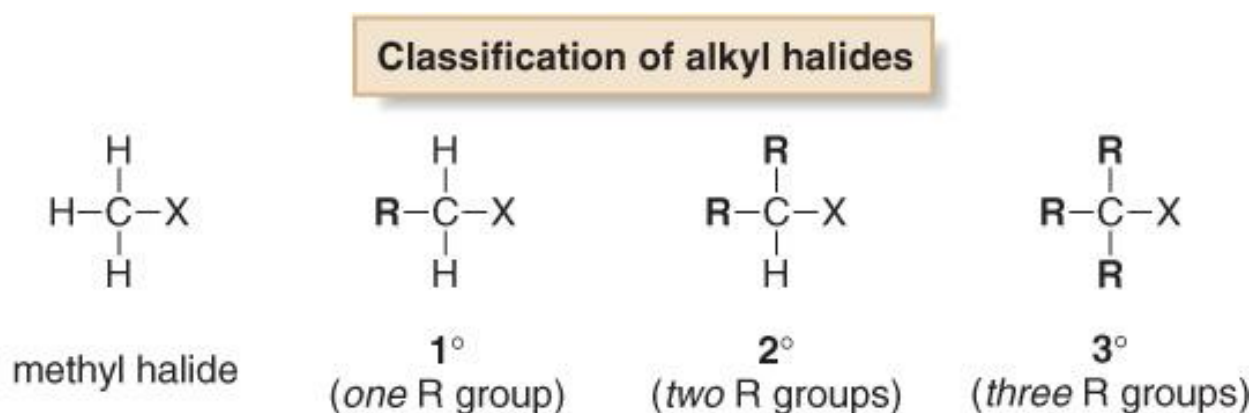
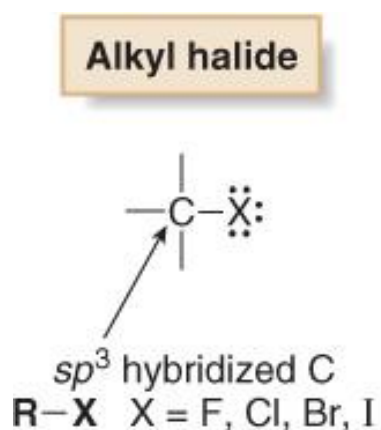


ALOGENURI ALCHILICI

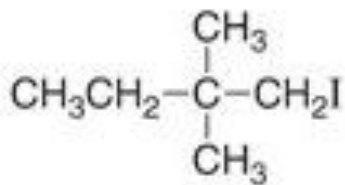
Capitolo 10
Chimica Organica, *8^a Edizione*
John McMurry

Introduzione agli Alogenuri Alchilici

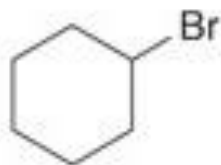
- Gli **alogenuri alchilici** sono molecole contenenti un alogeno legato a un atomo di carbonio sp^3 .
- Gli alogenuri alchilici sono classificati in **primario** (1°), **secondario** (2°), o **terziario** (3°), dipendentemente dal numero di C legati al carbonio con l'alogeno legato.
- L'atomo di alogeno è comunemente indicato con "X".



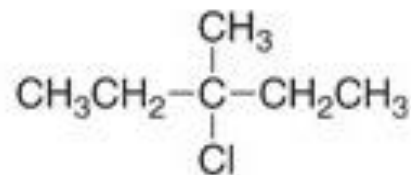
Introduzione agli Alogenuri Alchilici



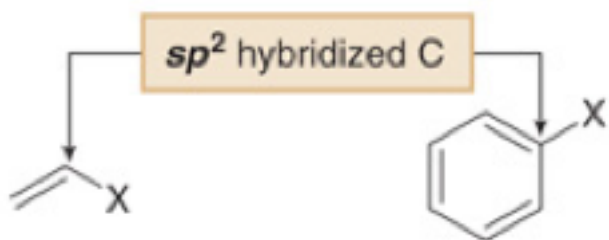
Ioduro 1°



Bromuro 2°



Cloruro 3°

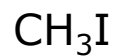


Alogenuro vinilico

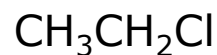
Alogenuro arilico

Diversa reattività rispetto agli alogenuri alchilici

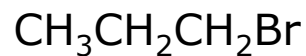
Nomenclatura IUPAC



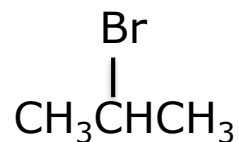
iodometano



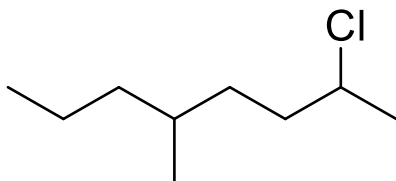
cloroetano



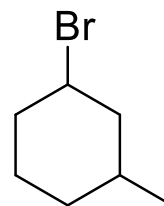
1-bromopropano



2-bromopropano



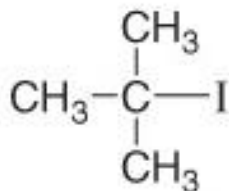
2-cloro-5-metilottano



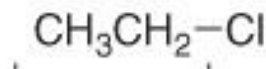
1-bromo-3-metilcicloesano

Nomenclatura – Nomi comuni

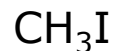
Spesso usati per alogenuri alchilici semplici.



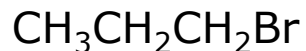
Ter-butyl ioduro



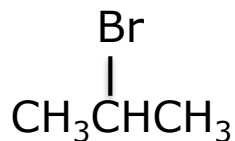
Etile ioduro



Metil ioduro (ioduro di metile)



n-propil bromuro (bromuro di n-propile)

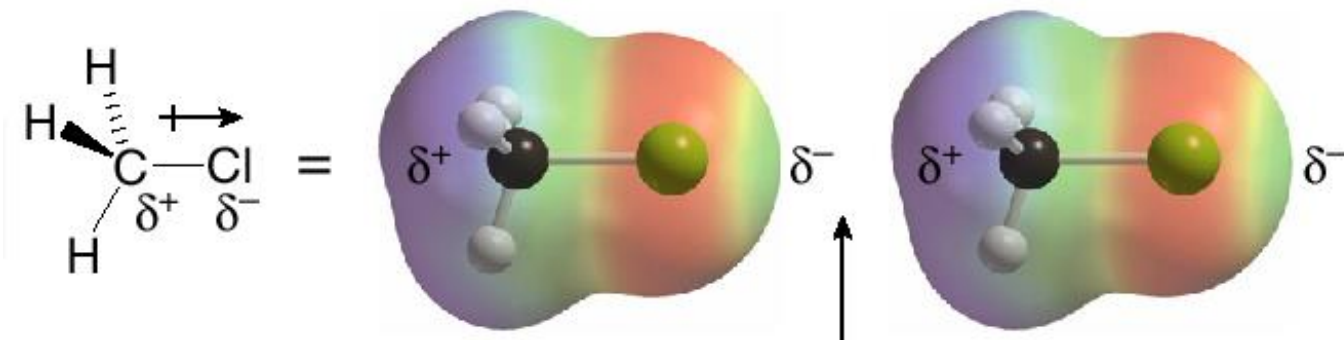


isopropil bromuro (bromuro di isopropile)

Proprietà Fisiche

Gli alchil alogenuri sono molecole debolmente polari con interazioni dipolo-dipolo dovute al legame polare C—X. Siccome però il resto della molecola ha solo legami C-C e C-H non possono formare legami idrogeno.

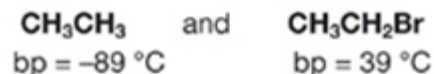
Interazioni
dipolo dipolo



Interazioni fra i terminali dei dipoli

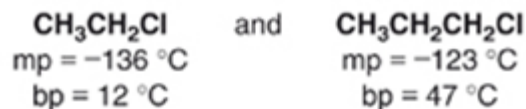
Proprietà Fisiche

Gli alogenuri alchilici hanno p.eb. e p.f. più alti di alcani con lo stesso numero di atomi di C.



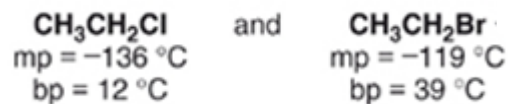
Aumento della polarità

I p.eb e p.f. aumentano con il numero di atomi di C



Aumento dell'area superficiale

I p.eb e p.f. aumentano con la dimensione di X

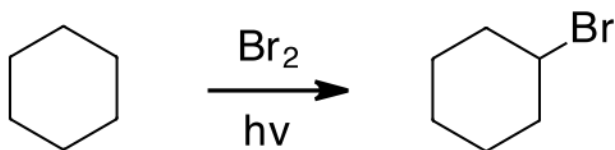


Aumento della polarizzabilità

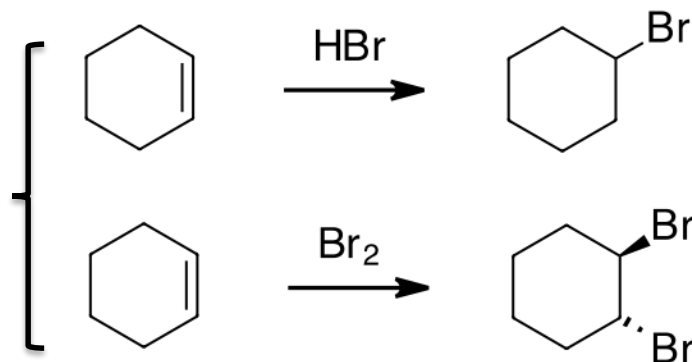
RX sono solubili in solventi organici e insolubili in H_2O

Preparazione

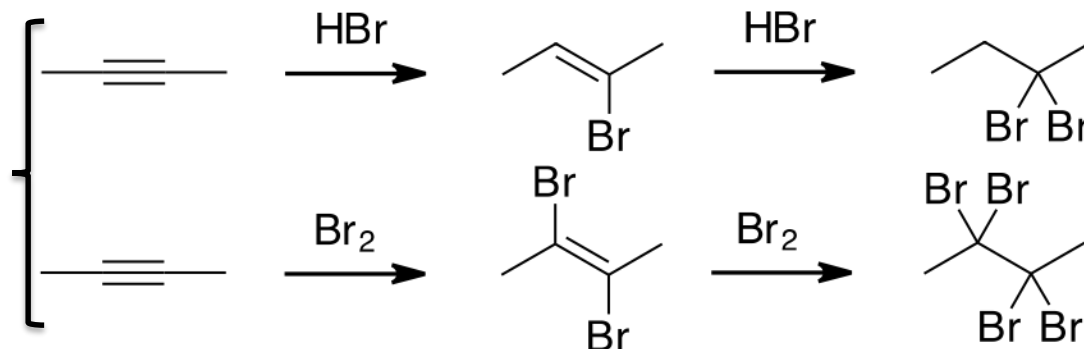
Da alcani



Da alcheni



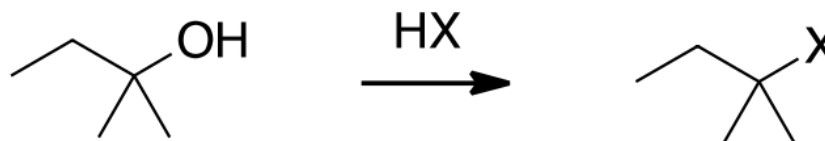
Da alchini



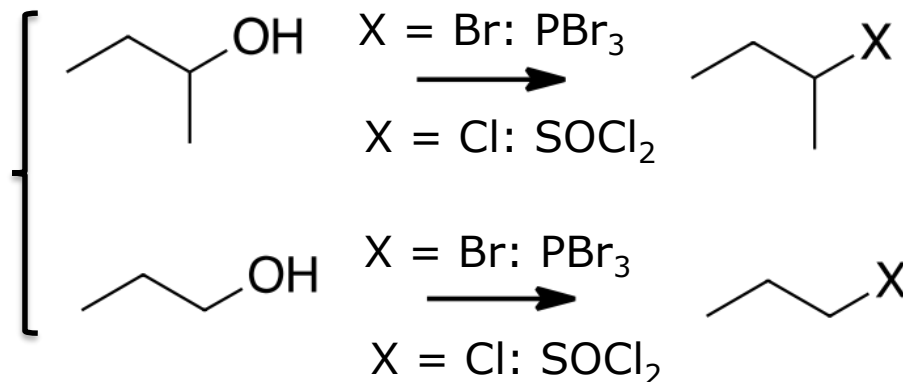
Preparazione

Da alcoli

RX terziari



RX primari e
secondari



SOCl₂ = Cloruro di tionile

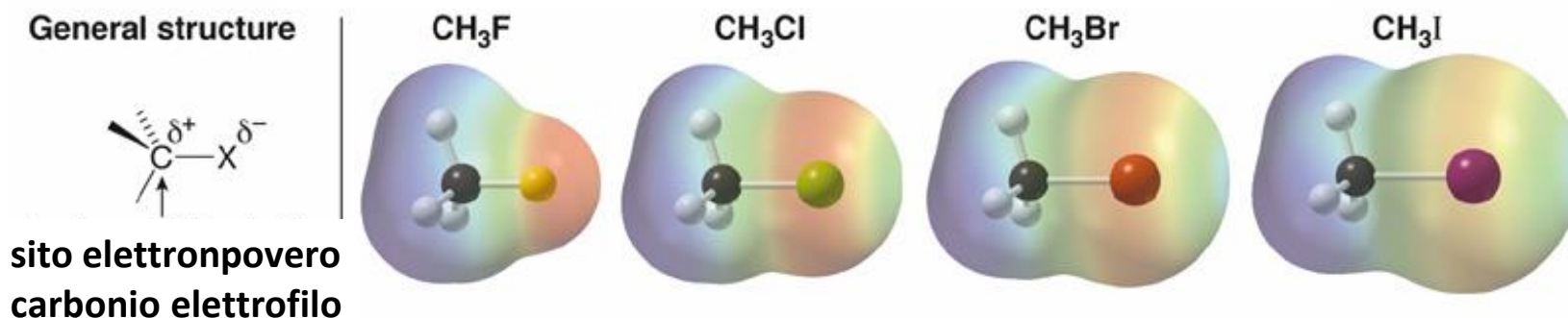
Il legame polare carbonio-alogeno

X ha un effetto induttivo elettronattrattore $-I$

Effetto induttivo: è un effetto elettronico che si trasmette attraverso un legame σ e che altera la densità elettronica sull'atomo di C legato al gruppo che genera l'effetto.

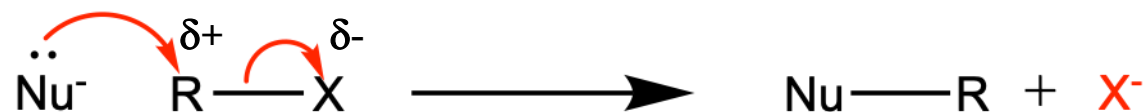
L'atomo di alogeno elettronegativo crea un legame C-X polare, rendendo l'atomo di C elettronepovero, e quindi **elettrofilo**.

Le mappe di potenziale elettrostatico di quattro alogenometani illustra questa proprietà.

