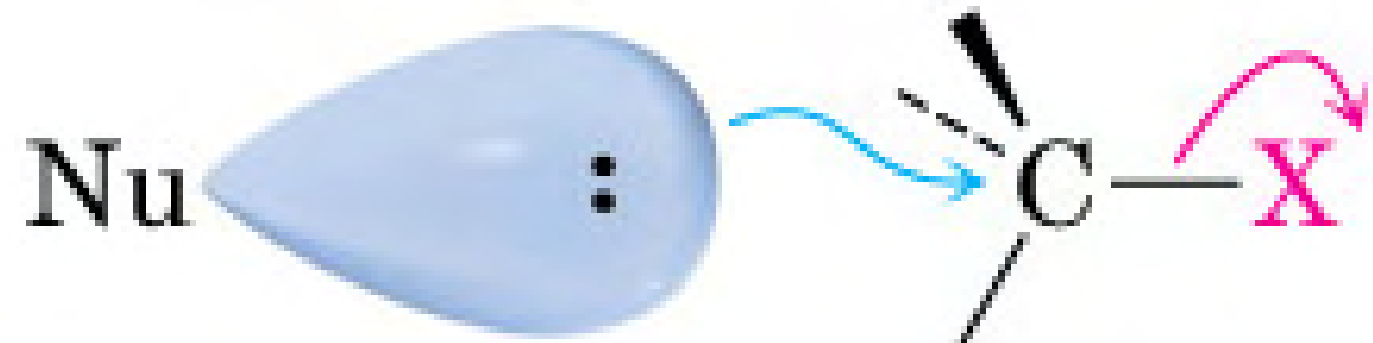
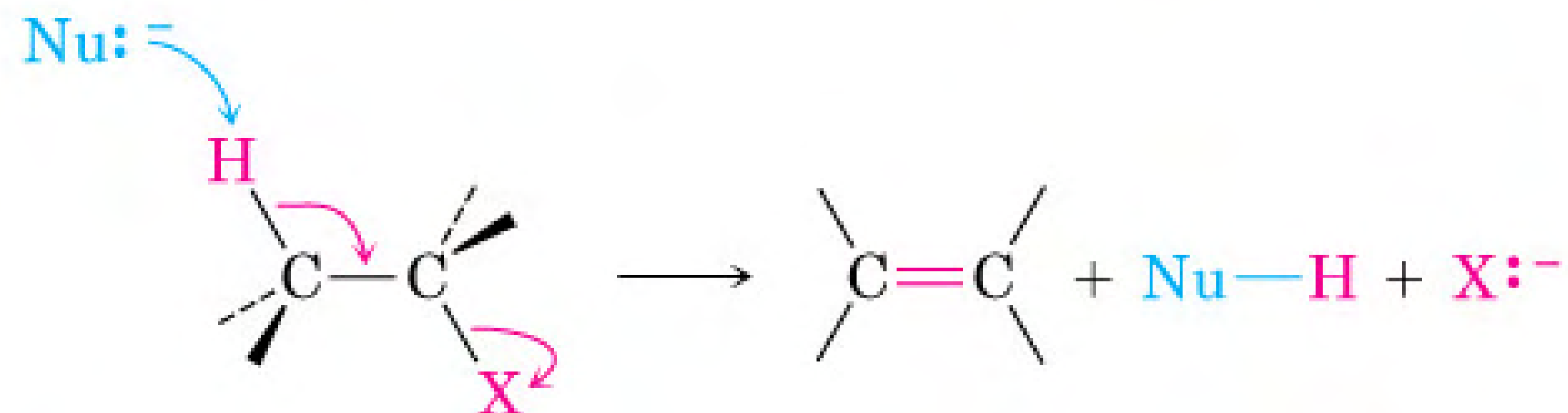


8b. Reazioni di Eliminazione (E1 e E2)

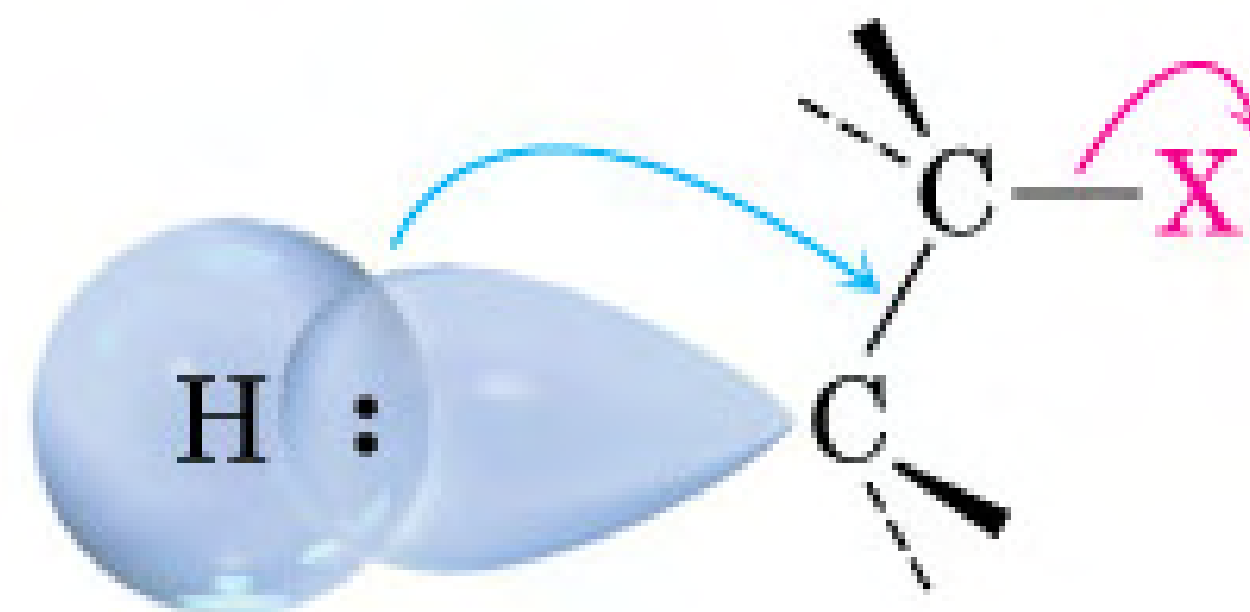
Sostituzione



Eliminazione

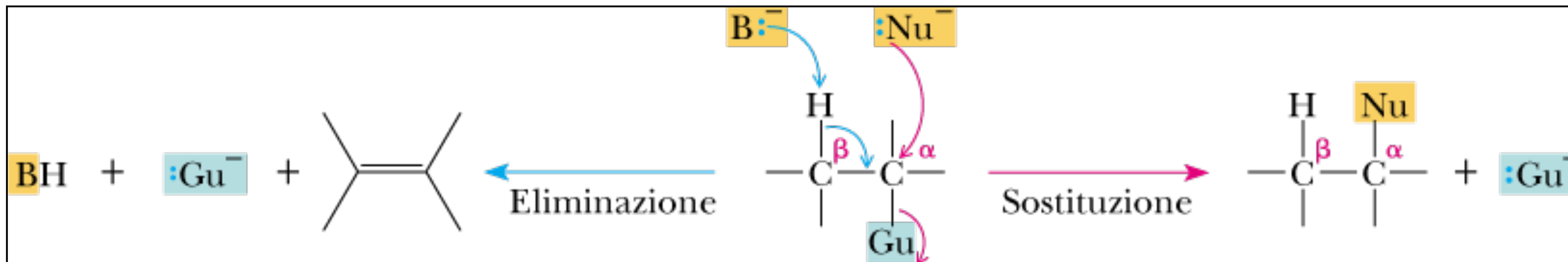
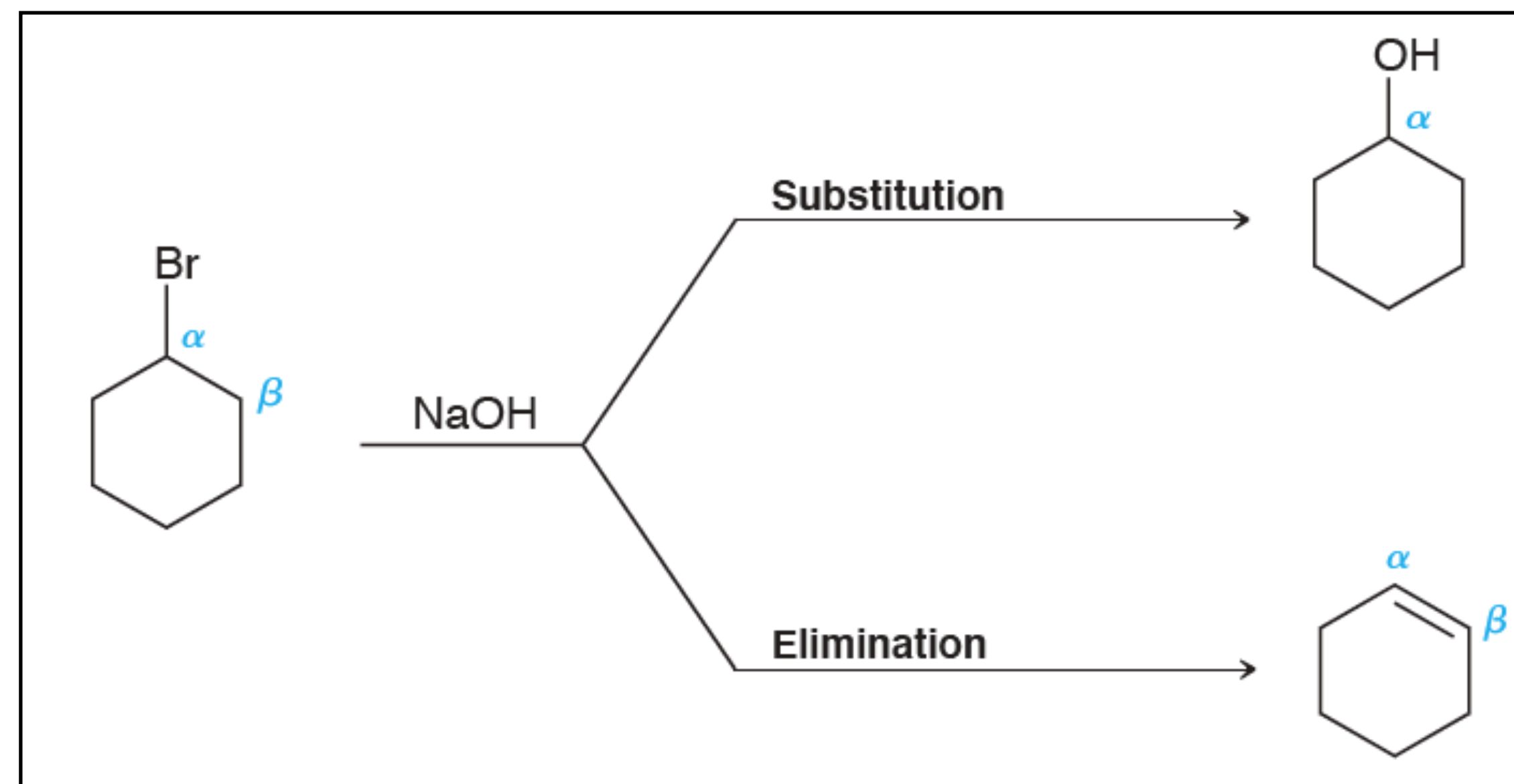
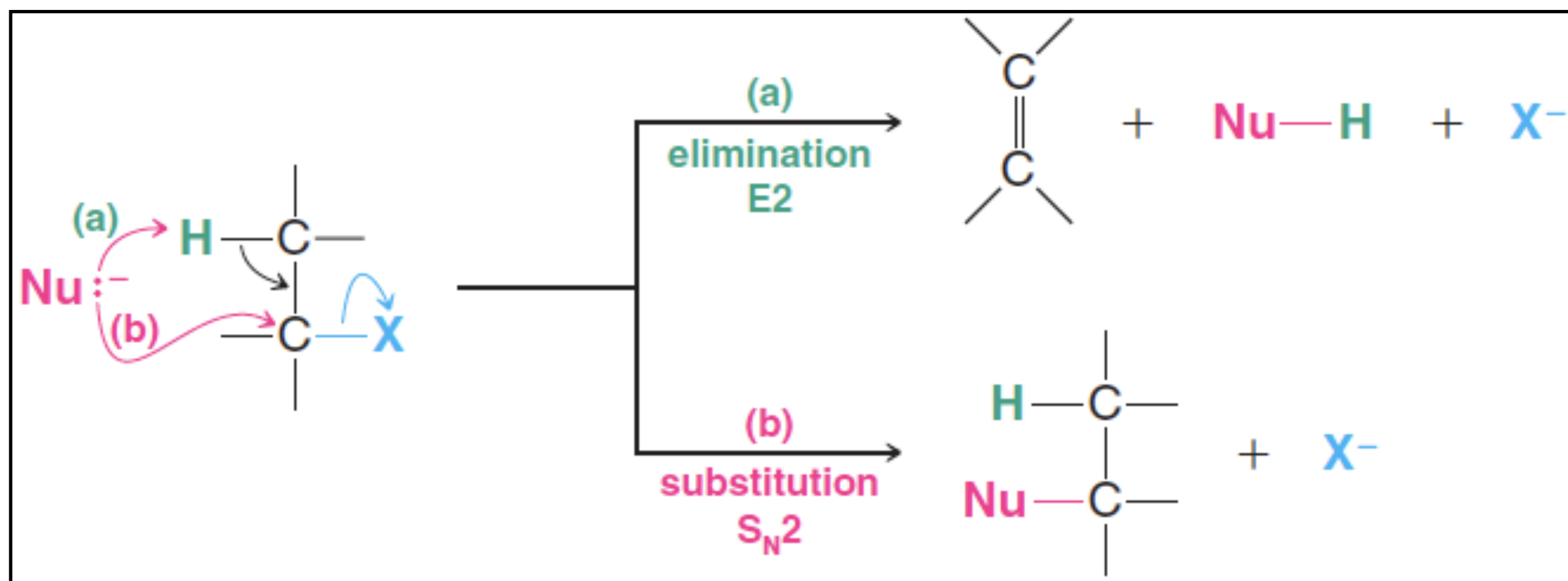


Reazione S_N2
(attacco dal retro)

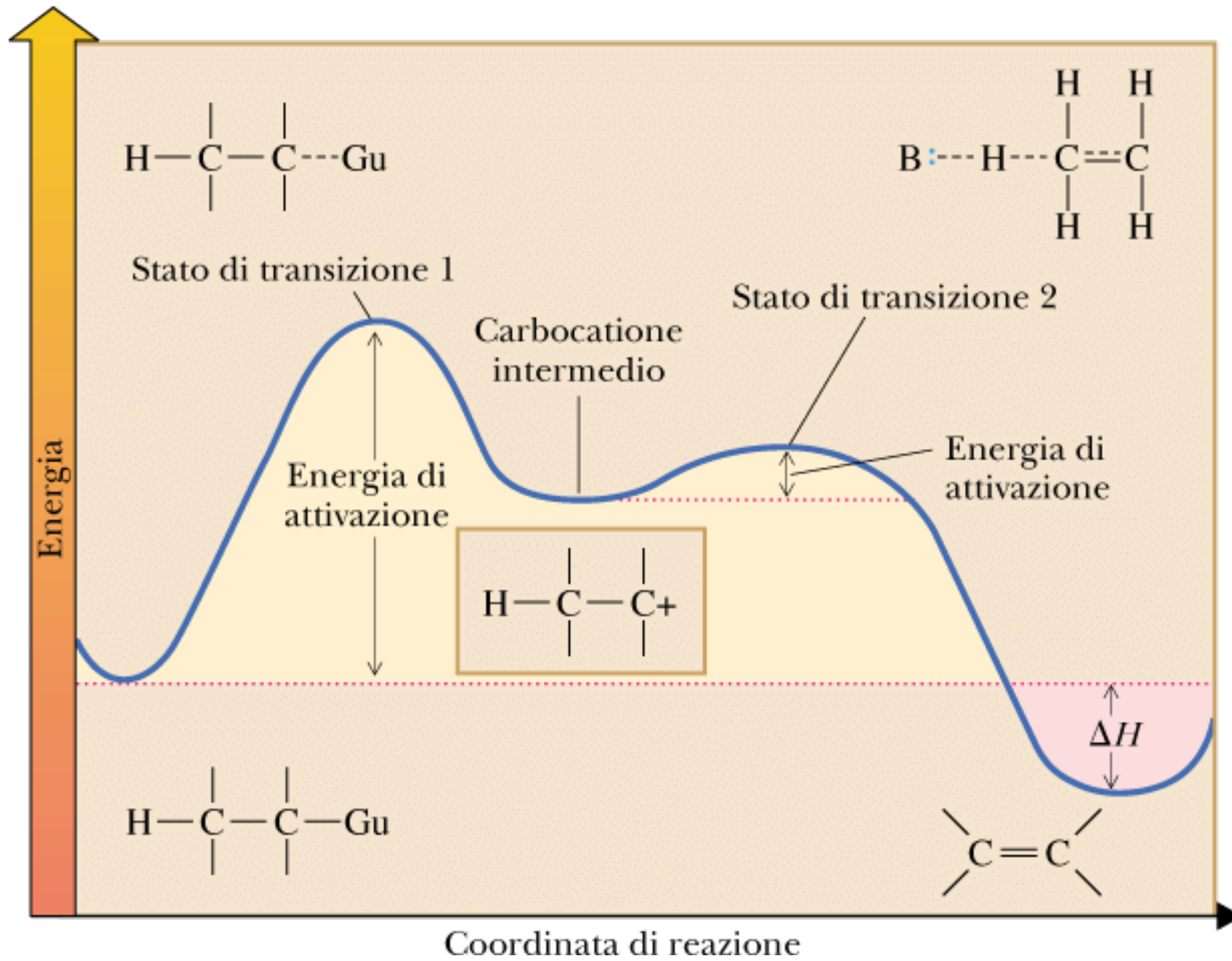


Reazione E2
(anti periplanare)

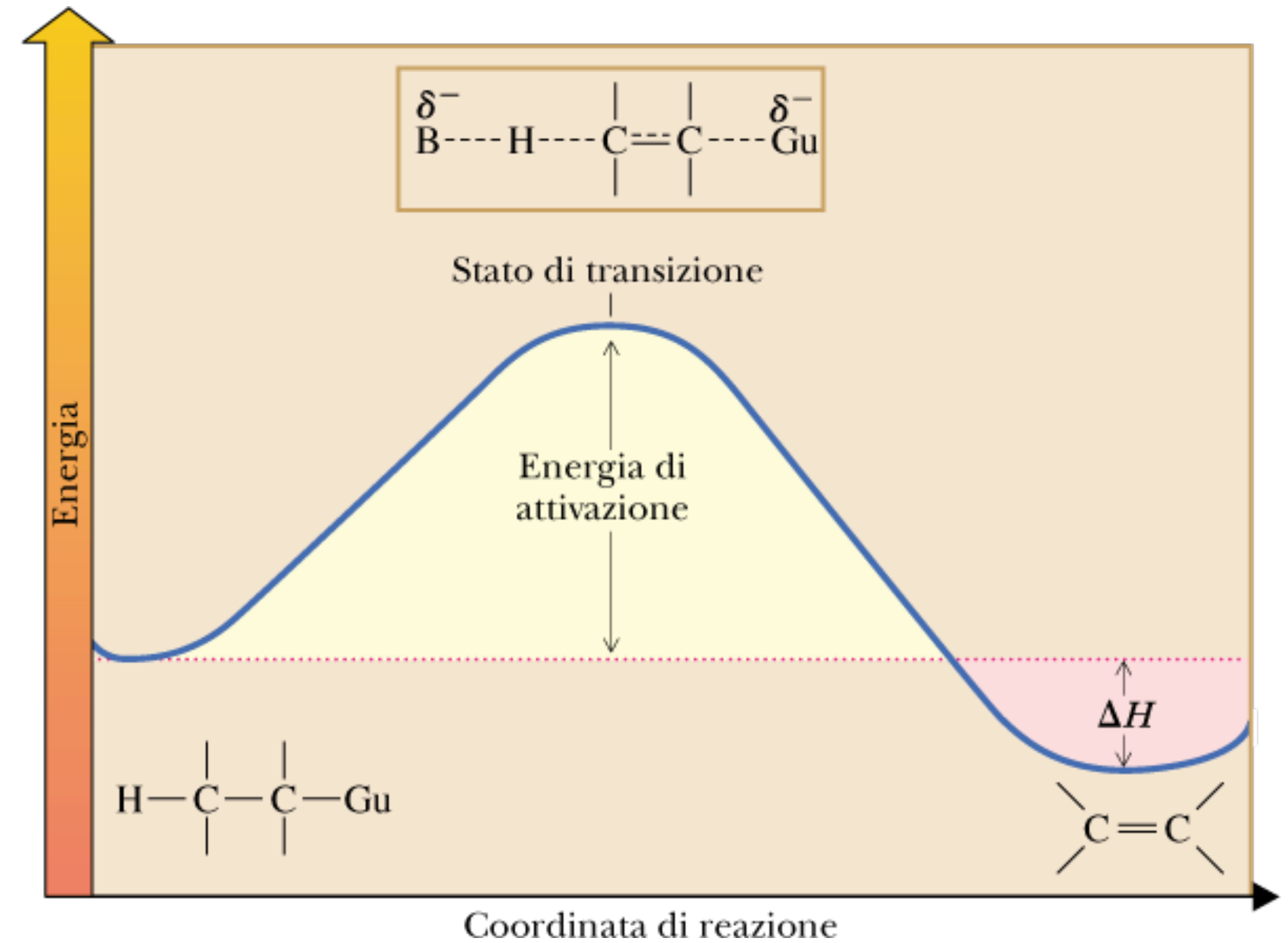
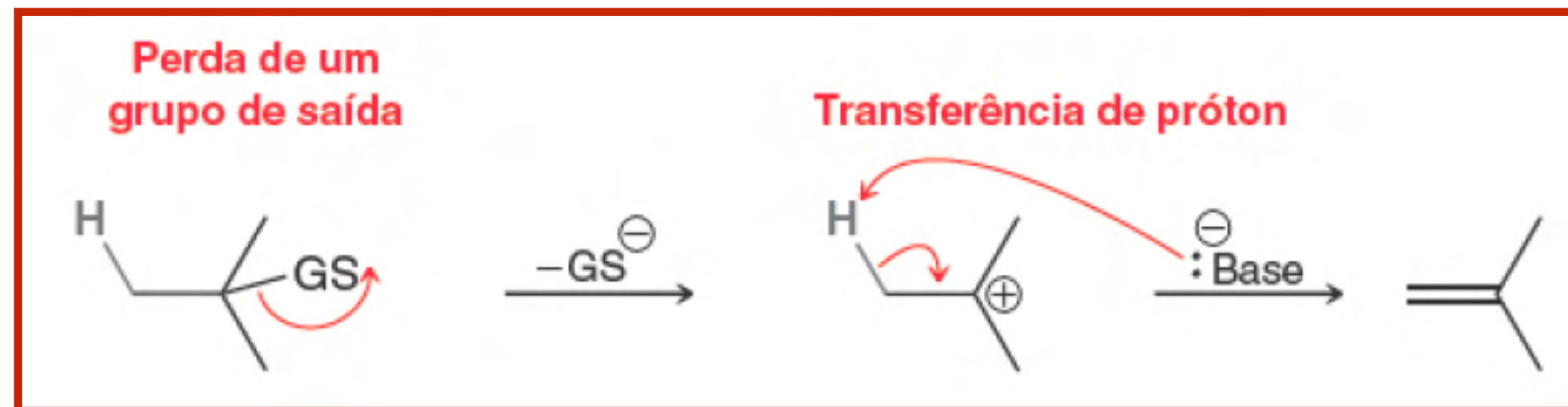
8b. Reazioni di Eliminazione (E1 e E2)



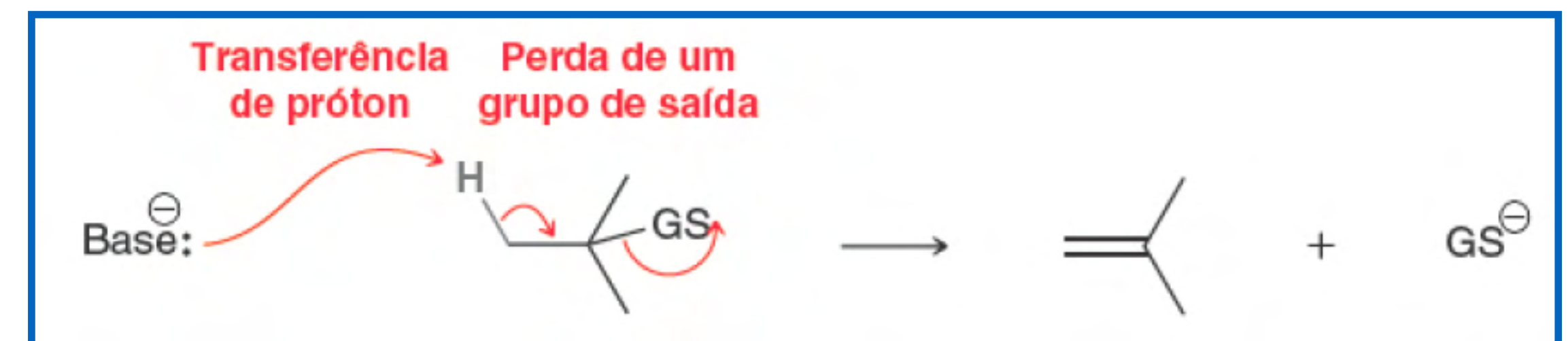
Meccanismi di β -eliminazione : E1 e E2



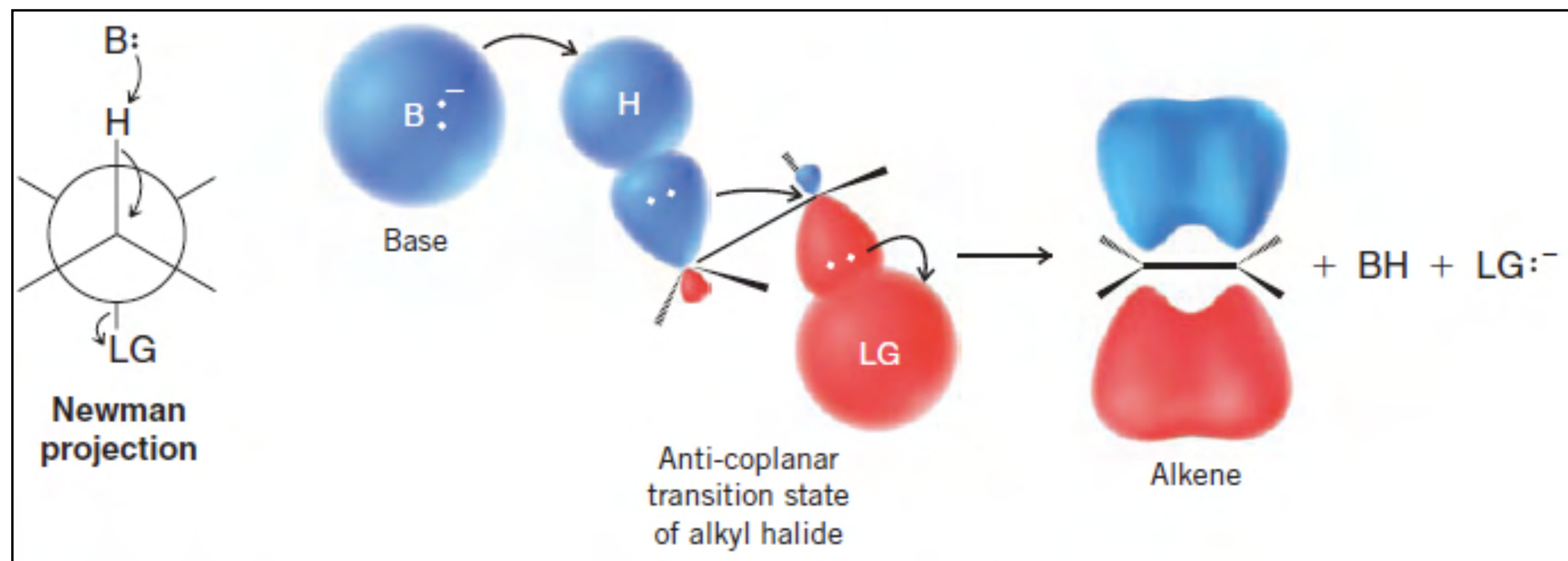
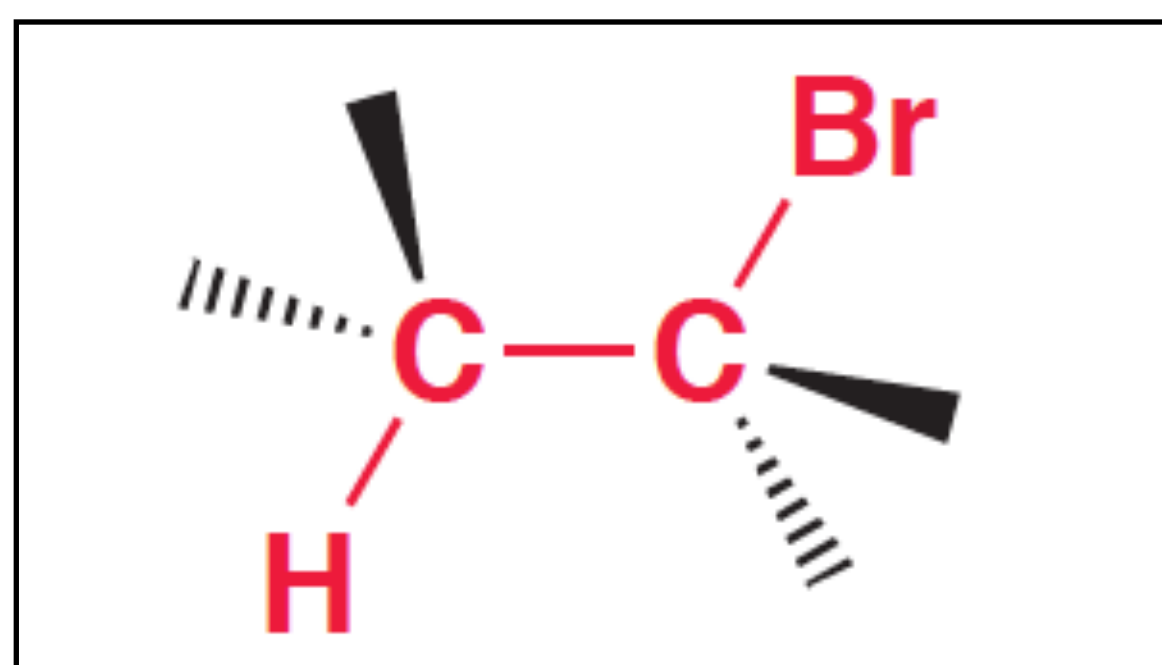
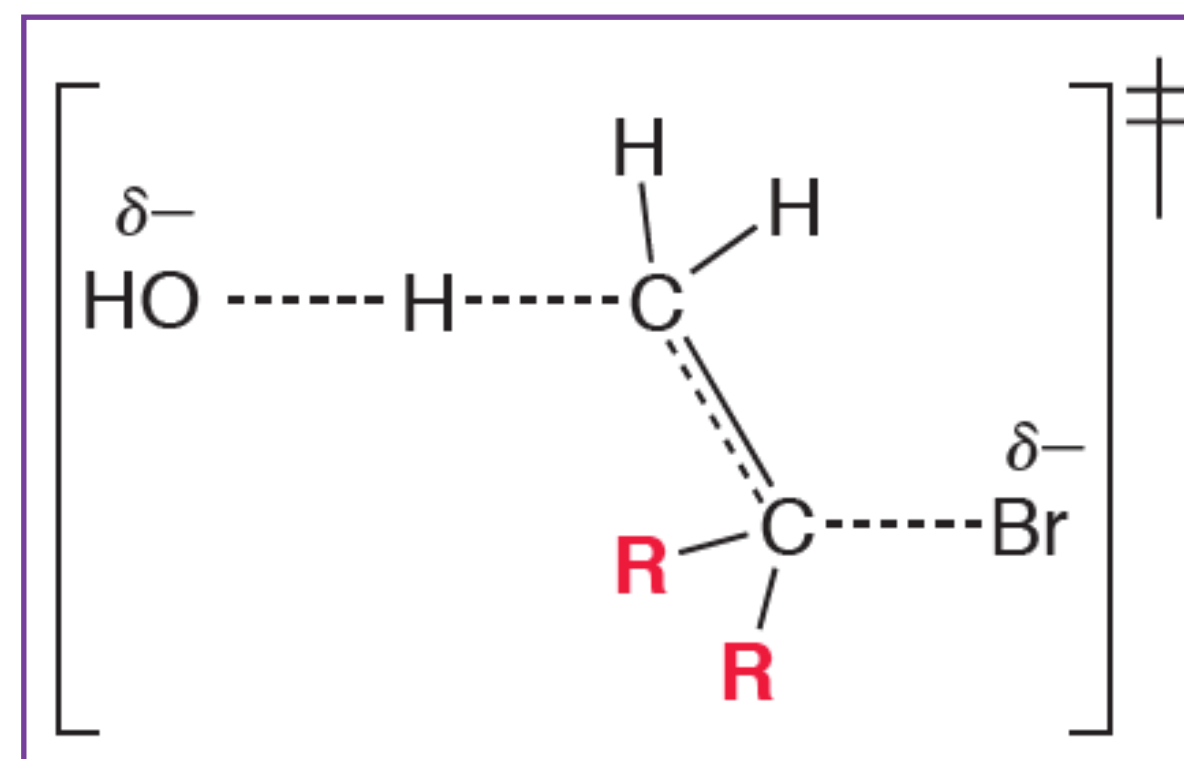
$$V = K [\text{Substrato}]$$



$$V = K [\text{Base}] [\text{Substrato}]$$



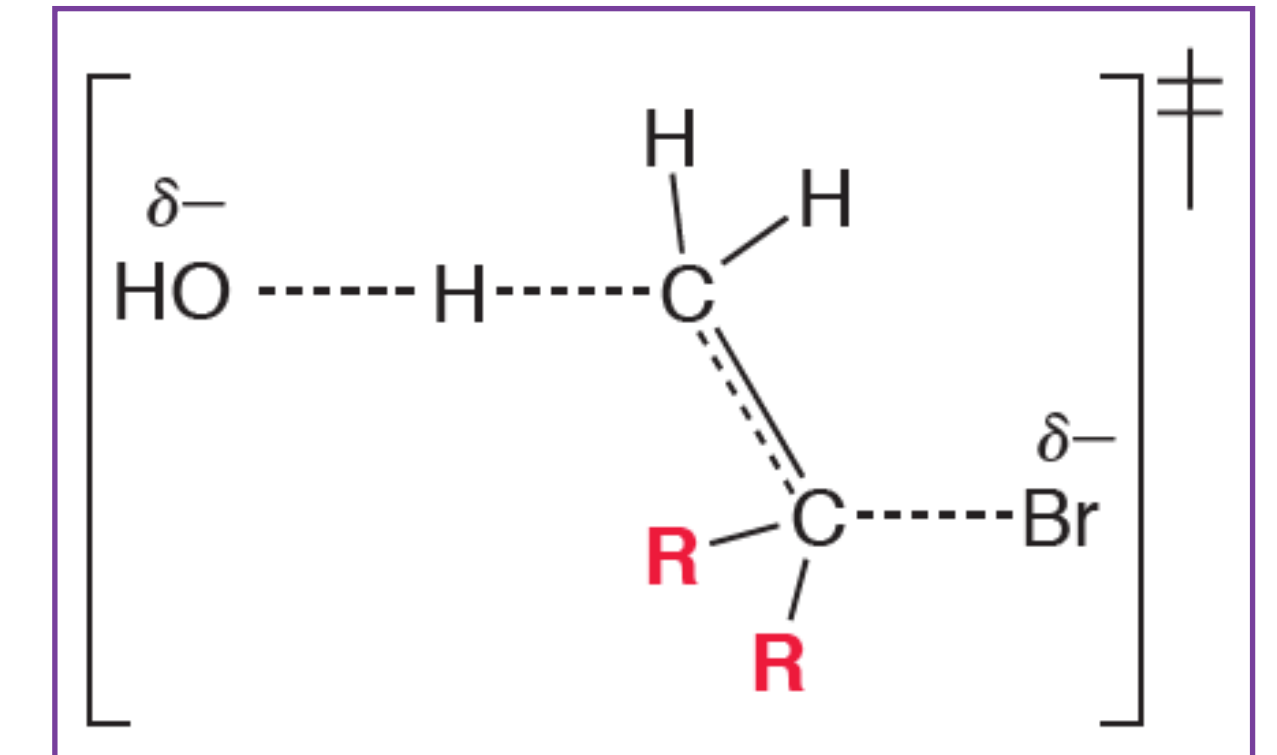
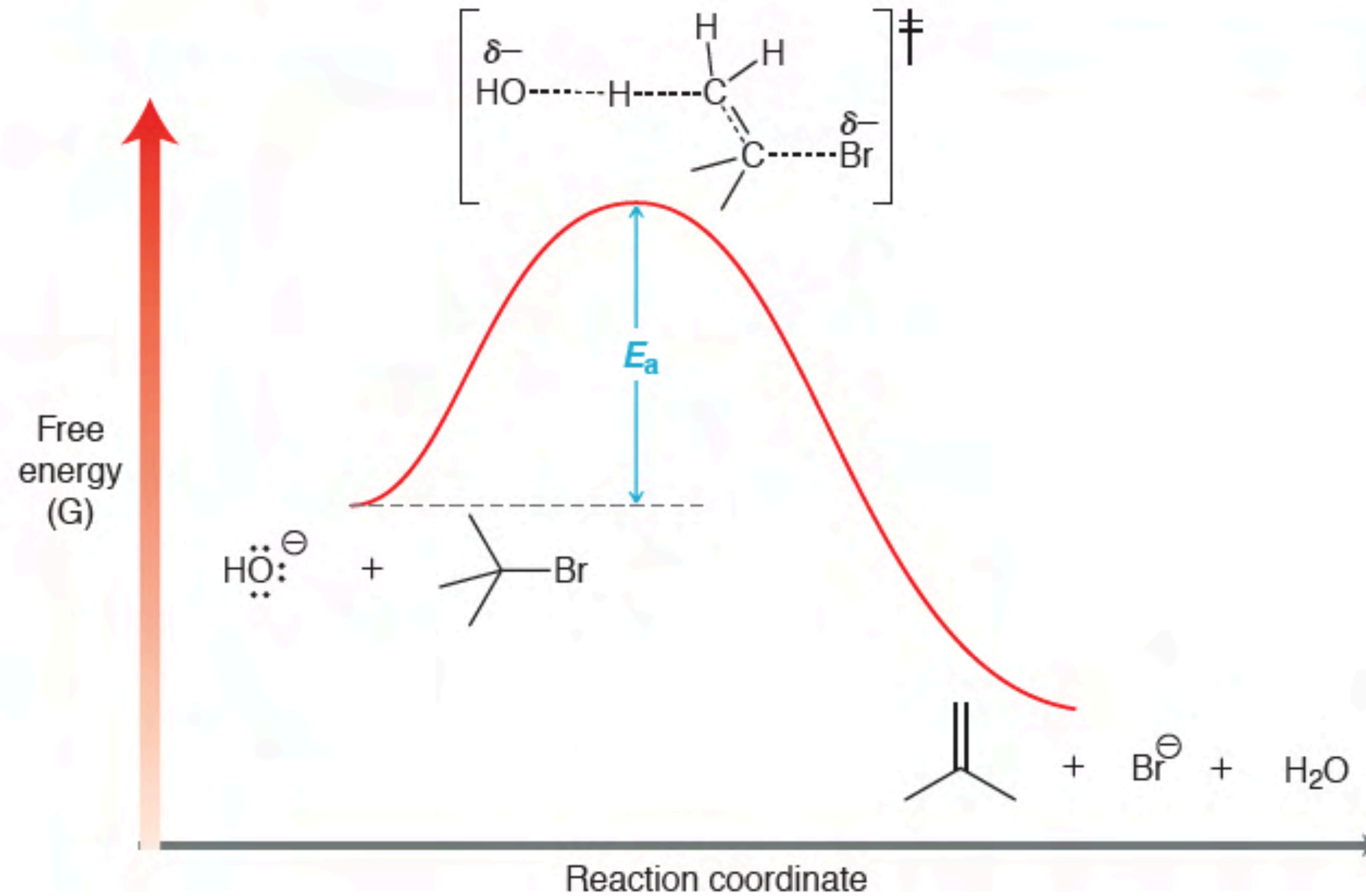
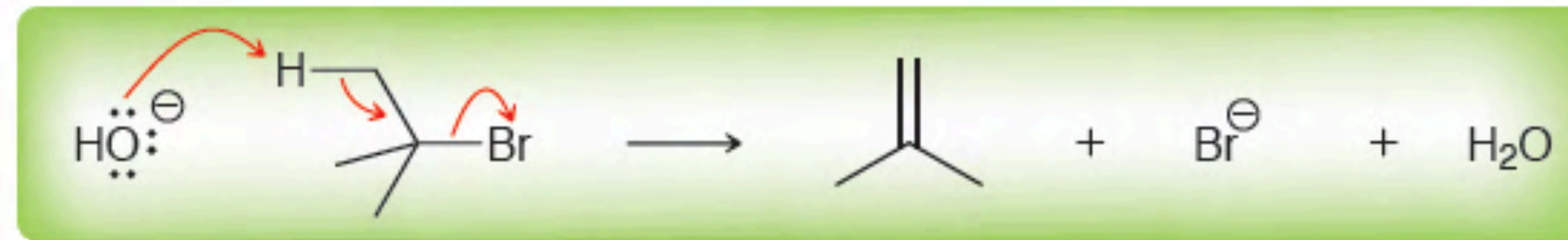
A. CINETICA
B. REGIOSELETTIVITÀ
C. STEREOSELETTIVITÀ



A. CINETICA di una reazione di β -eliminazione (E2) = deidroalogenazione

FIGURE 8.11

The energy diagram of an E2 reaction.

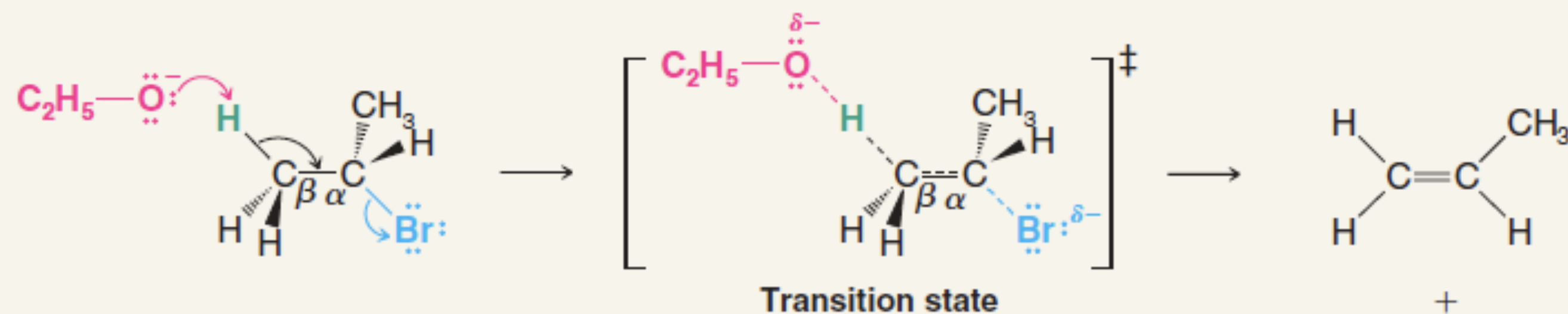


$$V=K[\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$$

A. Cinetica e meccanismo di una reazione E2



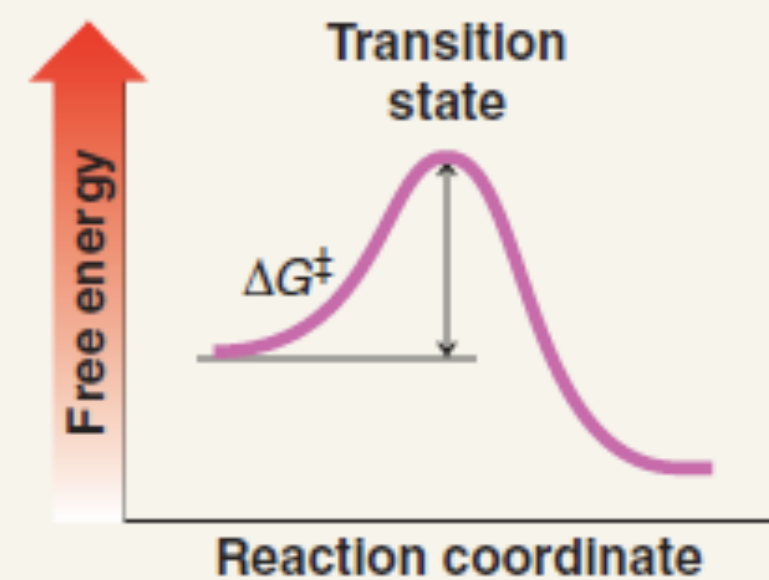
MECHANISM



The basic ethoxide ion begins to remove a proton from the β carbon using its electron pair to form a bond to it. At the same time, the electron pair of the β C—H bond begins to move in to become the π bond of a double bond, and the bromine begins to depart with the electrons that bonded it to the α carbon.

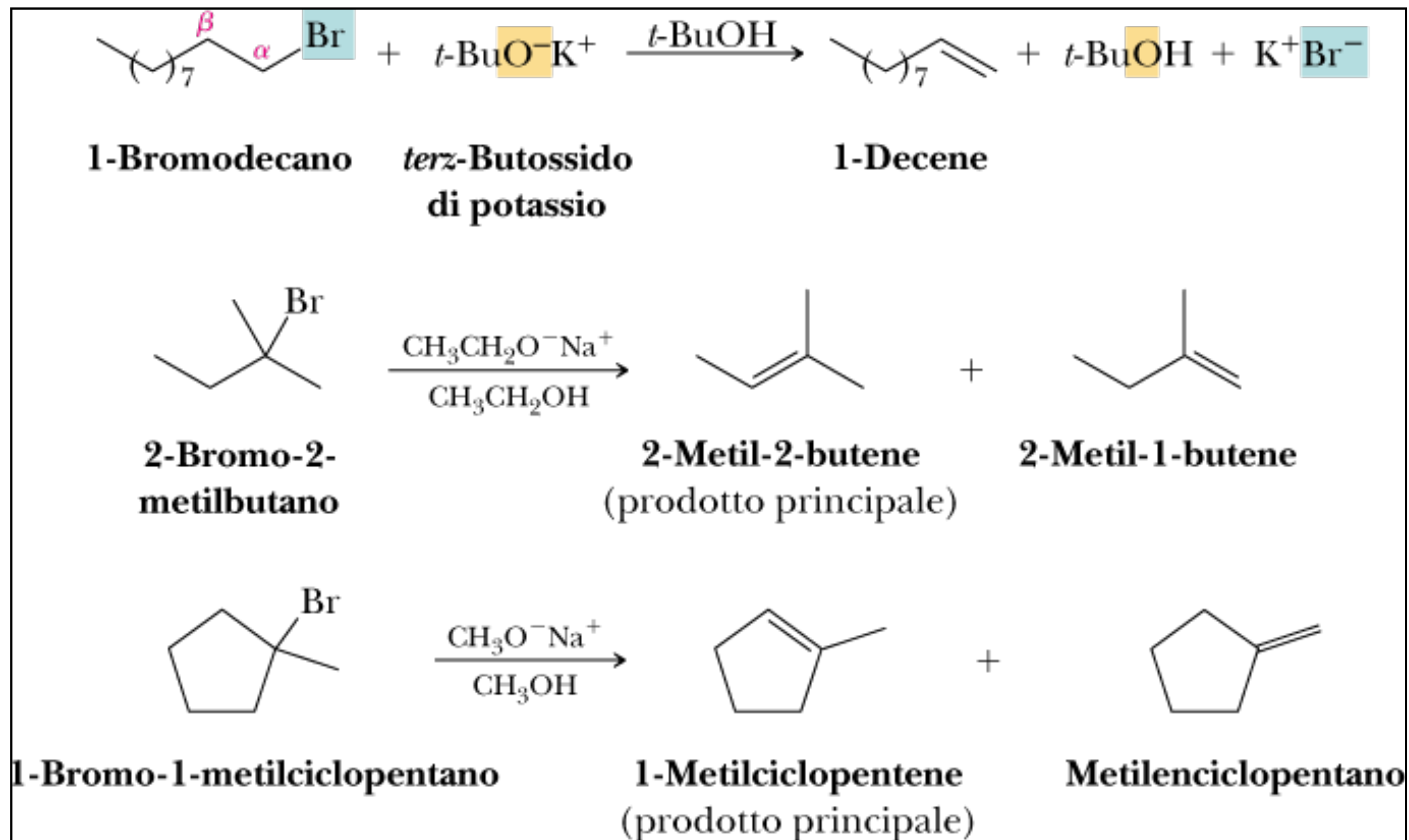
Partial bonds in the transition state extend from the oxygen atom that is removing the β hydrogen, through the carbon skeleton of the developing double bond, to the departing leaving group. The flow of electron density is from the base toward the leaving group as an electron pair fills the π bonding orbital of the alkene.

At completion of the reaction, the double bond is fully formed and the alkene has a trigonal planar geometry at each carbon atom. The other products are a molecule of ethanol and a bromide ion.



An E2 reaction has one transition state

B. REGIOSELETTIVITÀ: reazione di β -eliminazione = deidrogenazione

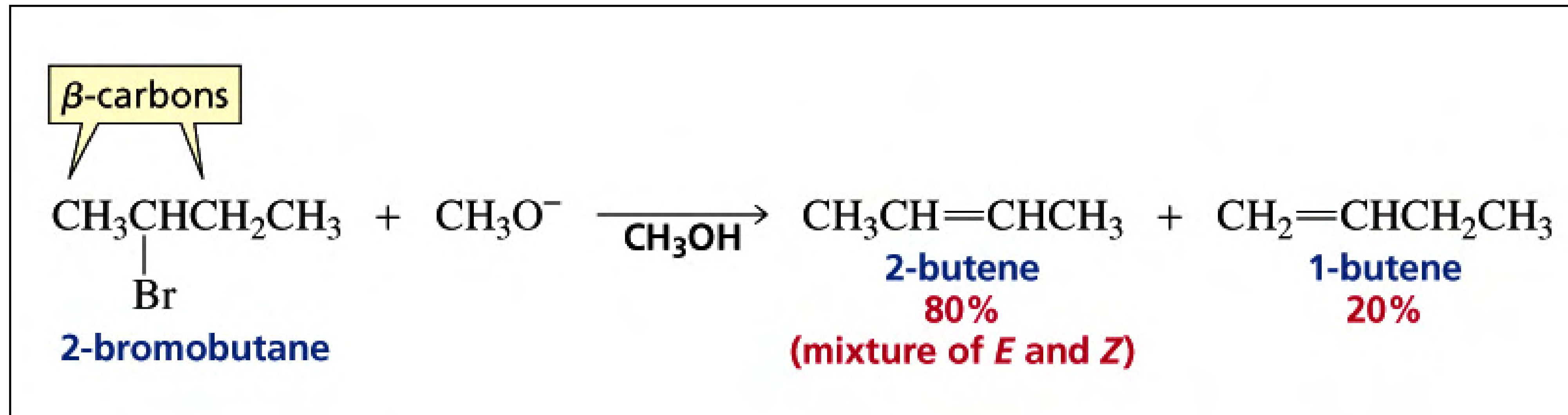
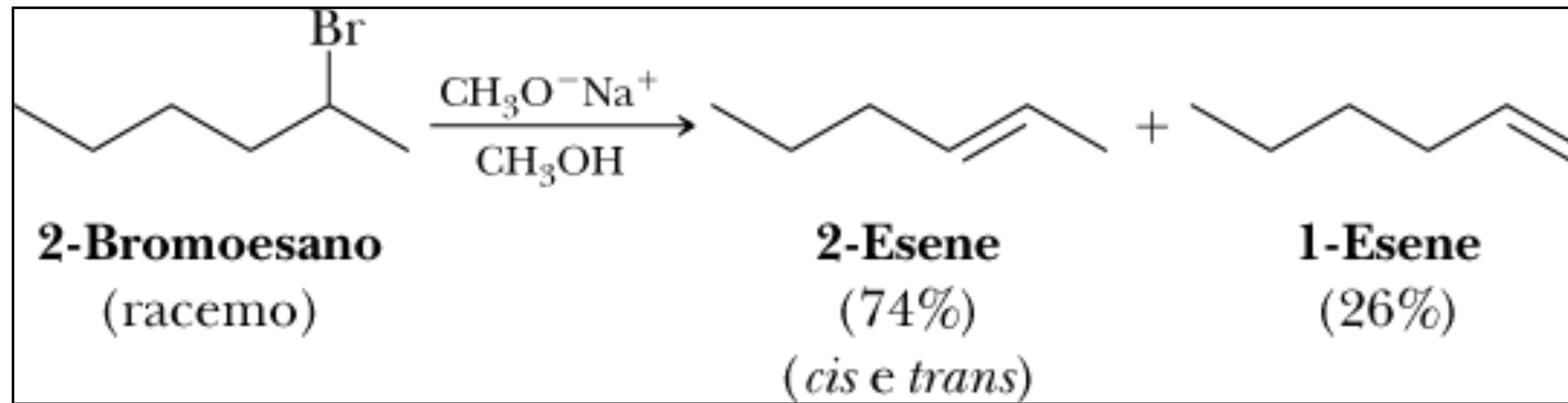


REGOLA DI ZAITSEV:

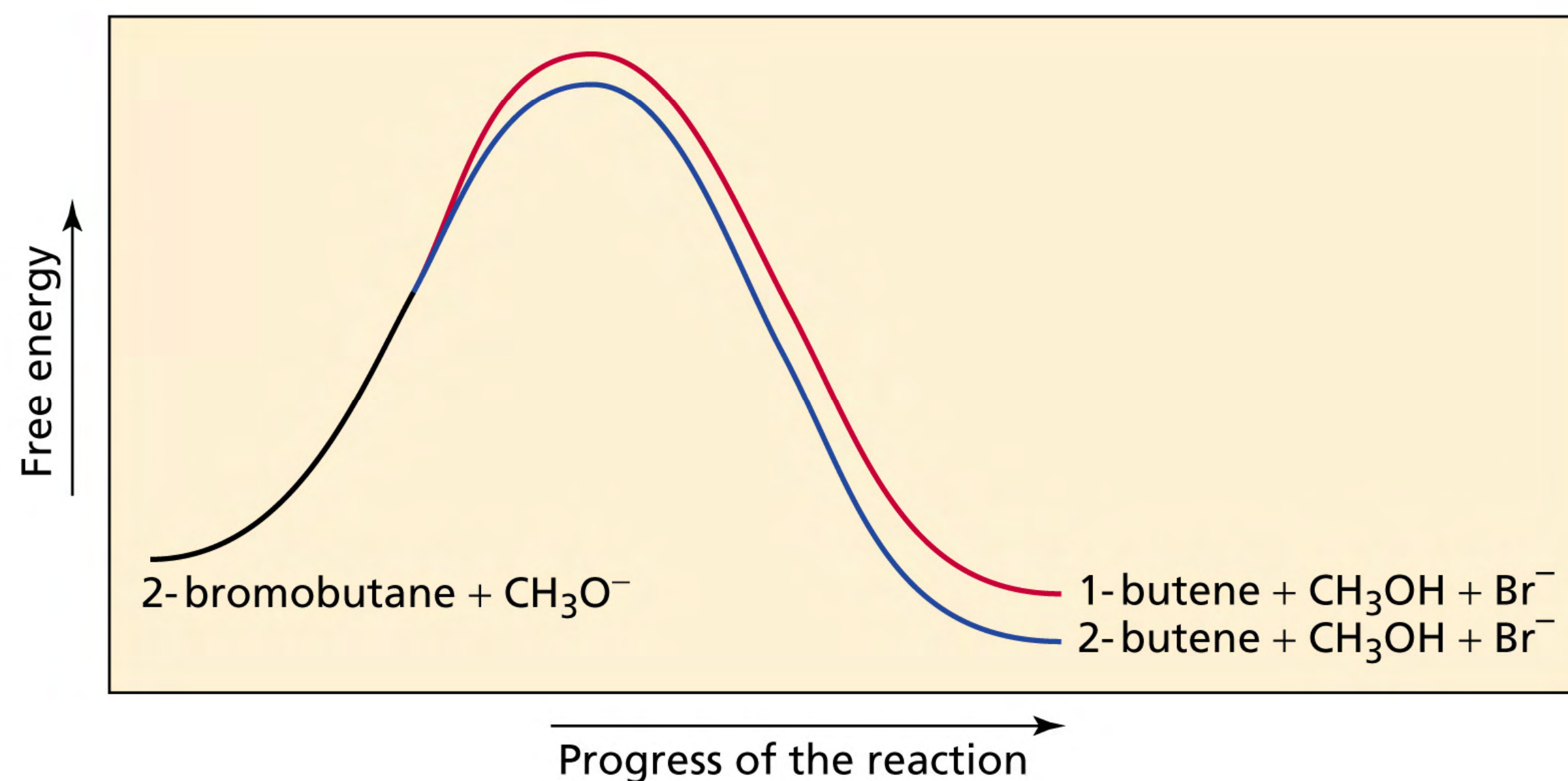
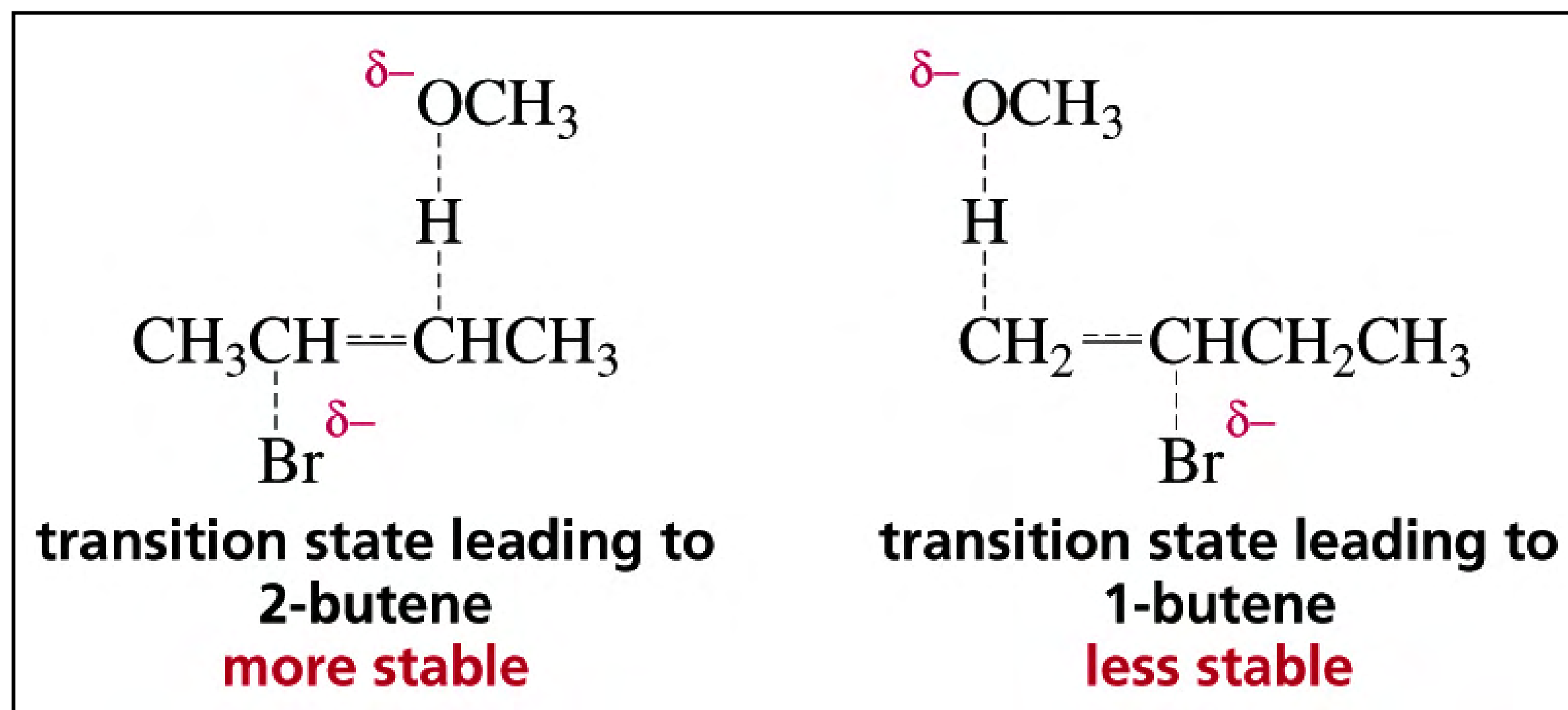
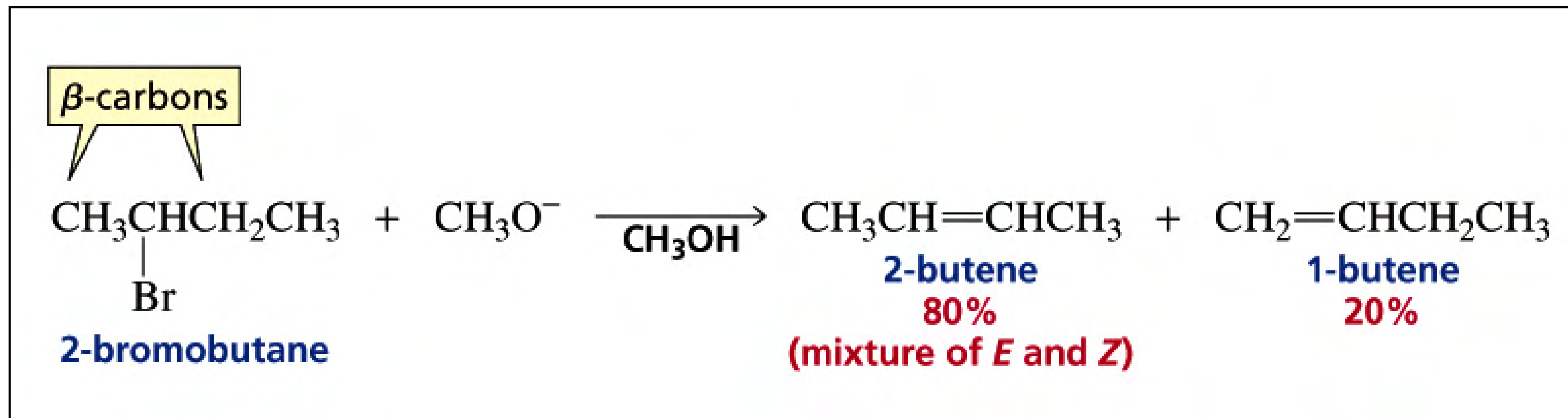
Afferma che il prodotto principale di una reazione di β -eliminazione è l'alchene più stabile, cioè l'alchene che ha il maggior numero di sostituenti sul doppio legame carbonio-carbonio.

