

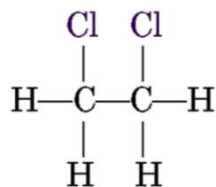
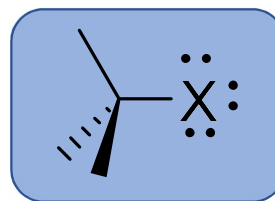
Γενική Οργανική Χημεία Τμήμα Φαρμακευτικής

Χρήστος Σταθάκης

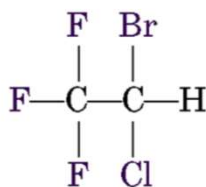
***Αλογονοαλκάνια
Αντιδράσεις
υποκατάστασης***

Θεσσαλονίκη 2019

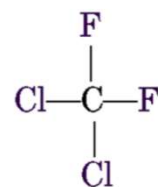
ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΑ (ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ)



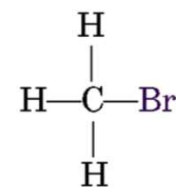
1,2-Διχλωροαιθάνιο
(διαλύτης)



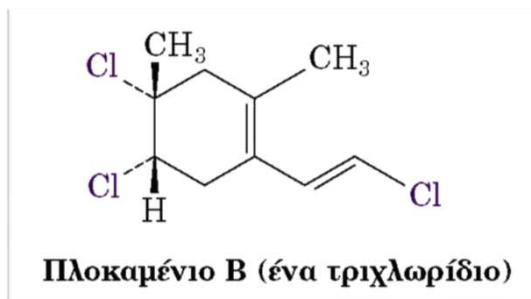
Αλοθάνιο
(εισπνεόμενο
αναισθητικό)



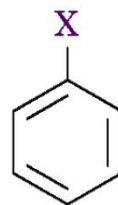
Διφθοροδιχλωρομεθάνιο
(ψυκτικό)



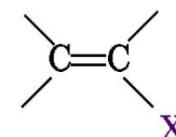
Βρωμομεθάνιο
(απολυμαντικό)



(εντομοκτόνο ενάντια στην
κάμπια των κουνουπιών)



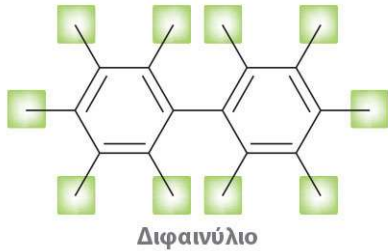
Αρυλαλογονίδιο
γβλογαολοιγιο



Βινυλαλογονίδιο
βιλογαολοιγιο

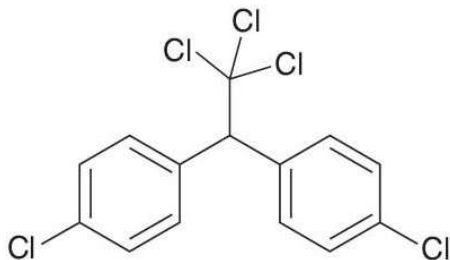
ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΑ (ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ)

Χρήσεις ως εντομοκτόνα

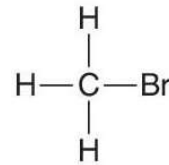


Poly Chlorinated Biphenyls PCBs

Χρήση ως ψυκτικά, μονωτικά και επιβραδυντικά φλόγας



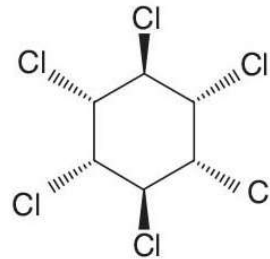
DDT Εντομοκτόνο



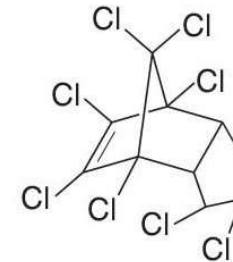
Βρωμομεθάνιο

Εντομοκτόνο

Χρήση στην απεντόμωση χώρων αποθήκευσης και εξαφάνιση παρασιτικών αποικιών στο έδαφος



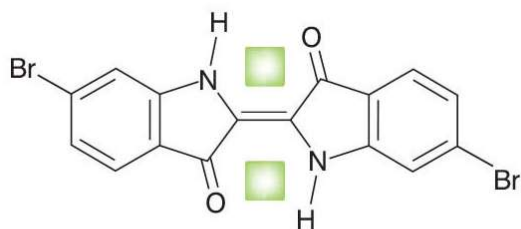
Λιντάνιο Εντομοκτόνο Χρήση σε σαμπουάν καταπολέμησης ψειρών κεφαλής



Χλωροντάνιο Εντομοκτόνο Πρόληψη και αντιμετώπιση προσβολών από τερμίτες

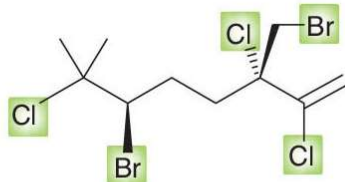
ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΑ (ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ)

Παρουσία στη φύση



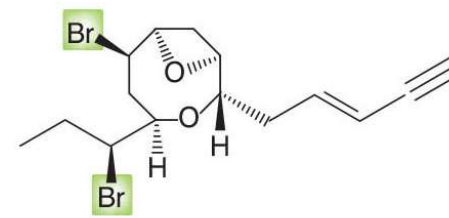
Πορφύρα (Tyrian purple)

Απομονωμένη από το θαλάσσιο σαλιγκάρι *Hexaplex trunculus*, αυτή η ένωση είναι μία από τις παλαιότερες γνωστές βαφές που χρησιμοποιούνταν για την κατασκευή βασιλικών ενδυμάτων πριν από χιλιάδες έτη.



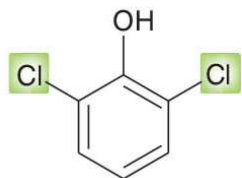
Αλομόνη (Halomon)

Απομονωμένη από τα κόκκινα φύκη *Portieria hornemannii*, αυτή η ένωση βρίσκεται επί του παρόντος σε κλινικές δοκιμές ως παράγοντας εναντίον των όγκων.



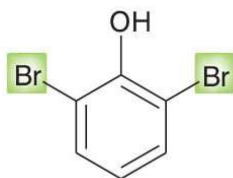
(3E)-Λορεατίνη [(3E)-Laureatin]

Χρησιμοποιείται από τα κόκκινα φύκη *Laurencia nipponina*



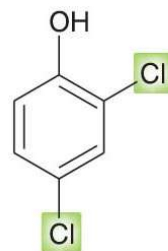
2,6-Διχλωροφαινόλη

Χρησιμοποιείται ως σεξουαλική ορμόνη από το παράσιτο *Amblyomma americanum*



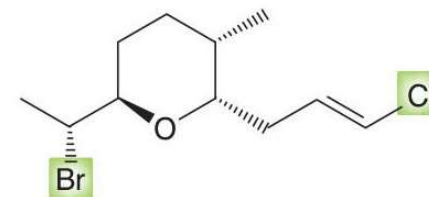
2,6-Διβρωμοφαινόλη

Απομονωμένη από το σκουλήκι της βελανιδιάς *Balanoglossus biminiensis*, πιθανώς να χρησιμοποιείται ως ορμόνη



2,4-Διχλωροφαινόλη

Χρησιμοποιείται ως αυξητική ορμόνη από τον μύκητα *Penicillium*

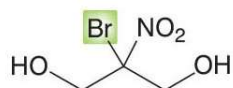


Κουμπαλοξάνη (Kumeraloxane)

Χρησιμοποιείται από το σαλιγκάρι *Haminoea cymbalum*

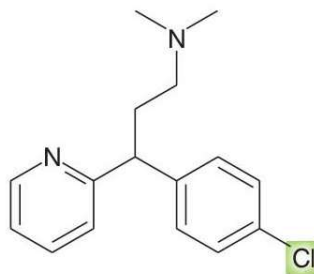
ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΑ (ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ)

Κλινικές εφαρμογές



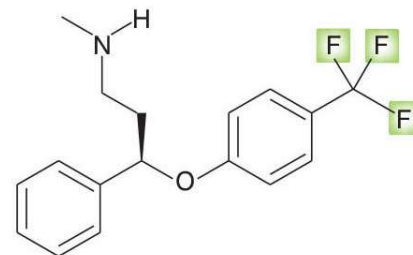
Βρωνοπόλη (Bromopol)
(2-Βρωμο-2-νιτροπροπάνιο-1,3-διόλη)

Μια ισχυρή αντιμικροβιακή ένωση, αρκετά ασφαλής για να χρησιμοποιείται σε μωρομάντιλα



Χλωροφαινιραμίνη (Chlorpheniramine)

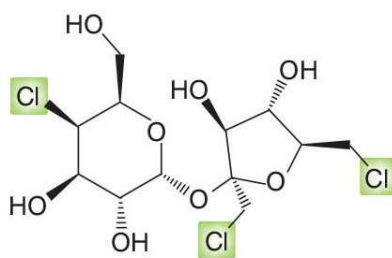
Ένα αντισταμινικό, που πωλείται υπό την εμπορική ονομασία Chlor-Trimeton



(R)-Φλουοξετίνη [(R)-Fluoxetine]

Ένα αντικαταθλιπτικό, που πωλείται υπό την εμπορική ονομασία Prozac

Στη βιομηχανία τροφίμων

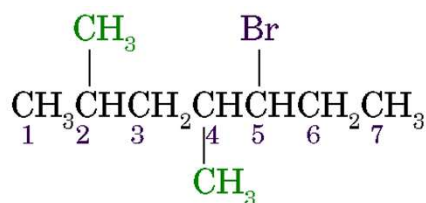


Σουκραλόζη

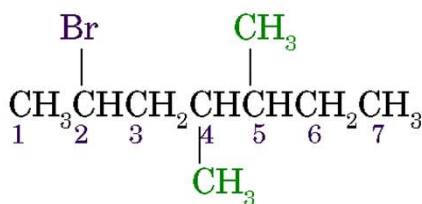
Ένα τεχνητό γλυκαντικό, που πωλείται υπό την εμπορική ονομασία Splenda

Ονοματολογία αλογονοαλκανίων

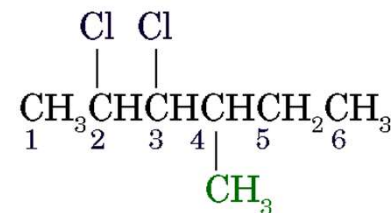
1. Εύρεση της κύριας αλυσίδας.
2. Αρίθμηση της κύριας αλυσίδας. Εκκίνηση αρίθμησης από το άκρο που βρίσκεται πλησιέστερα σε υποκαταστάτη. Στην ονομασία, οι υποκαταστάτες αναφέρονται αλφαβητικά. Χρησιμοποιούνται τα προθέματα *δι-*, *τρι-*, *τετρα-* για να δηλώσουν το πλήθος των ομοειδών υποκαταστατών.



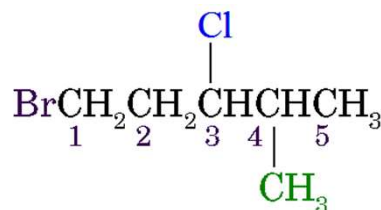
5-Βρωμο-2,4-διμεθυλοεπτάνιο



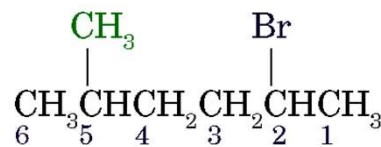
2-Βρωμο-4,5-διμεθυλοεπτάνιο



4-Μεθυλο-2,3-διχλωροεξάνιο



1-Βρωμο-4-μεθυλο-3-χλωρο πεντάνιο



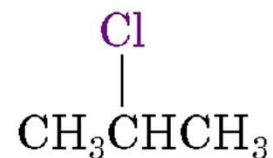
2-Βρωμο-5-μεθυλοεξάνιο
(*OXI* 5-Βρωμο-2-μεθυλοεξάνιο)

Ονοματολογία αλογονοαλκανίων

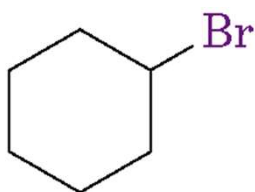
Για απλά αλογονοαλκάνια γίνονται αποδεκτά και **εμπειρικά** (όχι κατά IUPAC) ονόματα που προκύπτουν θέτοντας την ονομασία του αλκυλίου πριν από το αλογόνο (εξ'ού και **αλκυλαλογονίδια**).



Ιωδομεθάνιο
(ή μεθυλο ιωδίδιο)



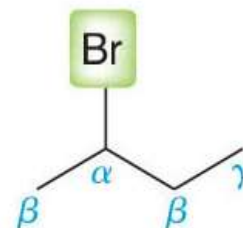
2-Χλωροπροπάνιο
(ή ισοπροπυλο χλωρίδιο)



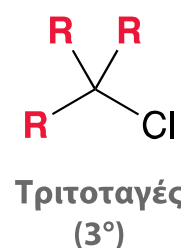
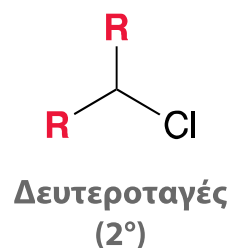
Βρωμοκυκλοεξάνιο
(ή κυκλοεξυλο βρωμίδιο)

Δομή των αλογονοαλκανίων

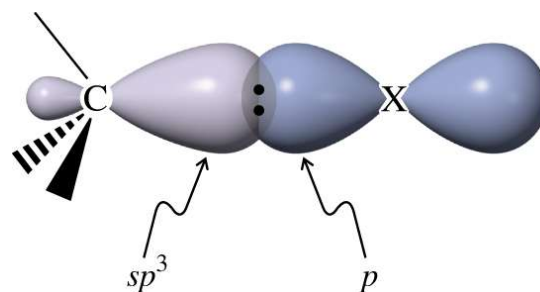
- Ελληνικά γράμματα χρησιμοποιούνται για να επισημάνουν τους ενωμένους με το αλογόνο άνθρακες των αλκυλομάδων. (α -είναι ο άνθρακας που είναι **απευθείας** συνδεδεμένος με το αλογόνο)



- Υπάρχουν τρεις τύποι αλκυλαλογονιδίων, ανάλογα με **τον αριθμό των αλκυλομάδων** που είναι συνδεδεμένα με τον α -άνθρακα



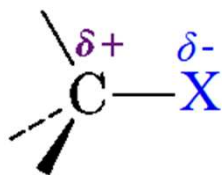
Ο δεσμός άνθρακα-αλογόνου



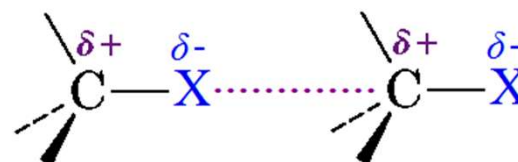
Σύγκριση των αλογονομεθανίων

Αλογονομεθάνιο	Μήκος δεσμού (Å)	Ισχύς δεσμού		Διπολική ροπή (D)
		(kJ/mol)	(kcal/mol)	
CH ₃ F	1,39	452	108	1,85
CH ₃ Cl	1,78	351	84	1,87
CH ₃ Br	1,93	293	70	1,81
CH ₃ I	2,14	234	56	1,62

Ο δεσμός C-X είναι πολικός



Τα σημεία ζέσεως των αλογονοαλκανίων είναι **υψηλότερα** από εκείνα των αντίστοιχων αλκανίων λόγω των αλληλεπιδράσεων **διπόλου-διπόλου**.



Σημεία ζέσεως αλογονοαλκανίων (R-X)						
Σημείο ζέσεως (°C)						
R	X =	H	F	Cl	Br	I
CH ₃		-161,7	-78,4	-24,2	3,6	42,4
CH ₃ CH ₂		-88,6	-37,7	12,3	38,4	72,3
CH ₃ (CH ₂) ₂		-42,1	-2,5	46,6	71,0	102,5
CH ₃ (CH ₂) ₃		-0,5	32,5	78,4	101,6	130,5
CH ₃ (CH ₂) ₄		36,1	62,8	107,8	129,6	157,0
CH ₃ (CH ₂) ₇		125,7	142,0	182,0	200,3	225,5

Ιδιότητες των αλογονοαλκανίων

- Τα αλογονοαλκάνια είναι **ηλεκτρονιόφιλα**.



- Αντιδρούν με πυρηνόφιλα και με βάσεις.
- Οι σημαντικότερες αντιδράσεις τους είναι η **υποκατάσταση** της ομάδας X από το πυρηνόφιλο και η **απόσπαση** HX με σχηματισμό αλκενίου.

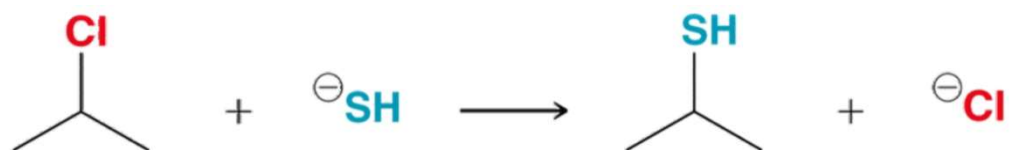
Αντίδραση υποκατάστασης

- Αντίδραση κατά την οποία **μια ομάδα ατόμων αντικαθίσταται από μια άλλη.**

– Γενικό σχήμα

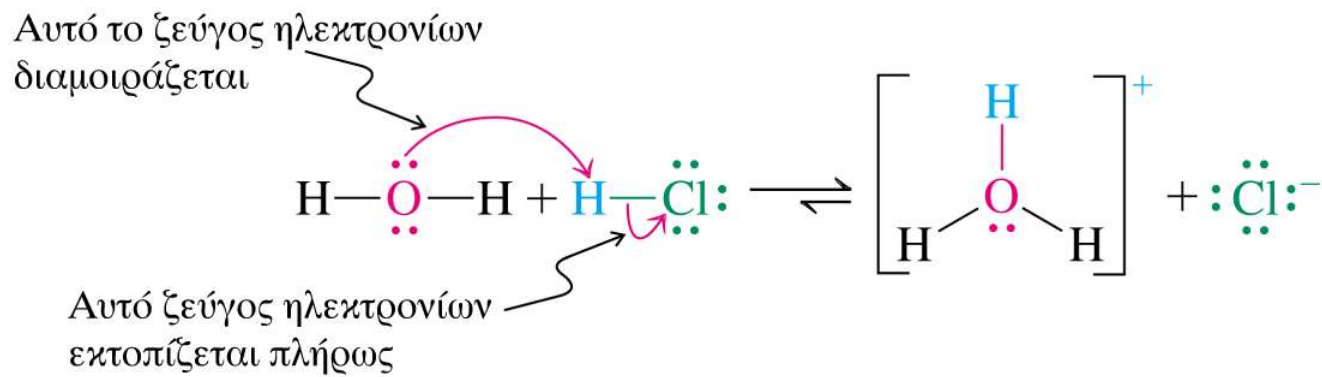


– Παράδειγμα



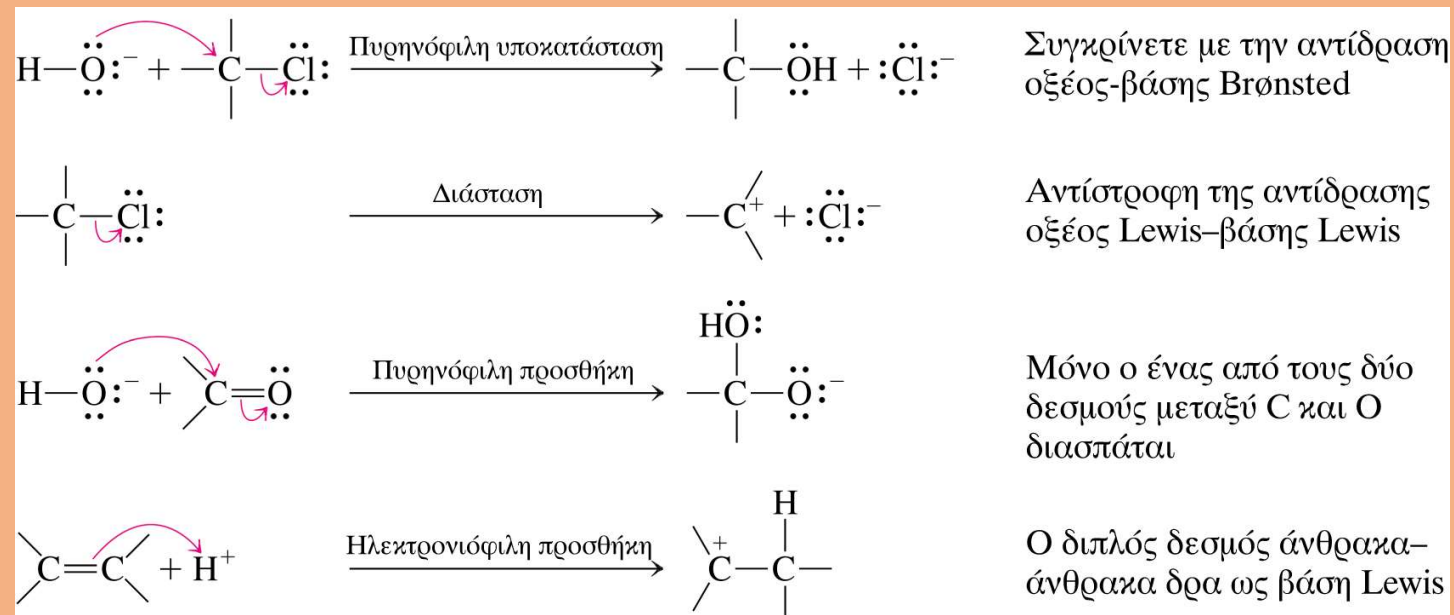
Πρότυπα ώθησης ηλεκτρονίων με βέλη στις ιοντικές αντιδράσεις

Για να περιγράψουμε τις αντιδράσεις αυτές θα χρησιμοποιήσουμε **τα κυρτά βέλη**, αναπαριστούν **κίνηση ηλεκτρονίων**.