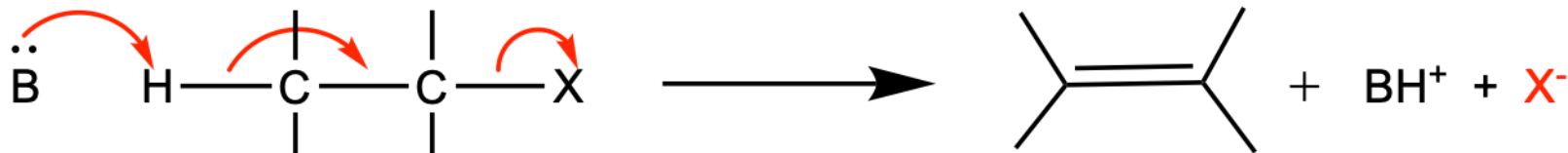


Il legame polare carbonio-alogeno

Gli alogenuri alchilici danno reazioni di sostituzione con nucleofili



Gli alogenuri alchilici danno reazioni di eliminazione con basi di Brønsted Lowry



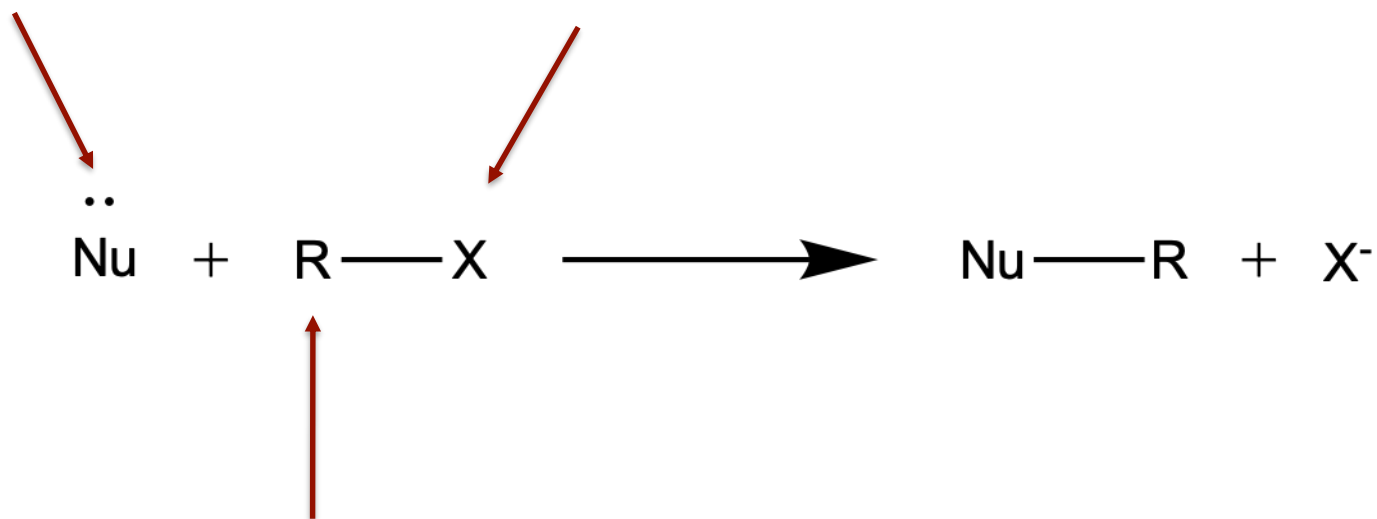
Sostituzioni Nucleofile

Capitolo 11
Chimica Organica, 8^a Edizione
John McMurry

Sostituzioni Nucleofile

Il nucleofilo

Il gruppo uscente (alogeni ma non solo)

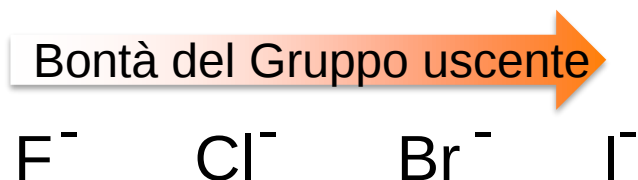


Il substrato alchilico

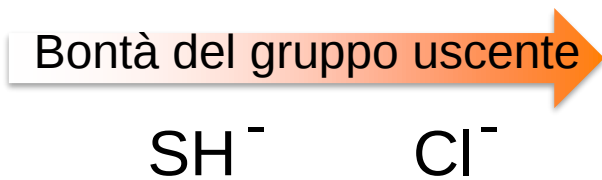
Il Gruppo uscente (LG = Leaving Group)

Speci stabili sono buoni gruppi uscenti.

- La bontà di un gruppo uscente aumenta dall'alto in basso lungo un gruppo



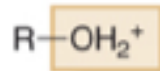
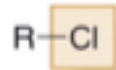
- La bontà di un gruppo uscente aumenta da sinistra a destra lungo un periodo:



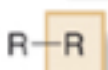
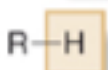
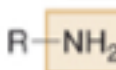
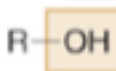
Il Gruppo uscente

Queste molecole
danno sostituzioni
nucleofile

Substrato	gruppo uscente
-----------	----------------



Substrato	gruppo uscente
-----------	----------------

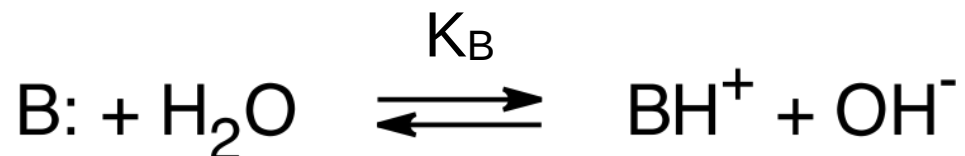


Queste molecole
non danno
sostituzioni
nucleofile

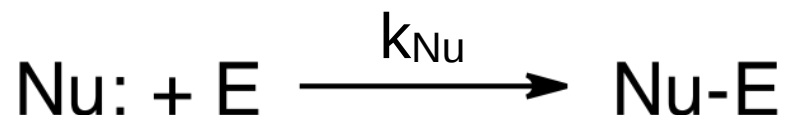
Il Nucleofilo

- La Nucleofilicità e la basicità sono proprietà diverse anche se correlate.

➡ La basicità è una **proprietà termodinamica**.



➡ La nucleofilicità è una **proprietà cinetica**.



Il Nucleofilo

La nucleofilicità si confronta misurando la velocità di reazione di diversi nucleofili verso lo stesso substrato e nelle stesse condizioni di reazione. Es.:

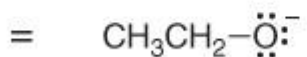
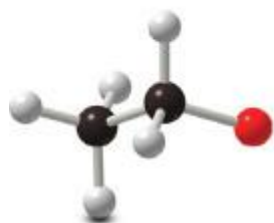
$\text{Nu:}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{Nu} + \text{Br}^-$				
Nucleofilo		Prodotto		Velocità relativa di reazione
Formula	Nome	Formula	Nome	
H_2O	Acqua	CH_3OH_2^+	Ione metilidronio	1
CH_3CO_2^-	Acetato	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	Metil acetato	500
NH_3	Ammoniaca	CH_3NH_3^+	Ione metilammonio	700
Cl^-	Cloruro	CH_3Cl	Clorometano	1000
HO^-	Idrossido	CH_3OH	Metanolo	10000
CH_3O^-	Metossido	CH_3OCH_3	Dimetil etere	25000
I^-	Ioduro	CH_3I	Iodometano	100000
$^- \text{CN}$	Cianuro	CH_3CN	Acetonitrile	125000
HS^-	Idrogenosolfuro	CH_3SH	Metantliolo	125000

Il Nucleofilo

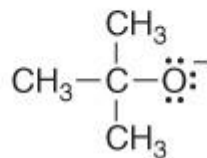
- Confrontando due speci con lo stesso atomo nucleofilo, la base più forte è anche il nucleofilo più forte.
 HO^- è un nucleofilo più forte di CH_3COO^- .
($\text{p}K_{\text{a}}$: $\text{H}_2\text{O} = 15.7$, $\text{CH}_3\text{COOH} = 4.8$).
- Un nucleofilo carico negativamente è sempre un nucleofilo più forte della sua base coniugata.
 HO^- è una base più forte e un nucleofilo più forte dell' H_2O .
- Andando da sinistra a destra lungo una riga della tabella periodica la nucleofilicità aumenta con la basicità.
- NH_3 è una base più forte e un nucleofilo più forte dell' H_2O .

Il Nucleofilo

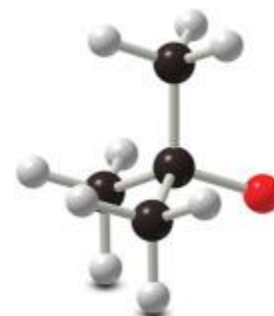
- La nucleofilicità non corrisponde alla basicità quando diventa importante **l'ingombro sterico**.
- **L'ingombro sterico** deriva dalla presenza di gruppi molto ingombrati vicini al sito di reazione.
- **L'ingombro sterico** diminuisce la nucleofilicità ma non la basicità.
- Basi stericamente ingombrate che sono poveri nucleofili sono chiamate **basi non-nucleofile**.



Ione **etossido**
Base forte
Nucleofilo forte



=



Ione **ter-butossido**
Base forte
Nucleofilo debole

Il Nucleofilo

Nucleofili comuni

	Nucleofili carichi negativamente			Nucleofili neutri	
Ossigeno	^-OH	^-OR	CH_3COO^-	H_2O	ROH
Azoto	N_3^-			NH_3	RNH_2
Carbonio	^-CN	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$			
Alogeno	Cl^-	Br^-	I^-		
Zolfo	HS^-	RS^-		H_2S	RSH

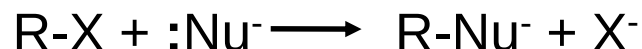
$$\text{R-X} + :\text{Nu}^- \longrightarrow \text{R-Nu}^- + \text{X}^-$$

$$\text{R-X} + \text{NuH} \longrightarrow \text{R-NuH}^+ + \text{X}^-$$

$$\downarrow$$

$$\text{R-Nu} + \text{HX}$$

Alogenuri alchilici in sintesi organica



Composti dell'ossigeno

Nucleophile (:Nu ⁻)	Product	Name
⁻ OH	R-OH	alcohol
⁻ OR'	R-OR'	ether
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^--\text{C}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	ester

Composti del carbonio

⁻ CN	R-CN	nitrile
⁻ :C≡C-H	R-C≡C-H	alkyne

Composti dell'azoto

N ₃ ⁻	R-N ₃	azide
:NH ₃	R-NH ₂	amine

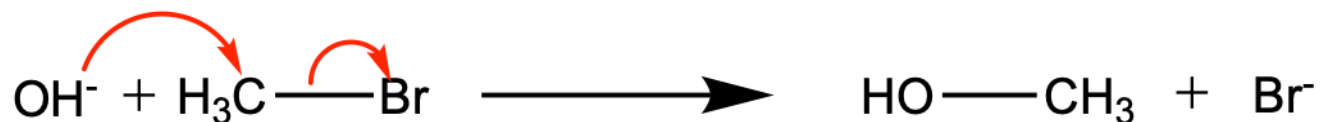
Composti dello zolfo

⁻ SH	R-SH	thiol
⁻ SR'	R-SR'	sulfide

Prodotti di sostituzione nucleofila

Meccanismo S_N2 : Cinetica

Rottura e formazione dei legami avvengono simultaneamente



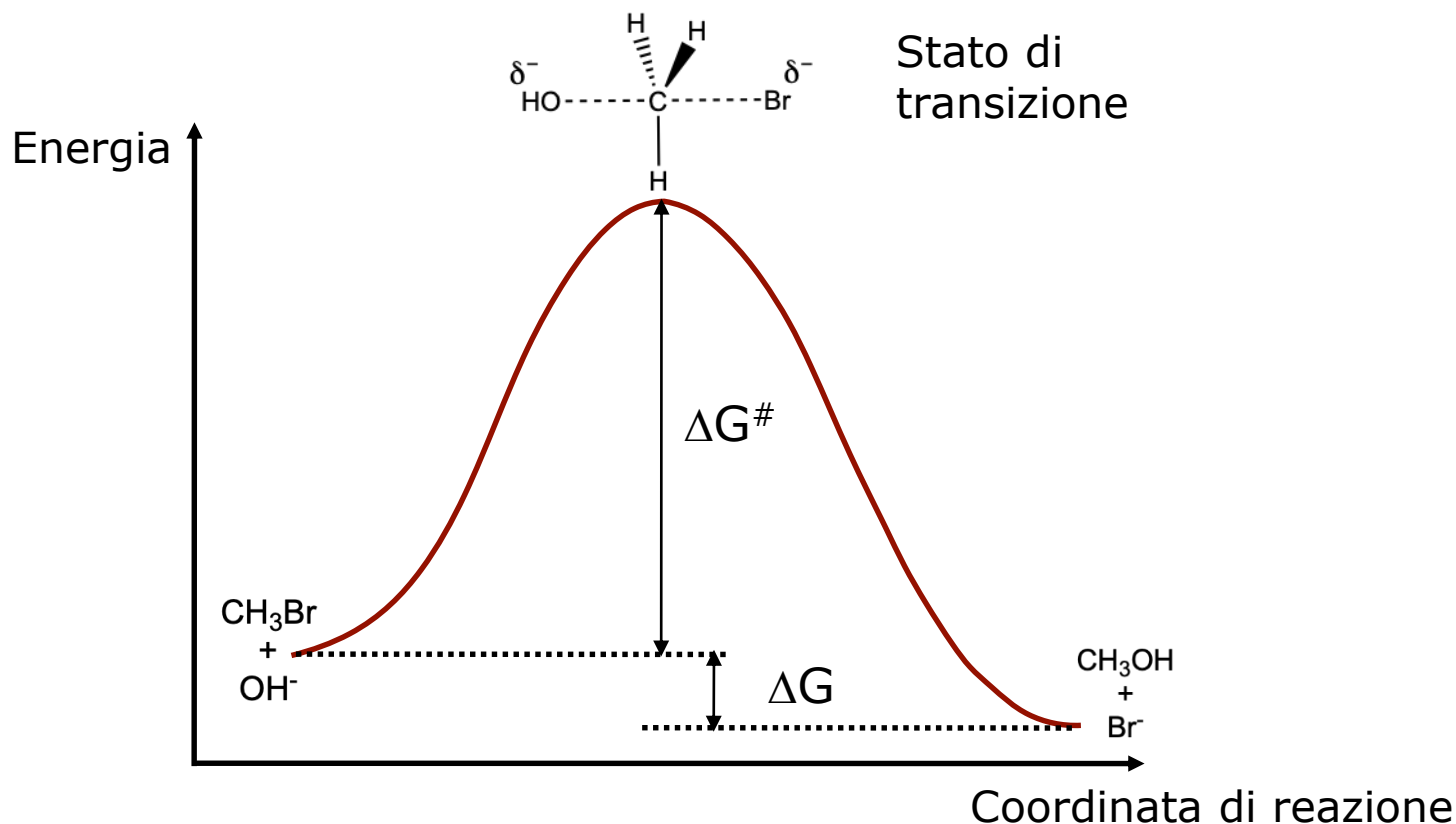
$$v = k[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{Br}]$$

S_N2: sostituzione nucleofila bimolecolare

Legge di velocità del secondo ordine; la velocità dipende dalle concentrazioni del nucleofilo e del substrato.

