

## I gruppi uscenti

Al di là degli alogeni, molti altri gruppi possono essere sostituiti nel corso di reazioni di sostituzione nucleofila. Chiamiamo **gruppi uscenti** quei gruppi che possono essere allontanati dalle molecole, di solito (ma non necessariamente) portando con sé una carica negativa. In linea generale i migliori gruppi uscenti nelle sostituzioni nucleofile sono le *basi coniugate degli acidi di Brønsted forti*. Per esempio, la ragione per la quale —OH e —OR sono pessimi gruppi uscenti è che i loro acidi coniugati,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ROH}$ , sono *acidi molto deboli*. D'altro canto —Cl e —Br sono ottimi gruppi uscenti perché i loro acidi coniugati,  $\text{HCl}$  e  $\text{HBr}$ , sono *acidi molto forti*. Ne consegue che il  $\text{p}K_{\text{a}}$  è un criterio molto utile per prevedere l'attitudine di gruppo uscente. Quanto *più basso* è il  $\text{p}K_{\text{a}}$ , tanto *migliore* è il gruppo uscente nelle reazioni di sostituzione. Ciò è vero perché l'attitudine di un gruppo a comportarsi da gruppo uscente dipende dalla sua *stabilità*, ovvero dalla sua disponibilità ad accettare una carica negativa. Il  $\text{p}K_{\text{a}}$  rappresenta l'equilibrio fra un acido e la sua base coniugata e misura la stabilità di quest'ultima rispetto all'acido. Un valore di  $\text{p}K_{\text{a}}$  basso è indice di una base coniugata stabile, propensa ad accettare la carica negativa. Nella tabella che segue è evidente la correlazione inversa che esiste fra  $\text{p}K_{\text{a}}$  e attitudine di gruppo uscente.

Gruppo uscente	$\text{p}K_{\text{aH}}$
$\text{R}^-$	50
$\text{NH}_2^-$	35
$\text{RO}^-$	16
$\text{RCO}_2^-$	5
$\text{Cl}^-$	-7

↑  $\text{p}K_{\text{aH}}$  crescente      ↓ attitudine di gruppo uscente crescente

Un secondo criterio per valutare l'attitudine di gruppo uscente è quello di considerare la *forza* del legame che si deve rompere. Chiaramente, per esempio, è più facile scindere un legame  $\text{C—I}$  e più difficile scinderne uno  $\text{C—F}$ ; pertanto lo ioduro risulta il migliore gruppo uscente fra gli alogenuri. Dall'esame dei valori di  $\text{p}K_{\text{a}}$  giungeremo alla stessa conclusione, infatti  $\text{HI}$  è l'*acido più forte*. Dunque i due criteri non sono tra loro indipendenti.

Sebbene i gruppi uscenti, per lo più, si allontanano portando con sé una carica negativa, ne esistono alcuni, come  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NR}_3$ , che fuoriescono come *specie neutre*. Ciò accade perché questi gruppi, quando sono legati al substrato, portano tutti una *carica positiva* e tale carica viene neutralizzata allorché il legame si scinde eteroliticamente.