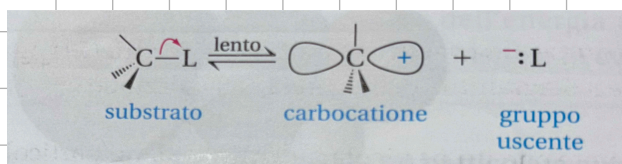


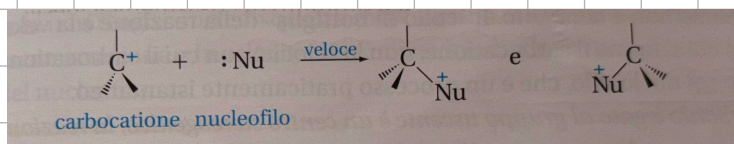
LA SN1

Il meccanismo SN1 è un processo in due passaggi. Nel primo passaggio, quello lento, prevede l'uscita del gruppo uscente spontaneamente e si forma un carbocatione più l'alogeno come gruppo uscente. E' un processo lento perché si forma una specie carica da una neutra.



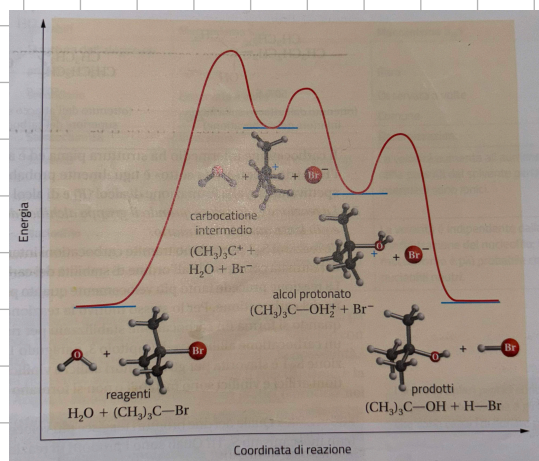
Nel secondo passaggio, quello veloce, il carbocatione reagisce con il nucleofilo.

Nel caso in cui il nucleofilo sia una molecola neutra, come quella dell'acqua o di un alcool, si verifica un terzo passaggio in cui si va ad eliminare un protone (idrogeno).



Il numero 1 nel simbolo di questo meccanismo sta ad indicare che il passaggio lento, quello che determina la velocità dell'intero processo, coinvolge un solo dei due reagenti, ovvero il substrato e non il nucleofilo. Il primo passaggio è quindi monomolecolare.

Diagramma dell'energia di una reazione SN1:



---> FATTORI CHE INFLUENZANO LE REAZIONI SN1

- Natura del gruppo uscente

E' importante perché, nel primo passaggio, c'è solo l'allontanamento del gruppo uscente, quindi migliore è il gruppo uscente, più veloce sarà la reazione SN1 e quindi più veloce sarà l'allontanamento del gruppo uscente.

$RI > RBr > RCl > RF$ (dal più reattivo al meno reattivo)

- Reattività del nucleofilo

Dato che il nucleofilo entra in gioco nel secondo stadio, la reattività del nucleofilo non ha effetto sulla velocità della reazione. (può essere debole)

- Il solvente in cui avviene la reazione

I solventi in cui avvengono le reazioni SN1 sono i solventi polari protici, ovvero solventi capaci di cedere ioni H^+ (presentano idrogeni che possono comportarsi da protoni). Ad esempio: H_2O , CH_3OH , CH_3CH_2OH .

Nella SN1 la reattività dipende dalla stabilità del carbocatione:

$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{metile}$

Un alogenuro metilico e primario non subiranno mai una SN1. Invece i terziari subiscono sempre una SN1. I secondari possono subire entrambe le reazioni. Quella che subiranno dipende dal tipo di solvente presente e dalla forza del nucleofilo.

E' favorito un alogenuro terziario perché permette di ottenere un carbocatione più stabile.

In che modo possiamo capire che un alogenuro e un nucleofilo reagiscono secondo un meccanismo SN1?

- la velocità della reazione non dipende dalla concentrazione del nucleofilo. E' il primo passaggio quello che determina la velocità e in questo passaggio il nucleofilo non è coinvolto.

- se il carbonio legato al gruppo uscente presenta un centro stereogenico, alla fine della reazione si ottiene una miscela racemica (50% di un enantiomero e 50% dell'altro enantiomero).

- la reazione è più veloce quando il gruppo alchilico del substrato è terziario e più lenta quando è primario.

Le reazioni S_N1 procedono tramite carbocationi intermedi, per cui l'ordine di reattività corrisponde all'ordine di stabilità dei carbocationi ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$).

La reazione procede tanto più velocemente quanto più facile è la formazione del carbocatione. Per lo stesso motivo la reazione S_N1 è anche favorita quando si forma un carbocatione stabilizzato per risonanza, per esempio un carbocatione allilico. Al contrario la reazione S_N1 è sfavorita per gli alogenuri arilici e vinilici, in quanto i carbocationi arilici e vinilici sono instabili e non si formano con facilità.