Meccanismo S_N2: Profilo energetico

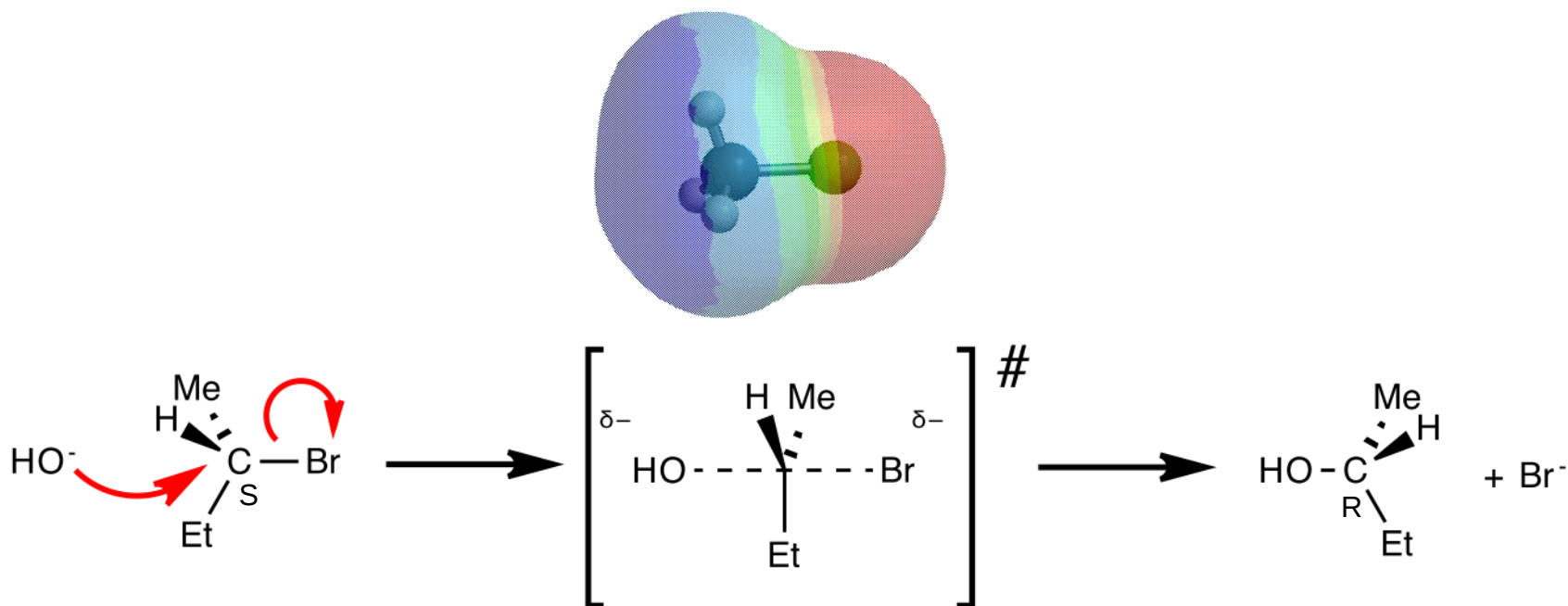
Profilo energetico per la reazione: $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{Br} \longrightarrow \text{HO}-\text{CH}_3 + \text{Br}^-$



- Teoria dello stato di transizione: la struttura dei reagenti si deforma continuamente per arrivare alla struttura dei prodotti, passando attraverso una situazione transiente chiamata *Stato di Transizione*

Meccanismo S_N2 : Stereochimica

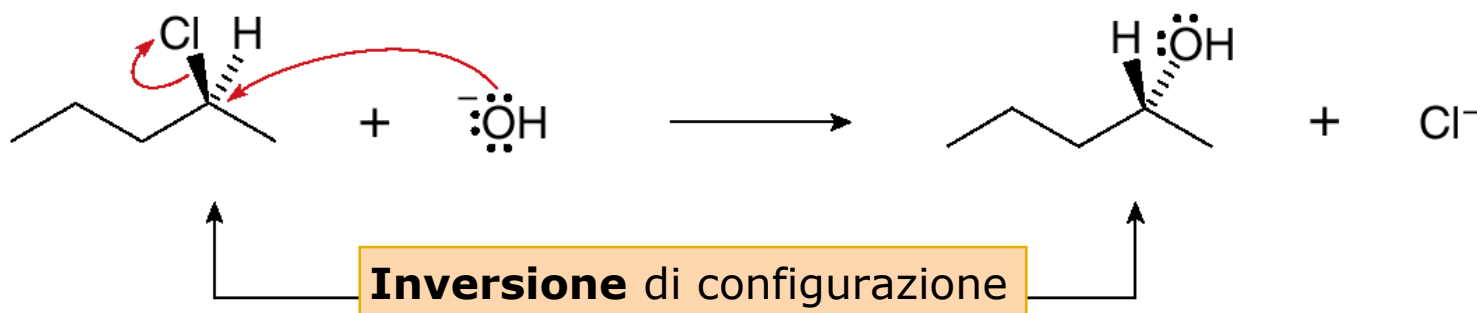
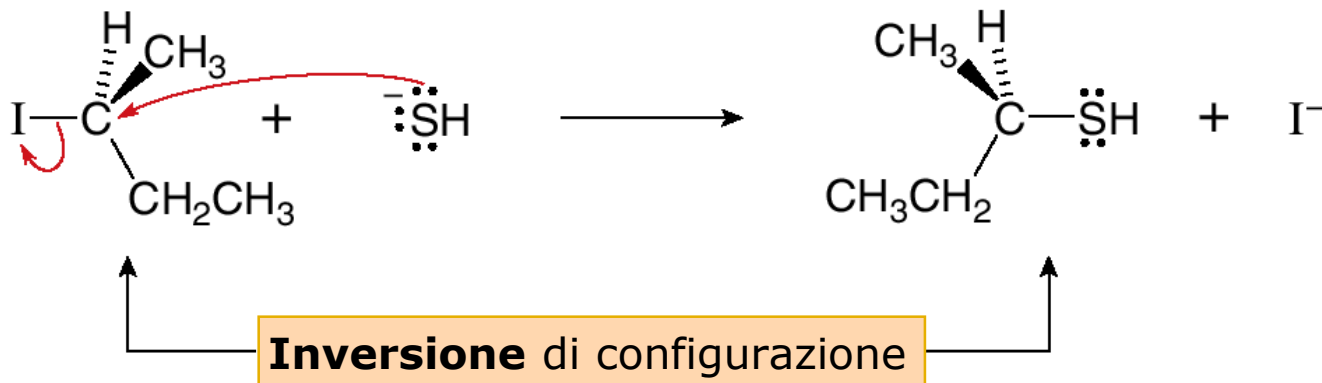
Tutte le reazioni S_N2 procedono con un attacco del nucleofilo dalla parte opposta rispetto al LG, che porta a un'inversione di configurazione del centro stereogenico.



Nello stato di transizione:

:Nu⁻ and Br⁻ sono a 180° uno rispetto all'altro
mentre C, H, Me, Et sono su un piano
Geometria bipiramidale trigonale dello S_dT

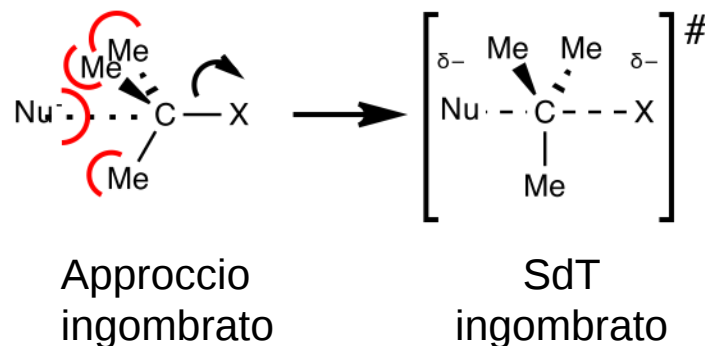
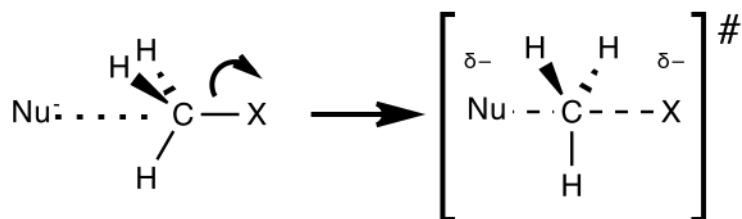
Meccanismo S_N2 : Stereochimica



Partendo da un enantiomero di un alogenuro alchilico chirale
Si ottiene il prodotto di sostituzione con configurazione invertita.

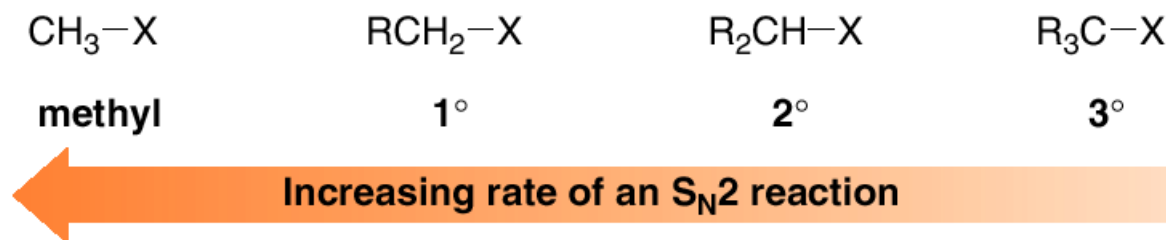
S_N2 : Il Substrato Alchilico

- Aumentando il numero di gruppi R al carbonio con il gruppo uscente, l'approccio del nucleofilo diventa sempre più difficile e aumenta l'ingombro nello stato di transizione
- La reazione S_N2 è più veloce con alogenuri alchilici meno ingombrati.



Il Substrato Alchilico

- All'aumentare del numero di gruppi R al carbonio con il gruppo uscente, la velocità di una reazione S_N2 diminuisce.



Questo ordine di reattività è spiegato da effetti sterici.

- Metilalogenuri e alogenuri alchilici primary danno facilmente reazioni S_N2 .
- Alogenuri alchilici secondari reagiscono più lentamente.
- Alogenuri alchilici terziari non reagiscono in reazioni S_N2 .

Meccanismo S_N2 - Caratteristiche

Caratteristica

Risultati

Kinetics

- Second-order kinetics; rate = $k[\text{RX}][:\text{Nu}^-]$

Mechanism

- One step

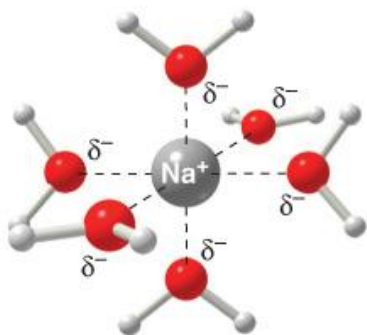
Stereochemistry

- Backside attack of the nucleophile
- Inversion of configuration at a stereogenic center

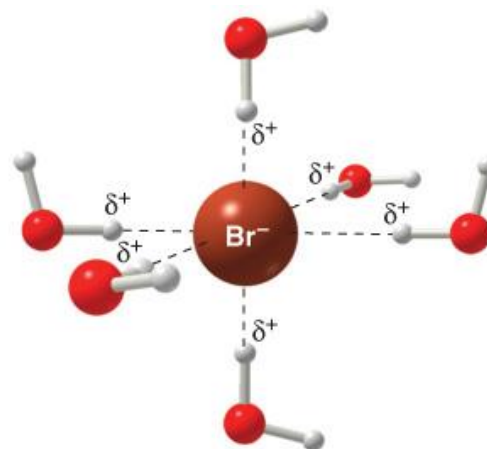
Identity of R

- Unhindered halides react fastest.
 - Rate: $\text{CH}_3\text{X} > \text{RCH}_2\text{X} > \text{R}_2\text{CHX} > \text{R}_3\text{CX}$
-

Il ruolo del solvente



Na^+ è solvatato da interazioni ione-dipolo con l' H_2O



Br^- è solvatato da legami idrogeno l' H_2O

- Solventi protici rallentano le reazioni $\text{S}_{\text{N}}2$

H_2O

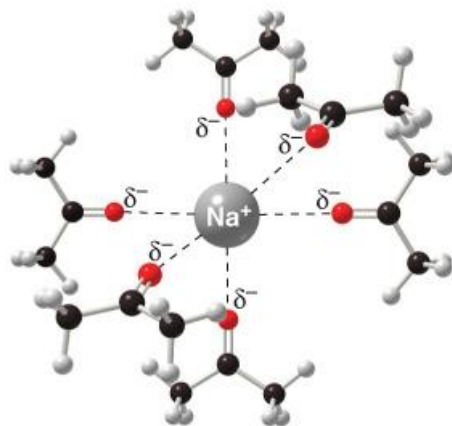
CH_3OH
methanol

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

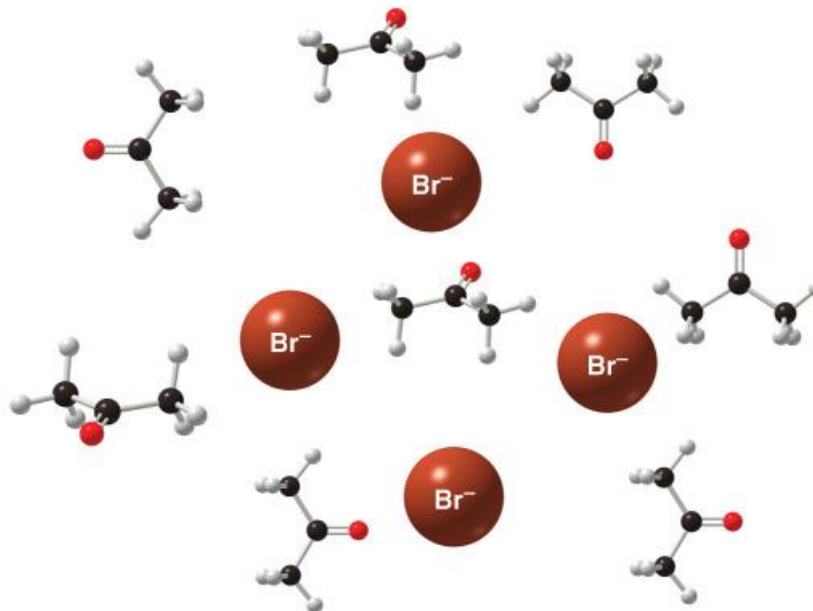
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
tert-butanol

CH_3COOH
acetic acid

Il ruolo del solvente

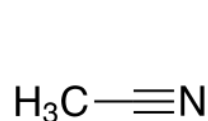


Na^+ è solvatato da interazioni ione-dipolo con l'acetone $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$

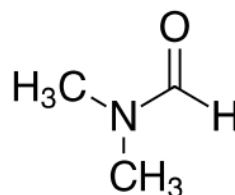


Gli anioni Br^- sono circondati dal solvente ma non sono ben solvatati

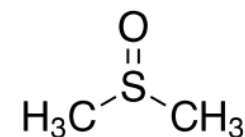
- I solventi ottimali per le reazioni $\text{S}_{\text{N}}2$ sono i **solventi polari aprotici**, che solvatano scarsamente un anione o un gruppo ricco di elettroni.



acetonitrile



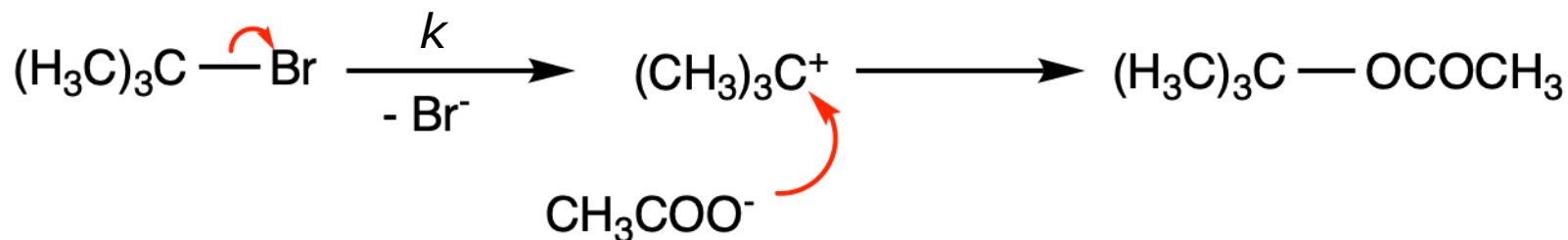
N,N-dimetilformamide
DMF



dimetilsolfossido
DMSO

Meccanismo S_N1: Cinetica

La rottura del legame C-X precede la formazione del legame C-Nu.