B. Regioselettività nelle reazioni E2

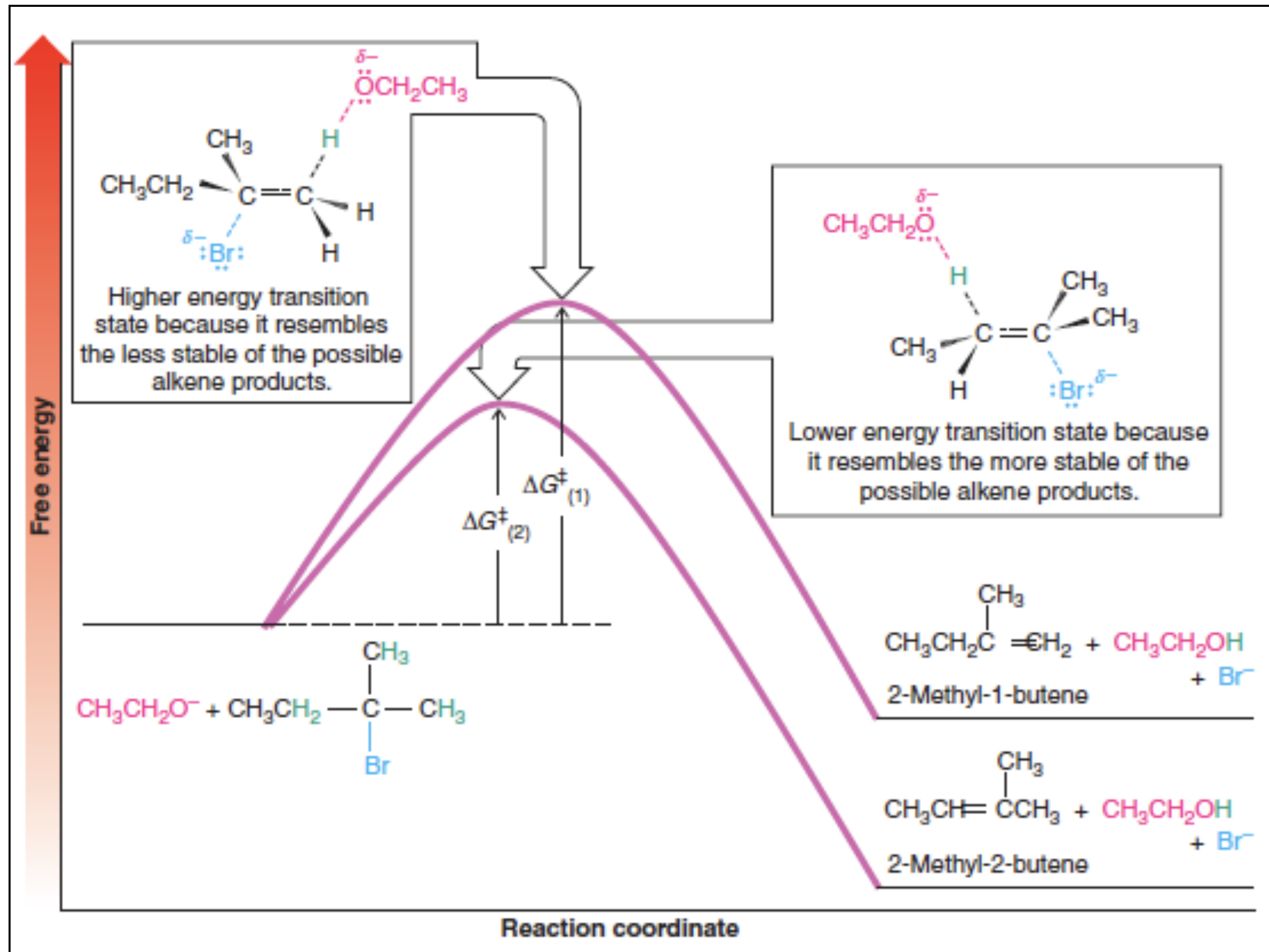
Per le reazioni E2 che utilizzano basi forti e nelle quali il gruppo uscente è uno ione alogenuro, il prodotto principale è quello previsto dalla regola di Zaitsev, a meno che non entrino in gioco particolari relazioni steriche



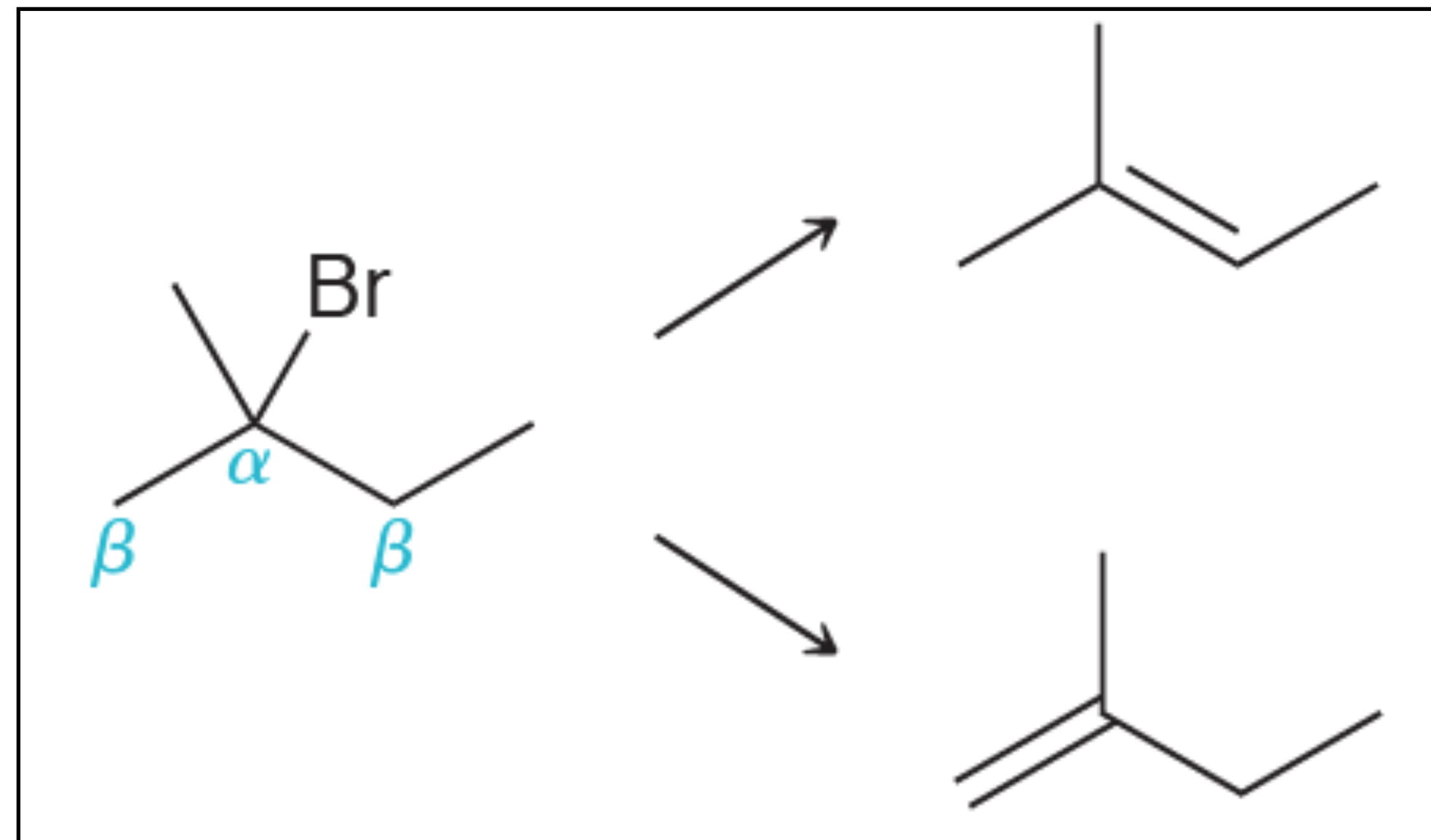
B. Regioselectività nelle reazioni E2 controllata dallo stato di transizione



B. Regioselectività nelle reazioni E2 controllata dallo stato di transizione

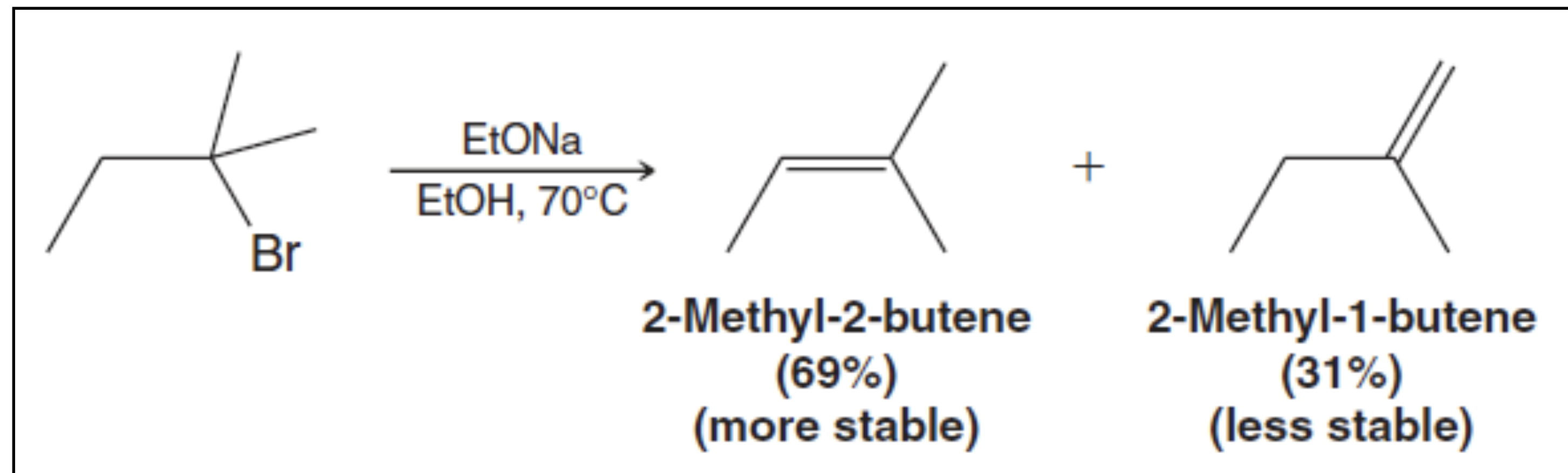


B. Regioselettività nelle reazioni E2



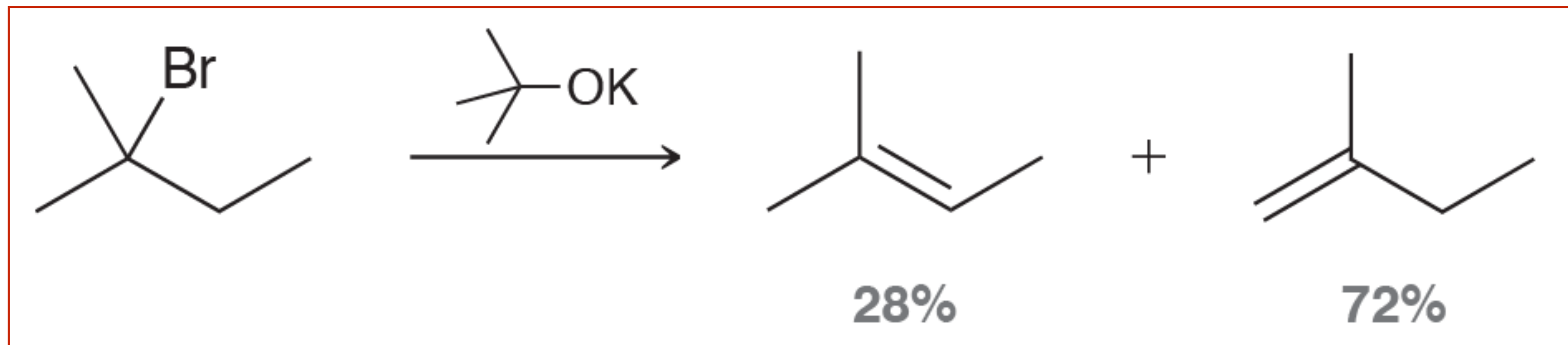
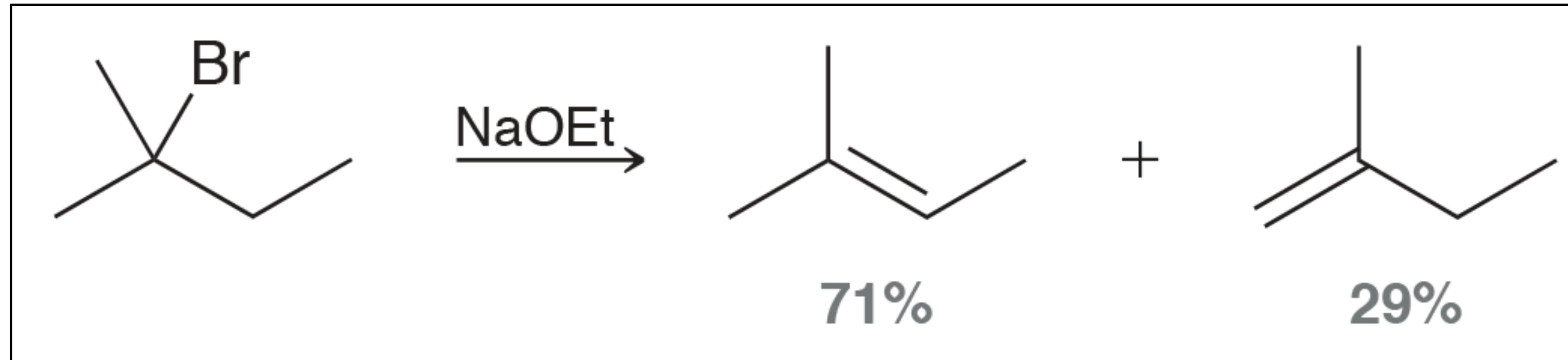
ALCHENE TRISOSTITUITO

ALCHENE DISOSTITUITO

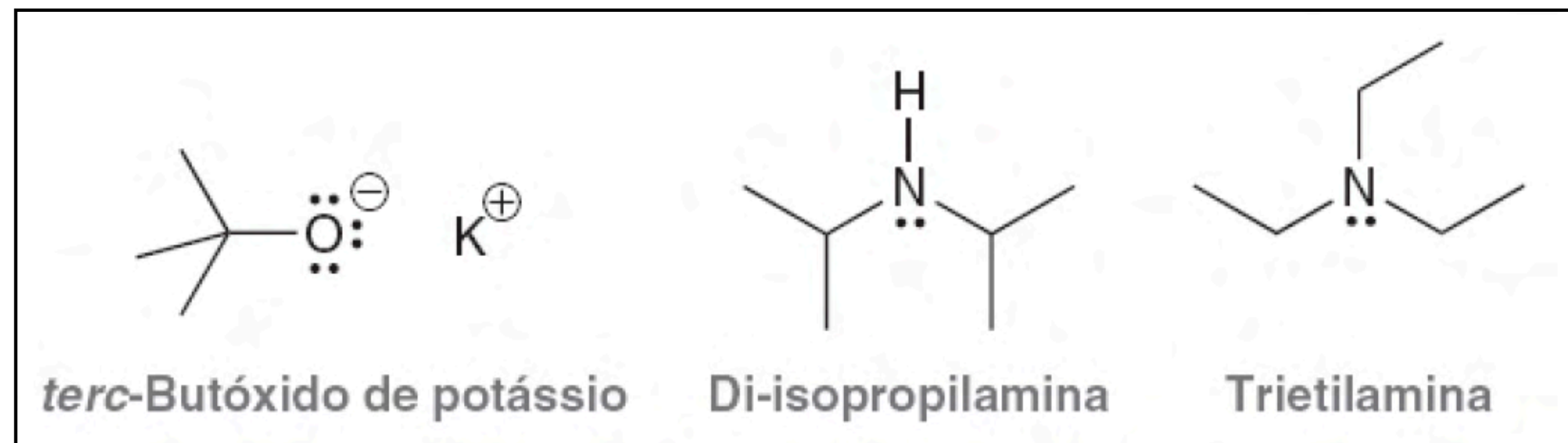


B. Regioselettività nelle reazioni E2

Per le reazioni E2 che utilizzano basi forti e nelle quali il gruppo uscente è uno ione alogenuro, il prodotto principale è quello previsto dalla regola di Zaitsev, a meno che non entrino in gioco particolari relazioni steriche della base

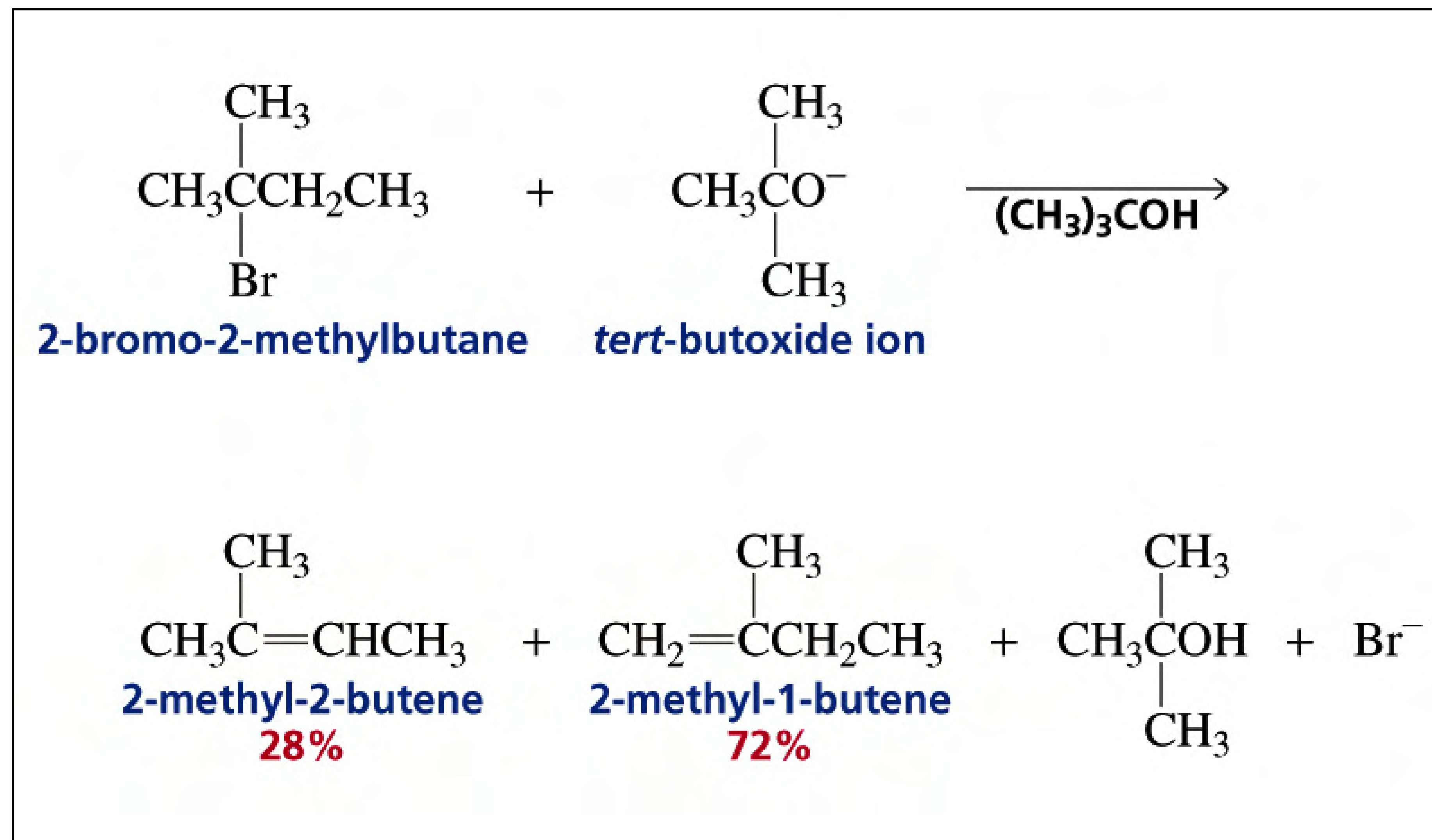


B. Regioselettività nelle Reazioni E2 con Basi ingombranti

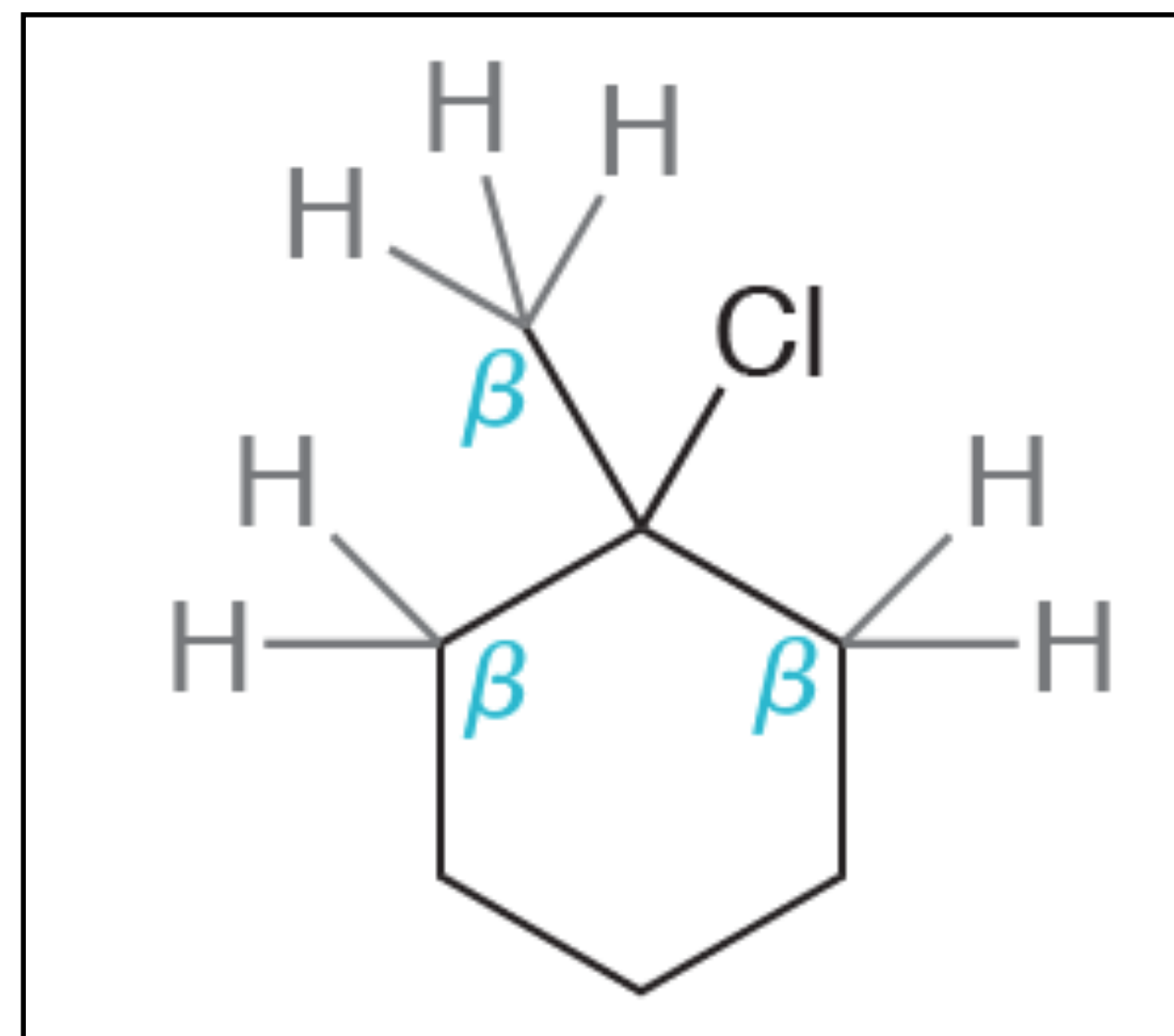
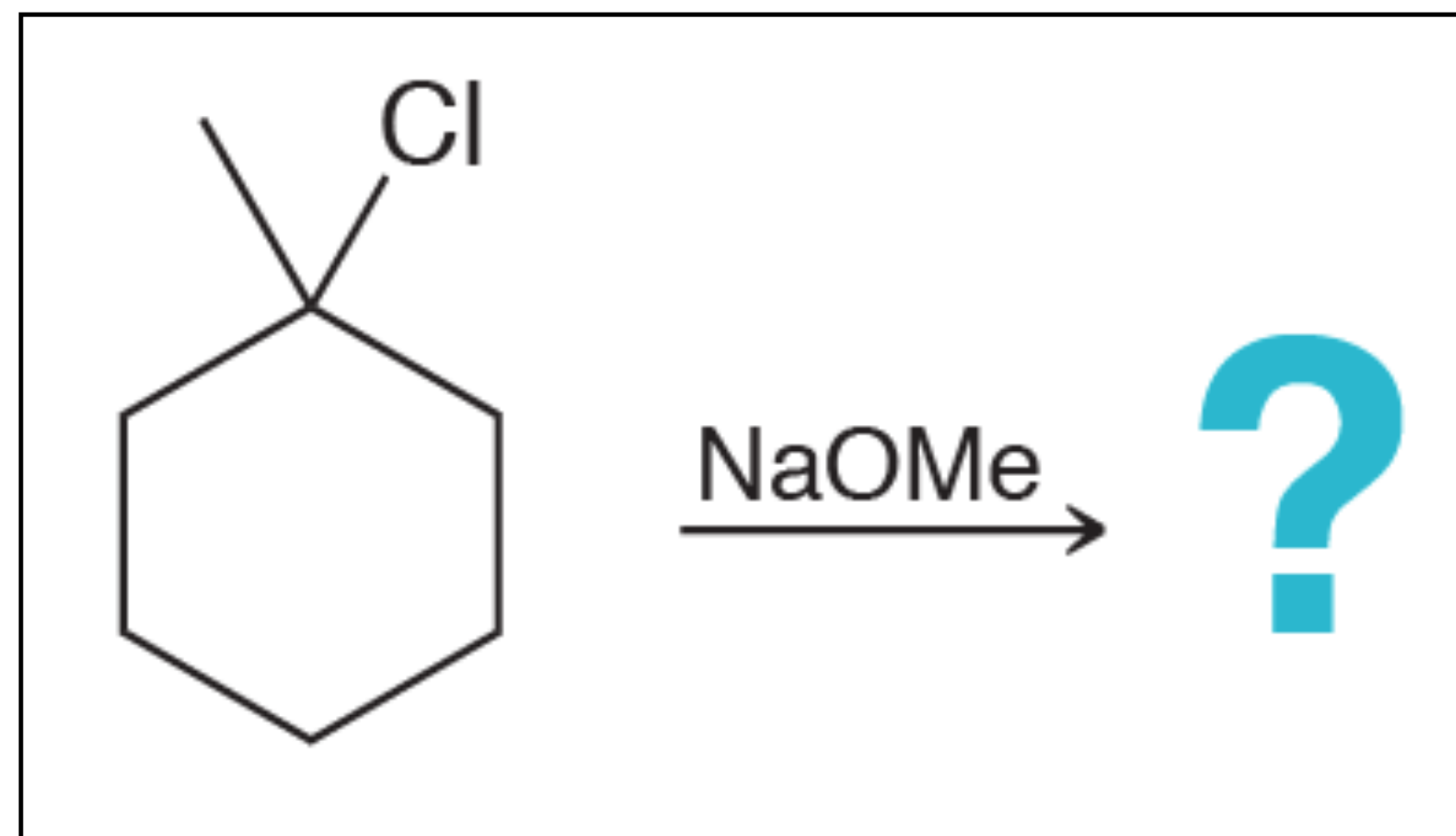


	ZAITSEV	HOFMANN
 EtO [⊖]	71%	29%
	28%	72%
	8%	92%

B. Regioselettività nelle Reazioni E2 con Basi ingombranti

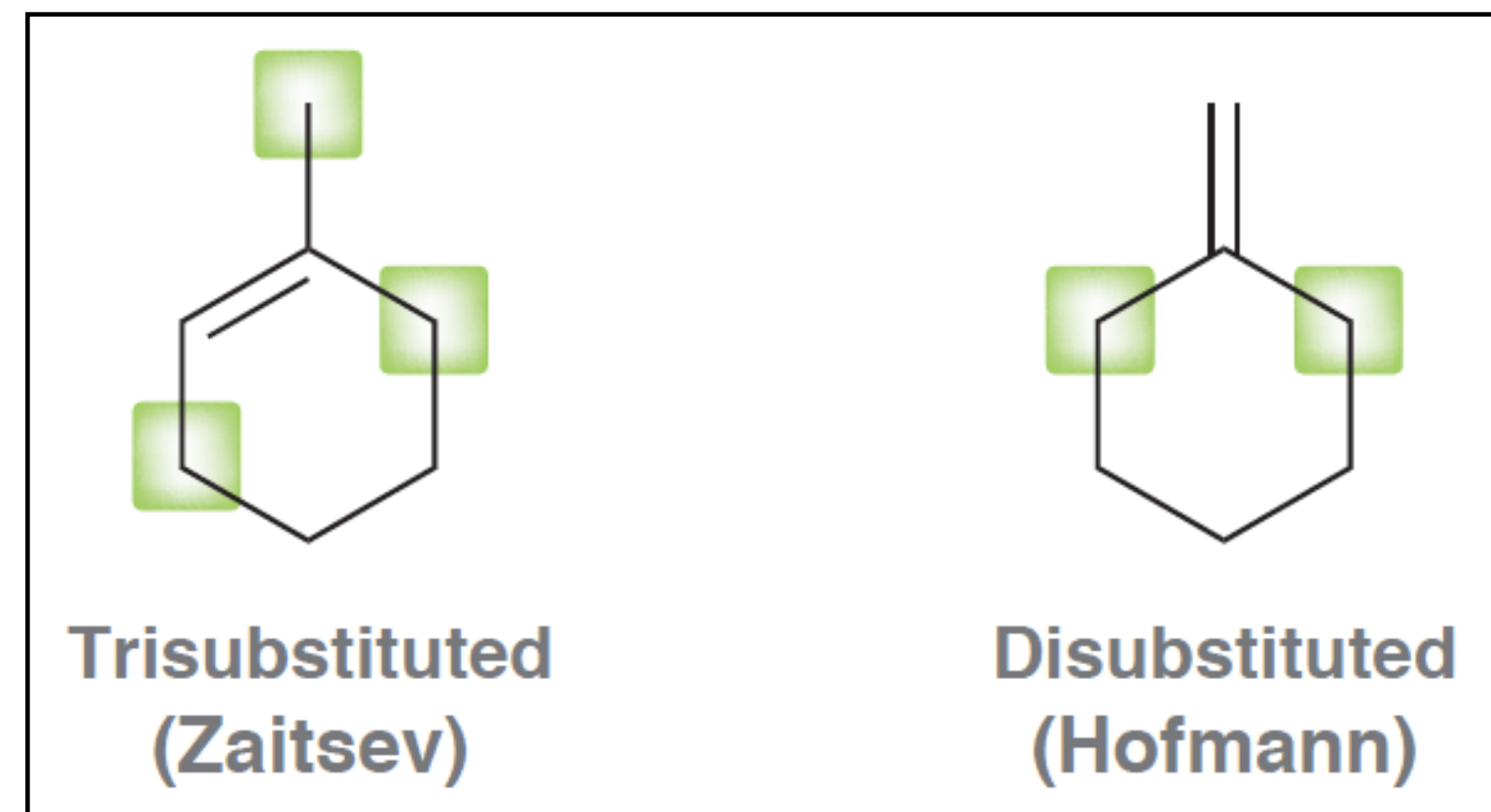
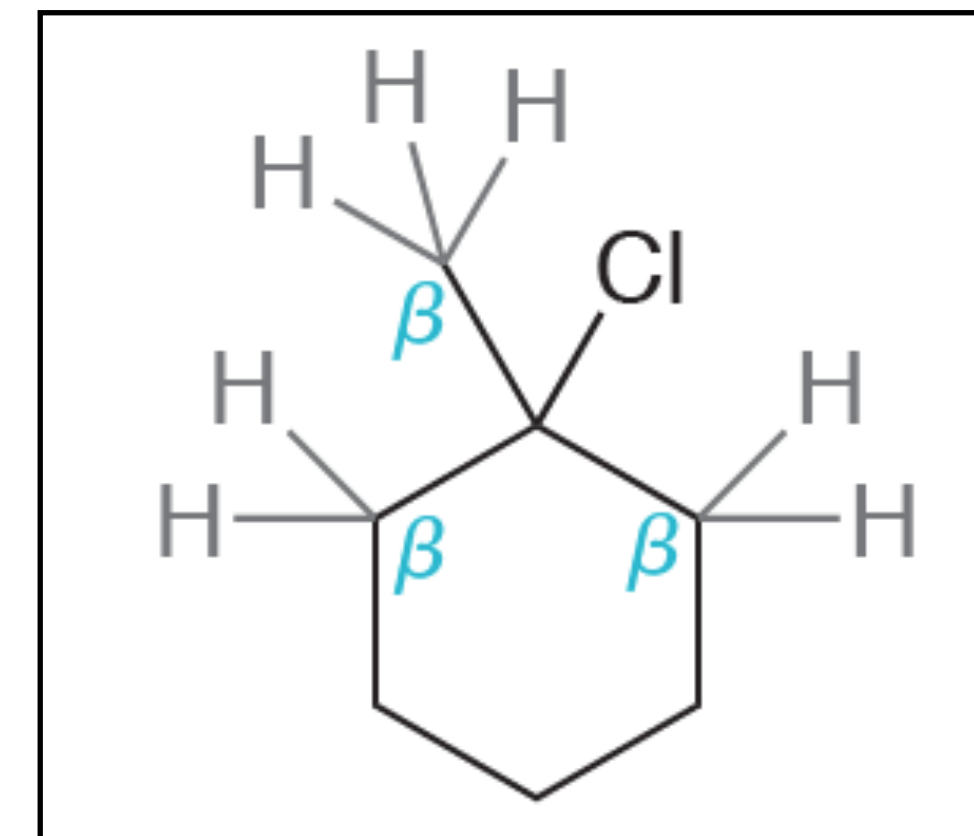
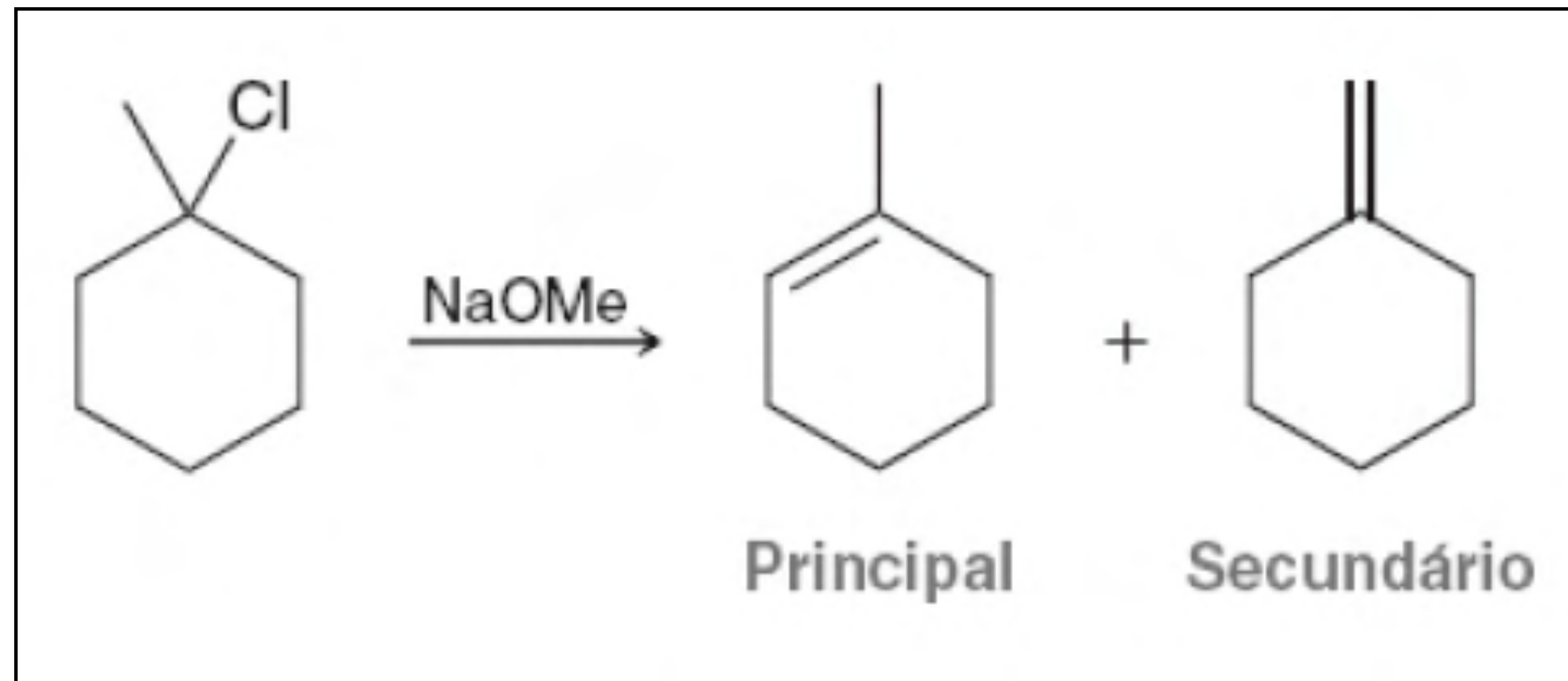


B. STRATEGIA: Regioselettività nelle Reazioni E2 con Basi NON ingombranti

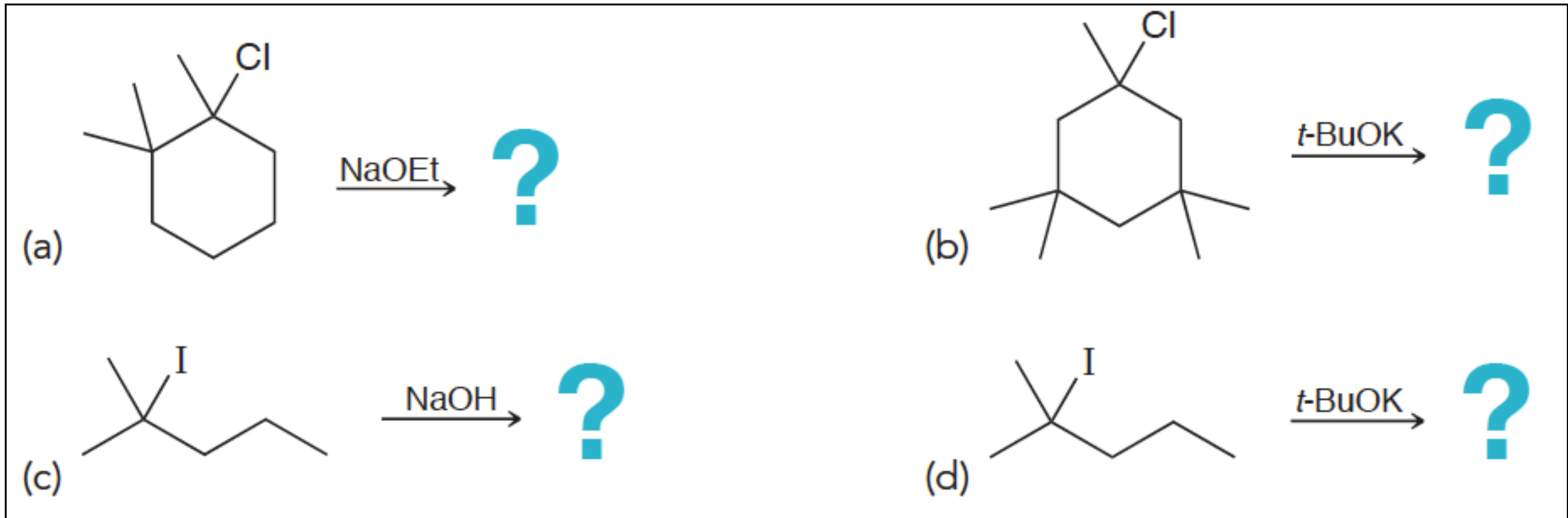


B. STRATEGIA: Regioselettività nelle Reazioni E2 con Basi NON ingombranti

Per le reazioni E2 che utilizzano basi forti e nelle quali il gruppo uscente è uno ione alogenuro, il prodotto principale è quello previsto dalla regola di Zaitsev, a meno che non entrino in gioco particolari relazioni steriche

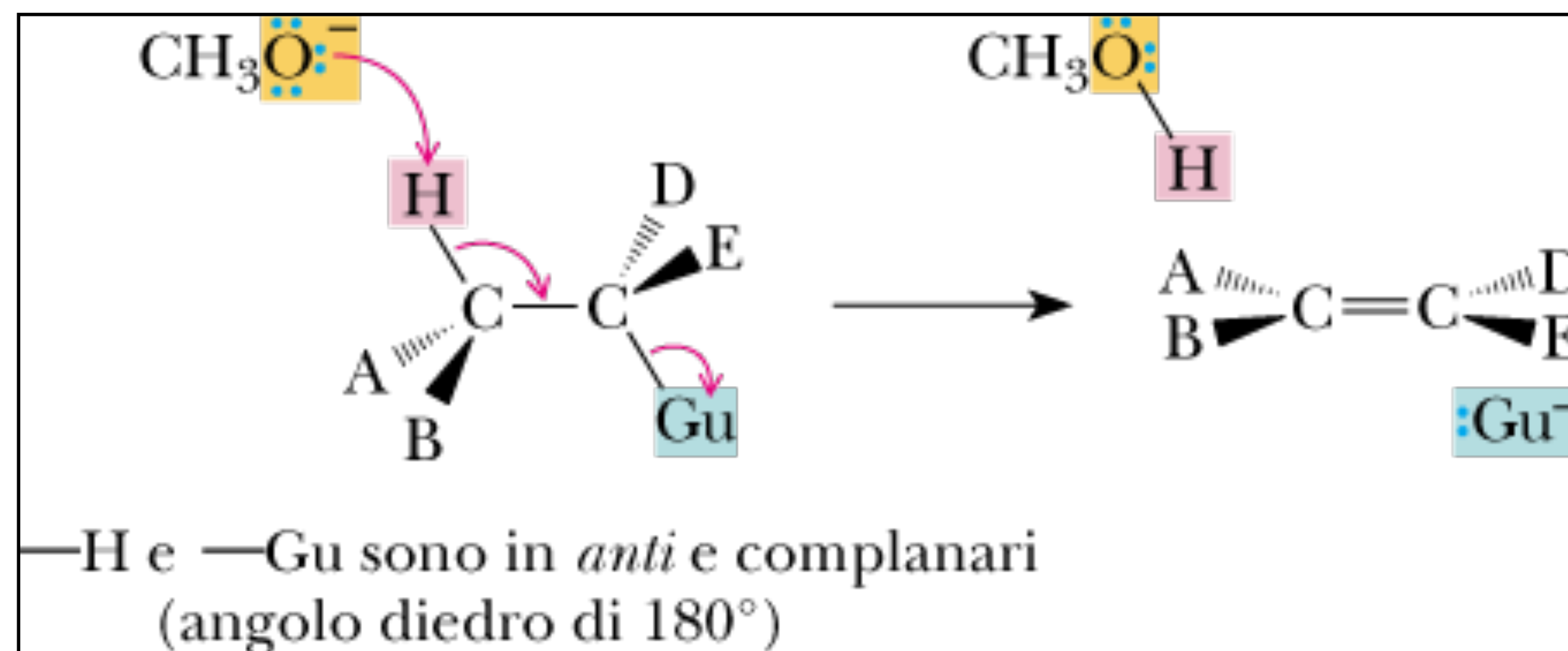
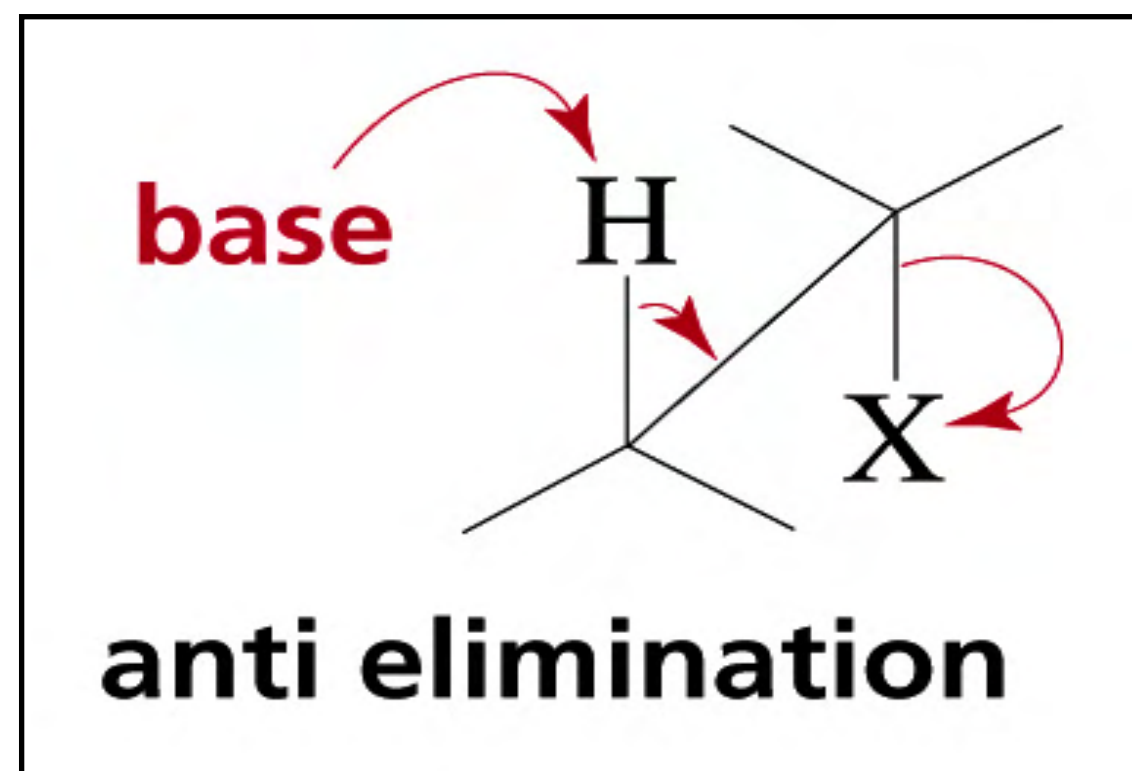


ESERCIZI di Regioselettività in reazioni E2

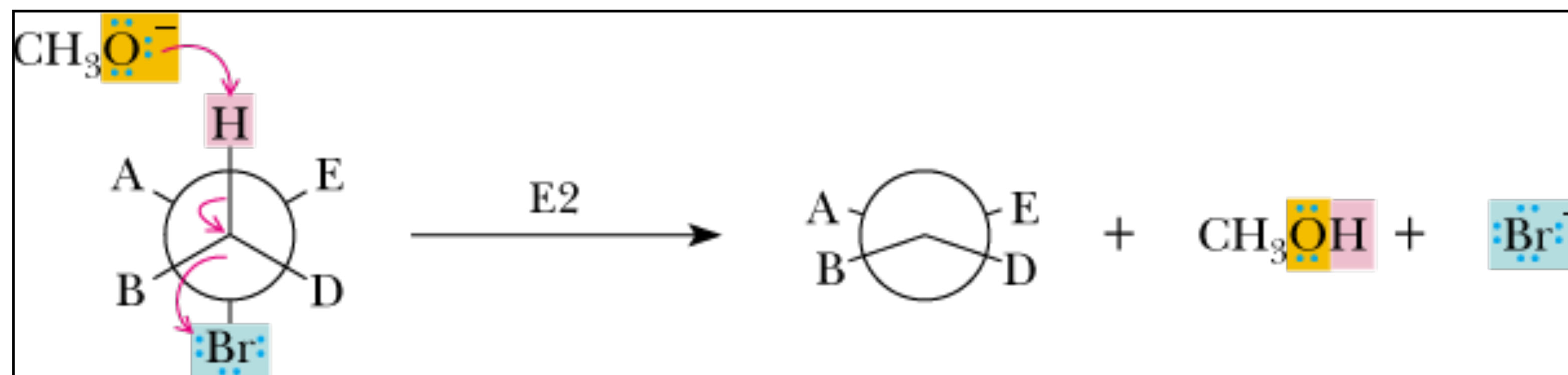


C. Stereoselettività

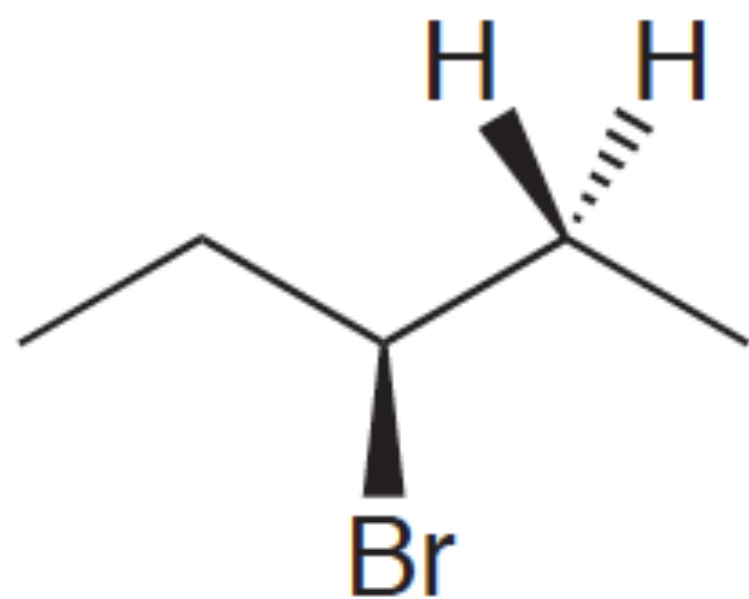
La stereoselettività delle reazioni E2 è controllata dall'effetto conformazionale. Lo stato di transizione a più bassa energia di una reazione E2 è quello in cui $-Gu$ e $-H$ sono orientati in anti e complanari (separati da un angolo diedro di 180°). La ragione di questa geometria preferenziale è che essa permette una **sovrapposizione orbitale fra la base, il protone che sta per essere rimosso e il gruppo uscente**. Il requisito di un orientamento anti e complanare consente di prevedere la stereochimica di un alchene in una reazione E2, ovvero se si formano gli isomeri E o Z.



Rimozione di un protone e contemporanea rottura di un legame con formazione di molecole o ioni stabili.
 $-H$ e $-Br$ sono in anti e complanari; tutti gli stadi di rottura e formazione dei legami sono concertati.

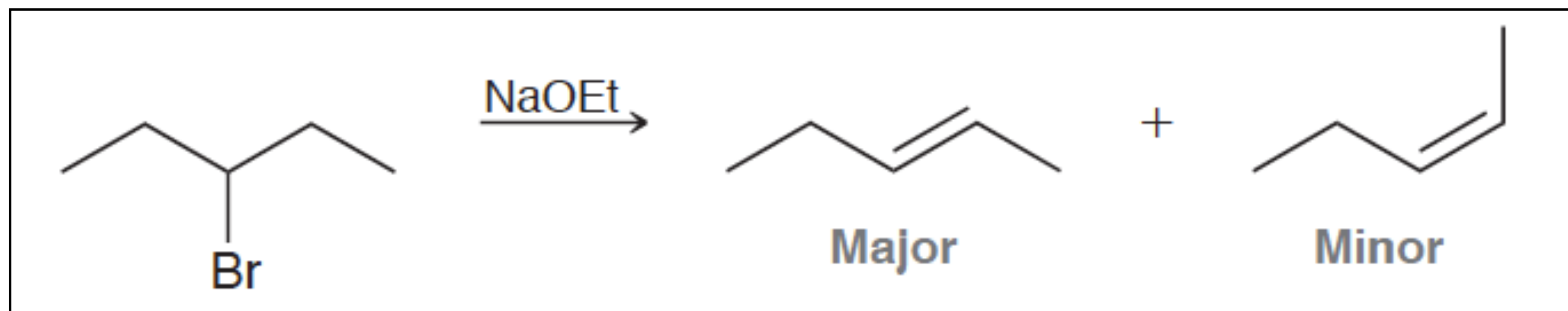
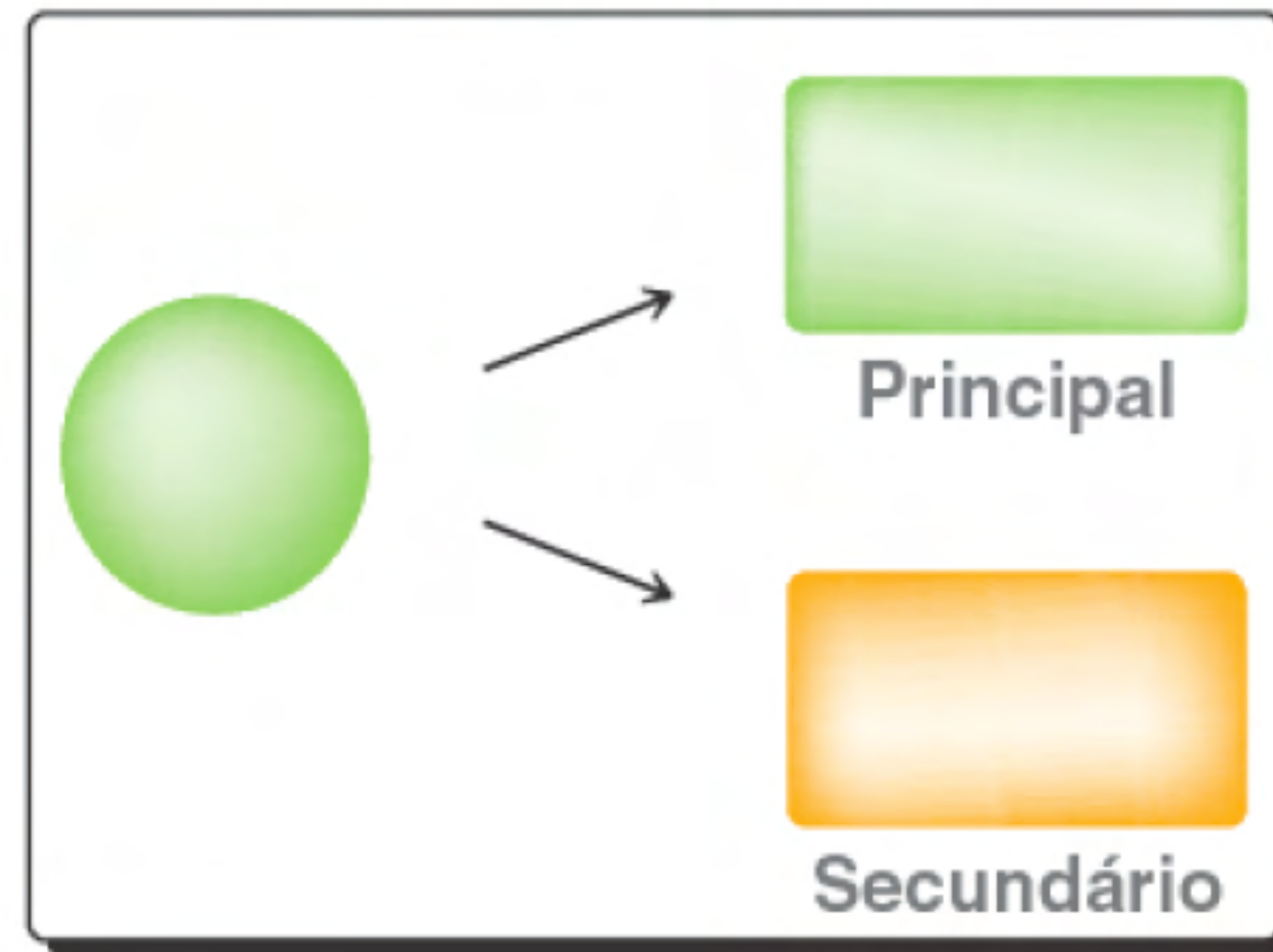


C. Stereoselettività



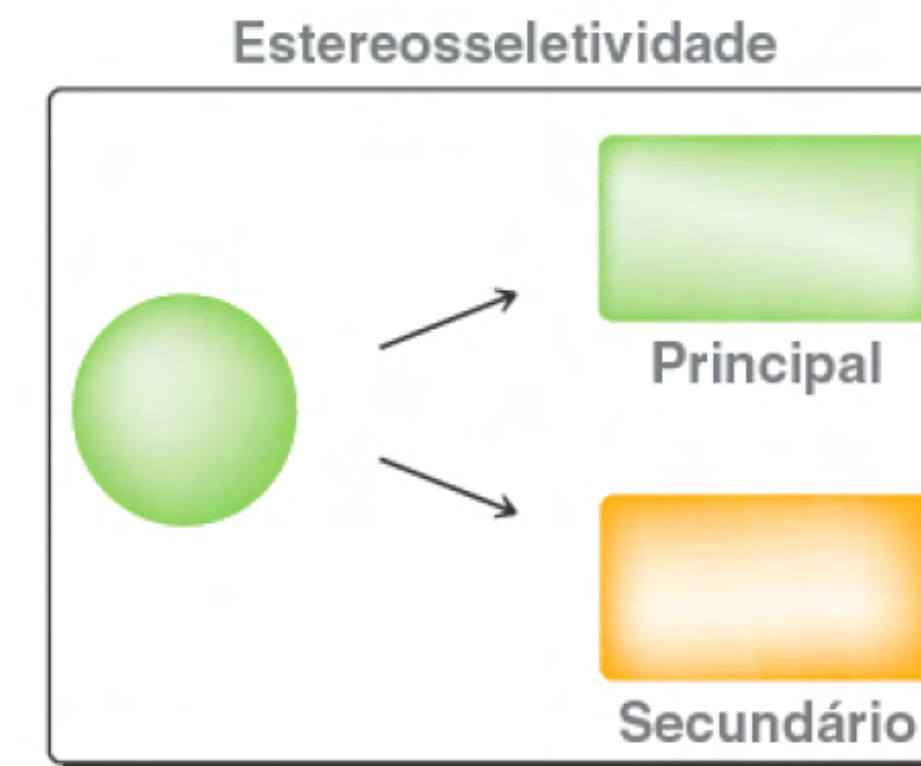
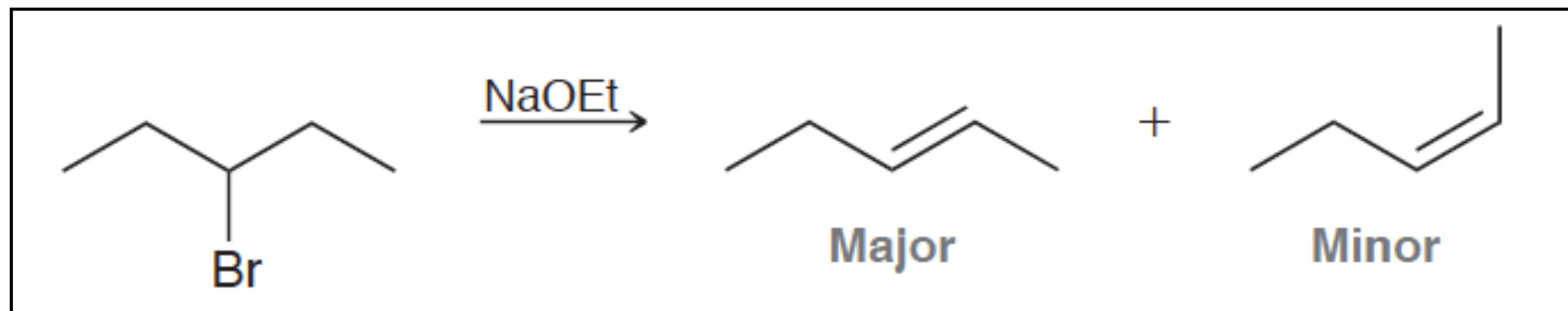
3-bromo-pentano

Assente il problema regiochimico
(molecola simmetrica)

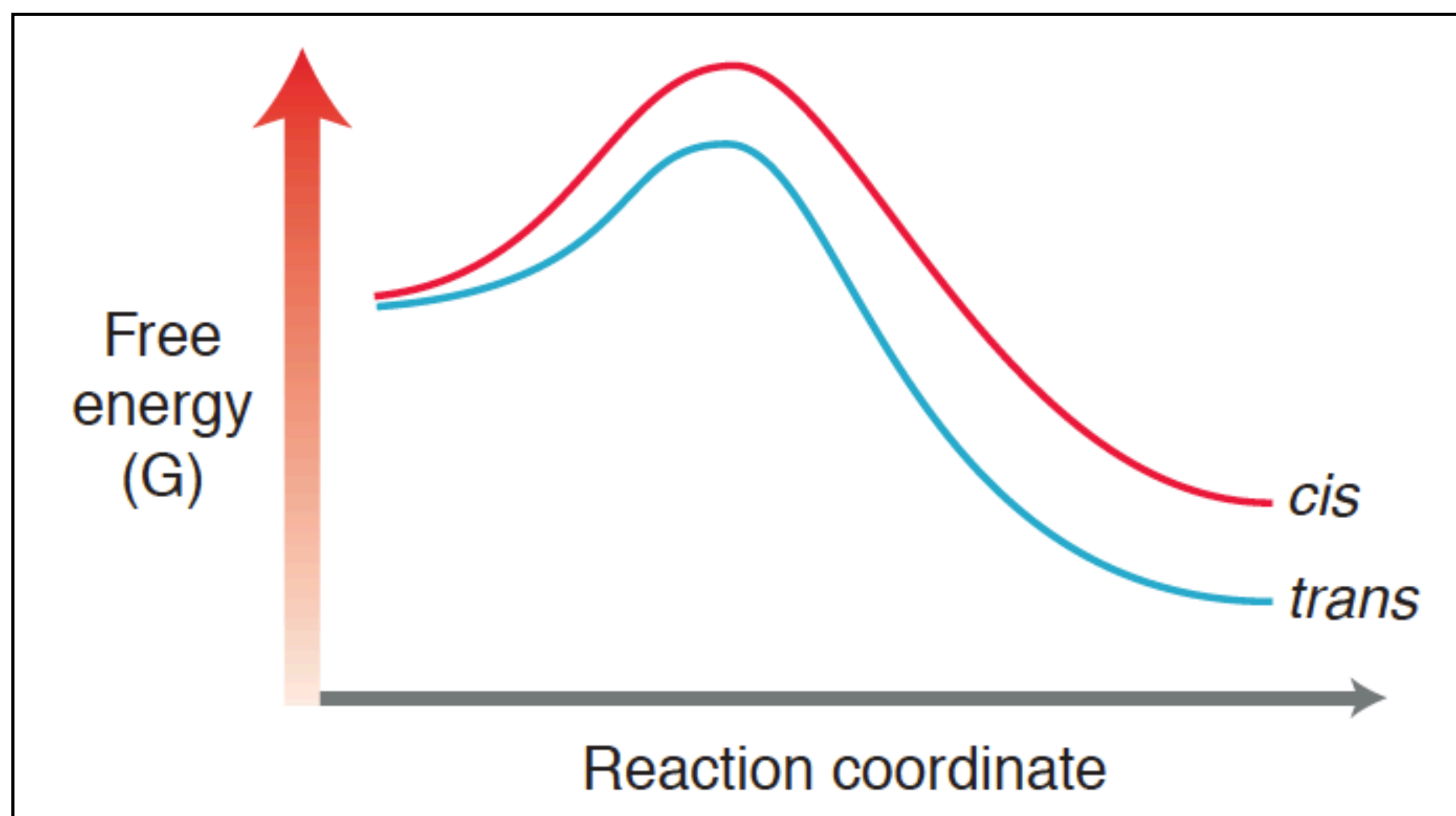


La reazione è detta stereoselettiva perché il substrato produce due stereoisomeri in quantità diverse.