**Απεικόνιση μιας αντίδρασης Brønsted-Lowry οξέος-βάσης
με χρήση κυρτών βελών**

Αναπαραστάσεις με κυρτά βέλη κοινών τύπων μηχανισμών



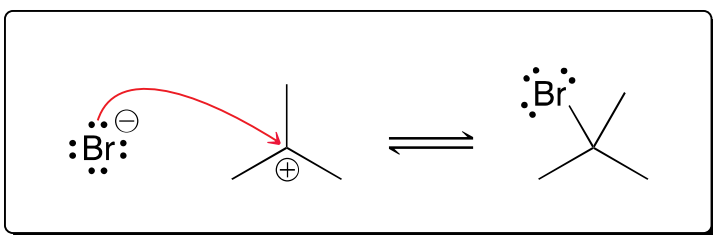
Κανόνες χρήσης κυρτών βελών

- Τα κυρτά βέλη απεικονίζουν τη μετακίνηση των **ηλεκτρονικών ζευγών** στους μηχανισμούς των αντιδράσεων.
- Τα ηλεκτρόνια μετακινούνται **από πυρηνόφιλα**, ή κατά Lewis βασικά, **άτομα προς ηλεκτρονιόφιλες**, ή κατά Lewis όξινες, **θέσεις**.
- Αν ένα ζεύγος ηλεκτρονίων πλησιάζει ένα άτομο που **ήδη περιέχει μία συμπληρωμένη στιβάδα, πρέπει, από το άτομο αυτό, να αποχωρήσει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων**, έτσι ώστε να μην υπερβεί τη μέγιστη χωρητικότητα των τροχιακών σθένους.

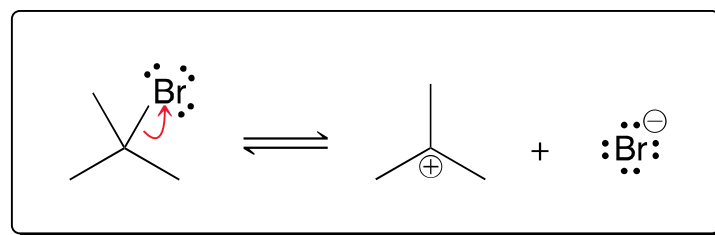
Πρότυπα ώθησης ηλεκτρονίων με βέλη στις αντιδράσεις υποκατάστασης

Γενικά οι ιοντικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με ένα ή περισσότερα πρότυπα ώθησης ηλεκτρονίων:

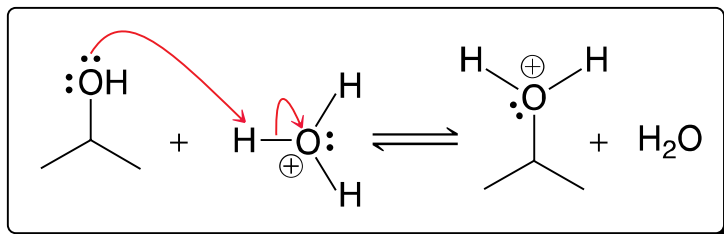
Πυρηνόφιλη προσβολή



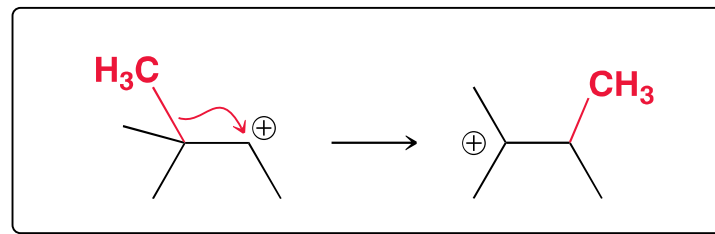
Απομάκρυνση της αποχωρούσας ομάδας



Μεταφορά πρωτονίου



Αναδιάταξη

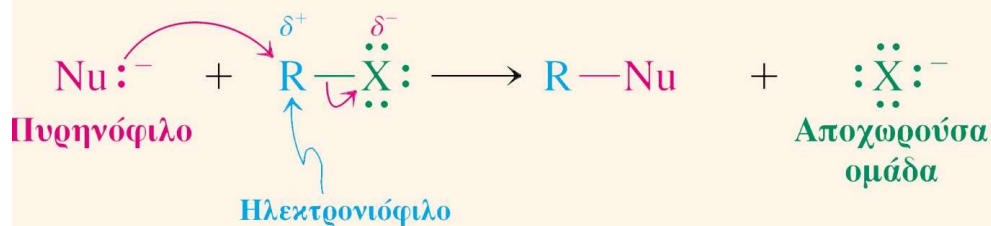


Κάθε αντίδραση υποκατάστασης εμφανίζει **τουλάχιστον δύο** από τα τέσσερα αυτά πρότυπα κίνησης βελών

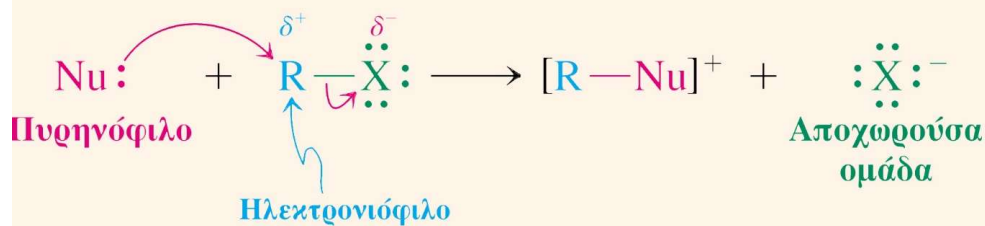
Πυρηνόφιλη Υποκατάσταση

- Όλες οι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης περιλαμβάνουν **πυρηνόφιλη προσβολή** και **απομάκρυνση μιας αποχωρούσας ομάδας**
- Η σειρά που αυτά τα στάδια πραγματοποιούνται μπορεί να παραλλάσσεται
- Ο συνυπολογισμός της **μεταφοράς πρωτονίου** ή της **αναδιάταξης** μπορεί επίσης να ποικίλλει



Το αρνητικά φορτισμένο πυρηνόφιλο δίνει ουδέτερο προϊόν



Το ουδέτερο πυρηνόφιλο δίνει θετικά φορτισμένο προϊόν (ως άλας)



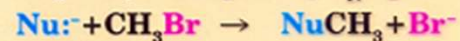
Η ποικιλότητα της πυρηνόφιλης υποκατάστασης

Αριθμός αντίδρασης	Υπόστρωμα		Πυρηνόφιλο		Προϊόν		Αποχωρούσα ομάδα
1.	$\text{CH}_3\ddot{\text{C}}\text{l}:$ Χλωρομεθάνιο	+	$\text{H}\ddot{\text{O}}:^-$	→	$\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{H}$ Μεθανόλη	+	$:\ddot{\text{C}}\text{l}^-$
2.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{I}}:$ Ιωδοαιθάνιο	+	$\text{CH}_3\ddot{\text{O}}:^-$	→	$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{CH}_3$ Μεθοξαιθάνιο	+	$:\ddot{\text{I}}^-$
3.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ :\text{Br}: \end{array}$ 2-Βρομοβουτάνιο	+	$:\ddot{\text{I}}^-$	→	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ :\text{I}: \end{array}$ 2-Ιωδοβουτάνιο	+	$:\ddot{\text{Br}}^-$
4.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\ddot{\text{I}} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 1-Ιωδο-2-μεθυλοπροπάνιο	+	$:\text{N}\equiv\text{C}^-$	→	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 3-Μεθυλοβουτανονιτρίλιο	+	$:\ddot{\text{I}}^-$
5.	 Βρομοκυκλοεξάνιο	+	$\text{CH}_3\ddot{\text{S}}:^-$	→	 Μεθυλοθειοκυκλοεξάνιο	+	$:\ddot{\text{Br}}^-$
6.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{I}}:$ Ιωδοαιθάνιο	+	$:\text{NH}_3$	→	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Αιθυλοαμμωνιο-ιωδίδιο	+	$:\ddot{\text{I}}^-$
7.	$\text{CH}_3\ddot{\text{B}}\text{r}:$ Βρομομεθάνιο	+	$:\text{P}(\text{CH}_3)_3$	→	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{PCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Τετραμεθυλοφωσφονιο-βρομίδιο	+	$:\ddot{\text{Br}}^-$

Σημείωση: Θυμηθείτε ότι τα πυρηνόφιλα είναι κόκκινα, τα ηλεκτρονιόφιλα μπλε και οι αποχωρούσες ομάδες πράσινες.

Τα ανιοντικά πυρηνόφιλα δίνουν ουδέτερα προϊόντα (Αντιδράσεις 1–5). Τα ουδέτερα πυρηνόφιλα δίνουν ως προϊόντα άλατα (Αντιδράσεις 6 και 7).

Μερικές αντιδράσεις S_N2 με το βρωμομεθάνιο:

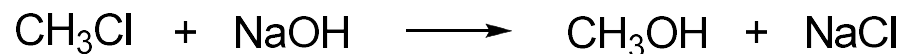


Προσβάλλον πυρηνόφιλο		Προϊόν	
Χημικός τύπος	Ονομασία	Χημικός τύπος	Ονομασία
H ⁻	Υδρίδιο	CH ₄	Μεθάνιο
CH ₃ S ⁻	Μεθυλοθειολικό ανιόν	CH ₃ SCH ₃	Διμεθυλο σουλφίδιο
HS ⁻	Υδροσουλφιδικό ανιόν	HSCH ₃	Μεθανοθειόλη
N≡C ⁻	Κυανιούχο ανιόν	N≡CCH ₃	Ακετονιτρίλιο
I ⁻	Ιωδιούχο ιόν	ICH ₃	Ιωδομεθάνιο
HO ⁻	Υδροξειδίο	HOCH ₃	Μεθανόλη
CH ₃ O ⁻	Μεθοξειδίο	CH ₃ OCH ₃	Διμεθυλαιθέρας
N=N=N ⁻	Αζίδιο	N ₃ CH ₃	Αζιδομεθάνιο
Cl ⁻	Χλωριούχο ιόν	ClCH ₃	Χλωρομεθάνιο
CH ₃ CO ₂ ⁻	Οξικό ανιόν	CH ₃ CO ₂ CH ₃	Οξικό μεθύλιο
H ₃ N:	Αμμωνία	H ₃ NCH ₃ Br ⁻	Βρωμιούχο μεθυλαμμώνιο
(CH ₃) ₃ N:	Τριμεθυλαμίνη	(CH ₃) ₃ NCH ₃ Br ⁻	Βρωμιούχο τετραμεθυλαμμώνιο

Διμοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση S_N2

Κατά τη δεκαετία του 1930 οι Ingold και Hughes μελέτησαν το μηχανισμό των αντιδράσεων υποκατάστασης. Βασισμένοι σε κινητικές και στερεοχημικές παρατηρήσεις, πρότειναν ένα **σύγχρονο μηχανισμό** (ενός σταδίου) για πολλές από τις αντιδράσεις που μελέτησαν.

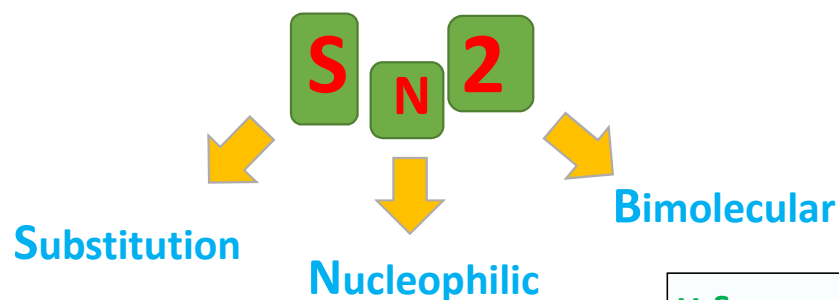
Κινητική της αντίδρασης



Η αντίδραση είναι 2ης τάξης:

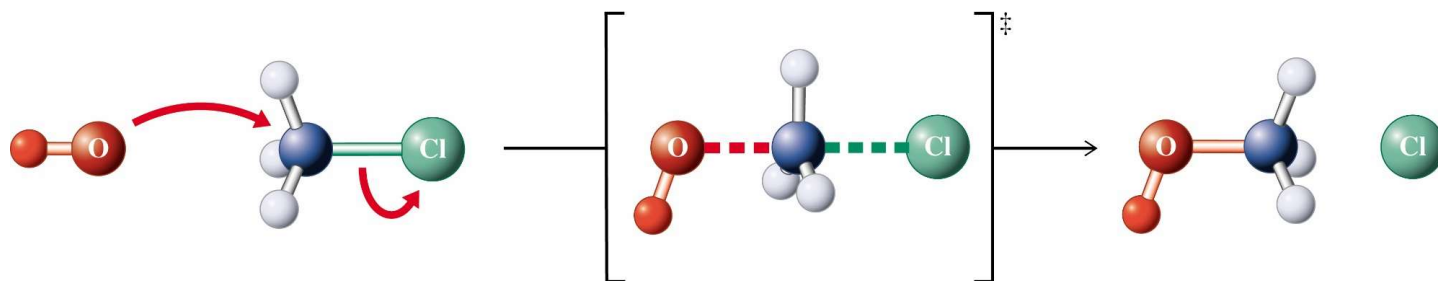
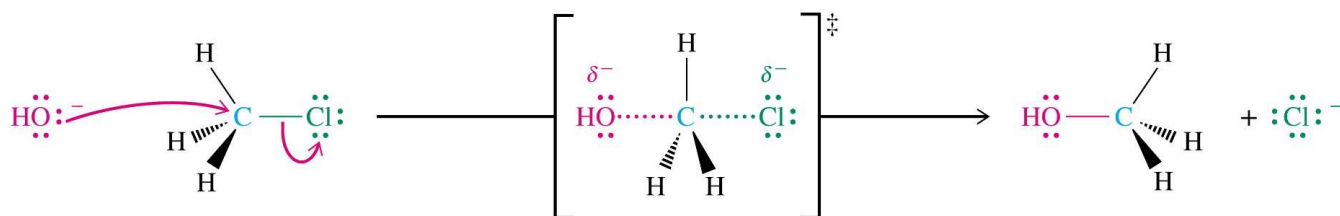
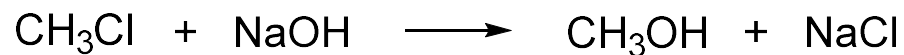
$$\text{Ταχύτητα} = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HO}^-] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Άρα η αντίδραση του CH₃Cl με NaOH είναι **διμοριακή**.

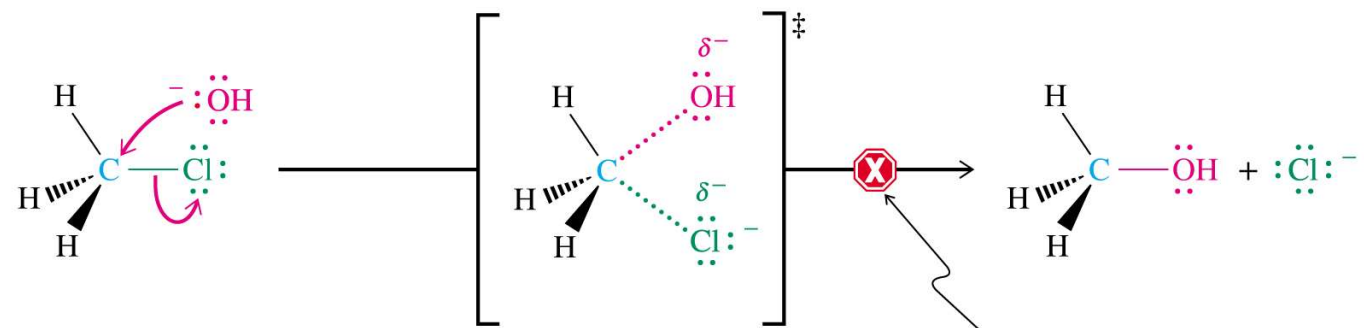


Η διμοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση (S_N2) είναι μια σύγχρονη διαδικασία ενός σταδίου

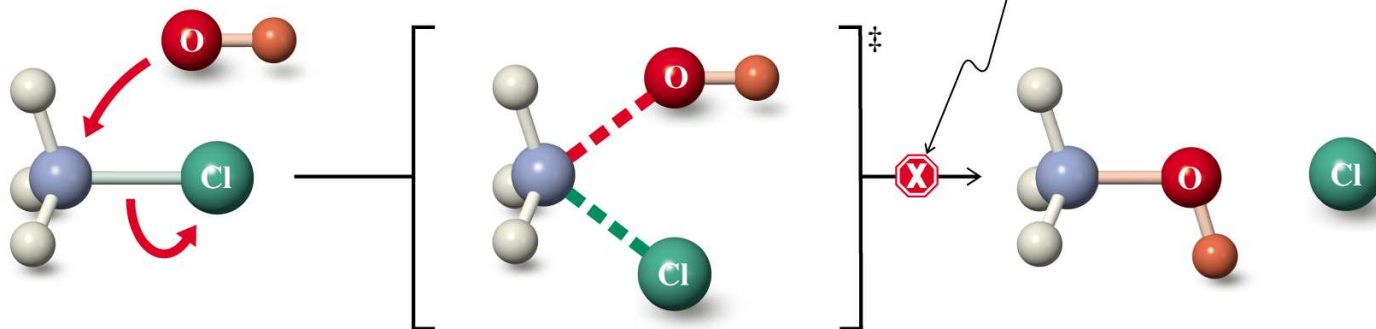
Διμοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση S_N2



Η προσβολή του πυρηνόφιλου γίνεται από την **αντίθετη πλευρά** σε σχέση με την αποχωρούσα ομάδα. (**Οπίσθια πυρηνόφιλη υποκατάσταση**).



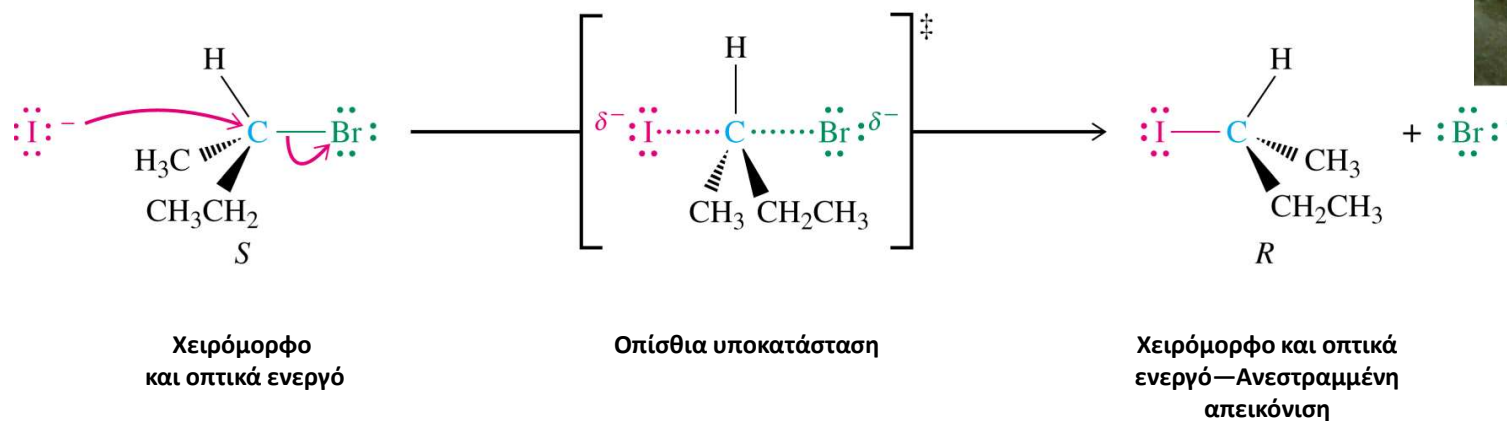
Σημαίνει «δεν συμβαίνει»



Υποθετική εμπρόσθια υποκατάσταση

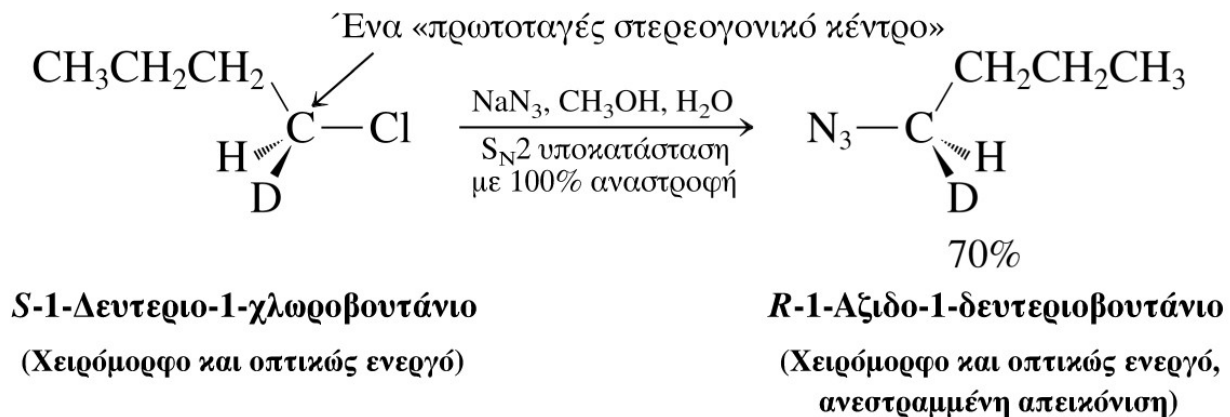
Στεreoχημεία της αντίδρασης S_N2

Όλες οι αντιδράσεις S_N2 γίνονται με αναστροφή της στεreoχημικής διάταξης του υποστρώματος (αναστροφή κατά Walden).