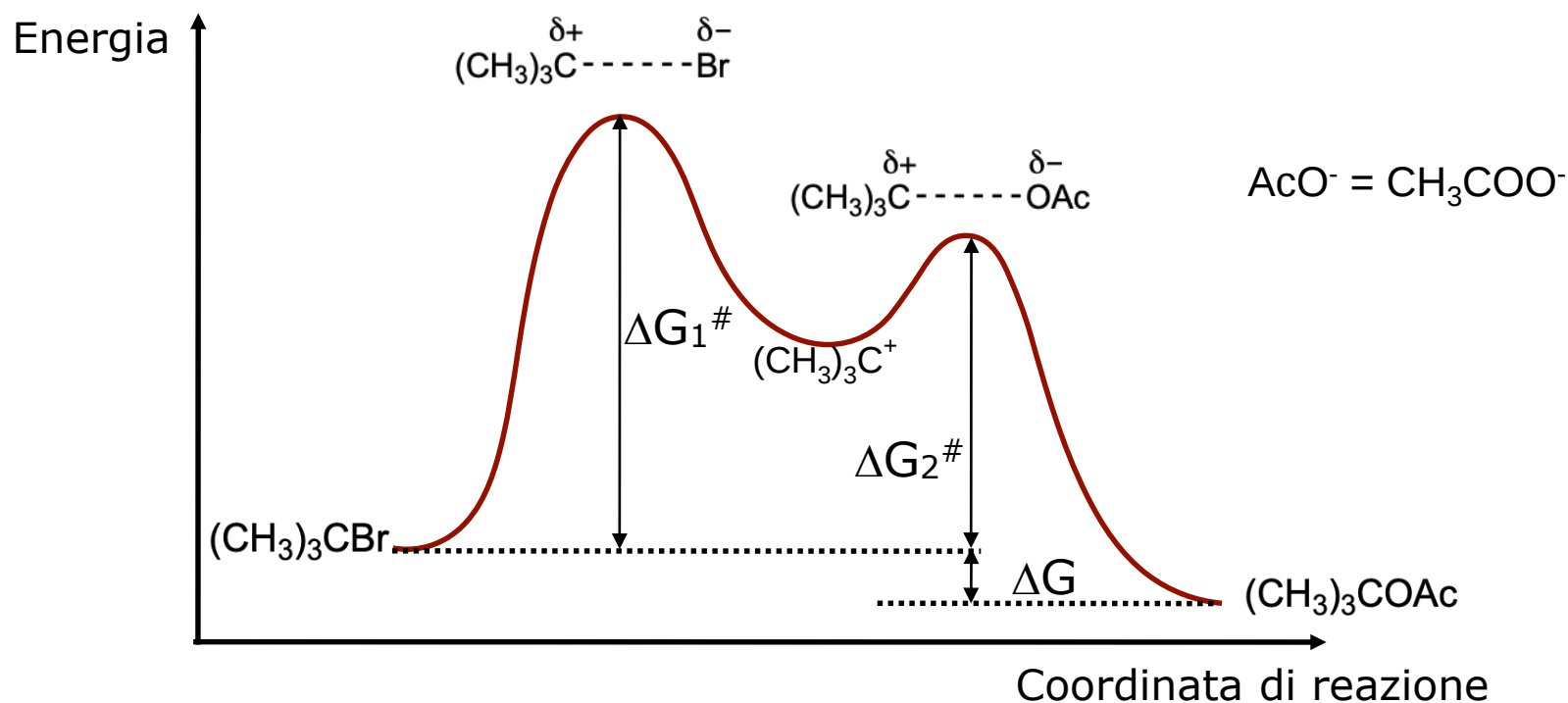
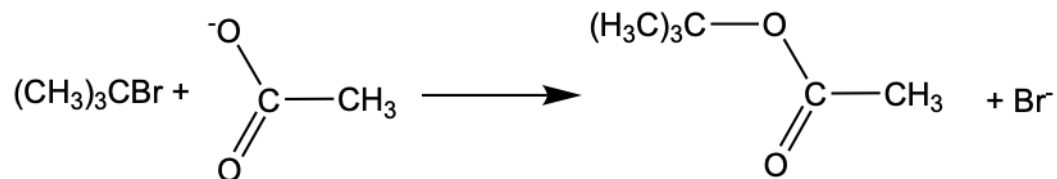


- Nel meccanismo S_N1 si forma un carbocatione come intermedio reattivo.
- Il primo stadio (rottura del legame C-X) è quello lento.

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

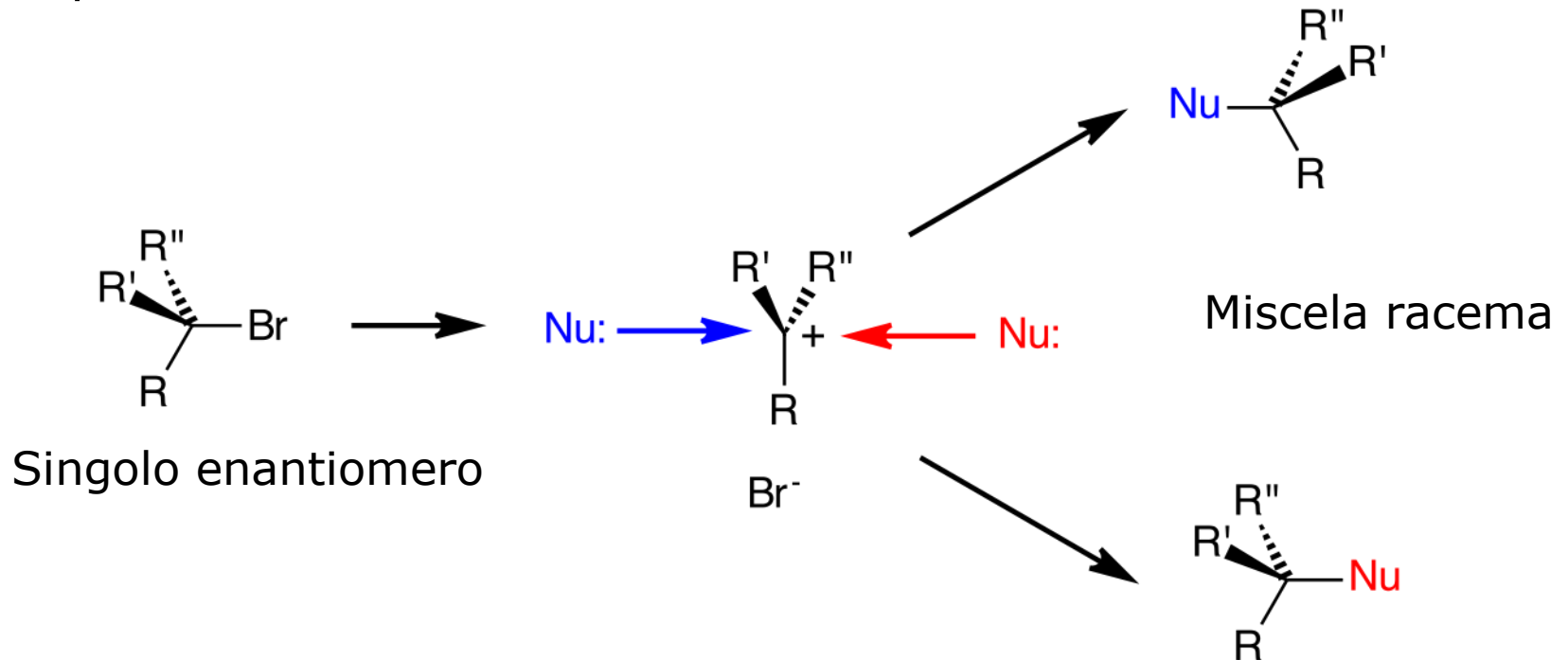
- Equazione di velocità del 1° ordine; la velocità v dipende solo dalla concentrazione del substrato.

Meccanismo S_N1: Profilo energetico



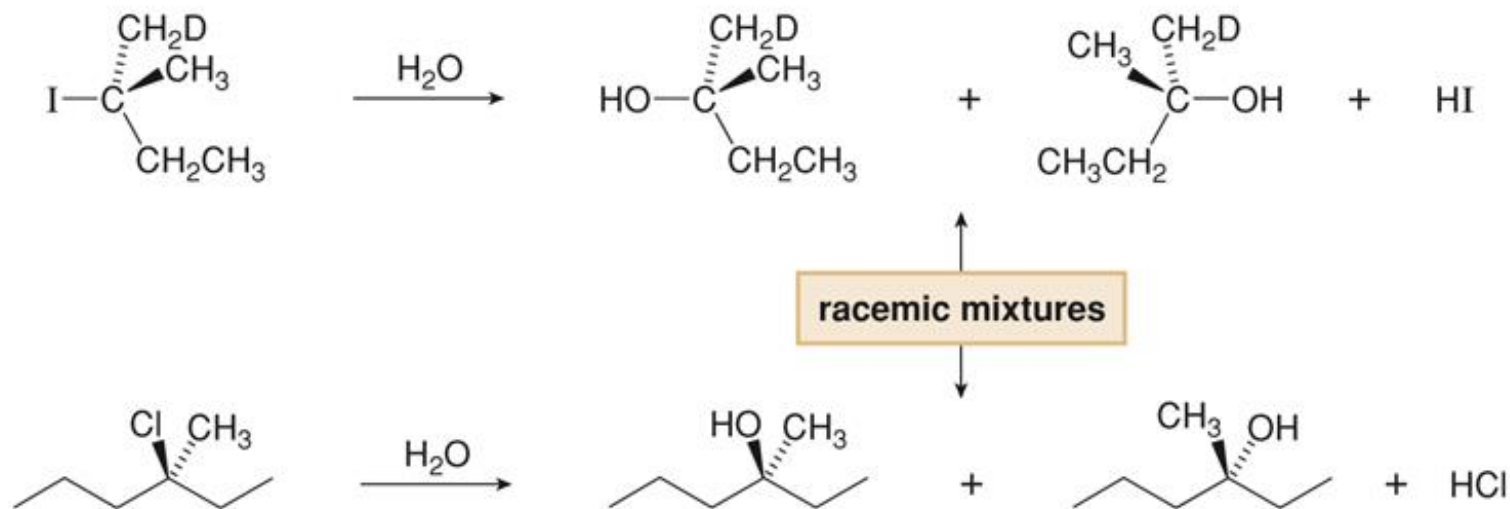
Meccanismo S_N1 : Stereochimica

- L'uscita del LG nello stadio [1] genera un carbocatione trigonale planare che è achirale.
- Nello step [2], l'attacco del nucleofilo avviene da entrambe le parti per dare due enantiomeri.

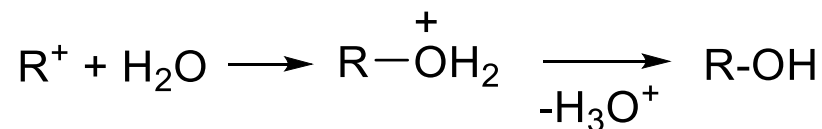


Partendo da un singolo enantiomero di un alogenuro alchilico chirale si osserva **racemizzazione**

Meccanismo S_N1 : Stereochimica

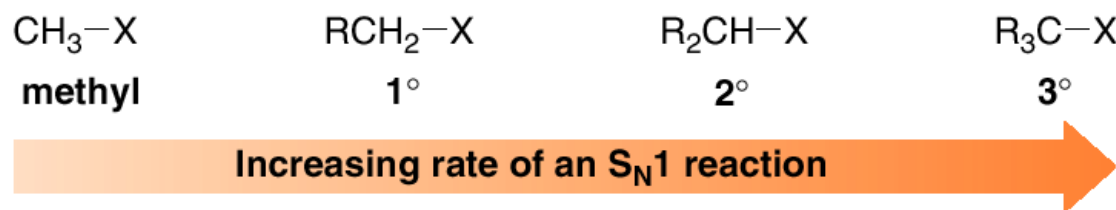


NB: Con un nucleofilo neutro come l'acqua:



Il substrato alchilico

- All'aumentare del numero di gruppi R al carbonio con il gruppo uscente, la velocità di una reazione S_N1 aumenta.

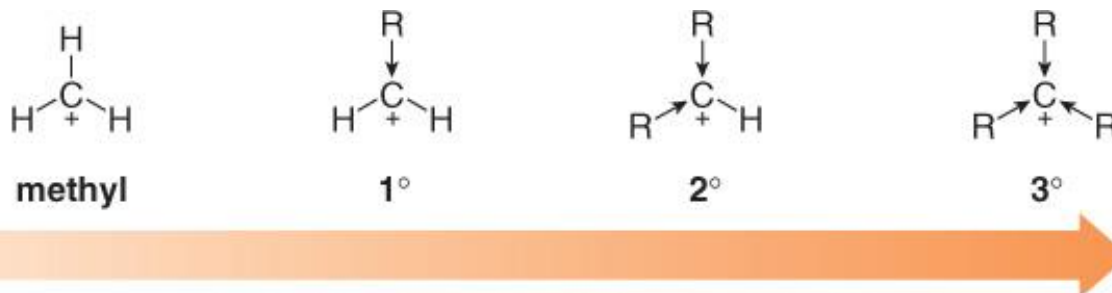


- Alogenuri alchilici terziari reagiscono velocemente in reazioni S_N1 .
- Alogenuri alchilici secondari reagiscono più lentamente.
- Metilalogenuri e alogenuri alchilici primari non danno reazioni S_N1

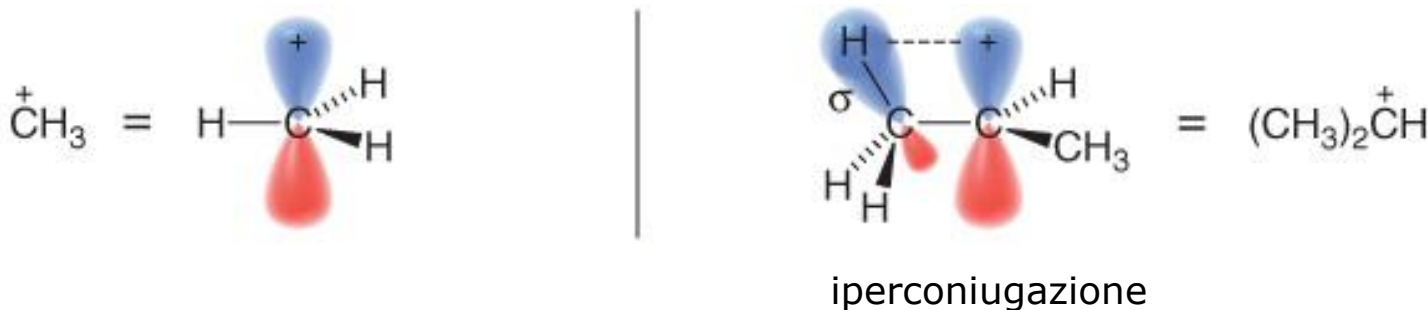
Questo trend è esattamente l'opposto di quello osservato per le reazioni S_N2 e riflette la **stabilità dei carbocationi**.

In reazioni S_N1 reagiscono velocemente substrati che danno carbocationi stabili.

Stabilità dei Carbocationi



I gruppi alchilici sono **elettrondonatori** per **iperconiugazione** perchè hanno molti legami σ ciascuno contenente densità elettronica.