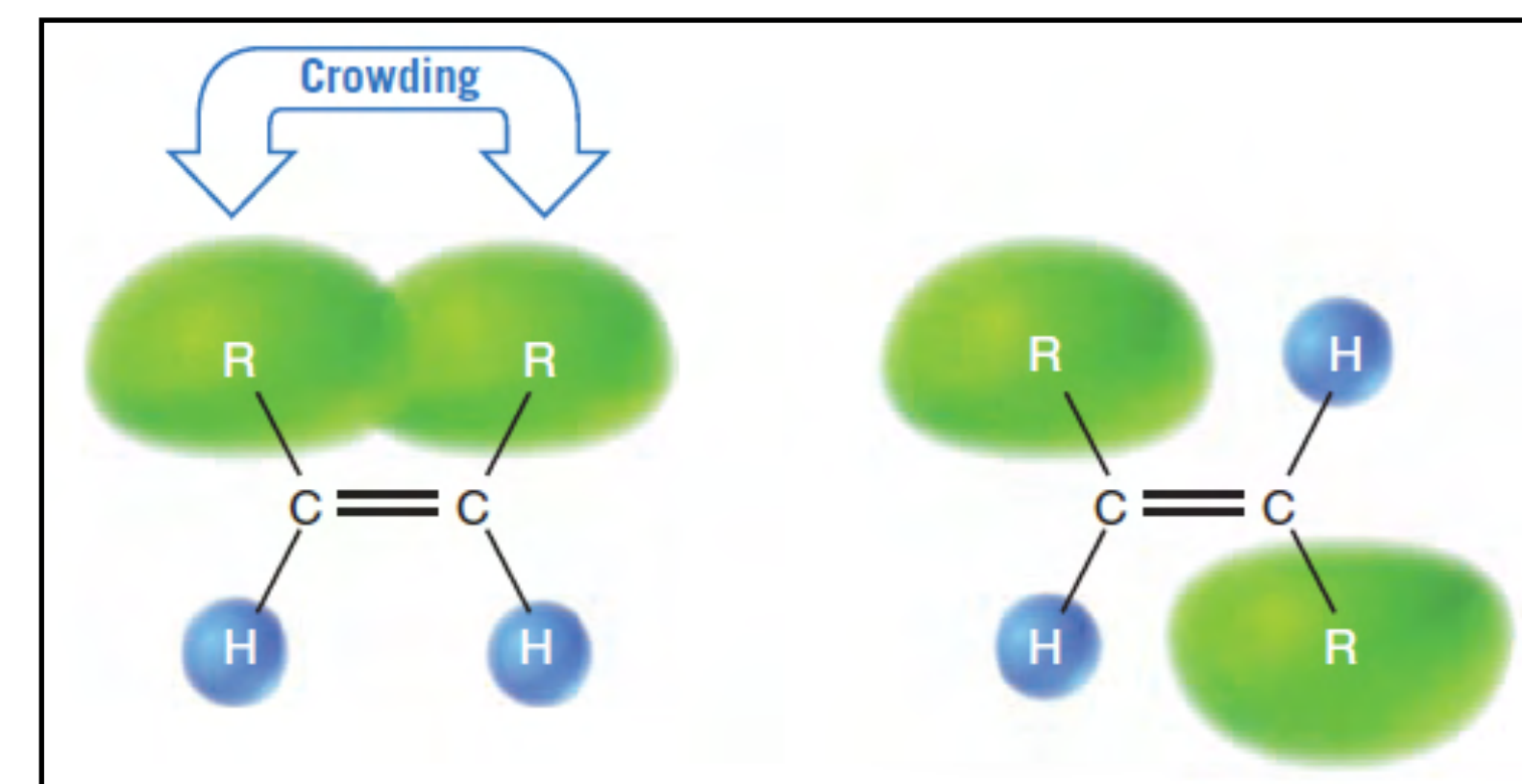
C. Stereoselettività delle reazioni E2



La reazione è detta stereoselettiva perché il substrato produce due stereoisomeri in quantità diverse.

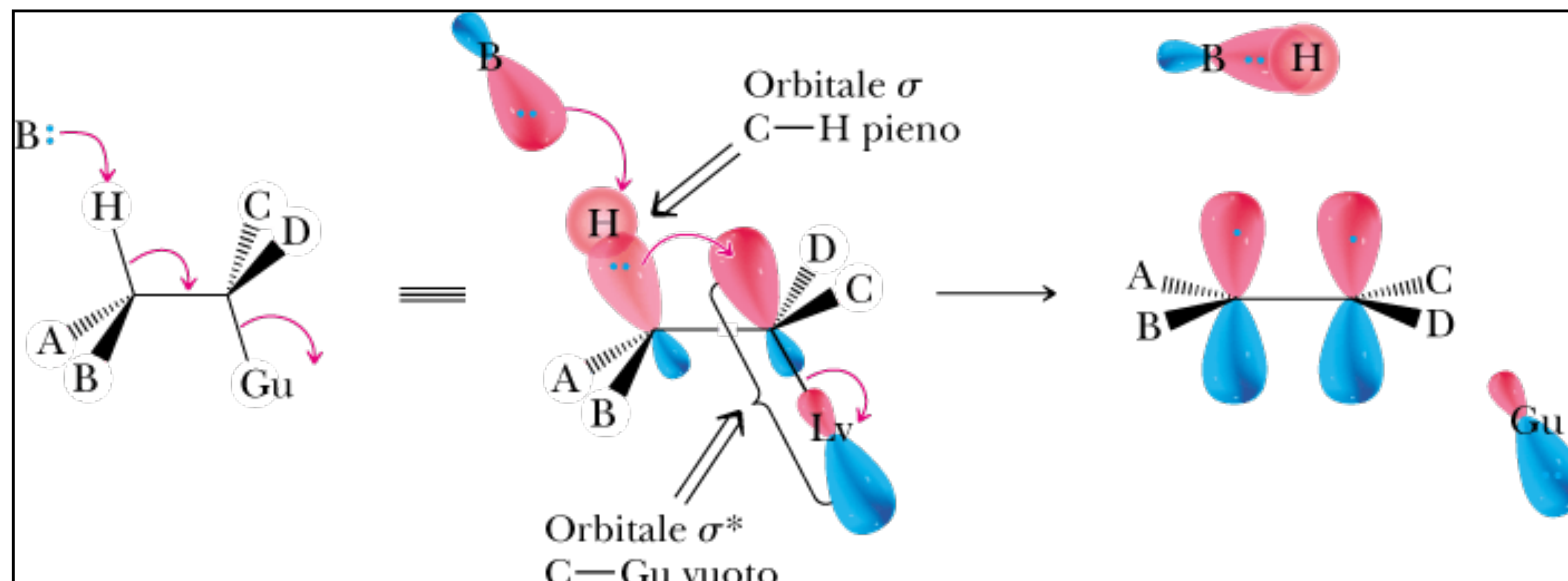
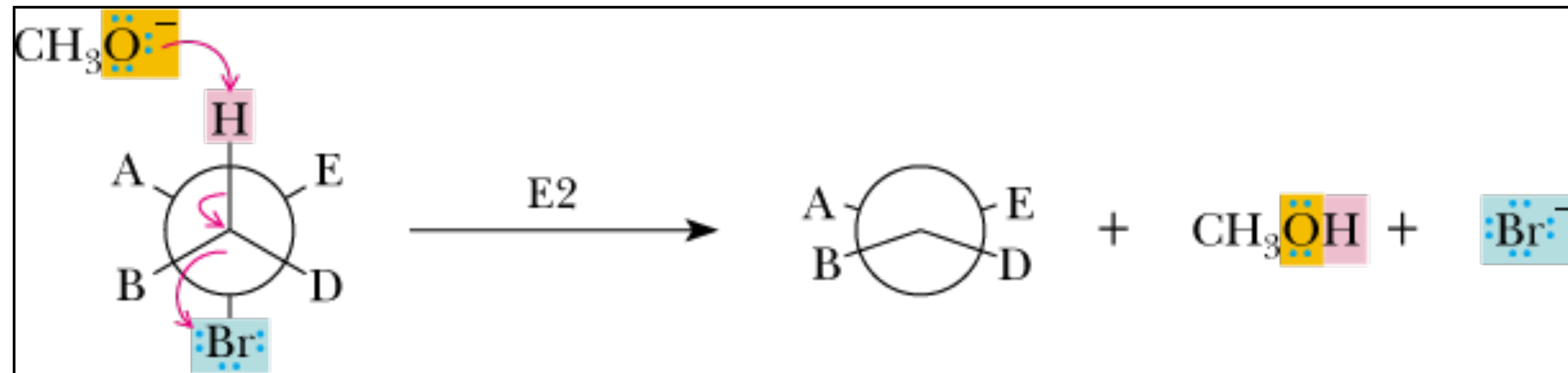
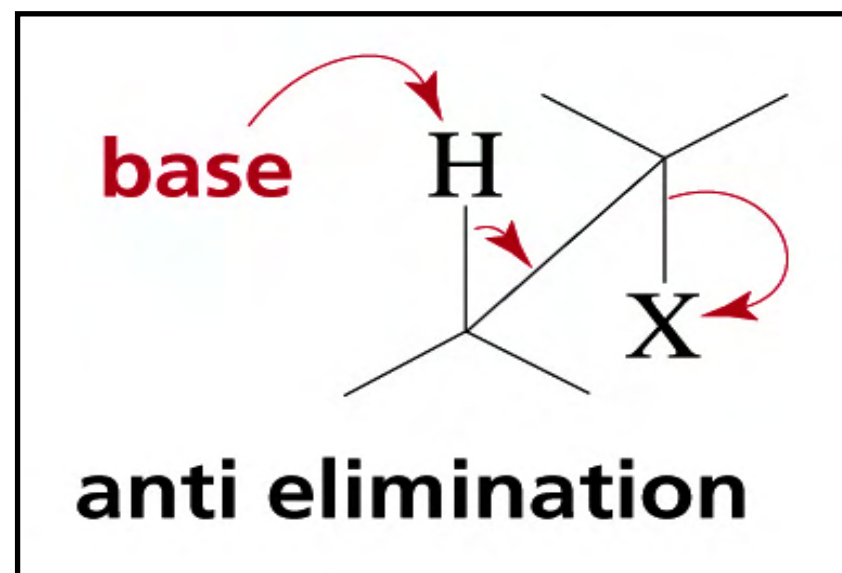


Lo stato di transizione della formazione dell'alkeno trans è più stabile dello stato di transizione per la formazione dello stereoisomero cis.

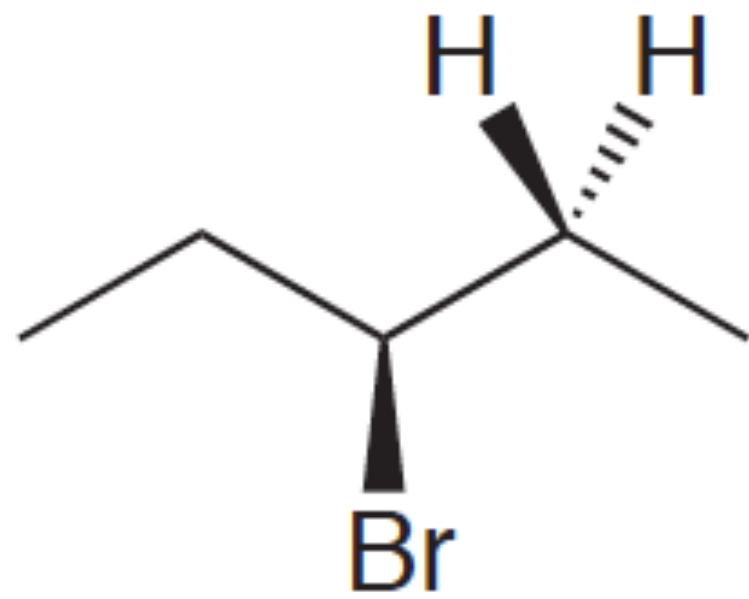


C. Stereoselettività

La stereoselettività delle reazioni E2 è controllata dall'effetto conformazionale. Lo stato di transizione a più bassa energia di una reazione E2 è quello in cui $-Gu$ e $-H$ sono orientati in anti e complanari (separati da un angolo diedro di 180°). La ragione di questa geometria preferenziale è che essa permette una **sovrapposizione orbitale fra la base, il protone che sta per essere rimosso e il gruppo uscente**. Il requisito di un orientamento anti e complanare consente di prevedere la stereochimica di un alchene in una reazione E2, ovvero se si formano gli isomeri E o Z.

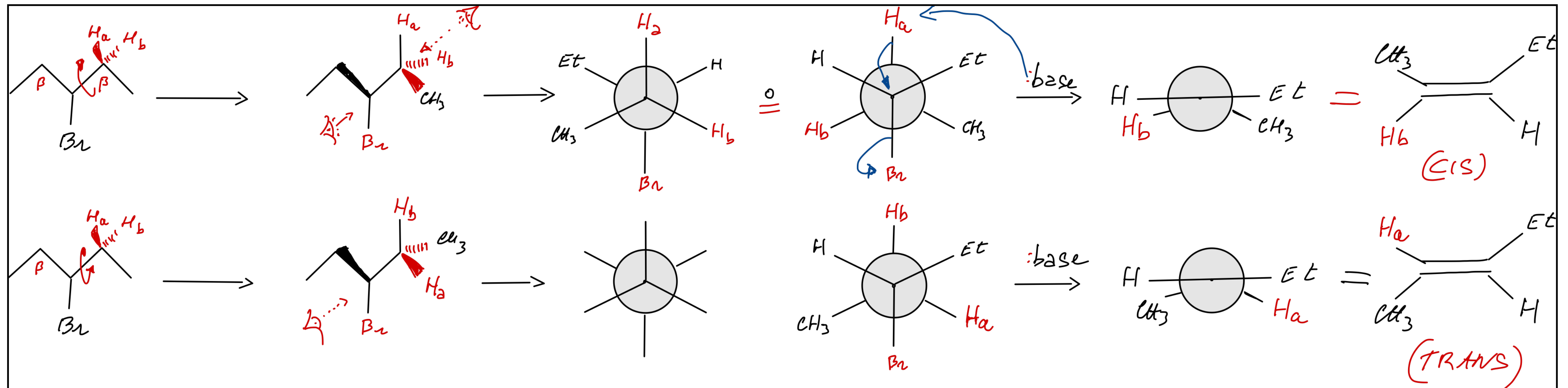
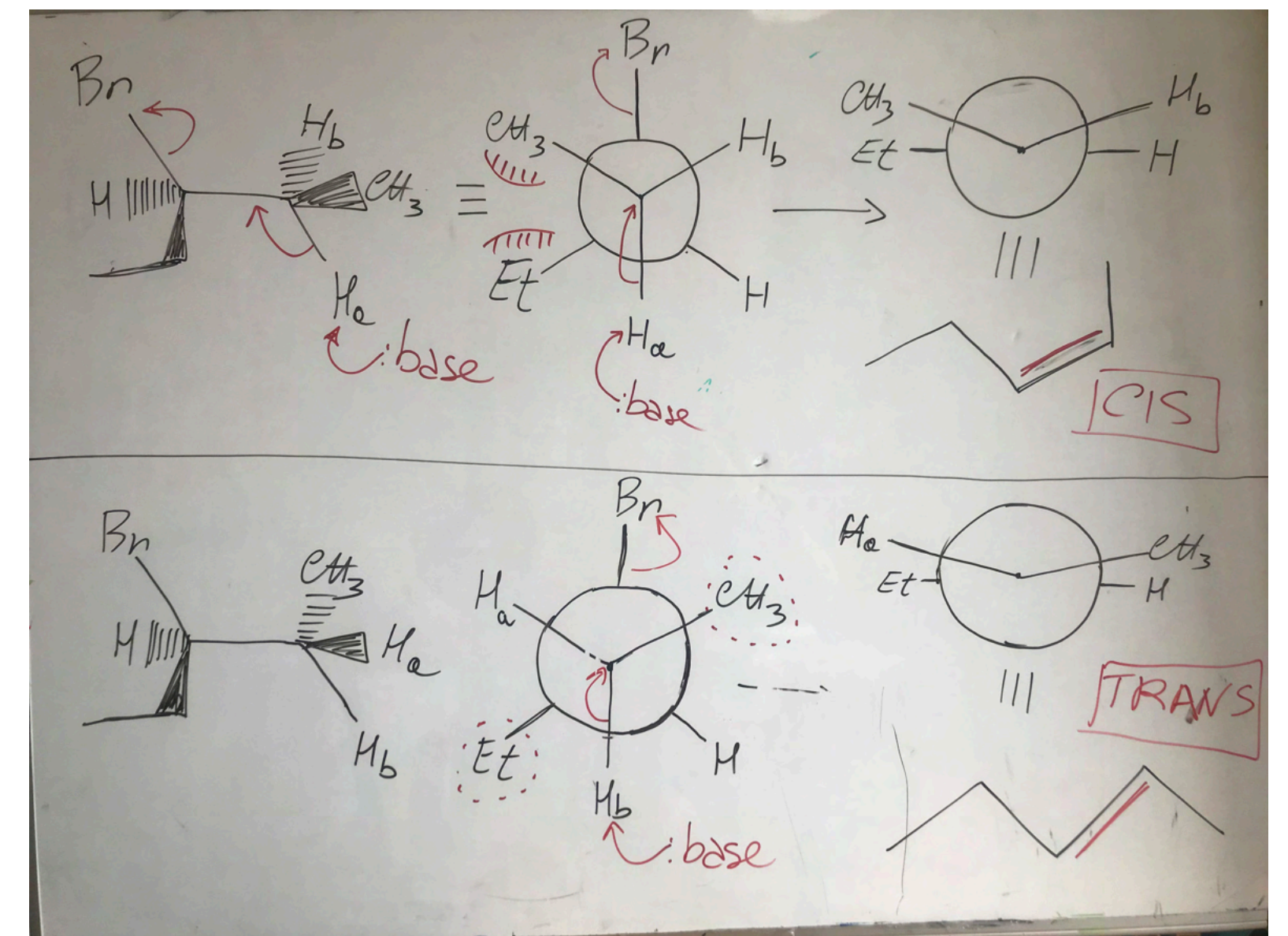
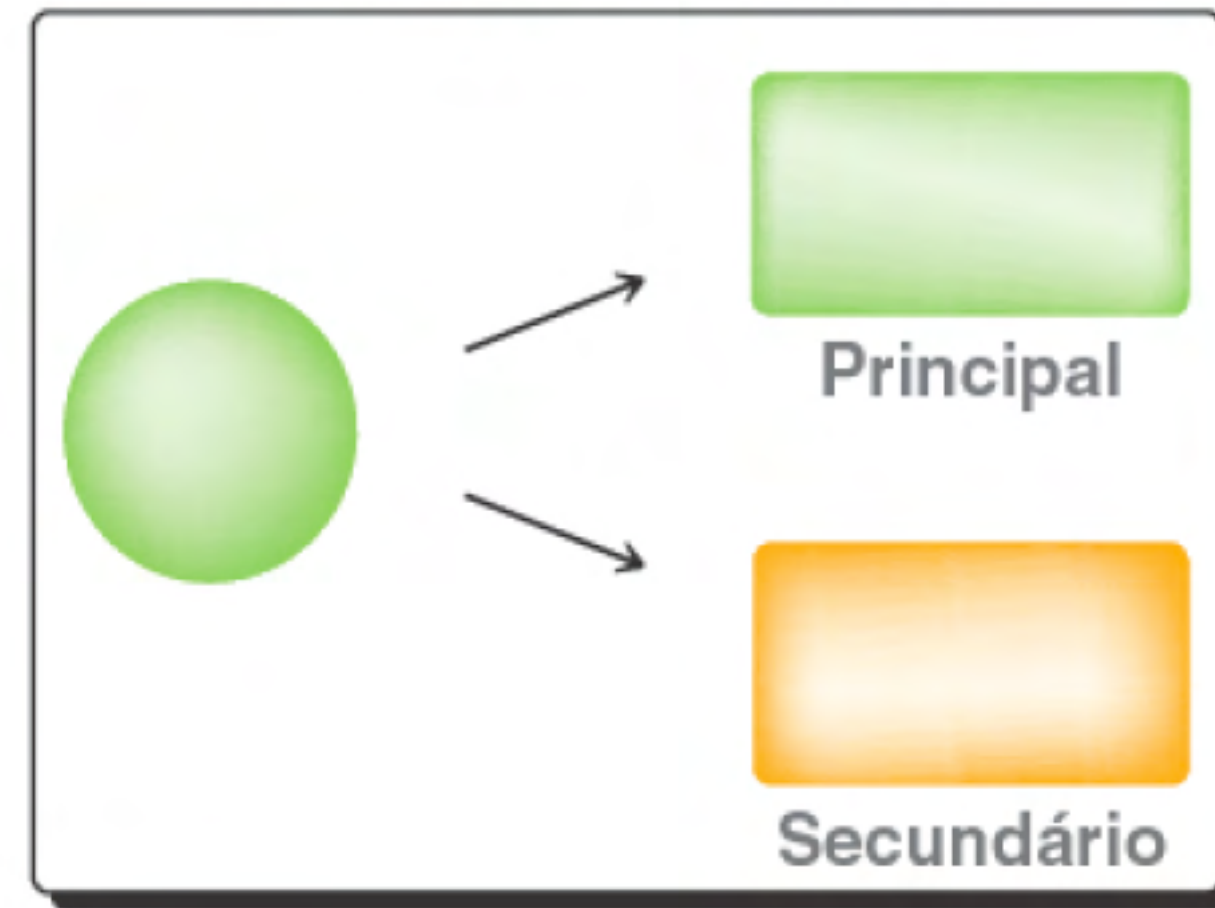


C. Stereoselettività delle reazioni E2

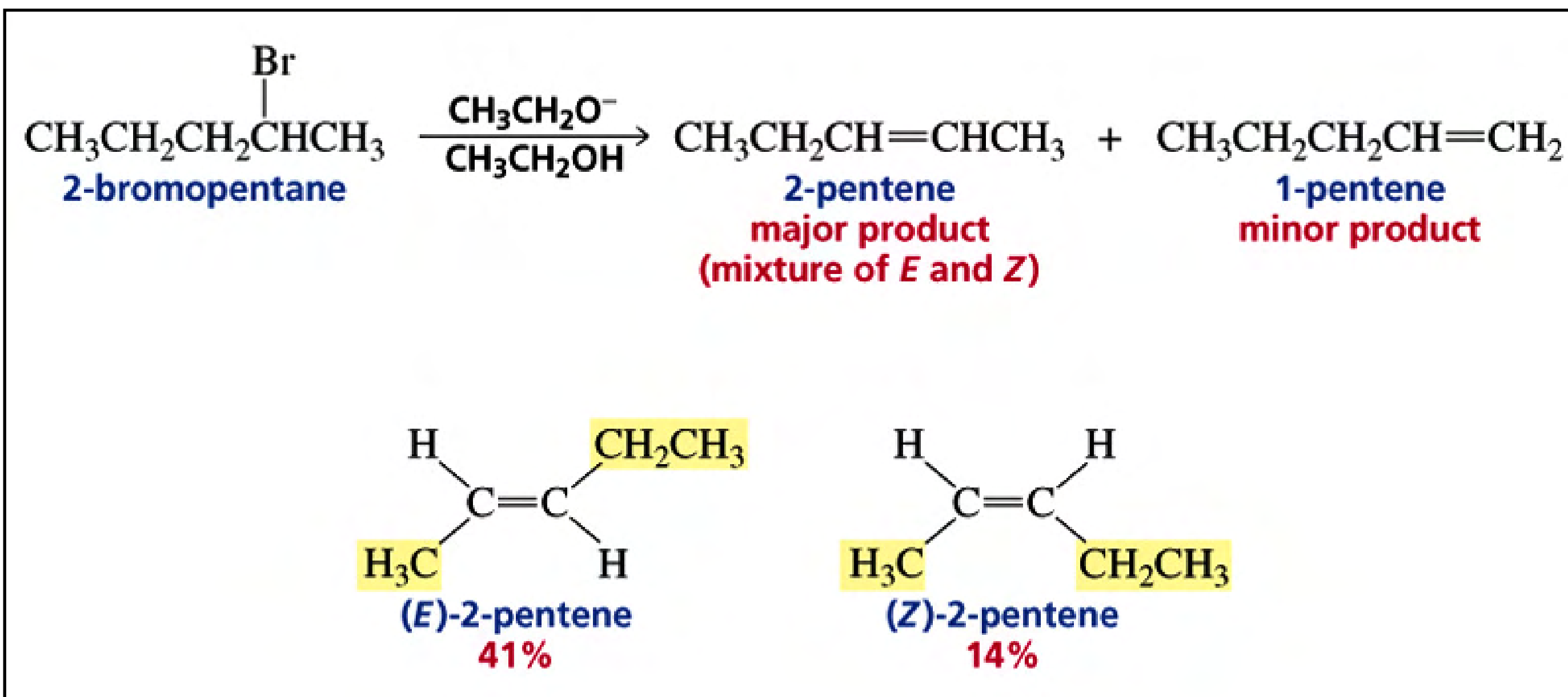


3-bromo-pentano

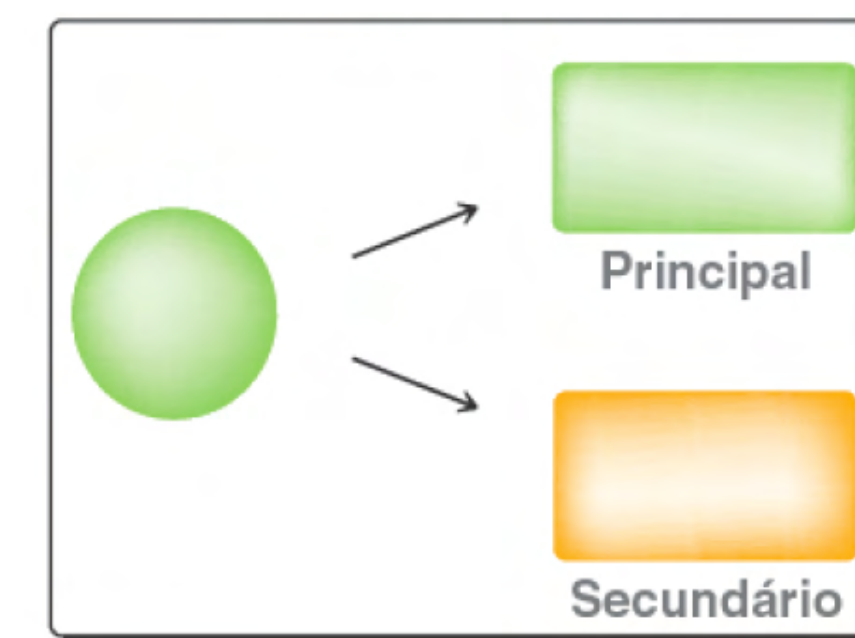
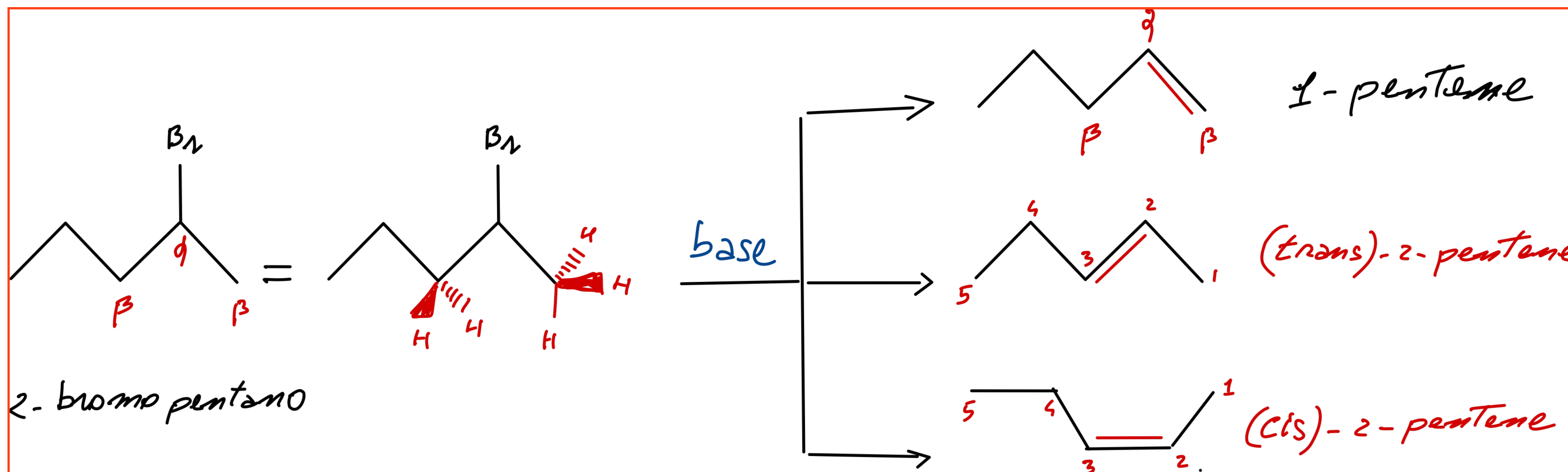
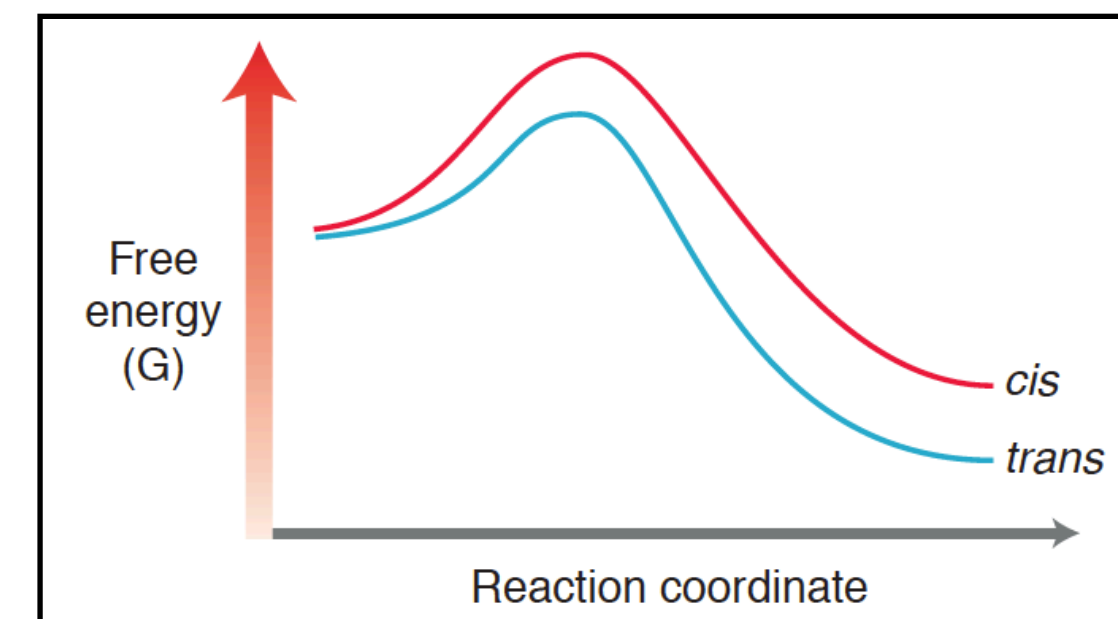
Assente il problema regiochimico
(molecola simmetrica)



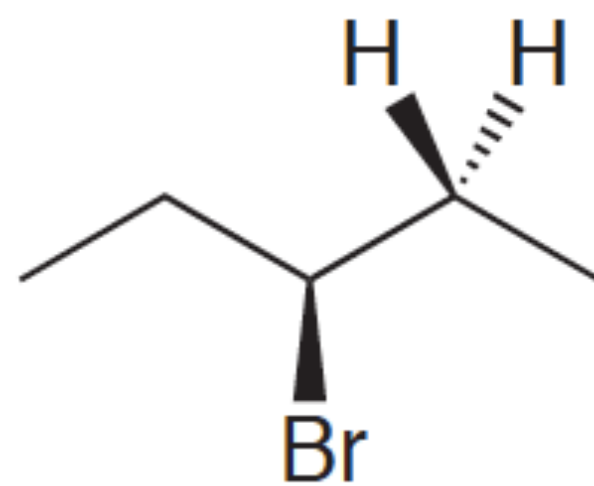
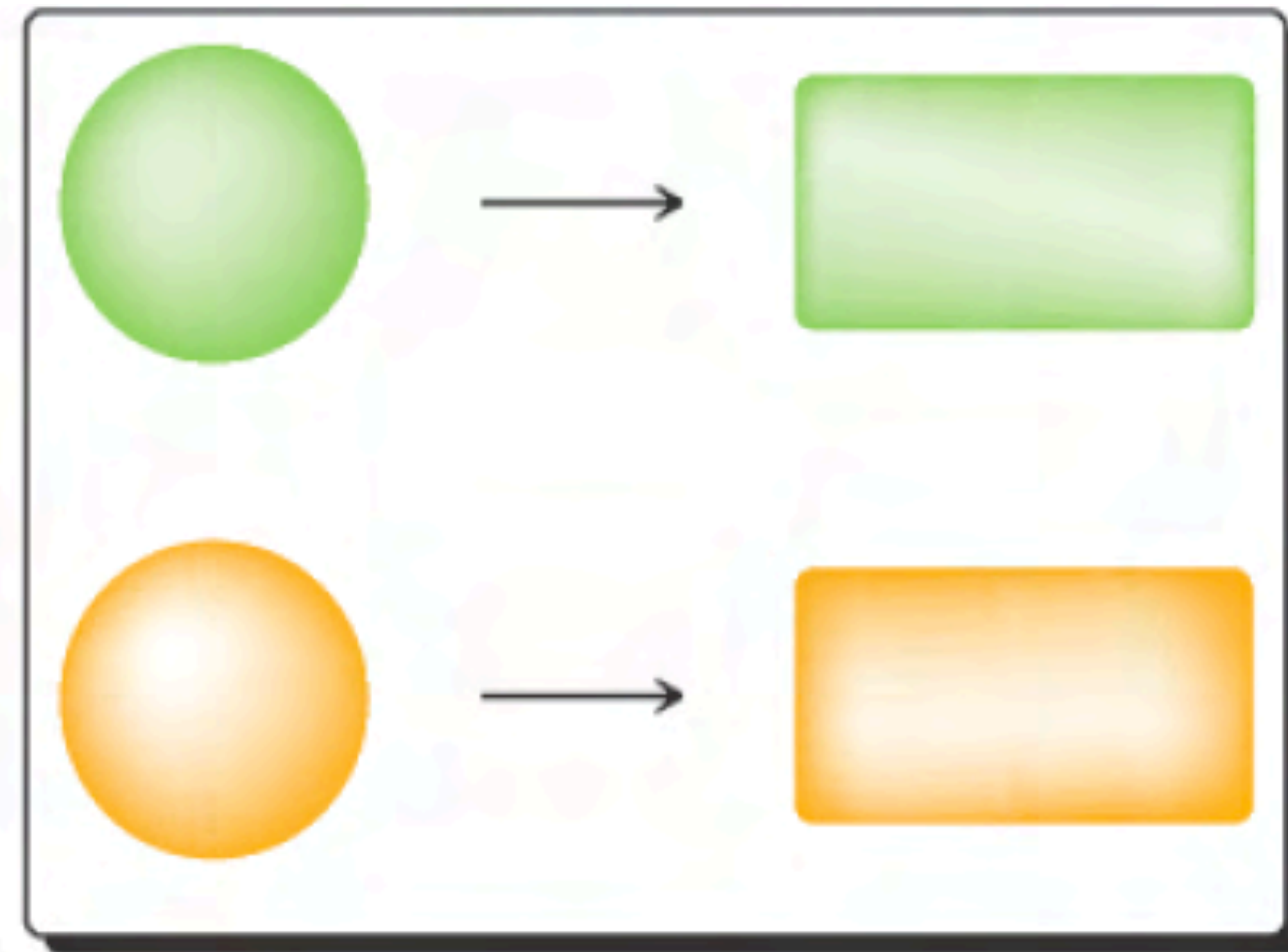
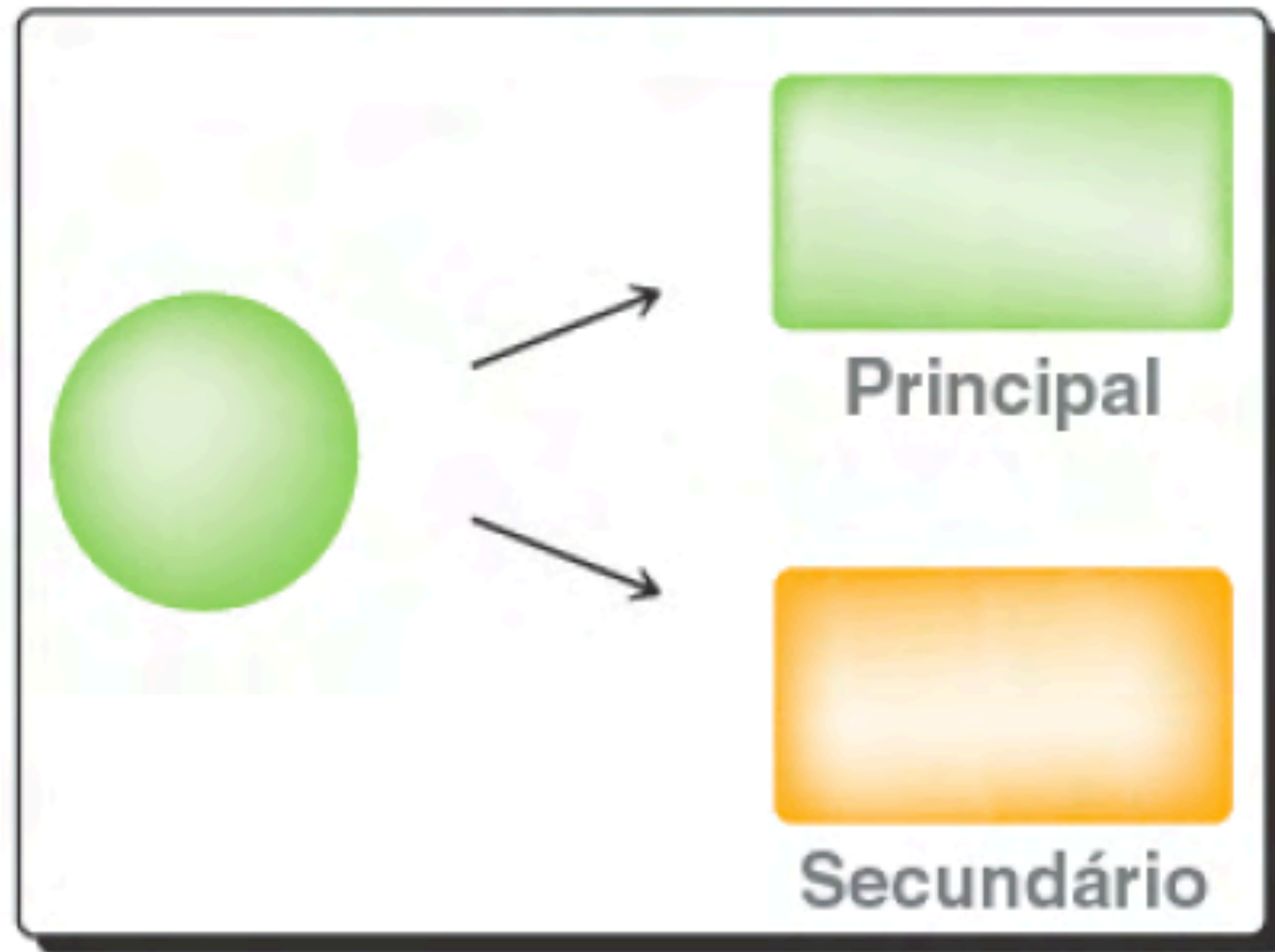
C. Regioselettività e Stereoselettività delle reazioni E2



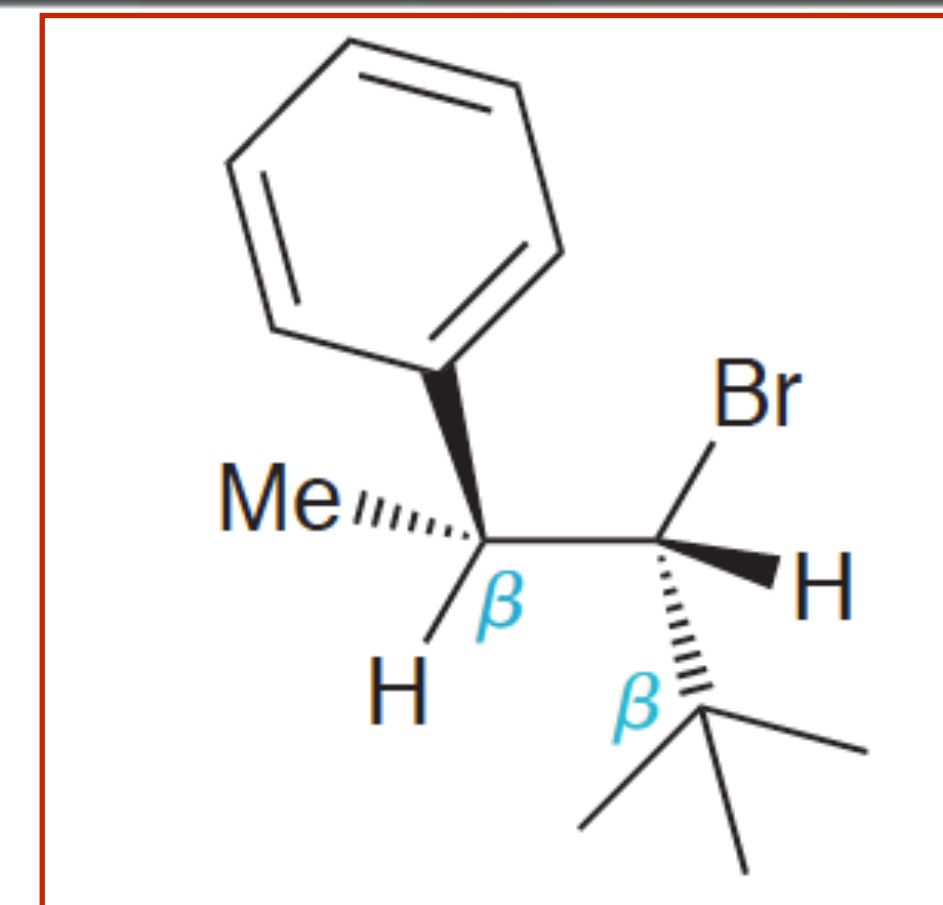
Lo stato di transizione della formazione dell'alqueno trans è più stabile dello stato di transizione per la formazione dello stereoisomero cis.

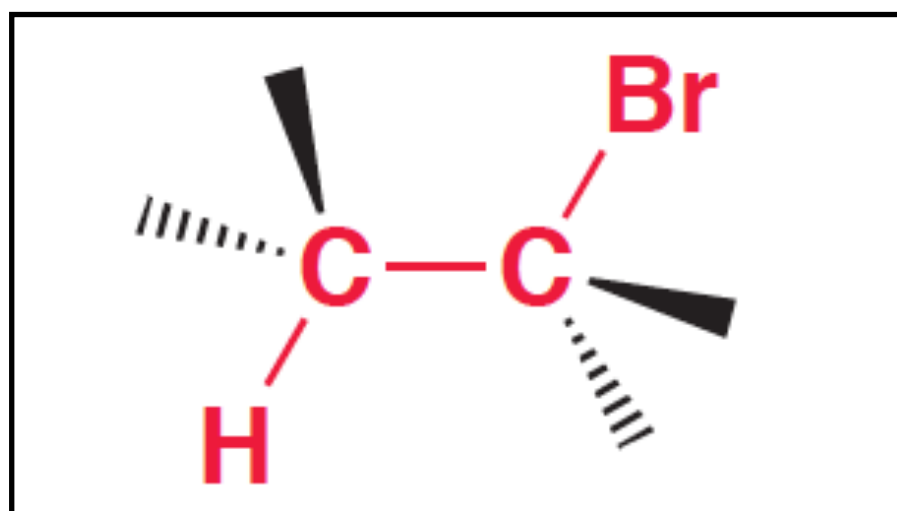


Eliminazione E2: STEREOSELETTIVITÀ e STEREOSPECIFICITÀ

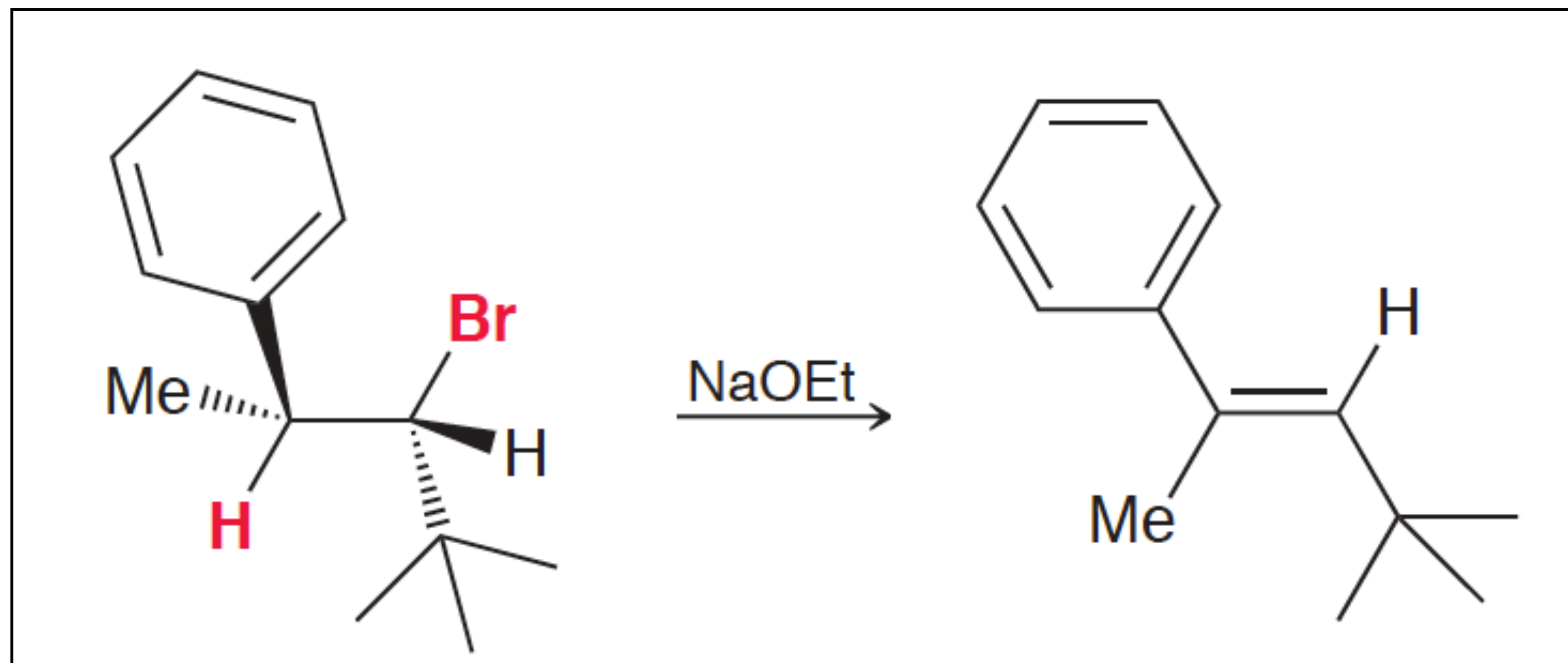
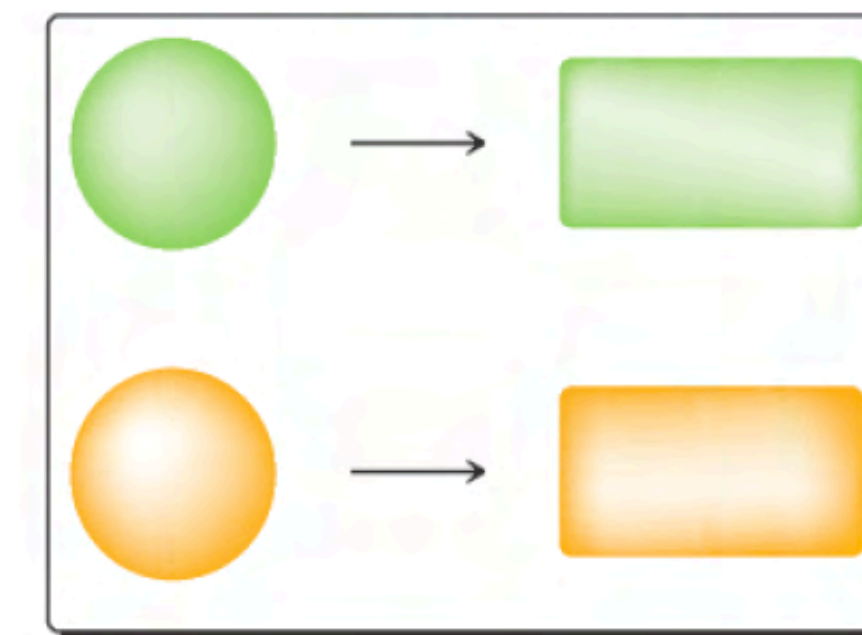


Assente il problema regiochimico





Eliminazione E2: STEREOSPECIFICITÀ
È possibile una reazione stereospecifica
Quando in beta c'è solo un protone

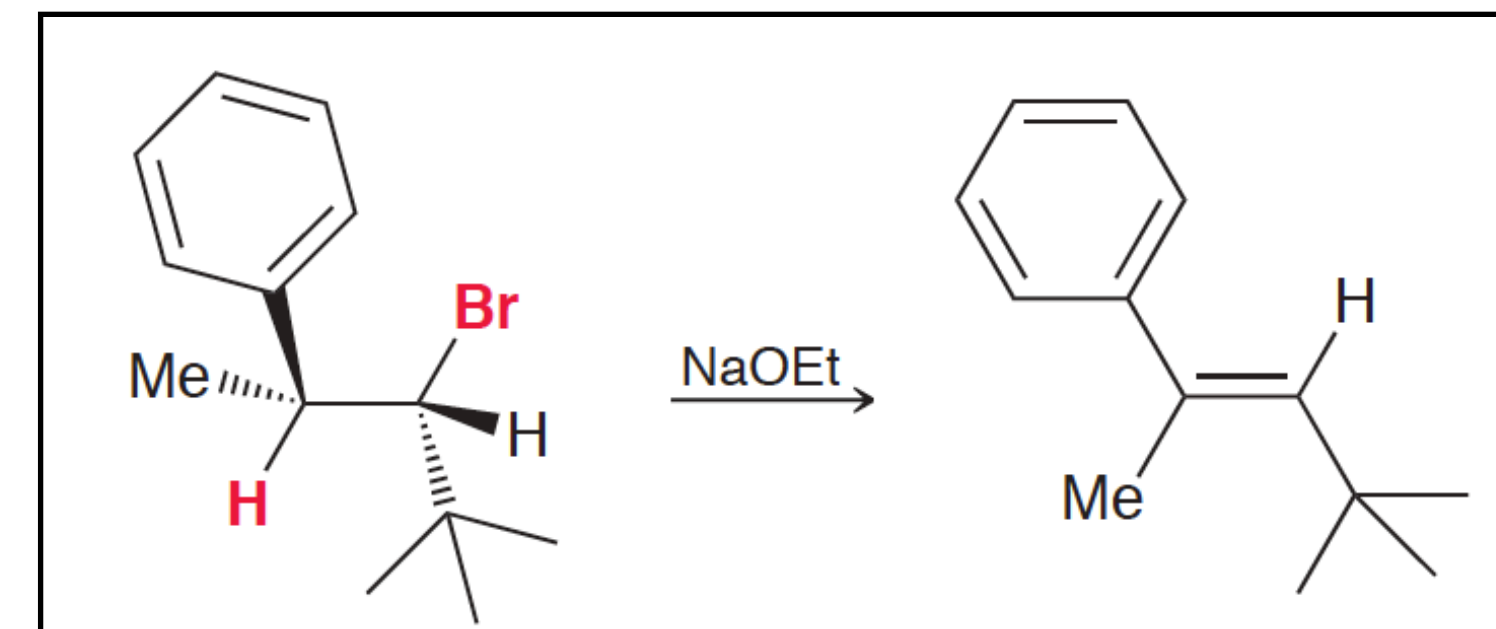
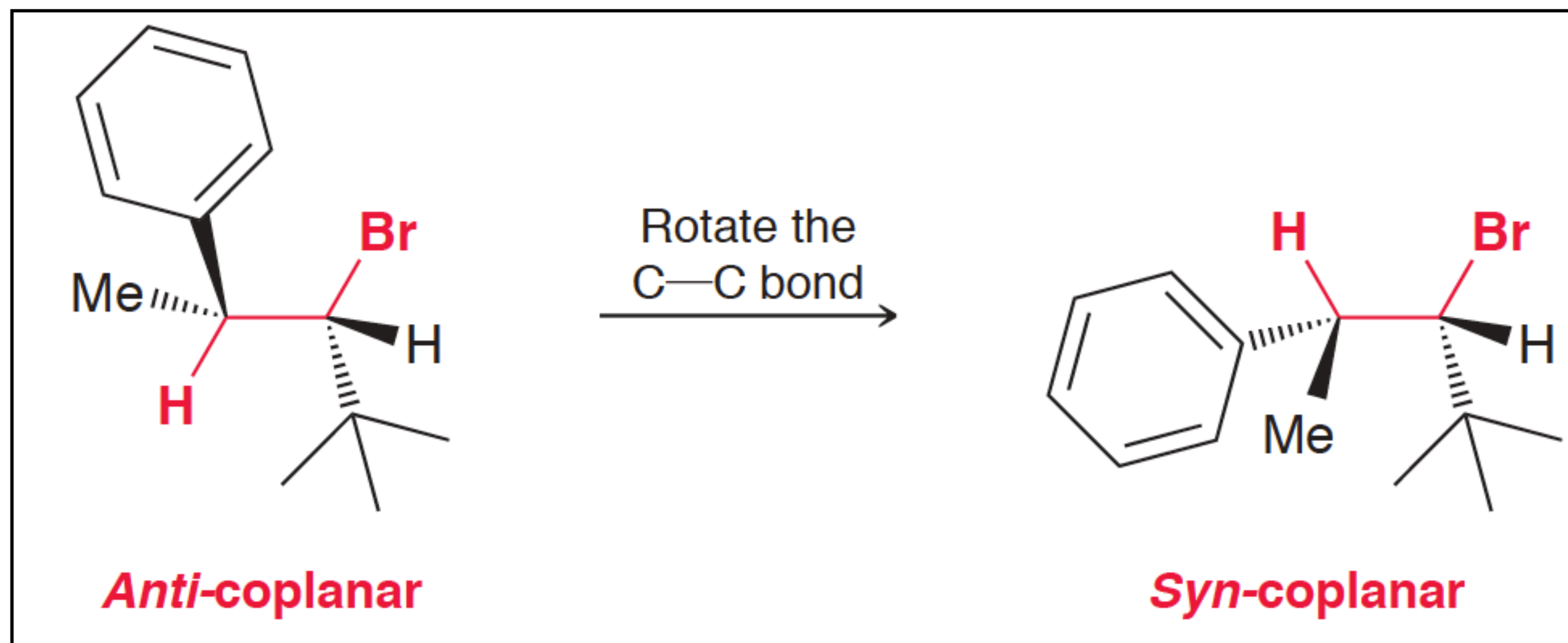


Non si ottiene una miscela di stereoisomeri.