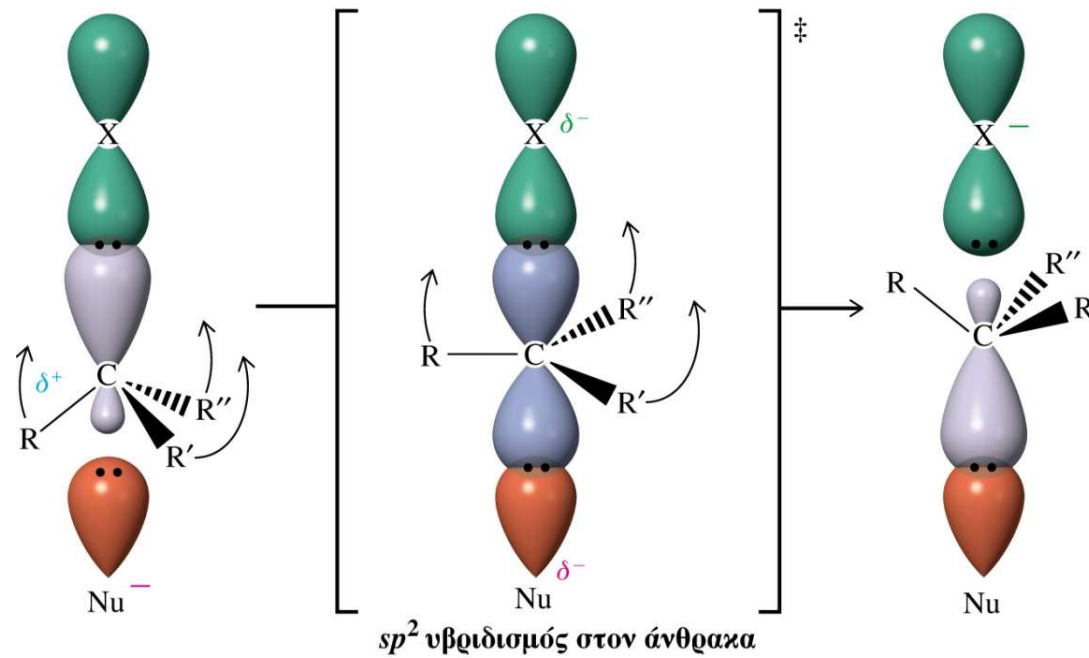


Η αντίδραση S_N2 είναι στερεοειδική

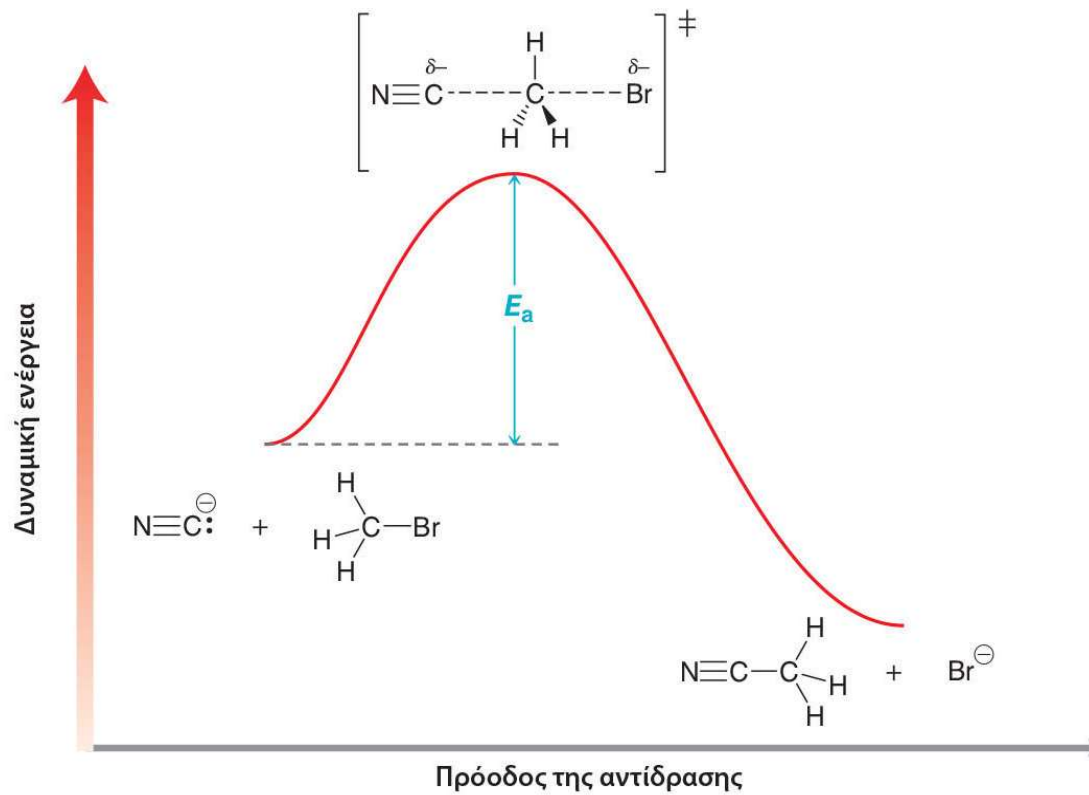
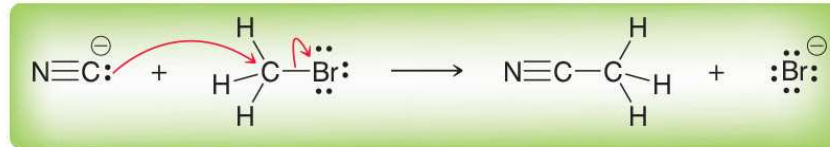
Στεreoχημεία της S_N2 υποκατάστασης σε ένα πρωτοταγές άτομο άνθρακα



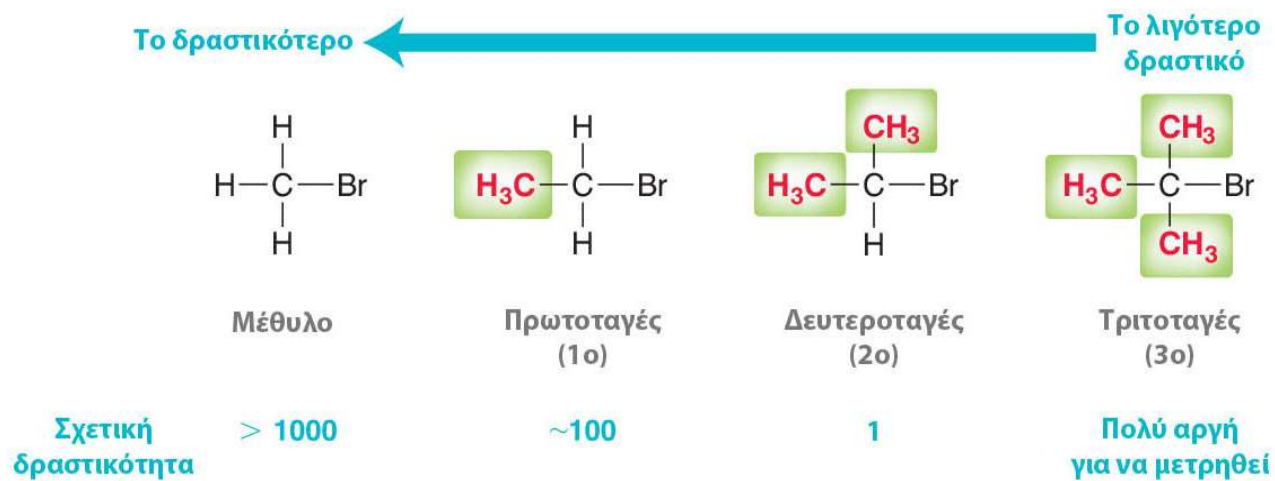
Αναπαράσταση της αντίδρασης S_N2 με τροχιακά



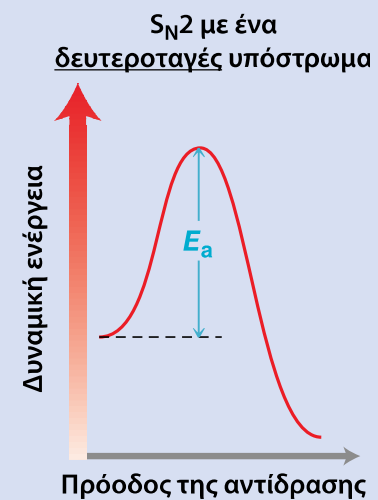
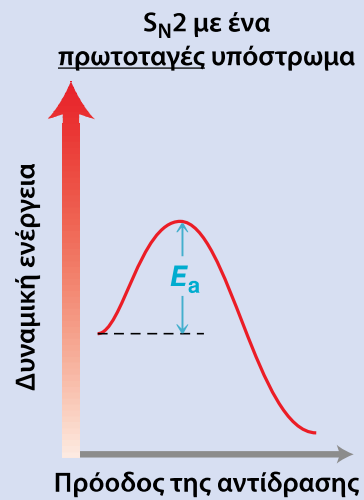
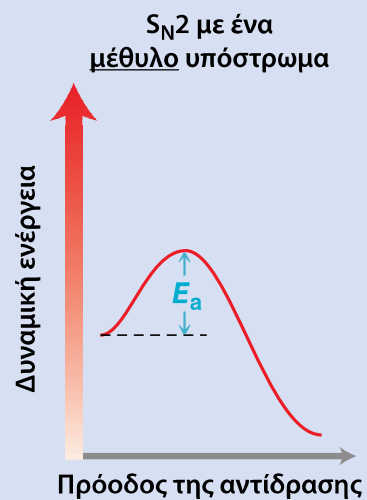
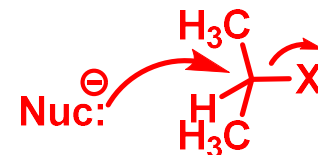
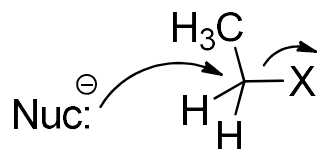
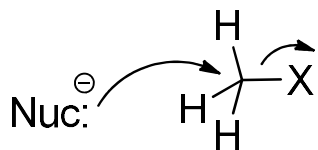
Ενεργειακό διάγραμμα μιας αντίδρασης S_N2



Σχετική δραστικότητα διαφόρων υποστρωμάτων ως προς τον S_N2



Συγκριτικά ενεργειακά διαγράμματα αντιδράσεων S_N2

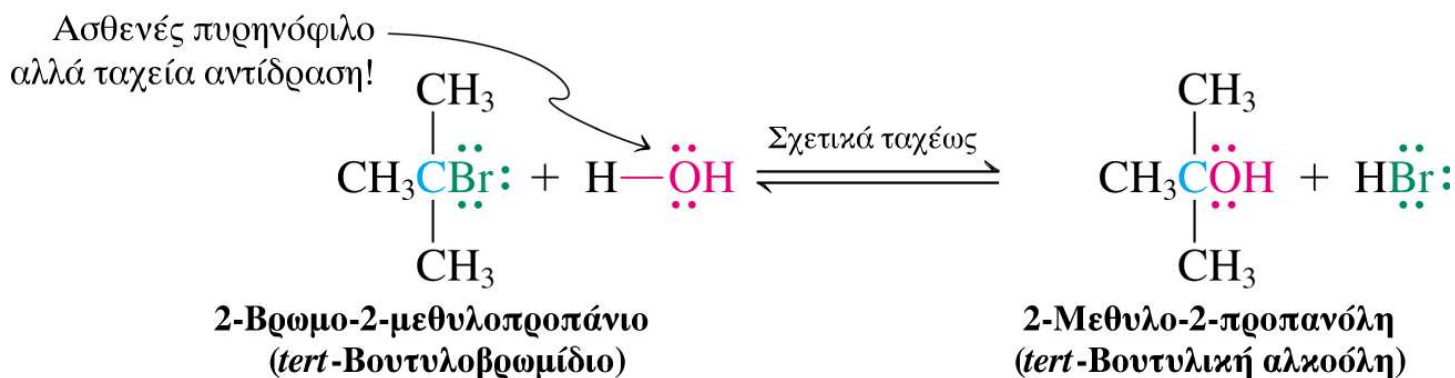


Υδρόλυση του δευτεροταγούς αλογονοαλκανίου $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{Br}$



Διαλυτόλυση (π.χ. μεθανόλυση, αιθανόλυση) είναι η μετατροπή, στην οποία ένα υπόστρωμα υφίσταται υποκατάσταση από μόρια *διαλύτη*. Όταν ο διαλύτης είναι το *νερό*, η αντίδραση ονομάζεται **υδρόλυση**

Υδρόλυση του τριτοταγούς αλογονοαλκανίου $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$



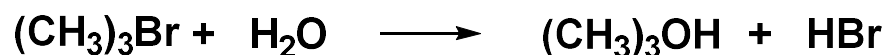
Σχετική ταχύτητα υδρόλυσης αλογονοαλκανίων

Η αντίδραση του **τριτοταγούς (CH₃)₃C-Br** με νερό είναι κατά περίπου **10⁶ φορές** ταχύτερη από αυτήν του **CH₃Br**.

Σχετικές δραστηκότητες διαφόρων βρωμοαλκανίων με νερό	
Βρωμοαλκάνιο	Σχετική Ταχύτητα
CH ₃ Br	1
CH ₃ CH ₂ Br	1
(CH ₃) ₂ CHBr	12
(CH ₃) ₃ CBr	1,2 × 10 ⁶

Αυξανόμενη δραστηκότητα στη διαλυτότητα

Μονομοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση S_N1

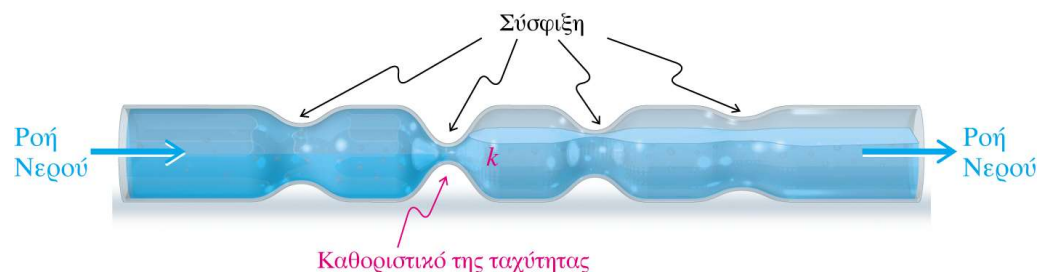


Κινητική της αντίδρασης S_N1

Η αντίδραση είναι 1ης τάξης:

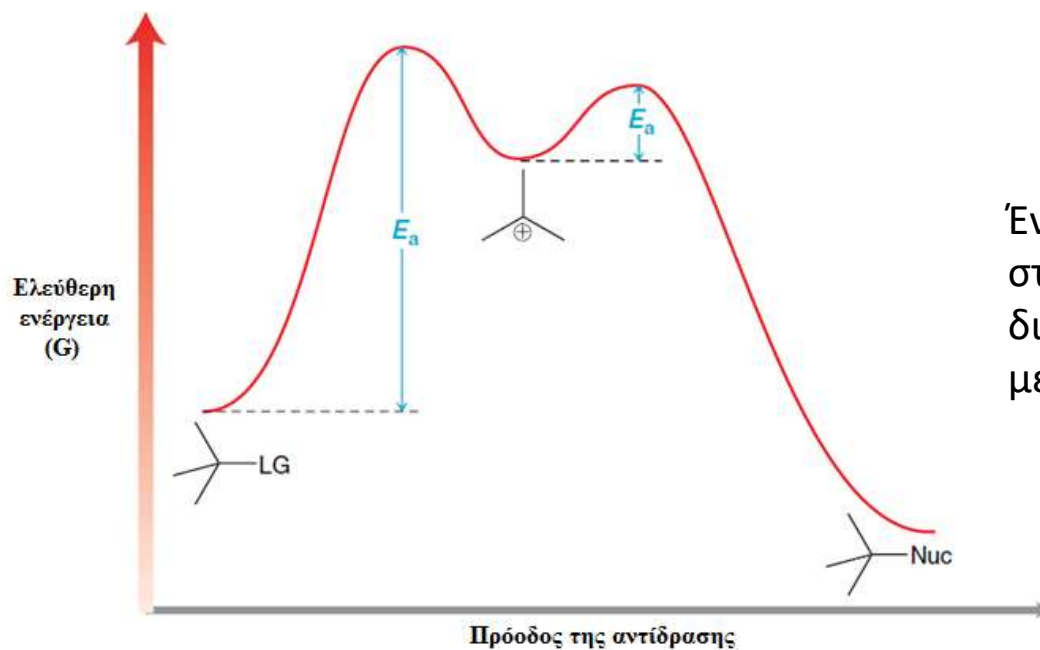
$$\text{Ταχύτητα} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

- Το αλογονοαλκάνιο υφίσταται κάποιο μετασχηματισμό από μόνο του πριν να συμβεί οτιδήποτε άλλο.
- Το πυρηνόφιλο (νερό) εισέρχεται στην αντίδραση σε ένα μετέπειτα στάδιο και όχι με τρόπο που επηρεάζει το νόμο της ταχύτητας.
- Η παρατηρούμενη ταχύτητα είναι αυτή του πλέον αργού σταδίου στην αλληλουχία: το **καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας**.



S_N1: Ένας σταδιακός μηχανισμός

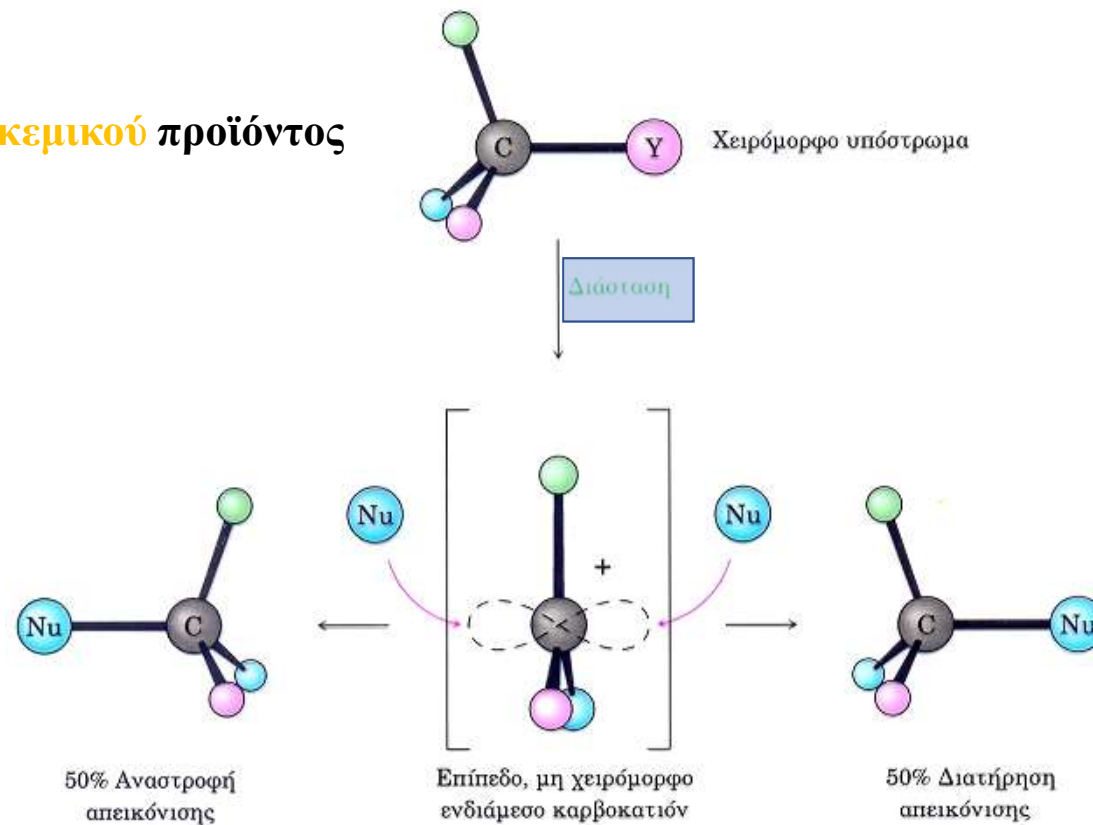
Μηχανισμός της
αντίδρασης S_N1



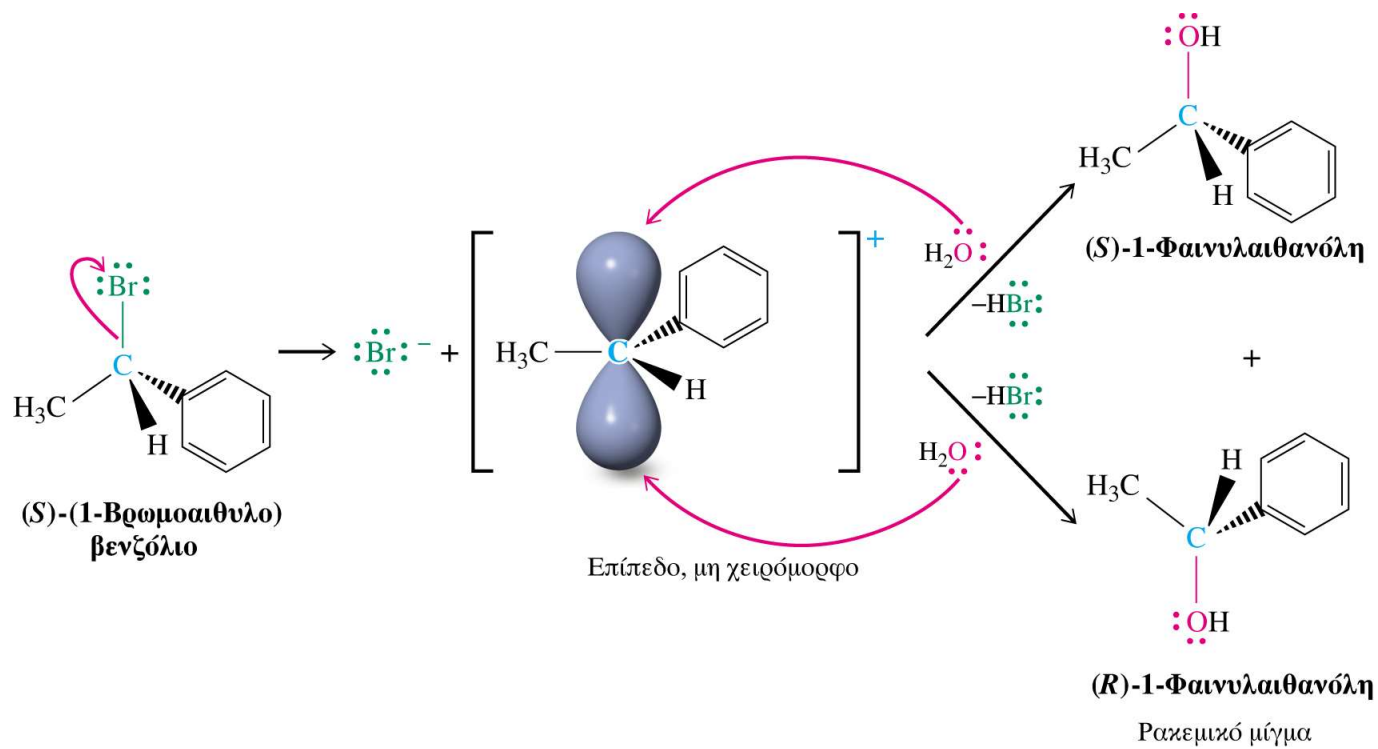
Ένας μηχανισμός δύο
σταδίων δίνει ένα
διάγραμμα με δύο
μεταβατικές καταστάσεις

Στεreoχημικές συνέπειες της αντίδρασης S_N1

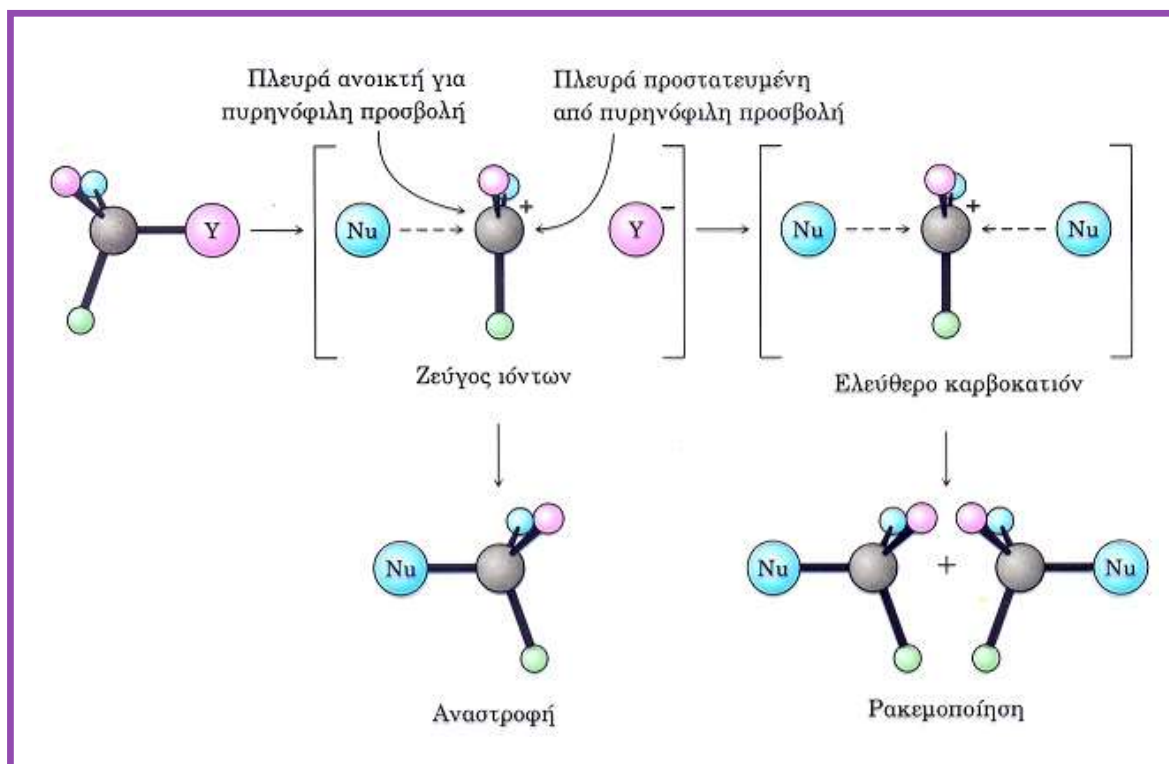
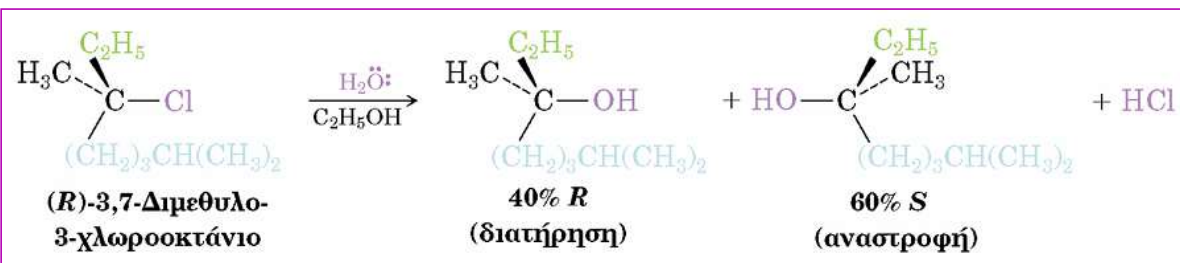
Σχηματισμός **ρακεμικού** προϊόντος



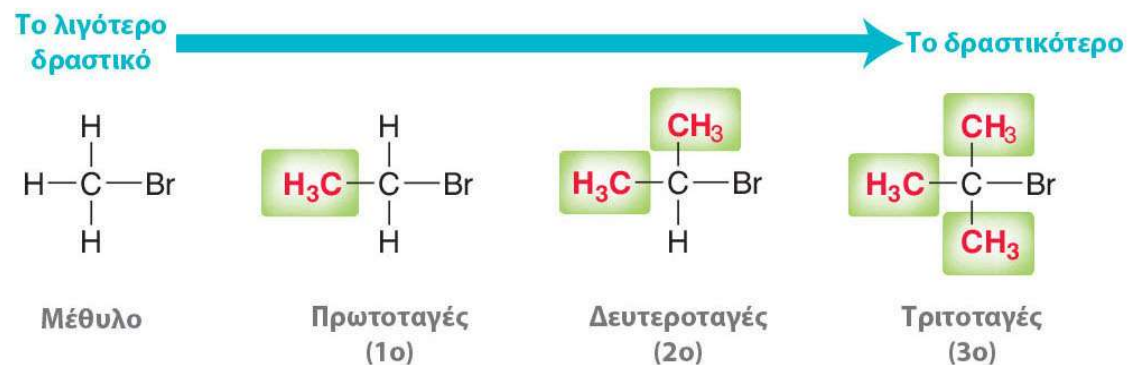
Η υδρόλυση του (S)-(1-βρωμοαιθυλο)βενζολίου δίνει ρακεμική αλκοόλη



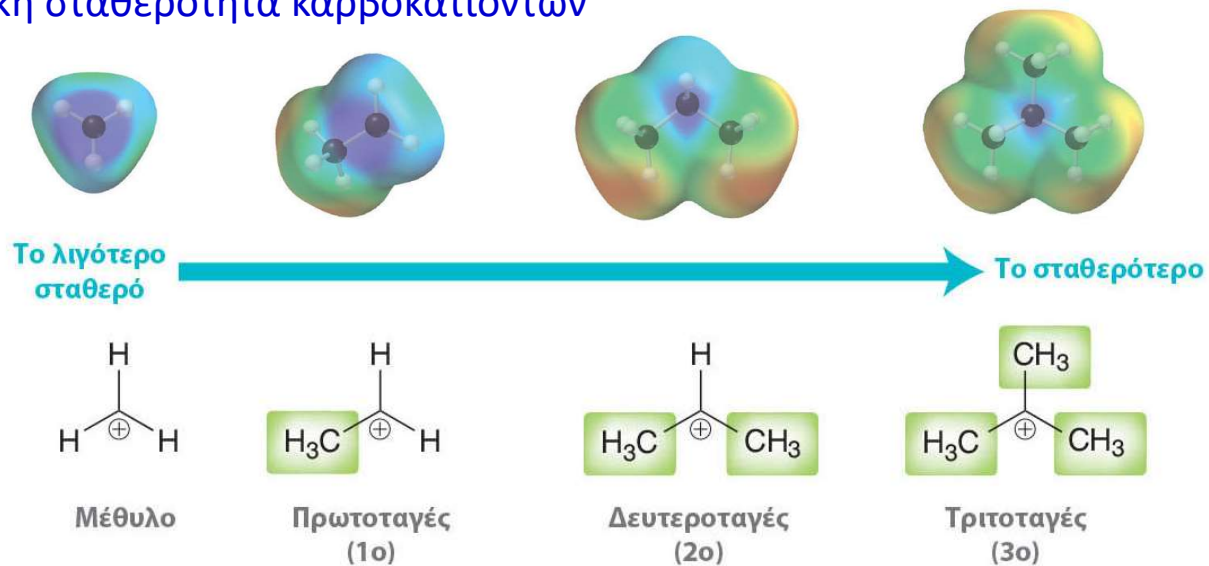
Μερική αναστροφή απεικόνισης – Μη πλήρης ρακεμοποίηση



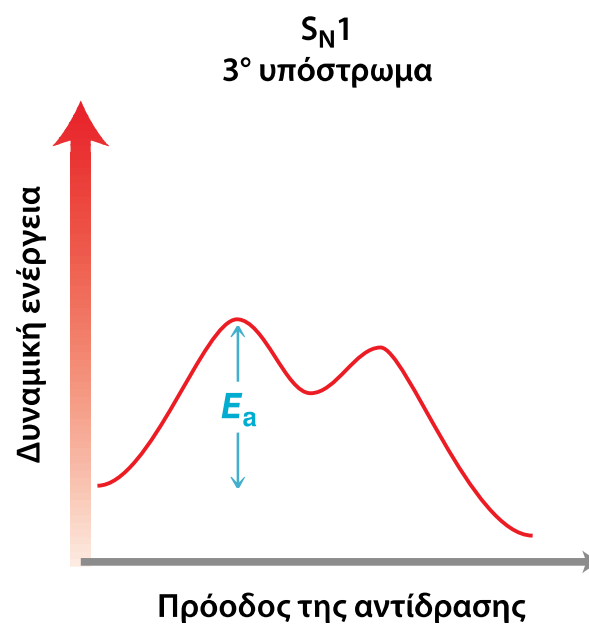
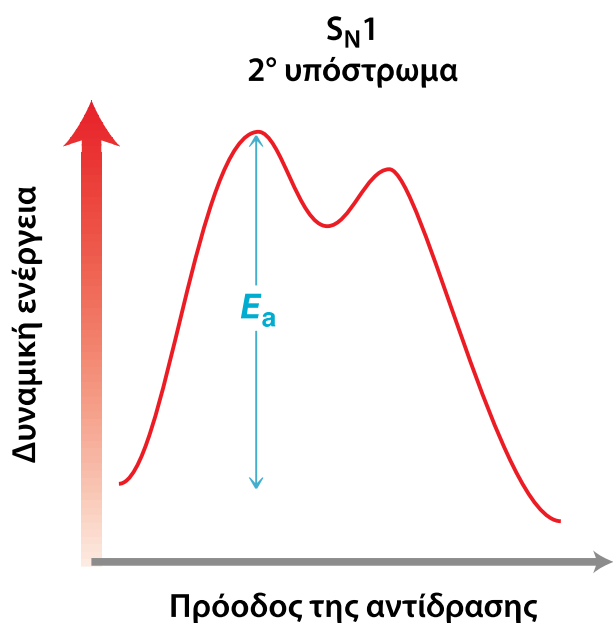
Σχετική δραστικότητα διαφόρων υποστρωμάτων ως προς τον S_N1



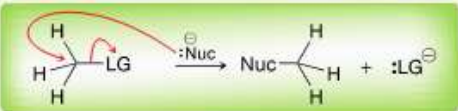

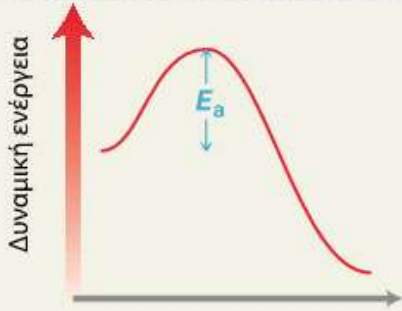
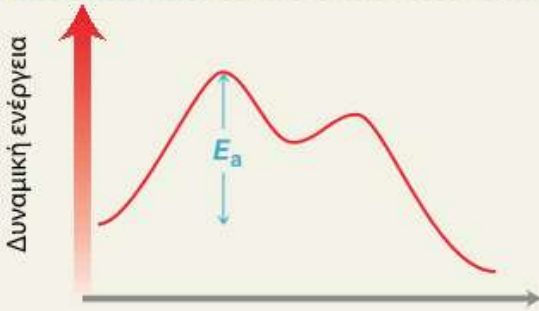
Σχετική σταθερότητα καρβοκατιόντων



Συγκριτικά ενεργειακά διαγράμματα αντιδράσεων S_N1

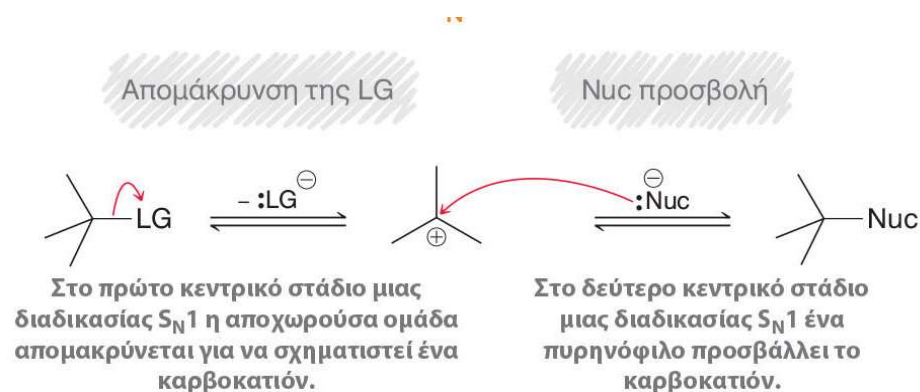


Σύνοψη

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ S _N 2 ΚΑΙ S _N 1		
	S _N 2	S _N 1
Μηχανισμός		
Ενεργειακό διάγραμμα	 <p>Δυναμική ενέργεια</p> <p>Πρόοδος της αντίδρασης</p>	 <p>Δυναμική ενέργεια</p> <p>Πρόοδος της αντίδρασης</p>
Εξίσωση ταχύτητας	Ταχύτητα = k [υπόστρωμα] [πυρηνόφιλο]	Ταχύτητα = k [υπόστρωμα]
Ταχύτητα της αντίδρασης	Μέθυλο > 1ο > 2ο > 3ο	3ο > 2ο > 1ο > μέθυλο
Στεreoχημεία	Αναστροφή της απεικόνισης	Ρακεμοποίηση (με ελαφρά προτίμηση της αναστροφής λόγω του ζεύγους των ιόντων)

Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης S_N1

Κύρια στάδια

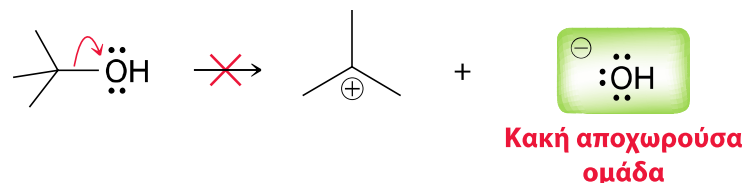


Τα δύο βασικά και τα τρία πιθανά πρόσθετα στάδια που μπορεί να συνοδεύουν μια διαδικασία S_N1

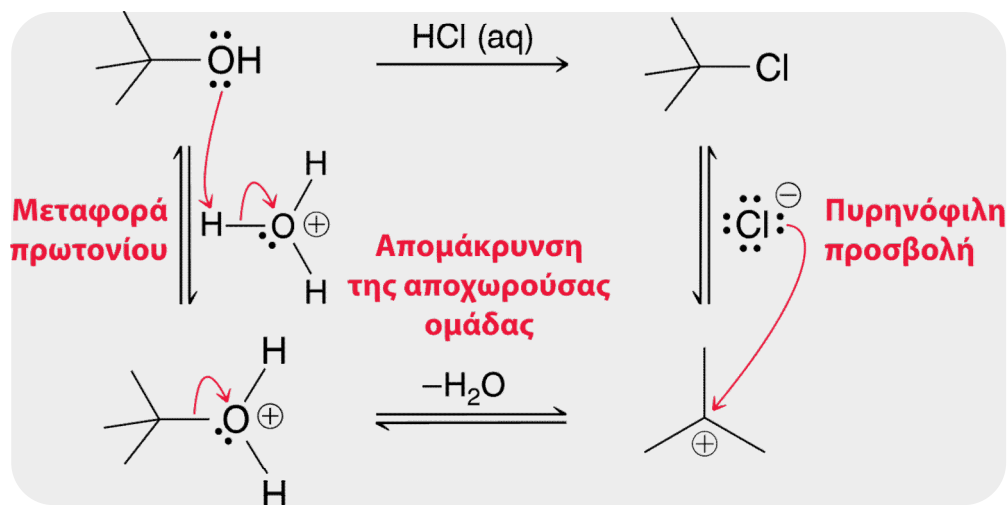
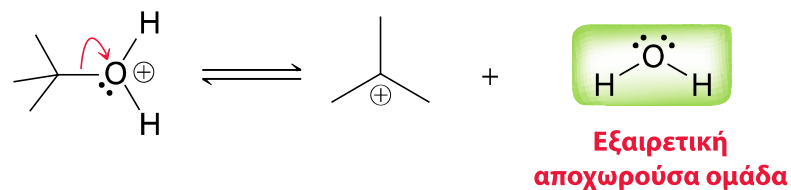


Μεταφορά πρωτονίου στην αρχή μιας διαδικασίας S_N1

- Μερικές φορές η μεταφορά πρωτονίου είναι απαραίτητη πριν από την αντίδραση υποκατάστασης, π.χ.

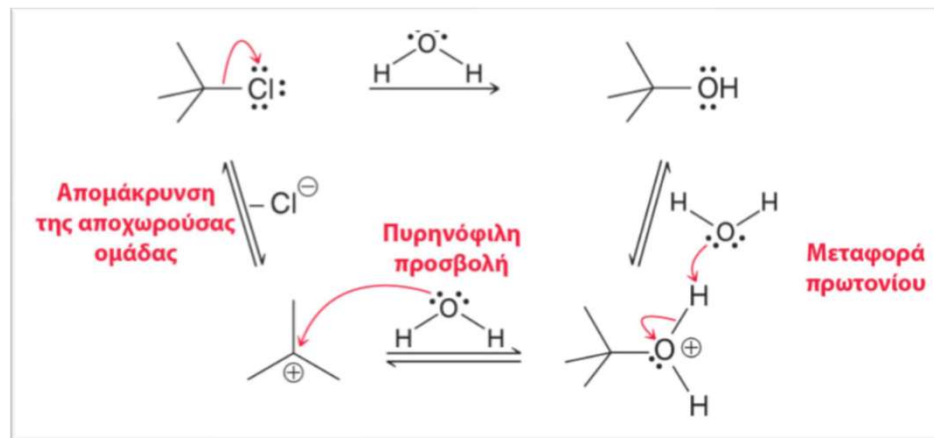


- Αν το OH πρωτονιωθεί μετατρέπεται σε καλή αποχωρούσα ομάδα, H₂O

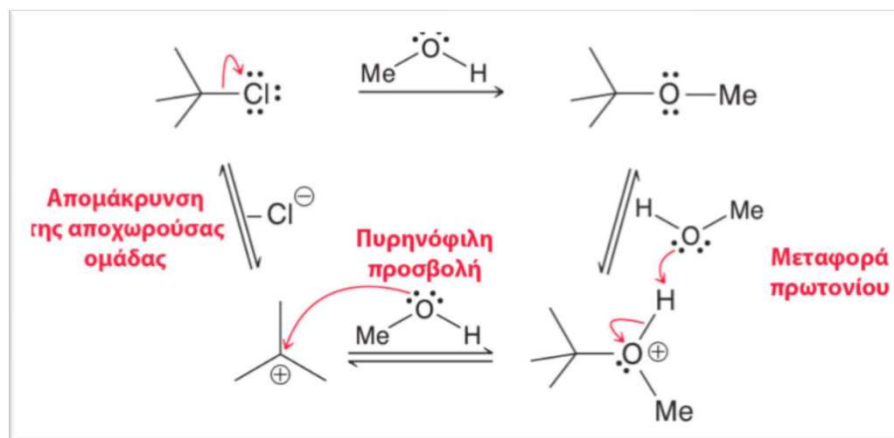


Μεταφορά πρωτονίου στο τέλος μιας διαδικασίας S_N1

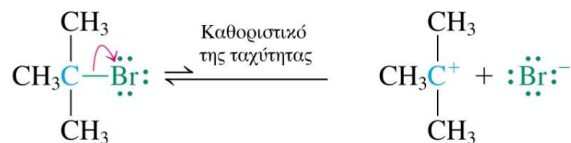
Αντίδραση με ουδέτερο πυρηνόφιλο



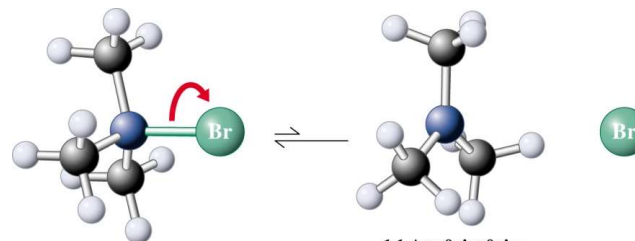
Αντίδραση διαλυτόλυσης



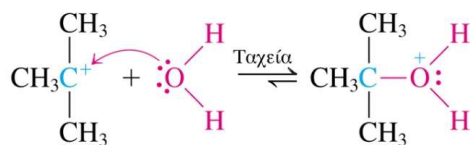
Μηχανισμός της αντίδρασης μεταφορά πρωτονίου στο τέλος



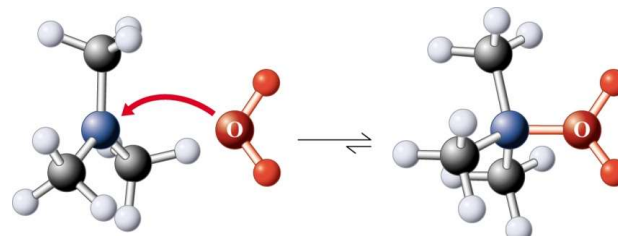
Σχηματισμός καρβοκατιόντος



1,1-Διμεθυλαιθυλοκατιόν
(*tert*-Βουτυλο-κατιόν)

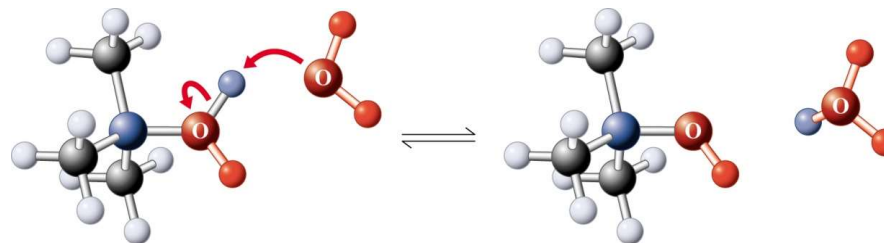
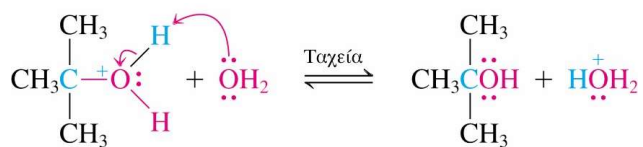


Πυρηνόφιλη προσβολή



Ένα ιόν αλκυλοξωνίου

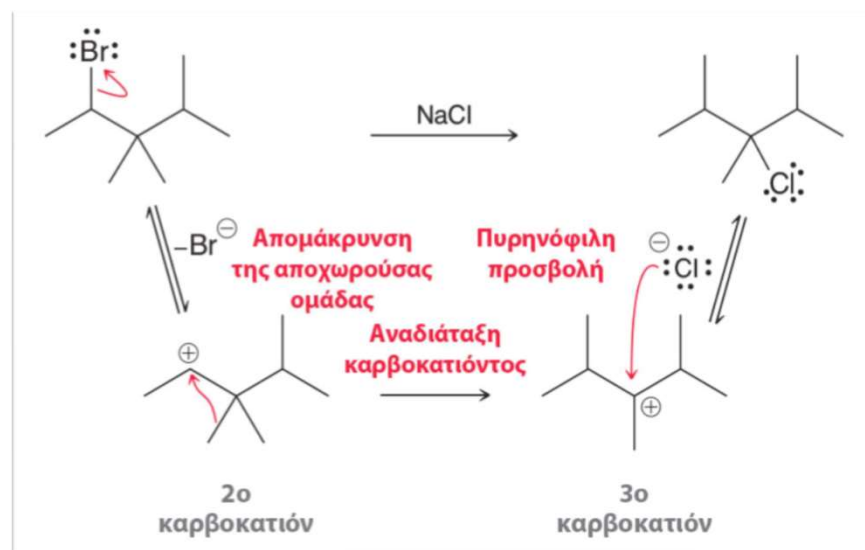
Αποπρωτονίωση



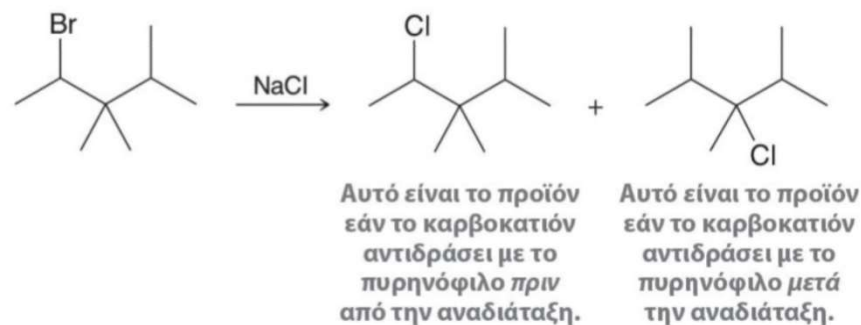
Ιόν αλκυλοξωνίου
(Ισχυρά όξινο)

2-Μεθυλο-2-προπανόλη

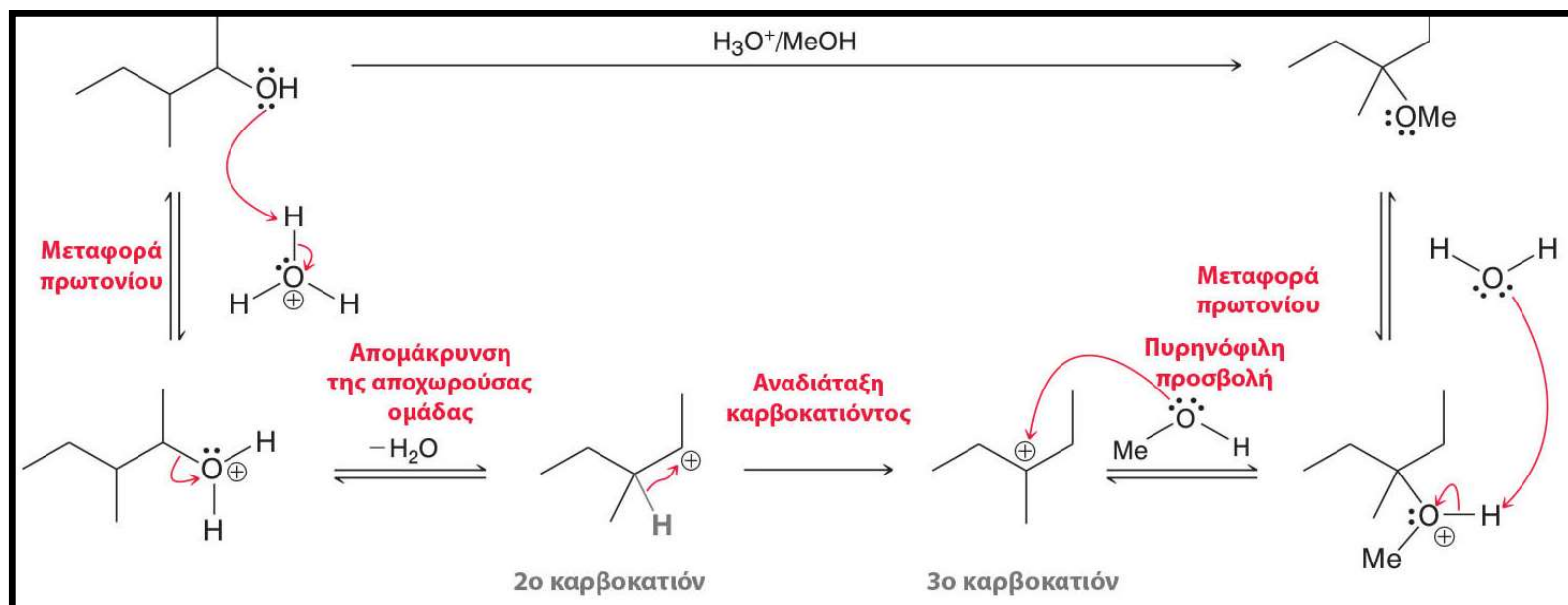
Αναδιάταξη καρβοκατιόντος σε μια διαδικασία S_N1



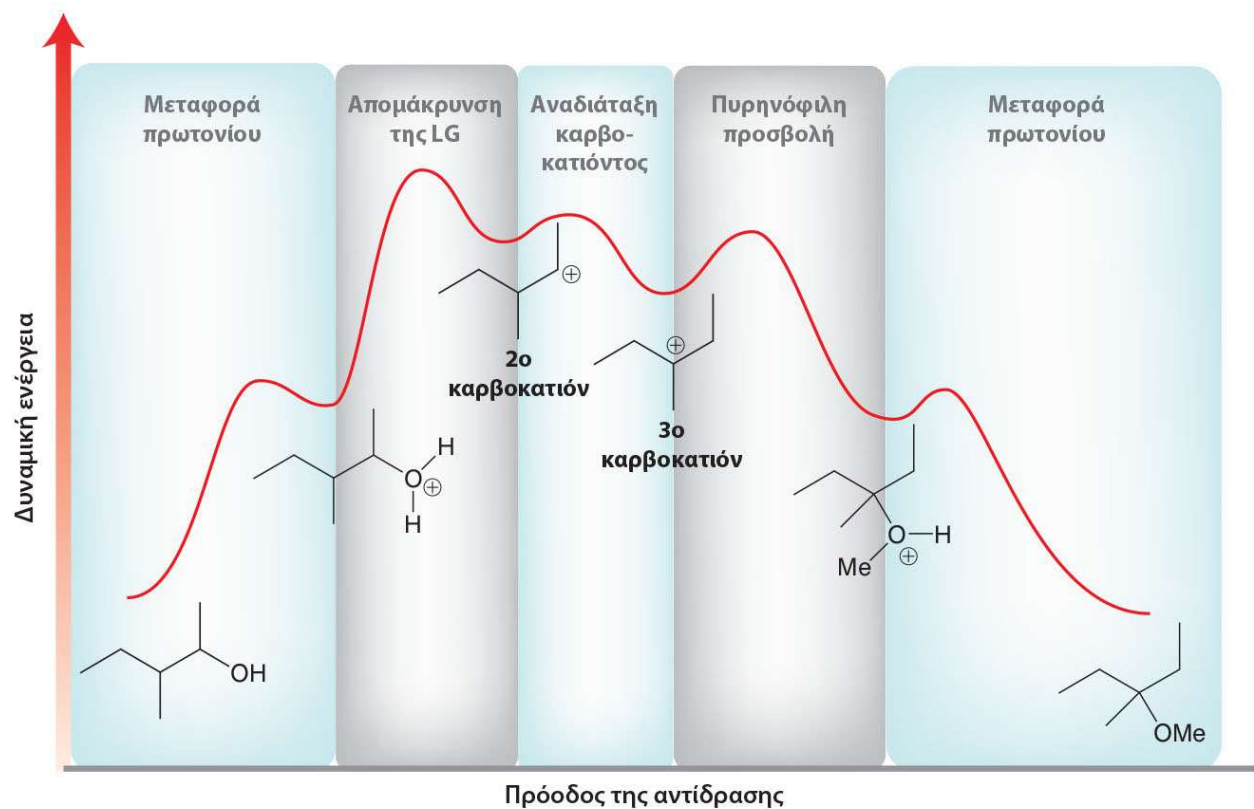
Οδηγεί γενικά σε **μίγμα προϊόντων**:



Δύο κύρια στάδια και τρία πιθανά πρόσθετα στάδια

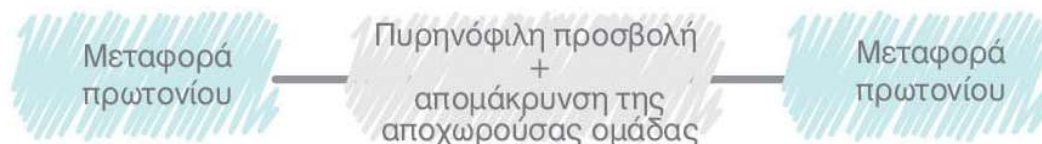


Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης S_N1



Ενεργειακό διάγραμμα διαδικασίας S_N1 που συνοδεύεται από **τρία επιπρόσθετα στάδια**.

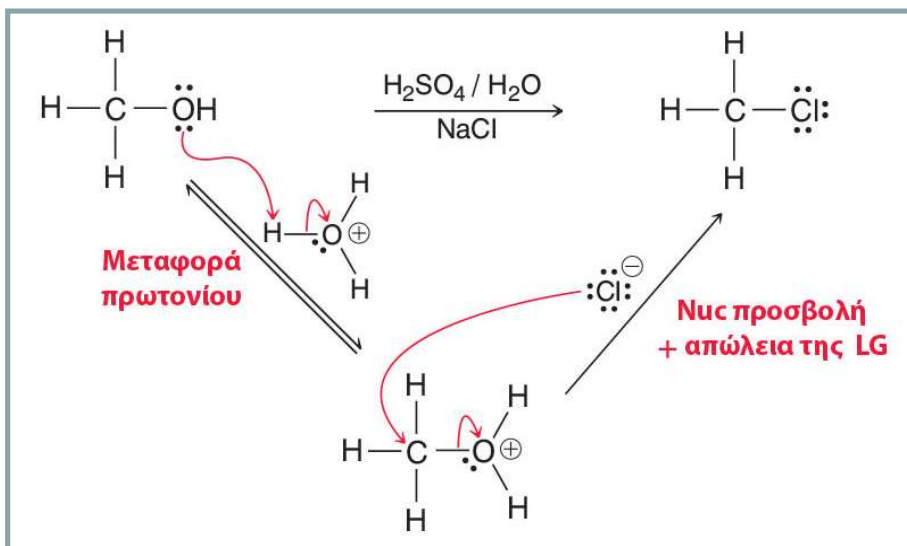
Το βασικό και δύο πιθανά πρόσθετα στάδια που μπορεί να συνοδεύουν μια διαδικασία S_N2



Χρειάζεται η αποχωρούσα ομάδα να πρωτονιωθεί αρχικά;
Αν είναι ομάδα OH, τότε ναι.

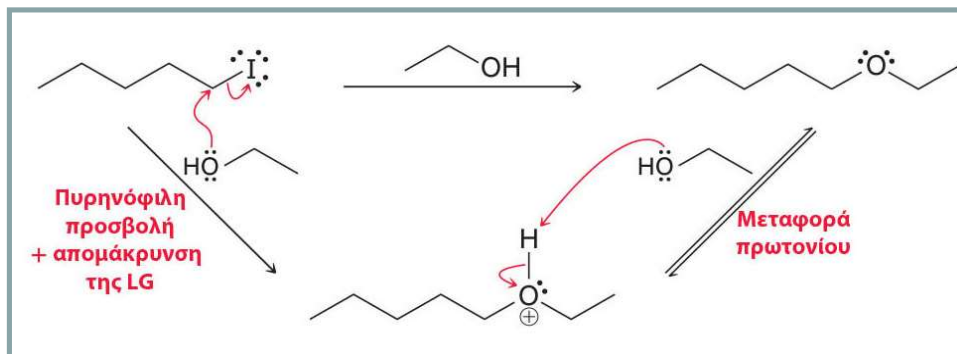
Το πυρηνόφιλο είναι ουδέτερο;
Αν ναι, τότε θα υπάρξει μια μεταφορά πρωτονίου στο τέλος του μηχανισμού, ώστε να απομακρυνθεί το θετικό φορτίο.

Μεταφορά πρωτονίου στην αρχή μιας διαδικασίας S_N2

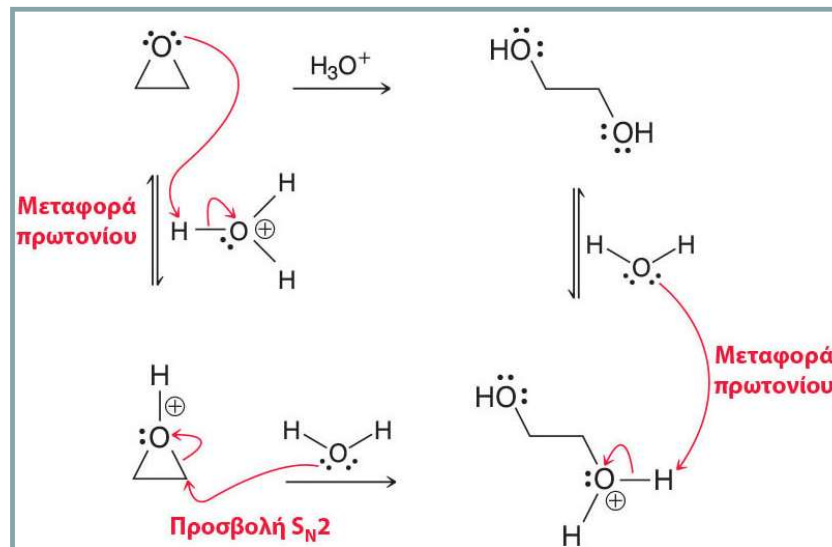


Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης S_N2

- Μεταφορά πρωτονίου στο τέλος μιας διαδικασίας S_N2



- Μεταφορά πρωτονίου πριν και μετά τη διαδικασία S_N2



Παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις S_N1 και S_N2

➤ Υπόστρωμα

- Τα **τριτοταγή αλογονίδια**, των οποίων ο στεreoχημικός όγκος τα παρεμποδίζει να υποστούν αντιδράσεις S_N2 , μετατρέπονται αποκλειστικά μέσω του S_N1 μηχανισμού.
- Τα **πρωτοταγή αλογονοαλκάνια** μετατρέπονται μόνο μέσω του S_N2 .
- Τα **δευτεροταγή αλογονοαλκάνια** μετατρέπονται μέσω και των δύο πορειών, αναλόγως των συνθηκών.
- Η ταχύτητα της αντίδρασης S_N1 γίνεται μεγαλύτερη όσο σταθερότερο είναι το ενδιάμεσο καρβοκατιόν.

Υπόστρωμα

Στεreoχημική παρεμπόδιση στις αντιδράσεις S_N2

A.



B.



Γ.

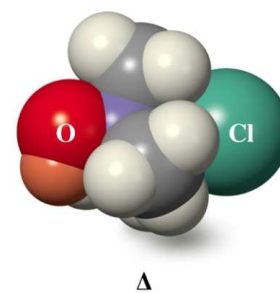
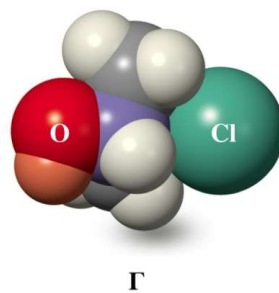
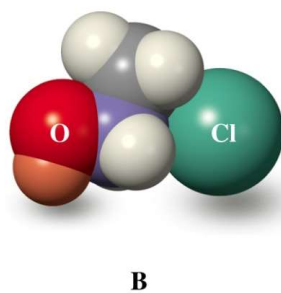
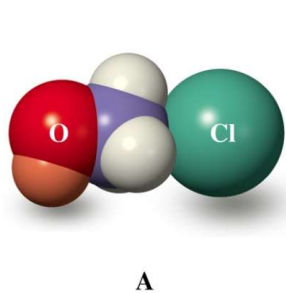
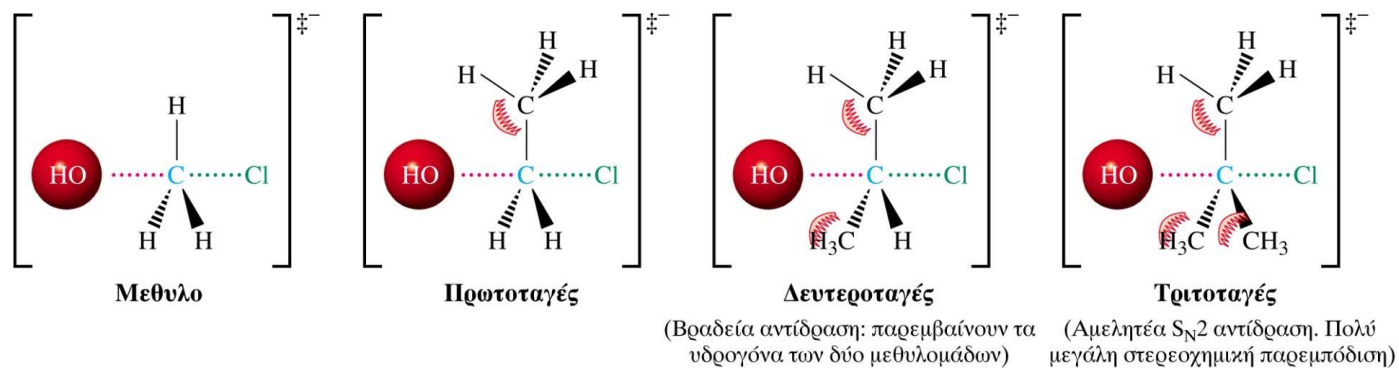


Δ.

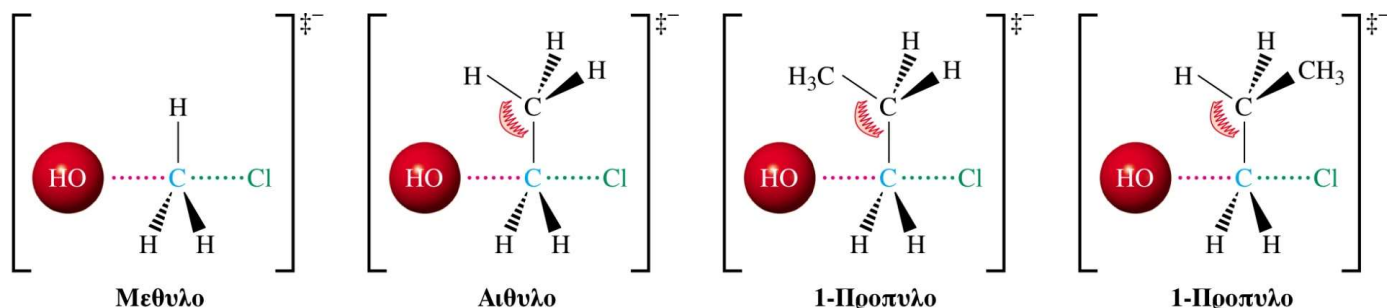


Αυξανόμενης της στεreoχημικής παρεμπόδισης ($\Delta > \Gamma > B > A$),
η ταχύτητα της αντίδρασης ελαττώνεται

Μεταβατικές καταστάσεις αντιδράσεων S_N2



Η επιμήκυνση της αλυσίδας κατά έναν ή δύο άνθρακες ελαττώνει την S_N2 δραστηριότητα



Μεθυλο

Αιθυλο

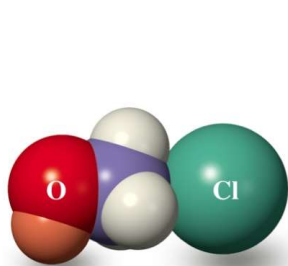
1-Προπυλο
(*anti* CH₃ και Cl)

1-Προπυλο
(*gauche* CH₃ και Cl)

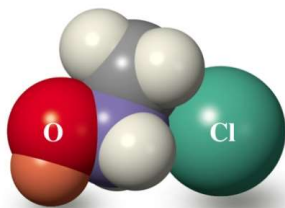
(Ελάχιστη στερεοχημική παρεμπόδιση) (Ένα υδρογόνο βρίσκεται στον δρόμο του πυρηνοφίλου)

(Σημαντική στερεοχημική παρεμπόδιση μεταξύ μεθυλίου και νεοεισερχόμενου πυρηνοφίλου)

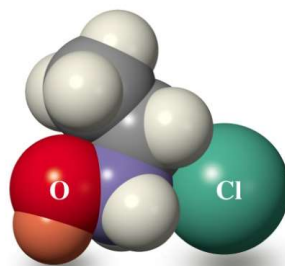
(Παρόμοια με την περίπτωση του αιθυλο)



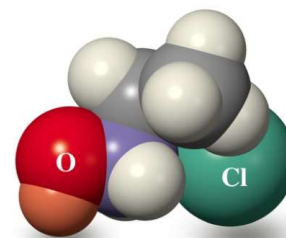
A



B

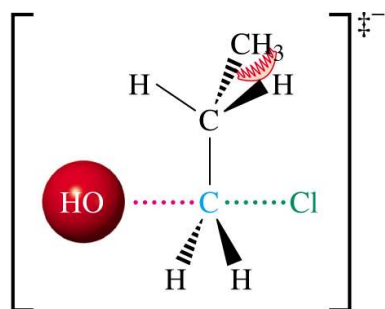


Γ

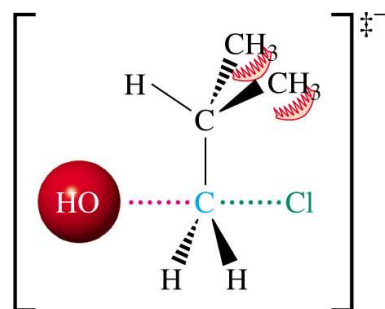


Δ

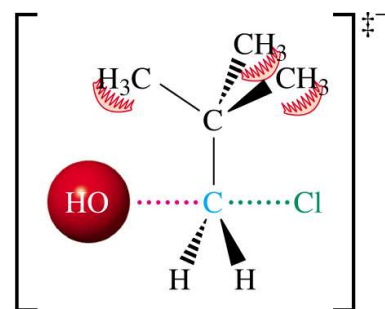
Η διακλάδωση δίπλα στον αντιδρώντα άνθρακα επίσης επιβραδύνει την υποκατάσταση S_N2



1-Προπυλο
(*gauche* CH₃ και Cl)

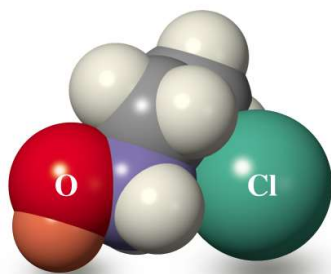


2-Μεθυλο-1-προπυλο
(δύο *gauche* CH₃ και Cl)
(Μεγάλη ενέργεια μεταβατικής κατάστασης: η αντίδραση είναι βραδύτερη)

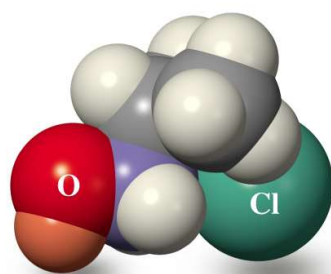


2,2-Διμεθυλο-1-προπυλο

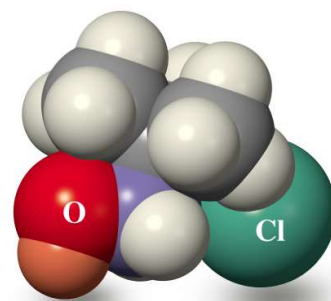
(Όλες οι διαμορφώσεις υπόκεινται σε σημαντική στερεοχημική παρεμπόδιση)



A



B



Γ

Υπόστρωμα

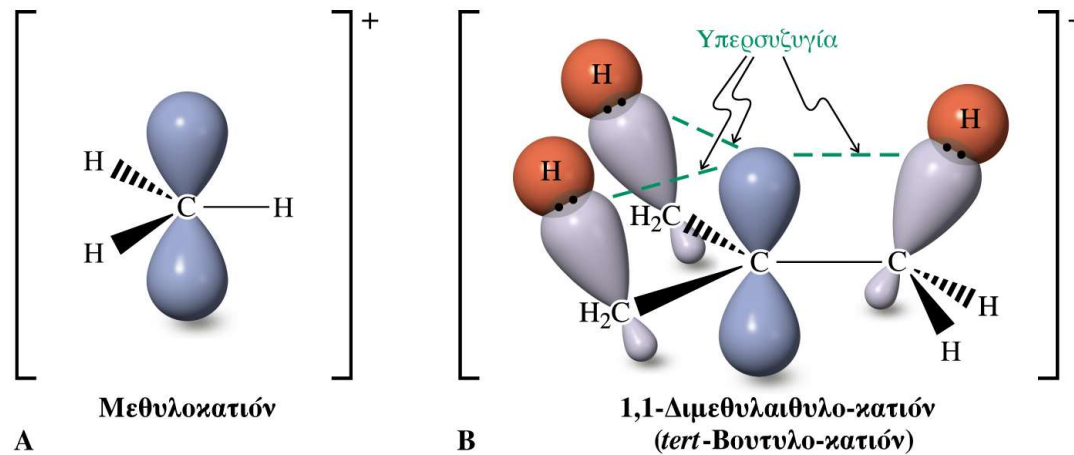
Σχετική σταθερότητα
καρβοκατιόντων



Αυξανόμενη σταθερότητα καρβοκατιόντος



Η υπερσυζυγία
σταθεροποιεί τα
θετικά φορτία

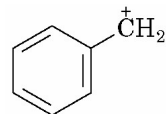


Σχετική σταθερότητα καρβοκατιόντων/Συντονισμός

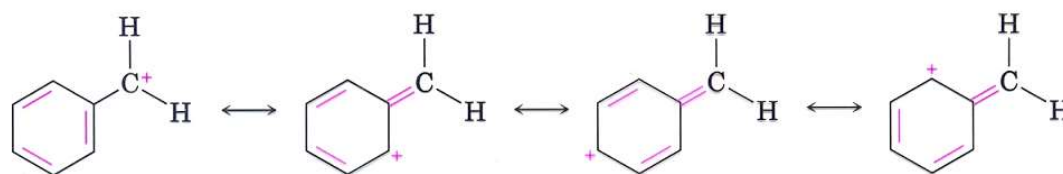
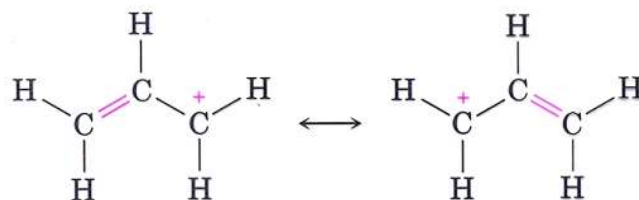
Ο **συντονισμός** σταθεροποιεί τα καρβοκατιόντα



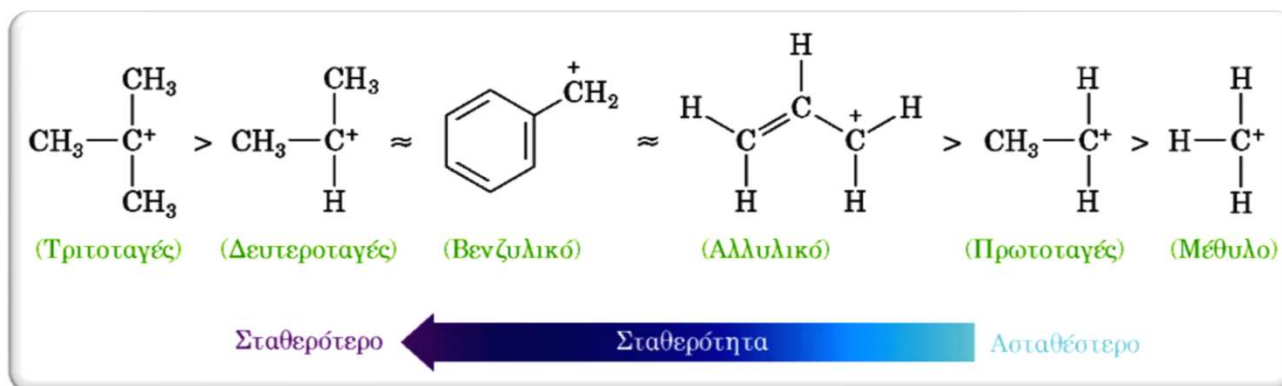
Αλλυλικό κατιόν



Βενζυλικό κατιόν



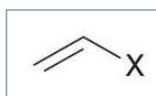
Τα **αλλυλικά** και **βενζυλικά** αλογονίδια αντιδρούν είτε μέσω $\text{S}_{\text{N}}1$ είτε μέσω $\text{S}_{\text{N}}2$



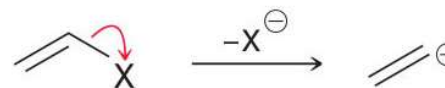
σταθερότερο ← σταθερότητα → ασταθέστερο

Υπόστρωμα

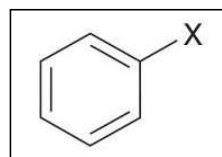
- Σχηματίζουν ασταθή καρβοκατιόντα



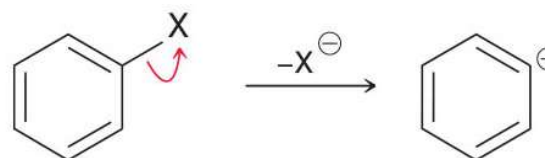
Βινυλαλογονίδιο



Μη σταθεροποιημένο μέσω συντονισμού



Αρυλαλογονίδιο



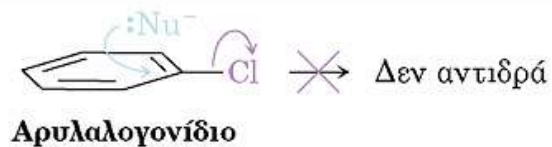
Μη σταθεροποιημένο μέσω συντονισμού

Τα **βινυλαλογονίδια** και τα **αρυλαλογονίδια** δεν δίνουν αντιδράσεις υποκατάστασης

- Η οπίσθια προσβολή είναι παρεμποδισμένη



Δεν αντιδρά



Δεν αντιδρά

Παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις S_N1 και S_N2

➤ Πυρηνόφιλο

- Τα **ισχυρά** πυρηνόφιλα ευνοούν τον S_N2 .
- Τα **ασθενή** πυρηνόφιλα δεν ευνοούν τον S_N2 και επιτρέπουν στον S_N1 να ανταγωνίζεται αποτελεσματικά.

Κοινά πυρηνόφιλα

	Ισχυρά		Ασθενή
I^-	HS^-	HO^-	F^-
Br^-	H_2S	RO^-	H_2O
Cl^-	RSH	$N\equiv C^-$	ROH

Ο χαρακτηρισμός του φθοριδίου ως ασθενούς πυρηνόφιλου είναι ακριβής μόνο σε πρωτικούς διαλύτες. Σε πολικούς απρωτικούς διαλύτες, το φθορίδιο είναι ισχυρό πυρηνόφιλο.

Επίδραση του πυρηνόφιλου στις αντιδράσεις S_N2

Η αύξηση του **αρνητικού φορτίου** αυξάνει την πυρηνοφιλικότητα



Επίδραση του πυρηνόφιλου στις αντιδράσεις S_N2

Η πυρηνοφιλικότητα ελαττώνεται προς τα δεξιά του περιοδικού πίνακα



ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be																
3	Na	Mg																
4	K	Ca																
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mb	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Br	Kr
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub						
λανθανίδες	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
ακτινίδες	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

μέταλλα
αμέταλλα
ευγενή αέρια

Επίδραση του πυρηνόφιλου στις αντιδράσεις S_N2

Συσχετισμός βασικότητας και πυρηνοφιλικότητας

Συσχετισμός βασικότητας και πυρηνόφιλου χαρακτήρα				
Πυρηνόφιλο	CH ₃ O ⁻	HO ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	H ₂ O
Ταχύτητα της αντίδρασης S _N 2 με το CH ₃ Br	25	16	0,3	0,001
pK _a του συζυγούς οξέος	15,5	15,7	4,7	-1,7

← Αυξανόμενη βασικότητα



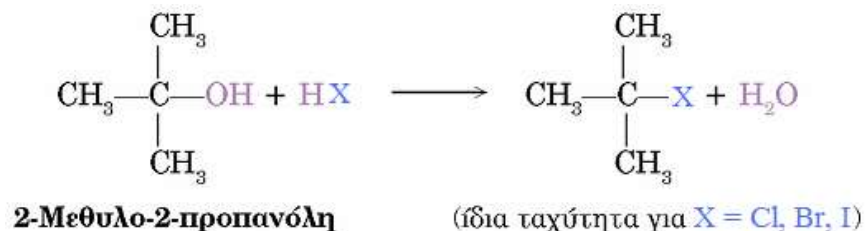
← Αυξανόμενη πυρηνοφιλικότητα

Επίδραση του πυρηνόφιλου στις αντιδράσεις S_N2

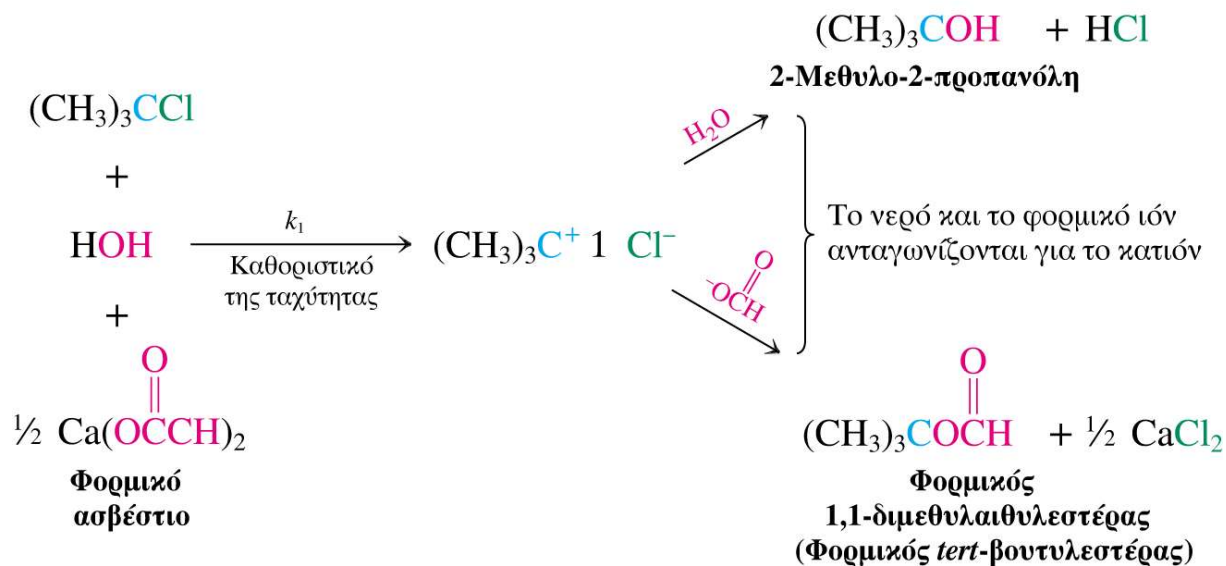


Επίδραση του πυρηνόφιλου στις αντιδράσεις S_N1

Η ισχύς του πυρηνόφιλου επηρεάζει την κατανομή των προϊόντων αλλά όχι την ταχύτητα της αντίδρασης.



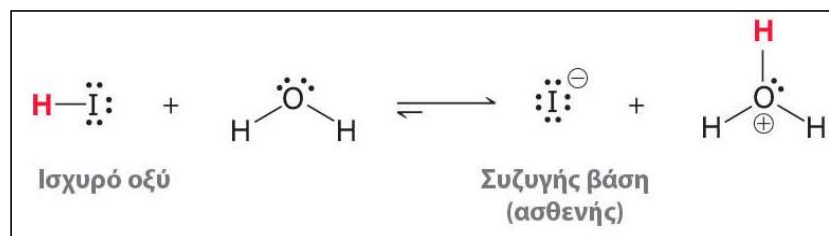
Ανταγωνιζόμενα πυρηνόφιλα στην αντίδραση S_N1



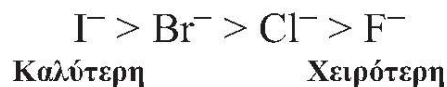
Παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις S_N1 και S_N2

➤ Αποχωρούσα ομάδα

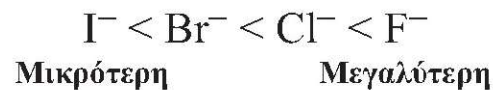
- Οι αντιδράσεις S_N1 είναι πιο ευαίσθητες στην αποχωρούσα ομάδα σε σχέση με τις S_N2
- Οι αντιδράσεις S_N1 επιταχύνονται με καλύτερες αποχωρούσες ομάδες
- Η ικανότητα ενός υποκαταστάτη να δράσει ως αποχωρούσα ομάδα σχετίζεται με την ισχύ του συζυγούς οξέος του. Και τα δύο εξαρτώνται από την ικανότητα της αποχωρούσας ομάδας να φιλοξενεί αρνητικό φορτίο.
- Καλές αποχωρούσες ομάδες είναι τα αλογονούχα ιόντα Cl⁻, Br⁻, I⁻ καθώς και τα θειικά και σουλφονικά ιόντα.
- Καλές αποχωρούσες ομάδες είναι οι ασθενείς βάσεις, οι συζυγείς βάσεις των ισχυρών οξέων.



Ικανότητα αποχωρούσας ομάδας



Βασικότητα



Αποχωρούσα ομάδα

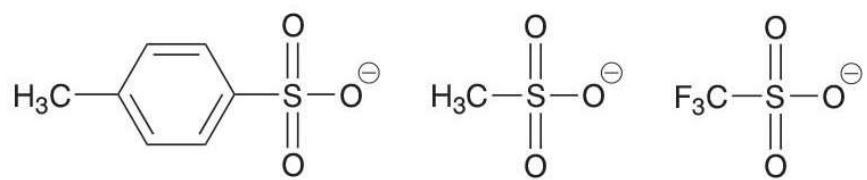
	Οξύ	pK _a	Συζυγής βάση			
<p style="text-align: center;">Το ισχυρότερο οξύ</p> <p style="text-align: center;">Το ασθενέστερο οξύ</p>	$\text{I}-\text{H}$	- 11	I^{\ominus}	<p style="text-align: center;">Η σταθερότερη βάση</p> <p style="text-align: center;">Η λιγότερο σταθερή βάση</p>		
	$\text{Br}-\text{H}$	- 9	Br^{\ominus}			
	$\text{Cl}-\text{H}$	- 7	Cl^{\ominus}			
		- 3				
		- 2	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$			

	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	15,7	HO^{\ominus}		<p style="text-align: center;">Καλές αποχωρούσες ομάδες</p>	
		16				
		18				
	$\text{H}-\text{N}-\text{H}$	38	$\text{H}-\text{N}^{\ominus}-\text{H}$			
-----			<p style="text-align: center;">Κακές αποχωρούσες ομάδες</p>			

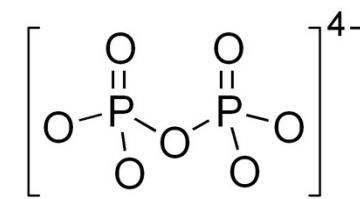
Ισχύς βάσεων και αποχωρουσών ομάδων									
Συζυγές οξύ	Αποχωρούσα ομάδα		Συζυγές οξύ	Αποχωρούσα ομάδα					
<i>Ισχυρό</i>	↑ Ισχυρότερο οξύ	pK_a	<i>Καλή</i>	↑ Καλύτερη αποχωρούσα ομάδα	<i>Ασθενές</i>	↑ Ισχυρότερο οξύ	pK_a	<i>Φτωχή</i>	↑ Καλύτερη αποχωρούσα ομάδα
HI (το ισχυρότερο)		-10,0	I^- (η καλύτερη)		HF		3,2	F^-	
HBr		-9,0	Br^-		CH_3CO_2H		4,7	$CH_3CO_2^-$	
HCl		-8,0	Cl^-		HCN		9,2	NC^-	
H_2SO_4		-3,0	HSO_4^-		CH_3SH		10,0	CH_3S^-	
H_3O^+		-1,7	H_2O		CH_3OH		15,5	CH_3O^-	
CH_3SO_3H		-1,2	$CH_3SO_3^-$		H_2O		15,7	HO^-	
			NH_3	35	H_2N^-				
			H_2 (το ασθενέστερο)	38	H^- (η χειρότερη)				

Αποχωρούσα ομάδα

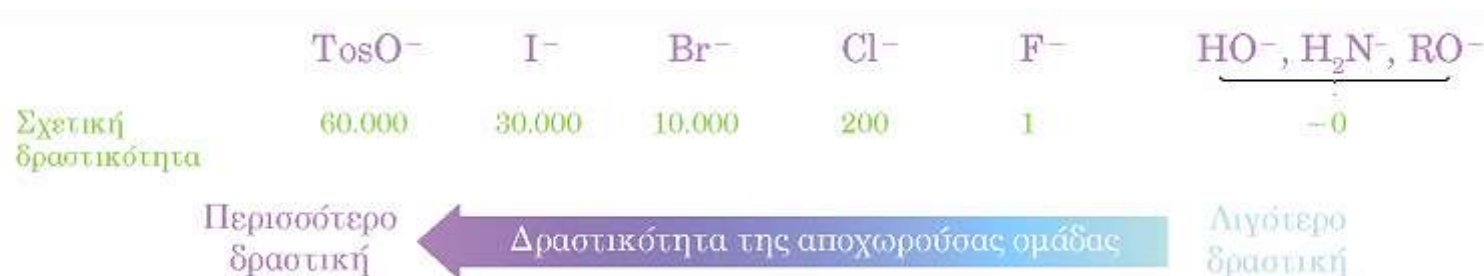
Κοινές αποχωρούσες ομάδες

Αλογονίδια	Σουλφονικά ιόντα
I^- Br^- Cl^- Ιωδίδιο Βρωμίδιο Χλωρίδιο	 Τοζυλική Μεζυλική Τριφλική

Κοινή αποχωρούσα ομάδα στη Βιολογία



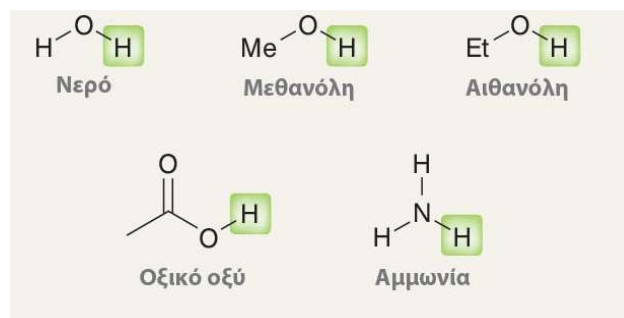
Πυροφωσφορικά ιόντα



➤ Διαλύτης

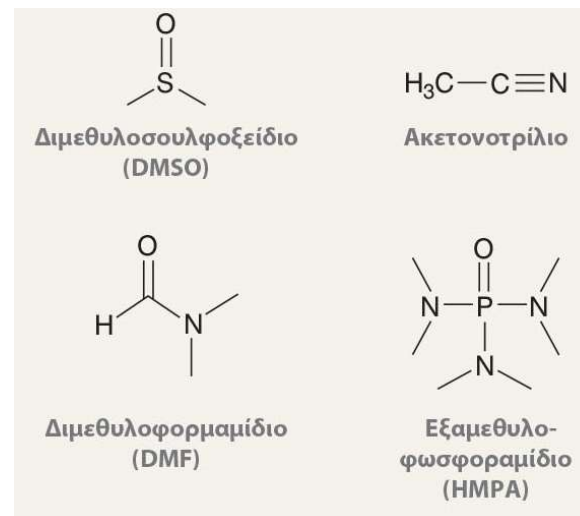
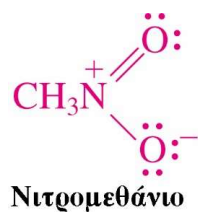
Πρωτικοί διαλύτες

Περιέχουν άτομο υδρογόνου
συνδεδεμένο σε ηλεκτραρνητικό άτομο



Πολικοί απρωτικοί διαλύτες

Δεν περιέχουν άτομο υδρογόνου
συνδεδεμένο σε ηλεκτραρνητικό άτομο



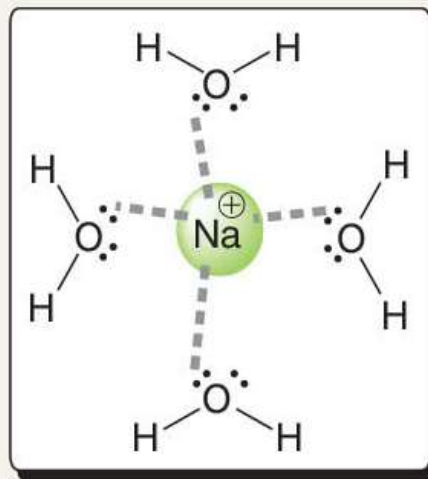
Η πολικότητα του διαλύτη εκφράζεται με τη **διηλεκτρική σταθερά**.

Διηλεκτρικές σταθερές μερικών συνηθισμένων διαλυτών			
<i>Όνομασία</i>	<i>Διηλεκτρική σταθερά</i>	<i>Όνομασία</i>	<i>Διηλεκτρική σταθερά</i>
<i>Απρωτικοί διαλύτες</i>		<i>Πρωτικοί διαλύτες</i>	
Εξάνιο	1,9	Οξικό οξύ	6,2
Βενζόλιο	2,3	Αιθανόλη	24,3
Διαιθυλαιθέρας	4,3	Μεθανόλη	33,6
Χλωροφόρμιο	4,8	Φορμικό οξύ	58,0
Εξαμεθυλοφωσφοραμίδιο (HMPA)	30	Νερό	80,4
Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)	38		
Διμεθυλοσουλφοξειδίο (DMSO)	48		

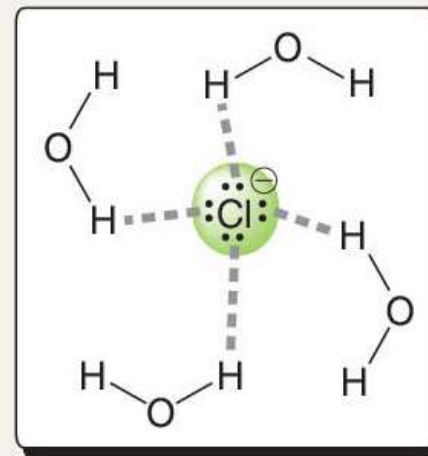
Διαλύτης

- **Πρωτικοί διαλύτες**

Επιδιαλυτώνουν και σταθεροποιούν τόσο τα ανιόντα όσο και τα κατιόντα



Τα μονήρη ζεύγη των ατόμων οξυγόνου του H_2O σταθεροποιούν το κατιόν.

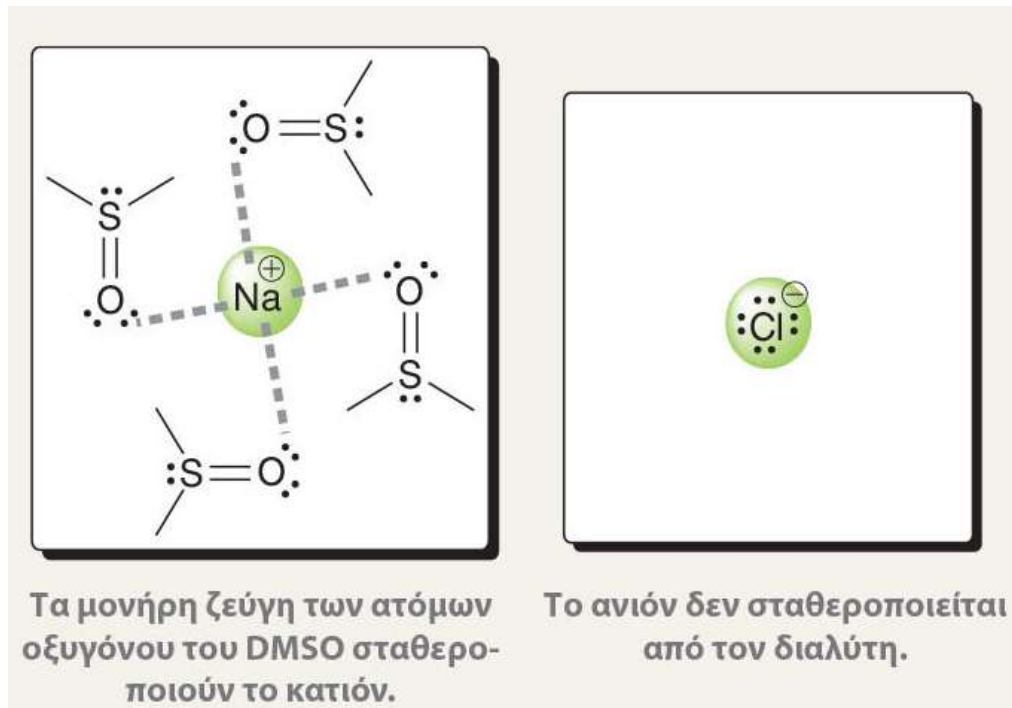


Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου σταθεροποιούν το ανιόν.

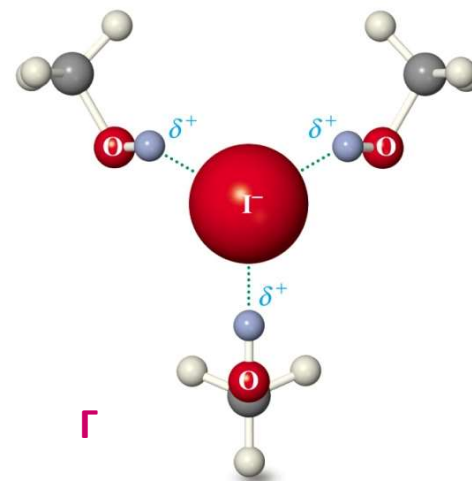
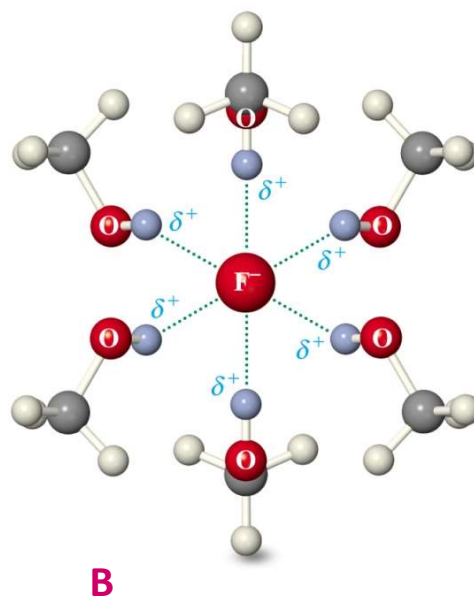
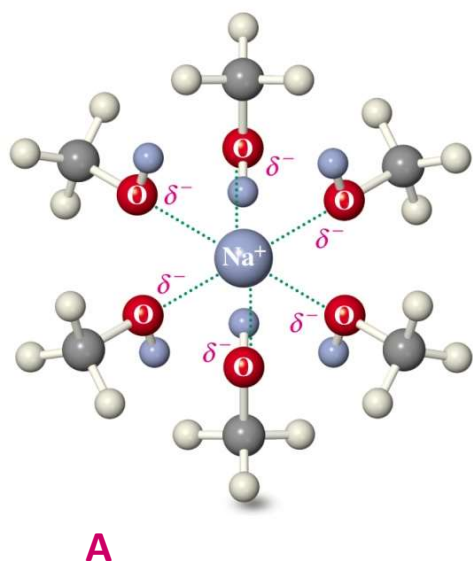
Διαλύτης

❖ Πολικοί απρωτικοί διαλύτες

- Επιδιαλυτώνουν και σταθεροποιούν **μόνο τα κατιόντα**
- Τα ανιόντα δεν σταθεροποιούνται από τους πολικούς απρωτικούς διαλύτες
- Ευρισκόμενα σε πολικό διαλύτη, τα πυρηνόφιλα βρίσκονται ενεργειακά υψηλότερα



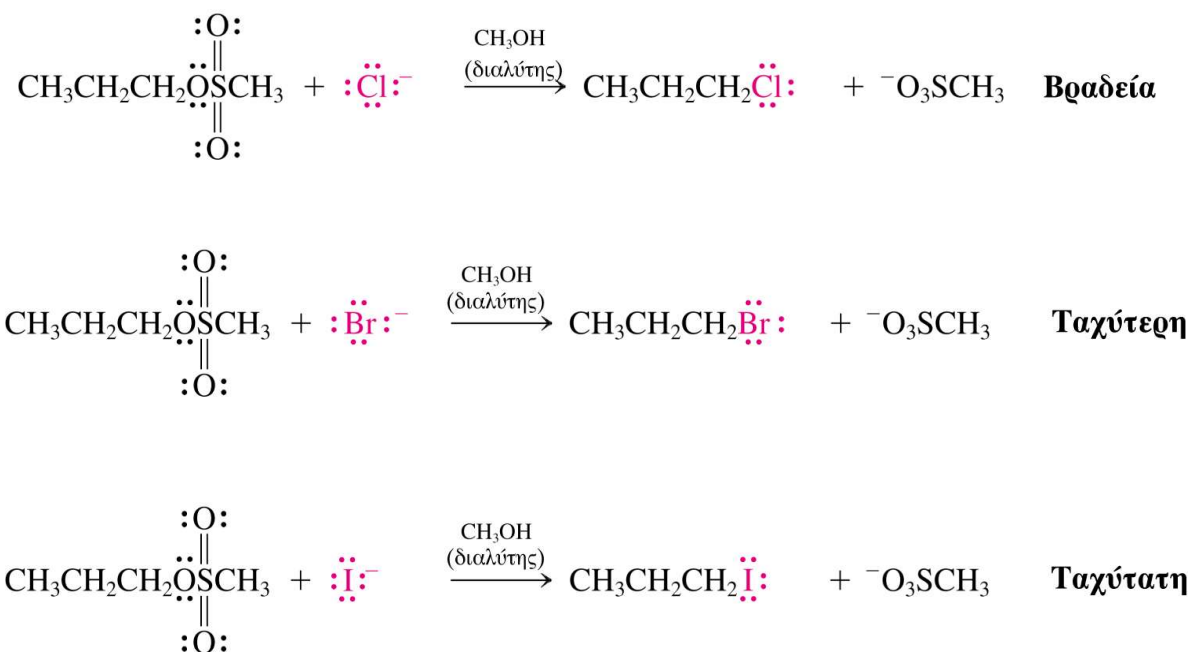
Επιδιαλύτωση ιόντων Na^+ (A), F^- (B) και I^- (Γ) σε πρωτικούς διαλύτες



Διαλύτης

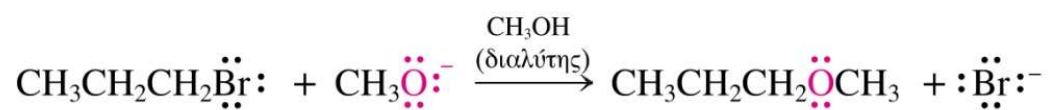
Αντιδράσεις S_N2 σε πρωτικούς διαλύτες

Οι πρωτικοί διαλύτες επιδιαλυτώνουν και σταθεροποιούν ισχυρότερα τα μικρότερα άτομα.