I gruppi alchilici R hanno un effetto induttivo elettrondonatore +I

Meccanismo S_N1

Characteristic	Result
----------------	--------

Kinetics	• First-order kinetics; rate = $k[\text{RX}]$
Mechanism	• Two steps
Stereochemistry	• Trigonal planar carbocation intermediate • Racemization at a single stereogenic center
Identity of R	• More substituted halides react fastest. • Rate: $\text{R}_3\text{CX} > \text{R}_2\text{CHX} > \text{RCH}_2\text{X} > \text{CH}_3\text{X}$

Meccanismi S_N1 e S_N2 a confronto

- **Substrato:** 1° : S_N2 ;
 2° : S_N2 o S_N1 ;
 3° - S_N1
- **Leaving group:** stesso ordine di reattività in S_N1 e S_N2
- **Nucleofilo:** ha poco effetto sulle S_N1 perchè reagisce nello stadio veloce, però **deve essere non basico per evitare la reazione di eliminazione**. Buoni nucleofili favoriscono le S_N2 .
- **Solvente:** solventi polari protici (H_2O , ROH) favoriscono le S_N1 perchè solvatano l'intermedio carbocationico.
Solventi polari aprotici (acetone, DMSO, DMF, CH_3CN) favoriscono le S_N2 , perchè il nucleofilo non è ben solvatato e quindi più reattivo.

Predire il meccanismo

CH_3X
 $\text{RCH}_2\text{X (1}^\circ\text{)}$

$\text{S}_{\text{N}}2$

$\text{R}_3\text{CX (3}^\circ\text{)}$

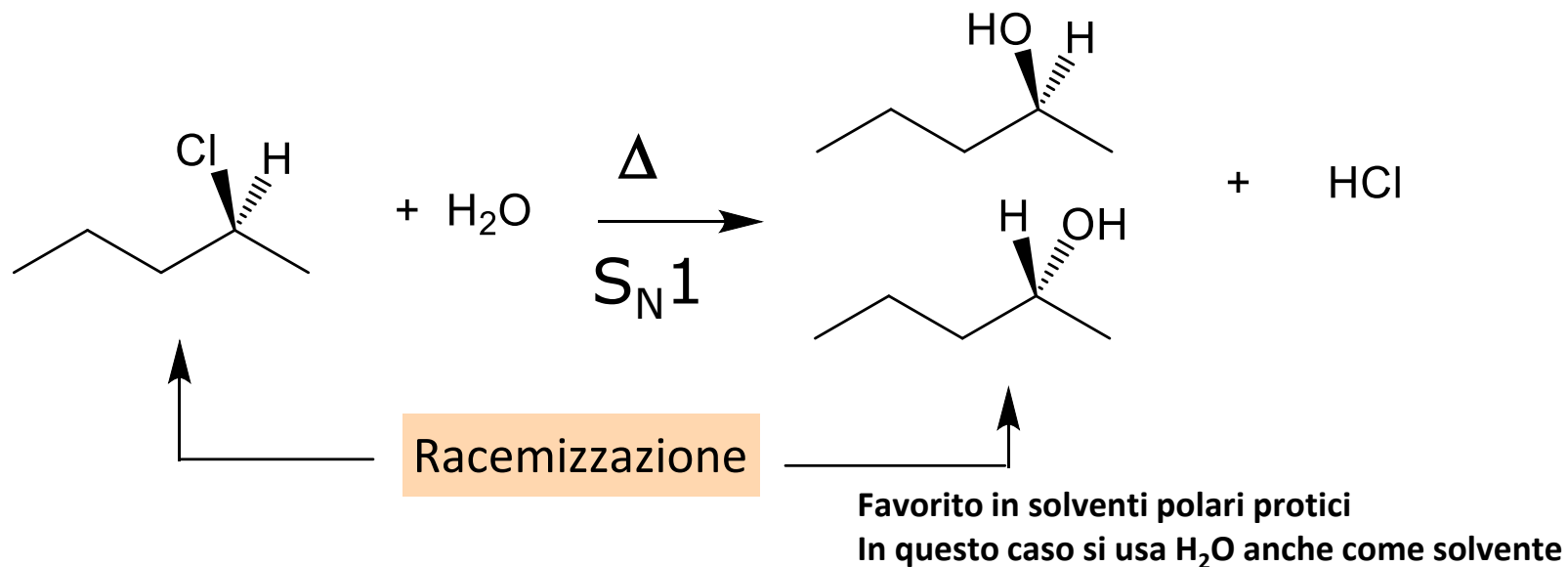
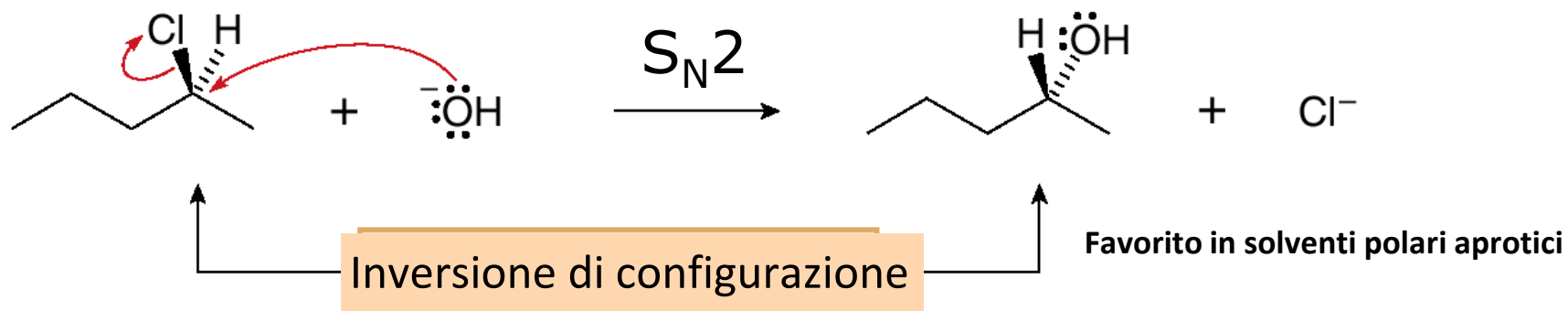
$\text{S}_{\text{N}}1$

$\text{R}_2\text{CHX (2}^\circ\text{)}$

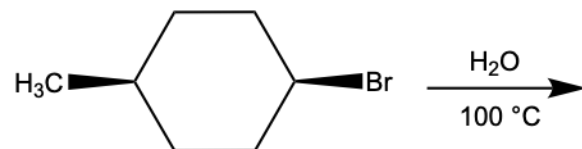
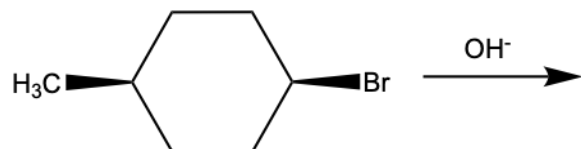
$\text{S}_{\text{N}}1$ or $\text{S}_{\text{N}}2$

- Il meccanismo è condizionato dalle condizioni
 - Forti nucleofili in solventi polari aprotici (DMSO , DMF , $(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$) favoriscono le $\text{S}_{\text{N}}2$ rispetto alle $\text{S}_{\text{N}}1$
 - Nucleofili deboli (H_2O , ROH) in solventi protici favoriscono le $\text{S}_{\text{N}}1$
-

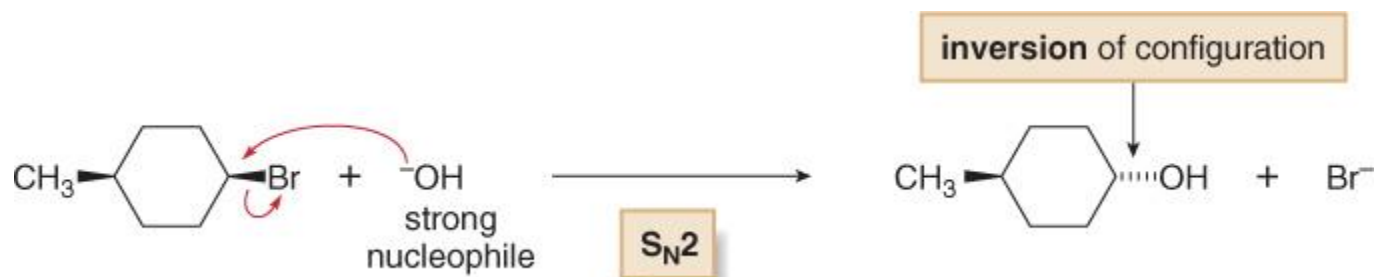
Predire il meccanismo. Il caso degli alogenuri secondari



Predire il meccanismo.

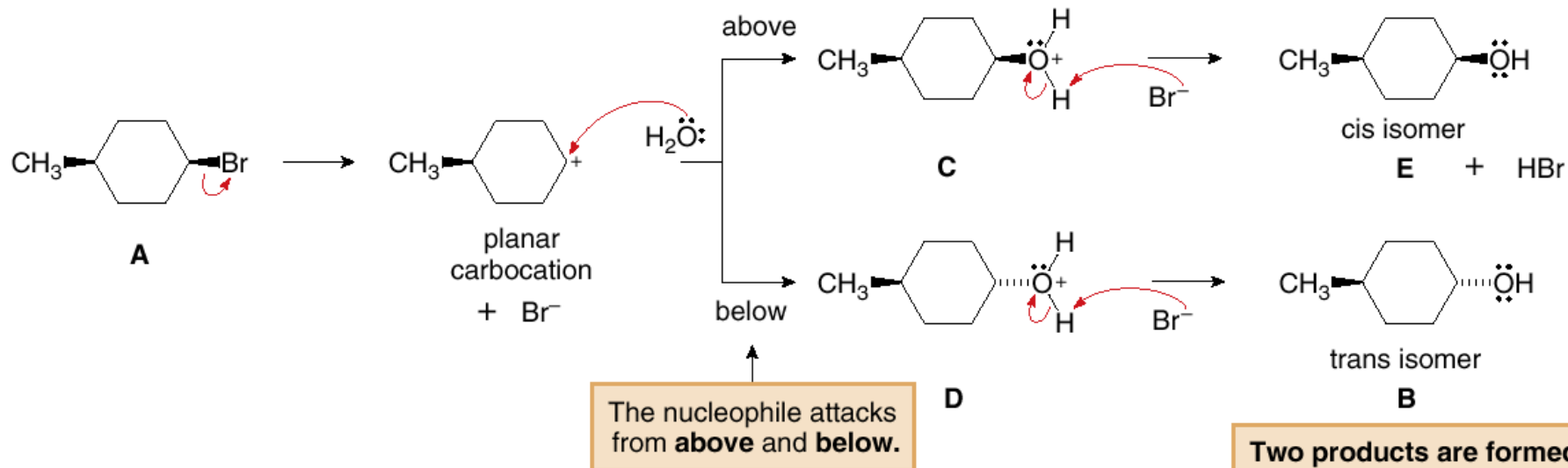


Predire il meccanismo.



Cis-1-bromo-4-metilcicloesano

trans-4-metilcicloesanol

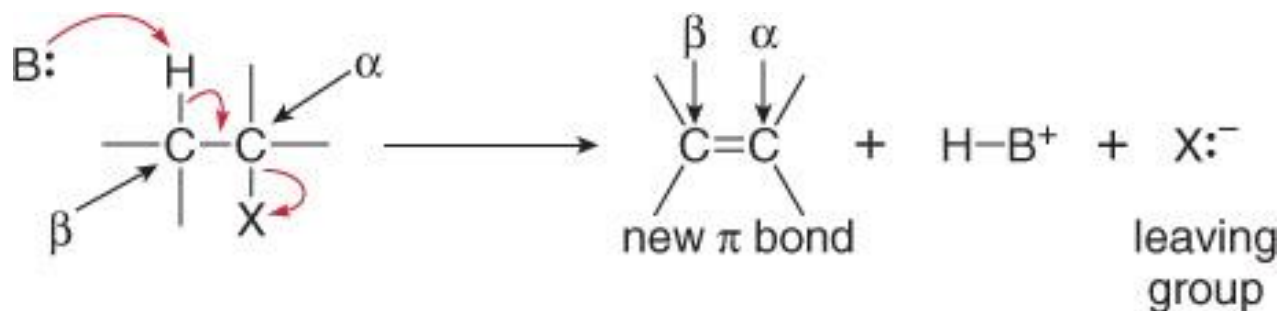


Eliminazioni

Capitolo 11
Chimica Organica, 8^a Edizione
John McMurry

Caratteristiche generali delle Eliminazioni

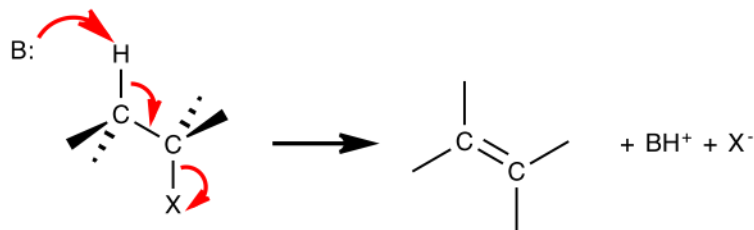
Gli alogenuri alchilici danno reazioni di eliminazione con basi di Brønsted Lowry. Si forma un legame π con perdita di HX



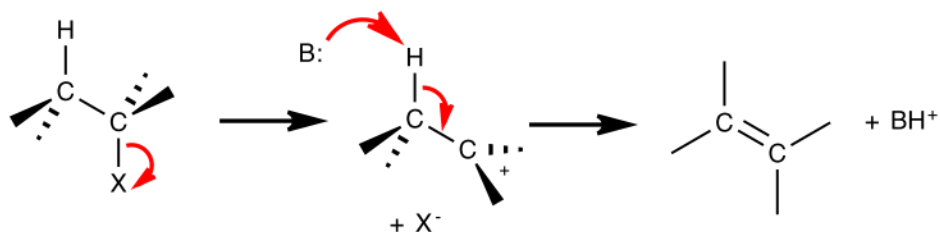
Deidroalogenazione
E' una β -eliminazione

Meccanismi dell'eliminazione

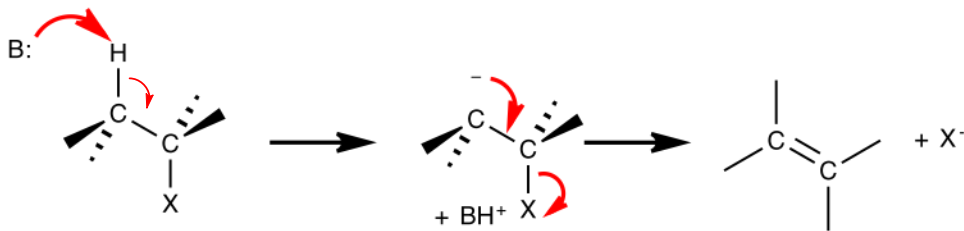
E2



E1



E1cb



[video](#)

Gruppi uscenti (LG) nelle reazioni di eliminazione

Le reazioni di eliminazione sono più veloci con buoni LG:

Ordine di reattività
di RX

R-F

R-Cl

R-Br

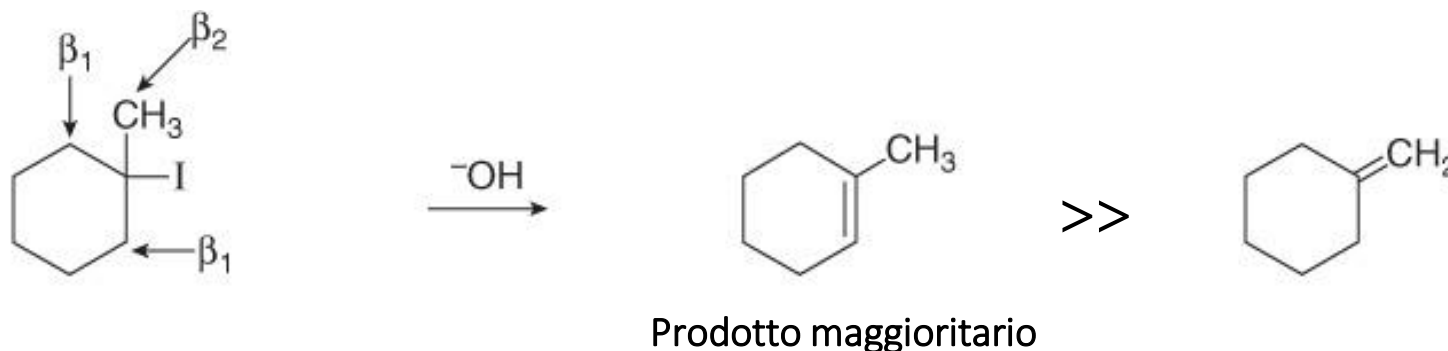
R-I

Velocità della eliminazione



La regola di Saytzeff

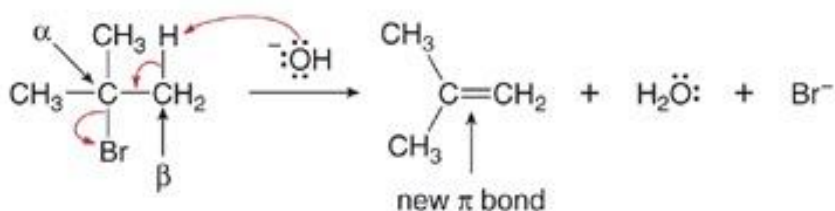
- Il prodotto maggioritario è l'alchene più stabile, quindi quello con il doppio legame più sostituito.



