medesimo sito nucleofilo (O): la nucleofilia aumenta con la basicità.

In blu: gli alogenuri. Polarizzabilità maggiore aumenta nucleofilia

Polarizzabilità: tendenza di una nuvola elettronica (atomo o molecola) ad essere modificata nella sua distribuzione all'interno di un campo elettrico (ad opera di uno ione per esempio). Elettroni in gusci più esterni sono più polarizzabili.

## Altri importanti fattori che influenzano Nucleofilicità

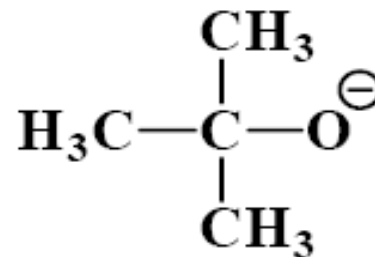
### Ingombro sterico attorno all'atomo «nucleofilo»

Nucleofili ingombranti, stericamente sfavoriti per l'attacco al C hanno nucleofilia minore.



Etossido: base più debole

poco ingombro  $\Rightarrow$  nucleofilo forte

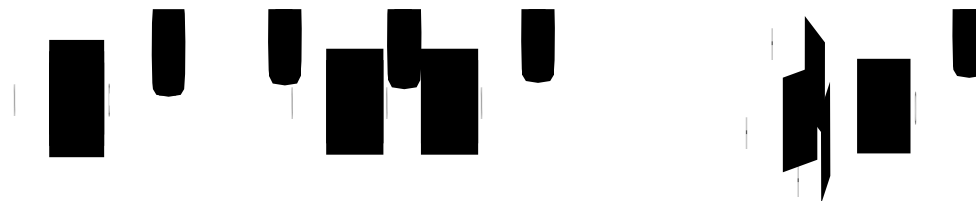


Terz-butossido: base più forte

molto ingombro  $\Rightarrow$  nucleofilo debole

### La forma del nucleofilo

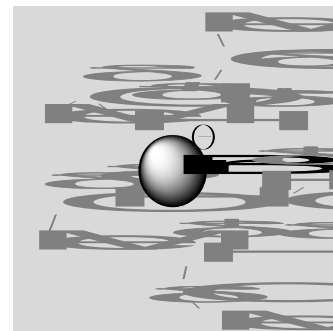
Cianuro e azide hanno forma a «lancia» quindi non stupisce che nelle  $S_N2$ , dove devono attaccare facendosi spazio tra i sostituenti del C, siano più nucleofili anche del metossido o dell'etossido che hanno maggior ingombro sterico



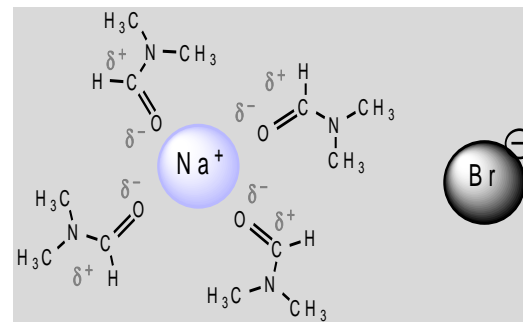
## Solvatazione del nucleofilo

La solvatazione del nucleofilo ne abbassa la reattività. In un solvente protico un nucleofilo, specialmente se carico, reagisce più lentamente

In solventi dipolari aprotici, il nucleofilo è «nudo» e quindi più reattivo



Nucleofilo solvatato



Nucleofilo «nudo»

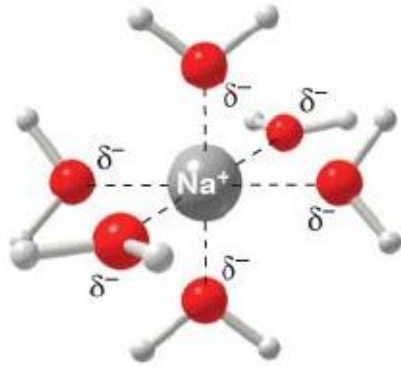
Nei solventi dipolari aprotici, essendo l'anione nudo, basicità e nucleofilia seguono lo stesso ordine.

In solventi protici, invece, prevale l'effetto di polarizzabilità e l'ordine di nucleofilia è inverso

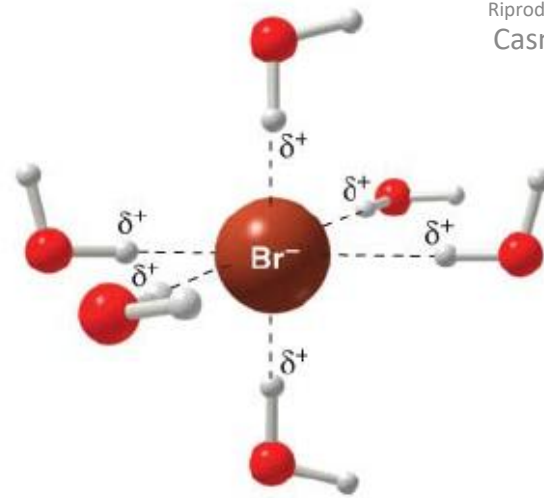
**Tabella 9.8** Nucleofilicità relativa degli ioni alogenuro in solventi aprotici e protici

Solvente	Nucleofilicità crescente
Polare aprotico	$I^- < Br^- < Cl^- < F^-$
Polare protico	$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

## Na Br in acqua

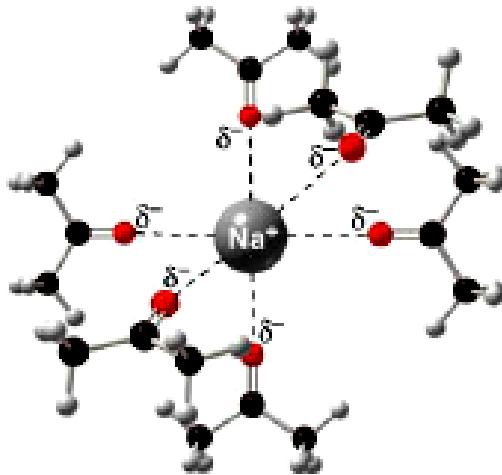


$\text{Na}^+$  viene solvatato per interazione ione dipolo dalle molecole di  $\text{H}_2\text{O}$

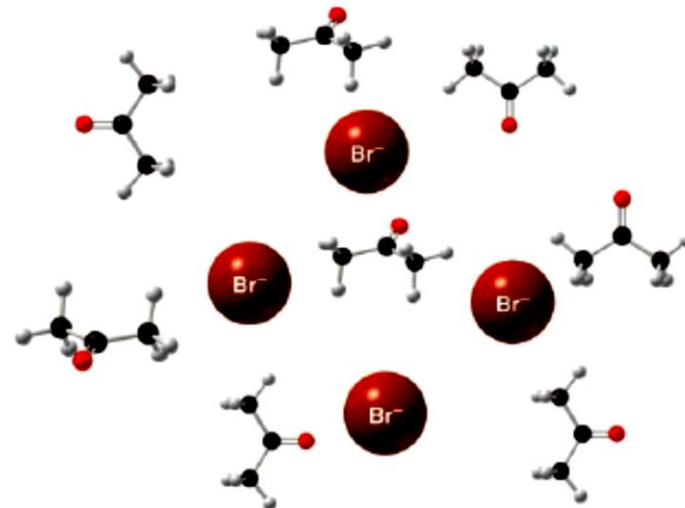


$\text{Br}^-$  è solvatato dall' $\text{H}_2\text{O}$  attraverso legami idrogeno

## Na Br in acetone



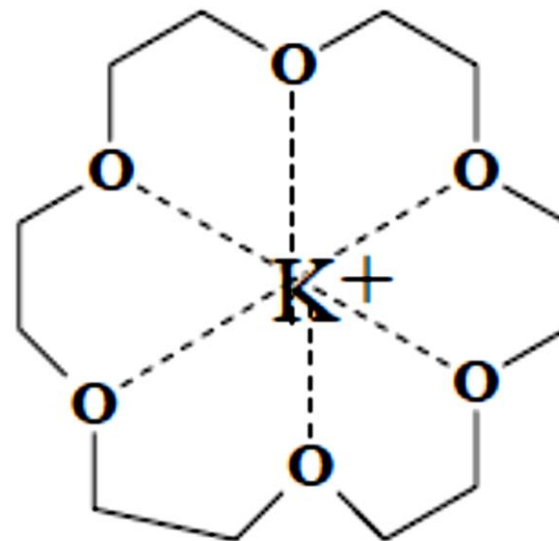
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$  solvata  $\text{Na}^+$  con interazioni ione-dipolo