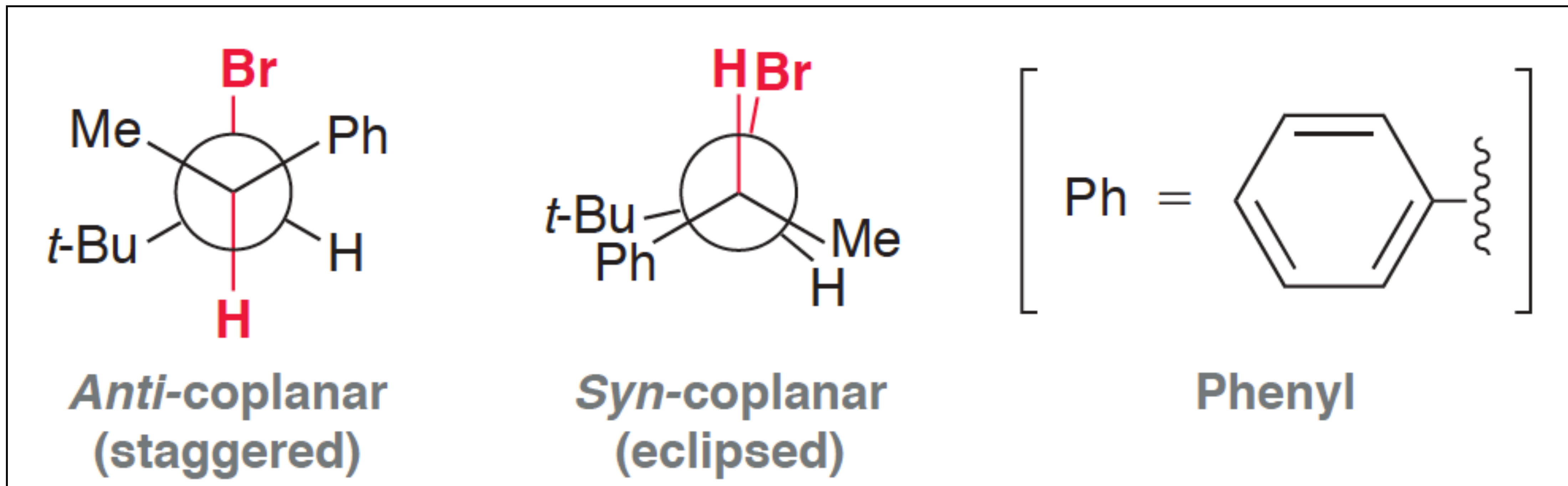
In questo caso ci sarà un solo prodotto stereoisomero specifico.

Eliminazione E2: STEREOSPECIFICITÀ

È possibile una reazione stereospecifica quando in beta c'è solo un protone

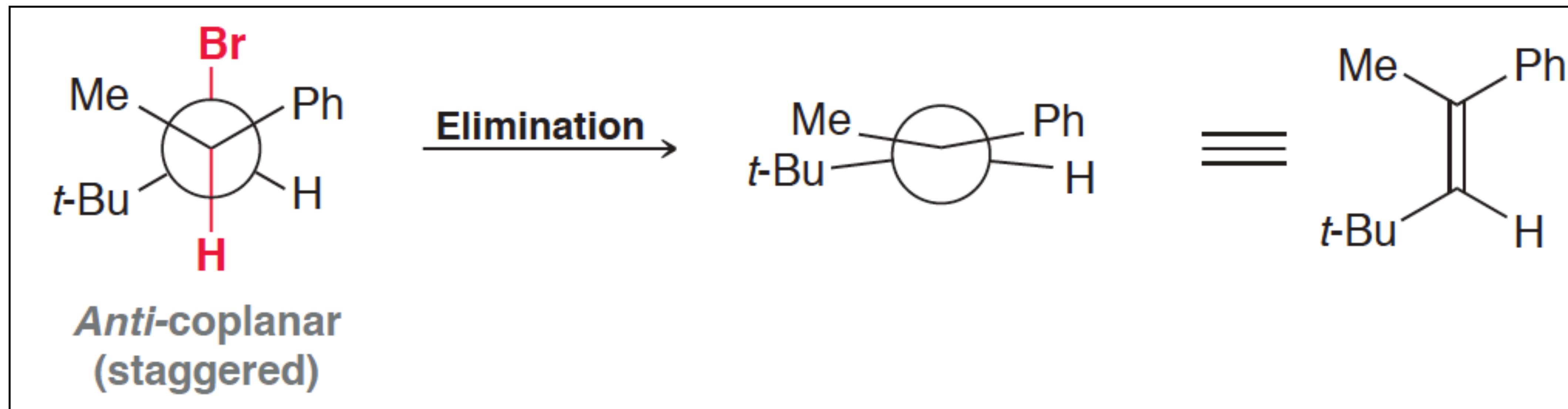
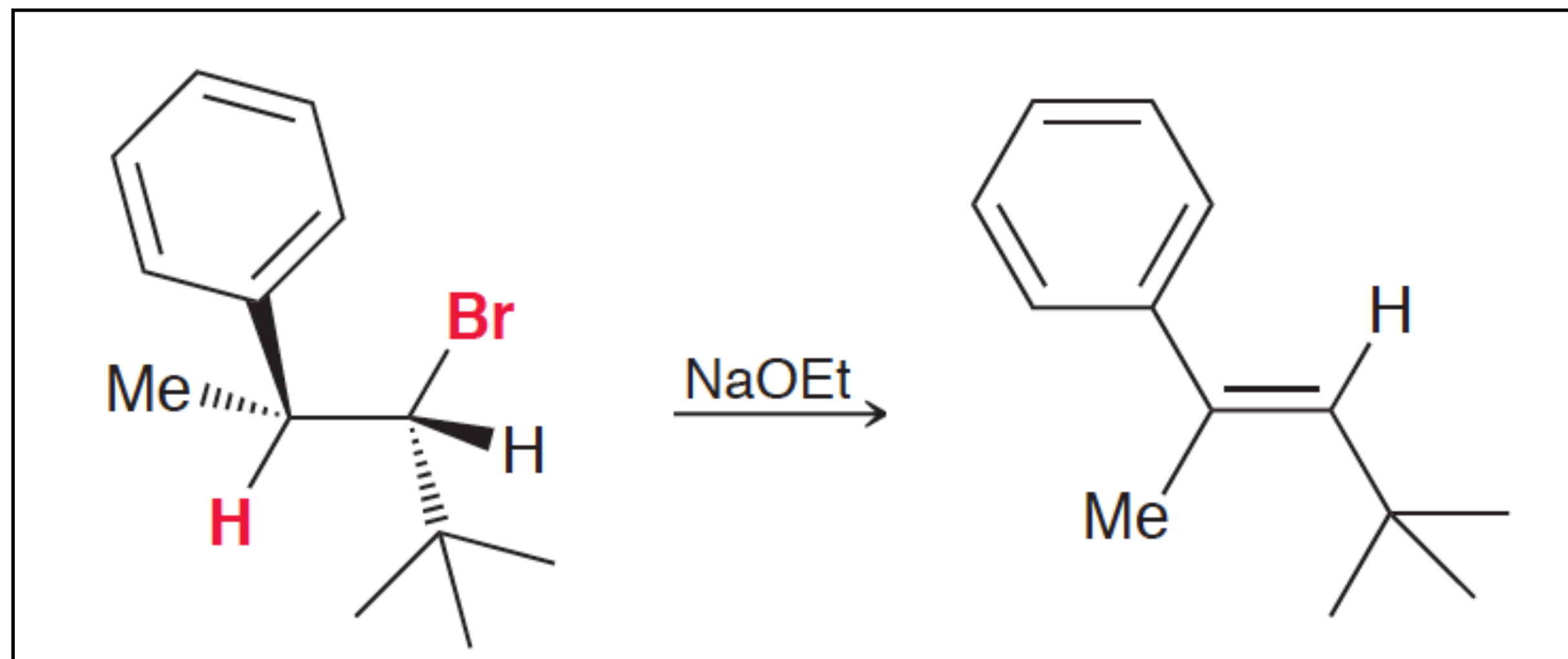


**Analisi conformazionale
dei possibili conformeri**

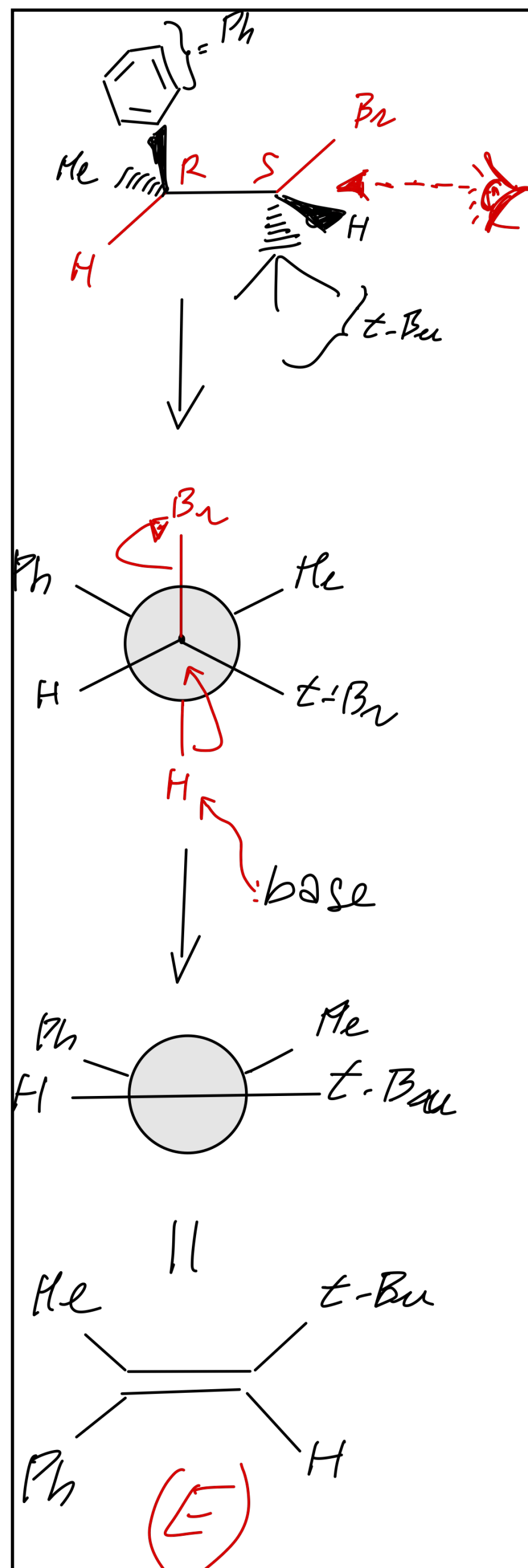


Eliminazione E2: STEREOSPECIFICITÀ

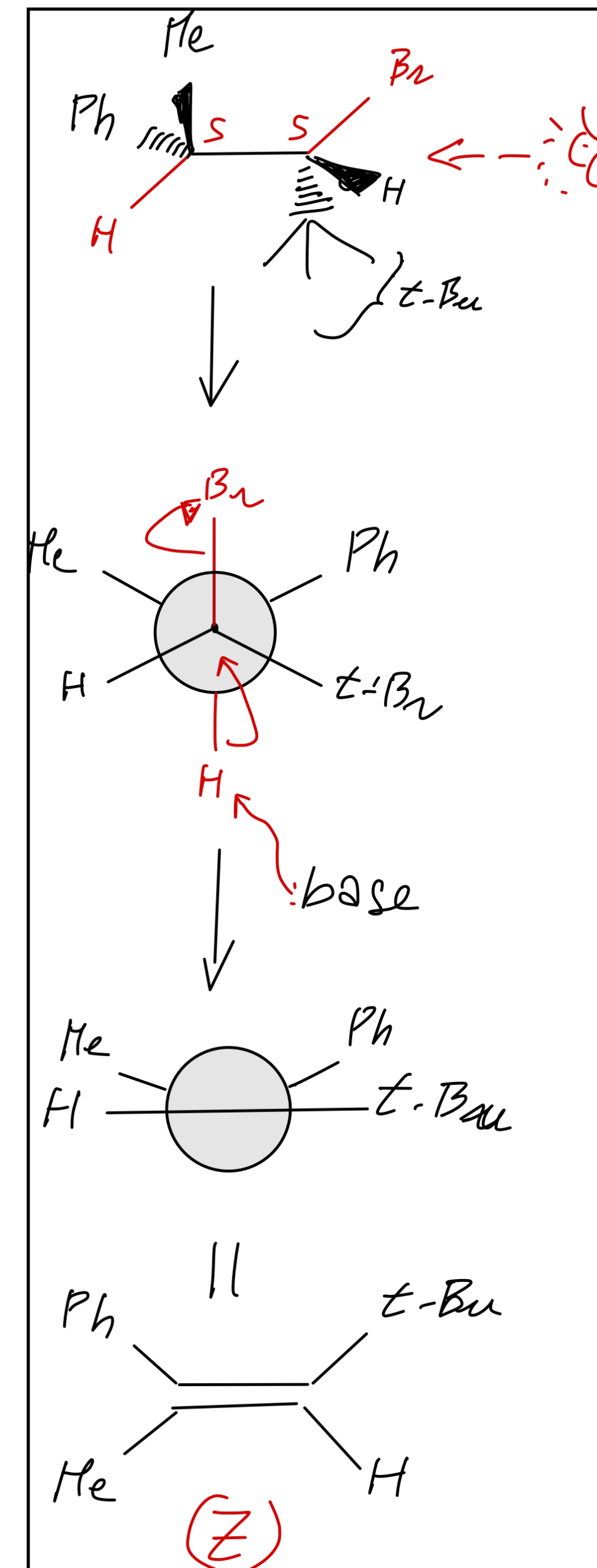
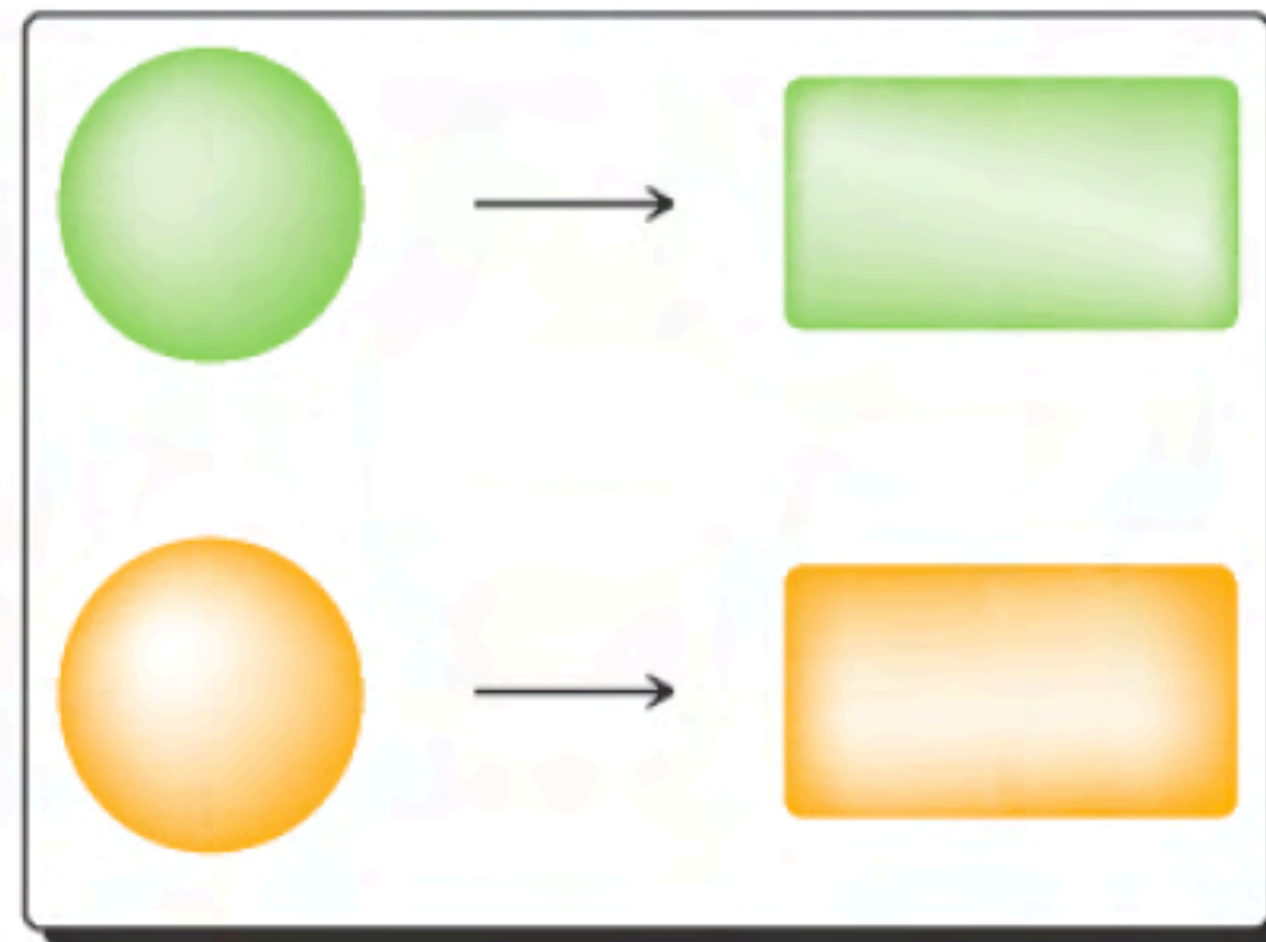
È possibile una reazione stereospecifica quando in beta c'è solo un protone



**Analisi conformazionale
dei possibili conformeri**

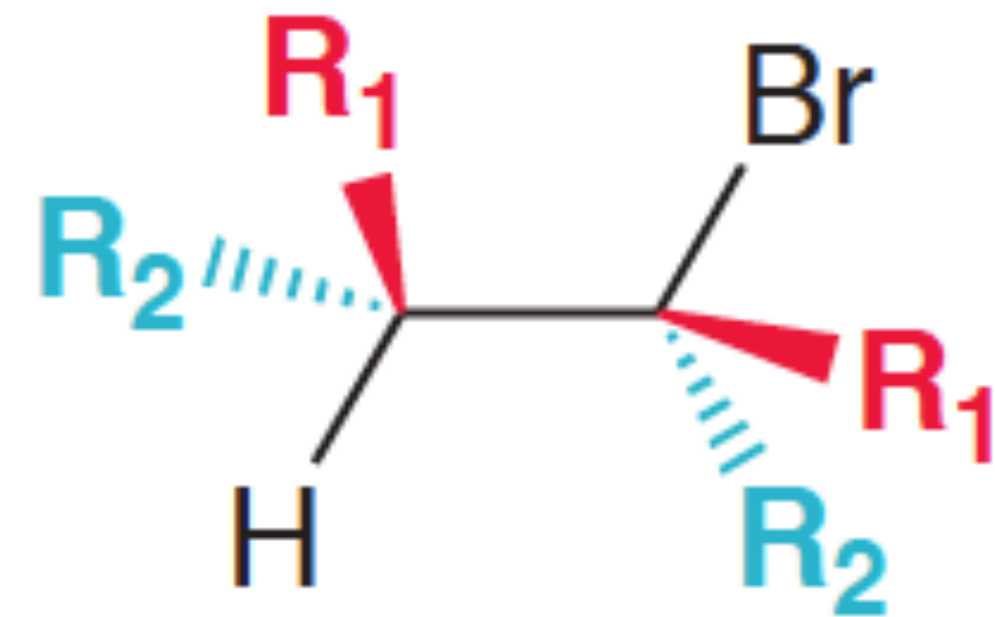
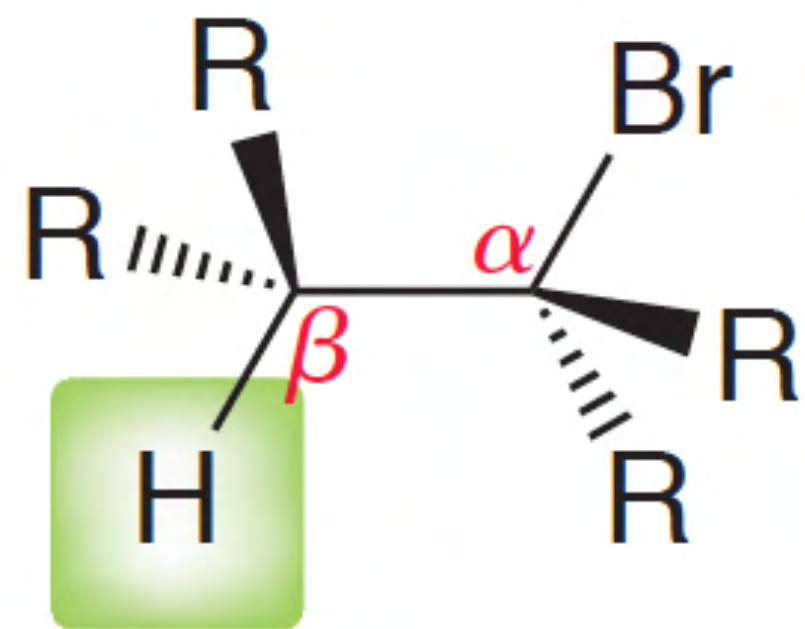


Eliminazione E2: STEREOSPECIFICITÀ
 È possibile una reazione stereospecifica quando in beta c'è solo un protone.
 La stereochimica del prodotto dipende dall' alogenuro alchilico di partenza



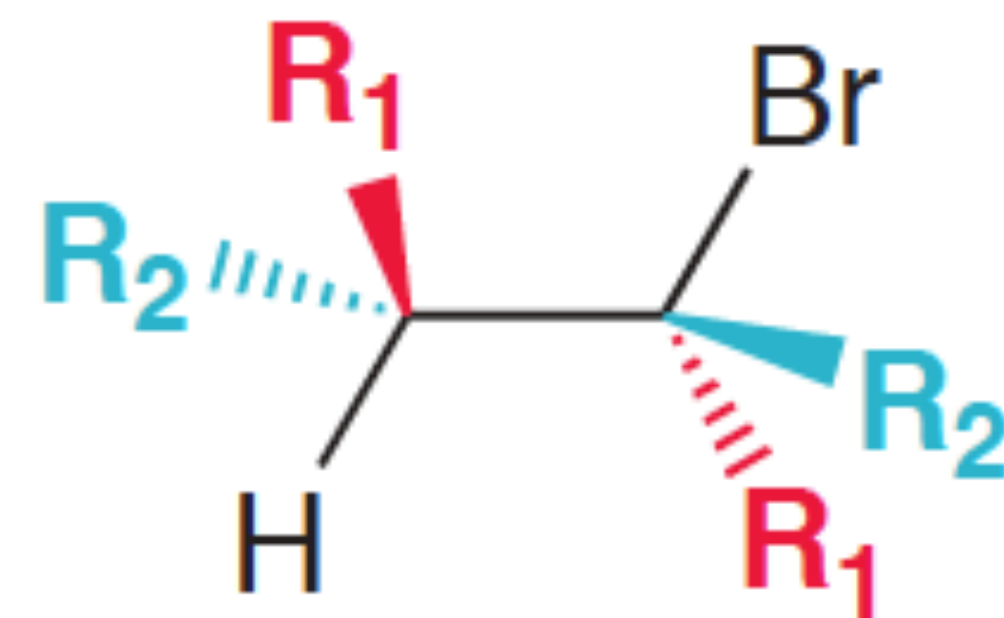
Eliminazione E2: STEREOSPECIFICITÀ

È possibile una reazione stereospecifica quando in beta c'è solo un protone.
Il prodotto stereoisomero dipende dall'alogenuro alchilico di partenza

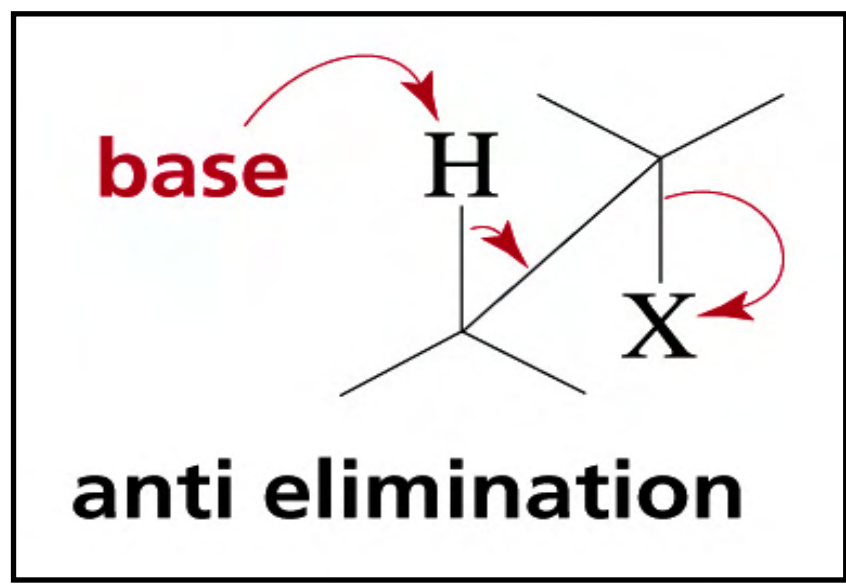


CIS - Z

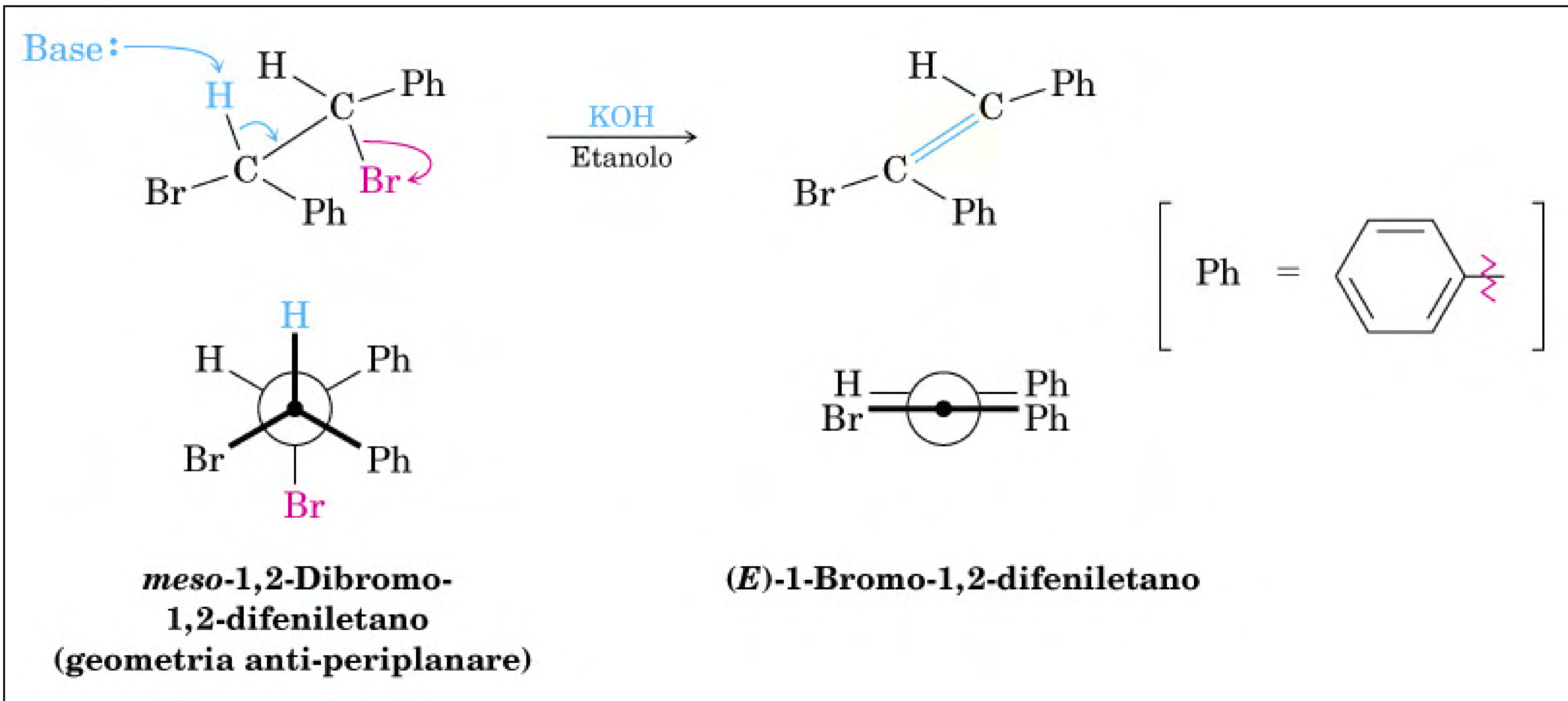
L'alcheno (Z/E) ottenuto dipende dalla configurazione del substrato



Trans - E

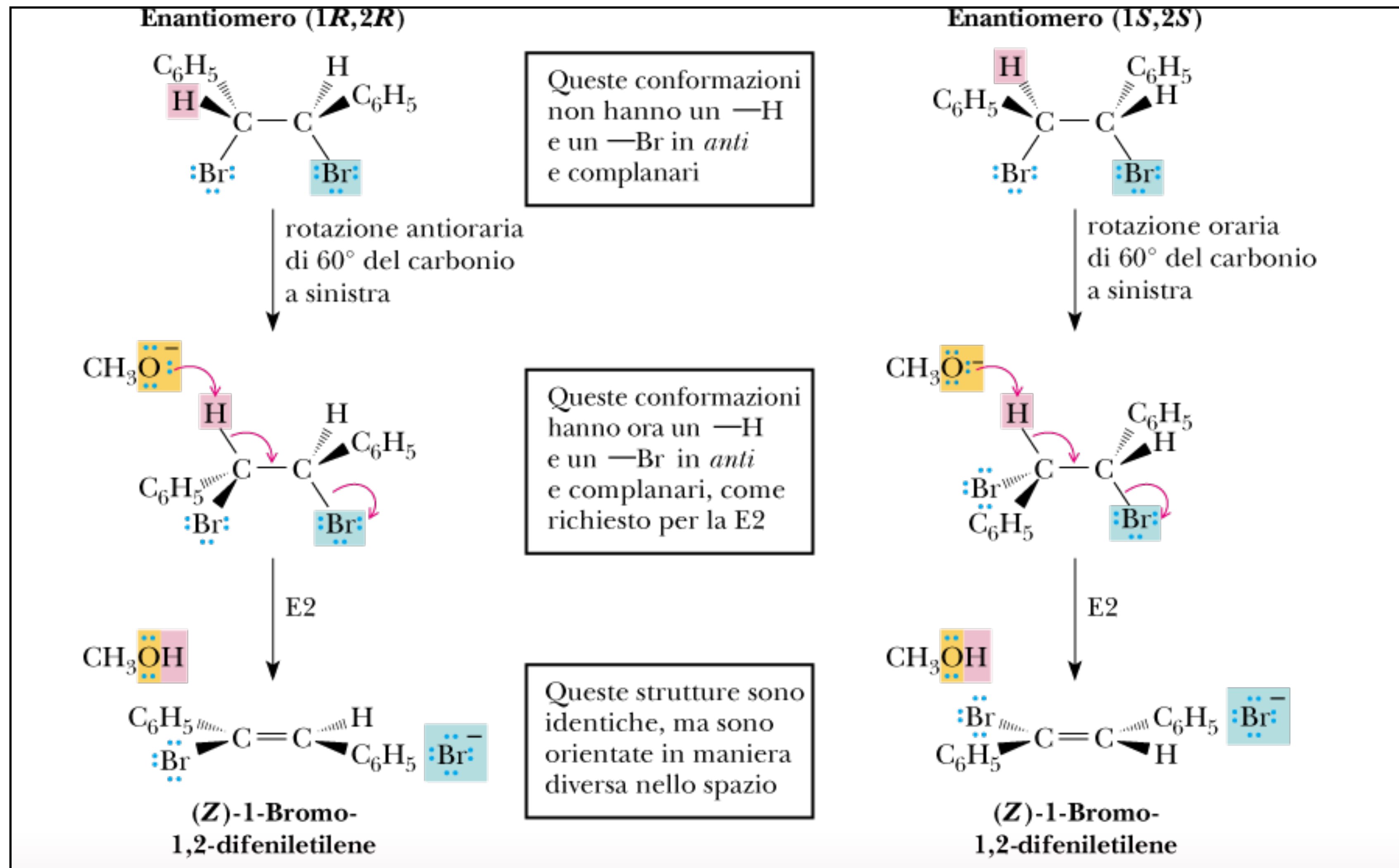


Reazione E2 STEREOSPECIFICA dello stereoisomero (MESO) (R,S)- 1,2-dibromo-1,2-difeniletano

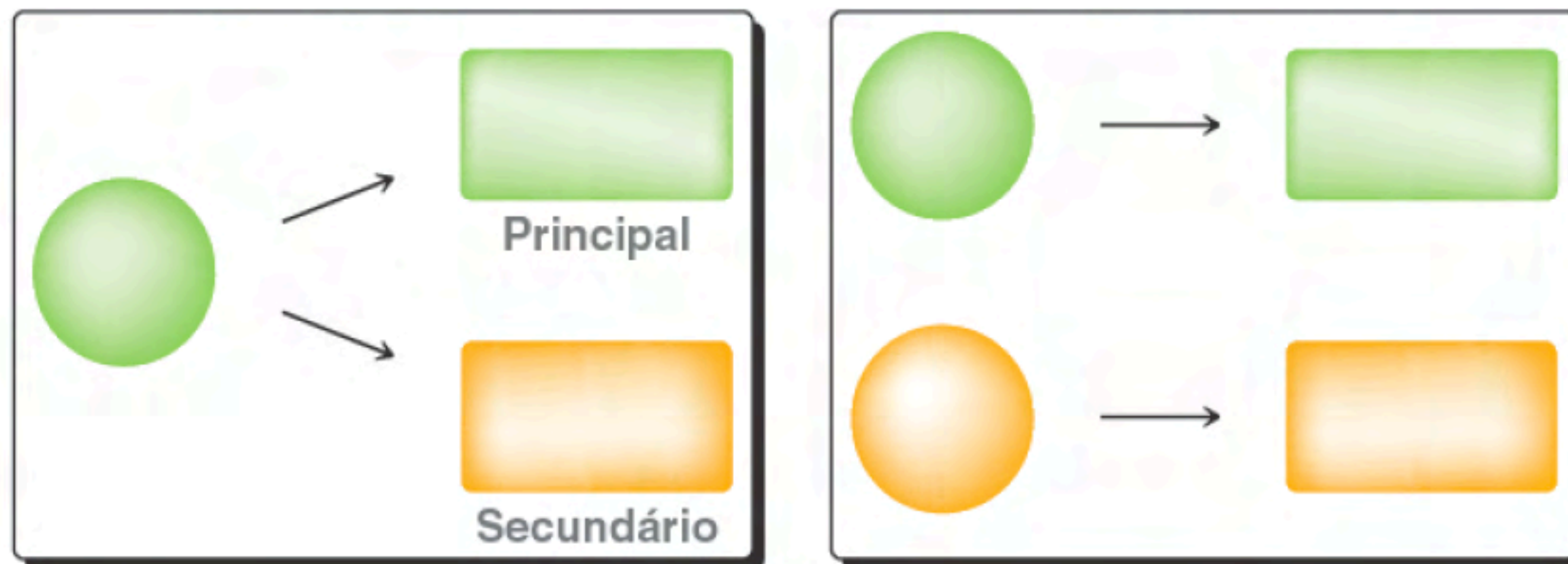


Reazione E2 STEREOSPECIFICA degli enantiomeri (R,R) es (S,S) dell'1,2-dibromo-1,2-difeniletano

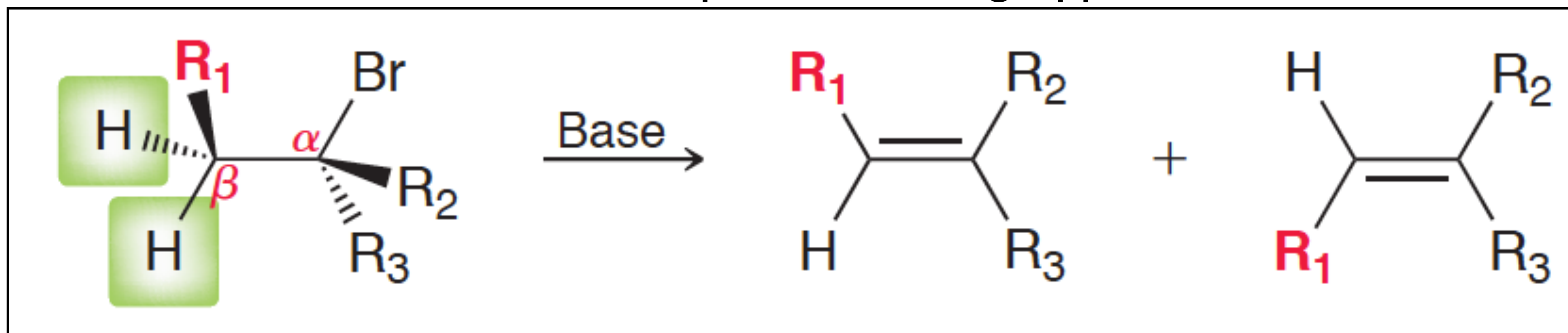
Rimozione di un protone e contemporanea rottura di un legame con formazione di molecole o ioni stabili.
—H e —Br sono in anti e complanari; tutti gli stadi di rottura e formazione dei legami sono concertati.



Riepilogo: quando una Reazione E2 è STEREOSELETTIVA O STEREOSPECIFICA?



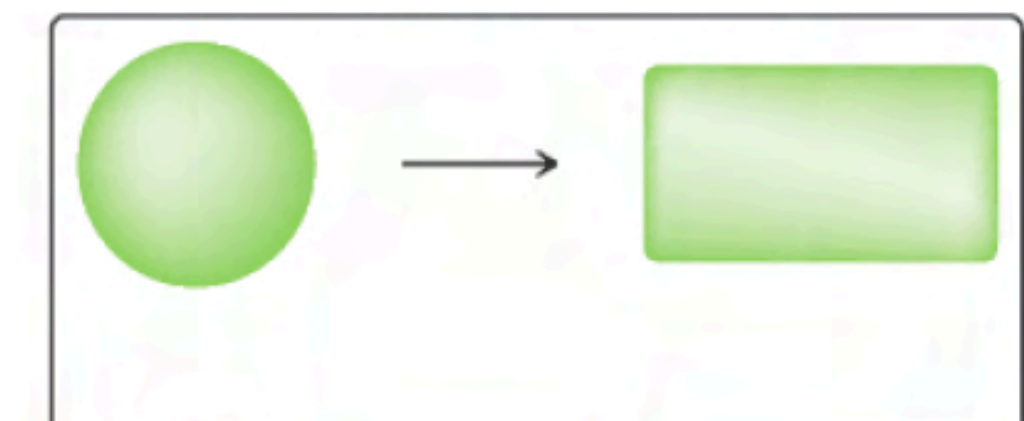
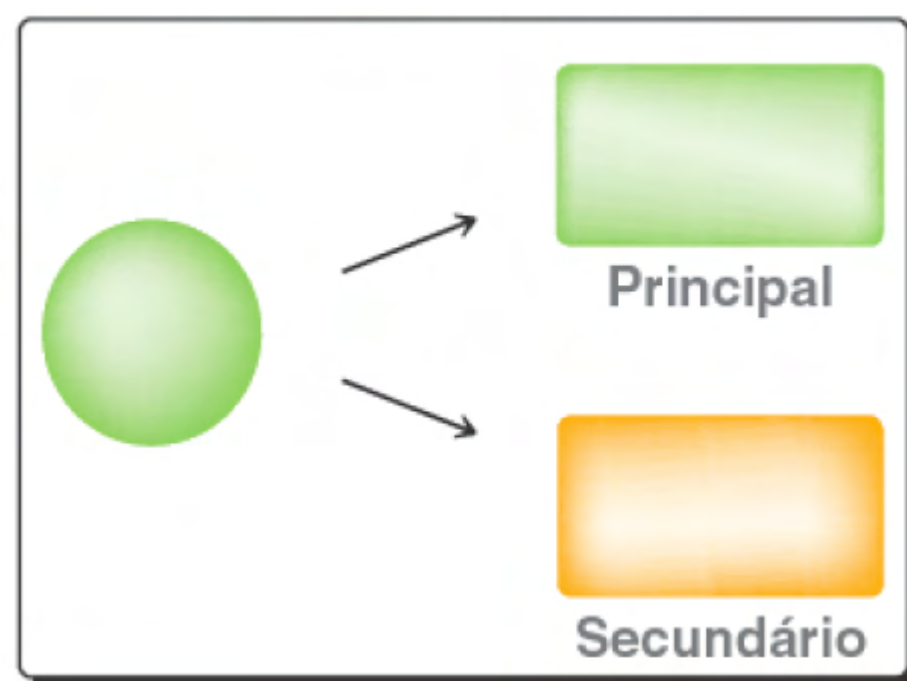
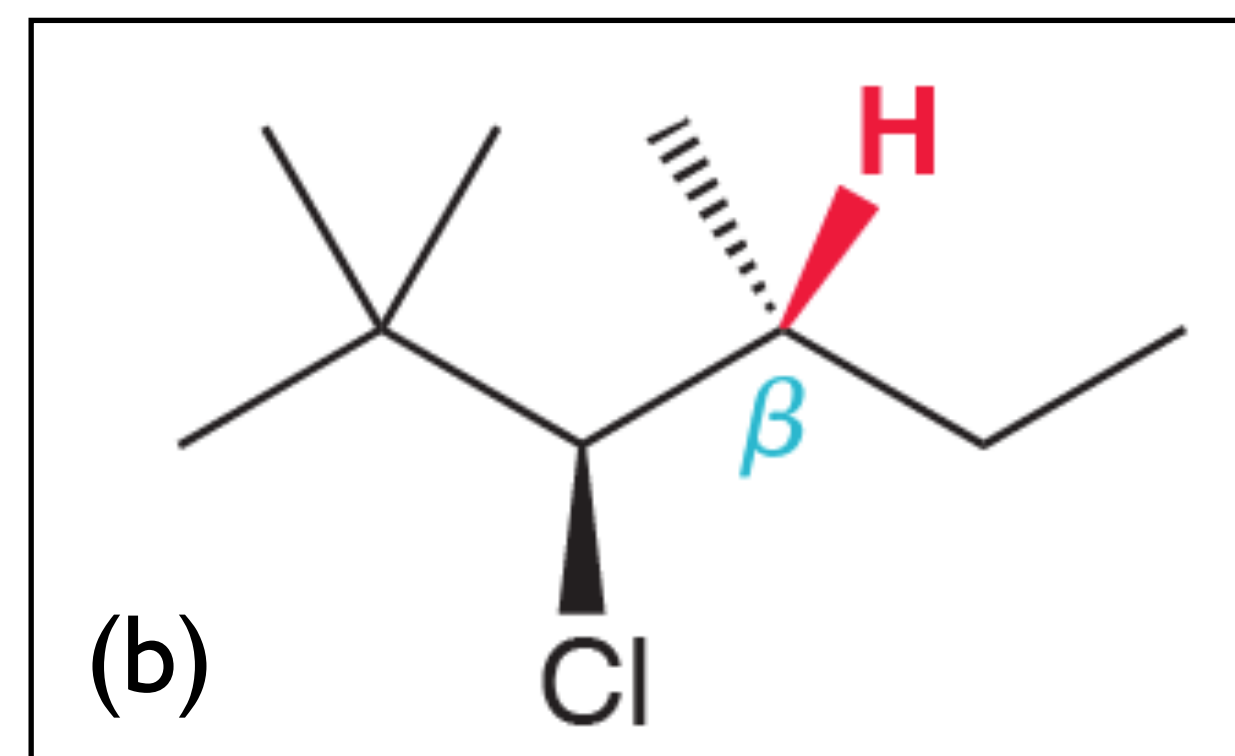
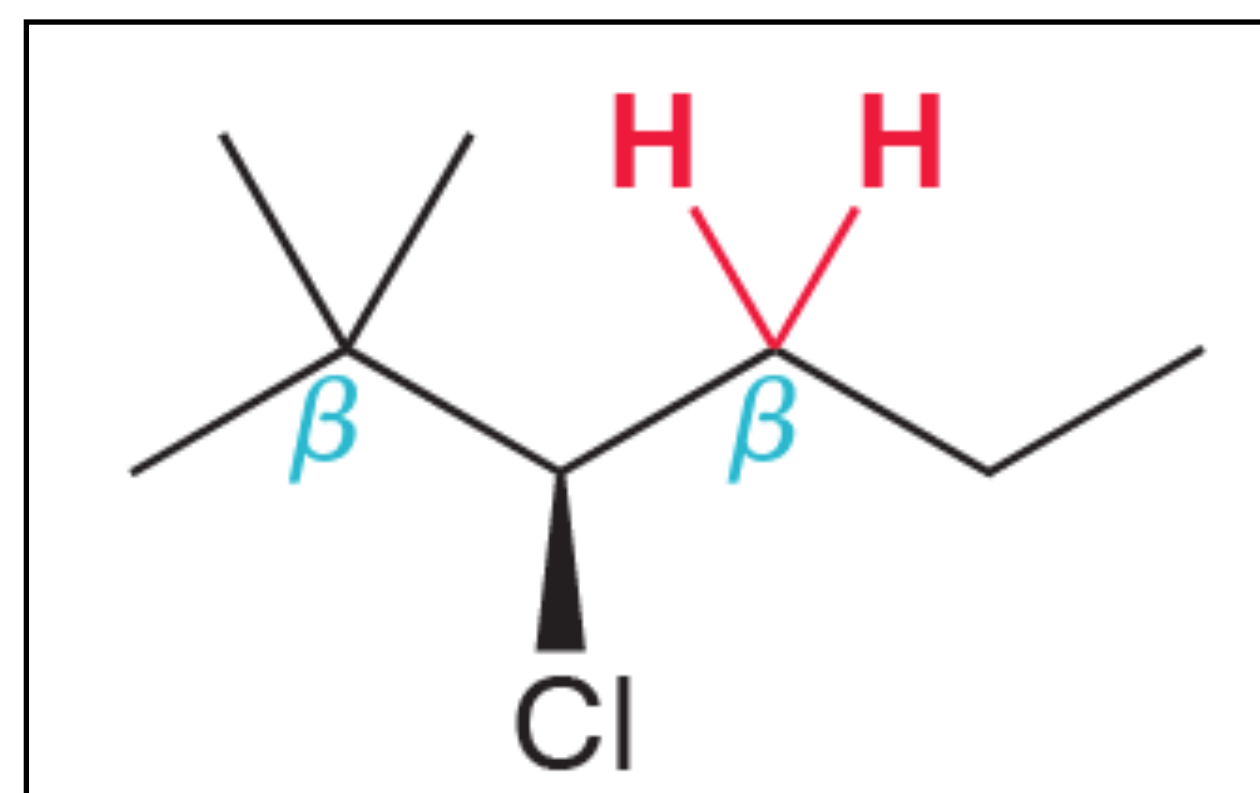
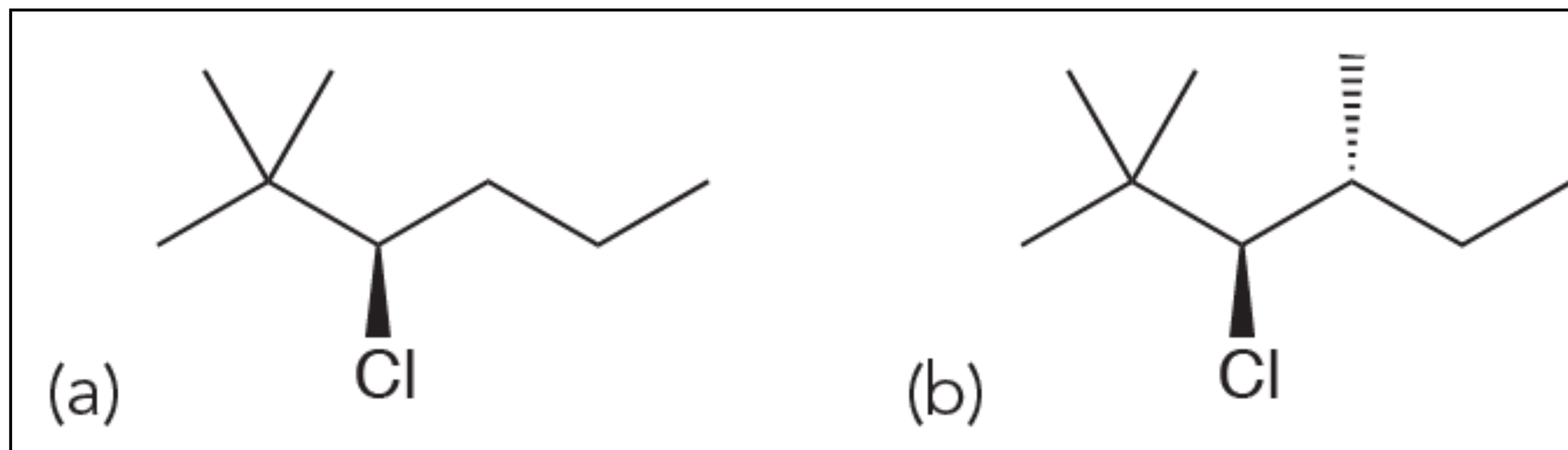
Se la posizione Beta ha due protoni, allora uno dei due protoni può essere posizionato in modo che sia anti-coplanare con il gruppo di uscita.



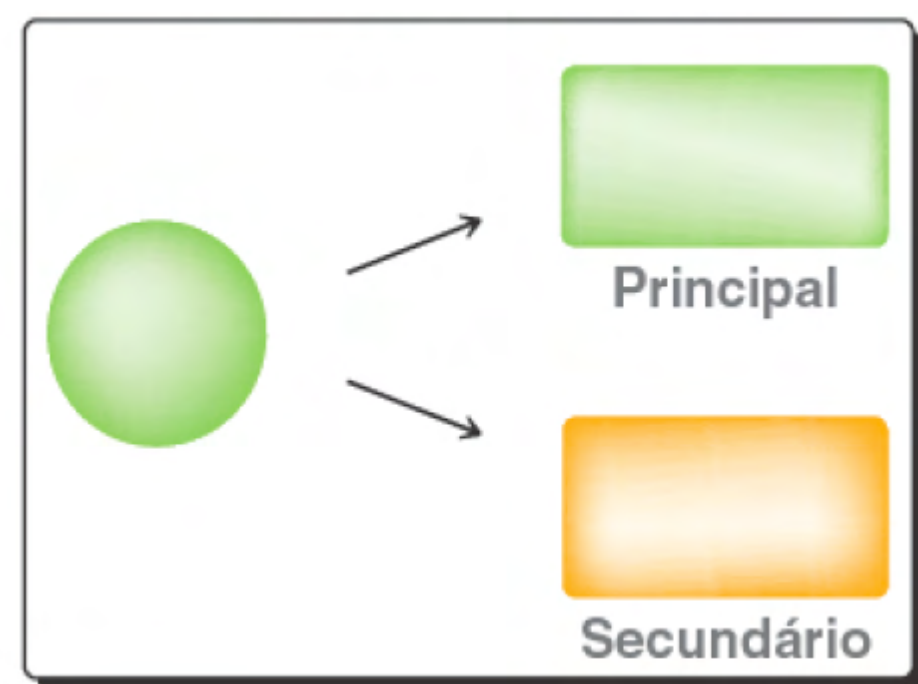
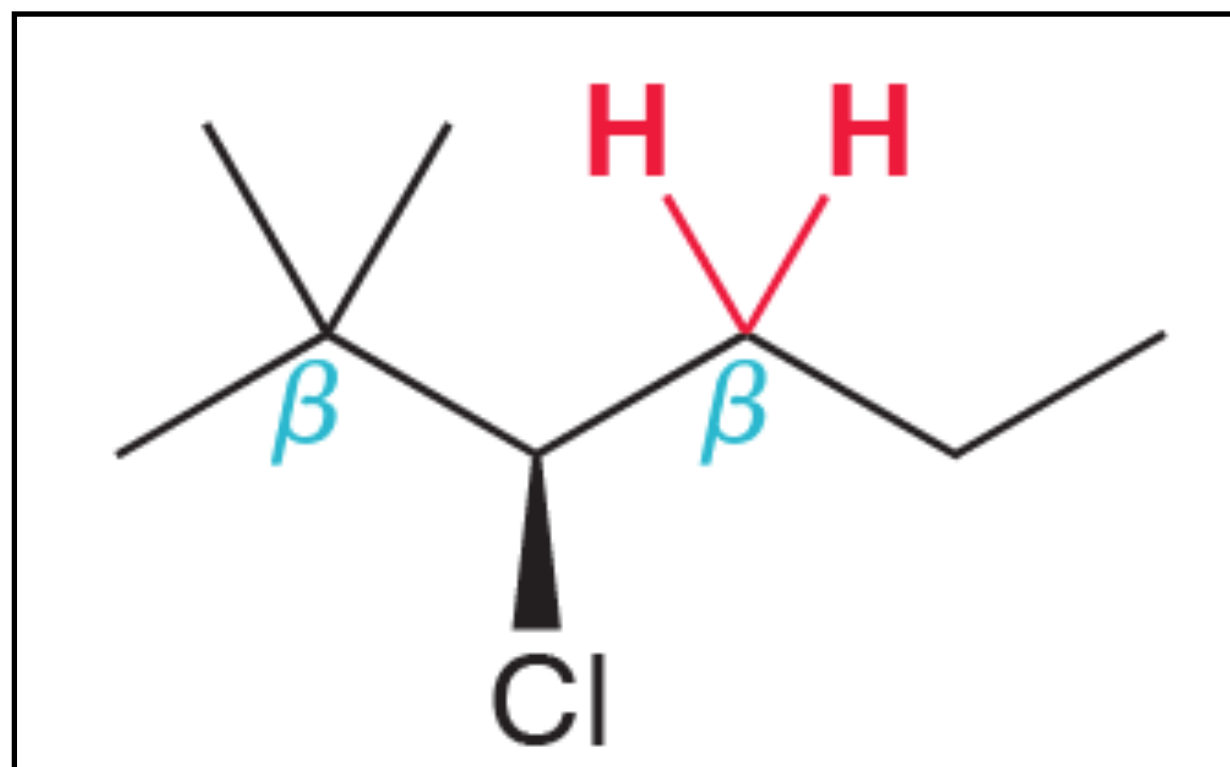
Di conseguenza, Si otterranno i due prodotti teroisomeri.
In questo caso predominerà l'alcheno più stabile (reazione stereoselettiva)

Riepilogo: quando una Reazione E2 è STEREOSELETTIVA O STEREOSPECIFICA?