- L'eliminazione di HX da un alogenuro alchilico è **regioselettiva**. Una reazione è **regioselettiva** quando, essendo possibile la formazione di più isomeri costituzionali, porta in misura predominante o esclusiva a uno solo di essi.

Meccanismi dell'eliminazione: E2

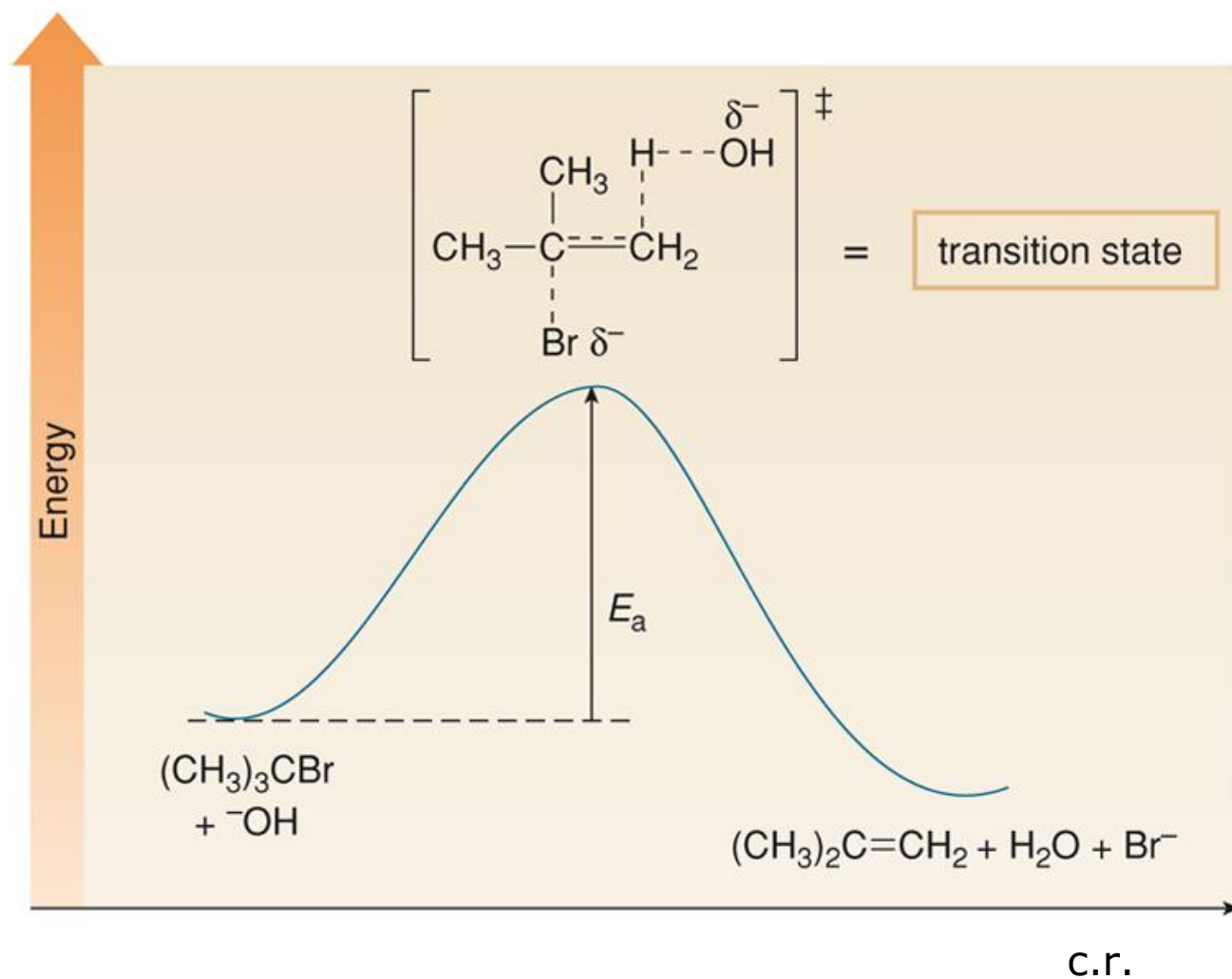
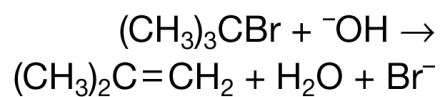
- Il meccanismo più comune per le deidroalogenazioni è il meccanismo E2.



- La base OH^- rimuove un protone dal $\text{C-}\beta$, formando H_2O come sottoprodotto.
 - La coppia elettronica del legame C-H del $\text{C}\beta$ forma il nuovo legame π .
 - Il Br^- esce con la coppia del legame C-Br
- La reazione è **concertata** — tutti i legami si rompono e si formano contemporaneamente in un singolo stadio.
 - La equazione di velocità è del 2° ordine; la velocità v dipende dalla concentrazione del substrato e della base.

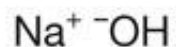
$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][^-\text{OH}]$$

Meccanismi dell'eliminazione: E2

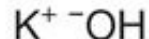


Meccanismi dell'eliminazione: E2

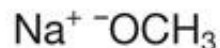
- Le reazioni E2 sono favorite da basi molto forti cariche negativamente come HO^- e ioni alcossido RO^- .



Sodio idrossido



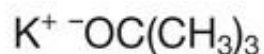
Potassio idrossido



Sodio metossido



Sodio etossido

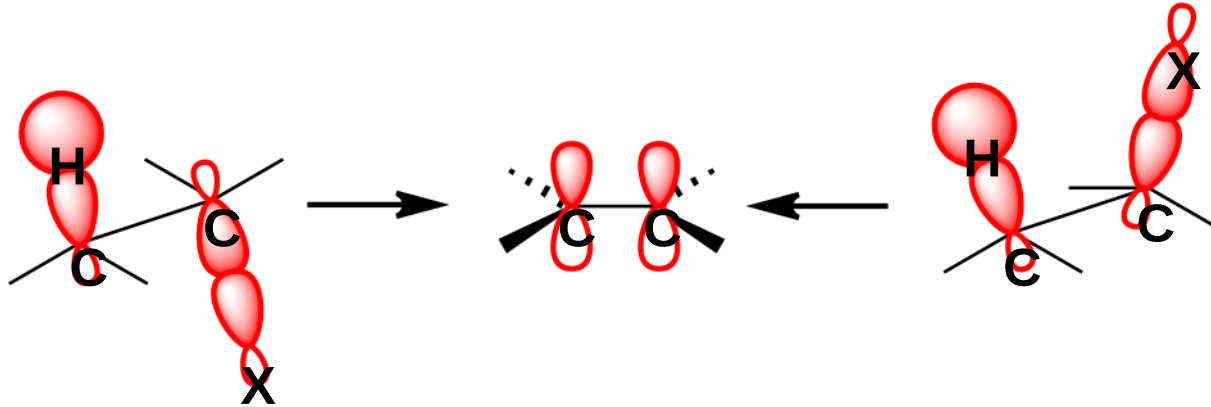


Potassio ter-butossido

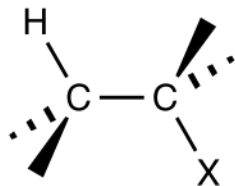
-
- Il potassio t-butossido è una base forte non-nucleofila.

Stereochimica della reazione E2

- I legami C—H e C—X devono essere **coplanari** perchè nello SdT si comincia a formare il legame π . Questo può avvenire in due modi:

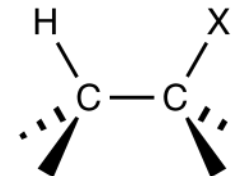


C-H e C-X **anti periplanari**



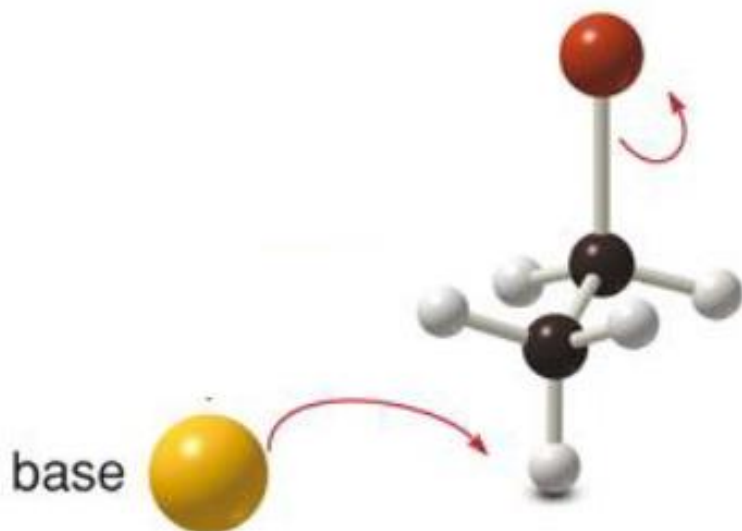
Angolo diedro: 180°
Conformazione sfalsata
favorita

C-H e C-X **sin periplanari**

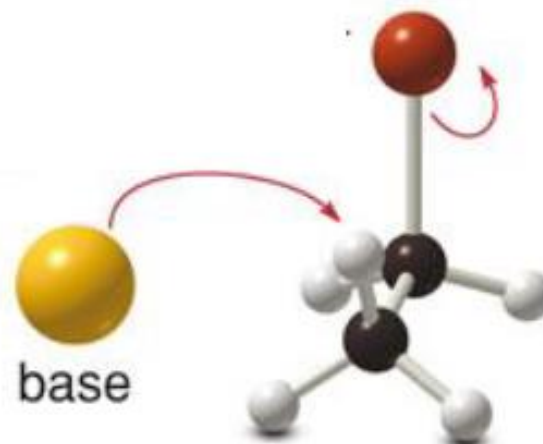


Angolo diedro : 0°
Conformazione eclissata
sfavorita

Stereochimica della reazione E2

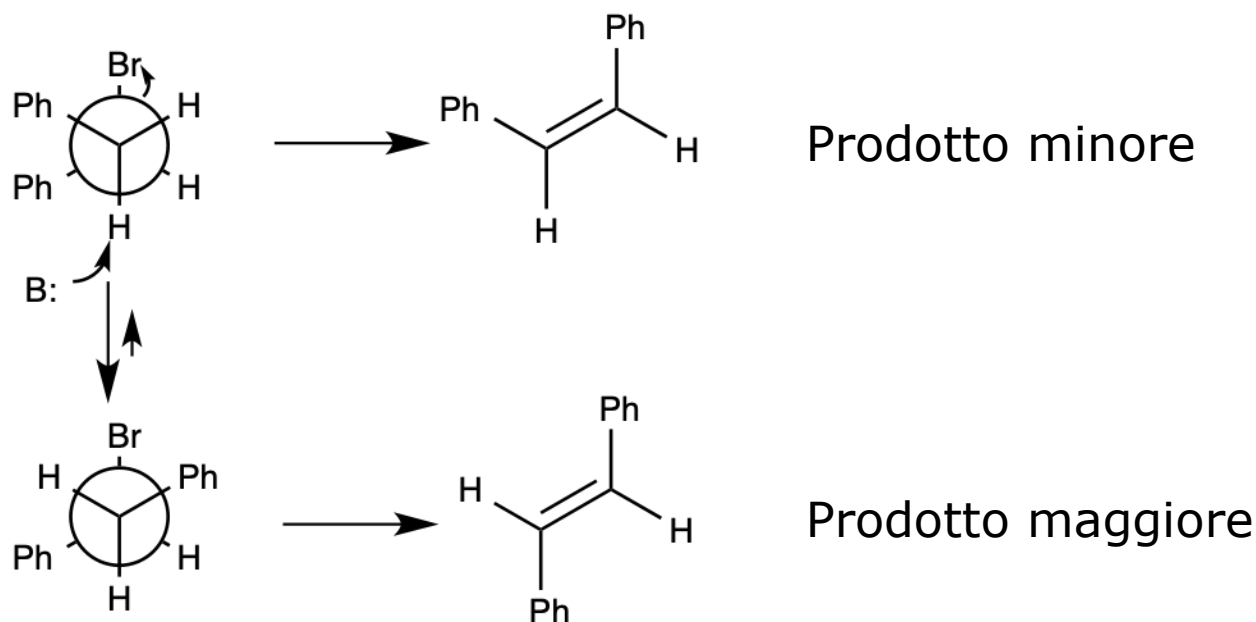
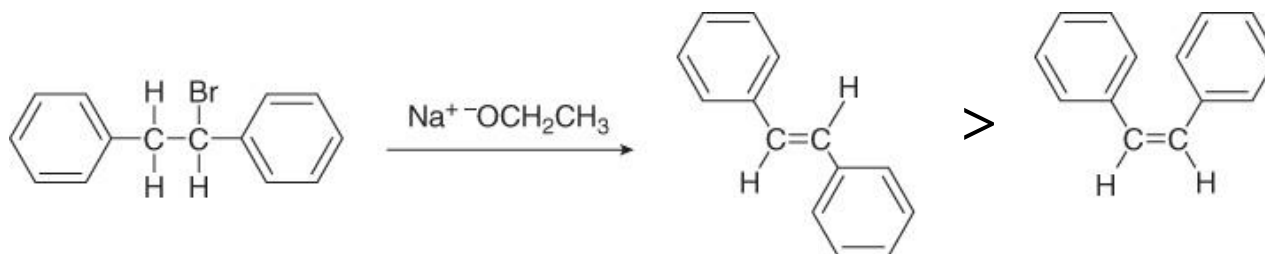


Conformazione sfalsata



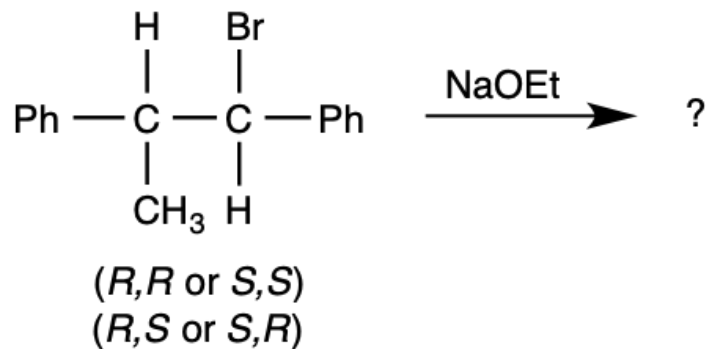
Conformazione eclissata

Stereochimica della reazione E2



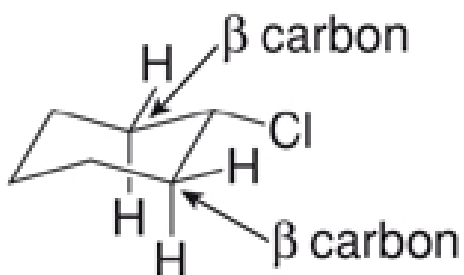
La reazione E2 è **stereoselettiva**: si forma preferenzialmente uno stereoisomero dei due possibili.