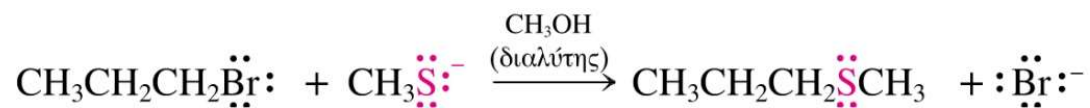


Διαλύτης

Αντιδράσεις S_N2 σε πρωτικούς διαλύτες



Όχι πολύ
ταχεία



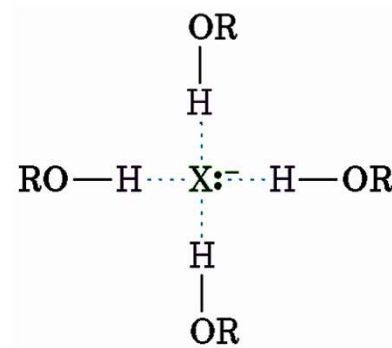
Ταχύτερη

Σε πολικούς πρωτικούς διαλύτες η πυρηνοφιλικότητα αυξάνεται προς τα κάτω του περιοδικού πίνακα

Διαλύτης

Οι ταχύτητες των αντιδράσεων S_N2 επηρεάζονται από τον διαλύτη

Η επιδιαλύτωση παρεμποδίζει την πυρηνοφιλικότητα



Επιδιαλυτομένο ανιόν



Διαλύτης =	HMPA	CH_3CN	DMF	DMSO	H_2O	CH_3OH
Σχετική δραστηριότητα	200.000	5.000	2.800	1300	7	1

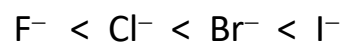
Περισσότερο αποτελεσματικός

Επίδραση του διαλύτη

Λιγότερο αποτελεσματικός

Αντίδραση S_N2 σε πρωτικό διαλύτη

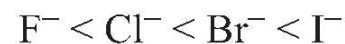
← Αυξανόμενη βασικότητα



→ Αυξανόμενη πυρηνοφιλικότητα στη CH₃OH

Αντίδραση S_N2 σε απρωτικό διαλύτη

← Αυξανόμενη βασικότητα

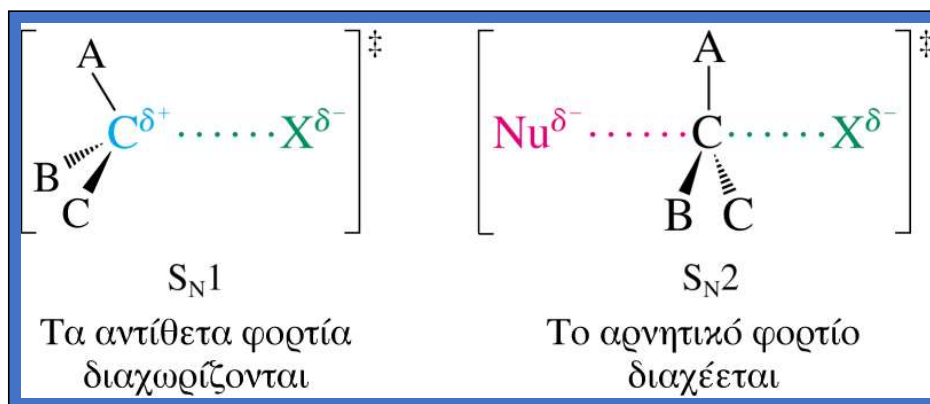
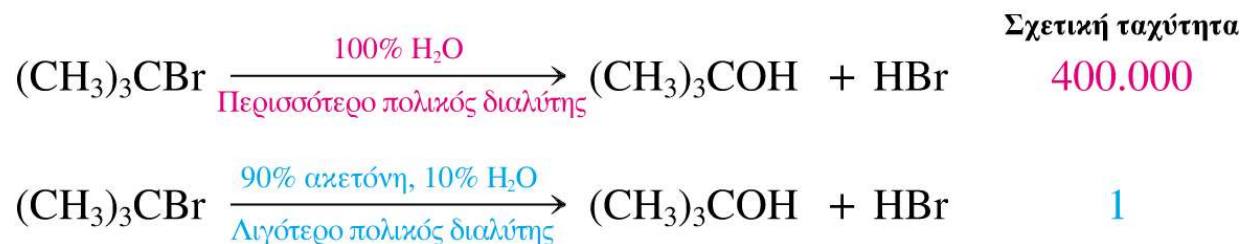


← Αυξανόμενη πυρηνοφιλικότητα σε απρωτικούς διαλύτες

Πίνακας	Σχετικές ταχύτητες των αντιδράσεων S _N 2 του ιωδομεθανίου με χλωριούχο ιόν σε διάφορους διαλύτες			
	$\text{CH}_3\text{I} + \text{Cl}^- \xrightarrow[k_{\text{σχετ}}]{\text{Διαλύτης}} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{I}^-$			
Διαλύτης				
Συντακτικός τύπος	Όνομασία	Ταξινόμηση	Σχετική ταχύτητα ($k_{\text{σχετ}}$)	
CH ₃ OH	Μεθανόλη	Πρωτικός	1	
HCONH ₂	Φορμαμίδιο	Πρωτικός	12,5	
HCONHCH ₃	N-Μεθυλοφορμαμίδιο	Πρωτικός	45,3	
HCON(CH ₃) ₂	N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο	Απρωτικός	1.200.000	

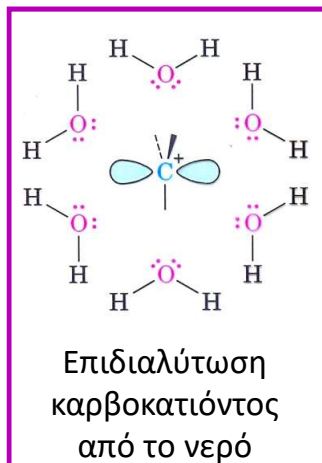
Επίδραση του διαλύτη στη μονομοριακή υποκατάσταση

Οι πολικοί διαλύτες επιταχύνουν την αντίδραση S_N1

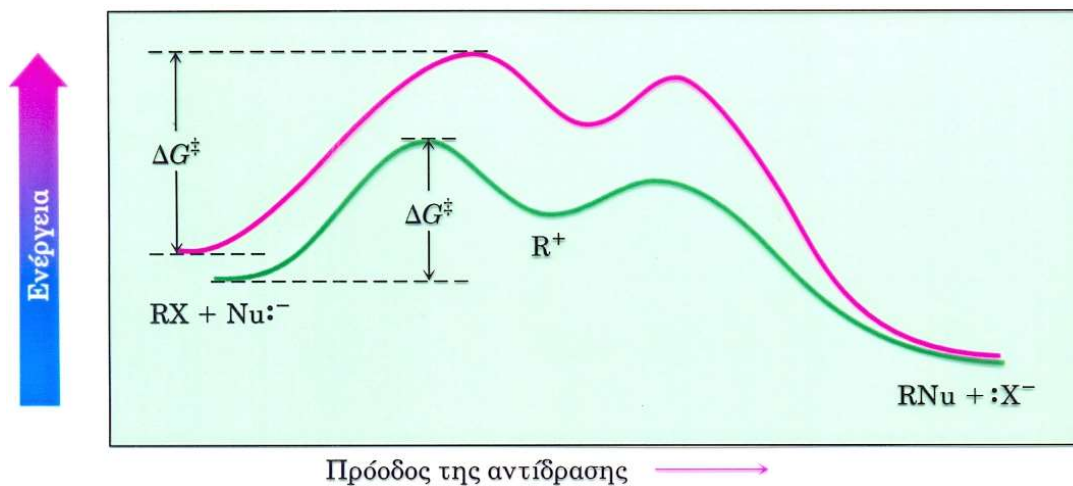


Η ετερολυτική διάσπαση στην αντίδραση S_N1 συνεπάγεται διαχωρισμό φορτίων και υποβοηθείται από την πολική επιδιαλύτωση.

Διαλύτης



	Νερό	80% υδατική αιθανόλη	40% υδατική αιθανόλη	Αιθανόλη
Σχετική δραστηριότητα	100.000	14.000	100	1
	Περισσότερο δραστικός	← Επίδραση του διαλύτη		Λιγότερο δραστικός



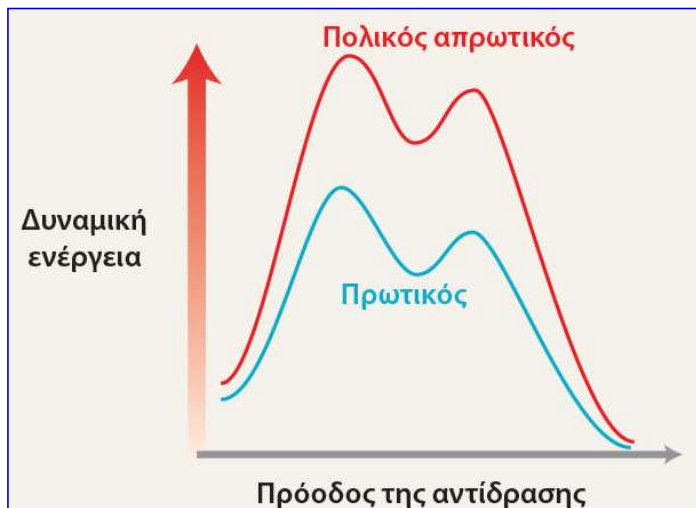
Η επιδιαλύτωση από έναν πολικό πρωτικό διαλύτη ελαττώνει την ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης .

- Πράσινη καμπύλη, πολικός διαλύτης.
- Κόκκινη καμπύλη άπολος διαλύτης.

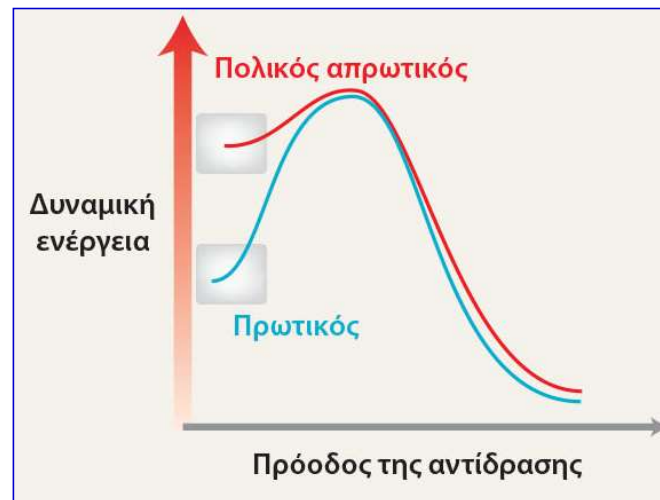
Σύνοψη

Επίδραση πρωτικών και πολικών απρωτικών διαλυτών

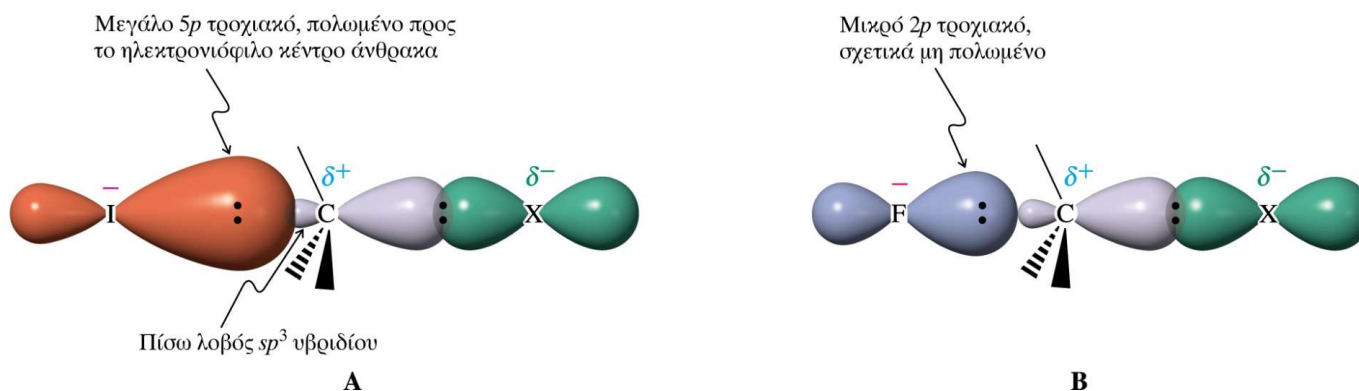
Οι **πρωτικοί διαλύτες** ευνοούν τον S_N1 σταθεροποιώντας πολικά ενδιάμεσα και μεταβατικές καταστάσεις



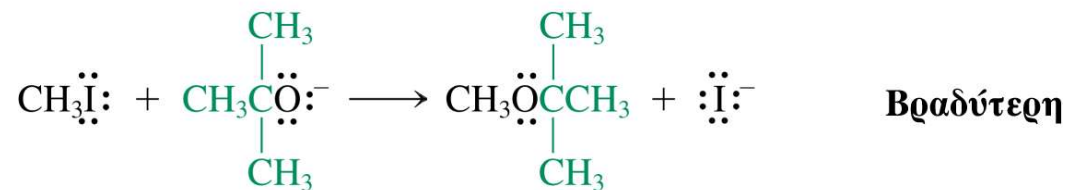
Οι **πολικοί απρωτικοί διαλύτες** ευνοούν τον S_N2 αυξάνοντας την ενέργεια του πυρηνόφιλου και ελαττώνοντας την E_a



Η αύξηση της πολωσιμότητας προάγει την πυρηνόφιλη ισχύ



Τα στεreoχημικά παρεμποδισμένα πυρηνόφιλα είναι ασθενέστερα αντιδραστήρια



Χαρακτηριστικά των αντιδράσεων S_N1 : σύνοψη

Η επίδραση των τεσσάρων παραμέτρων – δομή υποστρώματος, αποχωρούσα ομάδα, πυρηνόφιλο και διαλύτης – στις αντιδράσεις S_N1 συνοψίζεται παρακάτω.

Υπόστρωμα Τα δραστικότερα υποστρώματα είναι εκείνα που σχηματίζουν τα σταθερότερα καρβοκατιόντα. Κατά συνέπεια, οι αντιδράσεις S_N1 πραγματοποιούνται ευκολότερα σε τριτοταγή, αλλυλικά και βενζυλικά υποστρώματα.

Αποχωρούσα ομάδα Οι καλές αποχωρούσες ομάδες (σταθερότερα ανιόντα) ελαττώνουν την ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης, που οδηγεί στο σχηματισμό καρβοκατιόντων, αυξάνοντας έτσι την ταχύτητα της αντίδρασης.

Πυρηνόφιλο Το πυρηνόφιλο πρέπει να μην είναι βασικό, ώστε να παρεμποδίζει την ανταγωνιστική αντίδραση απόσπασης $E2$, αλλά κατά τα άλλα δεν επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης.

Διαλύτης Πολικοί διαλύτες, όπως το νερό, σταθεροποιούν το ενδιάμεσο καρβοκατιόν μέσω της επιδιαλύτωσης, αυξάνοντας έτσι την ταχύτητα της αντίδρασης.

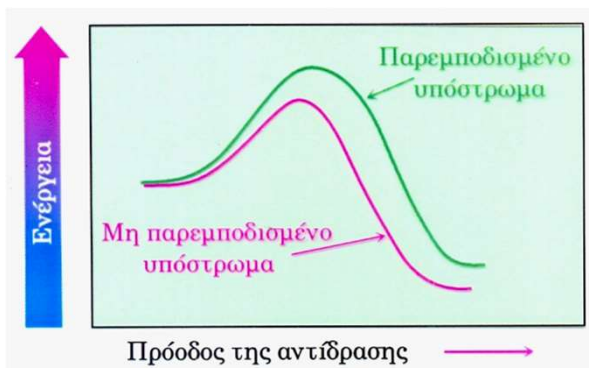
Σύνοψη

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΥΝΟΟΥΝ ΤΙΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ S_N2 ΚΑΙ S_N1

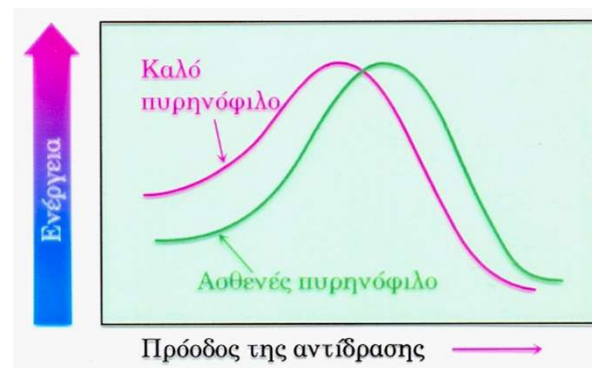
ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ	ΕΥΝΟΕΙ S_N2	ΕΥΝΟΕΙ S_N1
Υπόστρωμα	Μεθυλο ή πρωτοταγές	Τριτοταγές
Πυρηνόφιλο	Ισχυρό πυρηνόφιλο	Ασθενές πυρηνόφιλο
Αποχωρούσα ομάδα	Καλή αποχωρούσα ομάδα	Εξαιρετική αποχωρούσα ομάδα
Διαλύτης	Πολικός απρωτικός	Πρωτικός

ΣΥΝΟΨΗ: Επιδράσεις στην ταχύτητα των αντιδράσεων S_N2

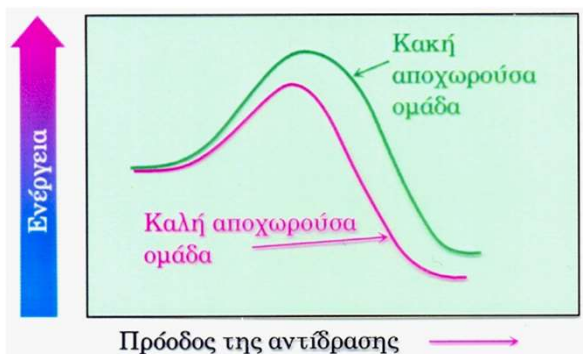
Επίδραση της δομής του υποστρώματος



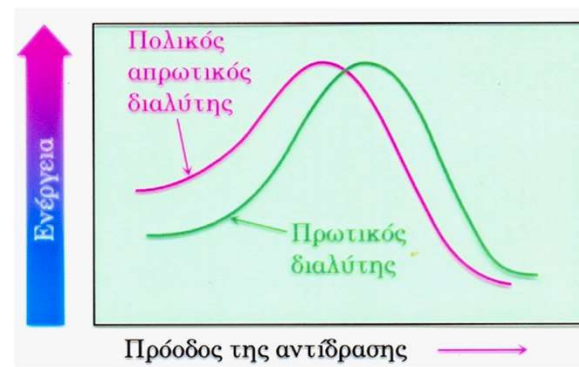
Επίδραση του πυρηνόφιλου



Επίδραση της αποχωρούσας ομάδας



Επίδραση του διαλύτη

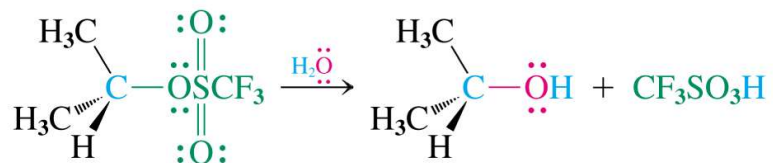


Τα δευτεροταγή υποστρώματα υφίστανται αντιδράσεις τόσο S_N1 όσο και S_N2

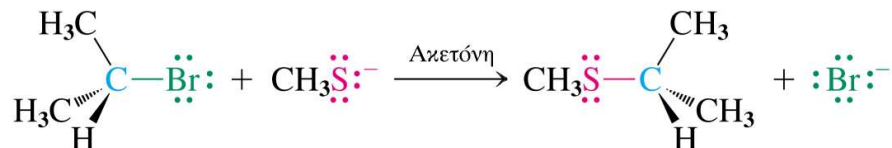
Δραστικότητα των R-X στις αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης: R-X + Nu ⁻ → R-Nu + X ⁻		
R	S _N 1	S _N 2
CH ₃	Δεν παρατηρείται σε διάλυμα (μεθιλοκατιόν πολύ υψηλής ενέργειας)	Συχνή: ταχεία με καλά πυρηνόφιλα και καλές αποχωρούσες ομάδες
Πρωτοταγές	Δεν παρατηρείται σε διάλυμα (πρωτοταγή καρβοκατιόντα πολύ υψηλής ενέργειας) ^a	Συχνή: ταχεία με καλά πυρηνόφιλα και καλές αποχωρούσες ομάδες; βραδεία όταν το R είναι διακλαδισμένο στον C2
Δευτεροταγές	Σχετικά βραδεία: καλύτερη με καλές αποχωρούσες ομάδες σε πολικούς πρωτικούς διαλύτες	Σχετικά βραδεία: καλύτερη με υψηλές συγκεντρώσεις καλών πυρηνοφίλων σε πολικούς απρωτικούς διαλύτες
Τριτοταγές	Συχνή: ιδιαίτερα ταχεία σε πολικούς πρωτικούς διαλύτες και με καλές αποχωρούσες ομάδες	Εξαιρετικά βραδεία

^a Εξαιρούνται τα καρβοκατιόντα που σταθεροποιούνται με συντονισμό. Δείτε Κεφάλαιο 14.

Υποκατάσταση δευτεροταγούς υποστρώματος σε συνθήκες S_N1



Υποκατάσταση δευτεροταγούς αλογονοαλκανίου σε συνθήκες S_N2



ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΑΝ ΜΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΧΩΡΕΙ ΜΕΣΩ ΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ S_N1 Ή ΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ S_N2

ΣΧΕΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

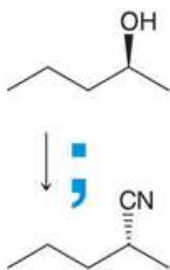
	S_N2	S_N1
Υπόστρωμα	Μέθυλο ή πρωτοταγές	Τριτοταγές
Πυρηνόφιλο	Ισχυρό πυρηνόφιλο	Ασθενές πυρηνόφιλο
Αποχωρούσα ομάδα	Καλή αποχωρούσα ομάδα	Εξαιρετική αποχωρούσα ομάδα
Διαλύτης	Πολικός απρωτικός	Πρωτικός

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

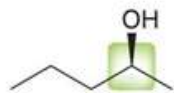


ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΓΙΑ ΜΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ



ΒΗΜΑ 1 Αναλύστε το υπόστρωμα και τη στεreoχημεία.



Δευτεροταγές υπόστρωμα.
Αναστροφή της απεικόνισης.
Πρέπει να είναι S_N2 .

ΒΗΜΑ 2 Αναλύστε την αποχωρούσα περιοχή.



Κακή αποχωρούσα ομάδα.
Πρέπει να μετατραπεί σε τοζυλεστέρα
με χρήση TsCl και πυριδίνης.

ΒΗΜΑ 3 Χρησιμοποιήστε συνθήκες που ευνοούν τον S_N2 : ισχυρό πυρηνόφιλο (NaCN) και έναν πολικό απρωτικό διαλύτη (DMSO).

Αντιδραστήρια:

1. TsCl, πυριδίνη
2. NaCN, DMSO