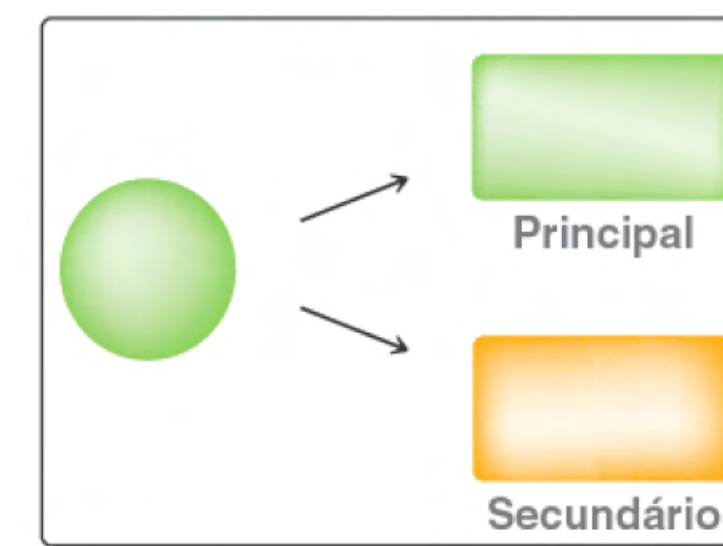
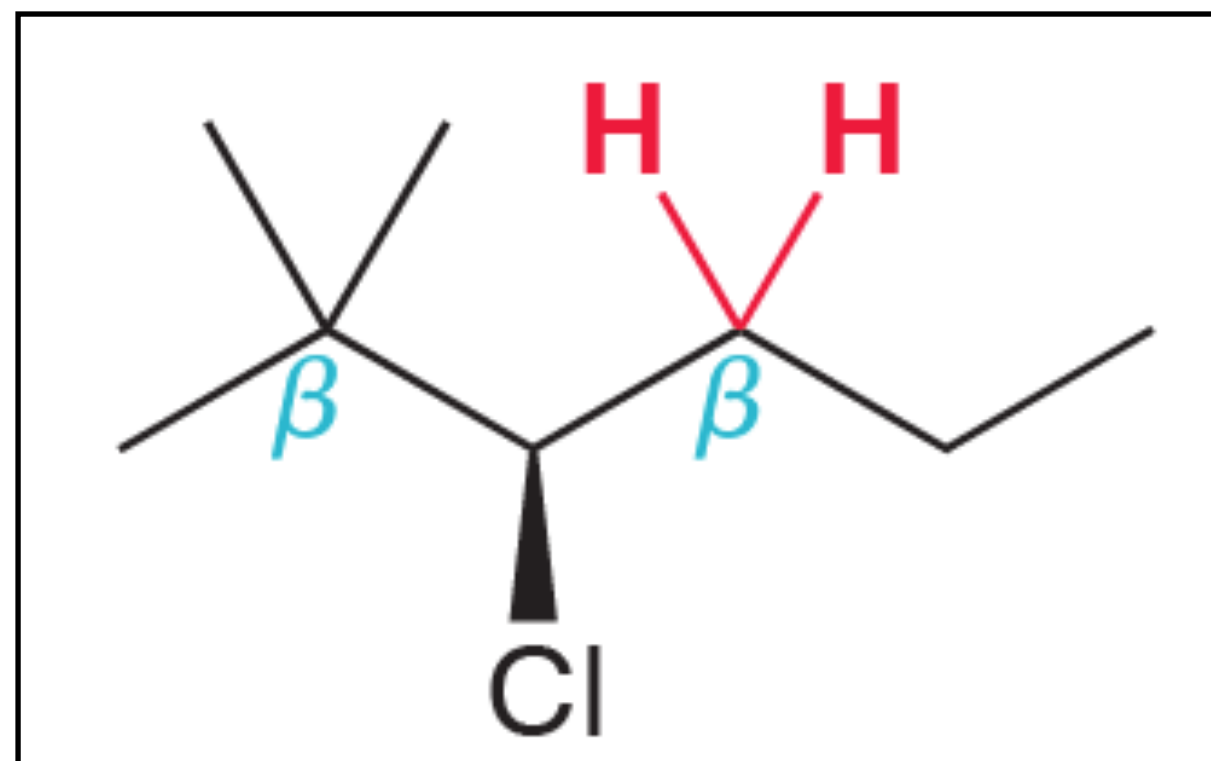
PROBLEMA: Identificare i prodotti, principali e secondari, per la reazione E2 che si verifica quando ciascuno dei seguenti substrati viene trattato con una base forte



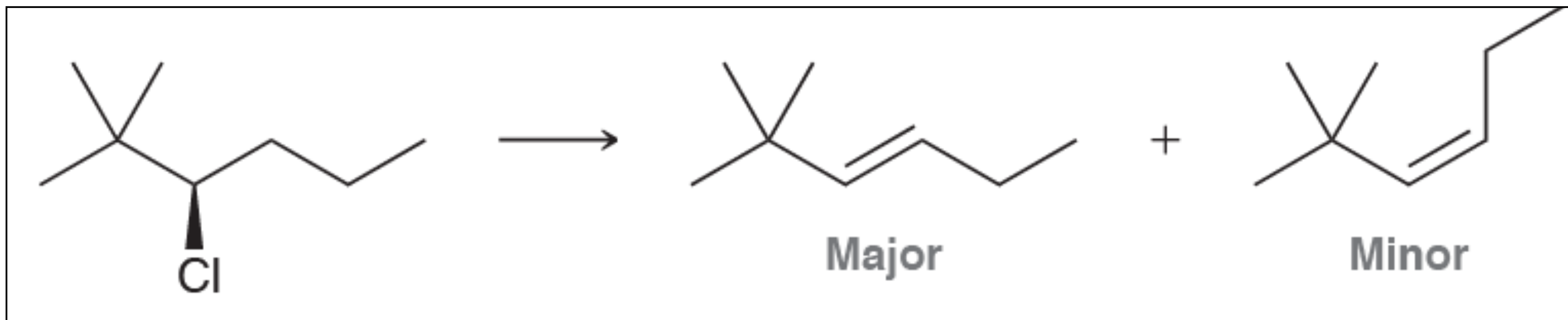
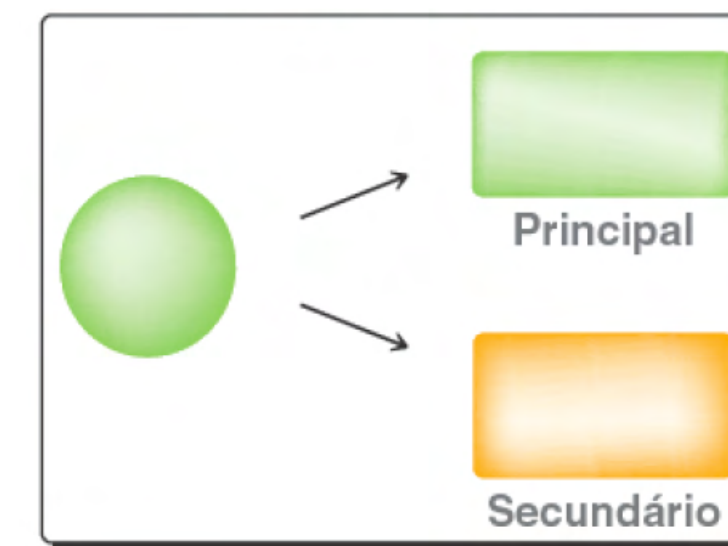
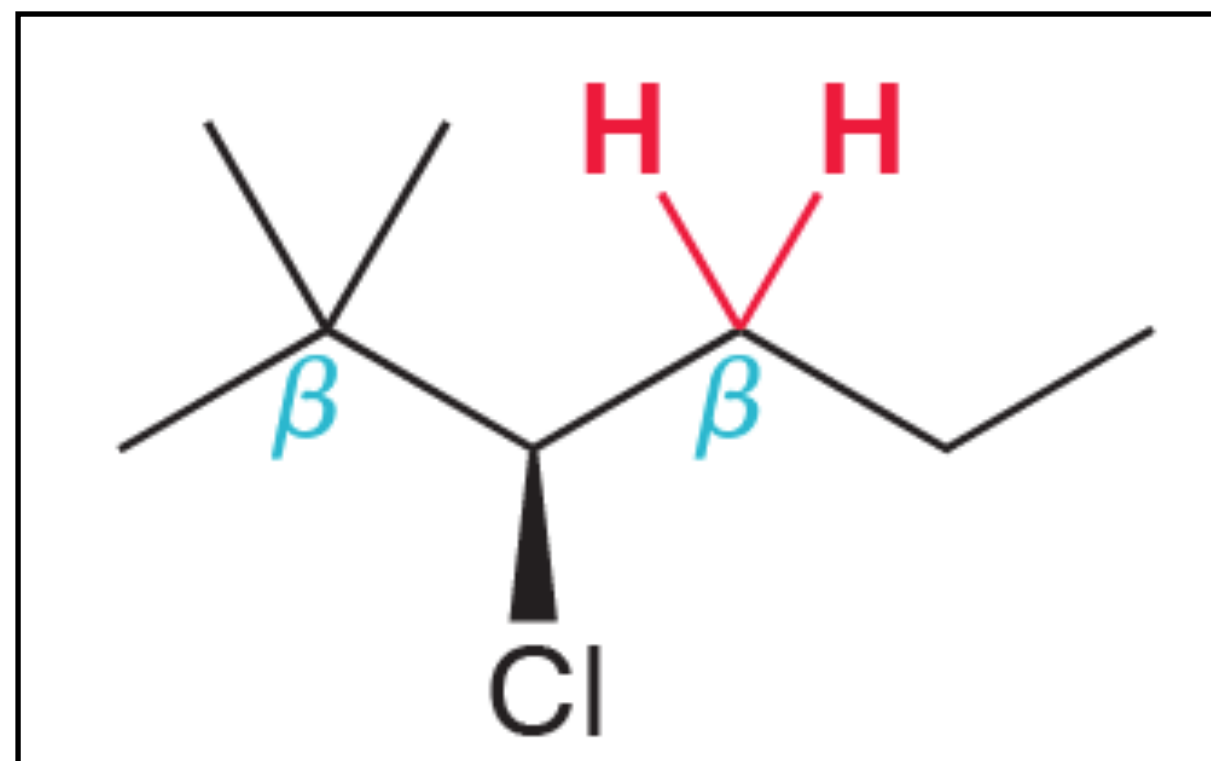
PROBLEMA: Identificare i prodotti, principali e secondari, per la reazione E2 che si verifica quando ciascuno dei seguenti substrati viene trattato con una base forte



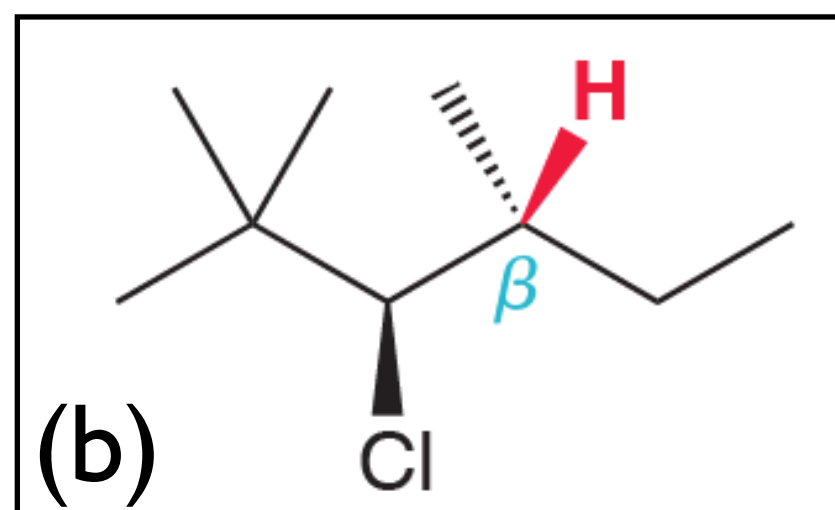
PROBLEMA: Identificare i prodotti, principali e secondari, per la reazione E2 che si verifica quando ciascuno dei seguenti substrati viene trattato con una base forte



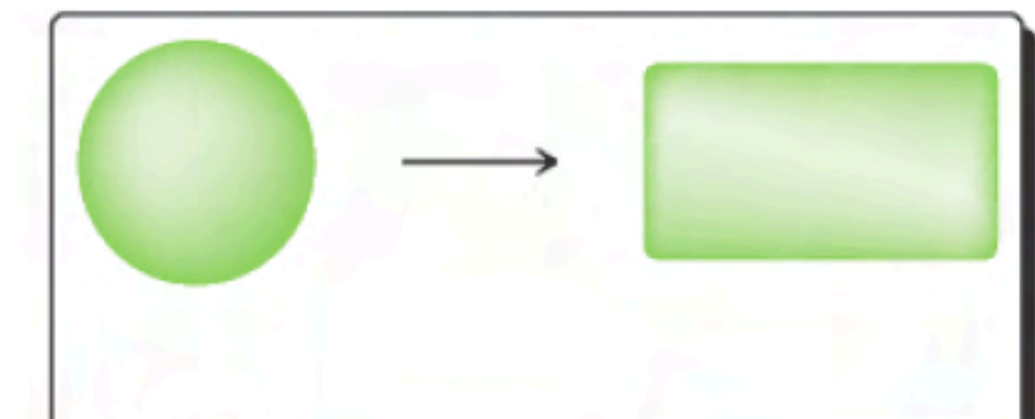
PROBLEMA: Identificare i prodotti, principali e secondari, per la reazione E2 che si verifica quando ciascuno dei seguenti substrati viene trattato con una base forte



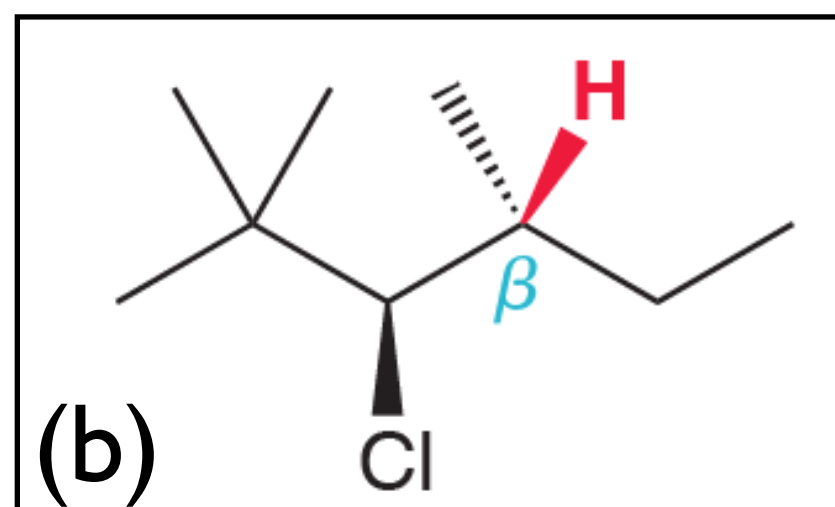
PROBLEMA: Identificare i prodotti, principali e secondari, per la reazione E2 che si verifica quando ciascuno dei seguenti substrati viene trattato con una base forte



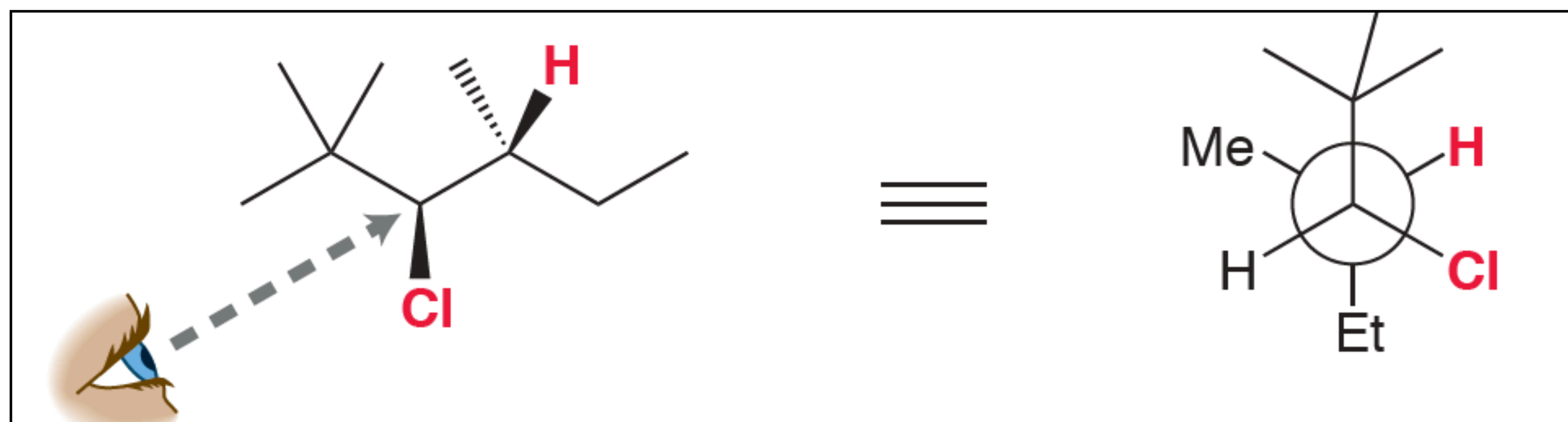
Analisi conformazionale dei possibili conformeri



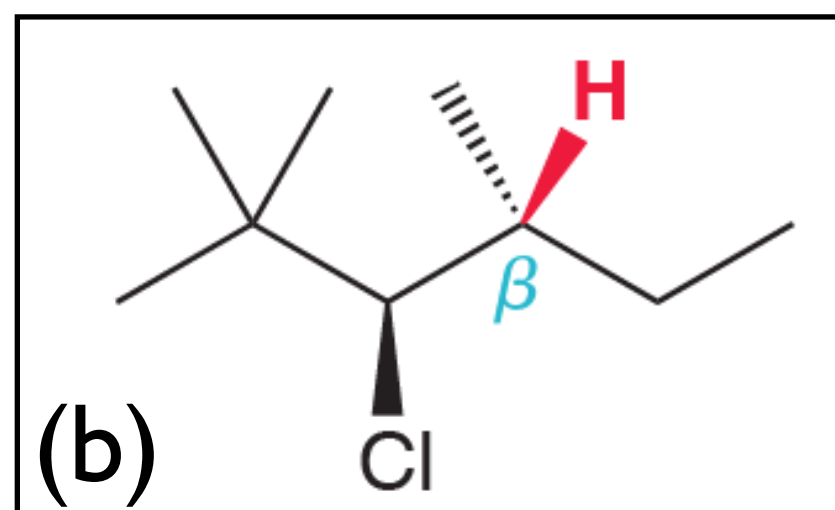
PROBLEMA: Identificare i prodotti, principali e secondari, per la reazione E2 che si verifica quando ciascuno dei seguenti substrati viene trattato con una base forte



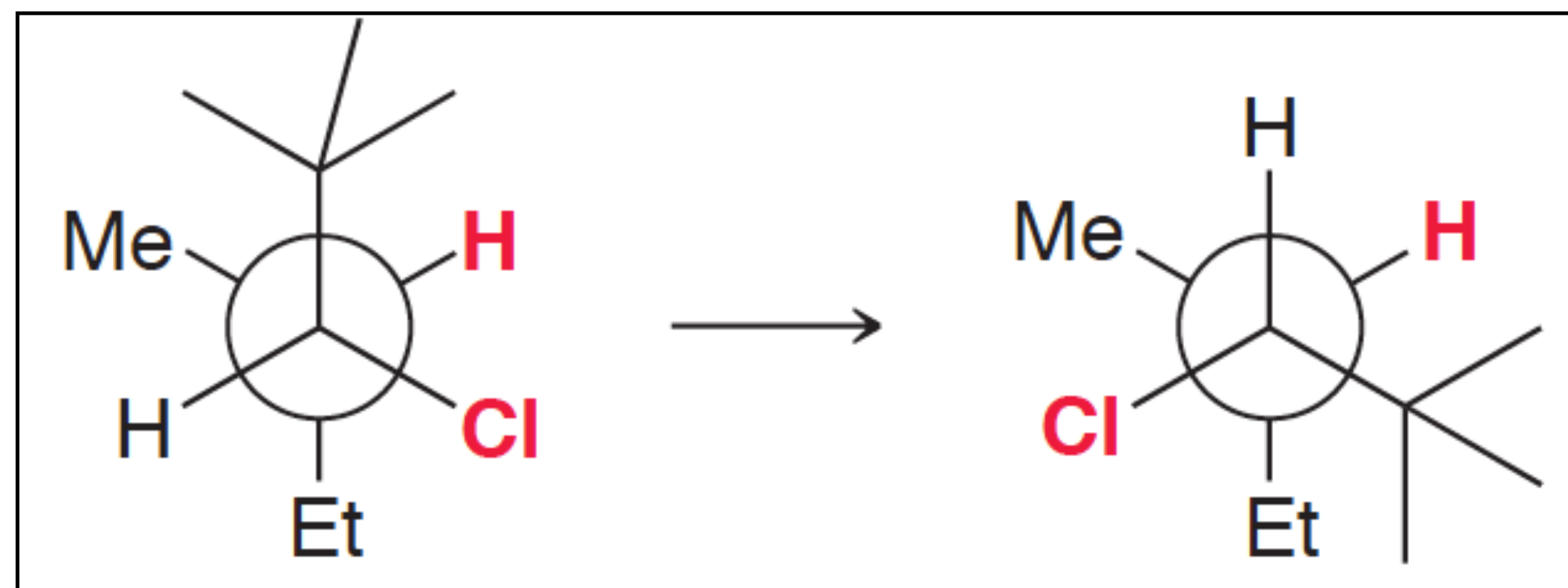
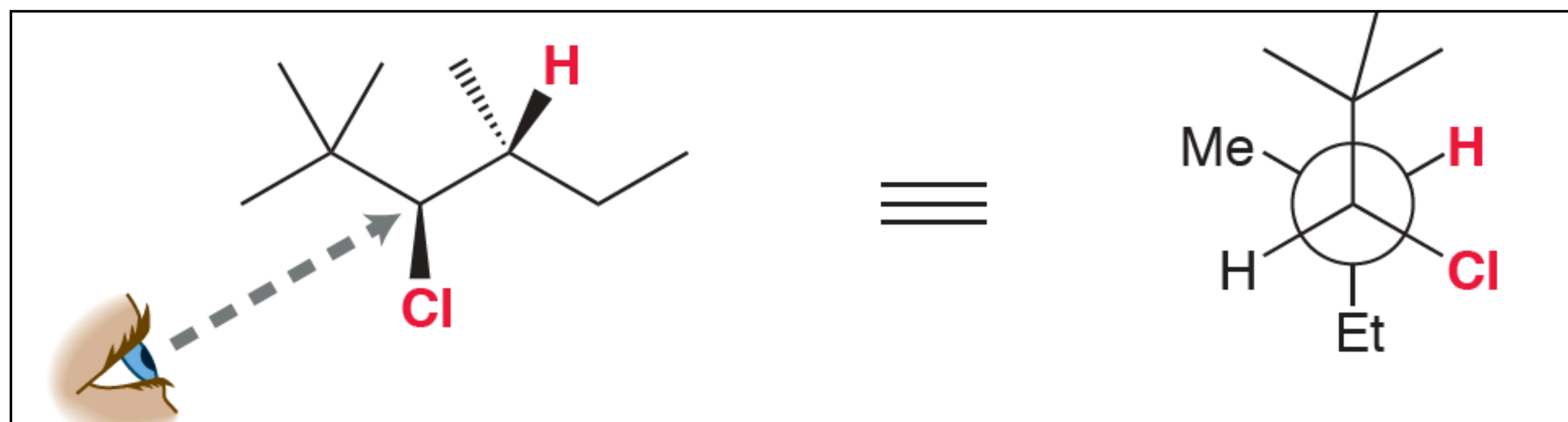
Analisi conformazionale dei possibili conformeri



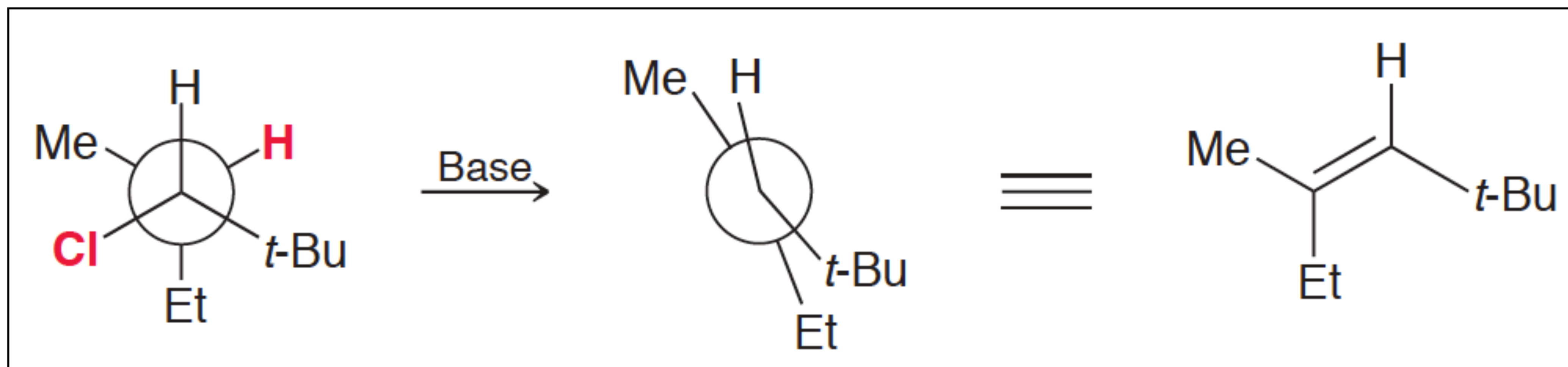
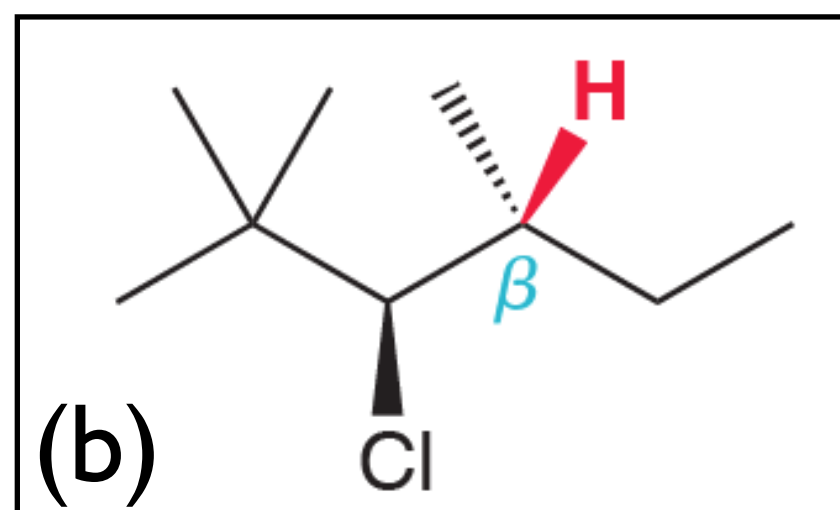
PROBLEMA: Identificare i prodotti, principali e secondari, per la reazione E2 che si verifica quando ciascuno dei seguenti substrati viene trattato con una base forte



Analisi conformazionale dei possibili conformeri

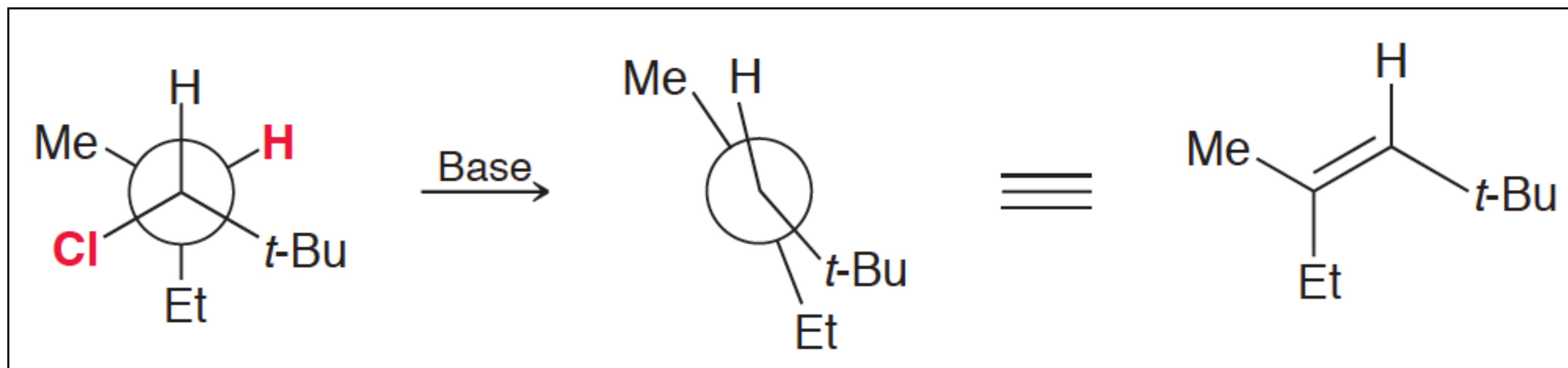
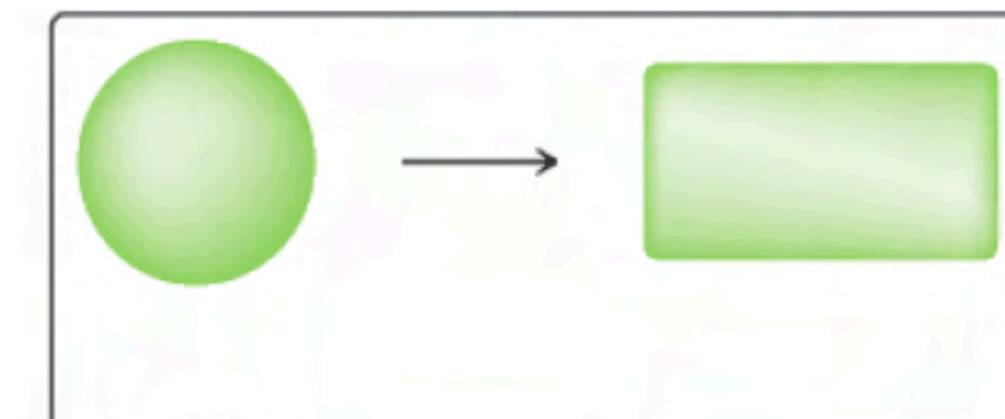
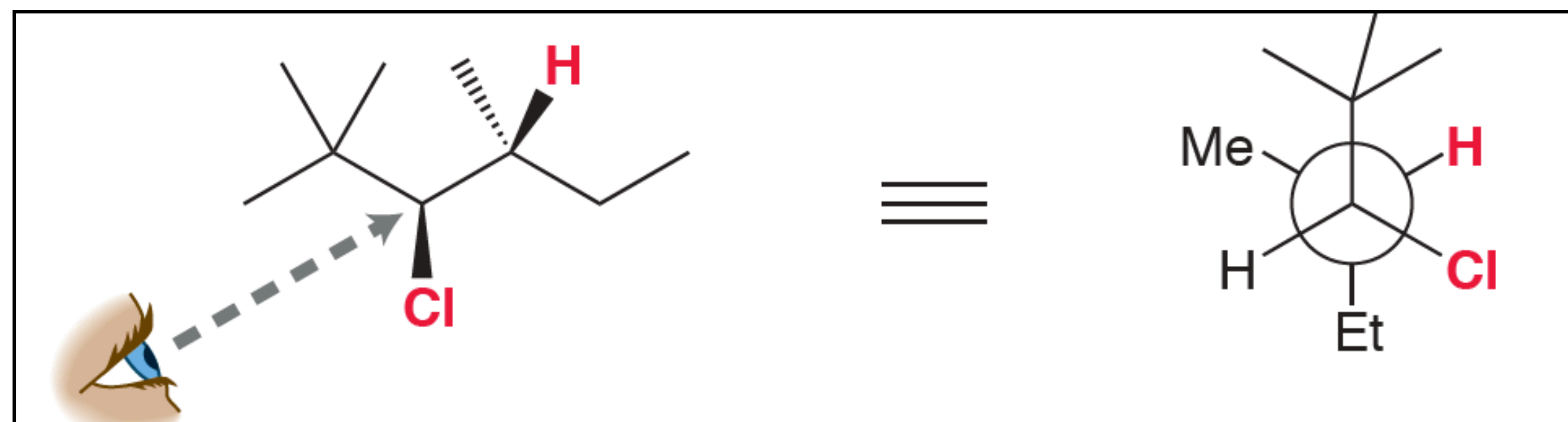
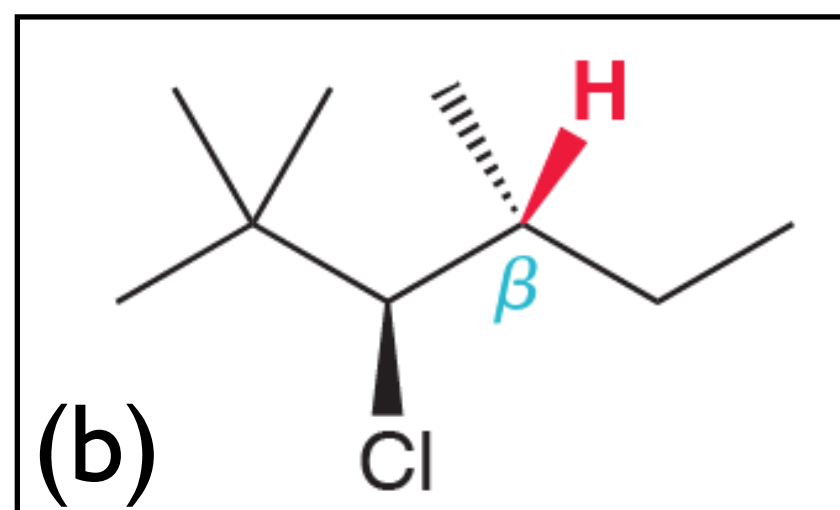


PROBLEMA: Identificare i prodotti, principali e secondari, per la reazione E2 che si verifica quando ciascuno dei seguenti substrati viene trattato con una base forte



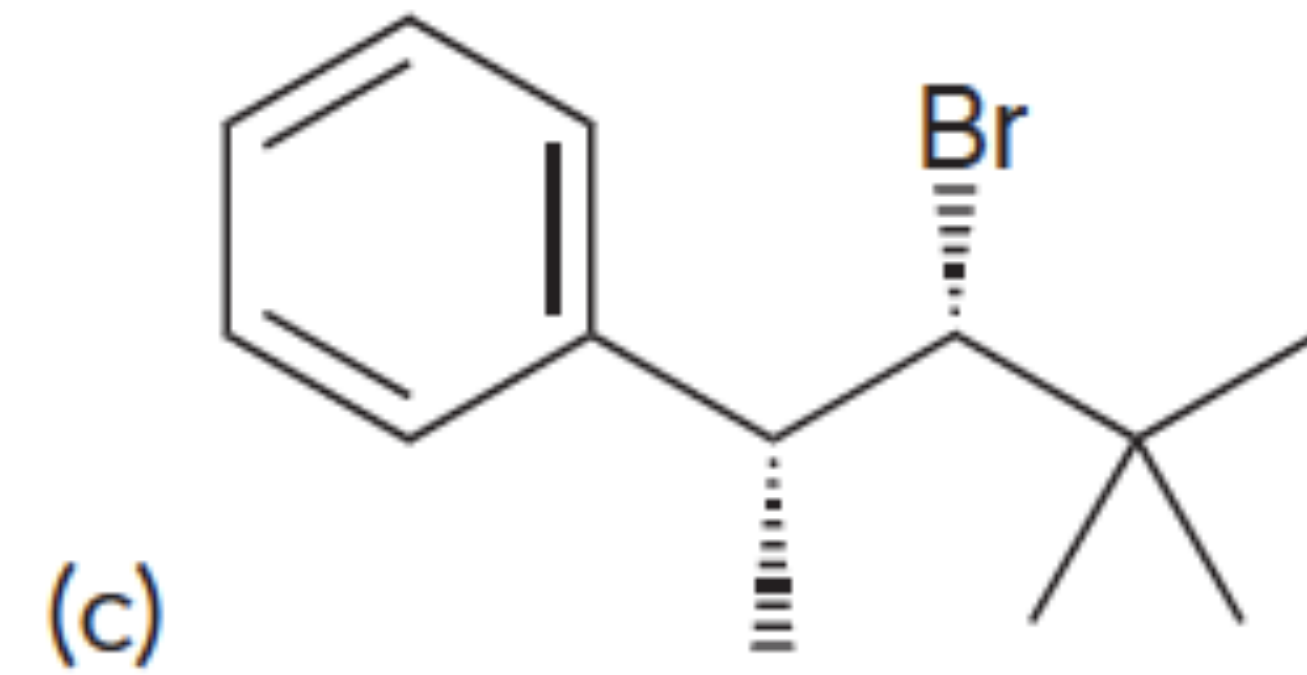
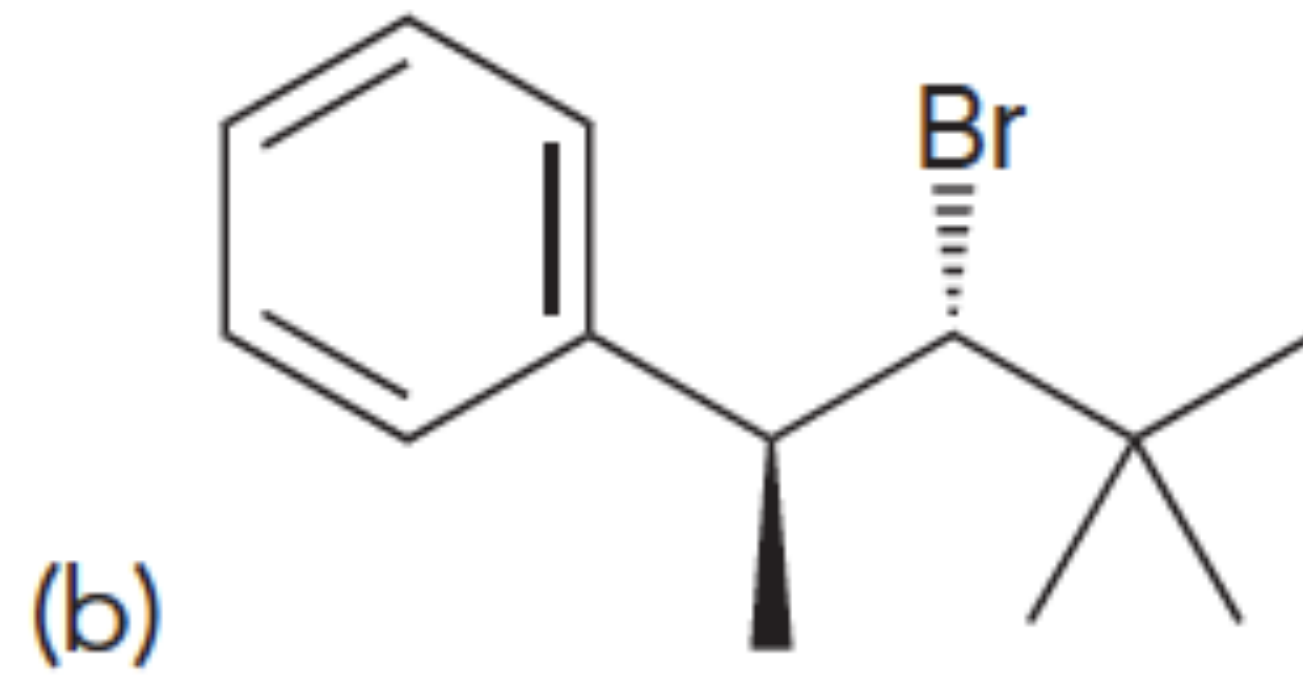
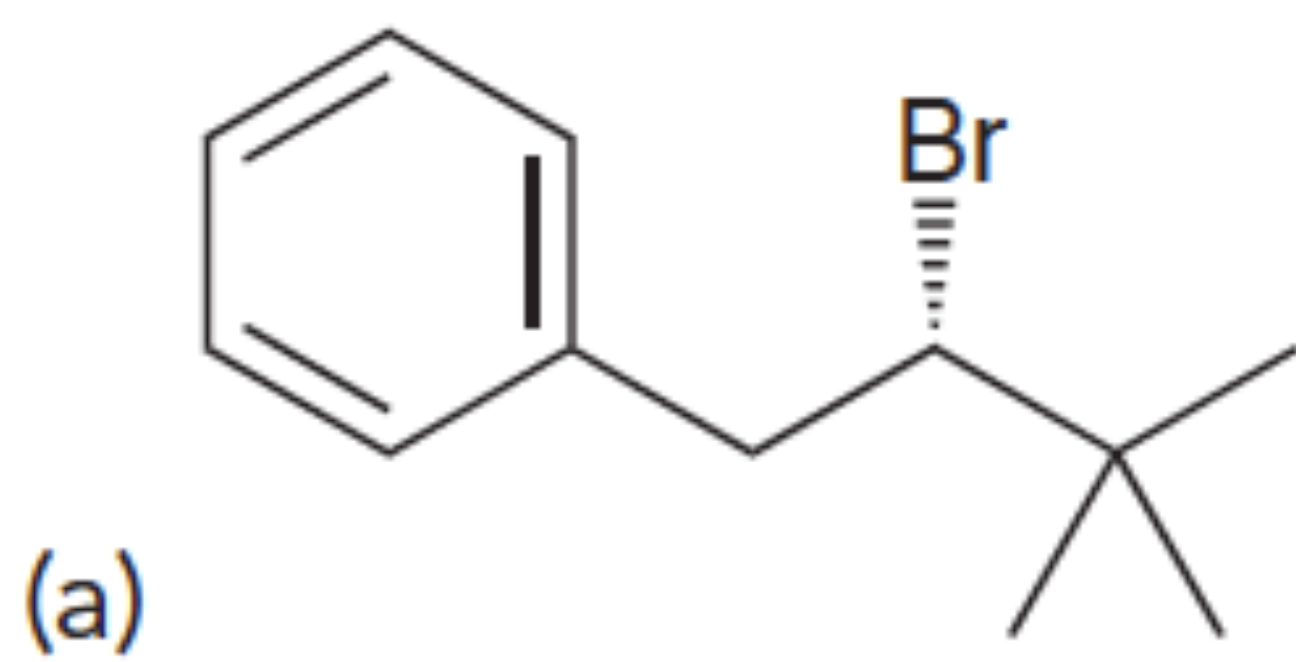
In questo caso, il prodotto è l'isomero Z. L'isomero E non si ottiene, perché ciò richiederebbe che l'eliminazione avvenisse da una conformazione sin-periplanare, (eclissata) di alta energia

PROBLEMA: Identificare i prodotti, principali e secondari, per la reazione E2 che si verifica quando ciascuno dei seguenti substrati viene trattato con una base forte

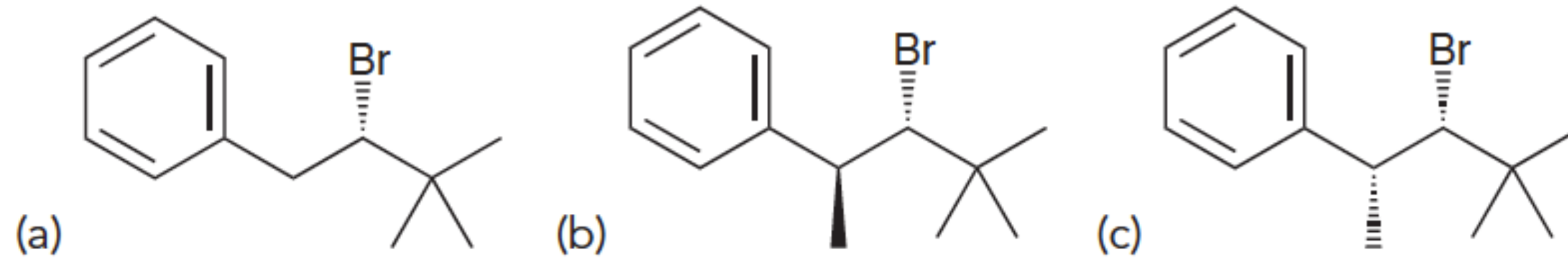


In questo caso, il prodotto è l'isomero Z. L'isomero E non si ottiene, perché ciò richiederebbe che l'eliminazione avvenisse da una conformazione sin-periplanare, (eclissata) di alta energia

PROBLEMA: Identificare i prodotti, principali e secondari, per la reazione E2 che si verifica quando ciascuno dei seguenti substrati viene trattato con una base forte

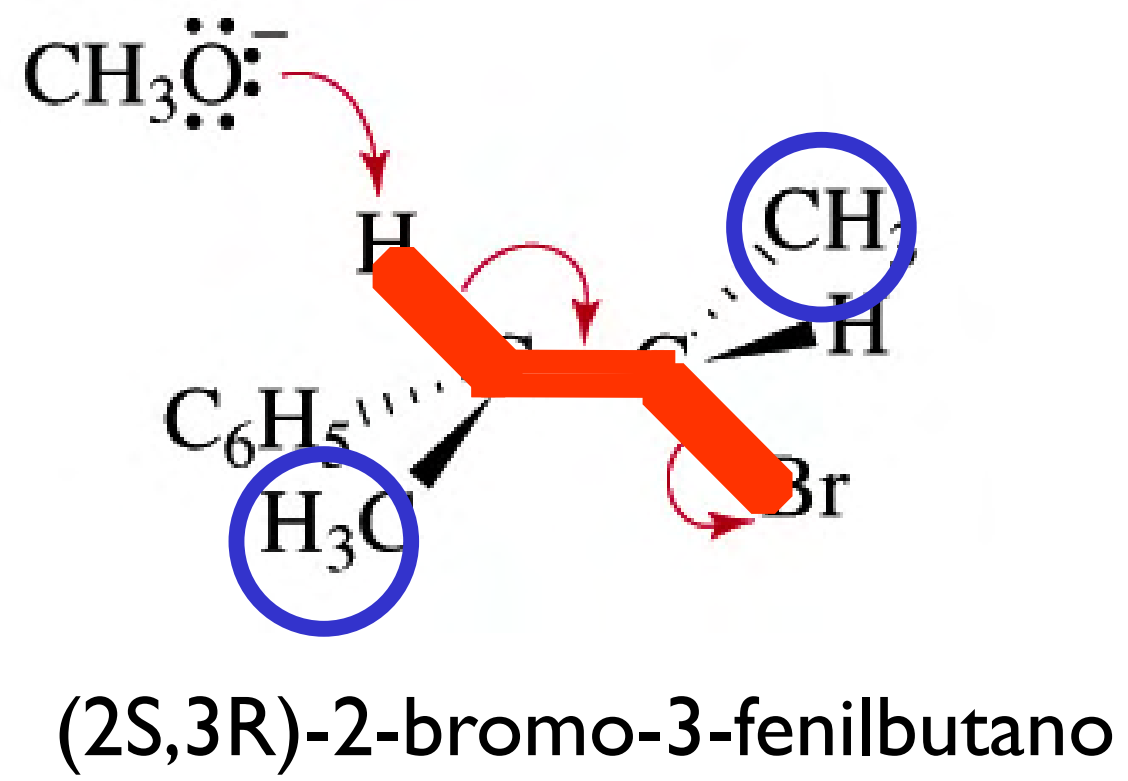
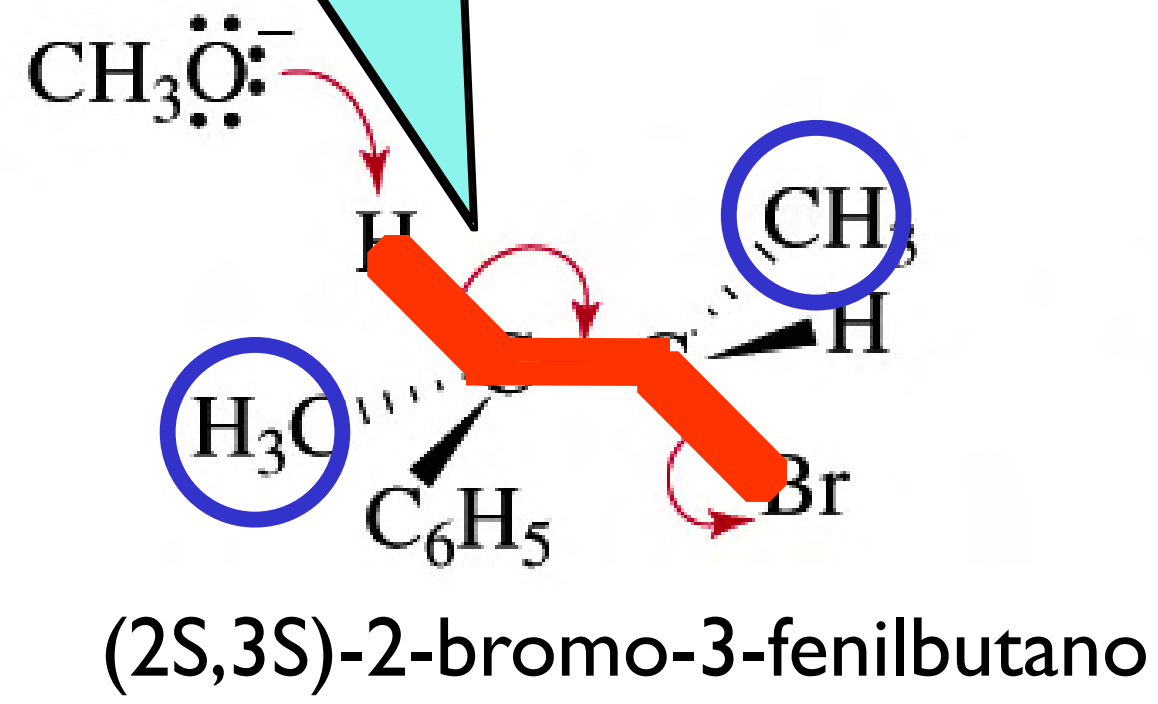
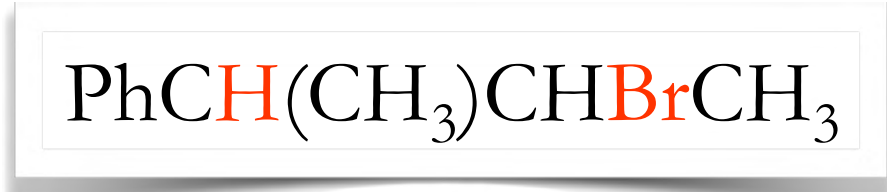


PROBLEMA: Identificare i prodotti, principali e secondari, per la reazione E2 che si verifica quando ciascuno dei seguenti substrati viene trattato con una base forte



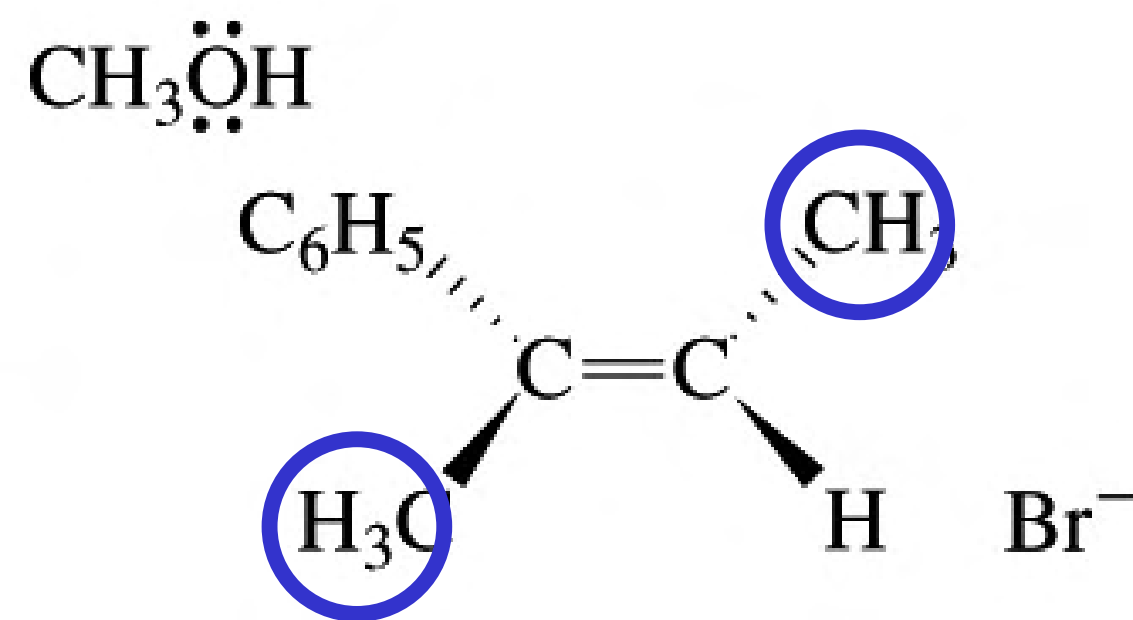
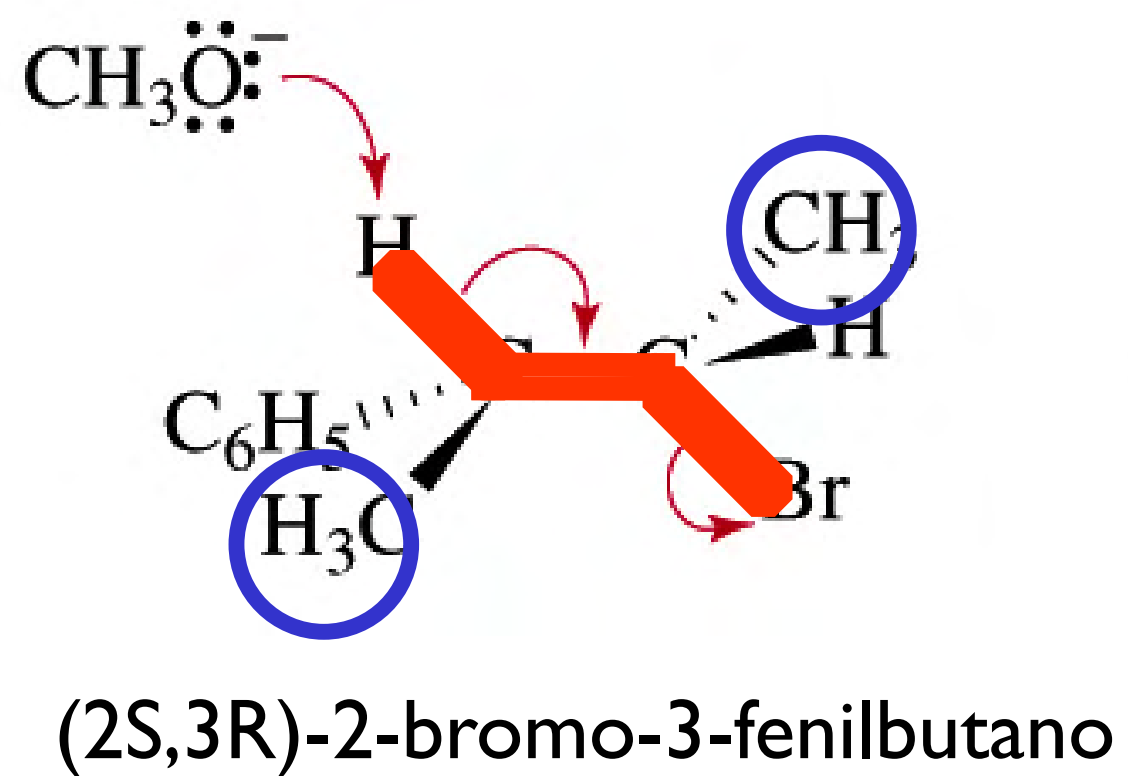
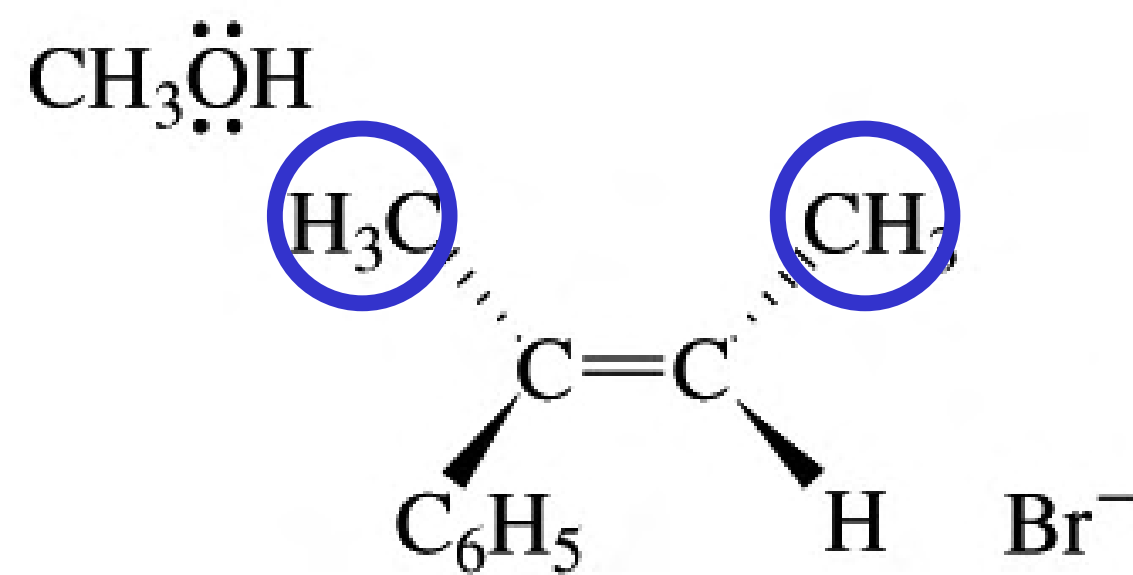
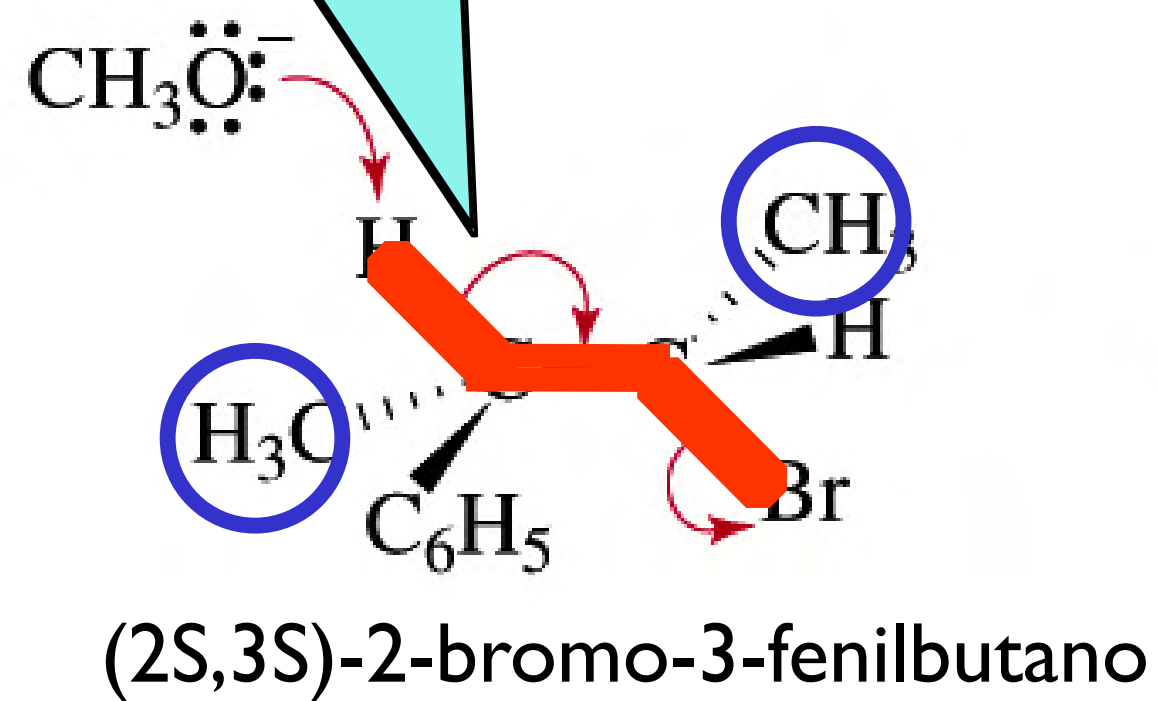
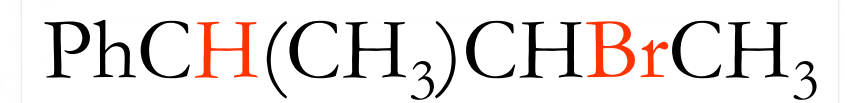
Carbano β

2-bromo-3-fenilbutano

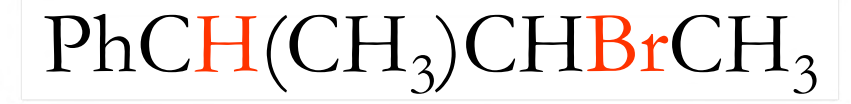


Carbono β

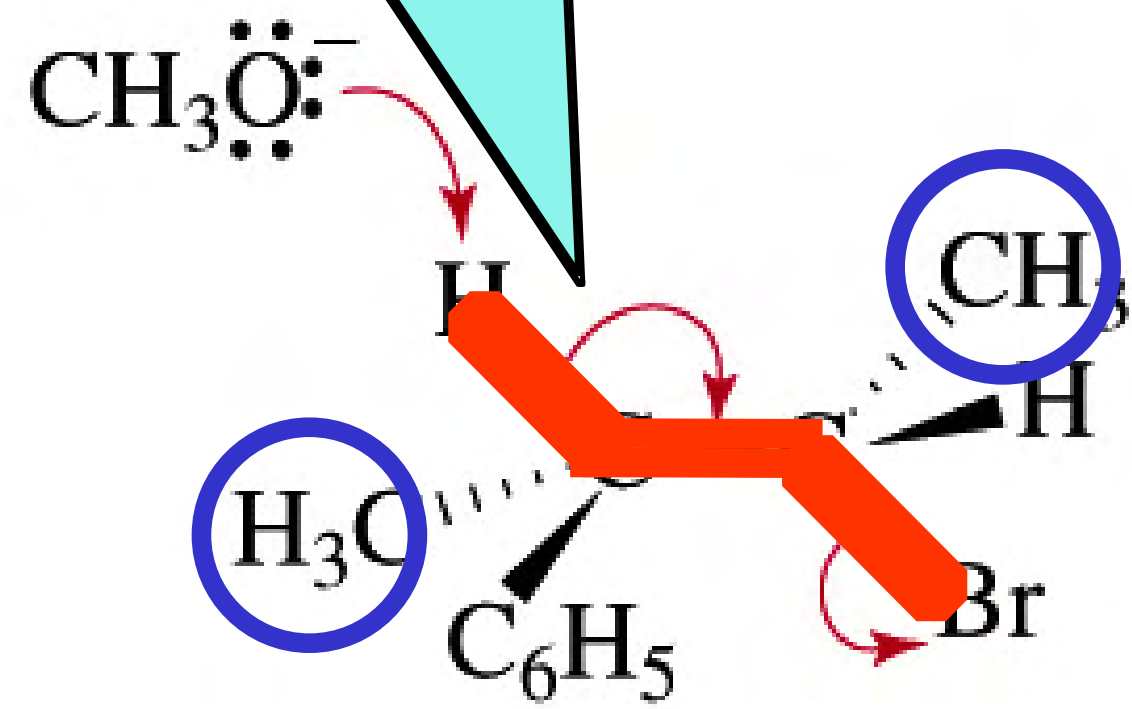
2-bromo-3-fenilbutano



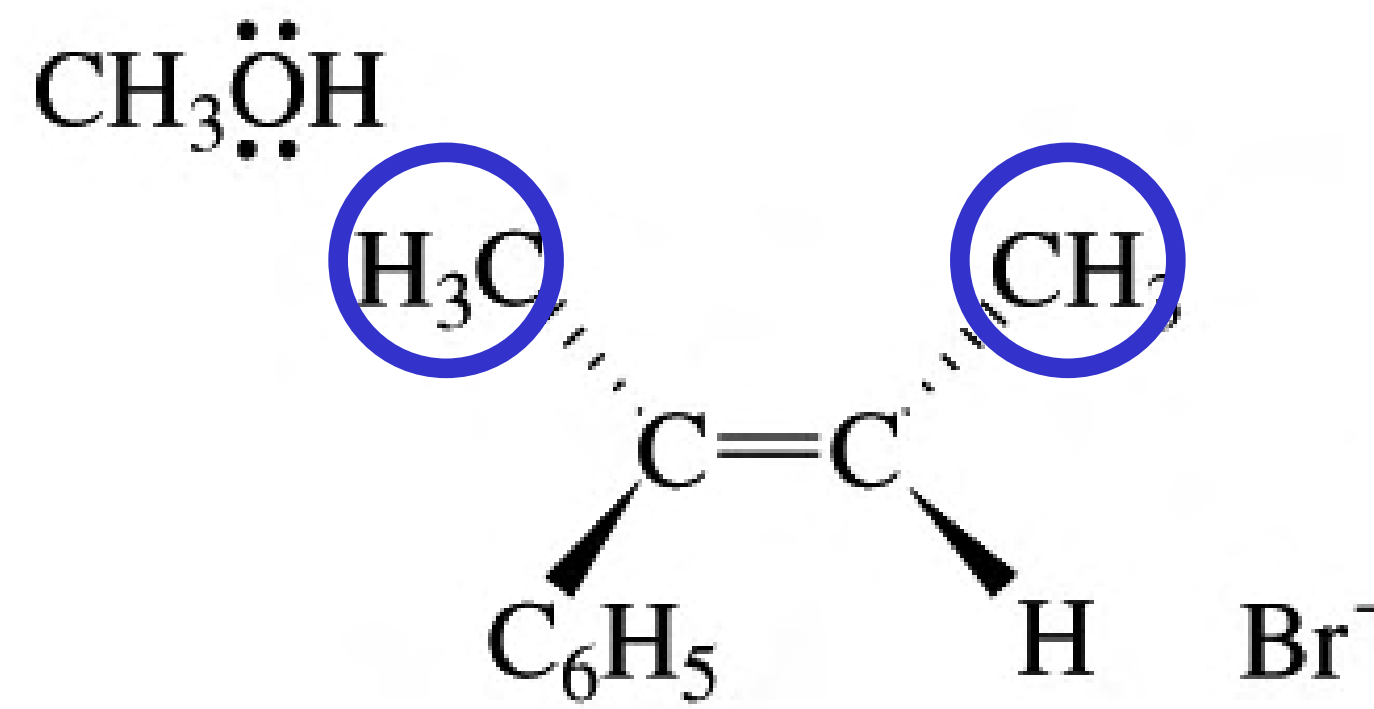
2-bromo-3-fenilbutano



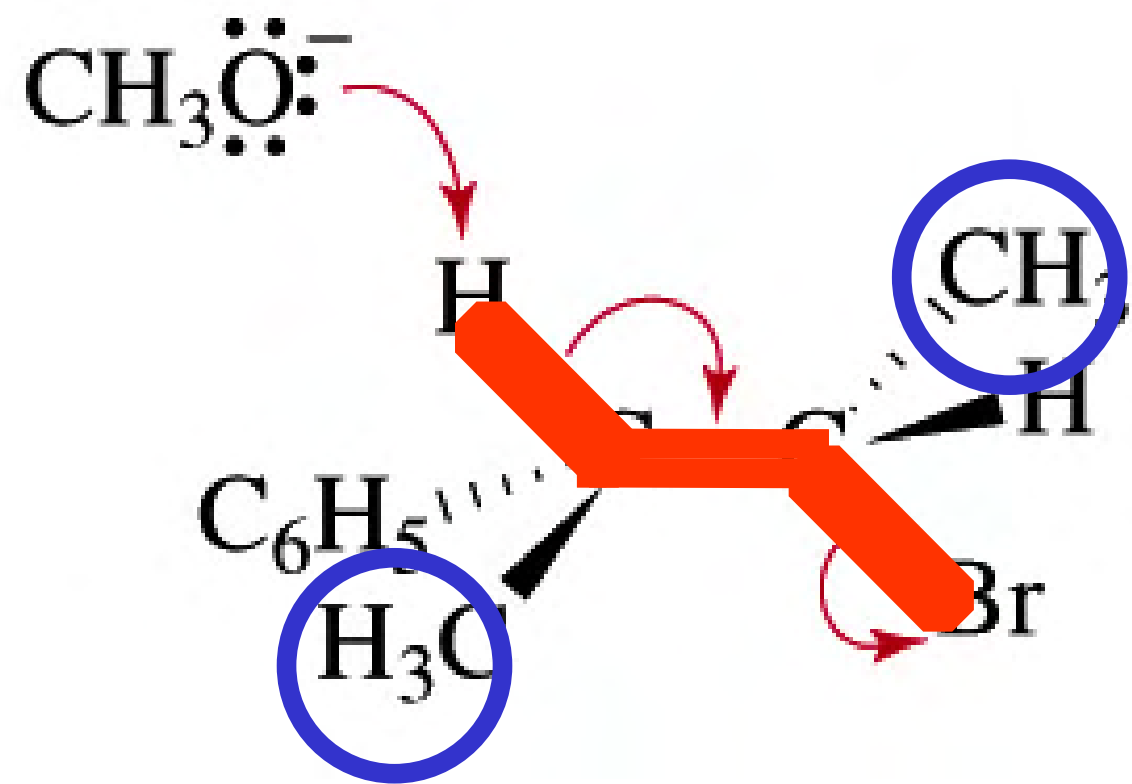
Il carbonio beta
ha 1 idrogeno



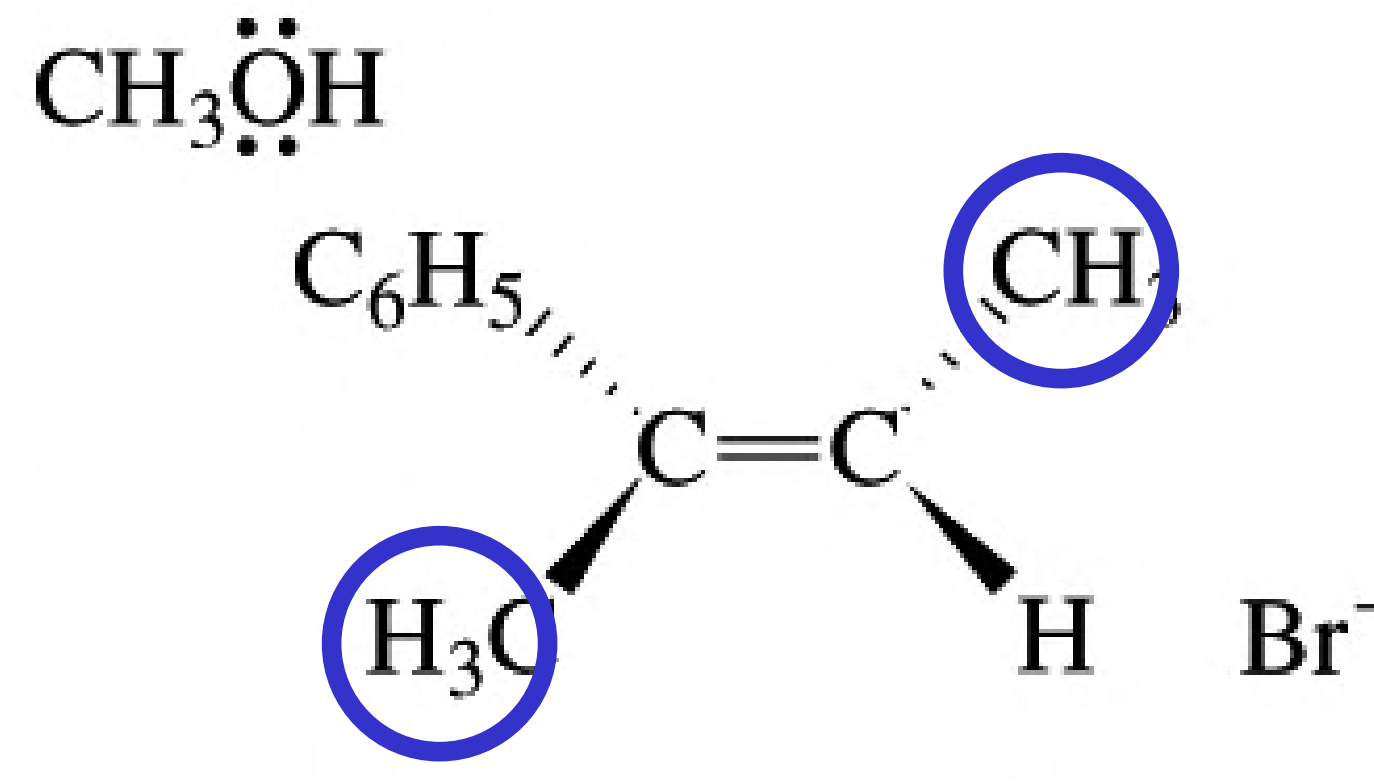
(2S,3S)-2-bromo-3-fenilbutano



E-2-fenil-2-butene

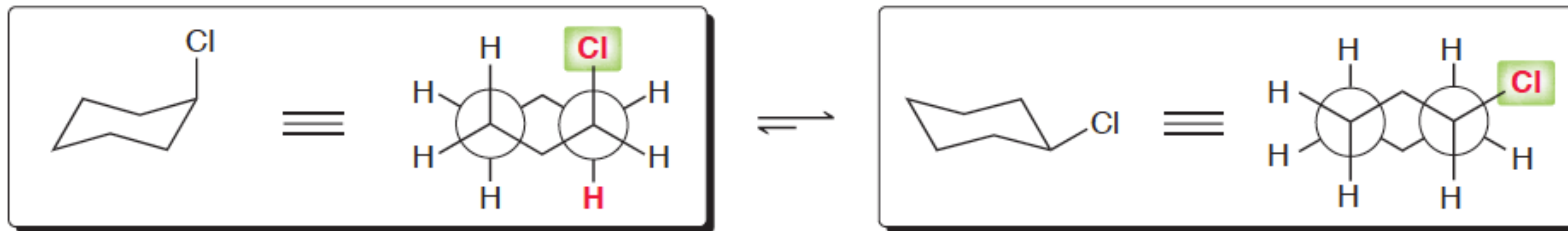


(2S,3R)-2-bromo-3-fenilbutano



Z-2-fenil-2-buteno

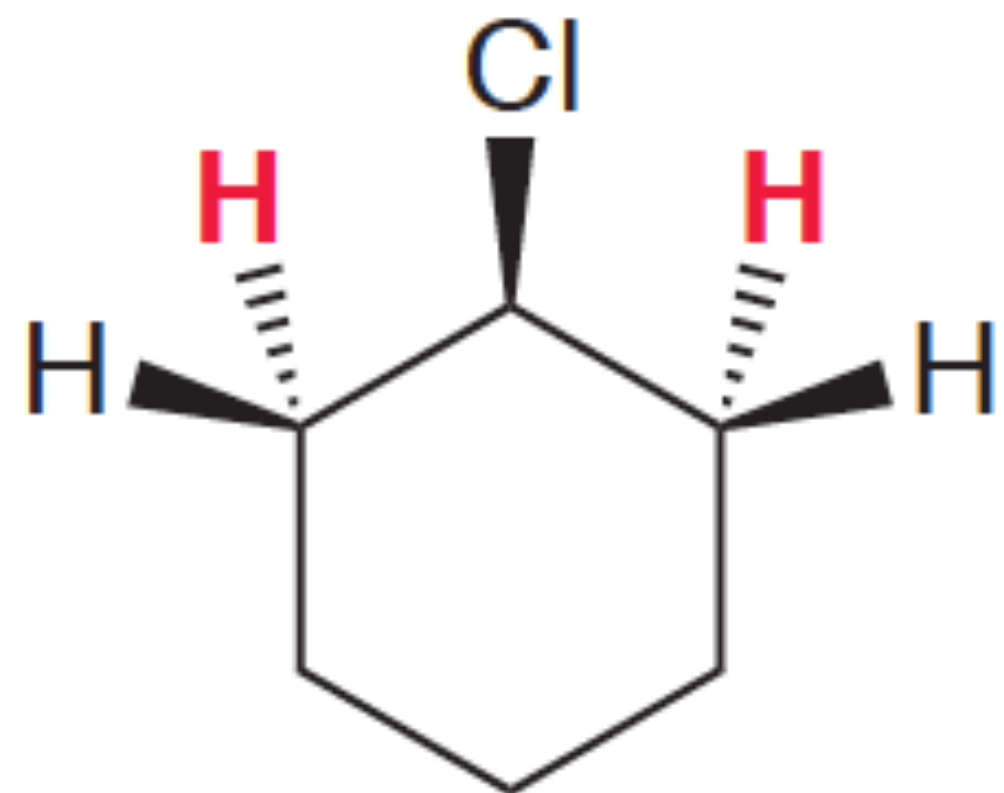
Reazione E2 STEREOSELETTIVA O STEREOSPECIFICA In cicloesani sostituiti



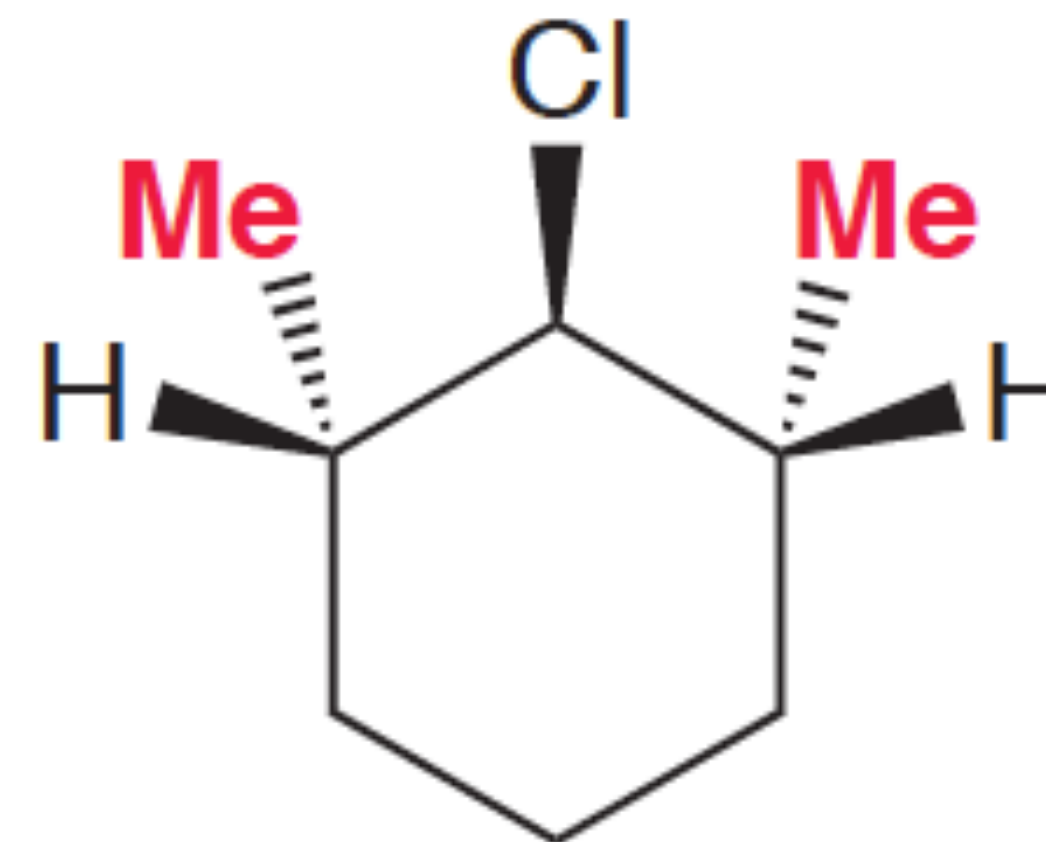
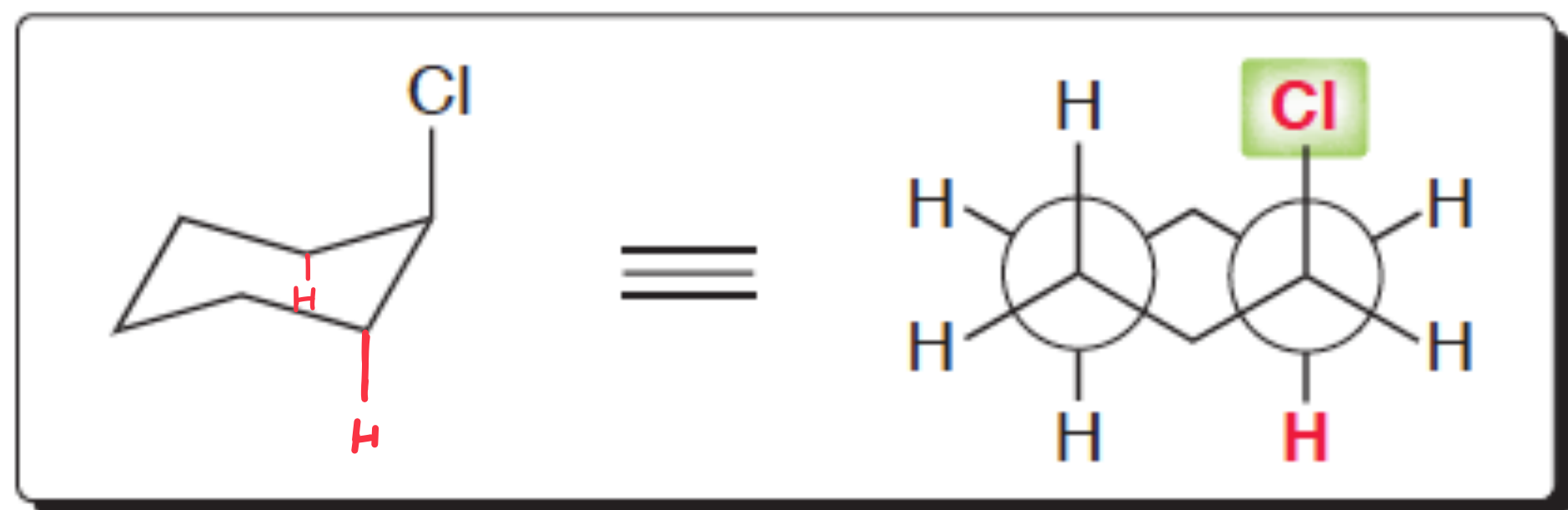
Quando Cl è assiale, può
Essere anti-periplanare con l'atomo
Di idrogeno vicino

Quando Cl è equatoriale, non può
Essere anti-periplanare con uno qualsiasi dei
I suoi atomi di idrogeno vicini

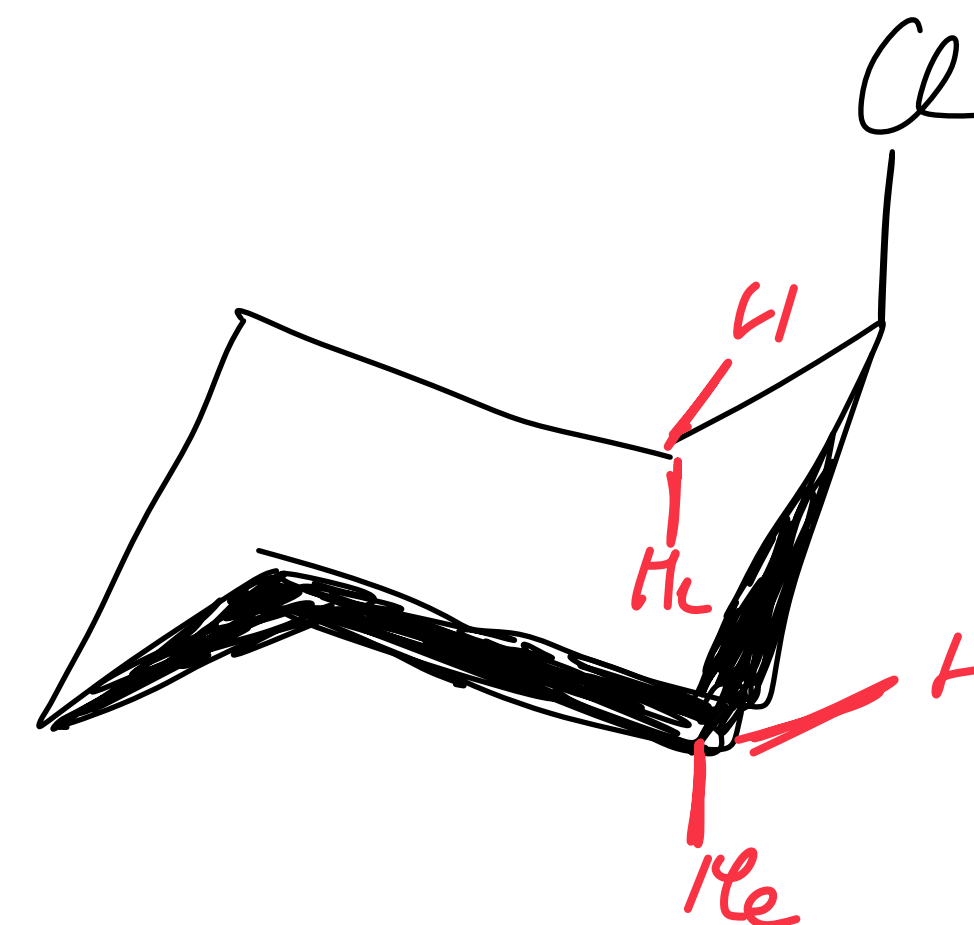
Reazione E2 STEREOSELETTIVA O STEREOSPECIFICA
In cicloesani sostituiti



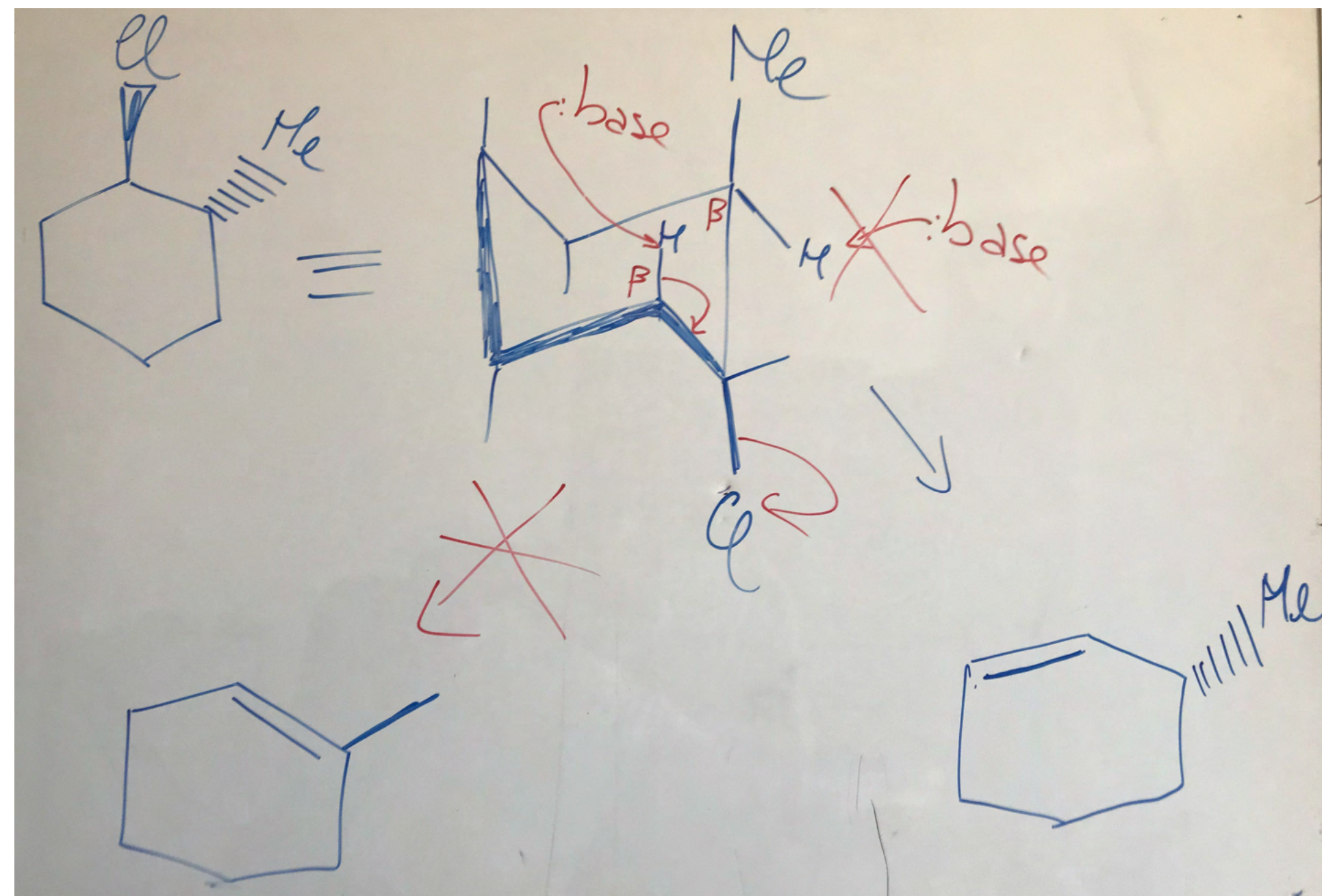
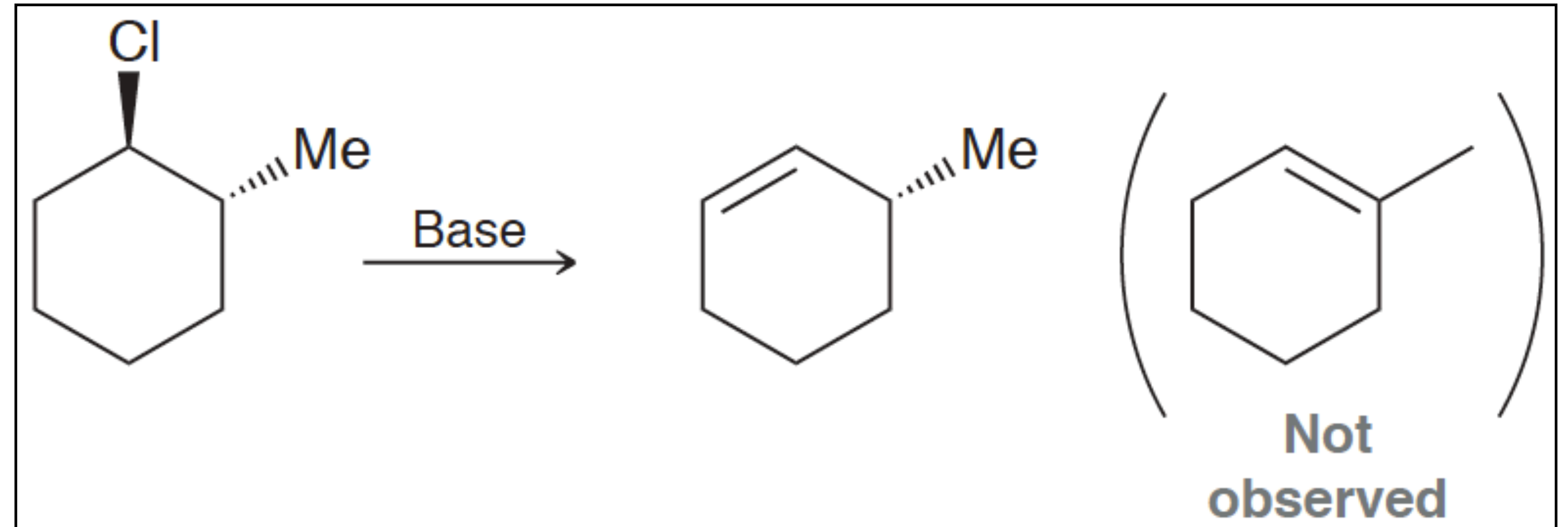
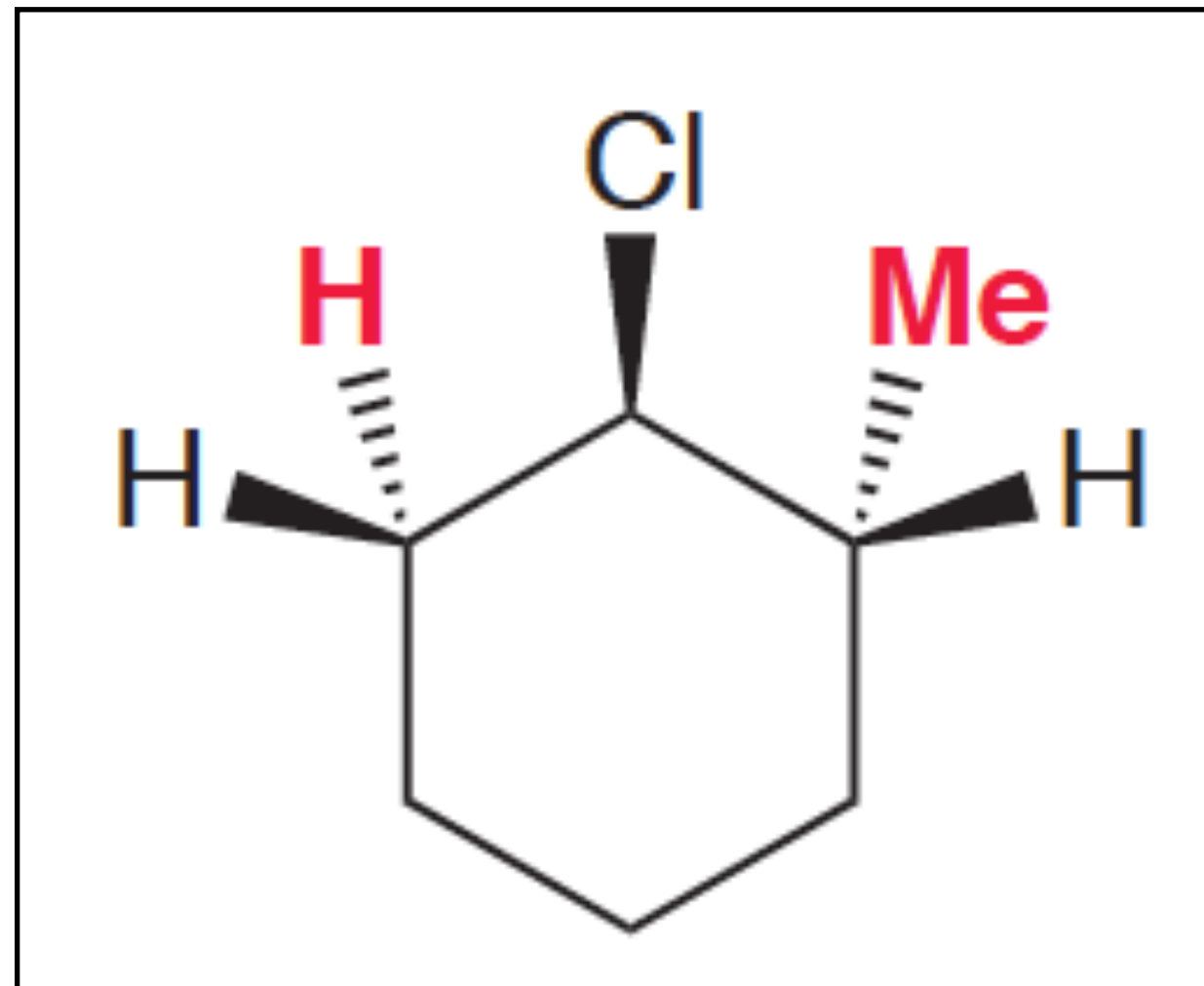
Solo gli H in rosso
Possono partecipare
Ad una reazione E2



Questa sostanza
Non subirà
Una reazione E2

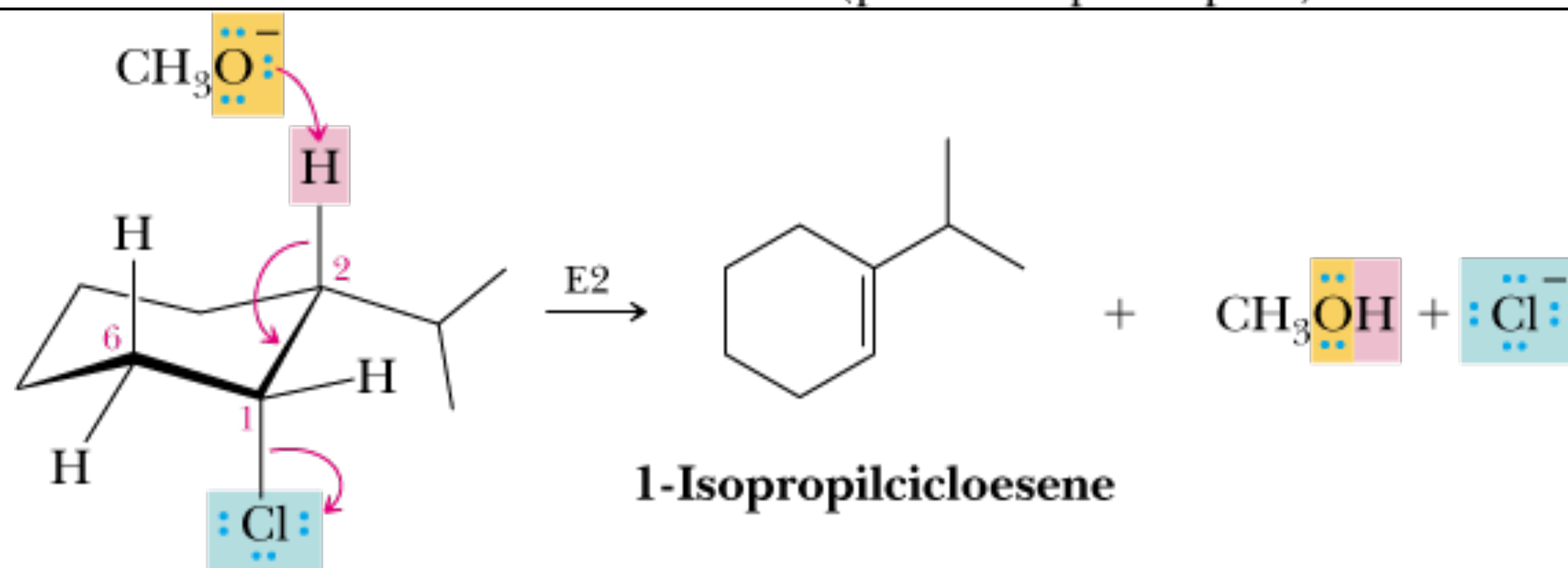
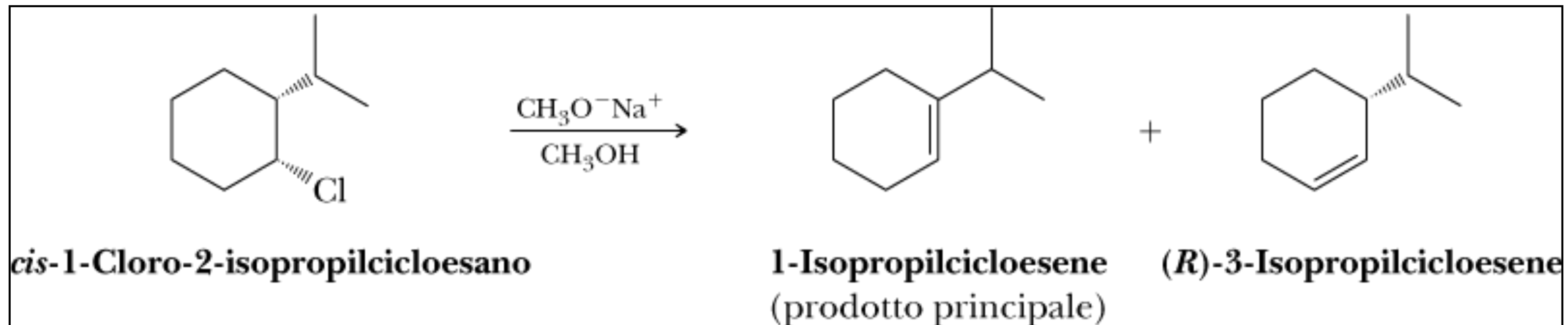


Reazione E2 STEREOSELETTIVA O STEREOSPECIFICA In cicloesani Disostituiti



Reazione E2 REGIOSELETTIVA O STEREOSPECIFICA In cicloesani disostituiti (CIS)

Consideriamo le reazioni E2 sugli isomeri cis e trans dell'1-cloro-2-isopropilcicloesano. Partendo dall'isomero cis, il prodotto principale è l'1-isopropilcicloesene, il cicloalchene più sostituito.

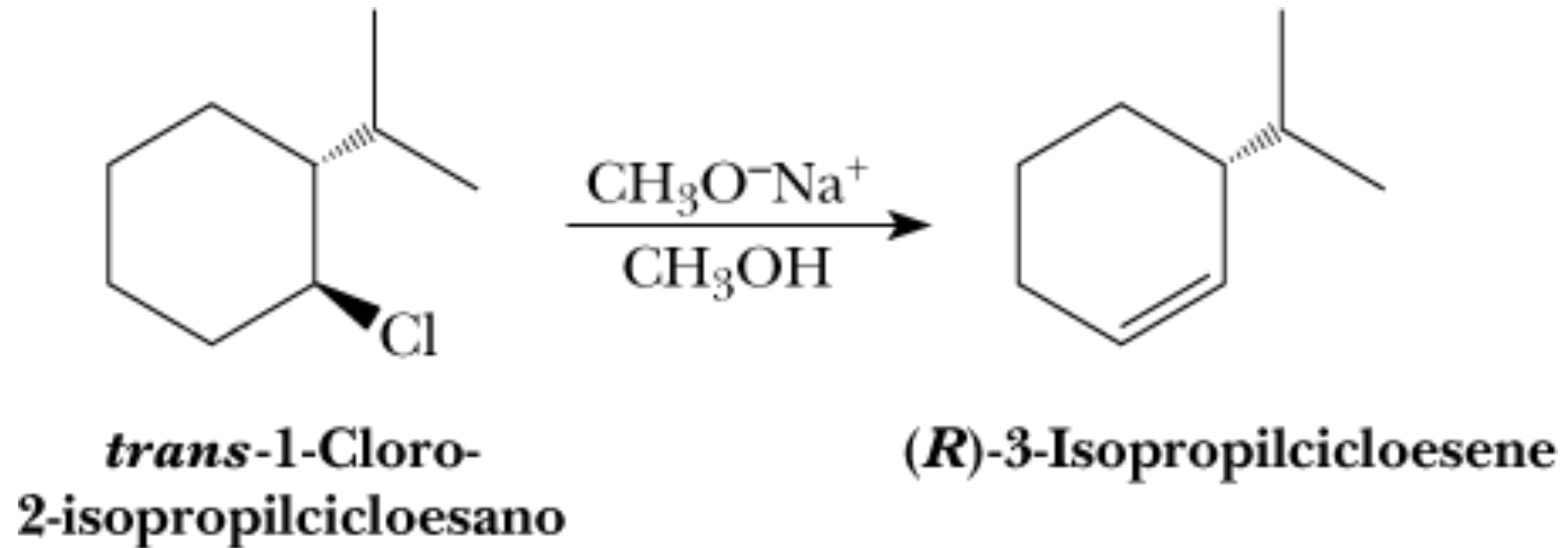


Reazione E2 STEREOSPECIFICA In cicloesani disostituiti (TRANS)

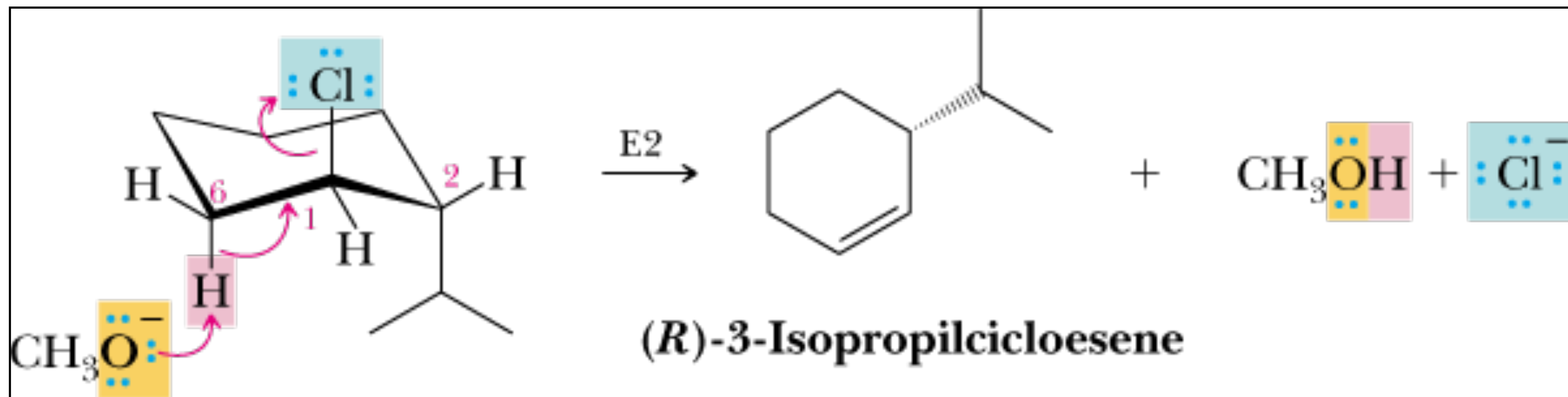
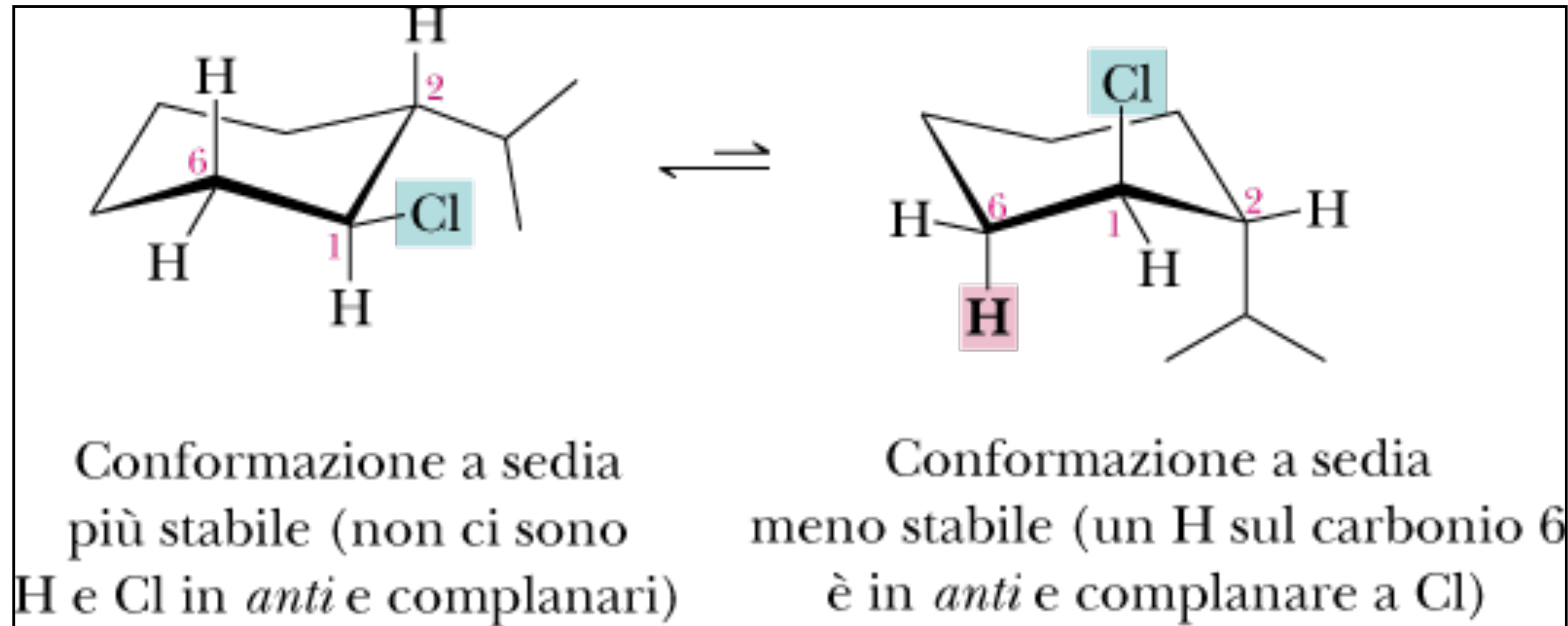
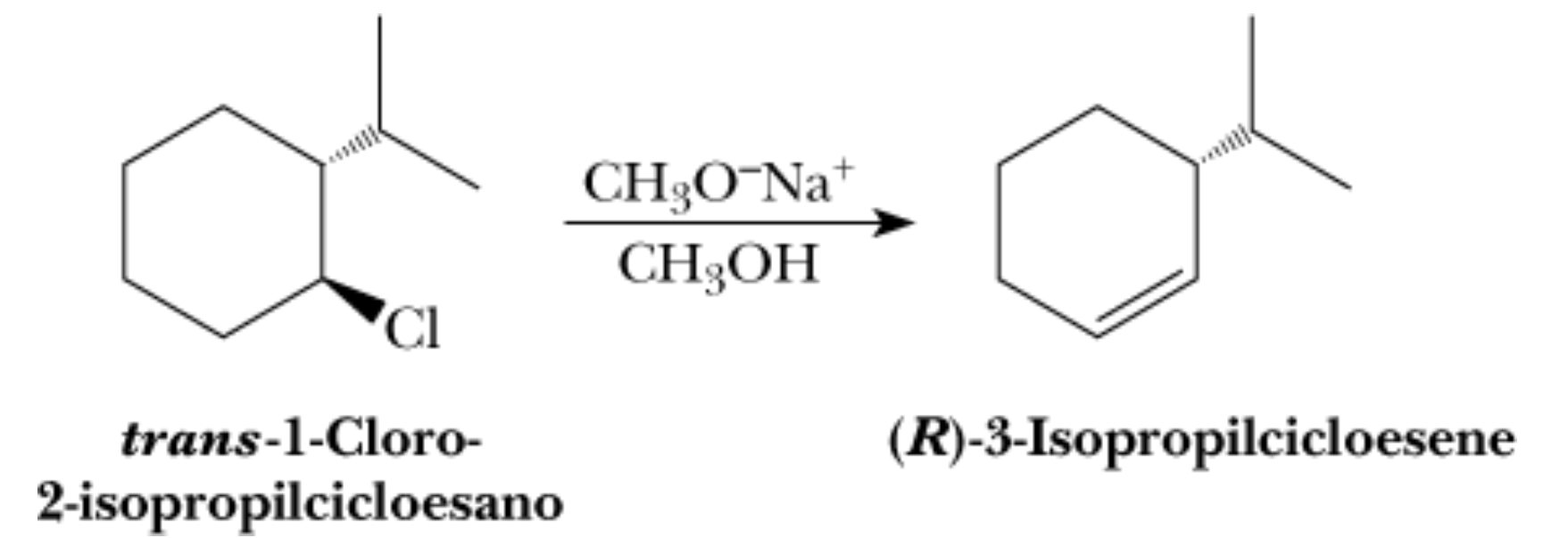
Dal *trans*-1-cloro-2-isopropilcicloesano si forma solo il 3-isopropilcicloesene, che è l'alchene meno sostituito.

Usando un'analisi conformazionale, spiegare perché si forma questo prodotto.

A parità di condizioni, la reazione E2 avverrà più velocemente con il *trans*-1-cloro-2-isopropilcicloesano o con il *cis*-1-cloro-2-isopropilcicloesano?



Reazione E2 STEREOSPECIFICA In cicloesani disostituiti (TRANS)



Reazione E2 STEREOSPECIFICA

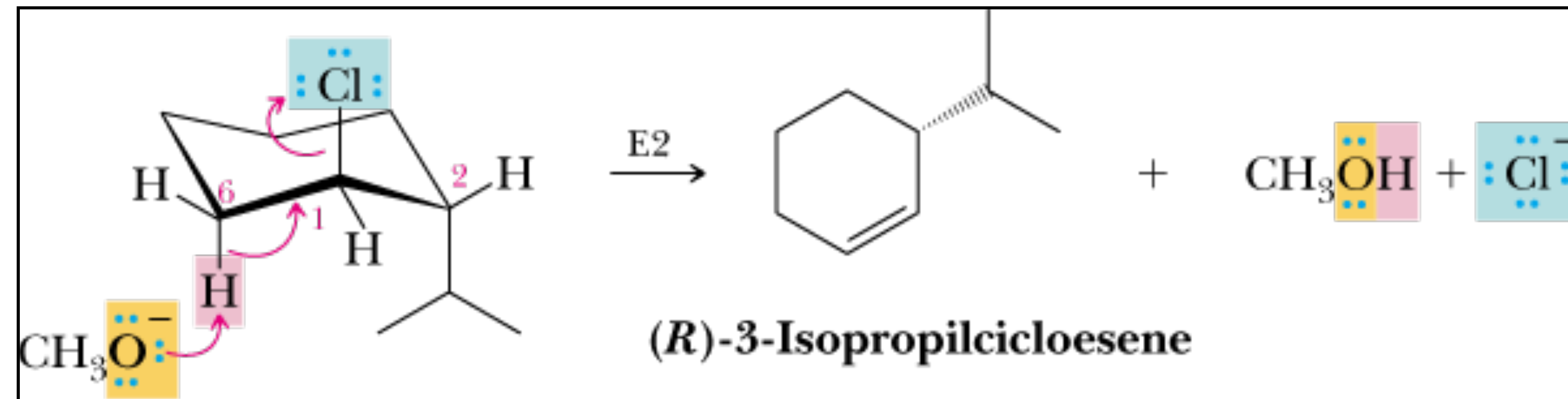
In cicloesani disostituiti (TRANS)

Dal trans-1-cloro-2-isopropilcicloesano si forma solo il 3-isopropilcicloesene, che è l'alchene meno sostituito.

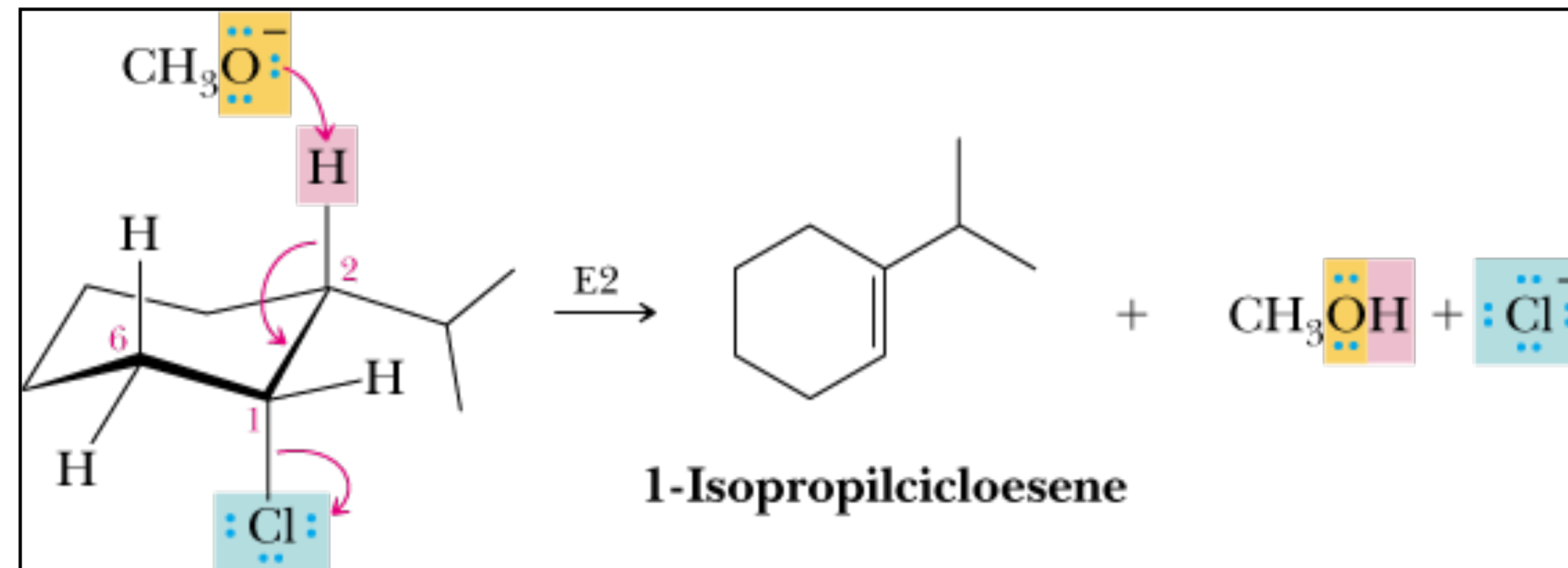
Usando un'analisi conformazionale, spiegare perché si forma questo prodotto.

A parità di condizioni, la reazione E2 avverrà più velocemente con il trans-1-cloro-2-isopropilcicloesano o con il cis-1-cloro-2-isopropilcicloesano?

trans-1-cloro-2-isopropilcicloesano

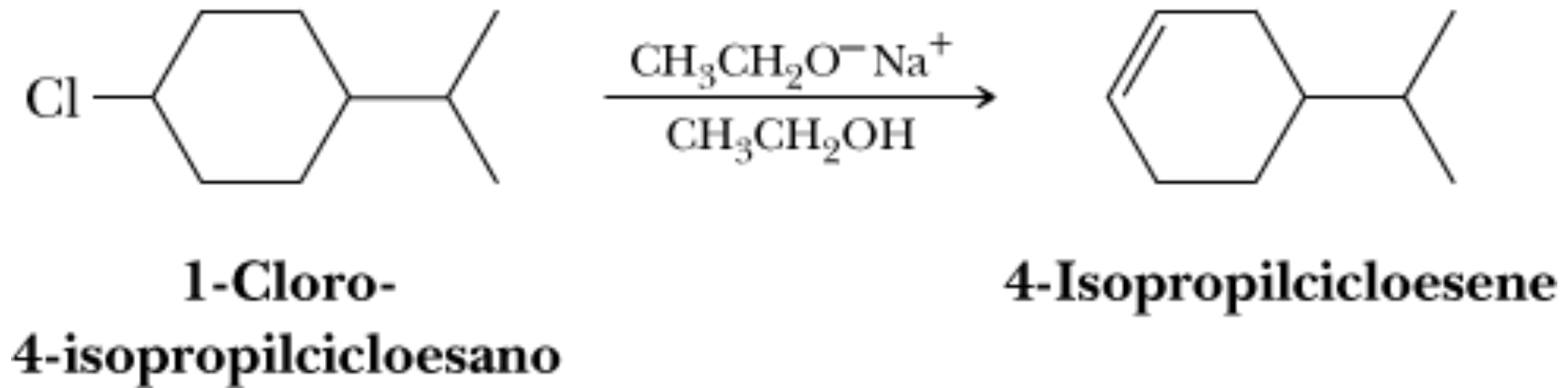


Cis-1-cloro-2-isopropilcicloesano



PROBLEMA.

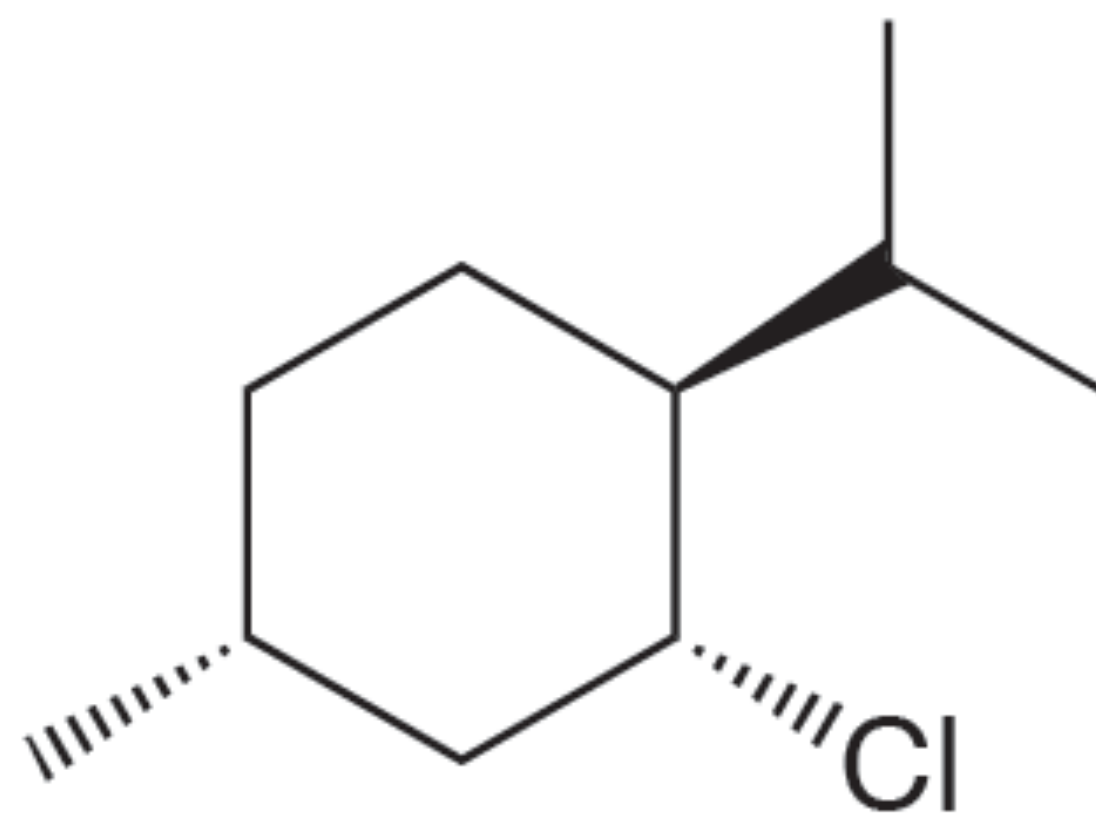
L'1-cloro-4-isopropilcicloesano esiste come coppia di stereoisomeri cis e trans. Il trattamento dei due isomeri con etossido di sodio in etanolo dà il 4-isopropilcicloesene tramite una reazione E2.



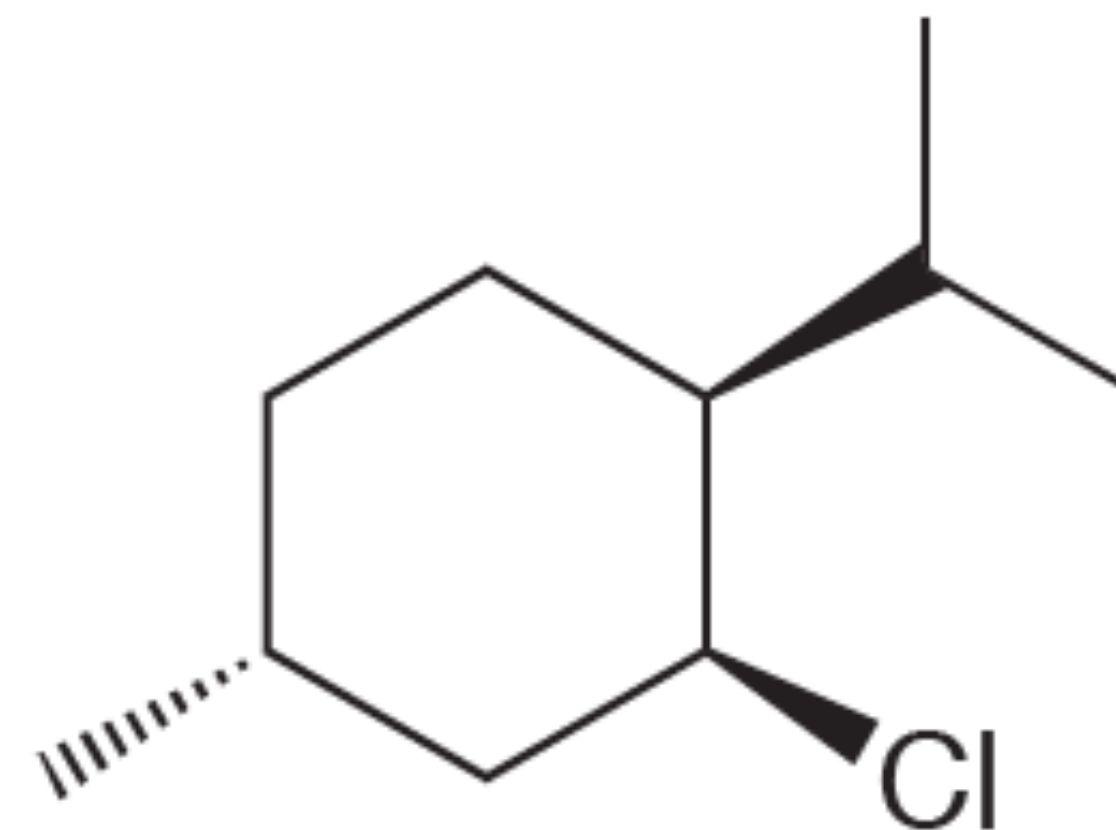
La reazione E2 sull'isomero cis è notevolmente più veloce di quella sull'isomero trans. Come si spiega questa evidenza sperimentale?

Reazione E2 STEREOSELETTIVA O STEREOSPECIFICA In cicloesani tri sostituiti

Quando il **cloruro di mentila (a)** viene trattato con una base forte, si osserva solo un prodotto di eliminazione. Tuttavia, quando il **cloruro di neomentila (b)** viene trattato con una base forte, si osservano due prodotti di eliminazione. Rappresenta i prodotti e spiega il ragionamento.



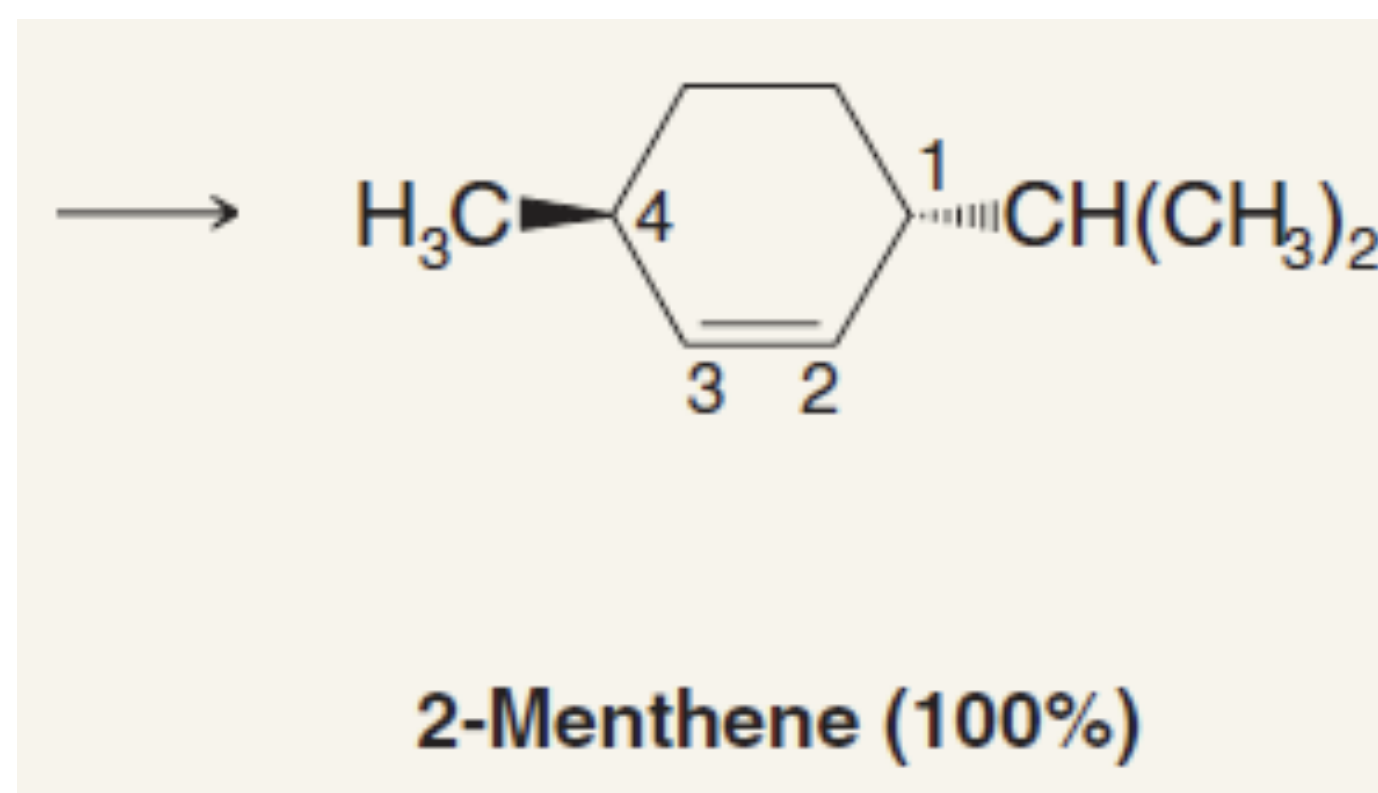
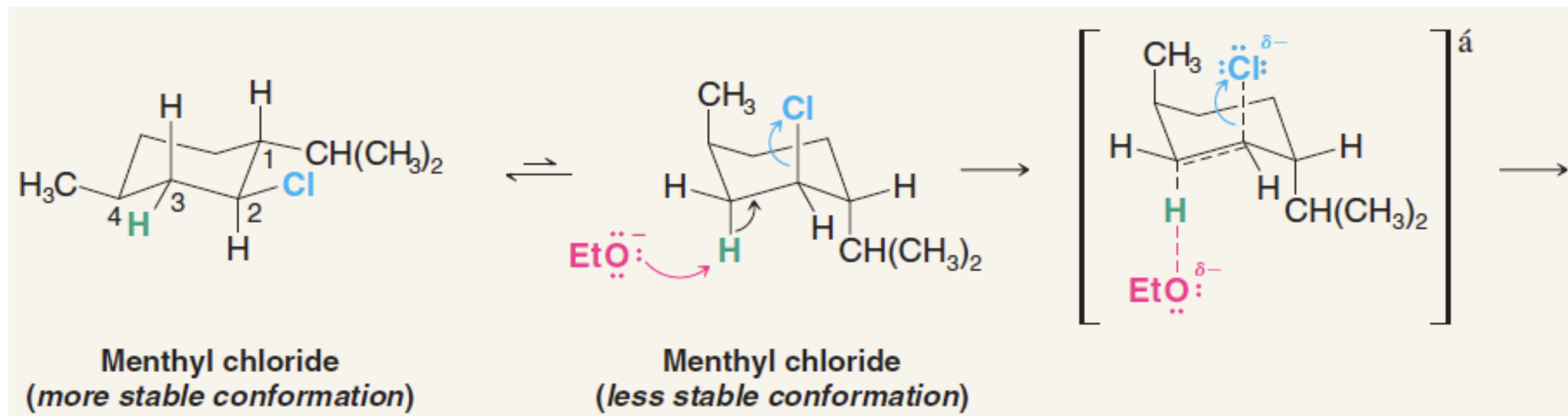
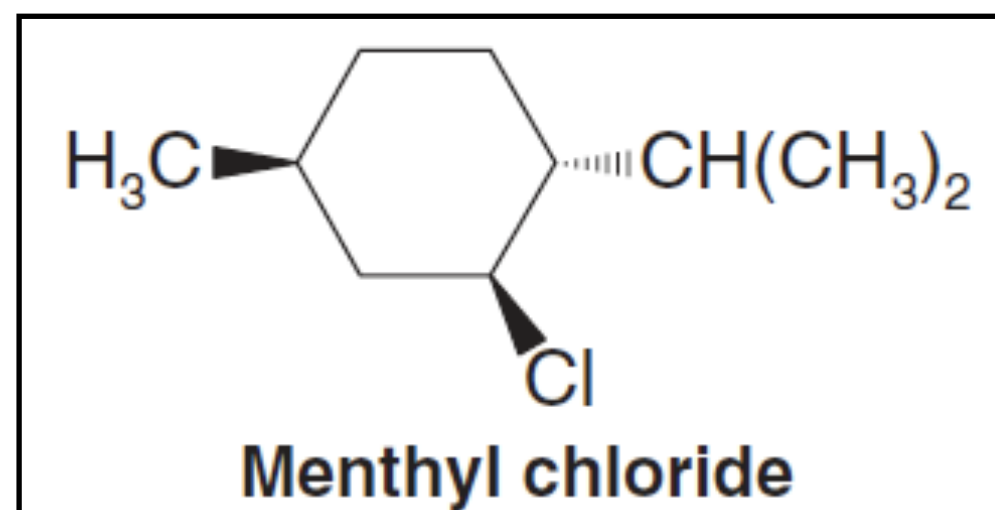
(a)
Cloruro de mentila



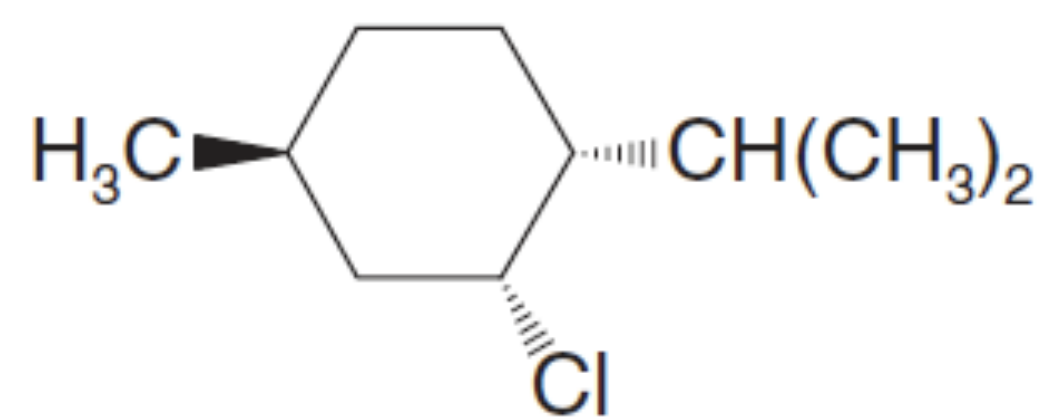
(b)
Cloruro de neomentila

Reazione E2 STEREOSPECIFICA In cicloesani trisostituiti

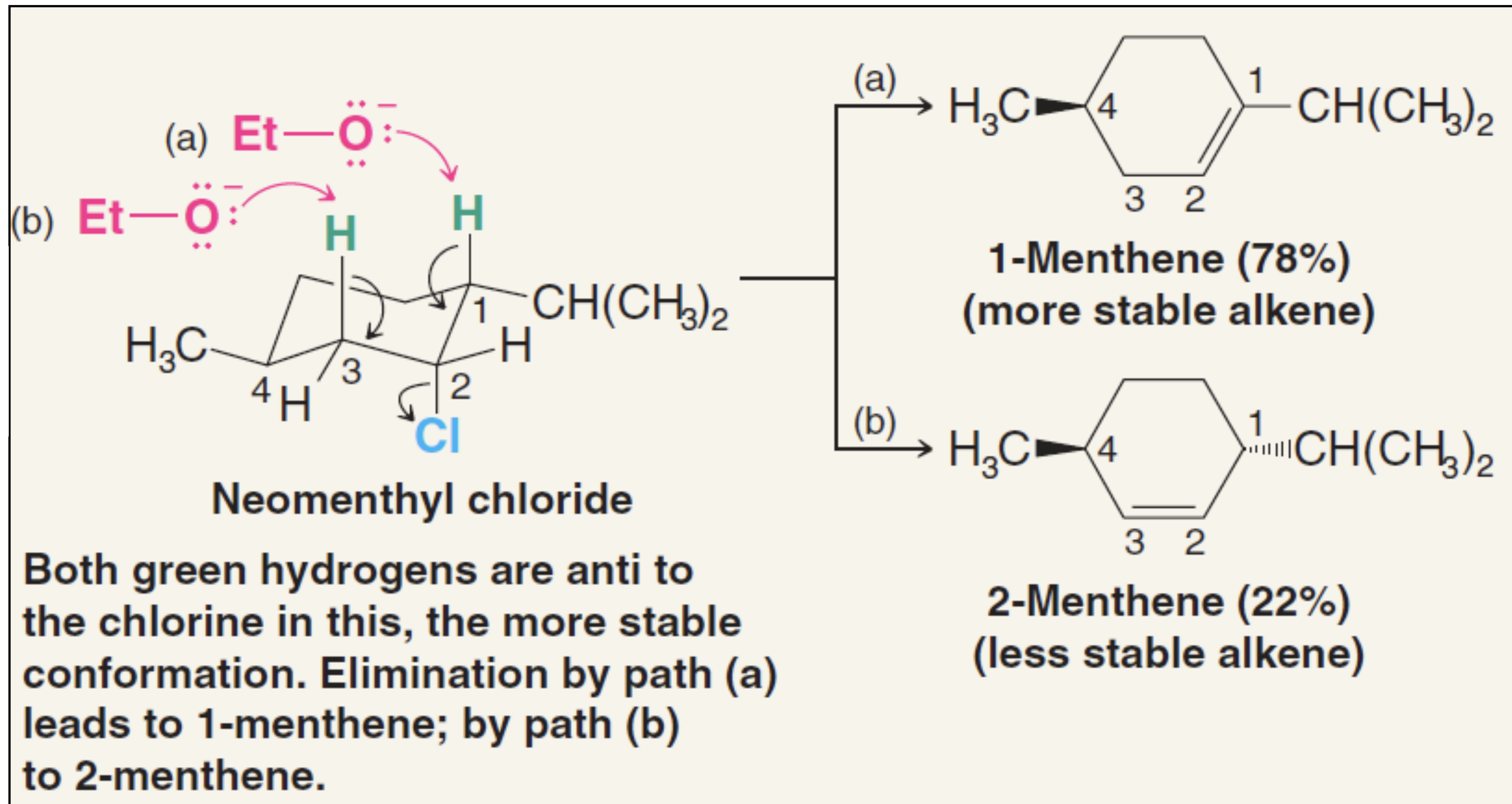
cloruro di mentila (a)



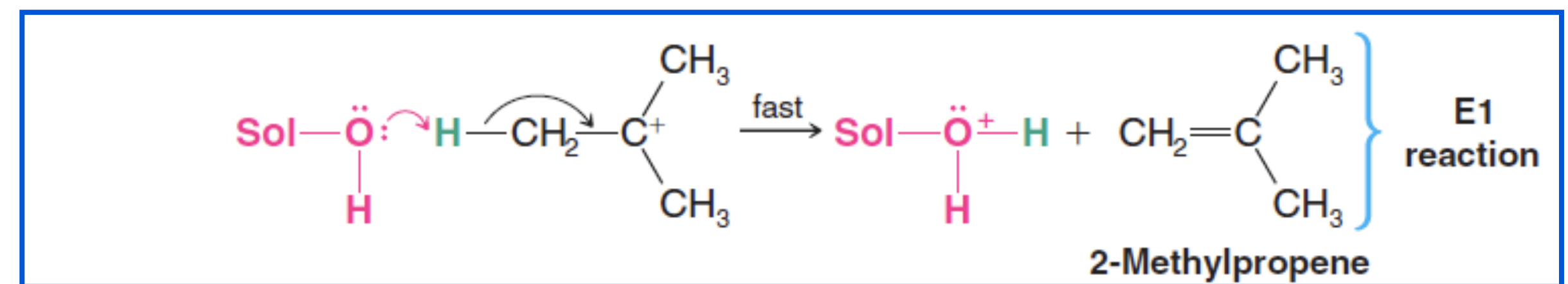
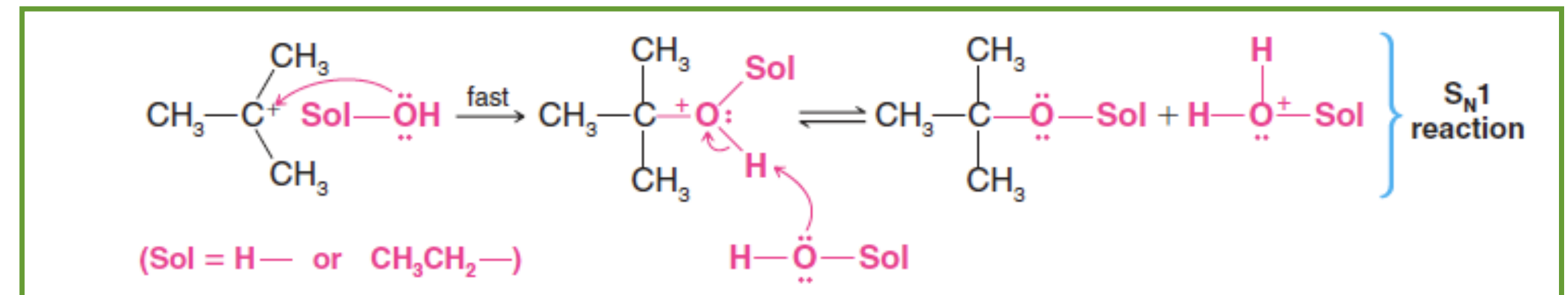
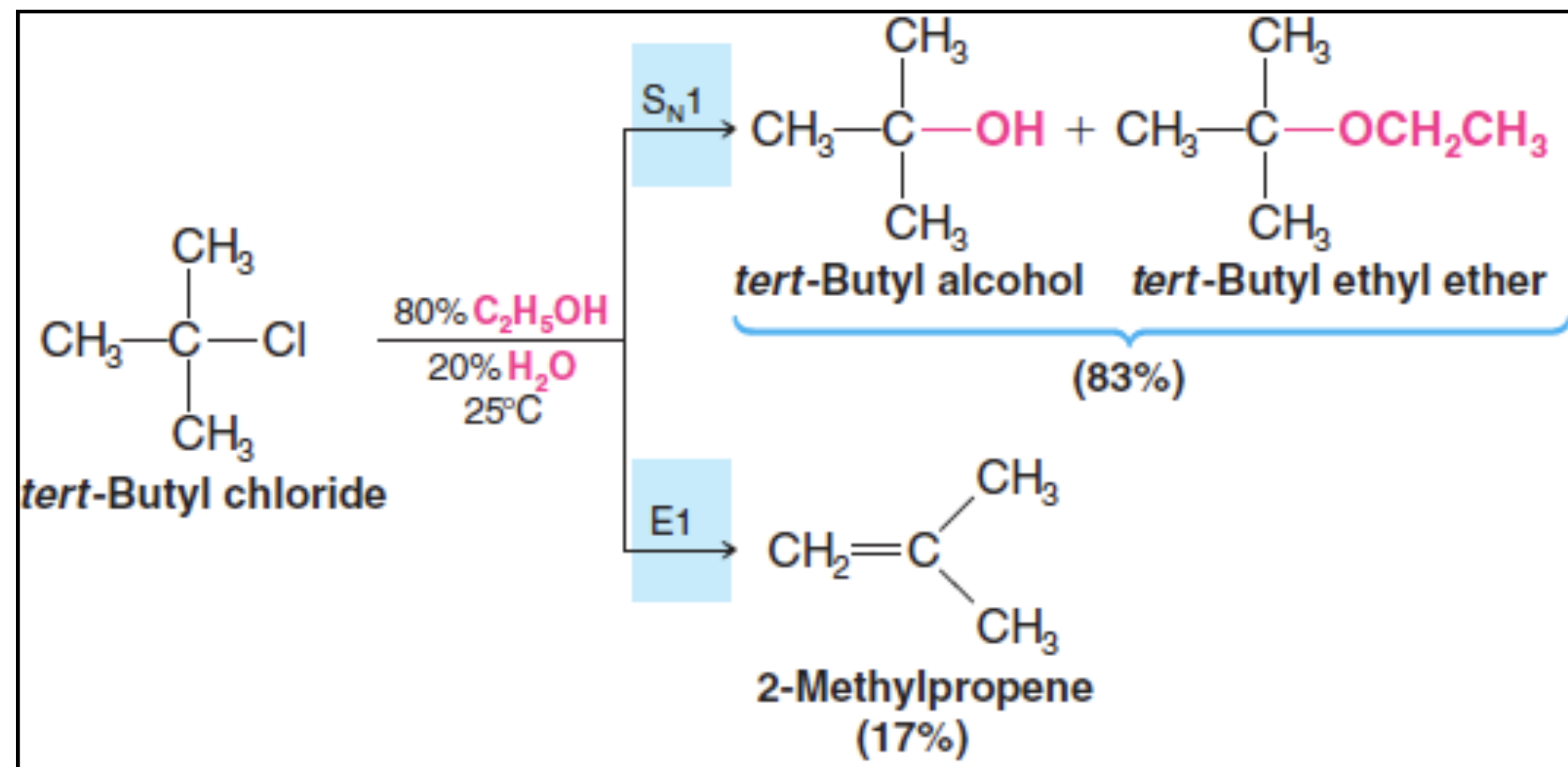
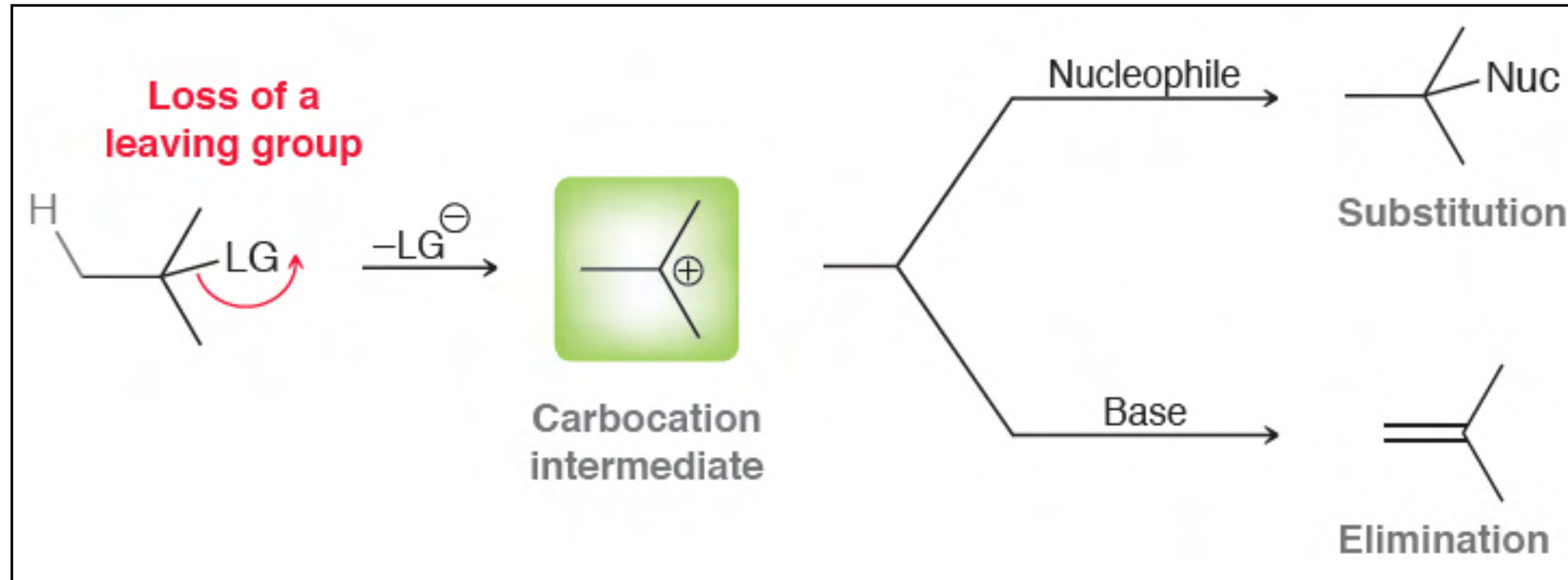
Reazione E2 REGIOSELETTIVA O STEREOSPECIFICA In cicloesani sostituiti



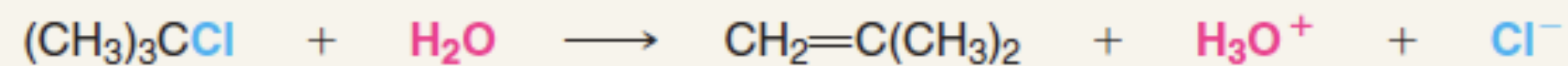
**cloruro di neomentila
(b)**



Reazioni E1 e SN1

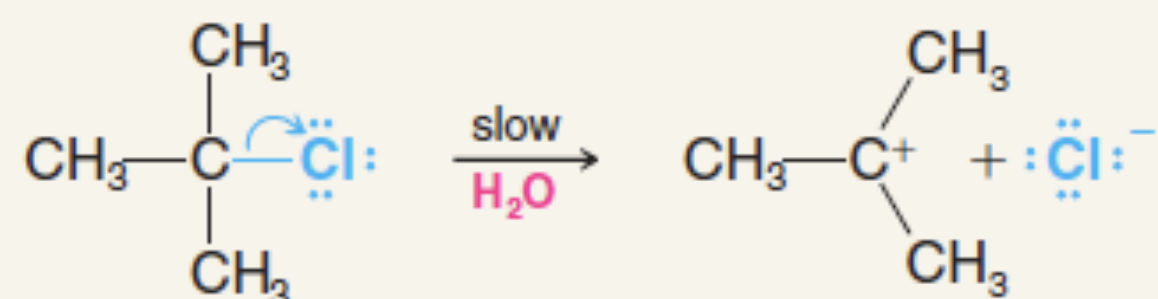


REACTION



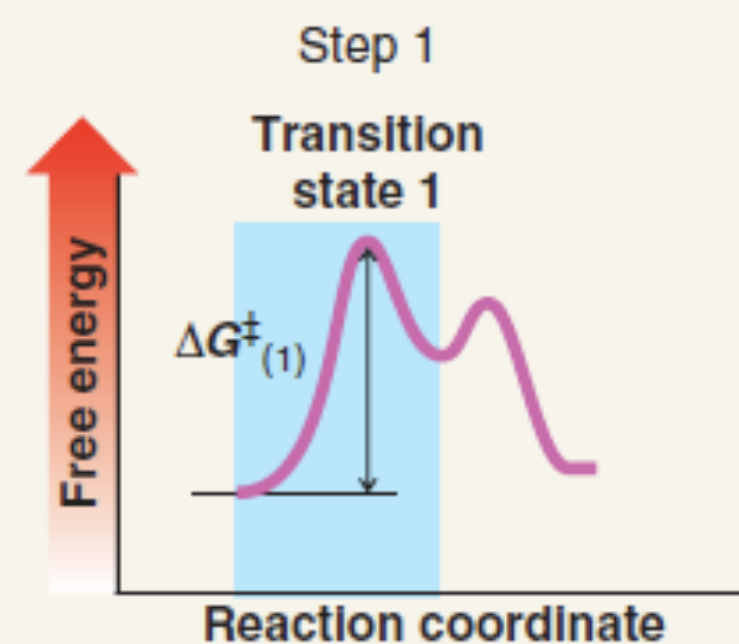
MECHANISM

Step 1

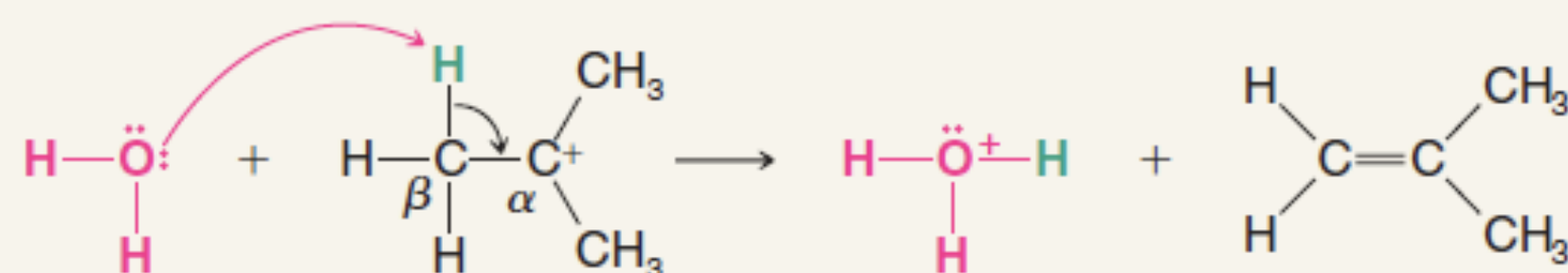


Aided by the polar solvent, a chlorine departs with the electron pair that bonded it to the carbon.

This slow step produces the relatively stable 3° carbocation and a chloride ion. The ions are solvated (and stabilized) by surrounding water molecules.

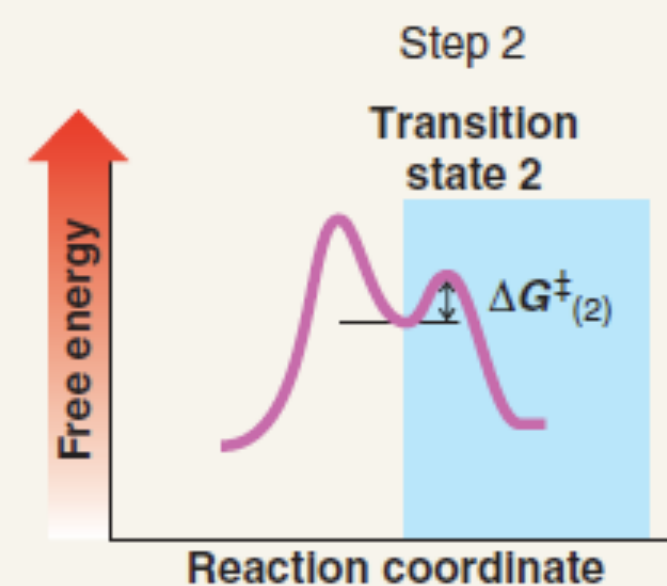


Step 2

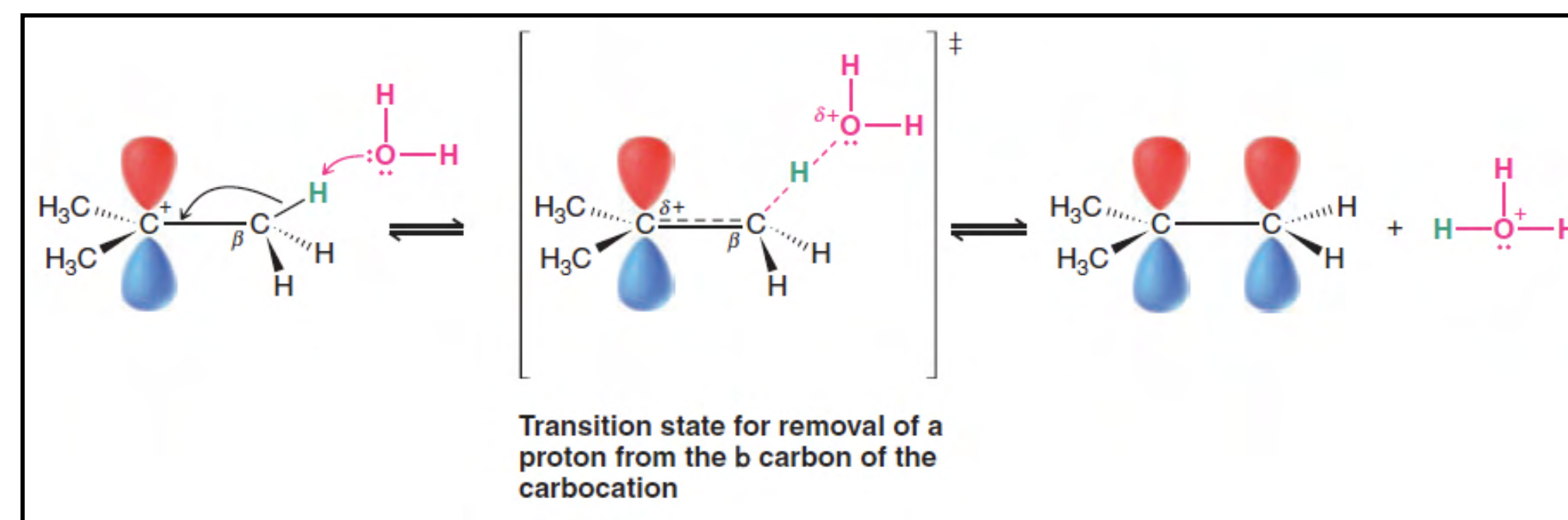


A molecule of water removes one of the hydrogens from the β carbon of the carbocation. These hydrogens are acidic due to the adjacent positive charge. At the same time an electron pair moves in to form a double bond between the α and β carbon atoms.

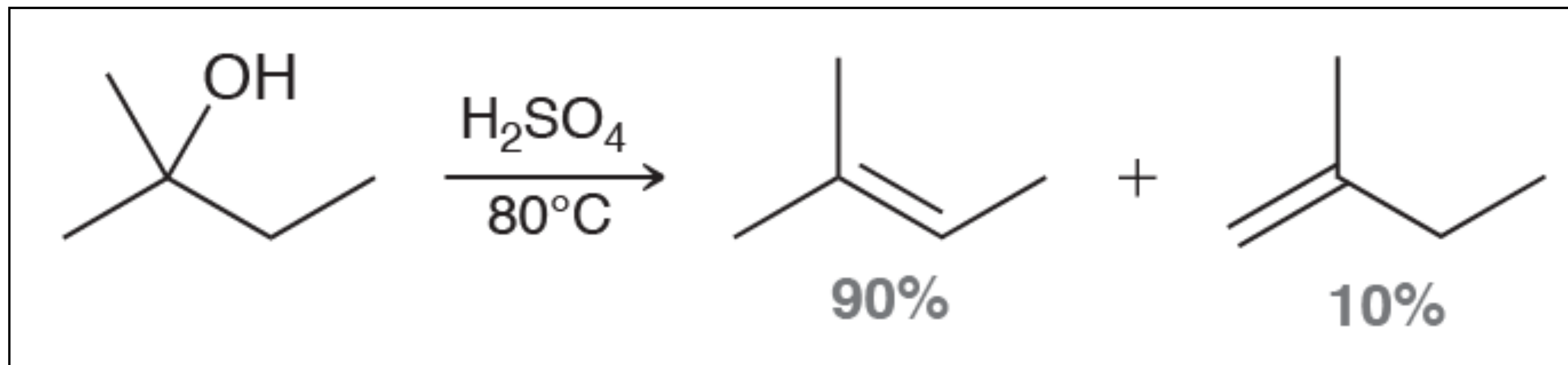
This step produces the alkene and a hydronium ion.



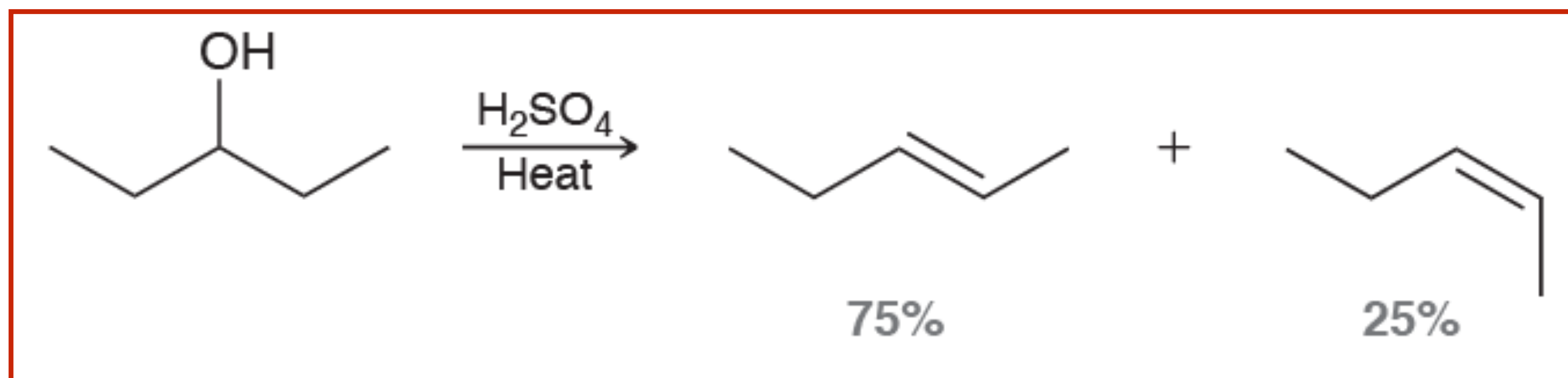
Meccanismo di una Reazioni E1



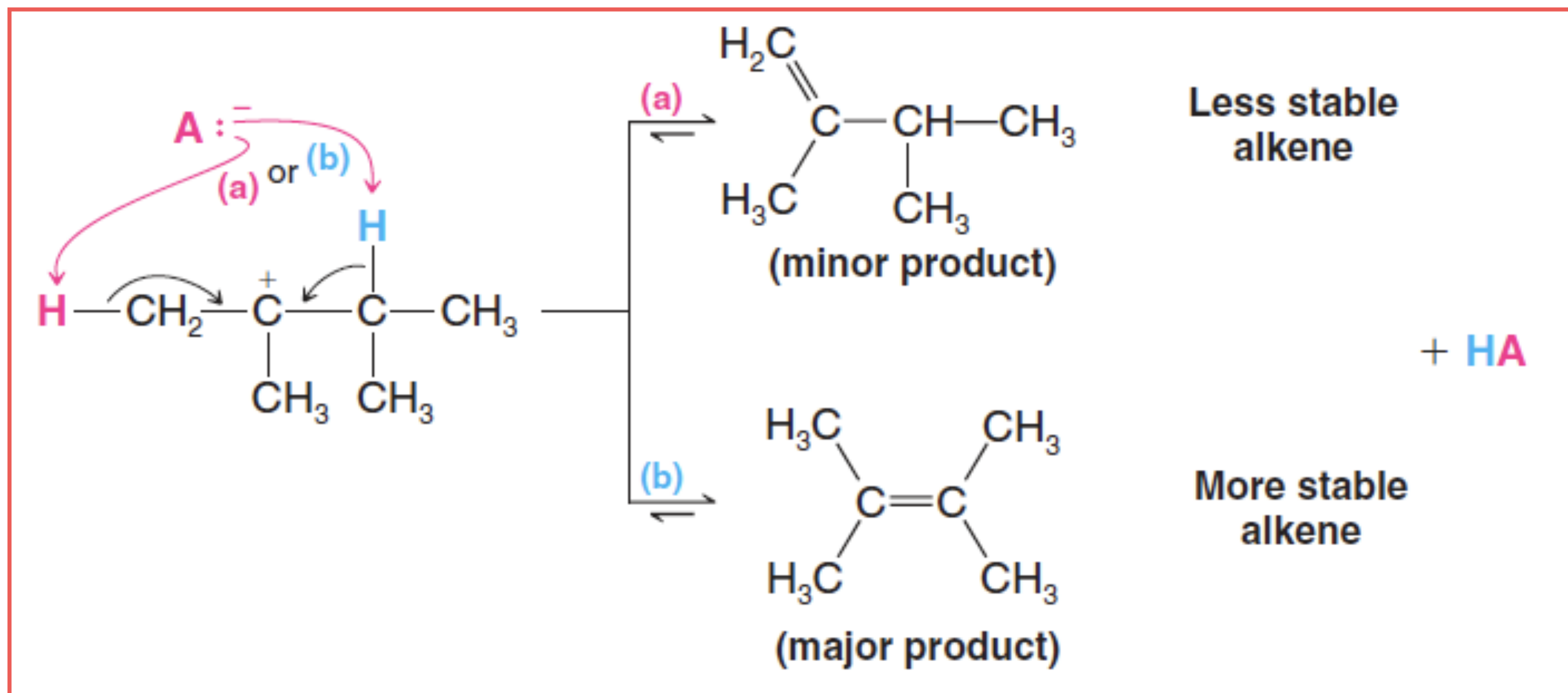
REGIOSELETTIVITÀ di una Reazioni E1: disidratazione di un alcol terziario



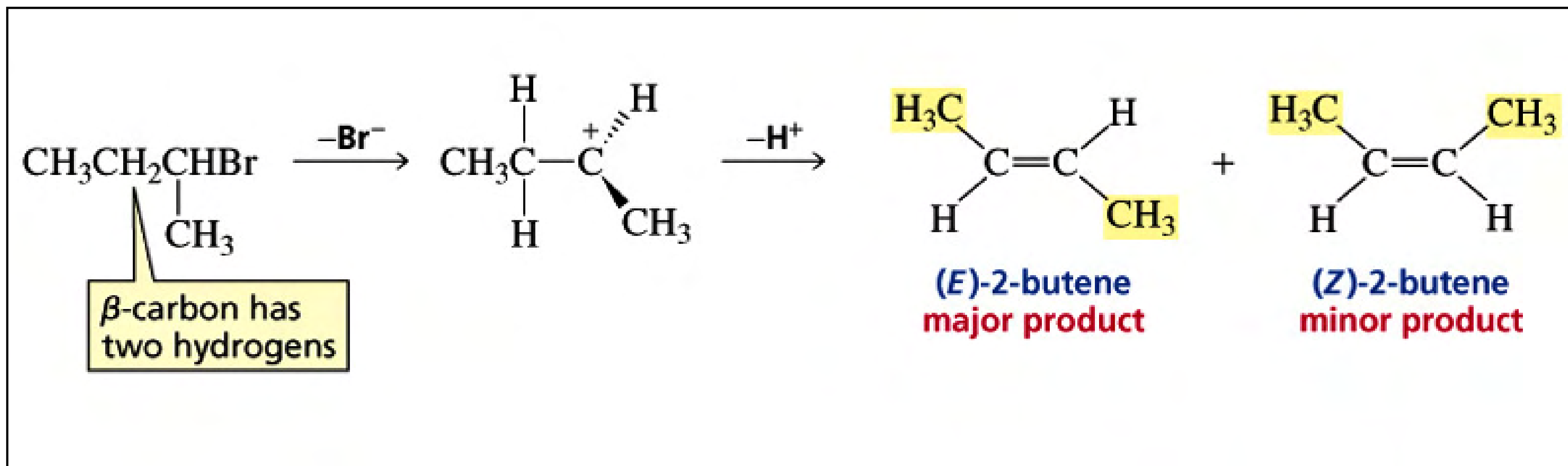
STEREOSELETTIVITÀ di una Reazioni E1



Reazione E1: Reazione regioselettiva e stereoselettiva

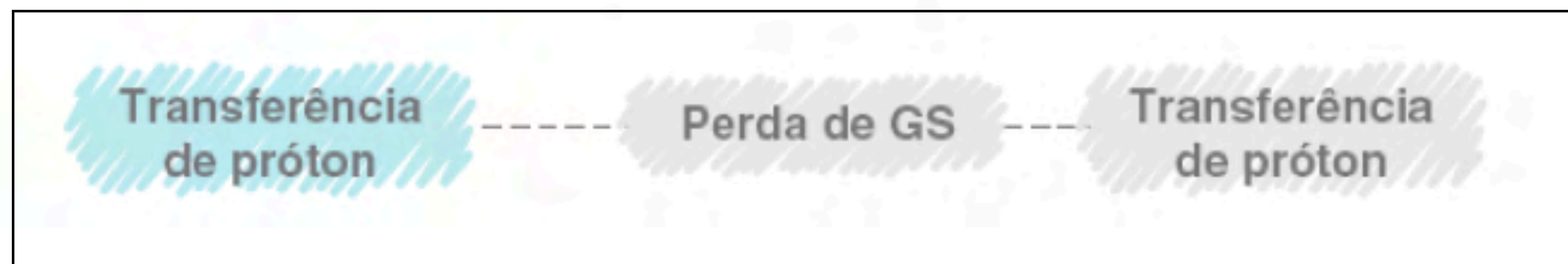
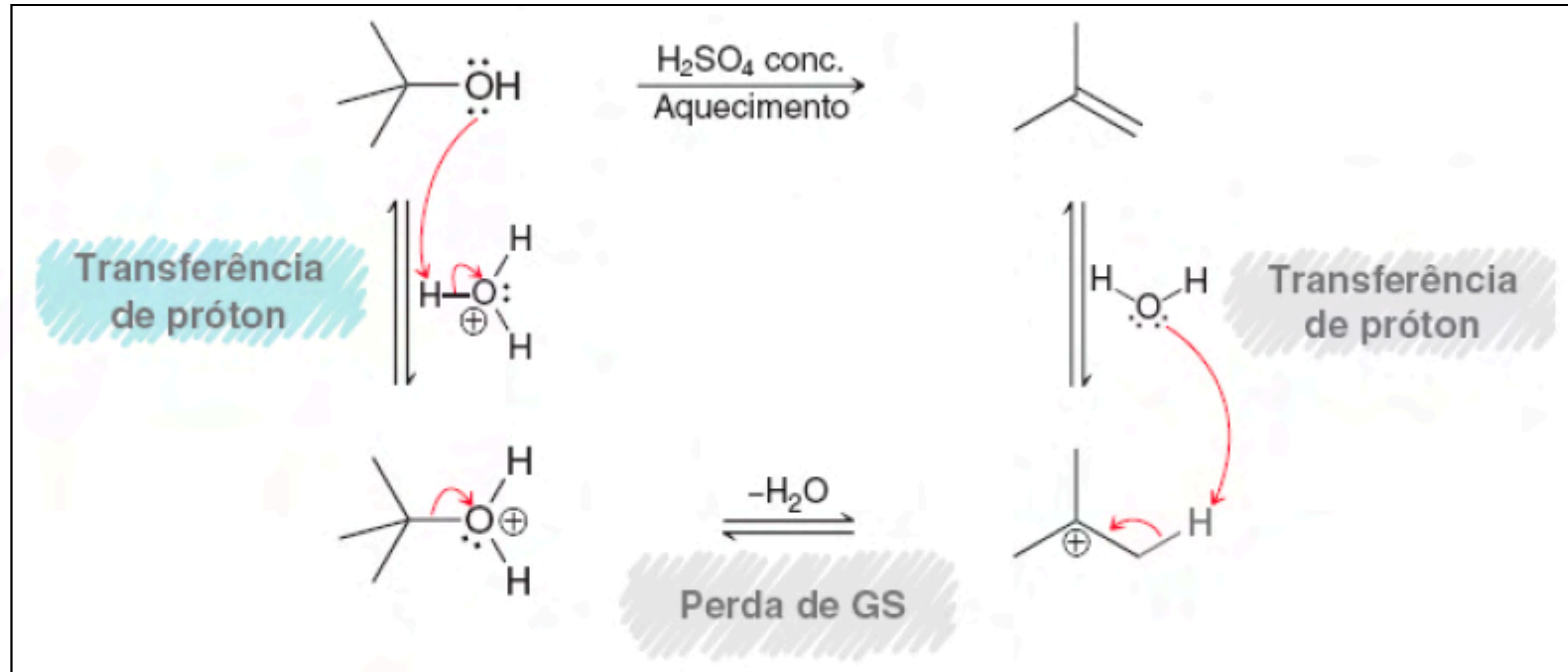


**Problema di
Regiochimica**

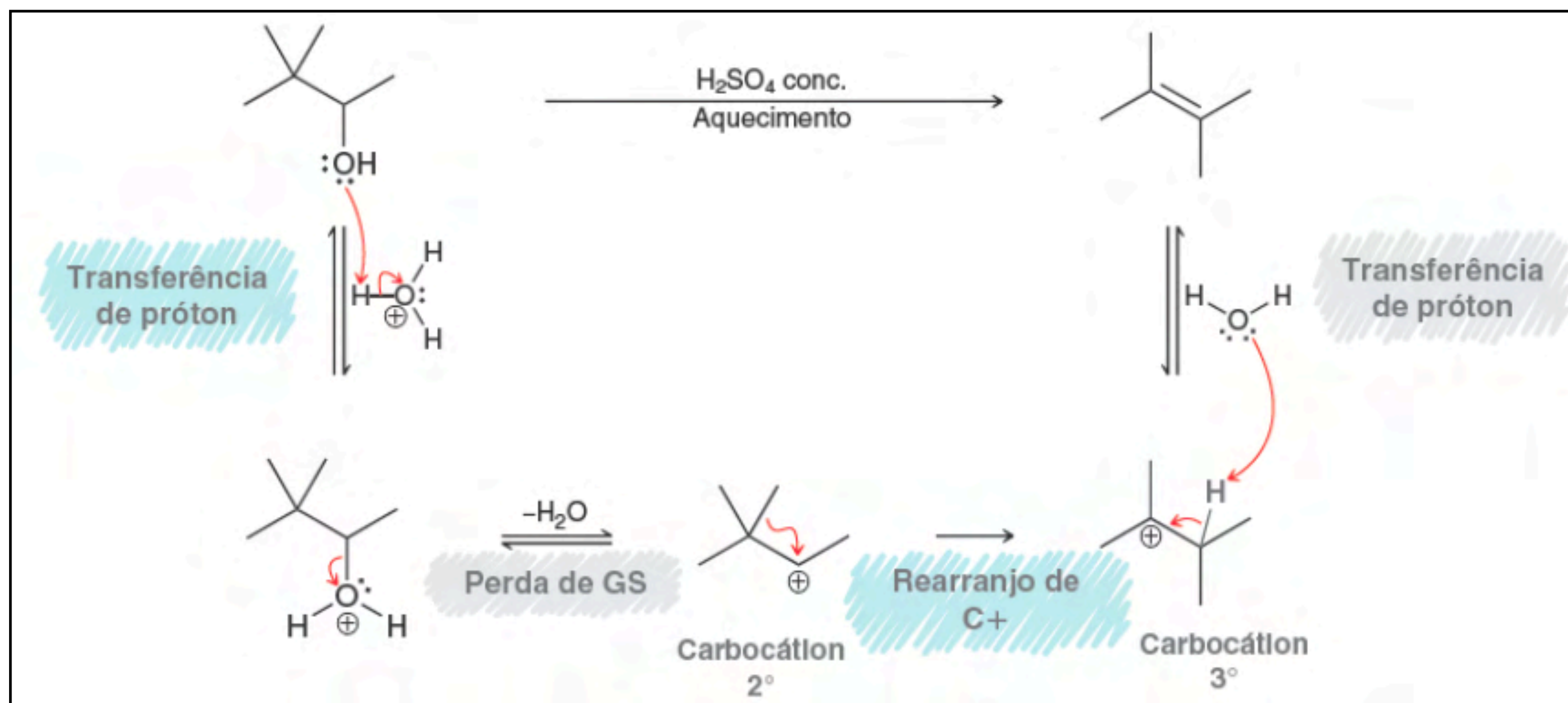
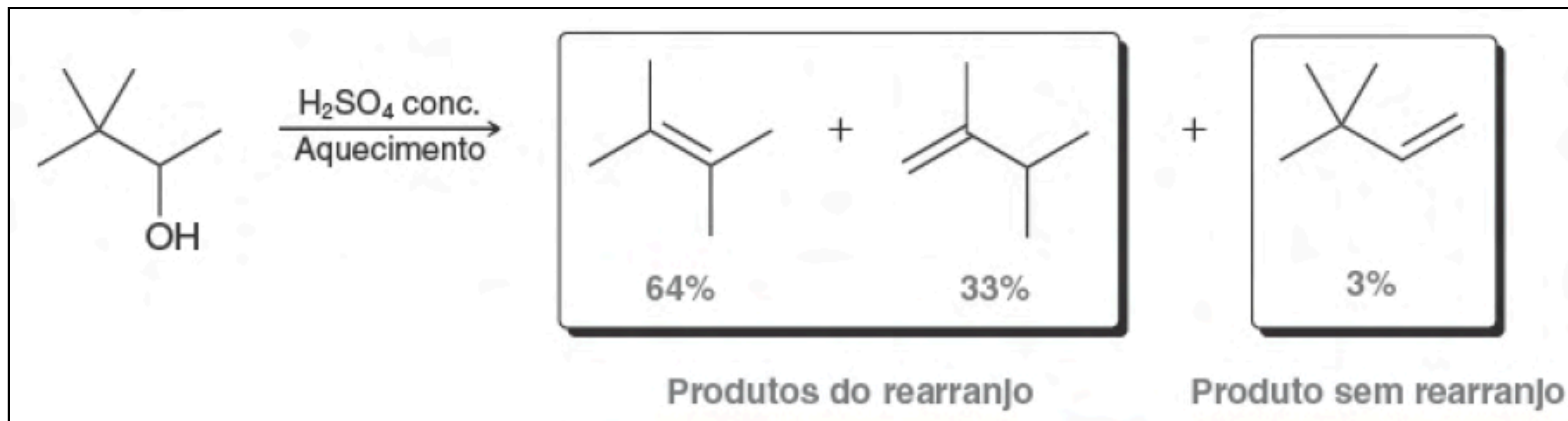


**Problema di
Stereochimica**

Meccanismo di una Reazioni E1 : disidratazione di un alcol terziario (-H₂O)



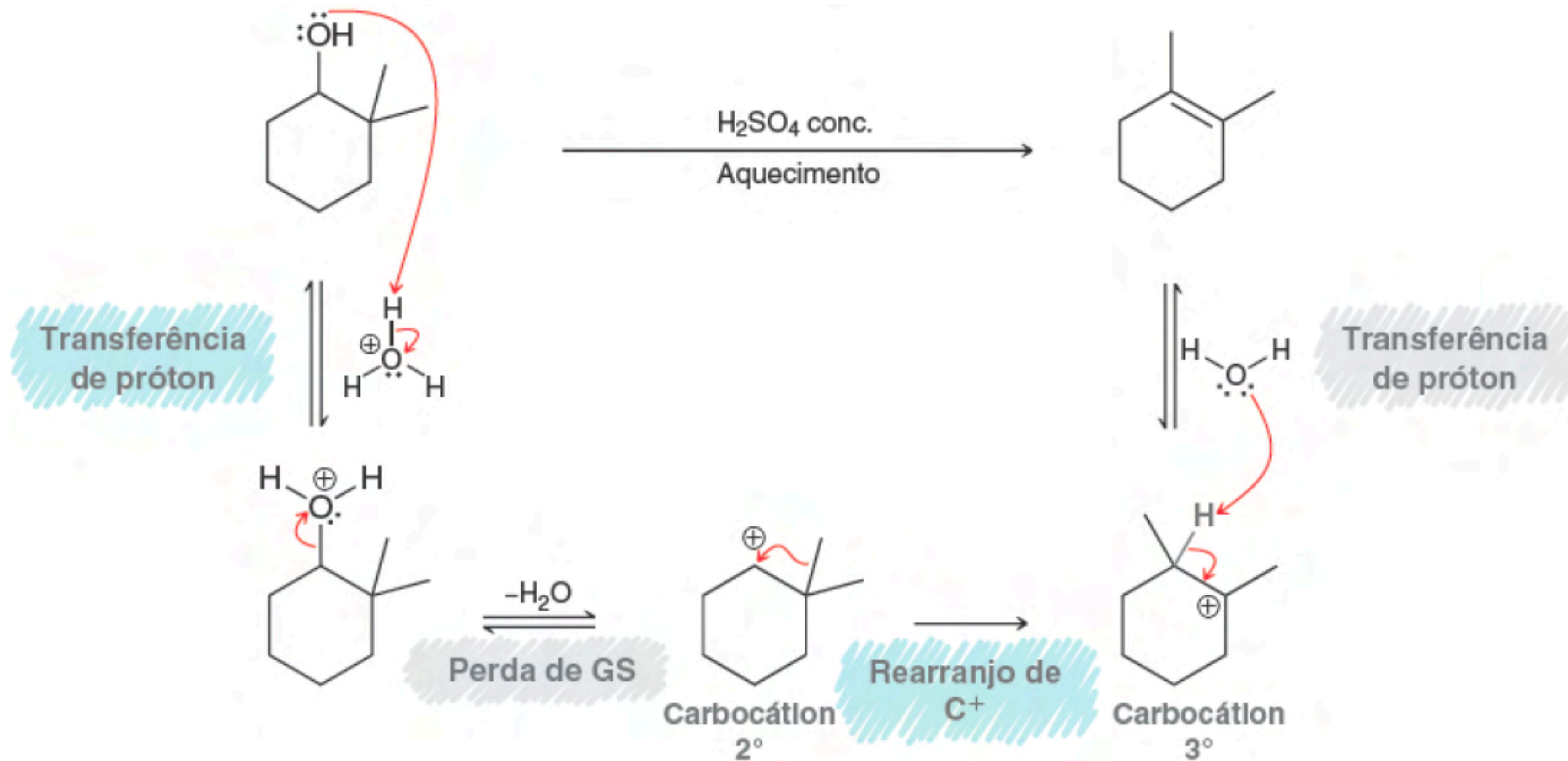
Meccanismo di una Reazioni E1 : disidratazione di un alcol secondario (-H₂O) con trasposizione del carbocatione



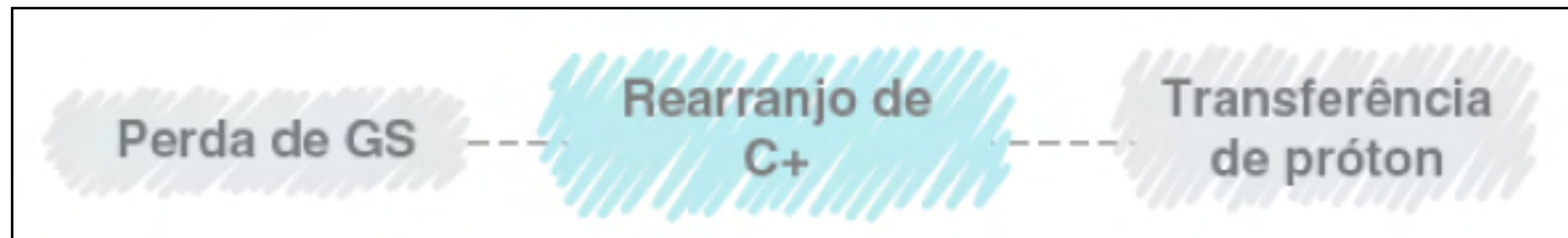
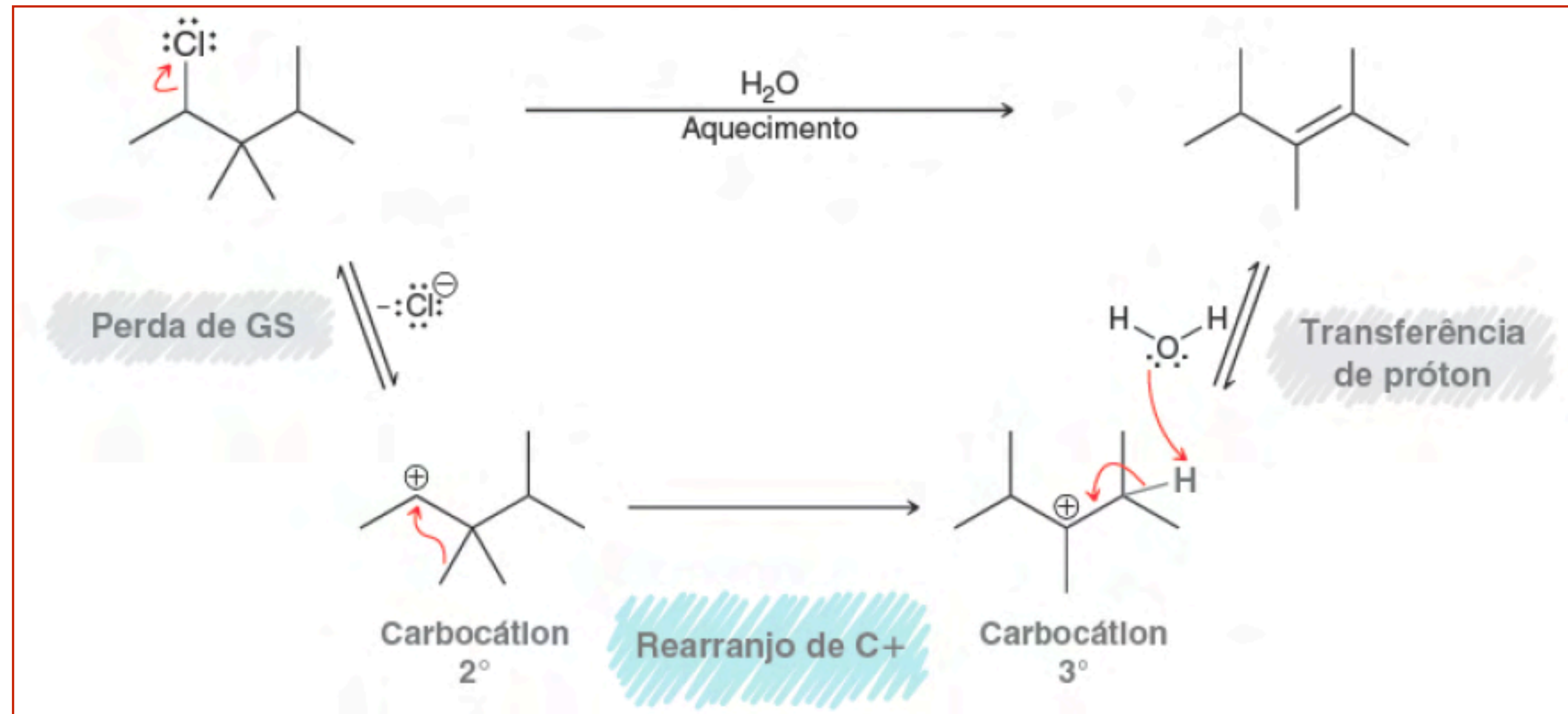
Proponi un meccanismo di reazione indicando tutte le 4 tappe:



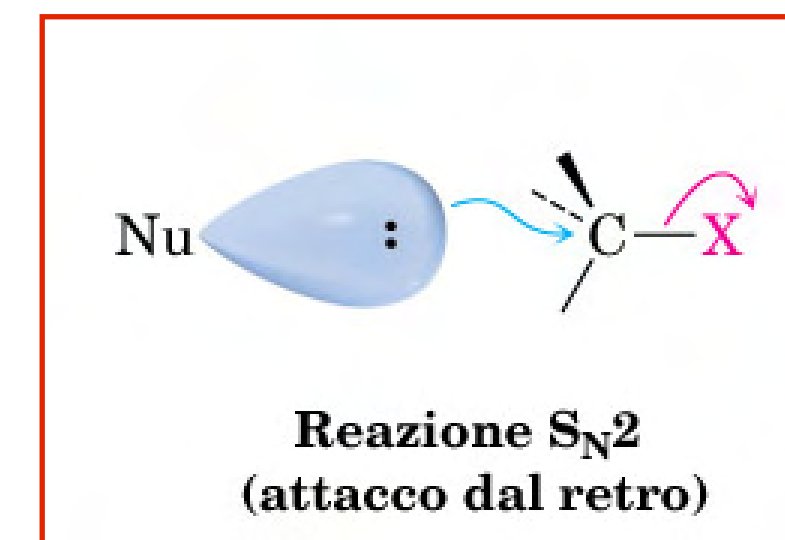
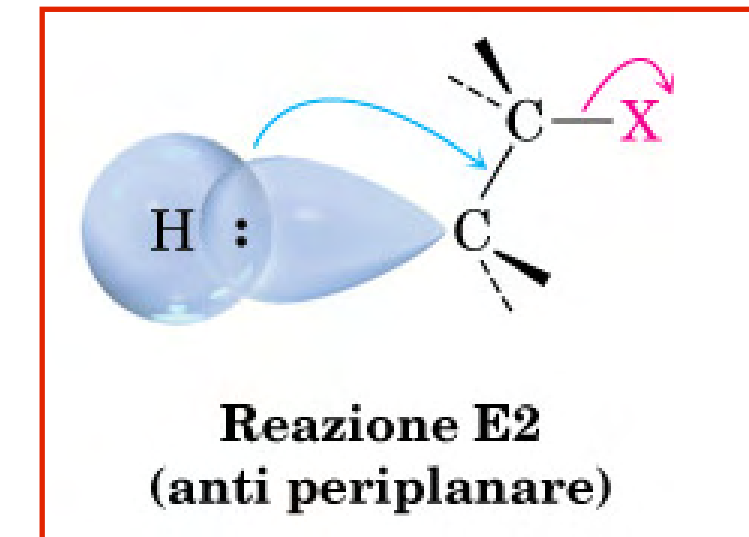
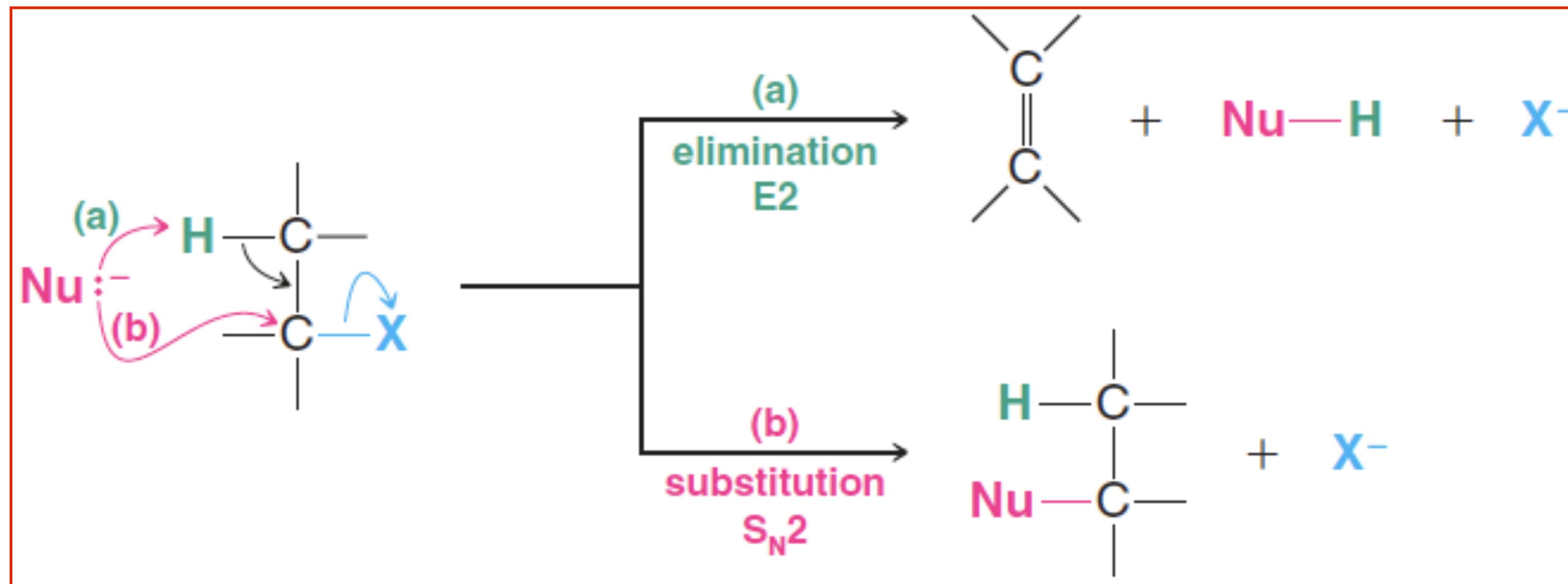
Meccanismo di una Reazioni E1 : disidratazione di un alcol secondario (-H₂O) con trasposizione del carbocatione



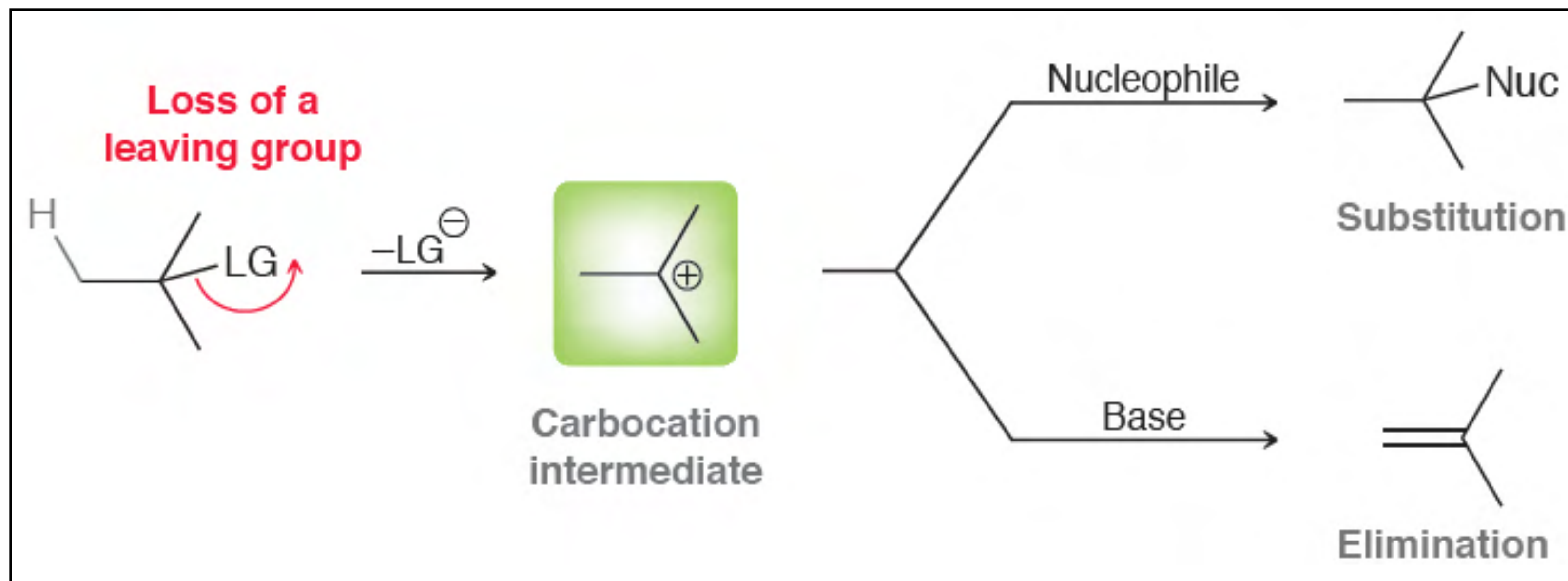
Meccanismo di una Reazioni E1 con trasposizione del Carbocatione: Deidroalogenazione (-HCl)



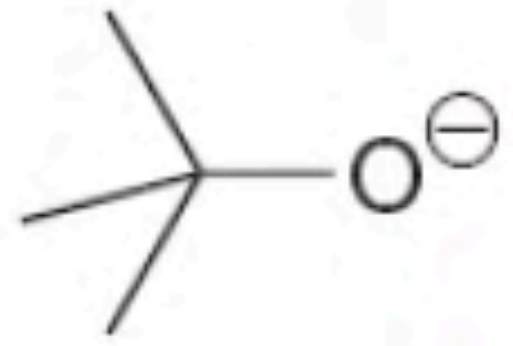
Meccanismo di una Reazioni E2 vs S_N2



Meccanismo di una Reazioni E1 vs S_N1



Nucleoficità vs Basicità

Nucleófilo (apenas)		Base (apenas)	Nuc forte / Base forte	Nuc fraco / Base fraca
<u>Haletos</u>	<u>Nucleófilos de enxofre</u>	H^{\ominus} (de NaH)	HO^{\ominus}	H_2O
Cl^{\ominus}	HS^{\ominus}	DBN	MeO^{\ominus}	MeOH
Br^{\ominus}	RS^{\ominus}	DBU	EtO^{\ominus}	EtOH
I^{\ominus}	H_2S			
	RSH			

Nucleoficità vs Basicità

Tabella 9.4 Nucleofili comuni e loro nucleoficità in alcole e acqua


Efficacia nelle reazioni di sostituzione nucleofila	Nucleofilo
 Nucleoficità crescente	Buono { <ul style="list-style-type: none"> Br⁻, I⁻ CH₃S⁻, RS⁻ HO⁻, CH₃O⁻, RO⁻ CN⁻, N₃⁻
	Medio { <ul style="list-style-type: none"> Cl⁻, F⁻ $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CO}^-, \text{RCO}^- \end{array}$ CH₃SH, RSH, R₂S NH₃, RNH₂, R₂NH, R₃N
	Cattivo { <ul style="list-style-type: none"> H₂O CH₃OH, ROH $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{COH}, \text{RCOH} \end{array}$

Tabella 9.5 Nucleoficità relativa degli ioni alogenuri in solventi aprotici e protici




Solvente	Nucleoficità crescente 
Polare aprotico	I ⁻ < Br ⁻ < Cl ⁻ < F ⁻
Polare protico	F ⁻ < Cl ⁻ < Br ⁻ < I ⁻

Tabella 9.8 Correlazione tra nucleoficità e basicità di reagenti che hanno lo stesso atomo come nucleofilo

Nucleofilo	RCO ₂ ⁻ Ione carbossilato	HO ⁻ Ione ossidrile	RO ⁻ Ione alcolato
	 Nucleoficità crescente		
Acido coniugato	RCO ₂ H	HOH	ROH
pK _a	4-5	15.7	16-18
	 Acidità crescente		

Reazioni Competitive

TABLE 6.7 Overall Summary of S_N1, S_N2, E1, and E2 Reactions

CH ₃ X			
Methyl	1°	2°	3°
	Bimolecular (S _N 2/E2) Reactions Only		S _N 1/E1 or E2
Gives S _N 2 reactions	Gives mainly S _N 2 except with a hindered strong base [e.g., (CH ₃) ₃ CO ⁻] and then gives mainly E2.	Gives mainly S _N 2 with weak bases (e.g., I ⁻ , CN ⁻ , RCO ₂ ⁻) and mainly E2 with strong bases (e.g., RO ⁻).	No S _N 2 reaction. In solvolysis gives S _N 1/E1, and at lower temperatures S _N 1 is favored. When a strong base (e.g., RO ⁻) is used, E2 predominates.

Table 11.6 Summary of the Products Expected in Substitution and Elimination Reactions

Class of alkyl halide	S _N 2 versus E2	S _N 1 versus E1
Primary alkyl halide	Primarily substitution, unless there is steric hindrance in the alkyl halide or nucleophile, in which case elimination is favored	Cannot undergo S _N 1/E1 reactions
Secondary alkyl halide	Both substitution and elimination; the stronger and bulkier the base, the greater is the percentage of elimination	Both substitution and elimination
Tertiary alkyl halide	Only elimination	Both substitution and elimination

Table 11.5 Relative Reactivities of Alkyl Halides

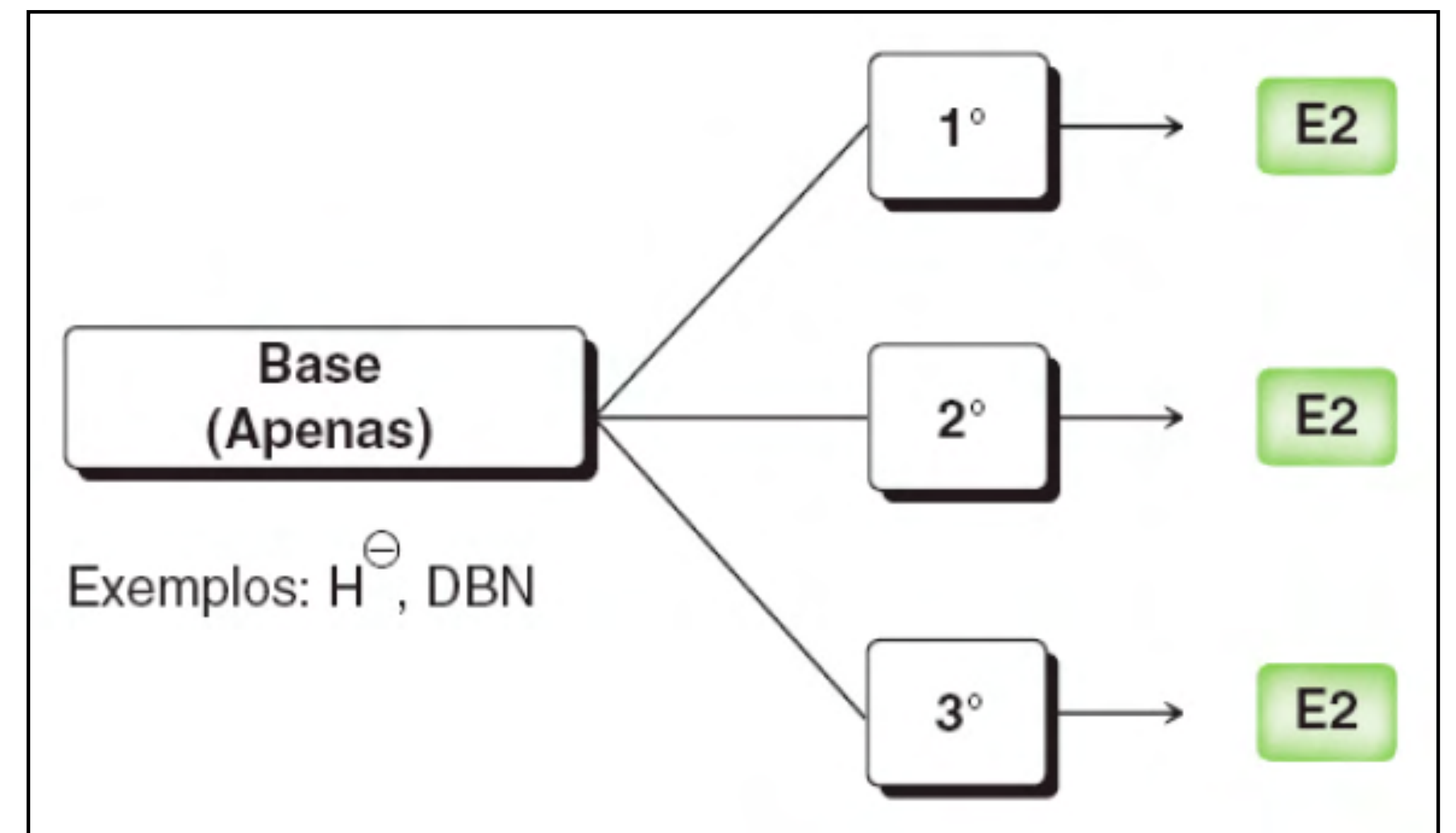
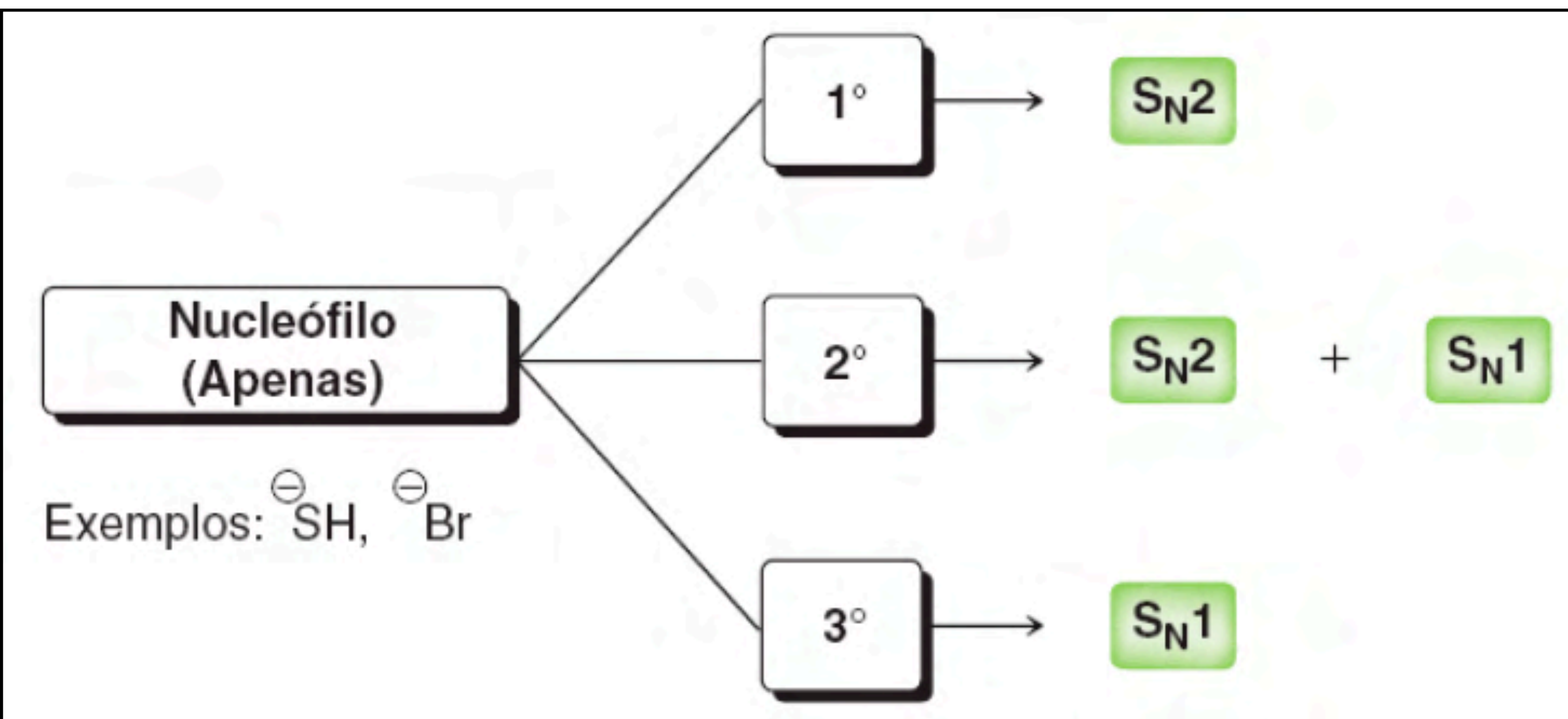
In an S _N 2 reaction: 1° > 2° > 3°	In an S _N 1 reaction: 3° > 2° > 1°
In an E2 reaction: 3° > 2° > 1°	In an E1 reaction: 3° > 2° > 1°

Table 11.4 Stereochemistry of Substitution and Elimination Reactions

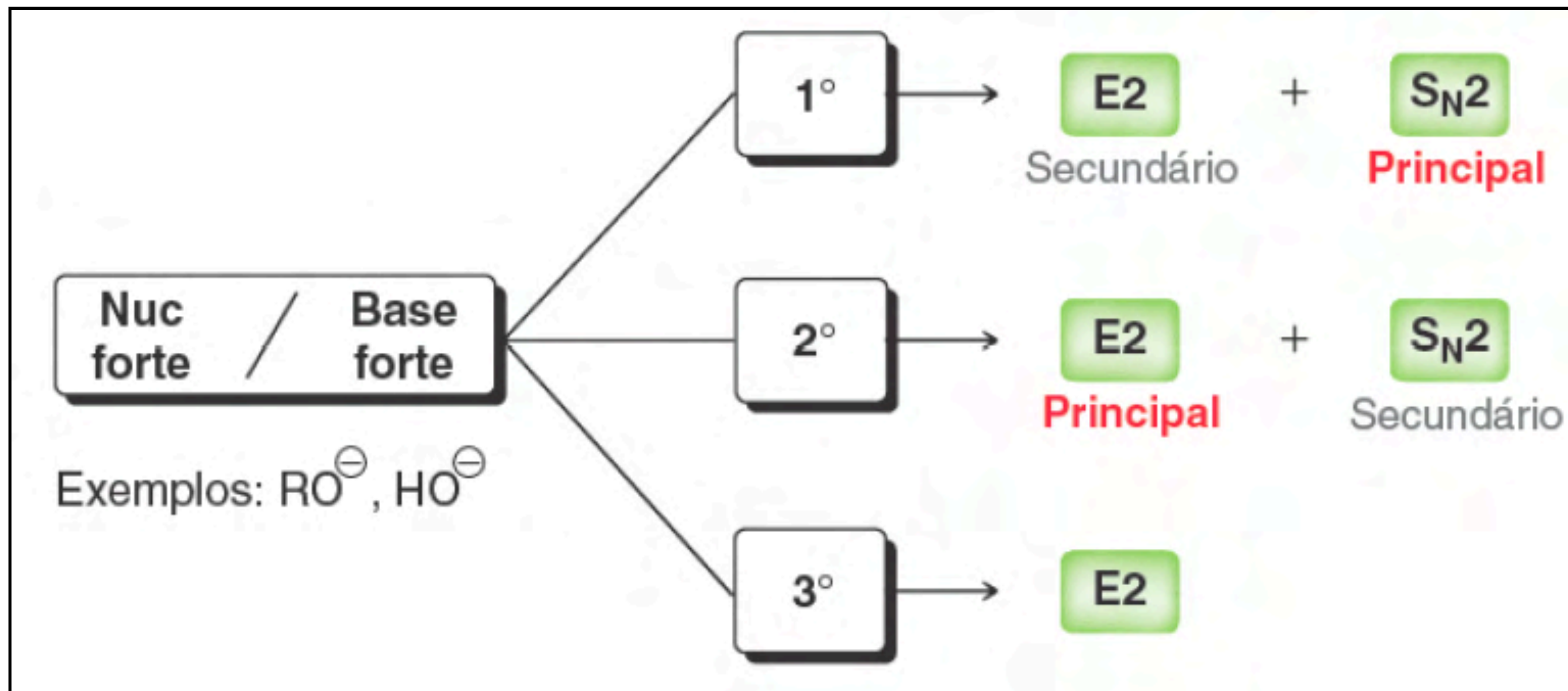
Mechanism	Products
S _N 1	Both stereoisomers (<i>R</i> and <i>S</i>) are formed (more inverted than retained).
E1	Both <i>E</i> and <i>Z</i> stereoisomers are formed (more of the stereoisomer with the bulkiest groups on opposite sides of the double bond).
S _N 2	Only the inverted product is formed.
E2	Both <i>E</i> and <i>Z</i> stereoisomers are formed (more of the stereoisomer with the bulkiest groups on opposite sides of the double bond is formed) unless the β-carbon of the reactant is bonded to only one hydrogen, in which case only one stereoisomer is formed, with a configuration that depends on the configuration of the reactant.

Nucleoficità vs Basicità

Nucleófilo (apenas)		Base (apenas)	Nuc forte / Base forte	Nuc fraco / Base fraca
<u>Haletos</u>	<u>Nucleófilos de enxofre</u>	H: [⊖] (de NaH)		H ₂ O MeOH EtOH
Cl [⊖]	HS [⊖] H ₂ S	DBN		
Br [⊖]	RS [⊖] RSH	DBU		
I [⊖]				



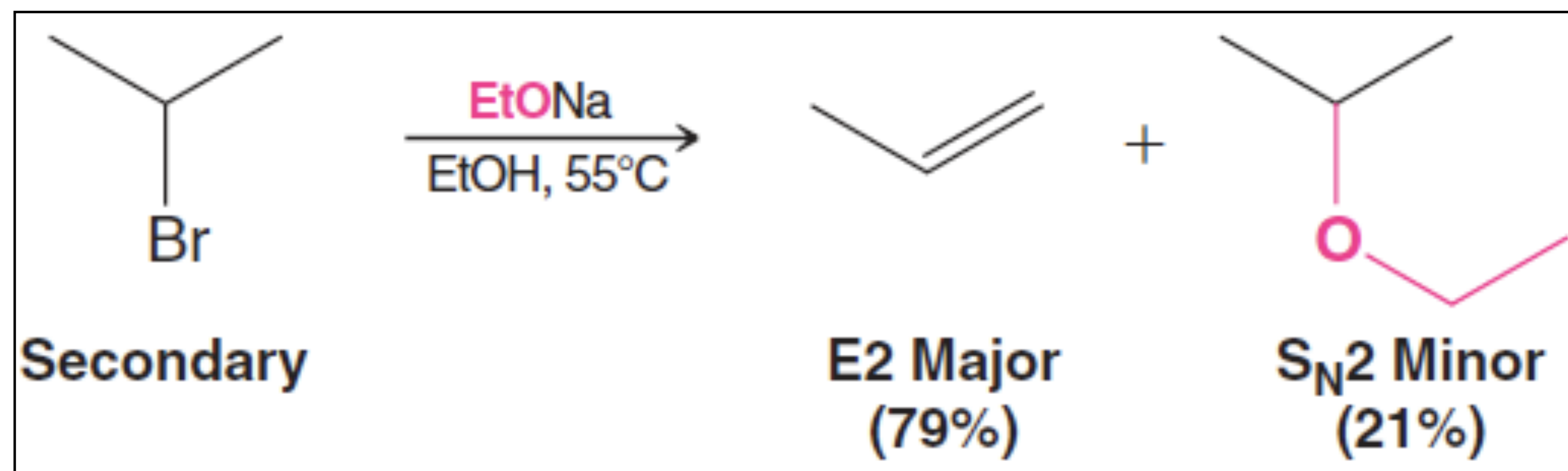
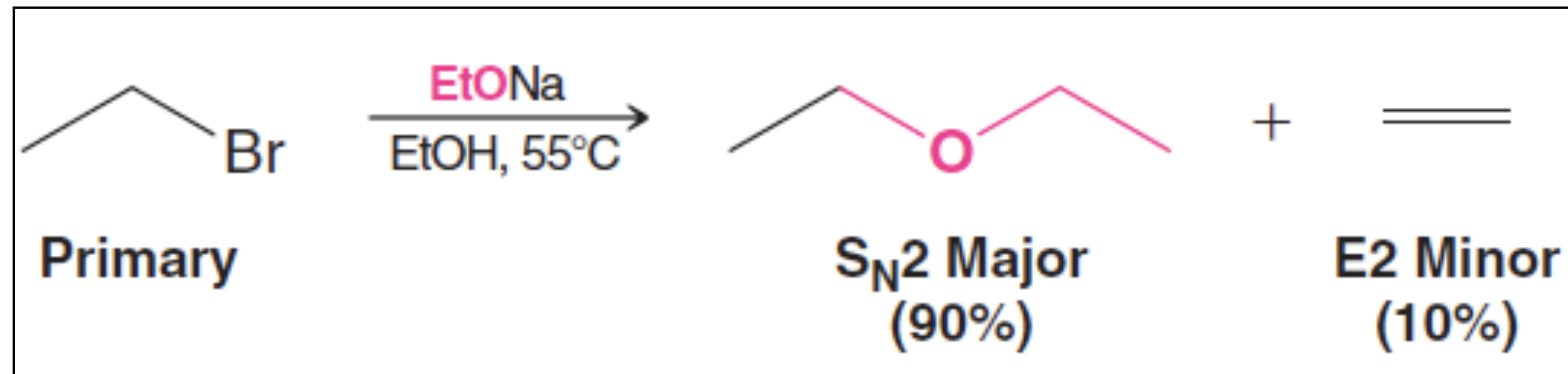
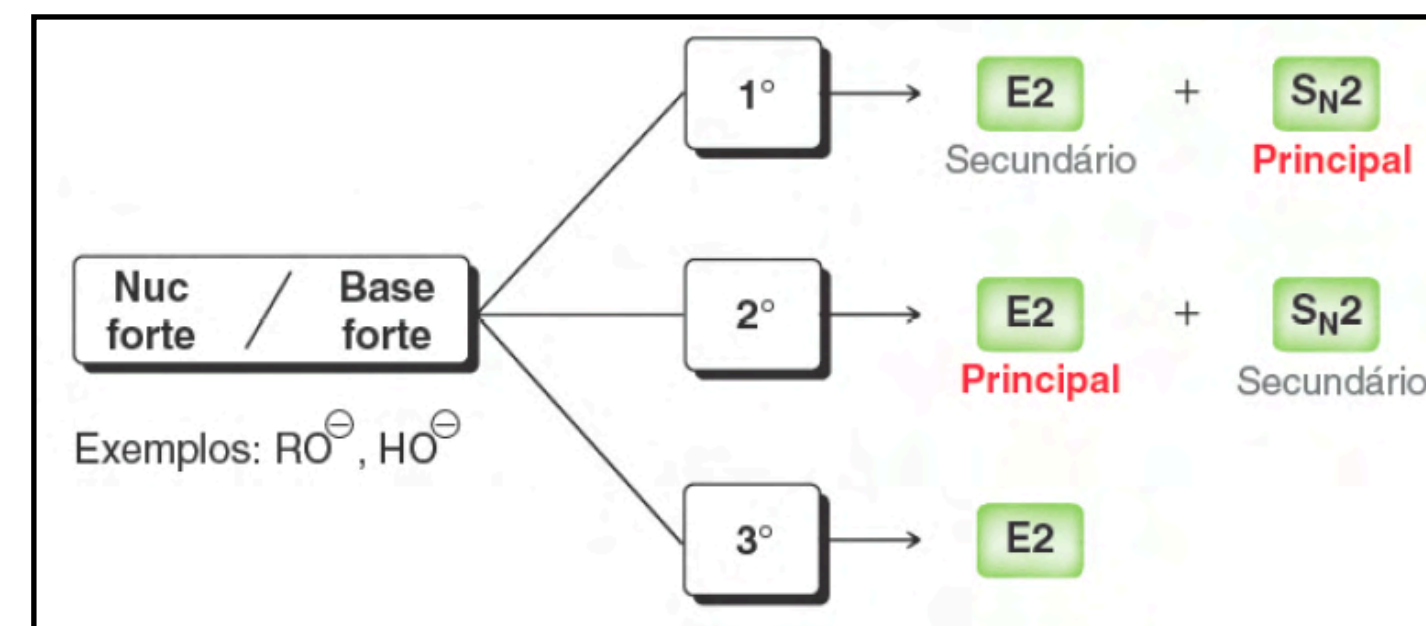
NucleoficilITÀ vs Basicità



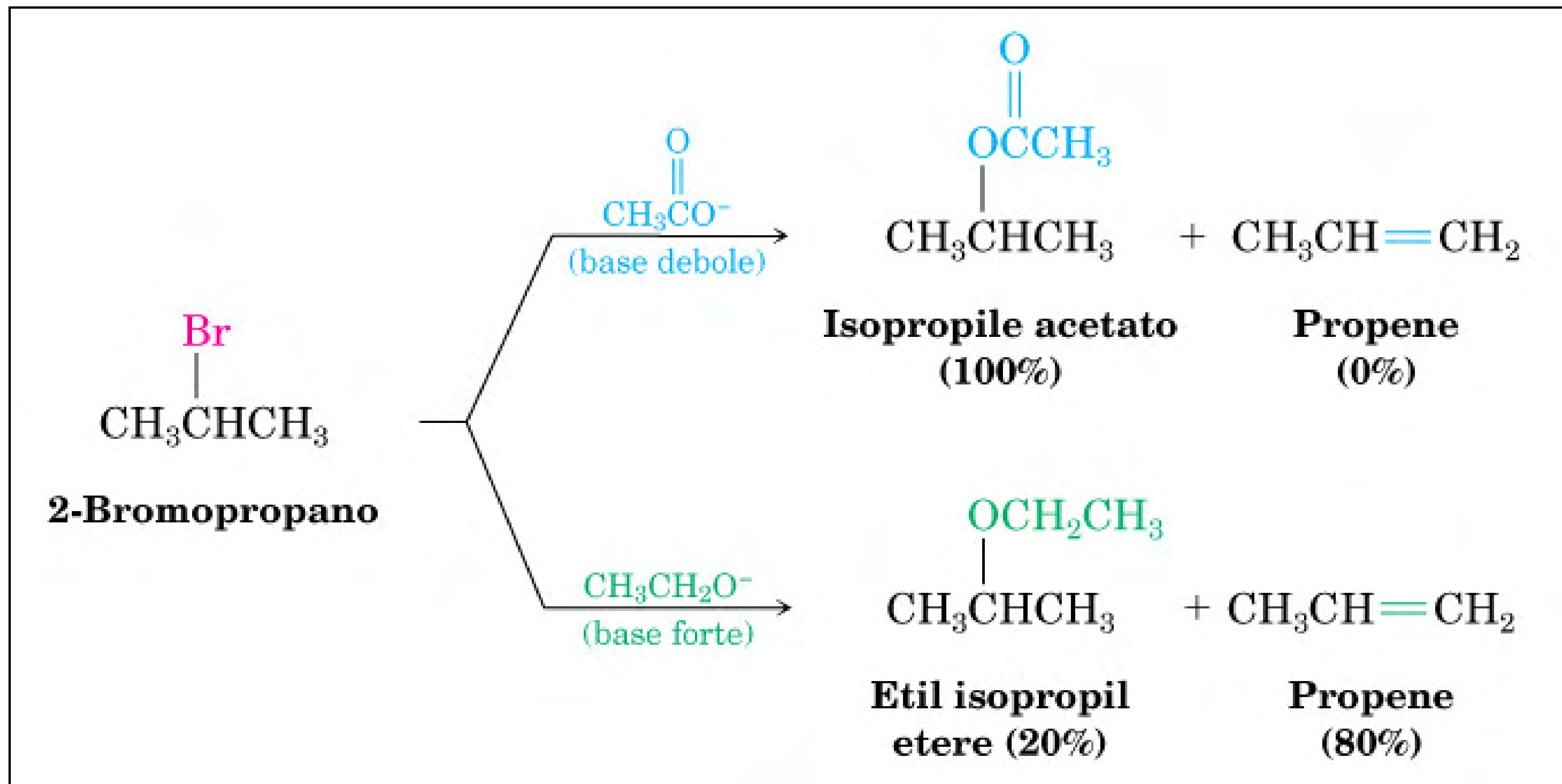
Nucleófilo (apenas)		Base (apenas)	Nuc forte / Base forte	Nuc fraco / Base fraca
Haletos	Nucleófilos de enxofre	H^\ominus (de NaH)	HO^\ominus	H_2O
Cl^\ominus	HS^\ominus H_2S	DBN	MeO^\ominus	MeOH
Br^\ominus	RS^\ominus RSH	DBU	EtO^\ominus	EtOH
I^\ominus				



Reazioni E2 vs S_N2

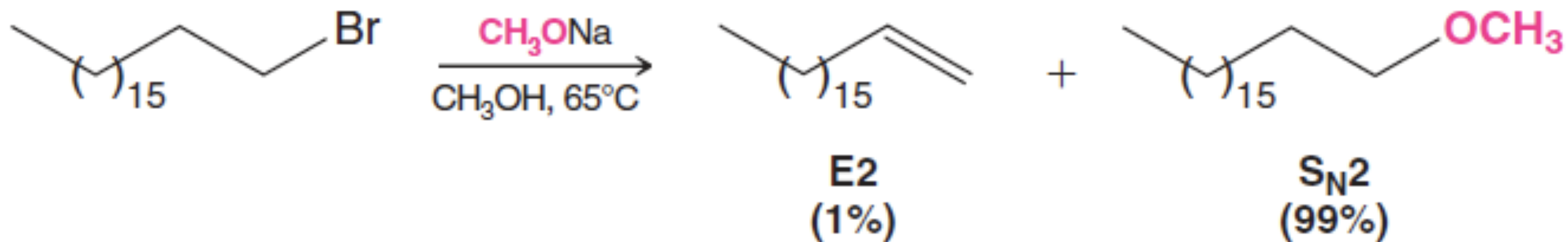


Reazioni E2 vs S_N2

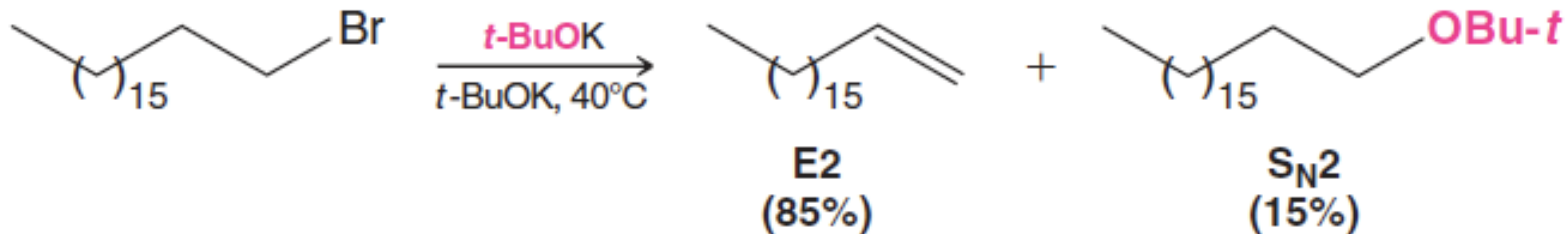


Reazioni E2 vs S_N2

Unhindered (Small) Base/Nucleophile

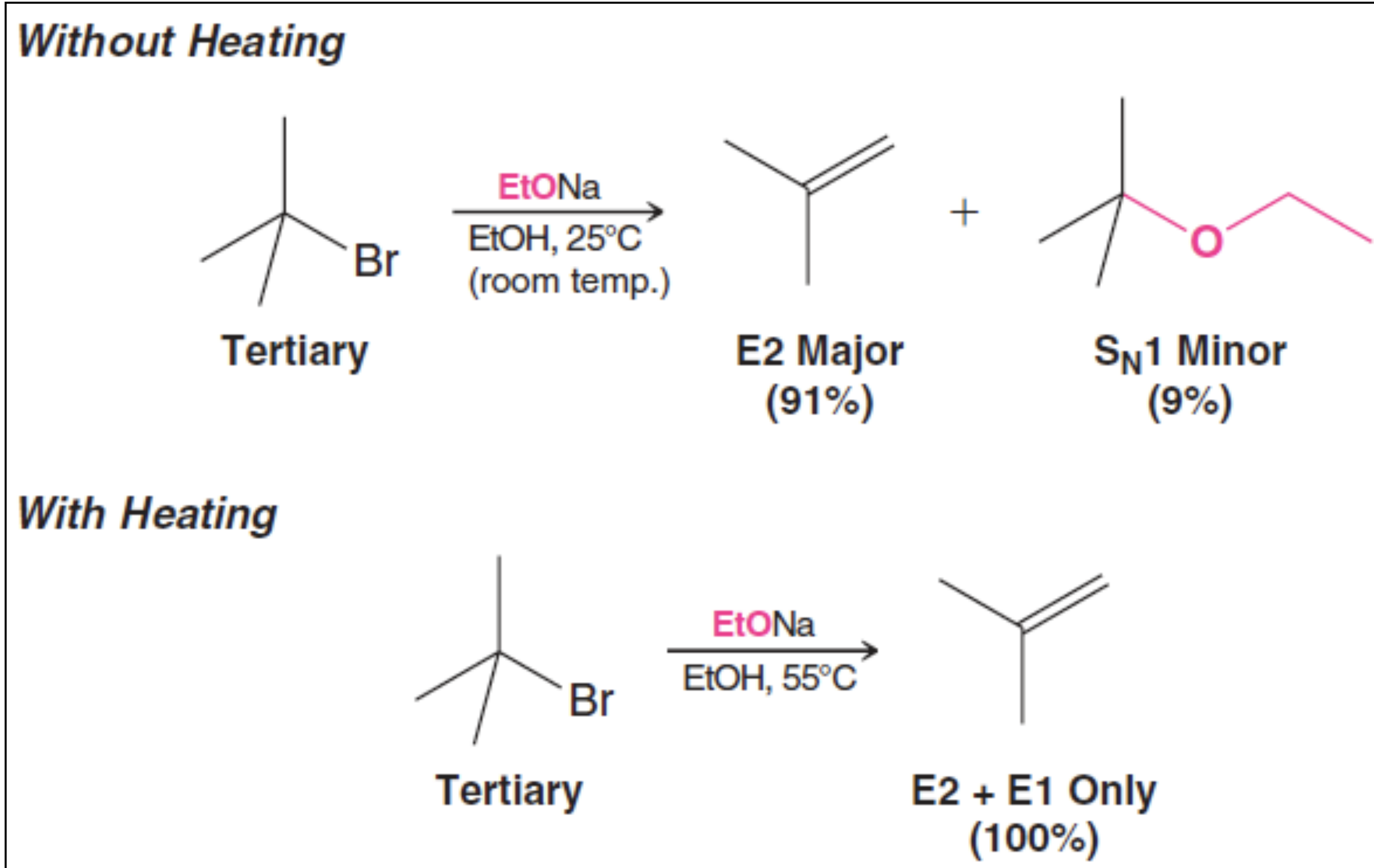


Hindered Base/Nucleophile



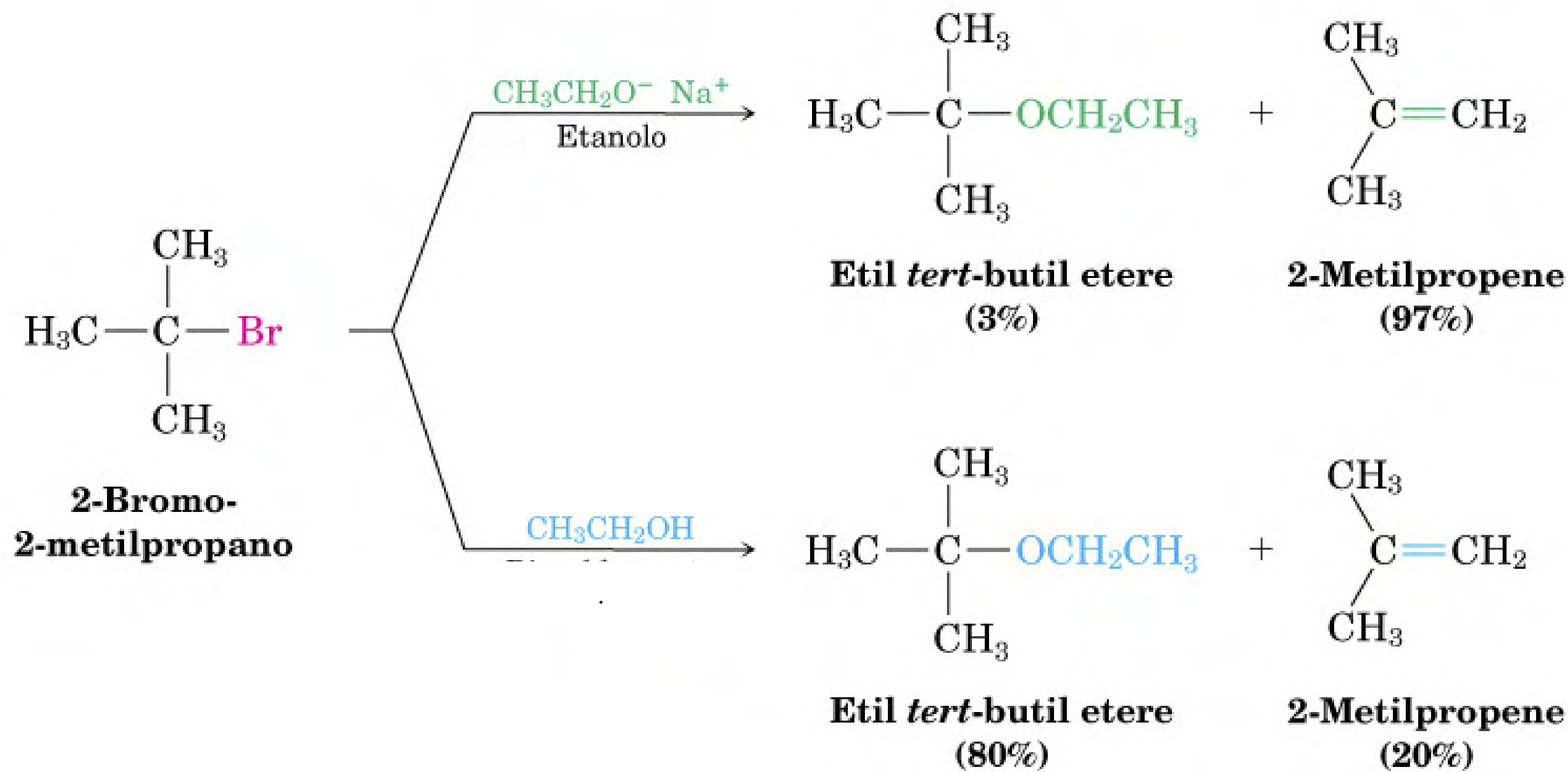
S_N1 versus E2

- Impedimento sterico relativo del substrato

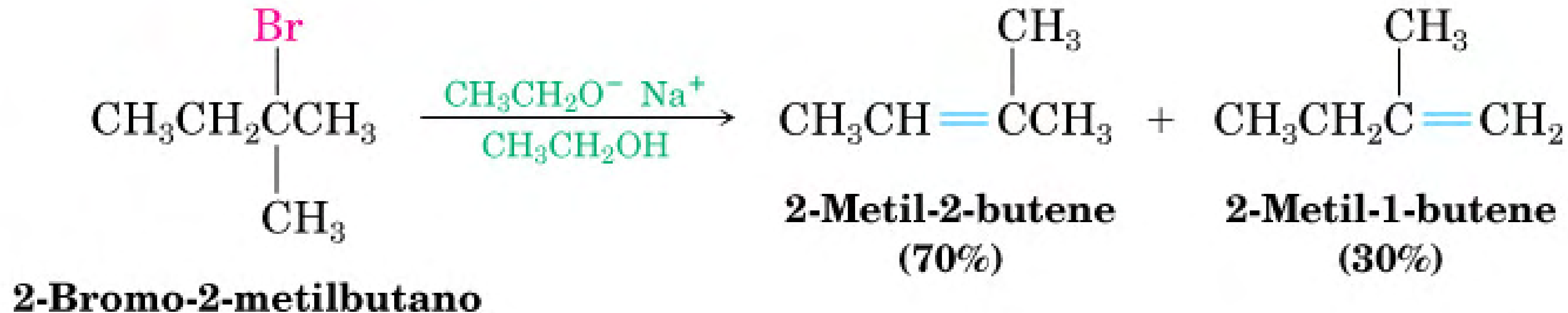
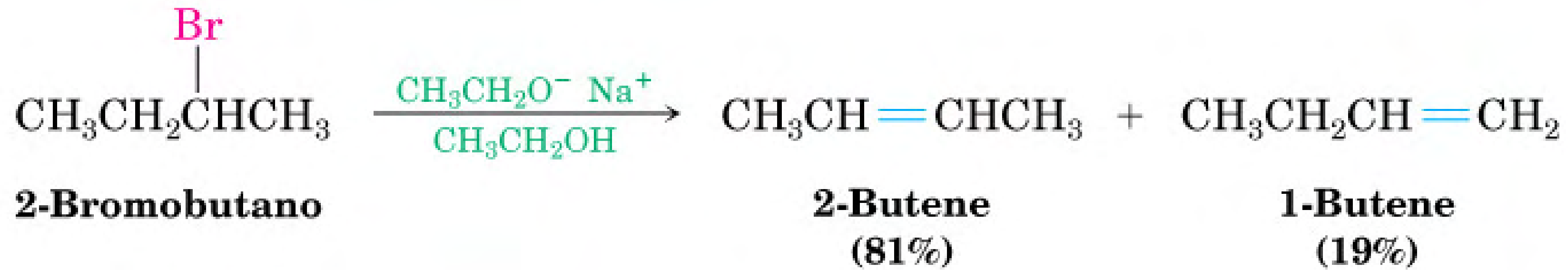


S_NI versus E2

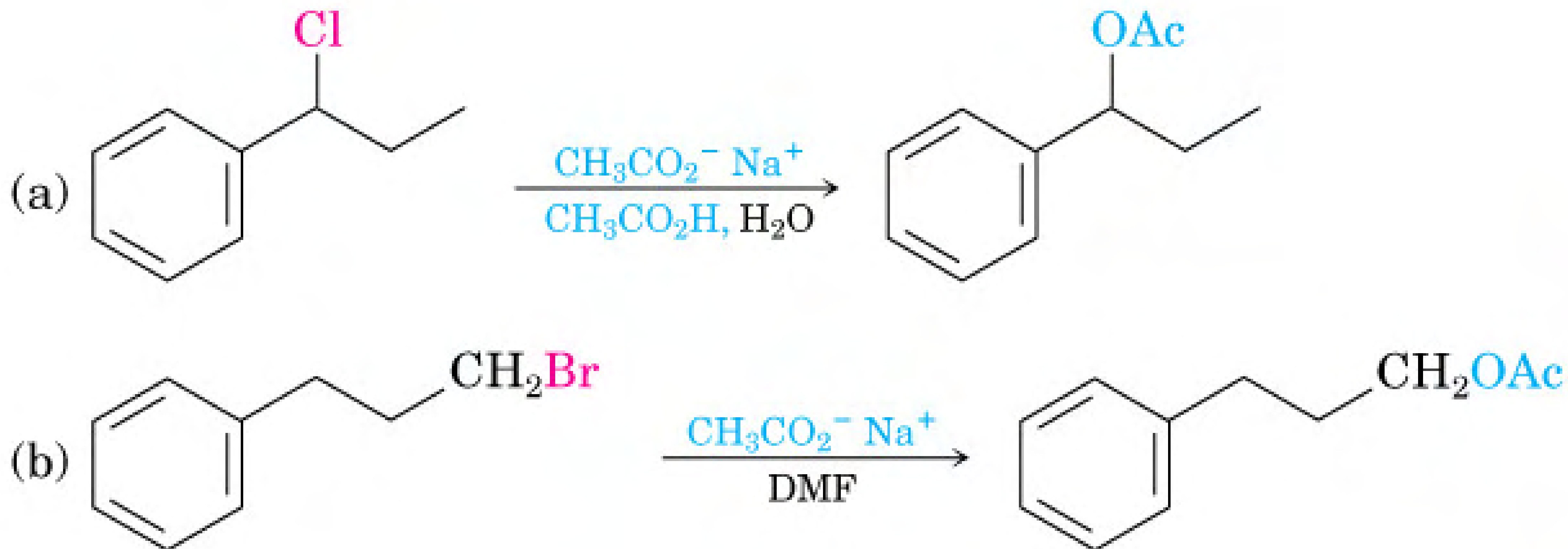
Impedimento sterico relativo del substrato



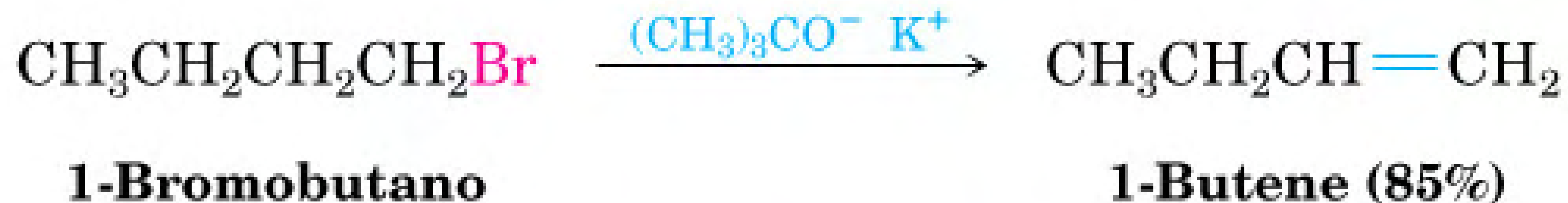
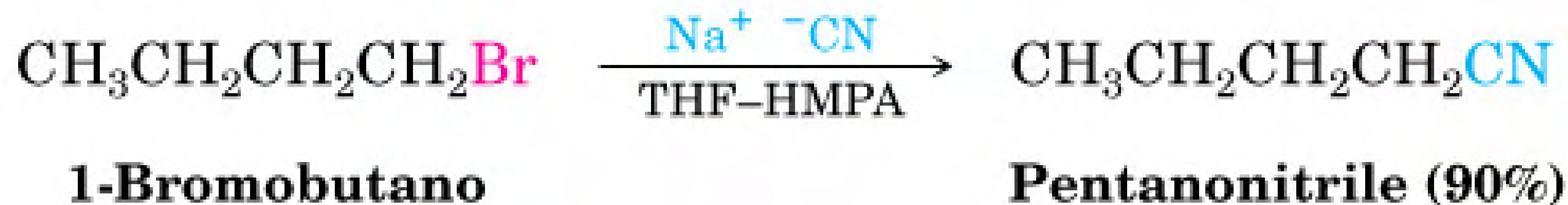
Regioselettività e stereoselettività delle reazioni E2



Problema: prevedere per ognuna delle seguenti reazioni un meccanismo S_N1 o S_N2



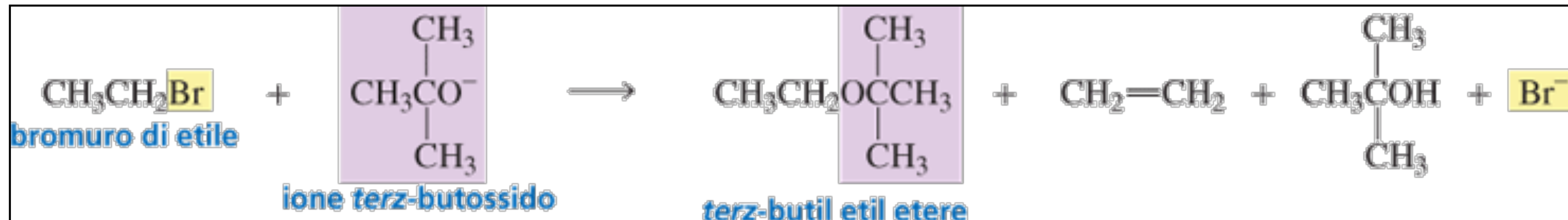
Problema: prevedere per ognuna delle seguenti reazioni un meccanismo S_N o Eliminazione



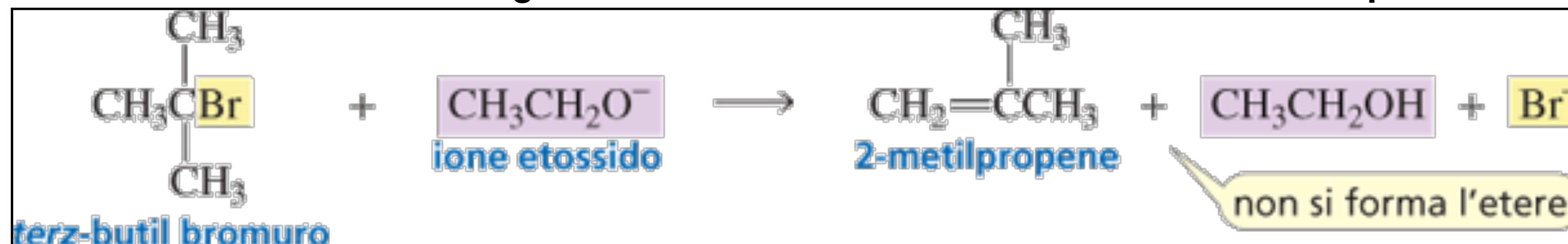
Impiego delle reazioni di eliminazione nella sintesi organica



se si vuole sintetizzare il terz-butil etil etere, i reagenti dai quali partire devono essere necessariamente un alogenuro di etile e lo ione terz-butossido

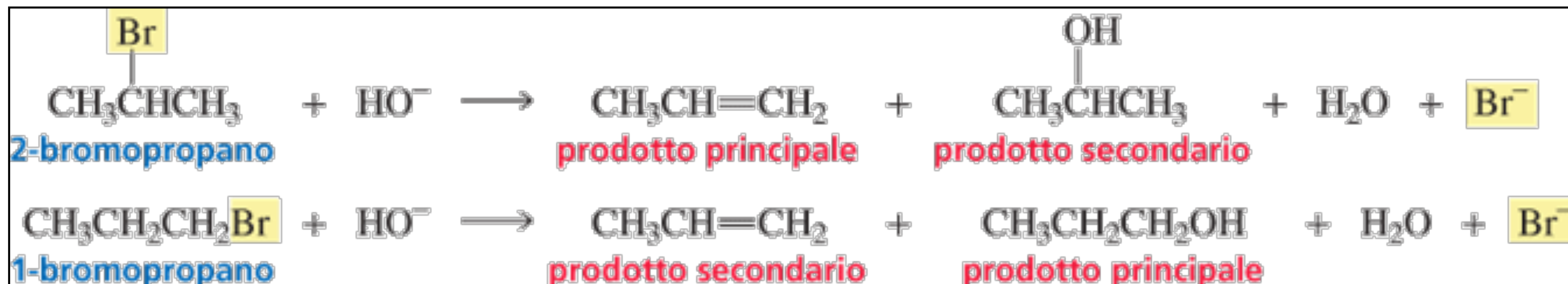


Se si usassero come reagenti un alogenuro di terz-butile e lo ione etossido, non si otterrebbe affatto l'etere perché in presenza di una base forte un alogenuro alchilico terziario forma esclusivamente il prodotto di eliminazione

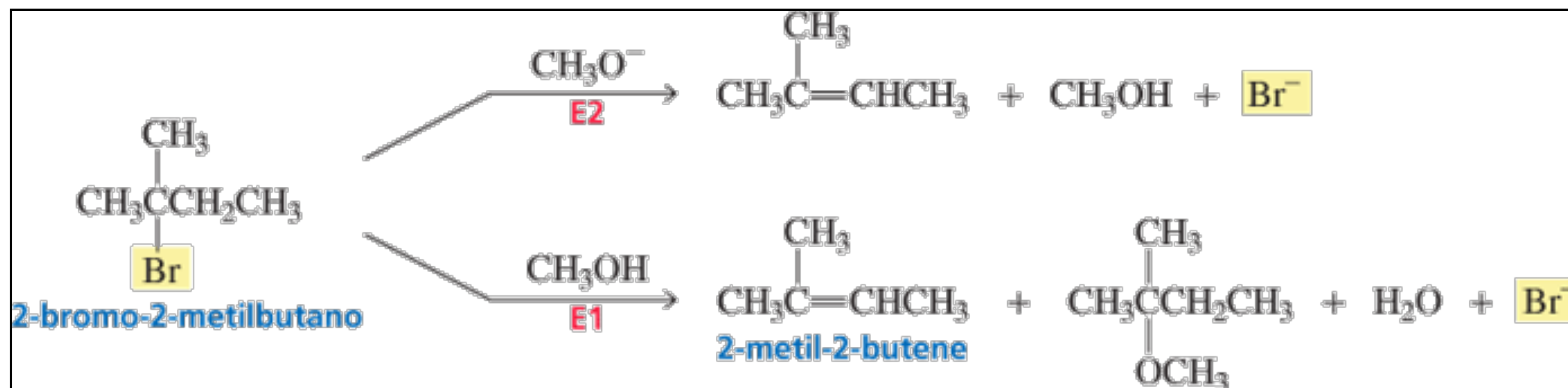


Impiego delle reazioni di eliminazione nella sintesi organica

Se vogliamo sintetizzare un alchene, allo scopo di rendere massima la resa del prodotto di eliminazione e minima quella del prodotto di sostituzione, dobbiamo scegliere l'alogenuro alchilico più ingombrato possibile.



La percentuale di alchene ottenuto può essere ulteriormente aumentata impiegando al posto dello ione idrossido una base stericamente impedita come lo ione terz-butossido oppure il DBN, inoltre la reazione può essere condotta ad alta temperatura



8b. Reazioni di Eliminazione (E1 e E2)