Stereochimica della reazione E2



Reazioni E2 nei cicloesani

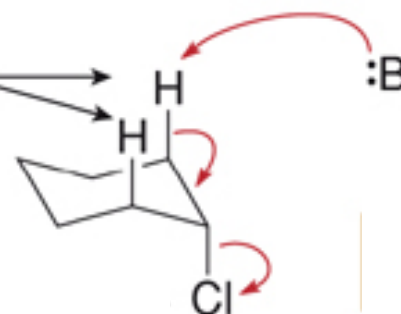
Cl equatoriale



**Conformazione più stabile
ma non reattiva**

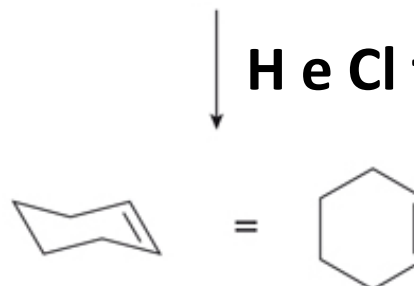
Cl assiale

Due H assiali
equivalenti

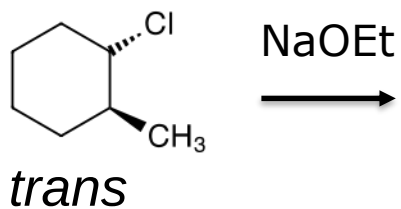
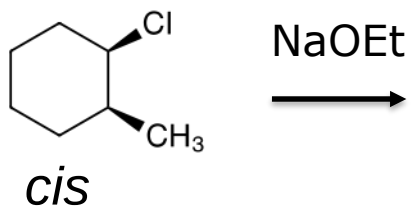


**Conformazione meno stabile
ma reattiva**

H e Cl trans-diassiali



Reazioni E2 nei cicloesani



Meccanismi dell'eliminazione: E1

Step [1] The C–I bond is broken.



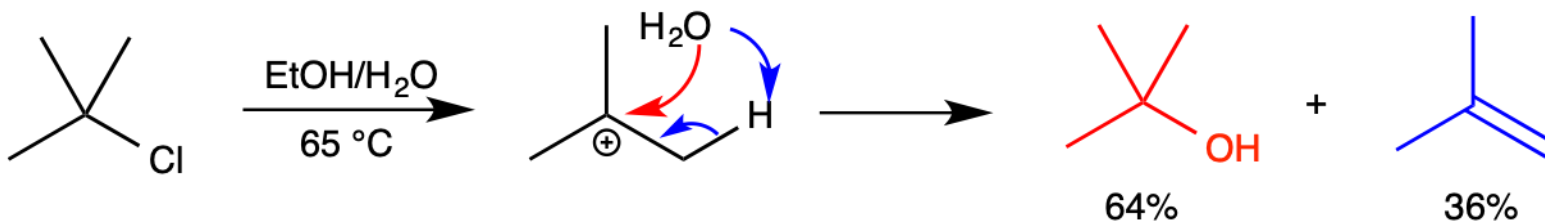
- **Heterolysis of the C–I bond** forms an intermediate **carbocation**. This is the same first step as the S_N1 mechanism. It is responsible for the first-order kinetics because it is rate-determining.

Step [2] A C–H bond is cleaved and the π bond is formed.

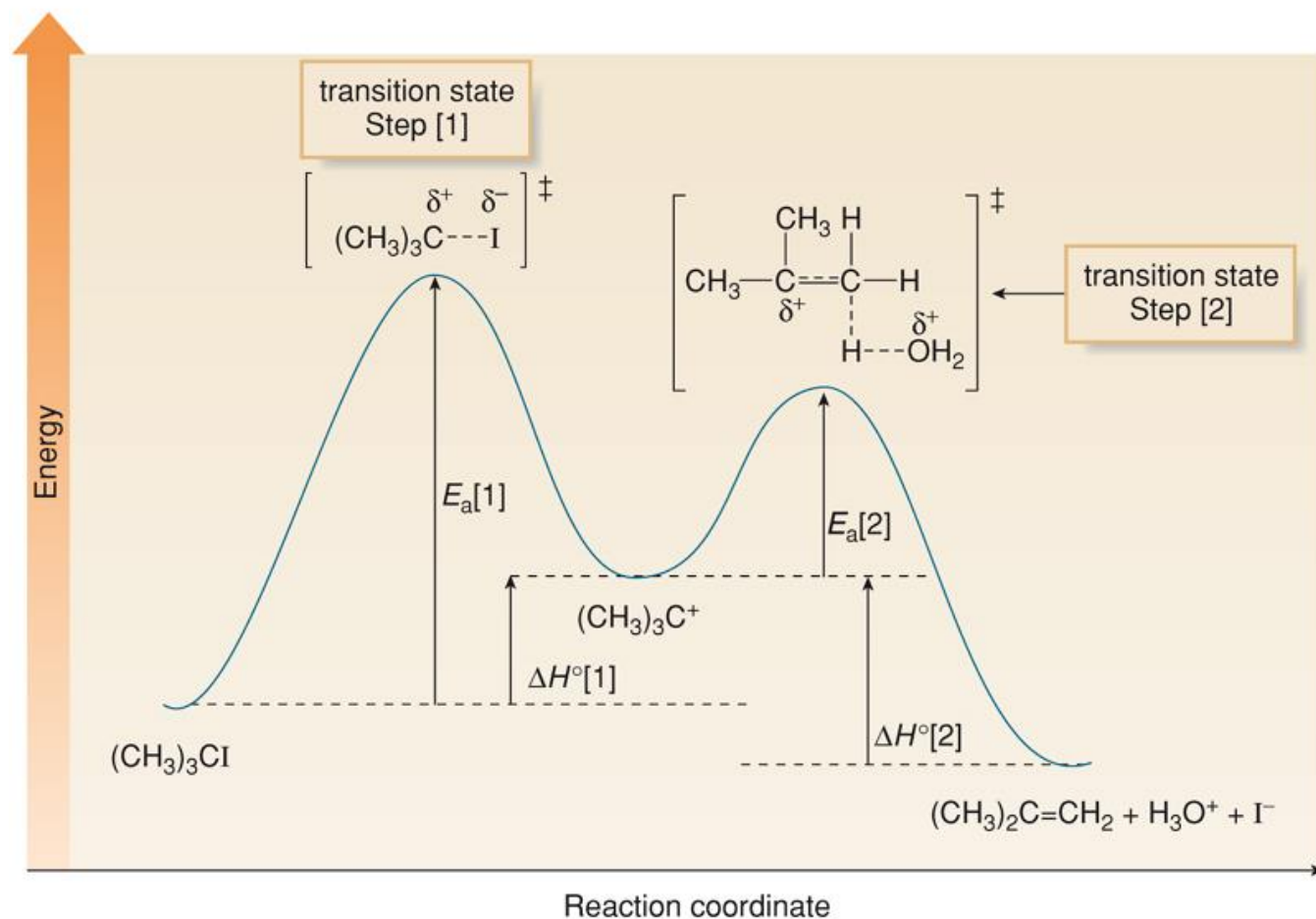
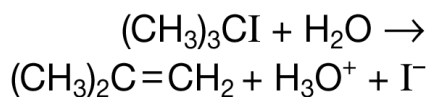


- **A base** (such as H_2O or I^-) **removes a proton from a carbon adjacent to the carbocation** (a β carbon). The electron pair in the C–H bond is used to form the new π bond.

- E1 legge di velocità del primo ordine : $v = k[(CH_3)_3I]$
- E1 spesso accompagnano le S_N1

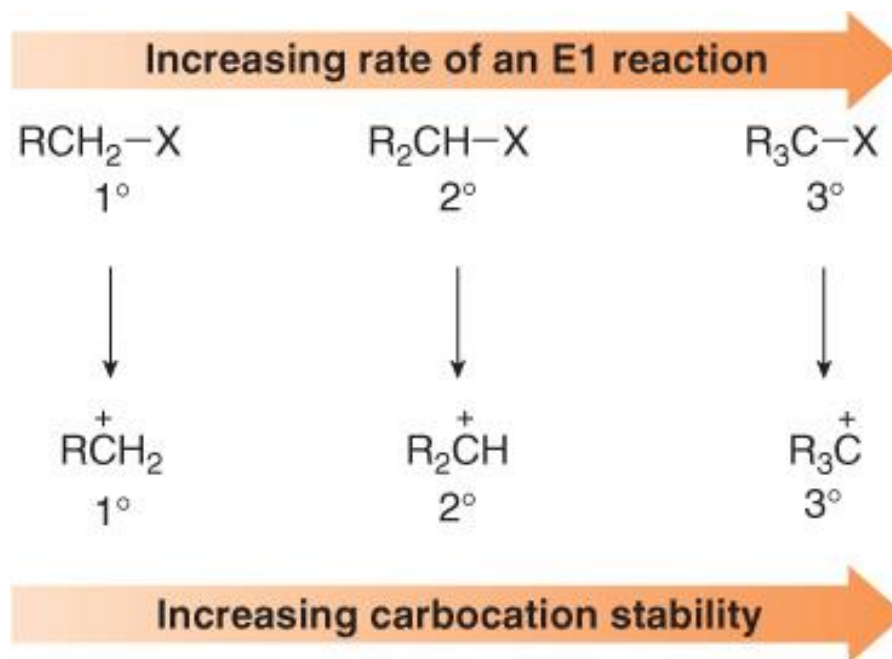


Meccanismi dell'eliminazione: E1



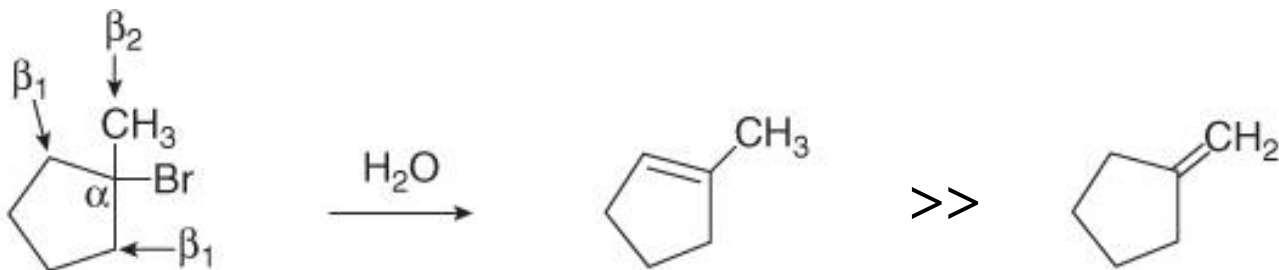
Meccanismi dell'eliminazione: E1

La velocità di una reazione E1 aumenta con il grado di sostituzione del C con il LG, cioè con la stabilità del carbocatione intermedio.



Meccanismi dell'eliminazione: E1

Le reazioni E1 sono regioselettive, è favorita la formazione dell'alchene più stabile (Regola di Zaitsev)



1-bromo-1-metilciclopentano

Alchene trisostituito

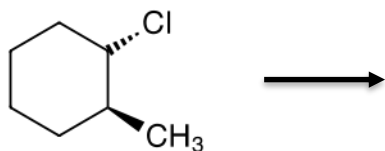
Alchene disostituito

Meccanismi dell'eliminazione - confronto

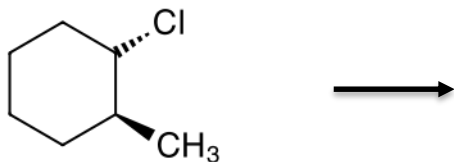
	E2	E1
Mechanism	Uno stadio	Due stadi
Kinetics	Secondo ordine	Primo ordine
Substrate	Alogenuri 1°, 2°, e 3°	Alogenuri 3° (e 2°)
Leaving group	Favorita da buoni LG	Favorita da buoni LG
Base	Favorita da basi forti	Favorita da basi deboli (H ₂ O, ROH)
Stereochemistry	Stereoselettiva Antiperiplanare	Non stereoselettiva
Solvent	Favorita da solventi non polari	Favorita da solvent polari protici