$\text{Br}^-$  è circondato dal solvente ma non ben solvatato

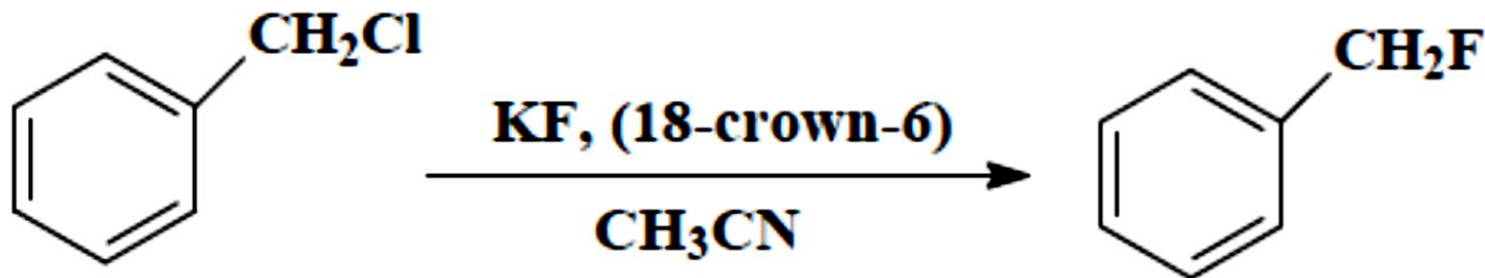
## ETERI CORONA

**COMPLESSAZIONE DEL CATIONE** diminuisce l'interazione catione-anione e aumenta quindi la nucleofilia dell'anione



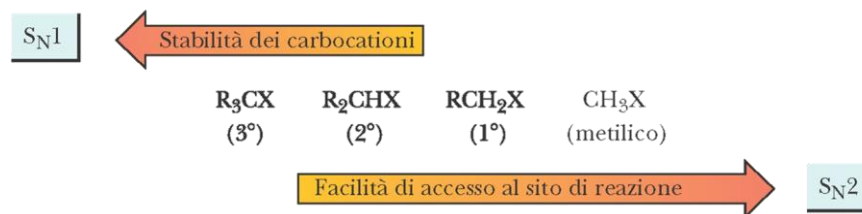
**18-crown-6**

$F^-$  diventa un buon nucleofilo

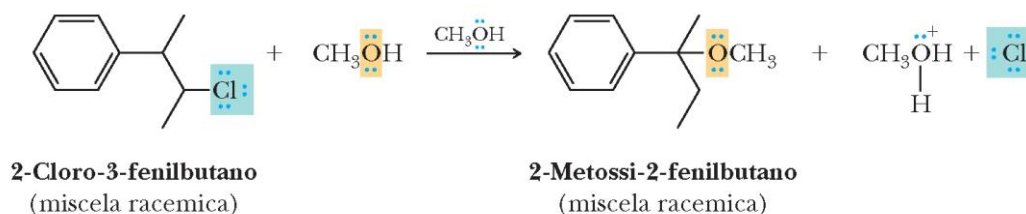


## Differenze principali tra $S_N2$ e $S_N1$

- Inverso ordine di reattività terziario----primario

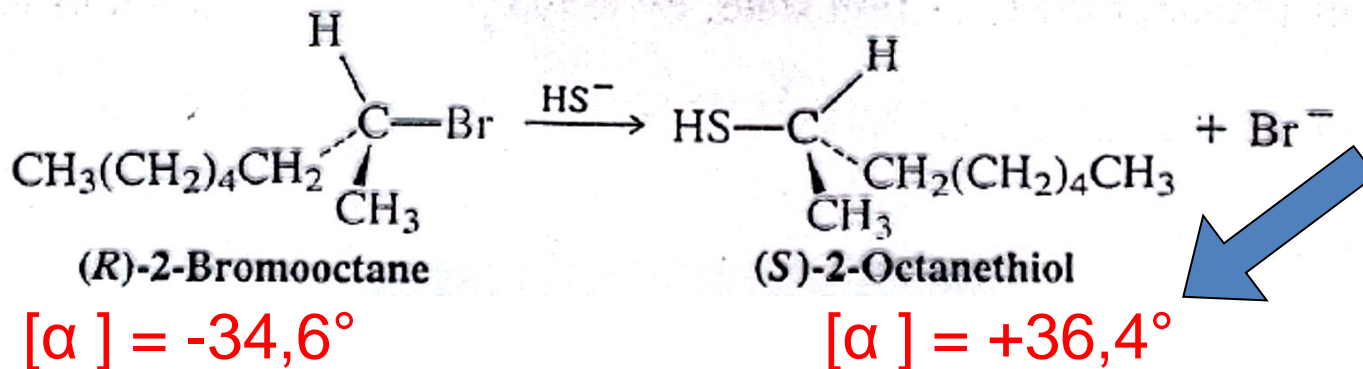


- Su stereochimica:  $S_N2$  porta a **Inversione di Walden**;  $S_N1$  a **racemizzazione**
- $S_N2$  è bimolecolare quindi **favorita con buoni/ottimi Nu**;  $S_N1$  è monomolecolare quindi non è importa avere buoni nucleofili.
- $S_N2$  procede favorita in solventi **dipolari aprotici**;  $S_N1$  favorita in solventi **protici**
- $S_N1$  avendo carbocationi come intermedi dà **trasposizioni**;  $S_N2$  non dà trasposizioni





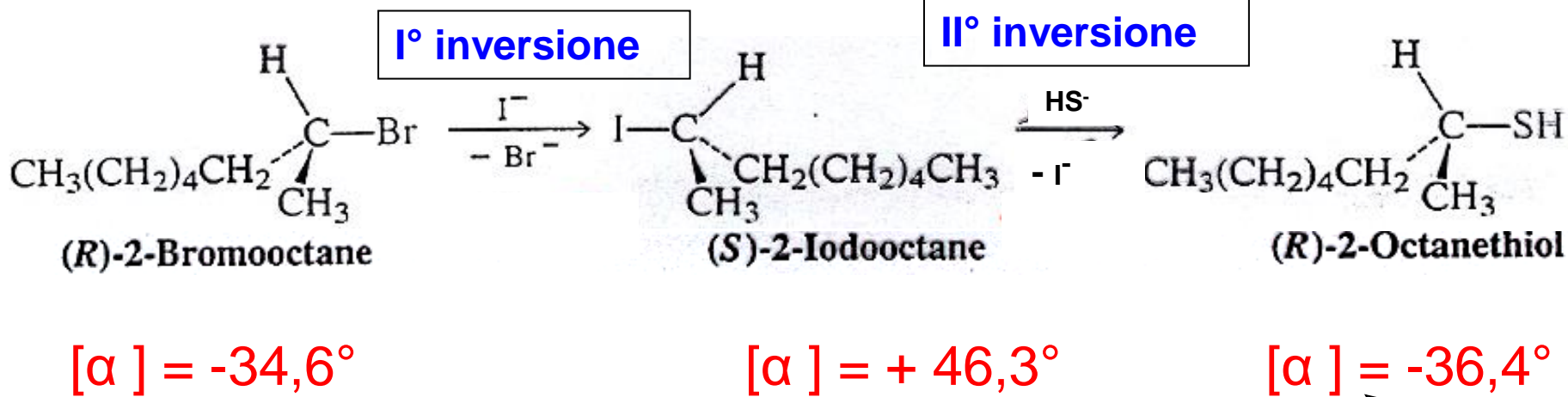
## Inversione di configurazione detta di di Walden



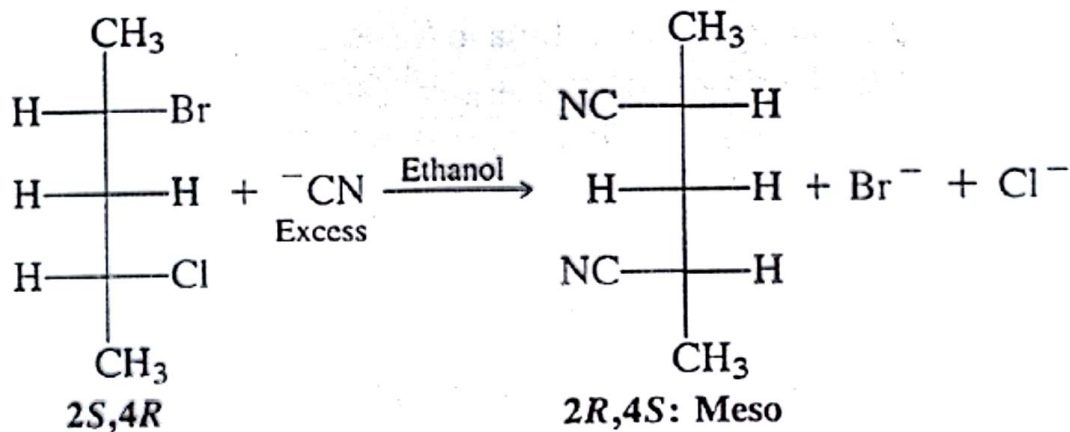
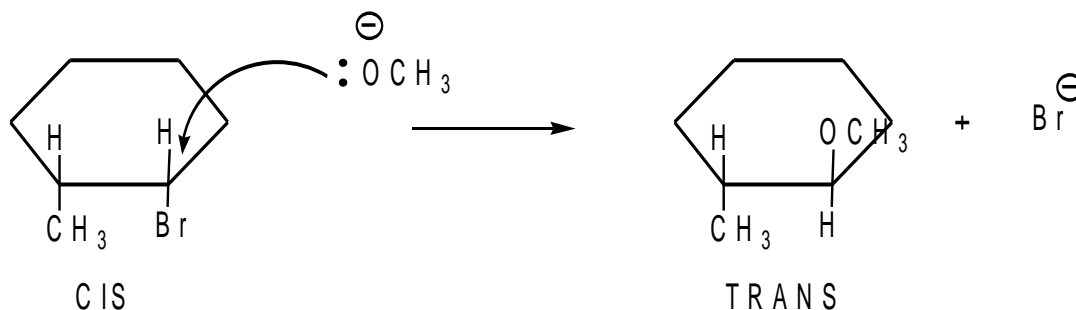
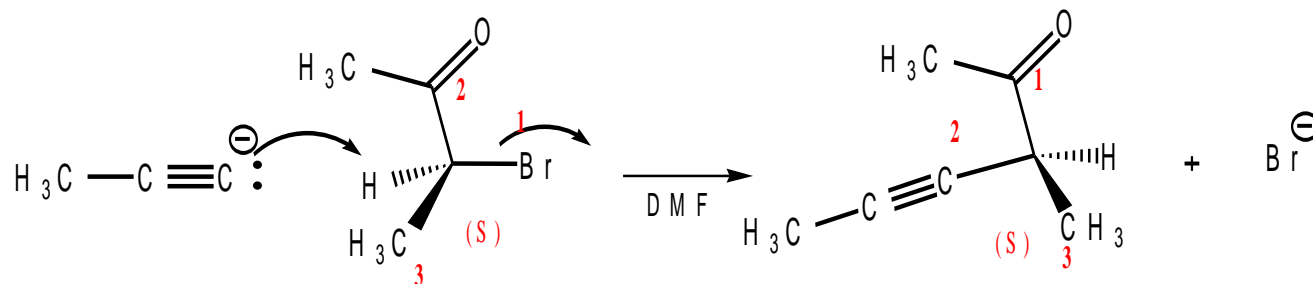
Non sono antipodi ottici  
 $[\alpha]$  diverso in valore  
 assoluto (casualmente  
 di segno opposto). Sono  
 due composti diversi

### DOPPIA INVERSIONE

### RITENZIONE DI CONFIGURAZIONE



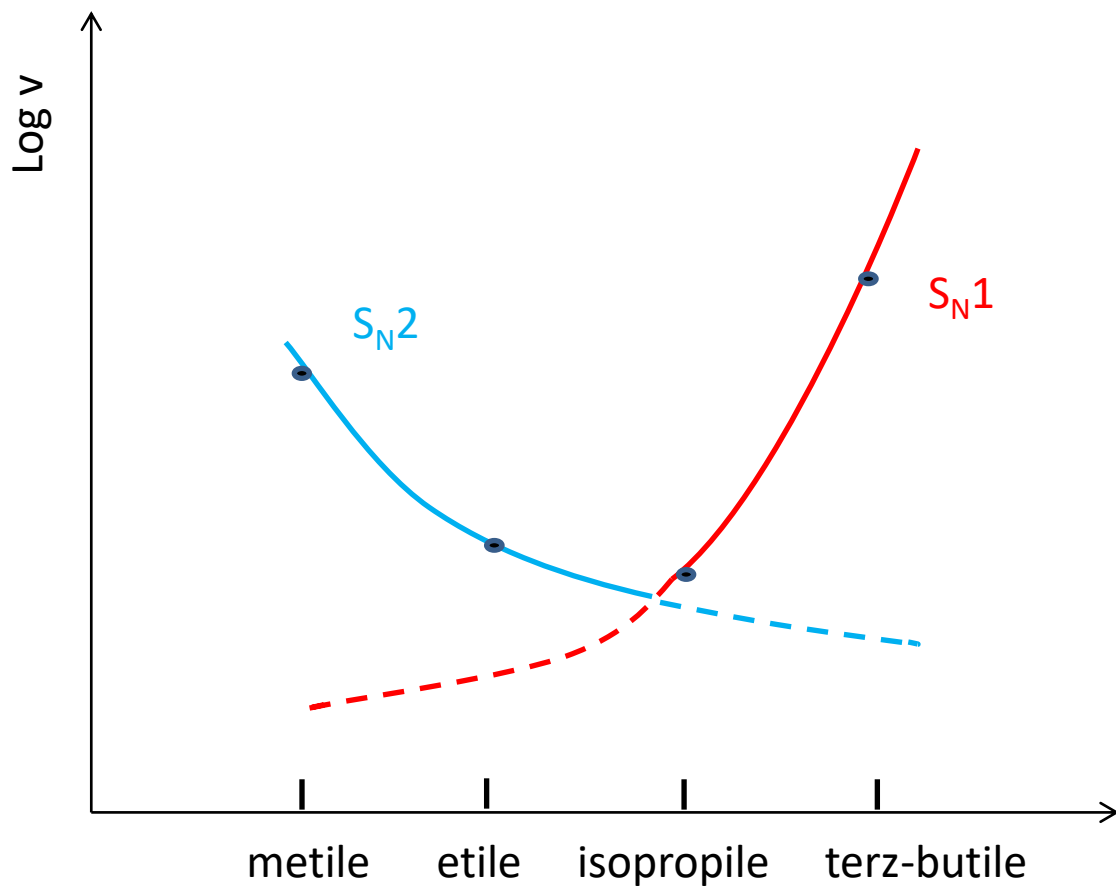
Inversione di configurazione ma denotatore rimane lo stesso perché cambia ordine priorità dei gruppi (caso raro). Il gruppo che entra ha priorità diversa da quello che esce.



Chirale, otticamente attivo

Achirale, otticamente inattivo

**$S_N2$**  e  **$S_N1$**  sono reazioni in competizione tra loro ma scegliendo opportunamente certe condizioni si può fare prevalere l'una o l'altra.



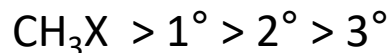
**Determinante è la struttura di RX**

Con  $CH_3X$  e  $1^\circ$  sempre  $S_N2$

Con RX  $3^\circ$  sempre  $S_N1$

Per RX  $2^\circ$  occorre vedere altri parametri (solvente e nucleofilo)

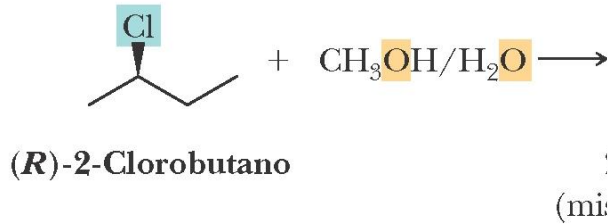
ORDINE DI VELOCITA'  $S_N2$



**Tabella 9.9** Sommario delle reazioni  $S_N1$  e  $S_N2$  degli alogenuri alchilici

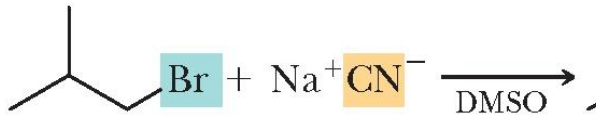
Alogenuro alchilico	$S_N2$	$S_N1$
Metilico $CH_3X$	$S_N2$ favorita.	$S_N1$ non avviene. Il carbocatione metilico è così instabile che la sua formazione in soluzione non è mai stata osservata.
Primario $RCH_2X$	$S_N2$ favorita.	$S_N1$ avviene di rado. I carbocationi primari sono così instabili che la loro formazione in soluzione viene osservata raramente (fanno eccezione i cationi alilici e benzilici).
Secondario $R_2CHX$	$S_N2$ favorita in solventi aprotici con buoni nucleofili.	$S_N1$ favorita in solventi protici con nucleofili deboli. Il carbocatione può dare trasposizione.
Terziario $R_3CX$	$S_N2$ non avviene a causa dell'impedimento sterico intorno al centro di reazione.	$S_N1$ favorita perché i carbocationi terziari si formano facilmente.
Sostituzione su un centro chirale	<b>Inversione di configurazione.</b> Il nucleofilo attacca il centro chirale dalla parte opposta rispetto al gruppo uscente.	<b>Racemizzazione.</b> Il carbocatione intermedio è planare, quindi l'attacco del nucleofilo può avvenire con uguale probabilità da entrambi i lati. Spesso si osserva globalmente una parziale inversione di configurazione.

## ESEMPI



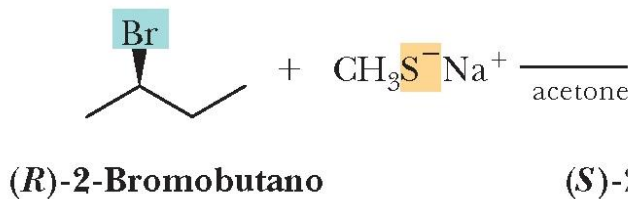
R-X è 2° (sia S<sub>N</sub>1 che S<sub>N</sub>2)

Solvente protico → S<sub>N</sub>1  
 Nucleofilo MEDIO che è  
 anche solvente → S<sub>N</sub>1



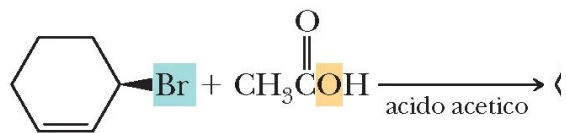
R-X è 1° (sembra S<sub>N</sub>2)

Solvente dipolare aprotico → S<sub>N</sub>2  
 Nucleofilo FORTE → S<sub>N</sub>2  
 (c'è inversione ma non chirale)



R-X è 2° (sia S<sub>N</sub>1 che S<sub>N</sub>2)

Solvente dipolare aprotico → S<sub>N</sub>2  
 Nucleofilo FORTE → S<sub>N</sub>2  
 Inversione di Walden



**(R)-3-Bromo-**  
**cicloesene**

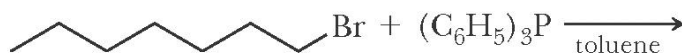
R-X è allilico 2° (sia S<sub>N</sub>1 che S<sub>N</sub>2)

Solvente protico -> S<sub>N</sub>1

Nucleofilo (e solvente) debole

-> S<sub>N</sub>1

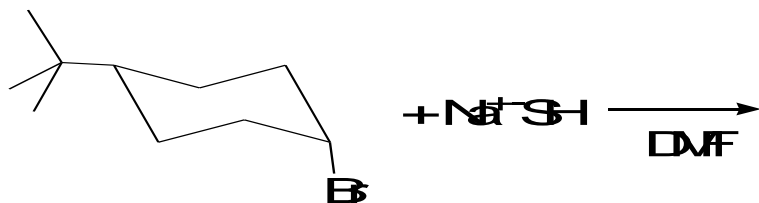
Racemo



R-X è 1° (sembra S<sub>N</sub>2)

Solvente apolare

Nucleofilo forte (neutro ma polarizzabile) -> S<sub>N</sub>2



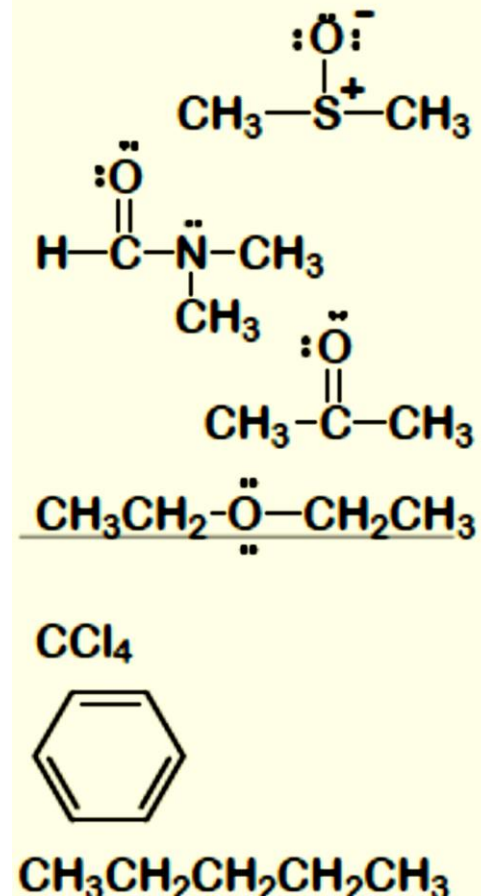
R-X è 2° (sia S<sub>N</sub>1 che S<sub>N</sub>2)

Solvente dipolare aprotico -> S<sub>N</sub>2

Nucleofilo forte -> S<sub>N</sub>2

(inversione provoca cis->trans)

# SOLVENTI APROTICI POLARI



**POLARITA'**



**S<sub>N</sub>2**

**S<sub>N</sub>1**

$\text{CF}_3\text{COOH}$

$\text{H}_2\text{O}$

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$

$\text{HCOOH}$

$\text{CH}_3\text{OH}$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

$\text{CH}_3\text{COOH}$

# SOLVENTI PROTICI

Donatori di legami  
idrogeno

# SOLVENTI APROTICI APOLARI

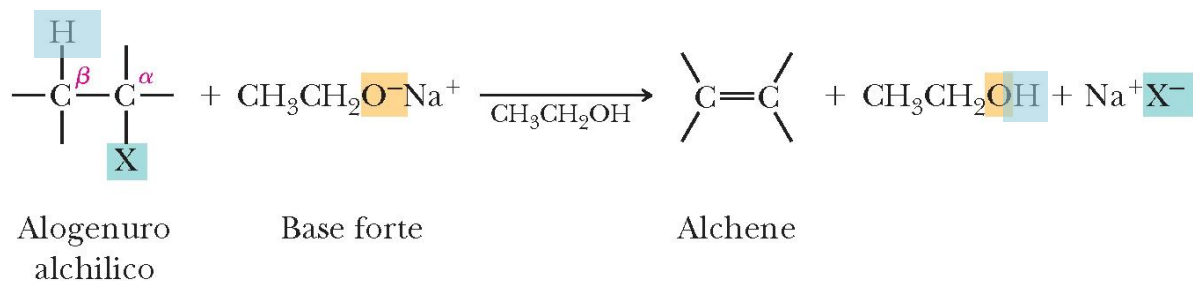
# Linee guida per operare la scelta dei solventi

- 1.- Capacità solvente.
- 2.- Proprietà fisiche (e.g. :tensione di vapore, p.e., miscibilità o immiscibilità con altri solventi, viscosità, tensione superficiale)
- 3.- Assenza di reattività con soluto(i).
- 4.- Effetti sulle velocità di reazione (ricerca di incremento di  $k_v$ ).
- 5.- Effetti sugli equilibri ( $K_{eq}$ , e.g.: equilibri acido-base).
- 6.- Costo.
- 7.- Infiammabilità (Tens. di vapore e temp. di autoaccensione).
- 8.- Reattività (e.g stabilità nelle variazioni termiche, nello stoccaggio per formazione di perossidi, etc.)
- 9.-Tossicità.
- 10.- Ecocompatibilità e facilità di smaltimento o recupero.

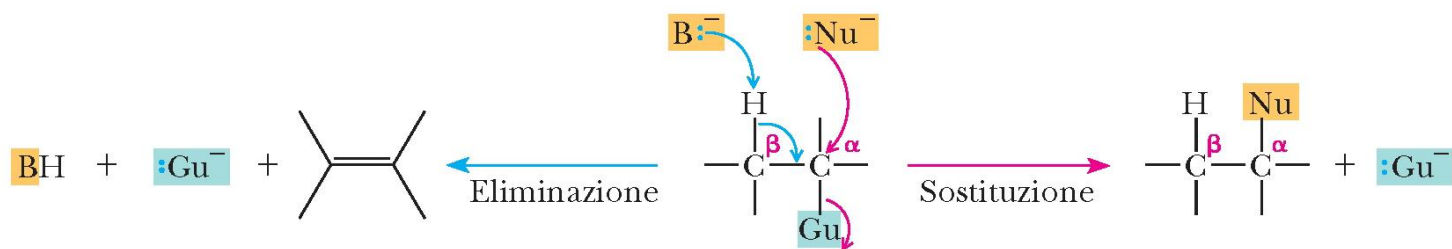


# $\beta$ -Eliminazioni E1 e E2

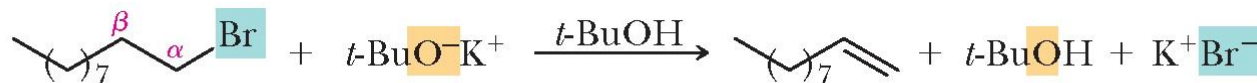
Dette reazioni di de-idroalogenazioni perché viene eliminata una molecola di H-X tra C $\alpha$  e C $\beta$



Questo succede perché i Nu sono spesso anche basi avendo per definizione un doppietto di non legame. Le reazioni di **sostituzione** e di **eliminazione** sono quindi **in competizione**



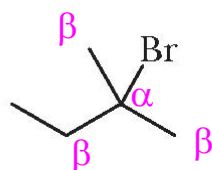
OH $^-$ , RO $^-$ , NH $_2^-$  sono le basi che danno più facilmente eliminazione. In genere si sano come solventi gli acidi coniugati H $_2$ O, ROH



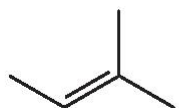
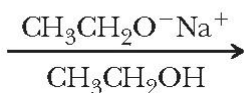
1-Bromodecano

terz-Butossido  
di potassio

1-Decene

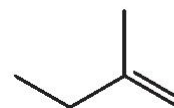


2-Bromo-2-  
metilbutano

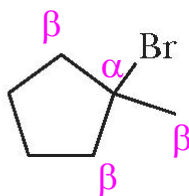


2-Metil-2-butene  
(prodotto principale)

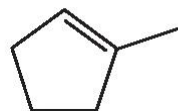
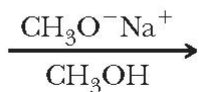
+



2-Metil-1-butene

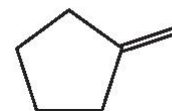


1-Bromo-1-metilciclopentano



1-Metilciclopentene  
(prodotto principale)

+



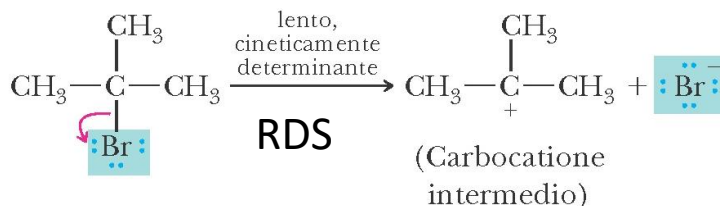
Metilenciclopentano

Moderatamente Regioselettiva

**Regola di Zaitsev:** in una eliminazione, il prodotto principale è l'alkene più stabile, ovvero quello più sostituito (quello con più sostituenti R sul C=C)

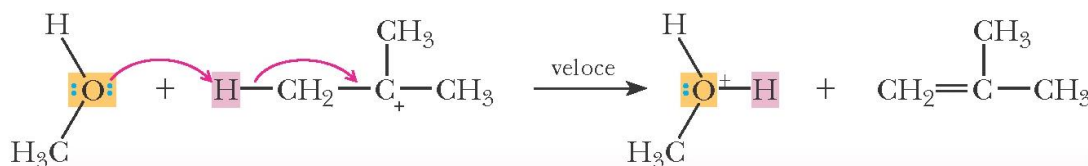
# Meccanismo E1 (monomolecolare)

## 1. Rottura del legame C col GU

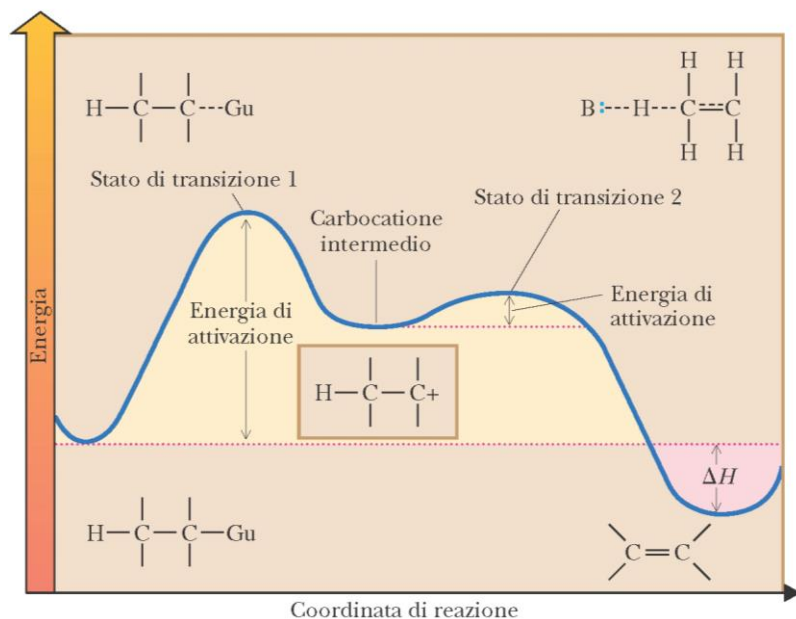


Passaggio lento identico a  $S_N1$   
 Per questo E1 e  $S_N1$  sono spesso insieme

## 2. Estrazione del $H^+$ in $\beta$



NON è necessaria base forte!



legge cinetica

$$v = k [RX]$$

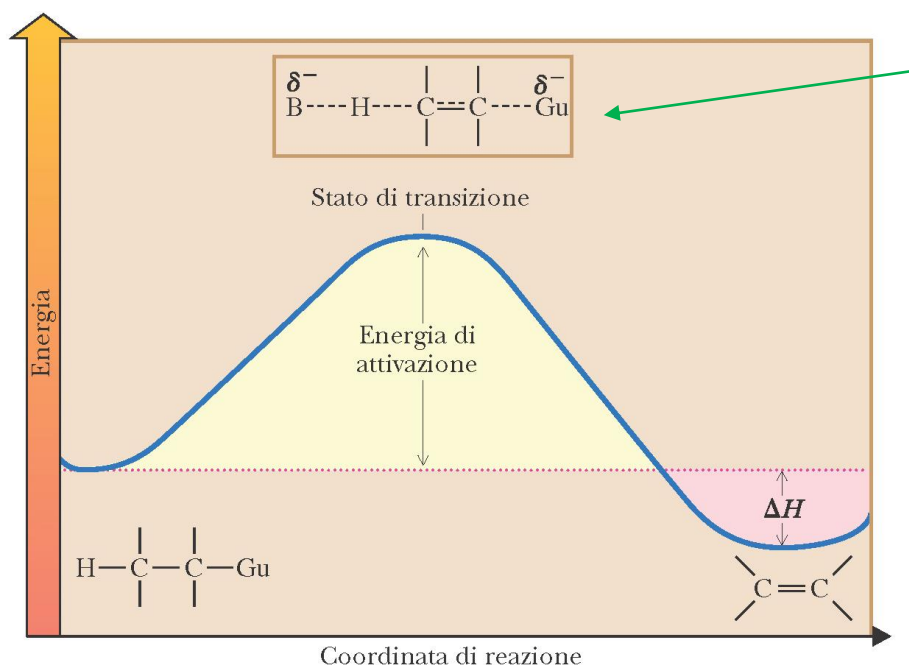
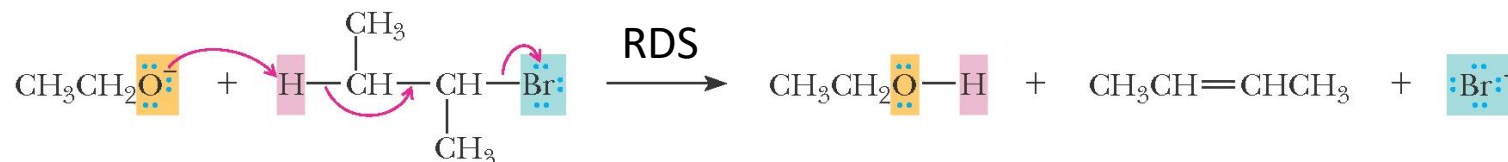
Si può avere trasposizione!

E1 favorita su  $S_N1$  ad alte T

Ordine reattività RX  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

# Meccanismo E2 (bimolecolare)

1. Rimozione del H<sup>+</sup> contemporanea alla rottura del legame C col GU



Lo ST ha già un importante carattere di alchene (si sta formando il C=C). Si forma quindi alchene più sostituito perché è quello con ST a Energia più bassa

legge cinetica

$$v = k [RX][base]$$

Ordine reattività RX 3° > 2° > 1° (come E1)

Più la base è forte più sarà facilitata E2 su E1 perché la base interviene nel RDS

**Basi molto forti** (OH<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup> i cui acidi coniugati pKa > 11) **favoriscono E2** anche rispetto alla S<sub>N</sub>2  
 RS<sup>-</sup>, RCOO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> invece (ac coniug pKa < 11) sono basi deboli e ottimi nucleofili -> S<sub>N</sub>2

# Regioselettività

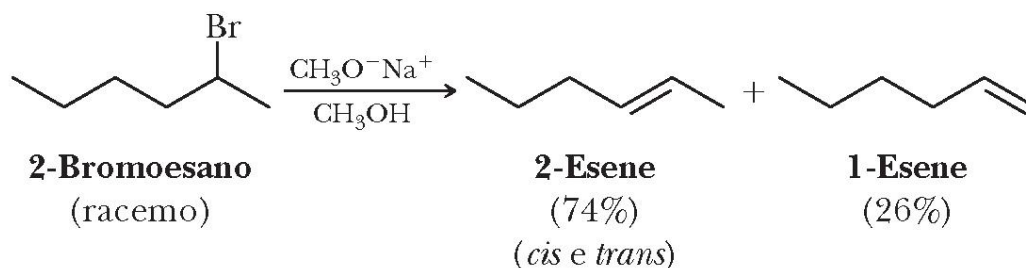
## E1

Dopo eventuali trasposizioni del carbocatione, si forma l'alchene più sostituito, il più interno, quello con un maggior numero di gruppi R sul C=C, perché più stabile termodinamicamente.

## E2

Reazione sincrona con rottura C-X e C-H contemporanea e forte carattere di alchene nello ST. Si forma alchene più sostituito perché è più veloce a formarsi.

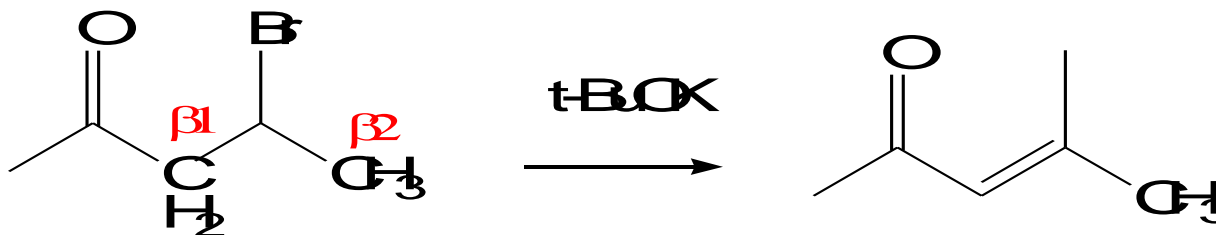
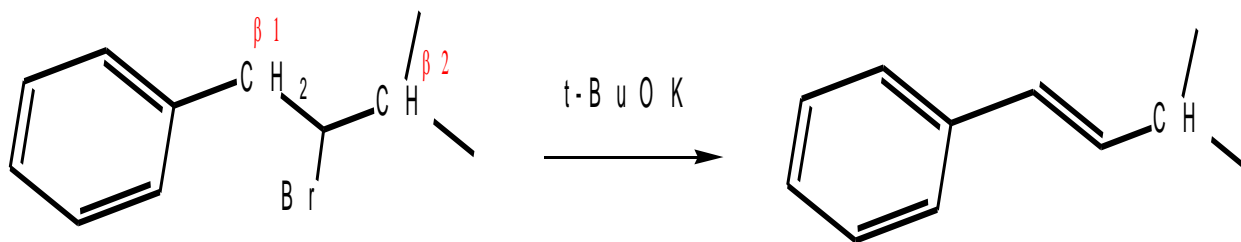
Trans prevale su cis, quando c'è isomeria geometrica per gli stessi motivi.



Spesso si usa t-BuOK, base forte e pessimo nucleofilo per grande ingombro sterico, minimizza  $\text{S}_{\text{N}}2$

La direzione di eliminazione può essere influenzata dalla presenza di nuclei aromatici o altri doppi legami presenti

La vicinanza con doppi legami, aromatici, gruppi carbonilici che **possono dare coniugazione** favorisce la formazione dell'alchene diminuendo  $E^\ddagger$



# Stereoselettività

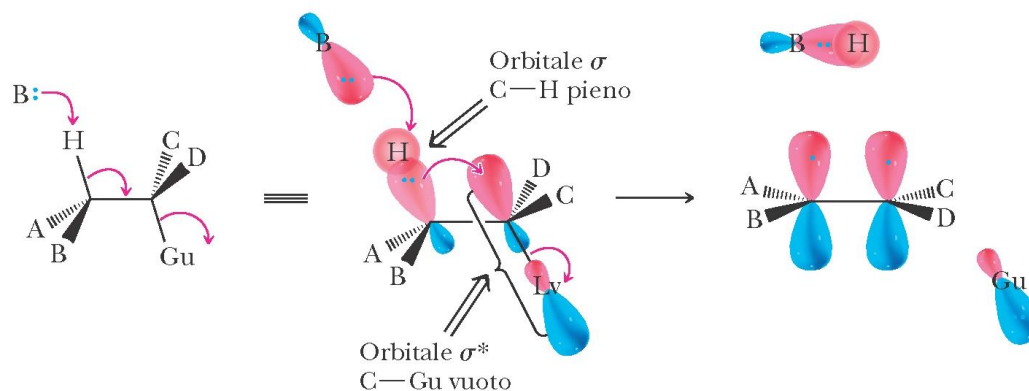
## E1

NON è una reazione stereoselettiva. Sia alcheni E che Z

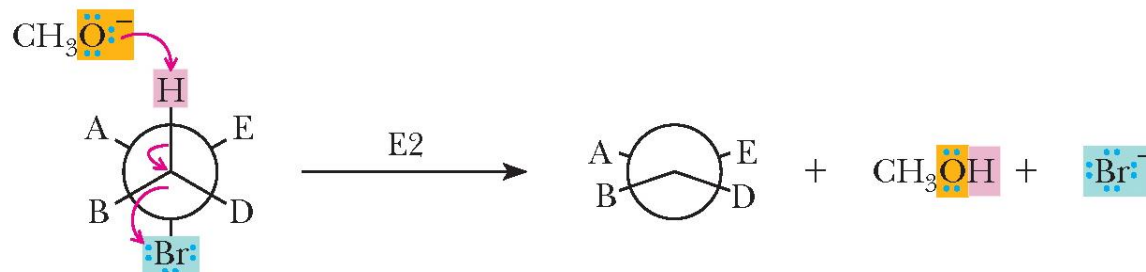
## E2

Reazione sincrona per cui la rottura dei legami può avvenire solo quando H-C e C-X sono in una particolare conformazione detta **ANTI-COMPLANARE**

Questo perché ci deve essere sovrapposizione tra l'orbitale  $\sigma$  pieno del legame H-C con l'orbitale di antilegame  $\sigma^*$  del legame C-X



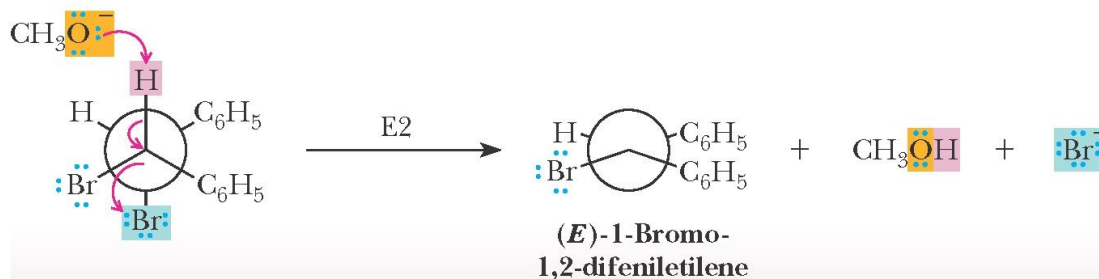
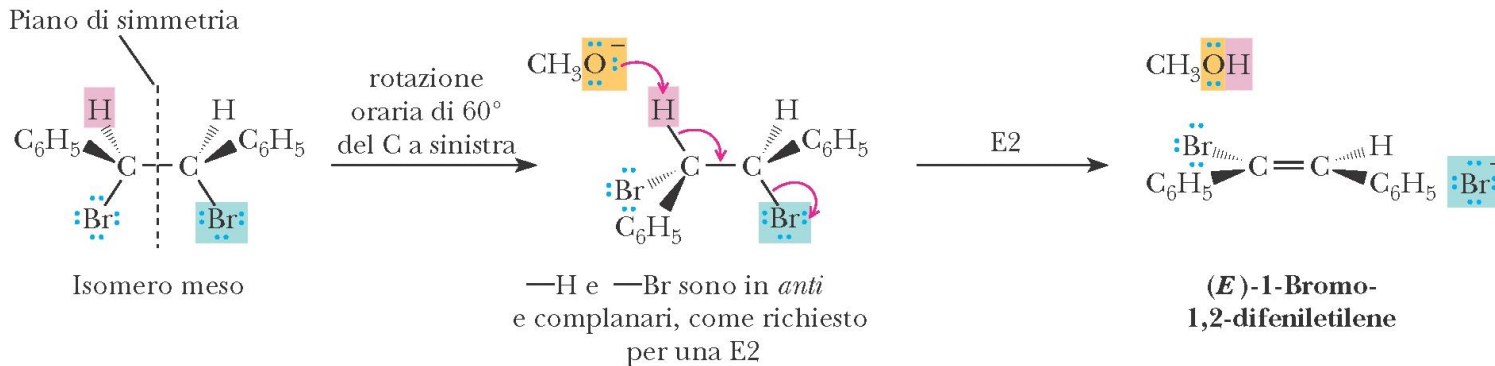
Questo requisito stereoelettronico fa sì che si formi **SOLO uno dei due** possibili alcheni o Z o E (**reazione stereoselettiva**)



Si vede bene con proiezioni di Newmann

In una E2, se parto da uno stereoisomero ottengo solo uno stereoisomero

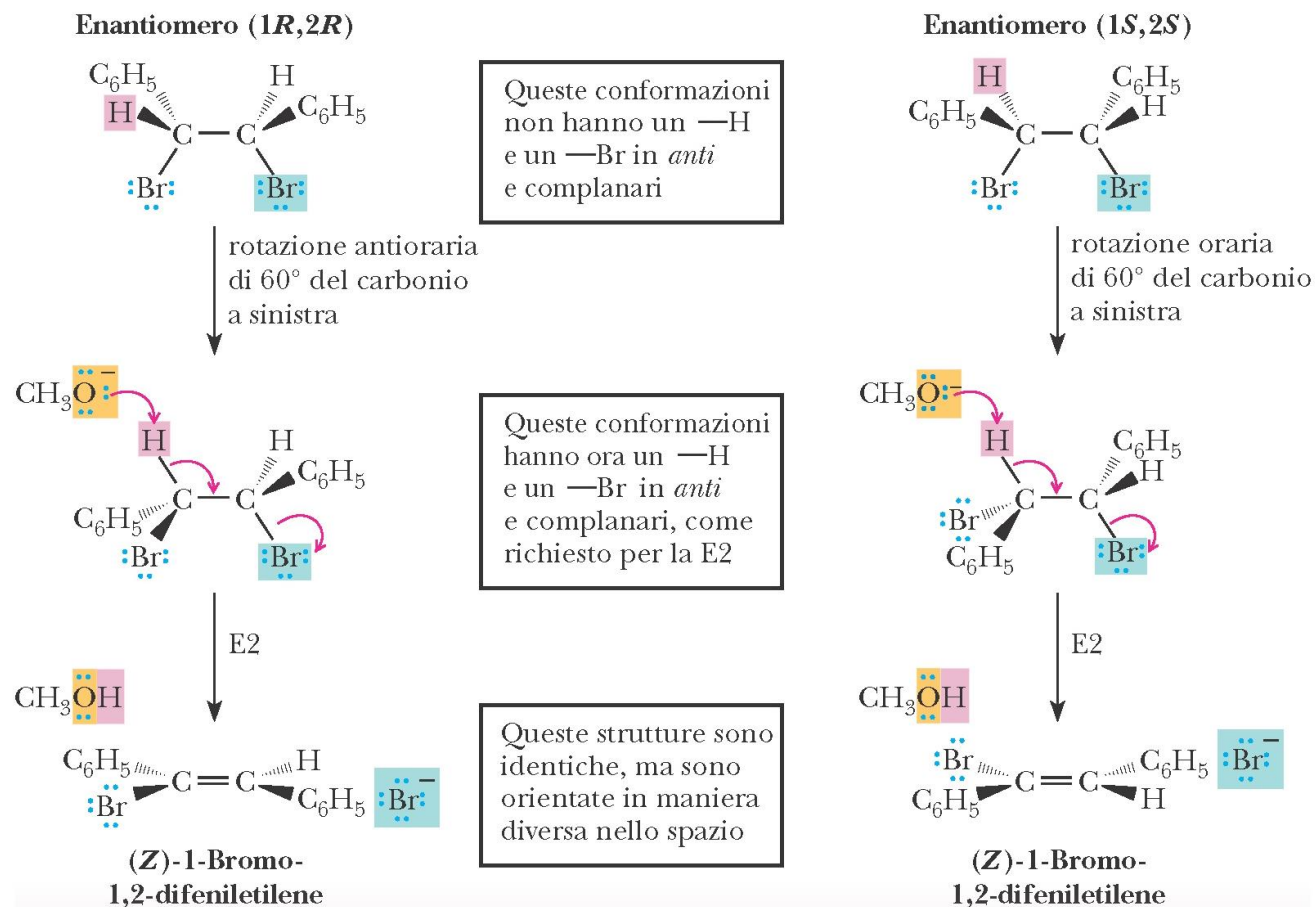
Es da questo meso



SOLO ALCHENE **E**



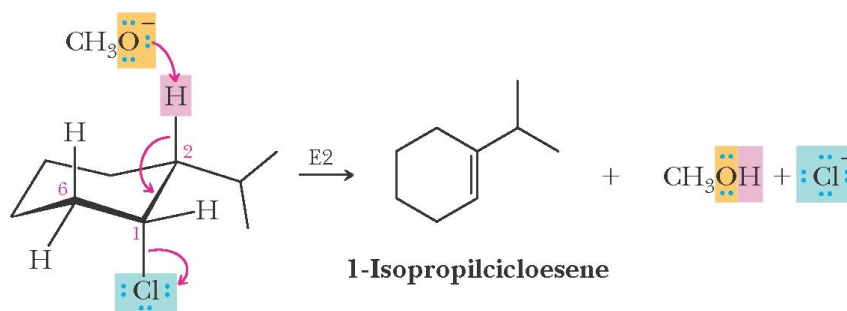
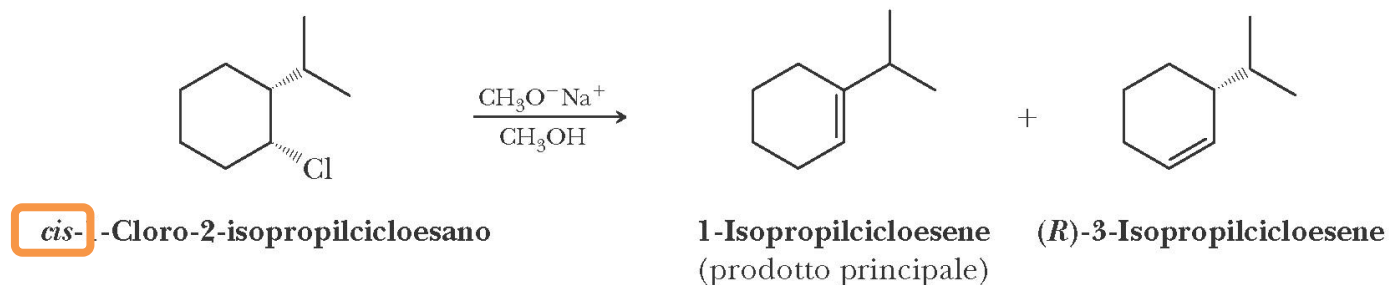
Se parto da altri stereoisomeri (in questo caso miscela enantiomeri)



Si ottiene solo alchene **Z** partendo sia da (R,R) che da (S,S)

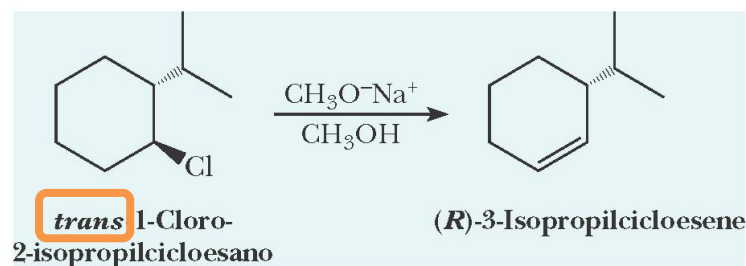
La reazione è anche quindi stereospecifica

## Importanti conseguenze negli alogeno-cicloalcani

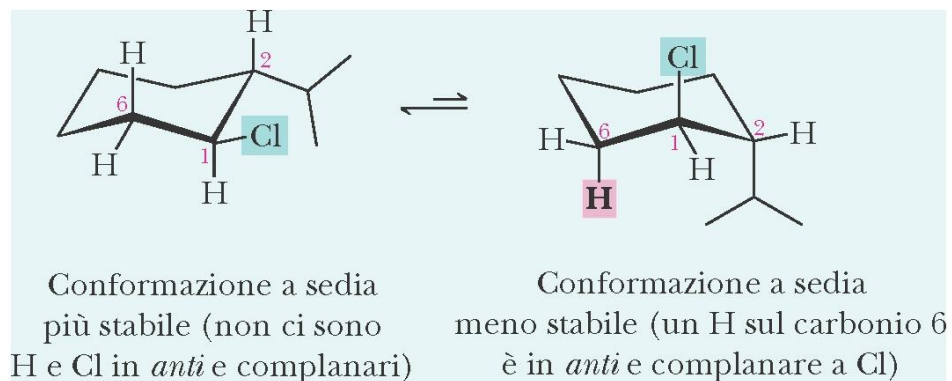


Come aspettato. Ma occorre controllare che ci sia un H **anti-complanare** !!!

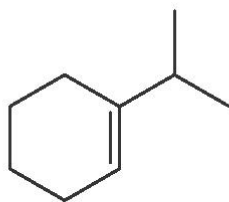
Se non c'è H anticoplanare può cambiare la direzione di eliminazione e magari non si forma l'alchene più **sostituito**



Solo alchene meno sostituito



Alchene **MENO SOSTITUITO**



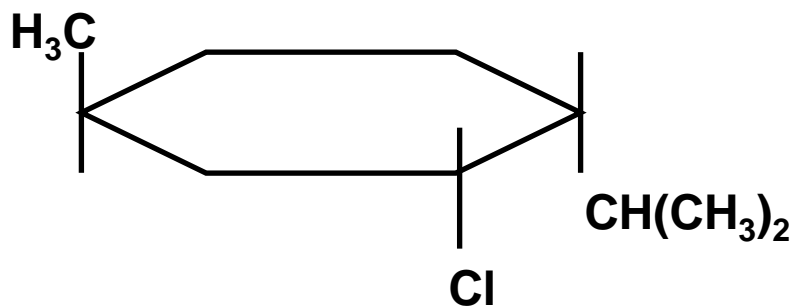
**1-Isopropilcicloesene**  
(prodotto principale)

L' Alchene più sostituito **NON SI FORMA**

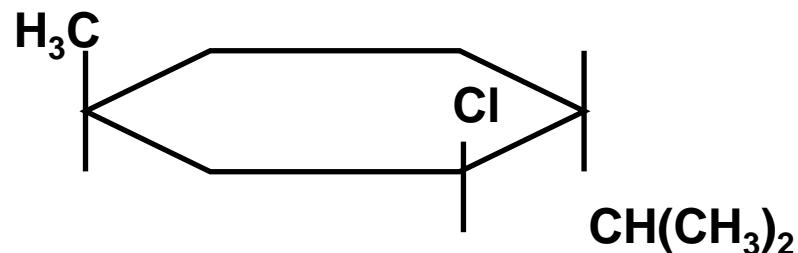
## PROBLEMA

Utilizzando il requisito stereoelettronico *anti* richiesto dai processi E2, discutere i prodotti di eliminazione E2 ottenuti trattando con  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-\text{Na}^+$  i due clorocicloesani isomeri qui di seguito riportati:

a)

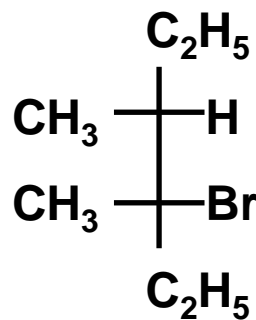


b)



c)

Discutere la reattività E2 di



con  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-\text{Na}^+$

## E1

- Base debole
- Sfavorita rispetto a SN1
- Solvente protico ionizzante
- Terziari > secondari
- $v = k[\text{alogenuro}]$
- Prodotti secondo ZAITSEV
- Nessun requisito stereoelettronico
- Trasposizioni

## E2

- Base forte
- Polarità solvente insignificante
- Terziari > secondari
- $v = k[\text{alogenuro}][\text{base}]$
- Prodotti secondo ZAITSEV
- Posizione complanare ANTI
- Nessun riarrangiamento

## Competizione E1/E2 vista da RX



**Tabella 9.10** Sommario delle reazioni E1 ed E2 per gli alogenuri alchilici

Alogenuro alchilico	E1	E2
Primario $RCH_2X$	La E1 non avviene. I carbocationi primari sono così instabili che non sono mai osservati in soluzione.	Se si ha eliminazione, la E2 è favorita. Di solito è richiesta una base forte stericamente impedita.
Secondario $R_2CHX$	Reazione principale con le basi deboli come $H_2O$ e $ROH$ .	Reazione principale con le basi forti come $OH^-$ e $OR^-$ .
Terziario $R_3CX$	Reazione principale con le basi deboli come $H_2O$ e $ROH$ .	Reazione principale con le basi forti come $OH^-$ e $OR^-$ .

# COMPETIZIONE $S_N2 \longleftrightarrow E2$

Velocità di sostituzione ed eliminazione nella reazione di alchil bromuri con sodio etossido

	Alkyl bromide	Temp., <sup>a</sup> °C	$k_2$ , liters mole <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> , $\times 10^5$			Olefin, %
			Total	$S_N2$	E2	
1°	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br	55	174	172	1.6	0.9
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	55	60	54.7	5.3	8.9
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	55	43.9	39.6	4.3	9.8
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Br	55	39.2	35.7	3.5	8.9
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> Br	55	14.3	5.8	8.5	59.5
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	55	593	32	561	94.6
2°	CH <sub>3</sub> CHBrCH <sub>3</sub>	25	0.295	0.058	0.237	80.3
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHBrCH <sub>3</sub>	25	0.422	0.075	0.347	82.2 <sup>b</sup>
	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> CHBrCH <sub>3</sub>	25	0.343	0.067	0.276	80.7 <sup>c</sup>
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHBrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	25	0.455	0.054	0.401	88.1
3°	CH <sub>3</sub> CBr(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>d</sup>	25	4.17	<0.1	4.17	>97
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CBr(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>d</sup>	25	9.44	<0.2	9.44	>97 <sup>e</sup>

**1° ORDINE**  **2° ORDINE**  
**SOSTITUZIONE**  **ELIMINAZIONE**

*Tre requisiti richiesti contemporaneamente da reazioni del **1° ordine**:*

- 1 - Bassa nucleofilia (specie non carica)**
- 2 - Carbocatione stabile**
- 3 - Solvente protico**

**Se questi sono tutti soddisfatti SN1 favorito (vs E1)**

**Se anche uno solo non viene soddisfatto (per esempio nucleofili carichi)  
allora sarà reazione del **2° ordine****

**Se alogenuro primario e nucleofilo non molto ingombrato -> SN2**

**Se alogenuro terziario -> E2**

**Se alogenuro secondario -> SN2 + E2**

**Altri parametri:**

**Buoni nucleofili -> SN2**

**Basi ingombrate -> E2**



Le alte temperature tendono a favorire le reazioni di eliminazione per questioni entropiche

$S_N2$



Uguale numero di molecole  $\Delta S = 0$

$E2$



Aumenta numero di molecole  $\Delta S > 0$



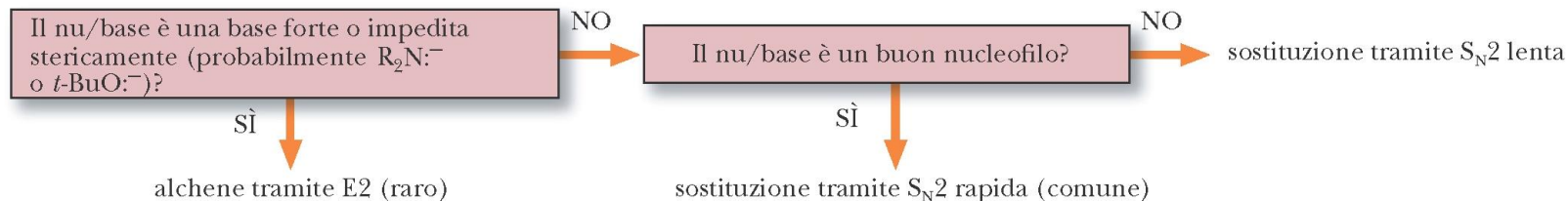
Brown, Iverson, Anslyn, Foote  
Chimica organica, VI ed.  
EdiSES Università

Per la  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  aumentando n. molecole il  $\Delta G$  diventa sempre più negativo, quindi più favorevole

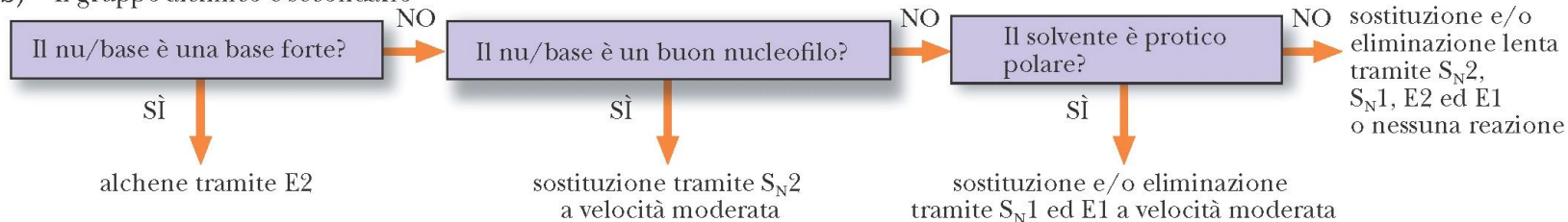


Brown, Iverson, Anslyn, Foote  
Chimica organica, VI ed.  
EdiSES Università

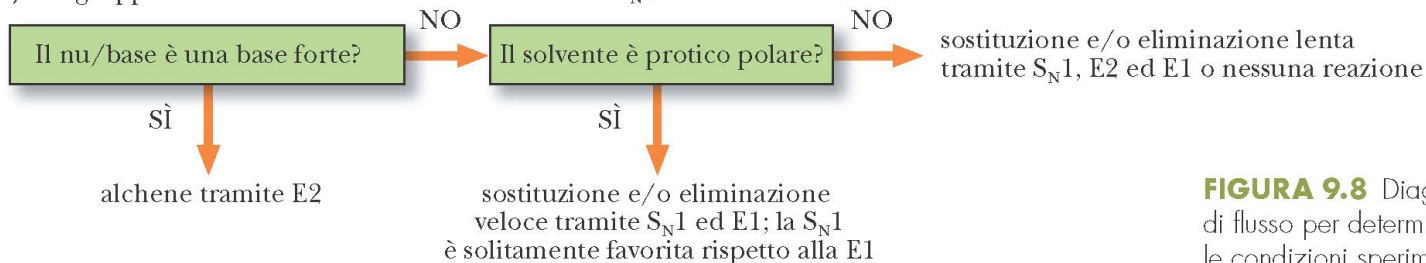
(a) Il gruppo alchilico è primario e stericamente impedito: nessuna reazione  $S_N1$  o  $E1$



(b) Il gruppo alchilico è secondario



(c) Il gruppo alchilico è terziario: nessuna reazione  $S_N2$



**FIGURA 9.8** Diagramma di flusso per determinare le condizioni sperimentali e la scelta dei reagenti che favoriscono le reazioni  $S_N2$ ,  $S_N1$ ,  $E2$  ed  $E1$ .

**Tabella 9.11** Sommario delle reazioni di sostituzione ed eliminazione degli alogenuri alchilici

Alogenuro	Reazione	Commenti
Metilico $\text{CH}_3\text{X}$	$\text{S}_{\text{N}}2$	Non si osservano reazioni $\text{S}_{\text{N}}1$ da parte degli alogenuri metilici. Il catione metilico è così instabile che non si osserva nei comuni solventi.
Primario $\text{RCH}_2\text{X}$	$\text{S}_{\text{N}}2$	Reazione principale con buoni nucleofili/basi deboli, come $\text{I}^-$ e $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
	E2	Reazione principale con le basi forti e ingombrate, come $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ .
	$\text{S}_{\text{N}}1/\text{E}1$	I cationi primari si formano raramente in soluzione, quindi le reazioni $\text{S}_{\text{N}}1$ ed E1 degli alogenuri primari sono improbabili.
Secondario $\text{R}_2\text{CHX}$	$\text{S}_{\text{N}}2$	Reazione principale con basi/nucleofili per i quali il $\text{pK}_{\text{a}}$ dell'acido coniugato è minore o uguale a 11 (per esempio $\text{I}^-$ e $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).
	E2	Reazione principale con basi/nucleofili per i quali il $\text{pK}_{\text{a}}$ dell'acido coniugato è maggiore o uguale a 11 (per esempio $\text{OH}^-$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ).
	$\text{S}_{\text{N}}1/\text{E}1$	Comuni nelle reazioni con i nucleofili deboli nei solventi protici polari (acqua, metanolo, etanolo).
Terziario $\text{R}_3\text{CX}$	E2	Reazione principale con basi forti come $\text{OH}^-$ e $\text{RO}^-$ .
	$\text{S}_{\text{N}}1/\text{E}1$	Reazioni principali con nucleofili deboli/basi deboli se il solvente è protico polare.
	$\text{S}_{\text{N}}2$	Le reazioni $\text{S}_{\text{N}}2$ non si osservano mai con gli alogenuri terziari, a causa dell'elevato ingombro intorno al carbonio 3°.

# INDIVIDUA MECCANISMI E PRODOTTI