Meccanismi dell'eliminazione - confronto

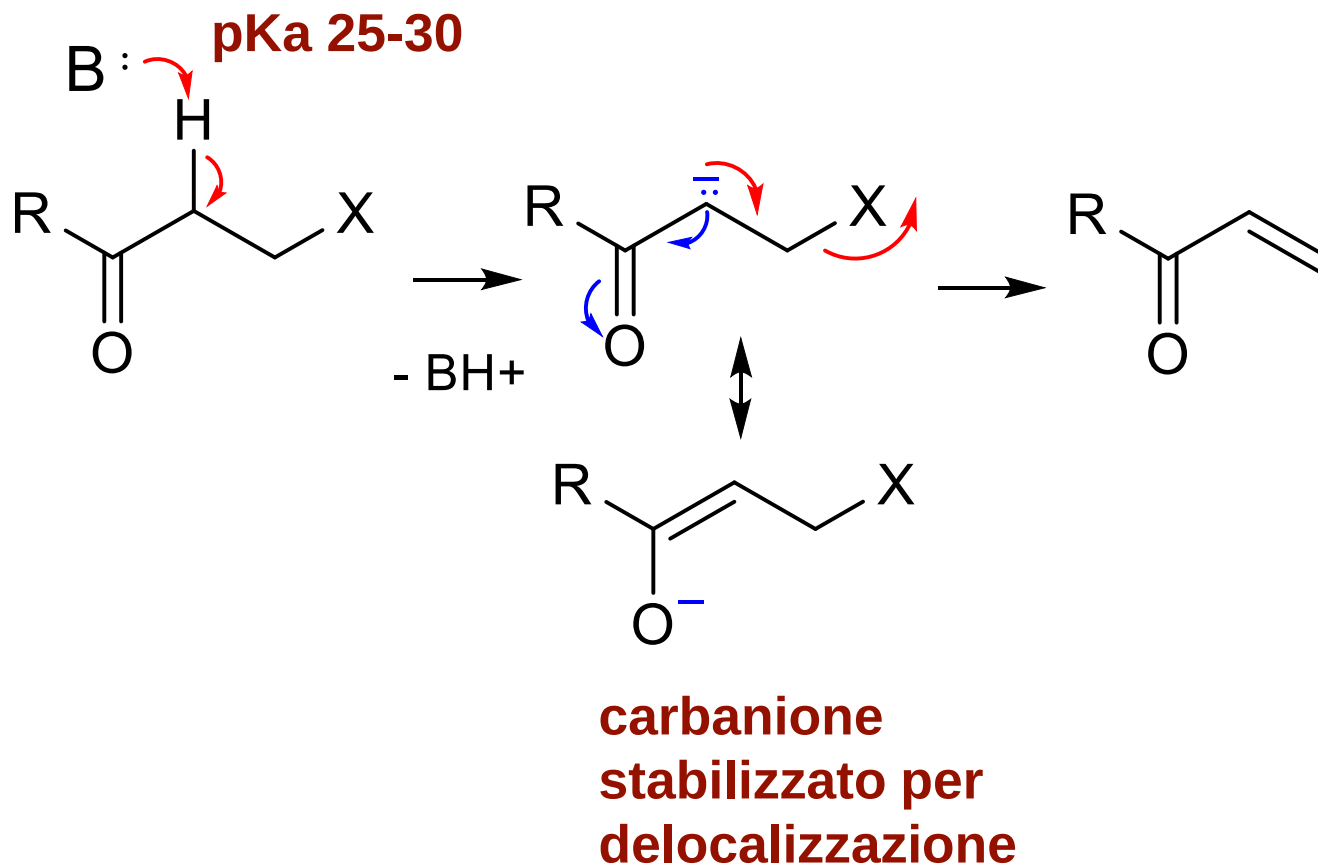
Condizioni E2 : 1M NaOEt, EtOH, 100 °C



Condizioni E1: 0.01M NaOEt, 80% EtOH, 160 °C

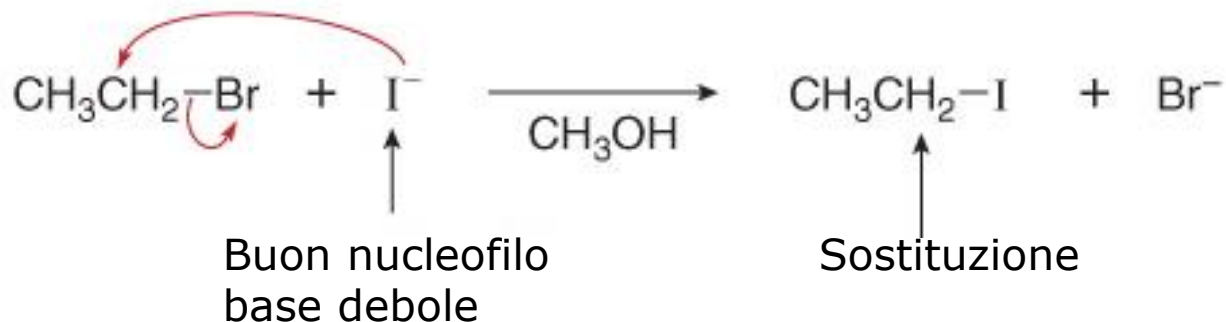


Meccanismi dell'eliminazione: E1cb

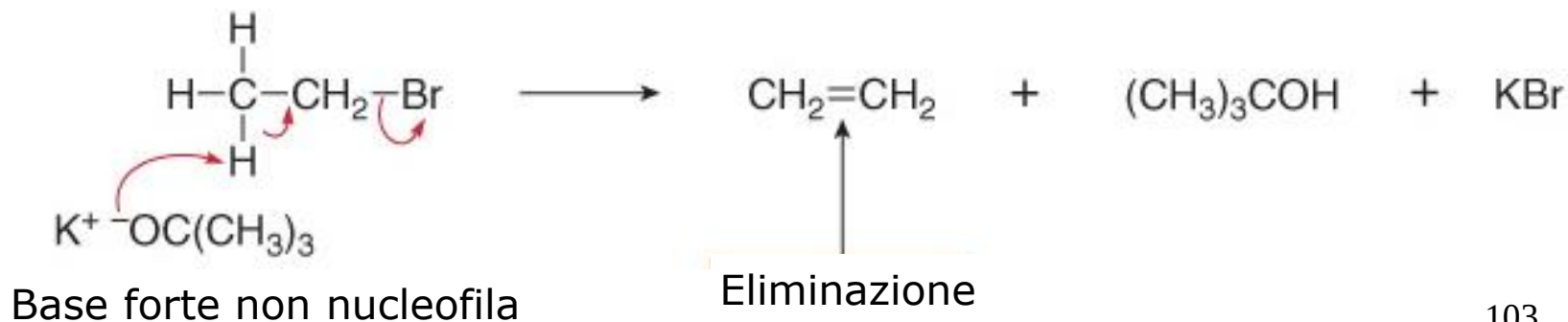


Sostituzioni vs Eliminazioni

- Buoni nucleofili che sono basi deboli favoriscono le sostituzioni rispetto alle eliminazioni. Questi sono ad esempio I^- , Br^- , HS^- , CN^- , and CH_3COO^- .



- Basi ingombrate non nucleofile ($\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$) favoriscono l'eliminazione rispetto alle sostituzioni



Sostituzioni vs Eliminazioni

Reattività relative di alogenuri alchilici

In an S_N2 reaction: $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

In an E2 reaction: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

In an S_N1 reaction: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

In an E1 reaction: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

S_N2 /E2 sono favorite con nucleofili forti/basi forti (OH^- , CH_3O^-) ma:

- S_N2 è favorita con RX primari
- E2 è favorita con RX secondari
- E2 è esclusiva con RX terziari

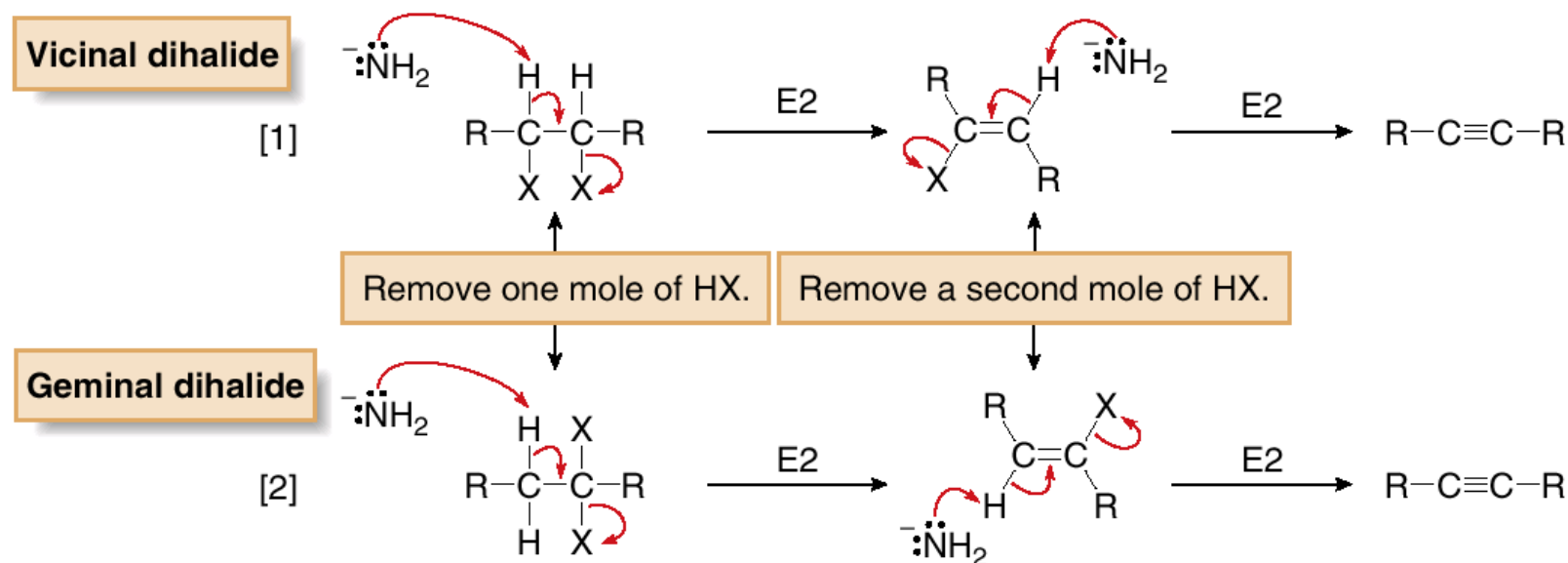
S_N1 /E1 sono favorite con nucleofili deboli/basi deboli (H_2O , CH_3OH) e sono sempre competitive

Competizione fra Sostituzione ed Eliminazione

Alchil alogenuro/base- nucleofilo	Basi forti e nucleofili forti (F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , HO ⁻ , RO ⁻ , RS ⁻ , CN ⁻ , acetiluri, R-M, NH ₃ , ammine)	Basi forti non nucleofile (tBuO ⁻)	Basi deboli Nucleofili deboli (H ₂ O, ROH, RCOO ⁻)
Metile	SN2	-	-
primario	SN2 > E2	E2	-
secondario allilico benzilico	SN2/E2	E2	SN1/E1
terziario	E2	E2	SN1/E1

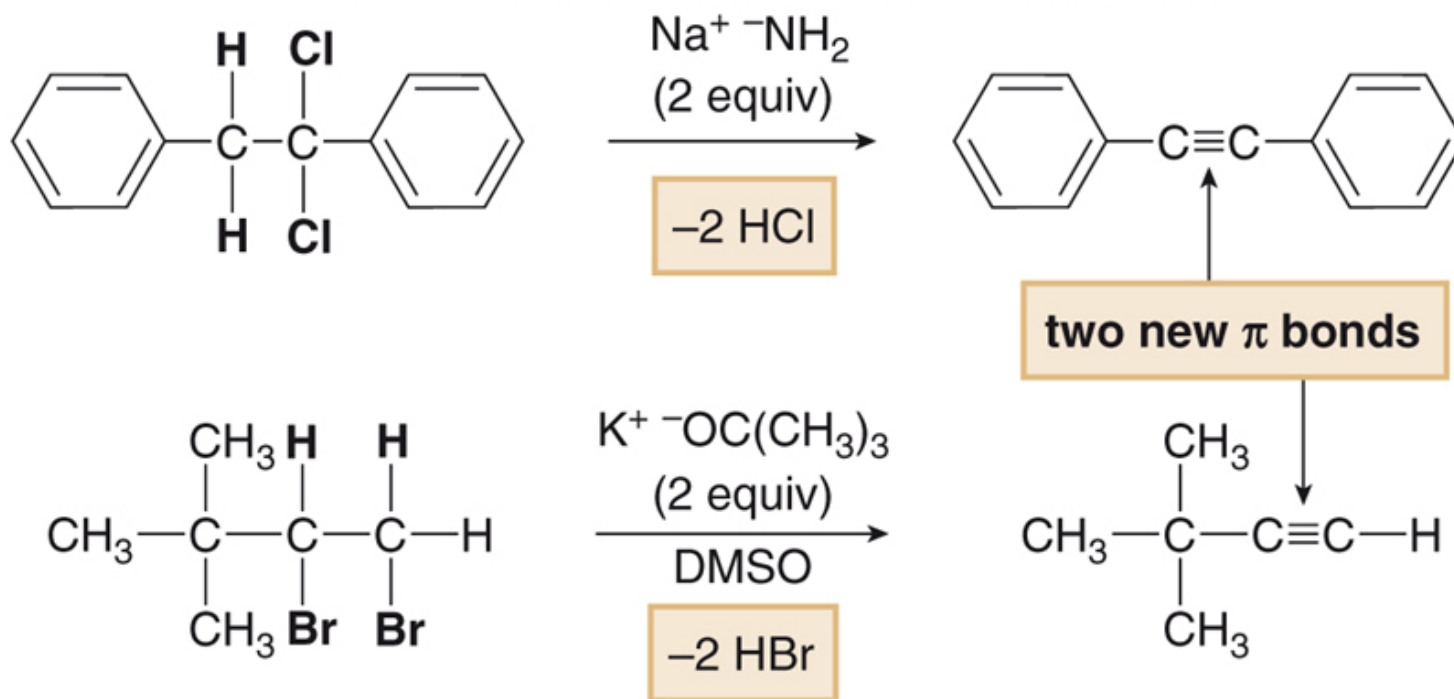
Reazioni E2 e sintesi di alchini

- **Alkynes** can be prepared by two successive dehydro-halogenation reactions.
- Two different starting materials can be used: a **vicinal dihalide** or a **geminal dihalide**.

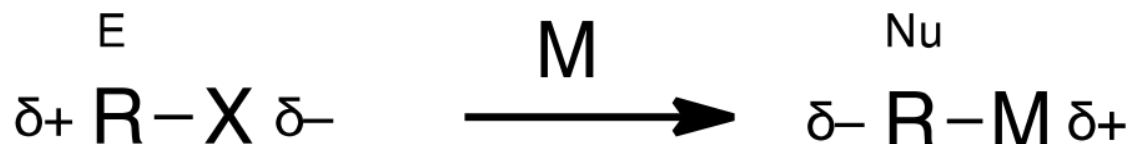


- Stronger bases are needed to synthesize alkynes:
 NH_2^- (amide), NaNH_2 . $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ with DMSO as solvent.

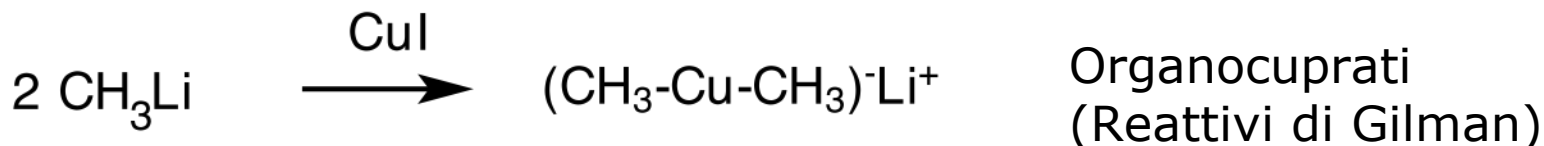
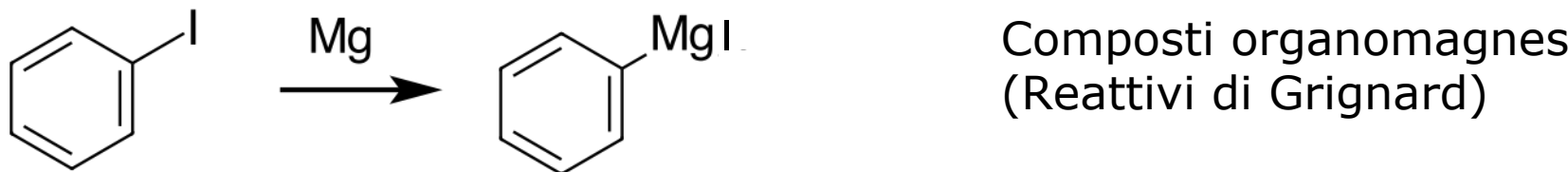
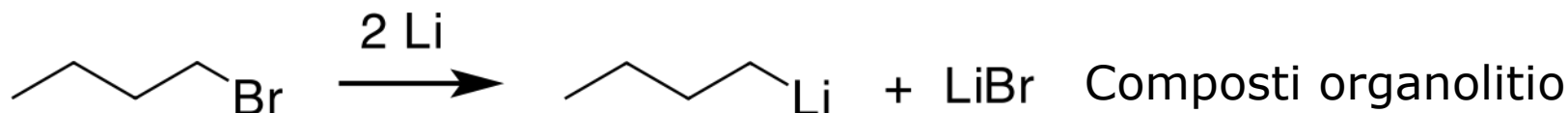
Reazioni E2 e sintesi di alchini



Reverse of Polarity (Umpolung). Composti organometallici

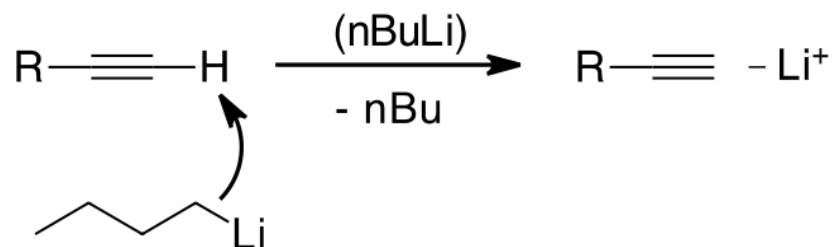


Esempi



Reverse of Polarity (Umpolung). Composti organometallici

Basi forti:



Forti nucleofili:

