

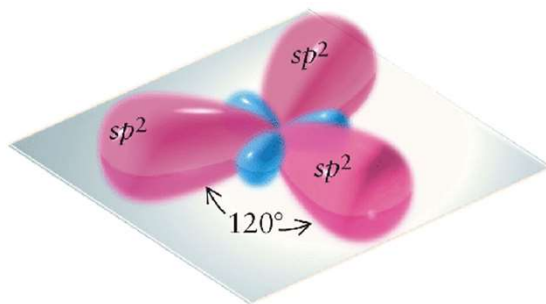
*Γενική Οργανική Χημεία Τμήμα Φαρμακευτικής*

*Χρήστος Σταθάκης*

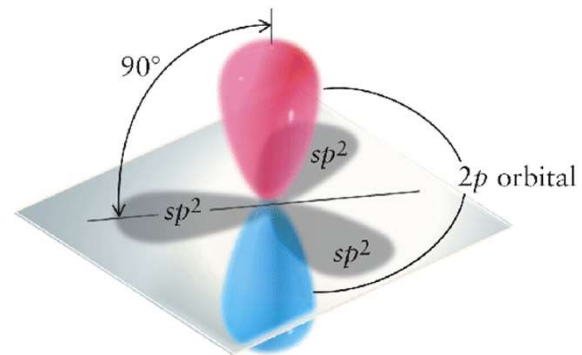
**Αλκένια**  
**Αντιδράσεις Απόσπασης**

*Θεσσαλονίκη 2019*

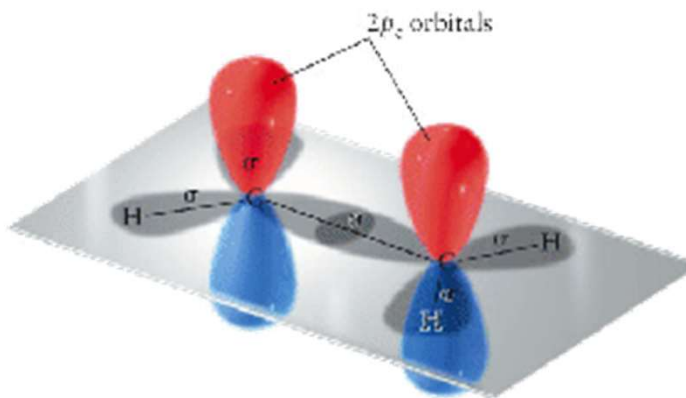
## Δομή αλκενίων/Ο διπλός δεσμός



© 2011 Thomson Higher Education

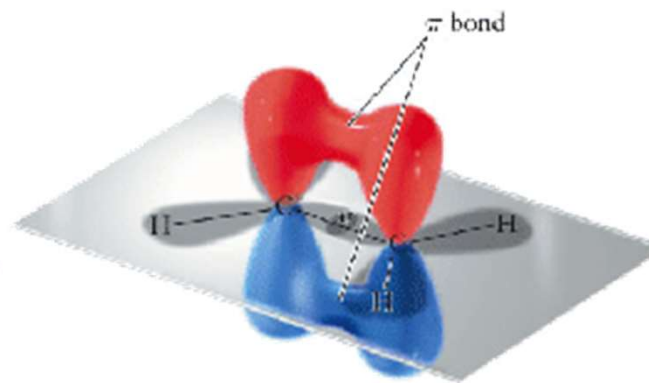


© 2011 Thomson Higher Education



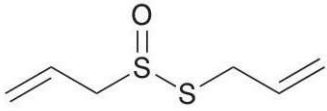
(a)

© 2011 Thomson Higher Education



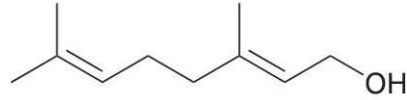
(b)

## Αλκένια στη φύση



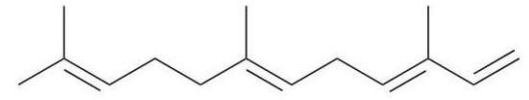
### Αλλισίνη (Allicin)

Υπεύθυνη για τη μυρωδιά του σκόρδου



### Γερανιόλη (Geraniol)

Απομονώθηκε από τα τριαντάφυλλα και χρησιμοποιείται στην αρωματοποίηση



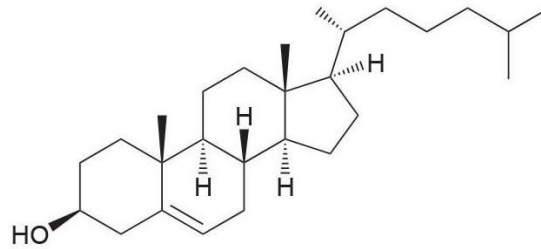
### α-Φερνεσένιο (α-Farnesene)

Βρέθηκε στο φυσικό κηρώδες περίβλημα της φλούδας των μήλων



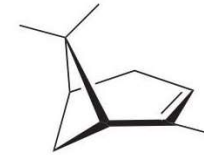
### Λιμονένιο (Limonene)

Υπεύθυνο για την έντονη μυρωδιά των πορτοκαλιών



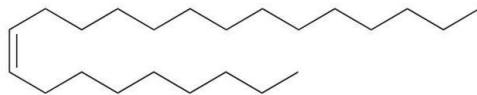
### Χοληστερόλη (Cholesterol)

Παράγεται από όλα τα ζώα. Αυτή η ένωση παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλές βιολογικές πορείες



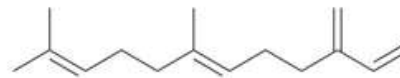
### α-Πινένιο (α-Pinene)

Απομονώθηκε από τη ρητίνη των πεύκων. Κύριο συστατικό στο νέφτι (διαλυτικό βαφής)



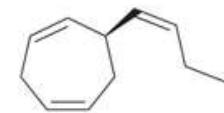
### Μουσκαλούρη (Muscalure)

Φερομόνη φύλου της κοινής μύγας



### (β-Farnesene)

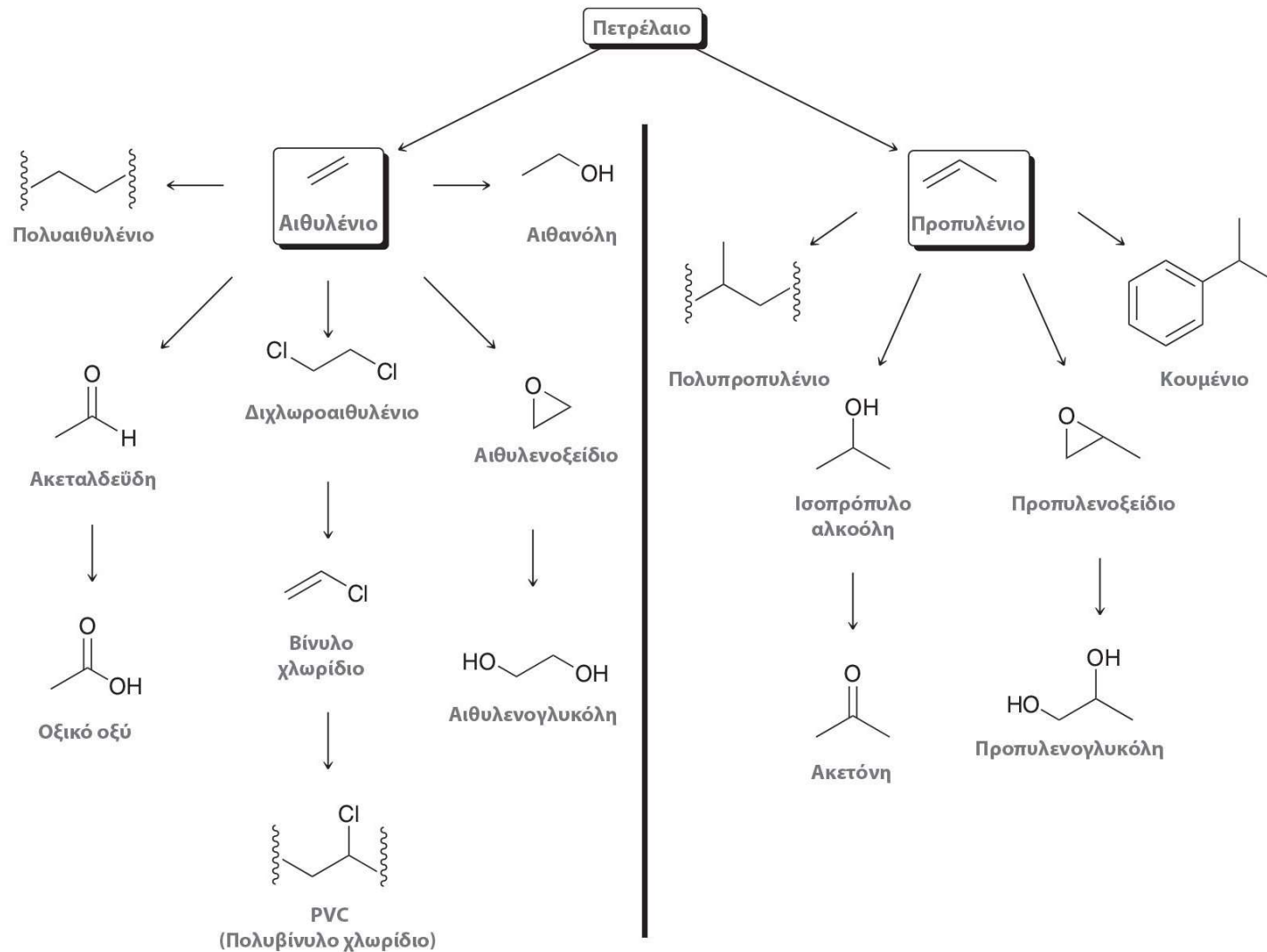
Φερομόνη συναγεμμού (επαγρύπνησης) της αφίδας



### Εκτοκαρπένιο (Ectocarpene)

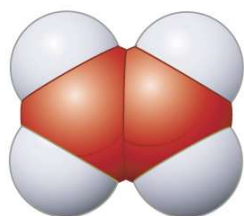
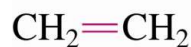
Φερομόνη που απελευθερώνεται από τα αυγά του θαλάσσιου φύκου *Ectocarpus siliculosus* για να ελκύονται τα σπερματικά κύτταρα

# Αλκένια στη βιομηχανία: Ενώσεις που παράγονται από αιθυλένιο και προπυλένιο



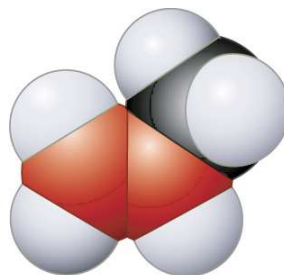
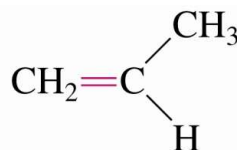
## Ονομασία των αλκενίων

- Η χαρακτηριστική λειτουργική ομάδα των αλκενίων είναι ο διπλός δεσμός C=C.
- Μερικά αλκένια είναι ακόμη γνωστά **με κοινά ονόματα**, στα οποία η κατάληξη **-άνιο** των αντιστοίχων αλκανίων έχει αντικατασταθεί με την κατάληξη **-υλένιο**.
- Στην ονοματολογία **κατά IUPAC** χρησιμοποιείται η απλούστερη κατάληξη **-ένιο** αντί της **-υλένιο**, όπως στα ονόματα αιθένιο και προπένιο.



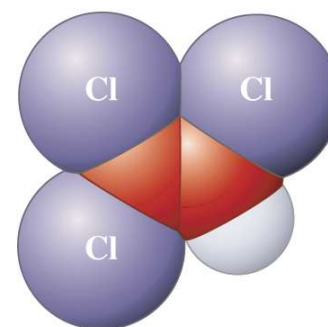
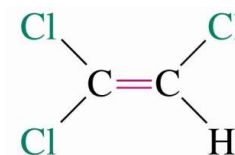
**Αιθυλένιο**

(Ορμόνη ωρίμανσης φρούτων των φυτών)



**Προπυλένιο**

(Πρώτη ύλη για πλαστικά)



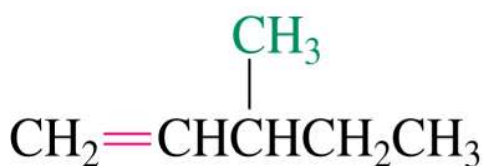
**Τριχλωροαιθυλένιο**

(Κοινός διαλύτης καθαριστηρίων)

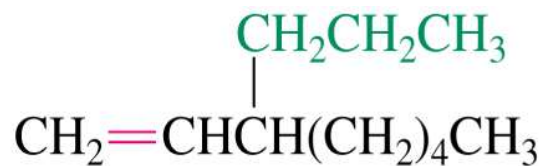
## Ονομασία των αλκενίων

### Κανόνας 1

- Ως κύρια αλυσίδα λαμβάνεται η μακρύτερη αλυσίδα, η οποία *περιλαμβάνει και τα δύο άτομα* που σχηματίζουν τον διπλό δεσμό

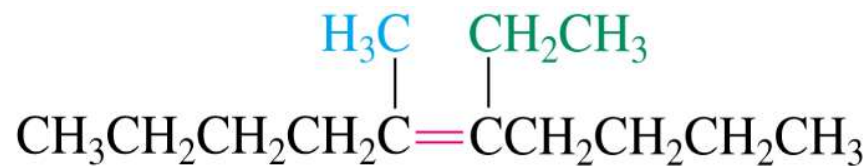


Ένα **μεθυλοπεντένιο**



Ένα **προπυλοκτένιο**

(Όχι ένα παράγωγο του  
εξενίου ή εννεανίου)



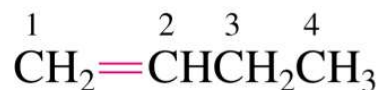
Ένα **αιθυλομεθυλοδεκένιο**

(Όχι ένα παράγωγο του πεντενίου  
ή επτενίου ή οκτενίου)

## Ονομασία των αλκενίων

### Κανόνας 2

- Η θέση του διπλού δεσμού στην κύρια αλυσίδα δηλώνεται με έναν αριθμό. Η αρίθμηση αρχίζει από το άκρο που είναι **πιο κοντά** στον διπλό δεσμό.



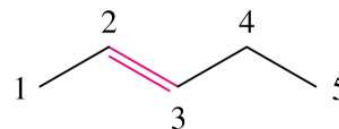
#### 1-Βουτένιο

(Ένα τερματικό αλκένιο·  
όχι 3-βουτένιο)



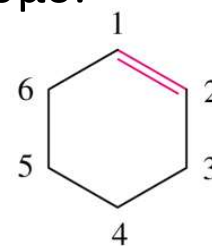
#### 2-Βουτένιο

(Ένα εσωτέρο αλκένιο  
και ισομερές διπλού δεσμού  
του 1-βουτενίου)



#### 2-Πεντένιο

(Όχι 3-πεντένιο)



#### Κυκλοεξένιο

- Αλκένια με τον ίδιο μοριακό τύπο που διαφέρουν ως προς τη θέση του διπλού δεσμού (π.χ. 1-βουτένιο και 2-βουτένιο) είναι συντακτικά ισομερή και ονομάζονται και **ισομερή διπλού δεσμού**.
- Ένα 1-αλκένιο αναφέρεται επίσης ως ένα **τερματικό (terminal) αλκένιο**. Τα υπόλοιπα ονομάζονται **εσώτερα (internal) αλκένια**.

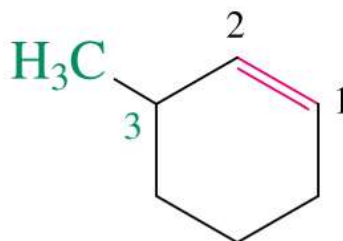
## Ονομασία των αλκενίων

### Κανόνας 3

- Οι υποκαταστάτες και οι θέσεις τους προστίθενται ως προθέματα στο όνομα του αλκενίου. Εάν η κύρια αλυσίδα είναι συμμετρική, η αρίθμηση αρχίζει από το άκρο το οποίο δίνει στον πρώτο υποκαταστάτη κατά μήκος της αλυσίδας τον μικρότερο δυνατό αριθμό.



**3-Μεθυλο-1-πεντένιο**



**3-Μεθυλοκυκλοεξένιο**

(Όχι 6-μεθυλοκυκλοεξένιο)



**2-Μεθυλο-3-εξένιο**

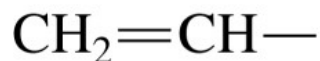
(Όχι 5-μεθυλο-3-εξένιο)



## Ονομασία των αλκενίων

### Κανόνας 4

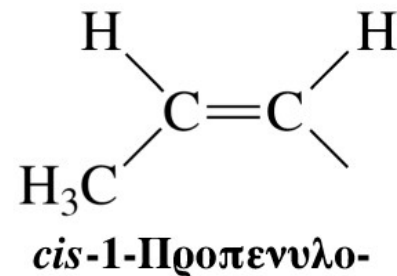
- Οι υποκαταστάτες που περιέχουν έναν διπλό δεσμό ονομάζονται με το πρόθεμα **αλκενυλο-**: π. χ. αιθενυλο- (κοινό όνομα, βινυλο-), 2-προπενυλο- (αλλυλο) και *cis-* ή *trans-*1-προπενυλο-.
- Η αρίθμηση ενός υποκαταστάτη αρχίζει από το σημείο που ενώνεται με τη βασική αλυσίδα.



Αιθενυλο-  
(Βινυλο-)



2-Προπενυλο-  
(Αλλυλο-)

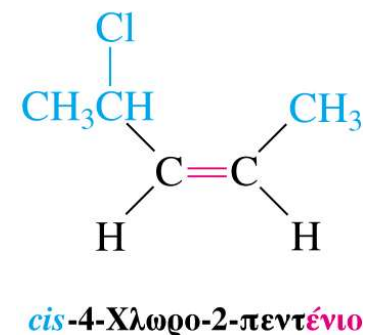
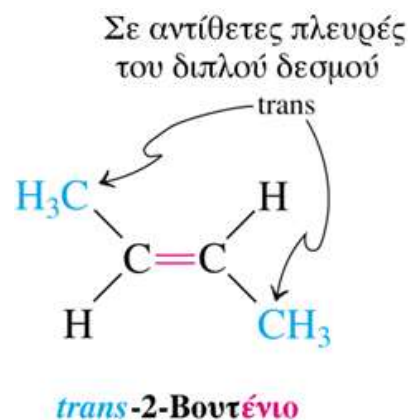
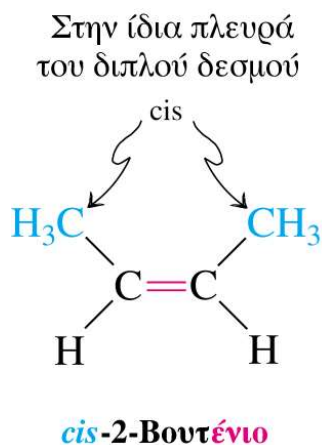


*cis*-1-Προπενυλο-

## Στερεοϊσομέρεια στα αλκένια και ονομασία των στερεοϊσομερών

### Κανόνας 5

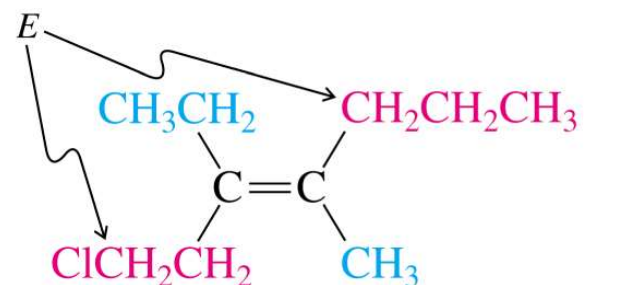
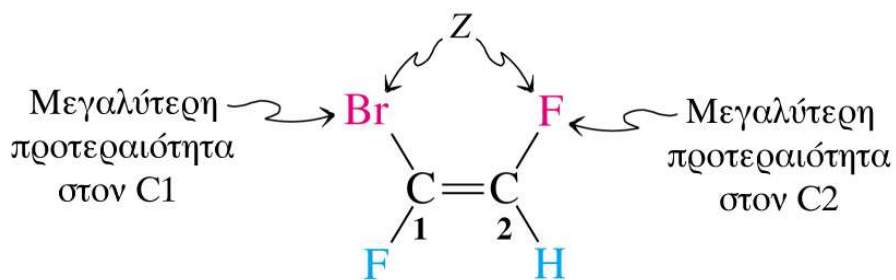
- Στα 1,2-διυποκατεστημένα αλκένια, οι δύο υποκαταστάτες μπορεί να βρίσκονται στην ίδια πλευρά του μορίου ή σε αντίθετες πλευρές.
- Η στερεοχημική διευθέτηση στην οποία οι δύο υποκαταστάτες βρίσκονται στην ίδια πλευρά του μορίου ονομάζεται **cis** ενώ αυτή στην οποία βρίσκονται σε αντίθετες πλευρές ονομάζεται **trans**.
- Δύο αλκένια με τον ίδιο μοριακό τύπο, που διαφέρουν μόνο ως προς τη στερεοχημεία τους, ονομάζονται **γεωμετρικά** ή **cis-trans ισομερή** και αποτελούν παραδείγματα **διαστερομερών**: στερεοϊσομερών, τα οποία δεν έχουν μεταξύ τους σχέση ειδώλου-αντικειμένου.



## Στερεϊσομέρεια στα αλκένια και ονομασία των στερεοϊσομερών

### Κανόνας 6

- Στις περιπτώσεις που οι άνθρακες του διπλού δεσμού είναι ενωμένοι με τρεις ή τέσσερις υποκαταστάτες εφαρμόζεται ένα αποδεκτό από την IUPAC εναλλακτικό σύστημα ονομασίας: το **σύστημα E, Z**.
- Όταν δύο ομάδες με υψηλή προτεραιότητα βρίσκονται σε αντίθετες πλευρές, το μόριο έχει **E διάταξη** (E από το Γερμανικό *entgegen*, αντίθετα).
- Όταν δύο υποκαταστάτες με υψηλότερη προτεραιότητα βρίσκονται στην ίδια πλευρά, το μόριο είναι ένα **Z ισομερές** (Z από το Γερμανικό *zusammen*, μαζί).



## Στερεϊσομέρια στα κυκλοαλκένια

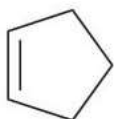
- Στα μικρότερα υποκατεστημένα κυκλοαλκένια, ο διπλός δεσμός μπορεί να υπάρξει μόνο με τη *cis* διάταξη. Η *trans* διευθέτηση εμφανίζει απαγορευτική τάση. Στις περιπτώσεις αυτές δεν απαιτείται ο προσδιορισμός της στερεοχημικής διάταξης (παράδειγμα: κυκλοεξένιο και όχι *cis*-κυκλοεξένιο)



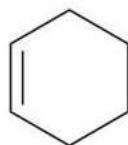
Κυκλοπροπένιο



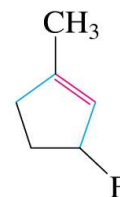
Κυκλοβουτένιο



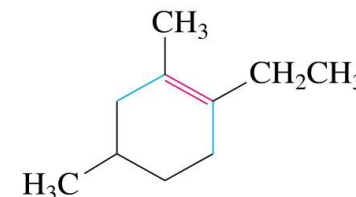
Κυκλοπεντένιο



Κυκλοεξένιο

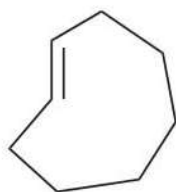


1-Μεθυλο-3-φθοροκυκλοπεντένιο

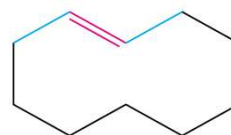


1-Αιθυλο-2,4-διμεθυλοκυκλοεξένιο

- Στα μεγαλύτερα κυκλοαλκένια τα *trans* ισομερή είναι σταθερά.



*trans*-Κυκλοοκτένιο



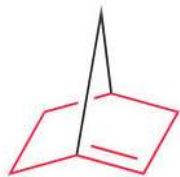
*trans*-Κυκλοδεκένιο

Ο μικρότερος δακτύλιος με *trans* δεσμό C=C σταθερός σε θερμοκρασία δωματίου

## Στεreoχημεία των κυκλοαλκενίων

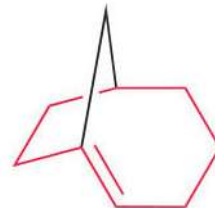
### Κανόνας του Bredt.

- Ένα άτομο προγεφυρώματος σε ένα δικυκλικό σύστημα δεν μπορεί να συμμετέχει σε διπλό δεσμό C=C εάν εμπλέκει έναν *trans* π δεσμό ενσωματωμένο σε έναν μικρό δακτύλιο.
- Οι γεφυρωμένες δικυκλικές ενώσεις μπορούν να περιέχουν διπλό δεσμό στη θέση του προγεφυρώματος αν ο ένας από τους δακτυλίους είναι τουλάχιστον οκταμελής.



Αυτή η ένωση δεν είναι σταθερή

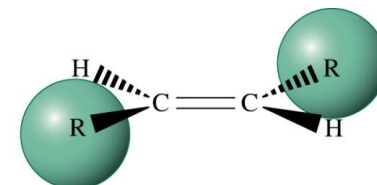
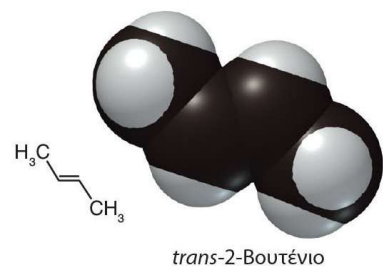
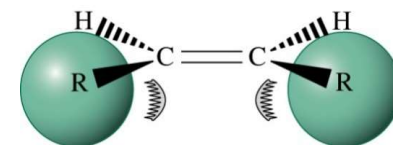
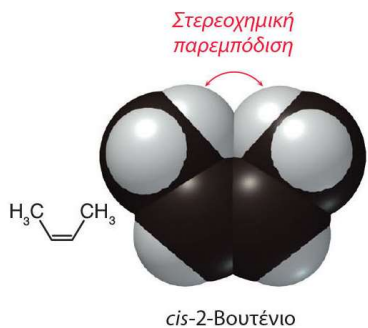
Η γεωμετρία του προγεφυρώματος παρεμποδίζει την παράλληλη επικάλυψη των  $p$  τροχιακών



Αυτή η ένωση είναι σταθερή

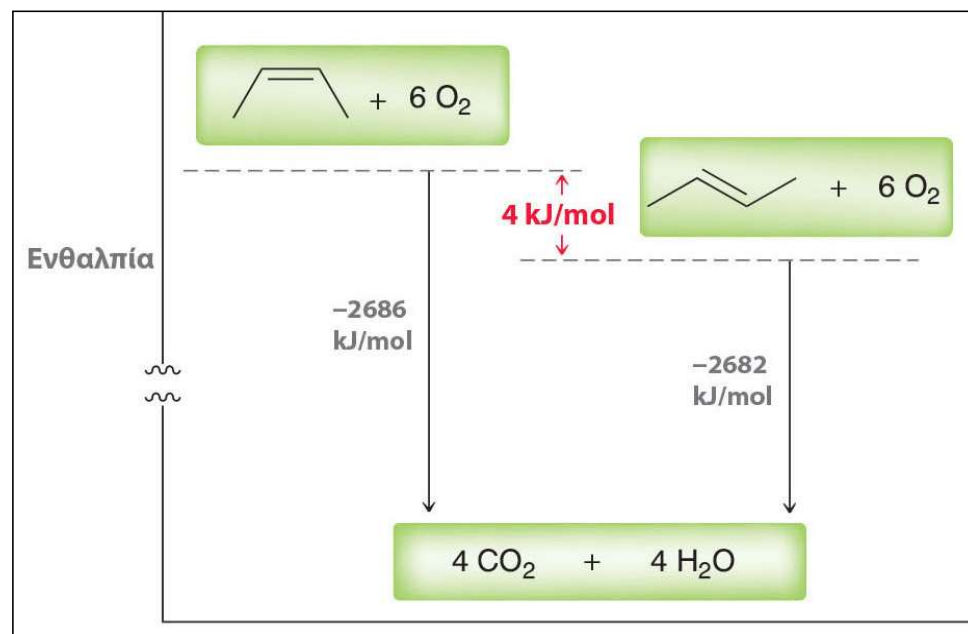
Διατήρηση της παράλληλης επικάλυψης των  $p$  τροχιακών

## Σταθερότητα στα αλκένια



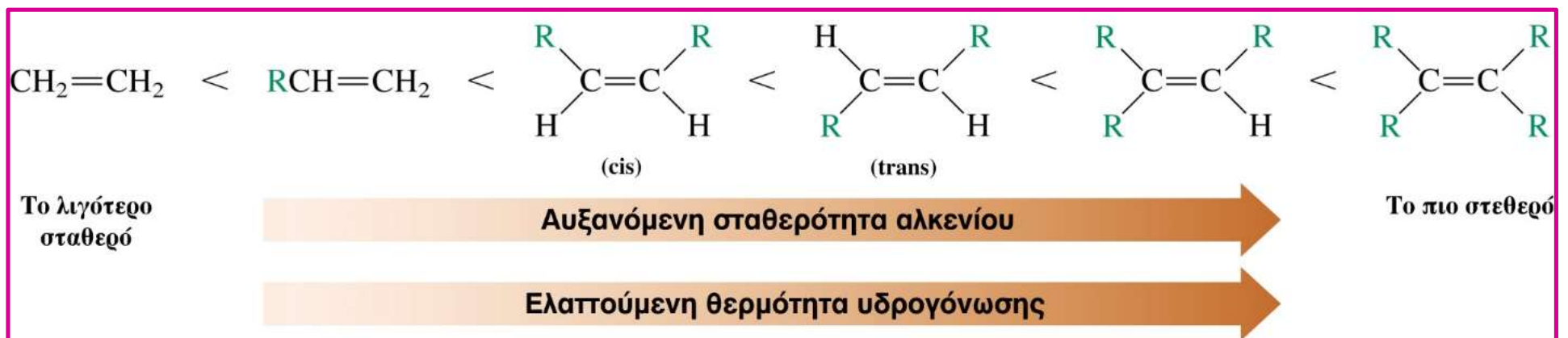
➤ Τα *trans* ισομερή είναι σταθερότερα από τα *cis*

Θερμότητα καύσης  
στερεοϊσομερών 2-βουτενίων

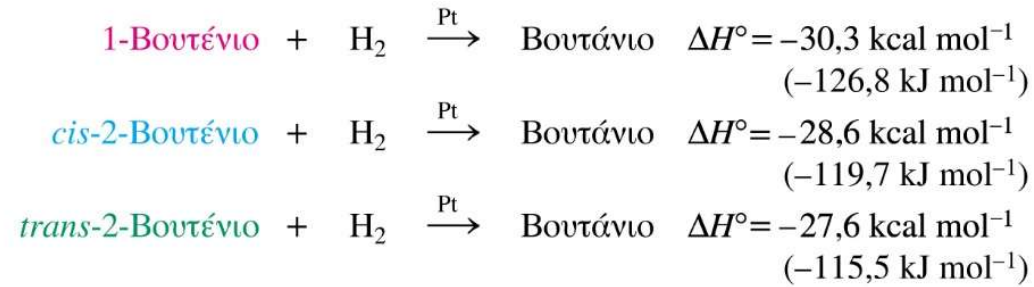


## Σταθερότητα στα αλκένια

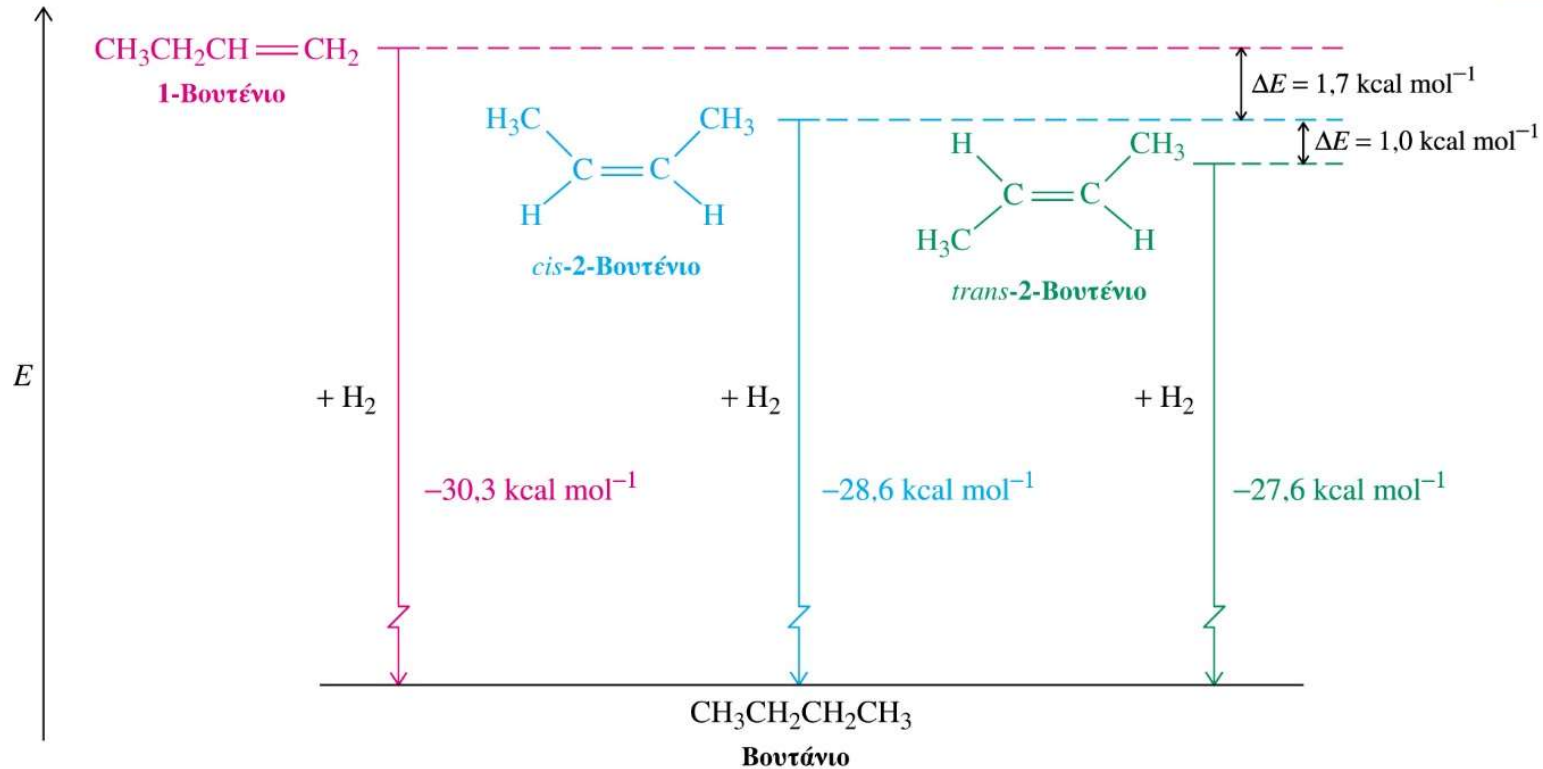
- Τα πολυυποκατεστημένα αλκένια είναι πιο σταθερά από τα λιγότερο υποκατεστημένα.
- Τα *trans* ισομερή είναι σταθερότερα από τα *cis*.



## Σταθερότητα στα αλκένια



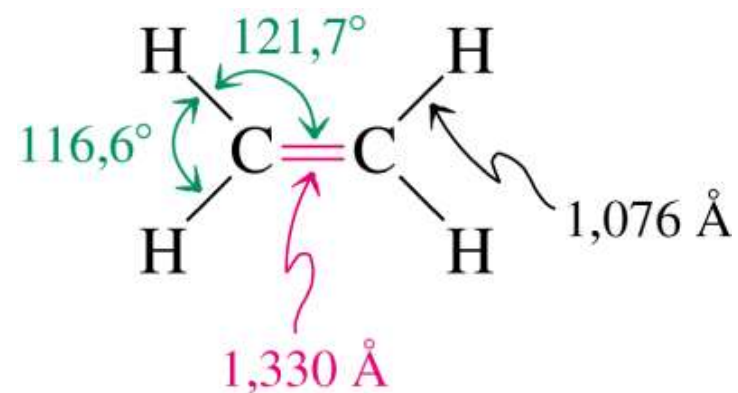
Αύξηση θερμοστάτας υδρογόνωσης



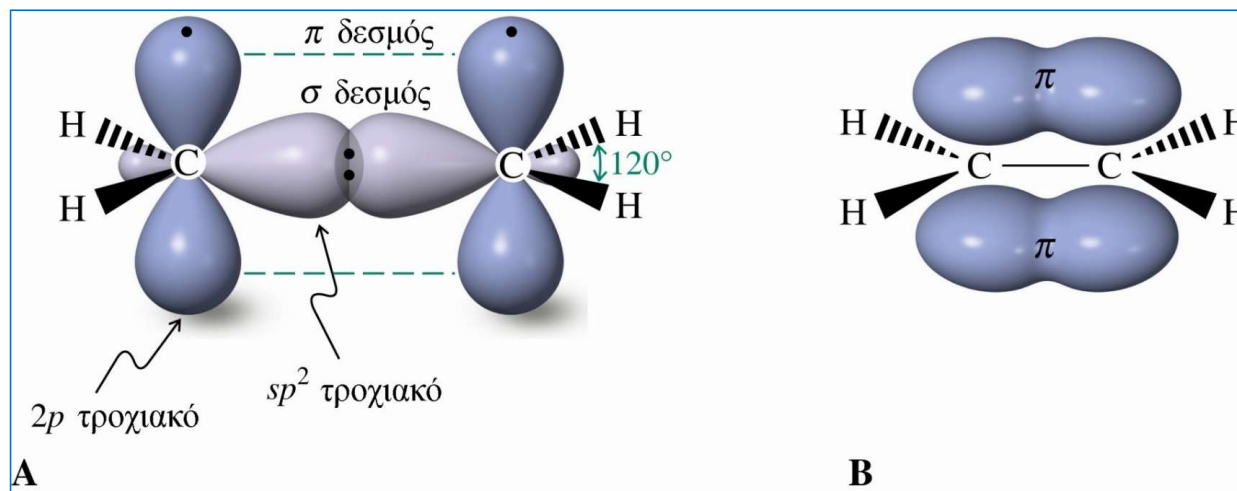


## Δομή και δεσμικότητα στο αιθένιο: Ο π δεσμός

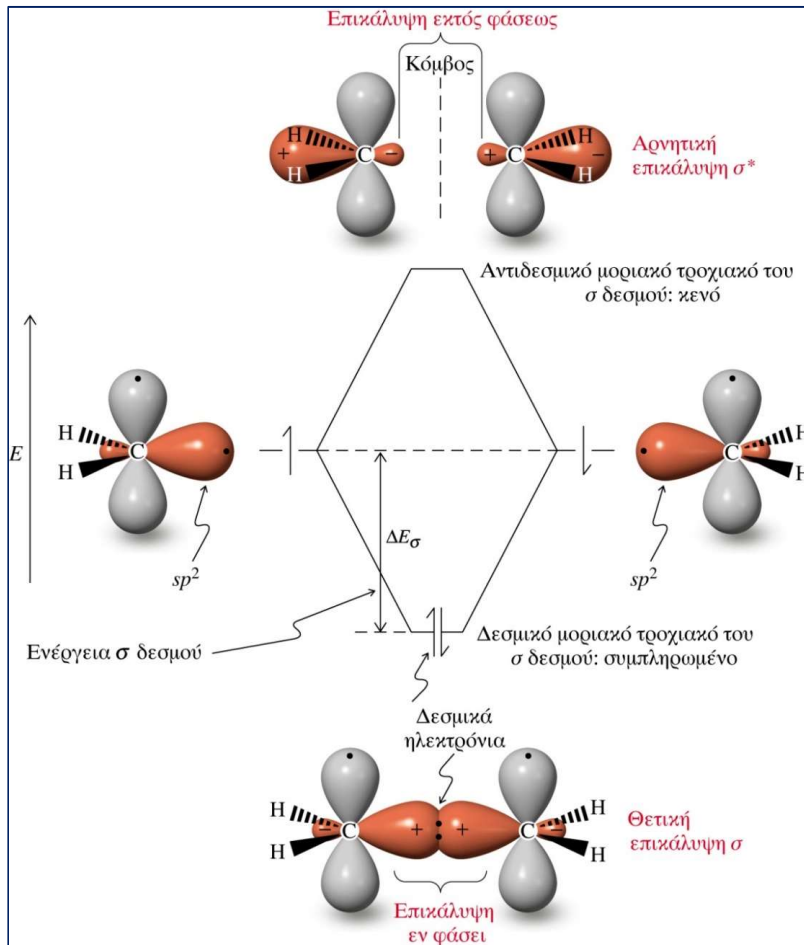
Ο διπλός δεσμός αποτελείται από σίγμα και π δεσμούς



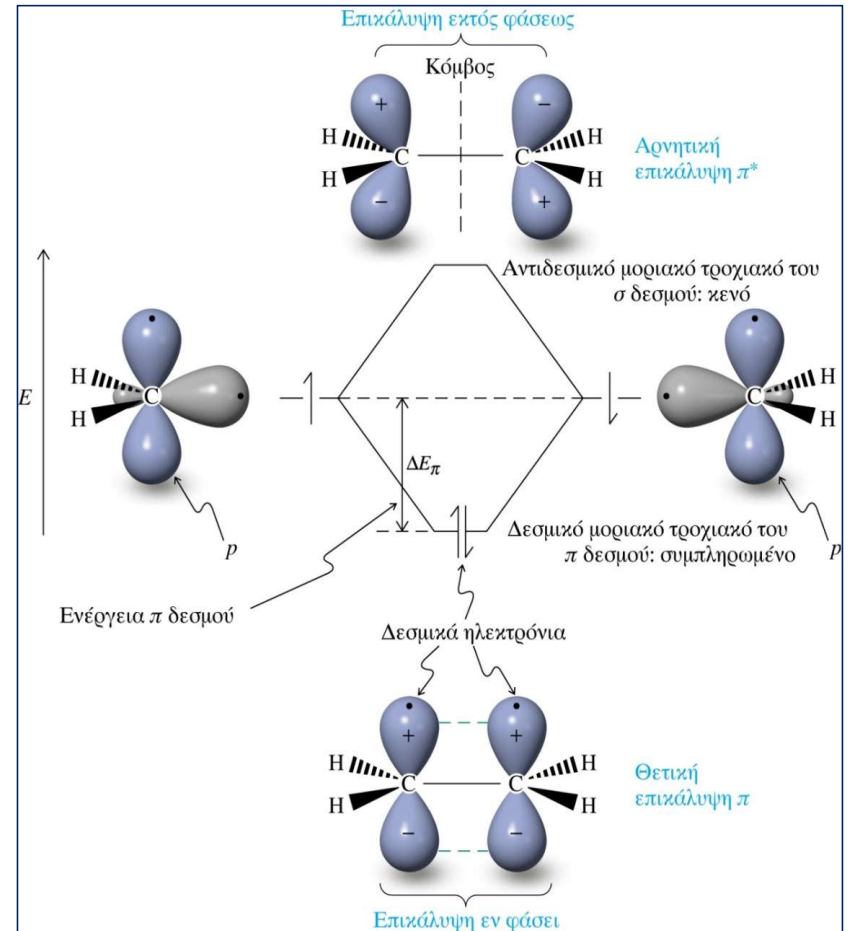
Μοριακή δομή του αιθενίου



## Ο π δεσμός στο αιθέριο είναι σχετικά ασθενής



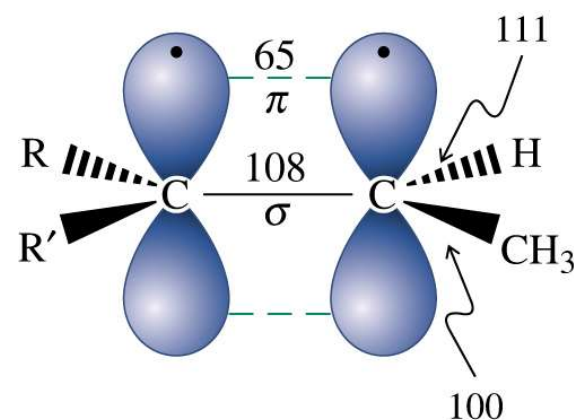
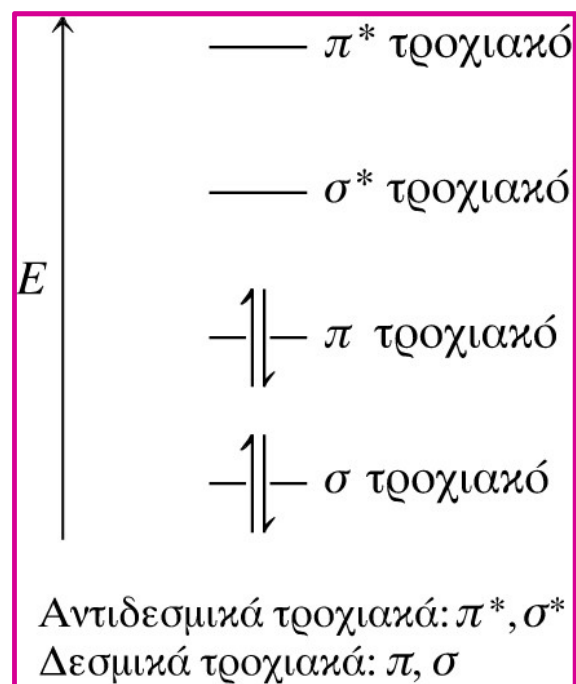
Επικάλυψη δύο  $sp^2$  υβριδικών τροχιακών.  
Σχηματισμός συμπληρωμένου  $\sigma$  δεσμικού μοριακού τροχιακού.



Επικάλυψη δύο  $p$  τροχιακών.  
Σχηματισμός συμπληρωμένου  $\pi$  δεσμικού μοριακού τροχιακού

## Ο π δεσμός στο αιθένιο είναι σχετικά ασθενής

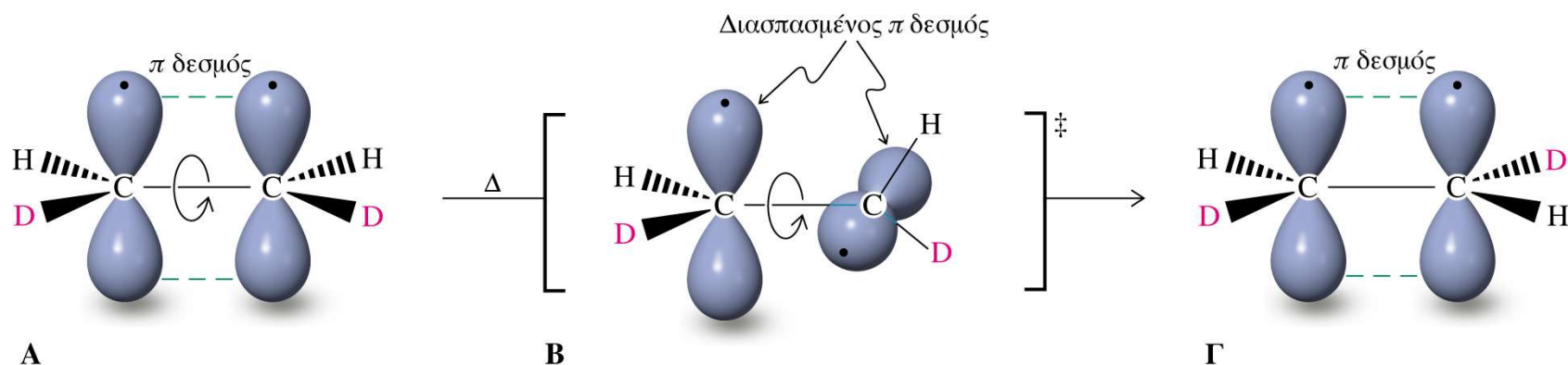
- Τα τέσσερα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν μόνο δεσμικά τροχιακά



Κατά προσέγγιση ισχύς των δεσμών στα αλκένια (σε  $\text{kcal mol}^{-1}$ ). Ο π δεσμός είναι σχετικά εξασθενημένος σε σχέση με τον σ δεσμό.

## Ο π δεσμός στο αιθένιο είναι σχετικά ασθενής

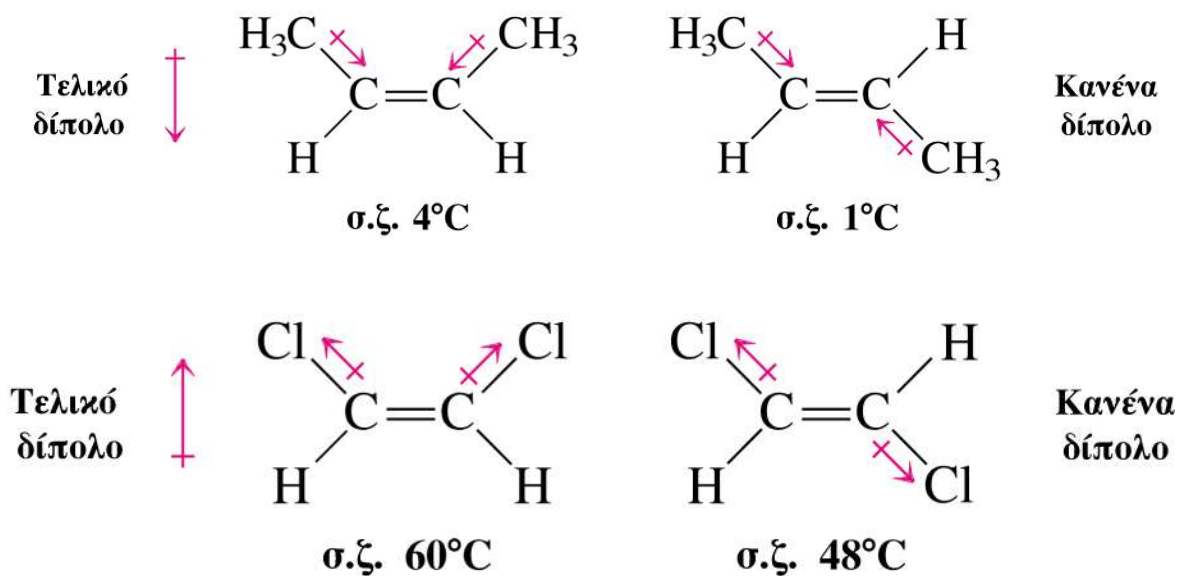
Θερμική ισομερείωση cis-αλκενίου προς trans-αλκένιο



- Απαιτείται διάσπαση του π δεσμού. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης ισούται χονδρικά με την π ενέργεια του διπλού δεσμού (ισχύς π δεσμού  $65 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).
- Με περιστροφή γύρω από τον δεσμό C-C, η πρώτη ύλη φθάνει στη μεταβατική κατάσταση (σημείο μέγιστης ενέργειας). Τα p τροχιακά βρίσκονται σε κάθετη θέση μεταξύ τους.
- Περιστροφή κατά την ίδια κατεύθυνση οδηγεί στο *trans* ισομερές.
- Η διάσπαση του π δεσμού απαιτεί θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

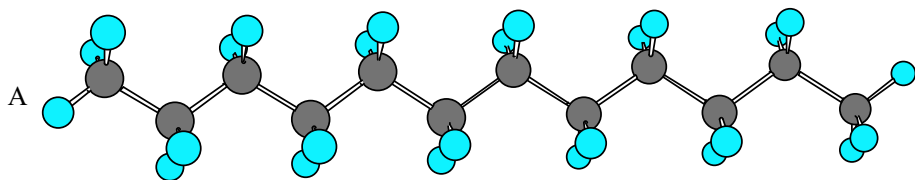
## Φυσικές ιδιότητες των αλκενίων

Πόλωση στα αλκένια: Ο  $sp^2$  C έλκει ηλεκτρόνια από τον  $sp^3$  C

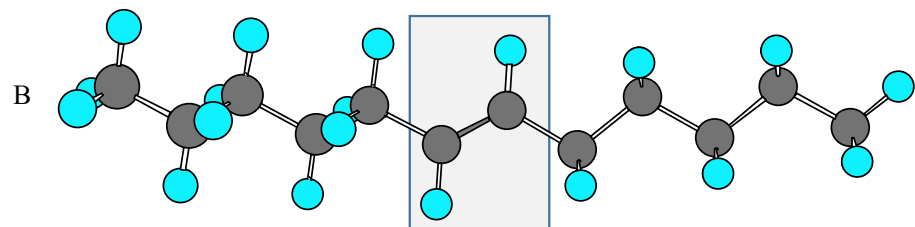


- Η αύξηση στην πόλωση προκαλεί αύξηση στο σ.ζ.
- Μεγαλύτερη διαφορά στην πόλωση επιφέρει μεγαλύτερη διαφορά στο σ.ζ.

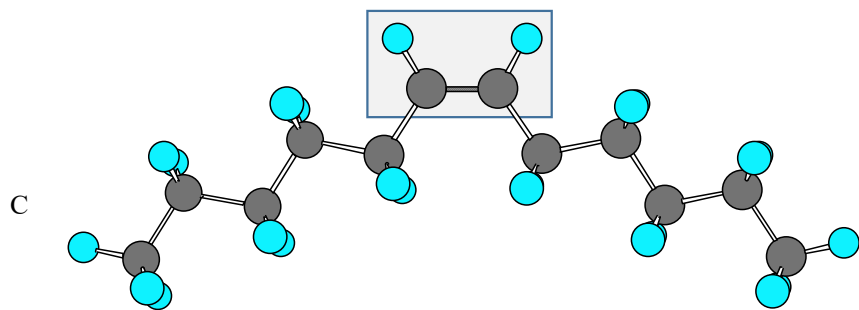
## Μορφή της ανθρακικής αλυσίδας σε κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες



*Κορεσμένα:* Διάταξη ανθρακικής αλυσίδας σχεδόν γραμμική



*Trans-ακόρεστα:* Διάταξη ανθρακικής αλυσίδας σχεδόν γραμμική

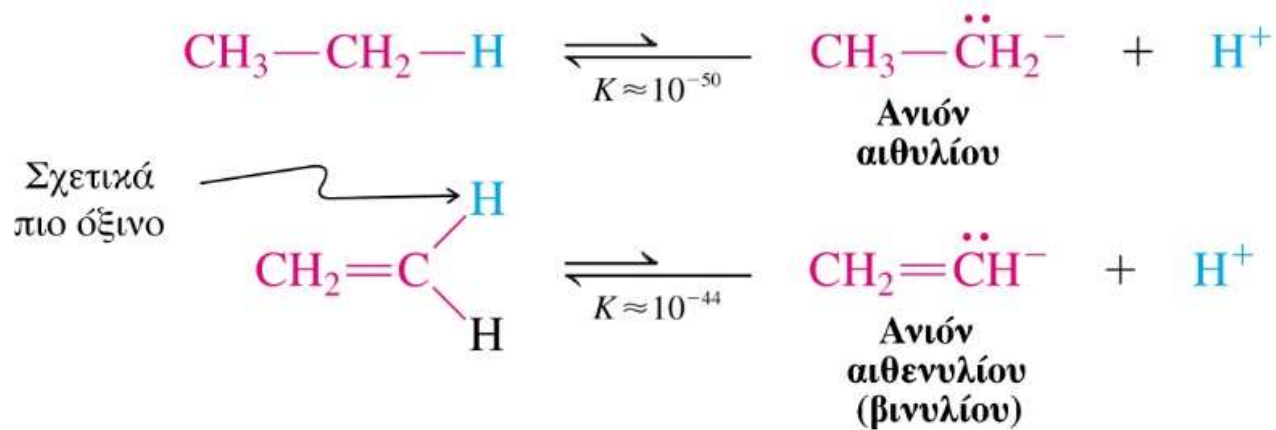


*Cis-ακόρεστα:* Διάταξη ανθρακικής αλυσίδας γωνιακή

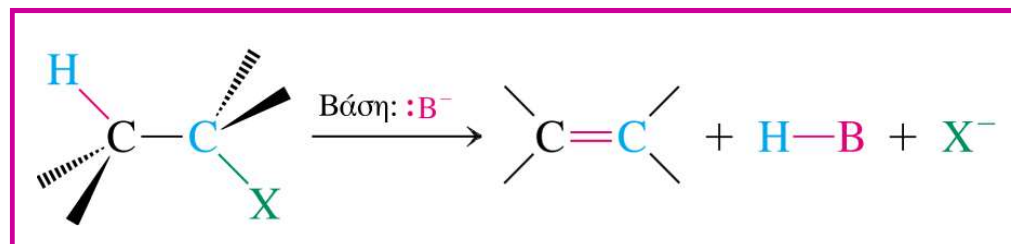
Η γραμμική διάταξη ευνοεί την εύκολη διευθέτηση των μορίων για την κρυστάλλωσή τους. Σε αντιδιαστολή, η γωνιακή διάταξη δυσκολεύει την κρυστάλλωση και έτσι τα *cis* παράγωγα παρουσιάζουν χαμηλότερο σημείο τήξης.

## Οξύτητα των αλκενικών υδρογόνων

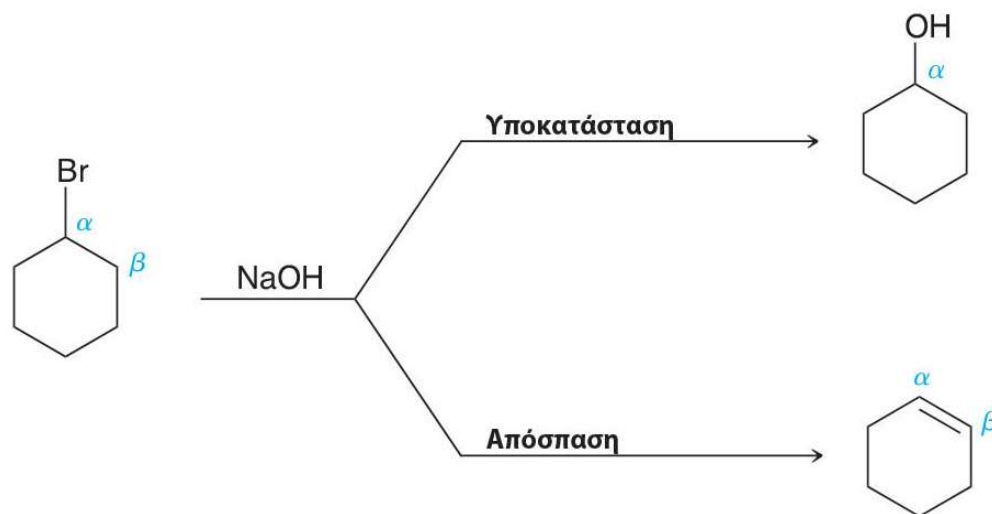
- Η ιδιότητα του  $sp^2$  C να έλκει ηλεκτρόνια έχει ως συνέπεια την αυξημένη οξύτητα του αλκενικού υδρογόνου



## Αντιδράσεις απόσπασης



Ενώσεις που περιέχουν αποχωρούσες ομάδες μπορούν να υποστούν αντιδράσεις υποκατάστασης αλλά και αντιδράσεις απόσπασης





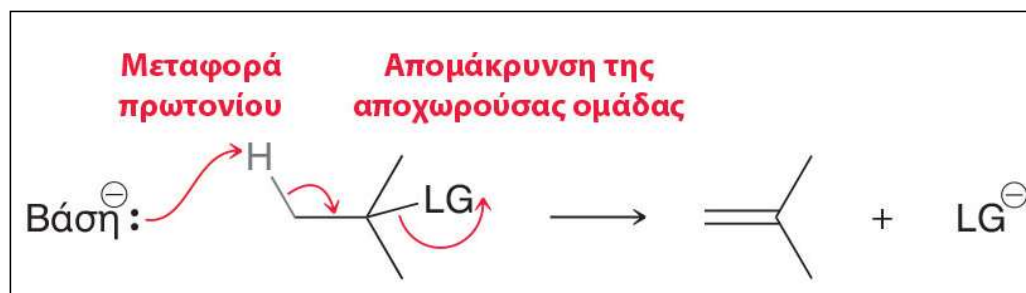
## Αντιδράσεις απόσπασης

### Πιθανοί μηχανισμοί

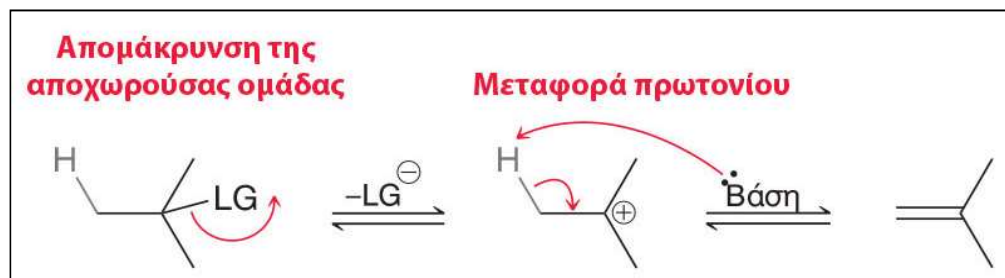
- Όλες οι αντιδράσεις απόσπασης περιλαμβάνουν :
1. Μεταφορά πρωτονίου
  2. Απομάκρυνση της αποχωρούσας ομάδας

Η σειρά των γεγονότων μπορεί να διαφέρει

**Σύγχρονη διαδικασία:** Η βάση αποσπά το πρωτόνιο και ταυτόχρονα απομακρύνεται η αποχωρούσα ομάδα



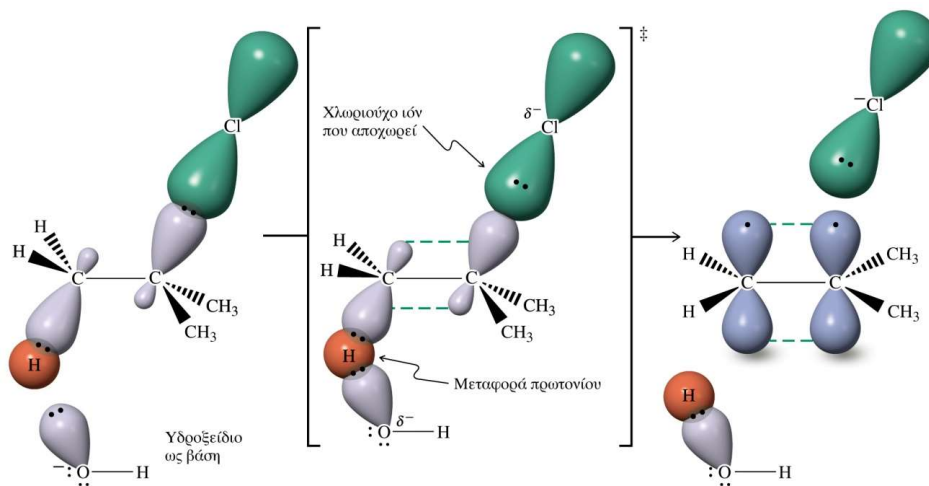
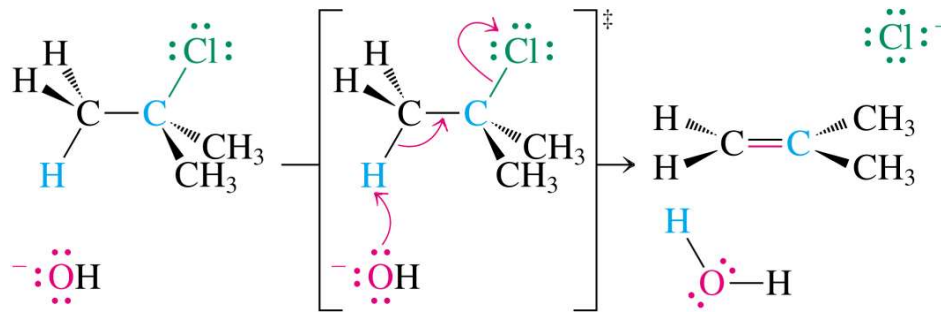
**Σταδιακή διαδικασία:** Πρώτα απομακρύνεται η αποχωρούσα ομάδα και μετά η βάση αποσπά ένα πρωτόνιο



## Διμοριακή απόσπαση: E2

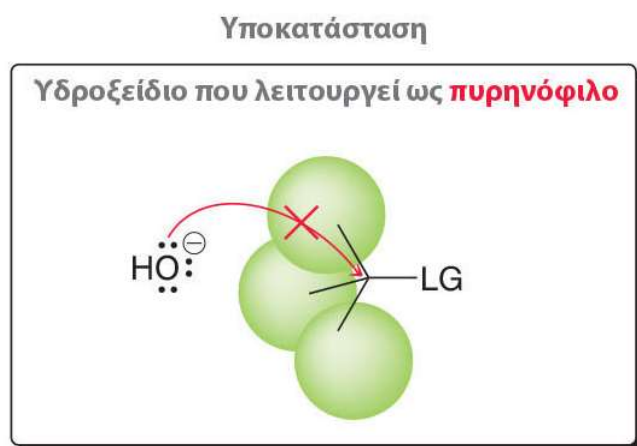
Αντίδραση 2ης τάξης

$$\text{Ταχύτητα} = k \times [\text{RX}] \times [\text{B:}]$$

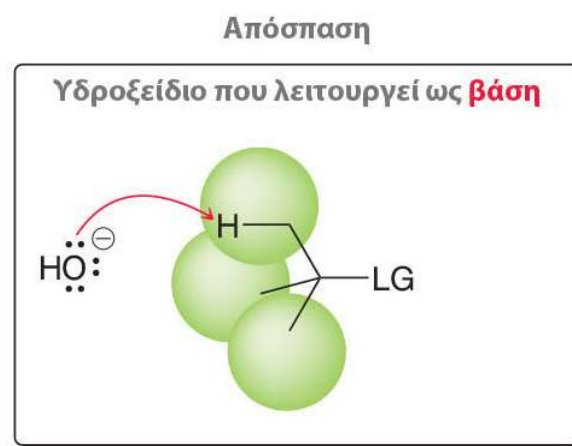


## Διμοριακή απόσπαση: E2

- **Επίδραση του υποστρώματος:** Τα τριτοταγή υποστρώματα αντιδρούν εύκολα στις αντιδράσεις E2, ταχύτερα και από τα πρωτοταγή



Ένα τριτοταγές υπόστρωμα είναι πολύ παρεμποδισμένο στερεοχημικά. Το πυρηνόφιλο δεν μπορεί να διεισδύσει και να προσβάλει.

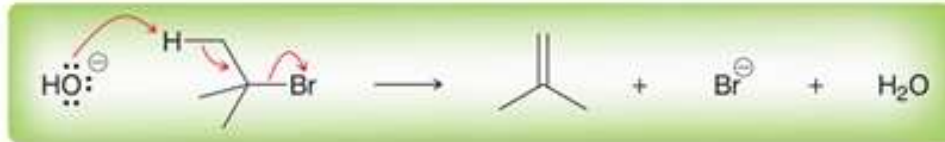


Ένα β πρωτόνιο μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί ακόμη και αν το υπόστρωμα είναι τριτοταγές.

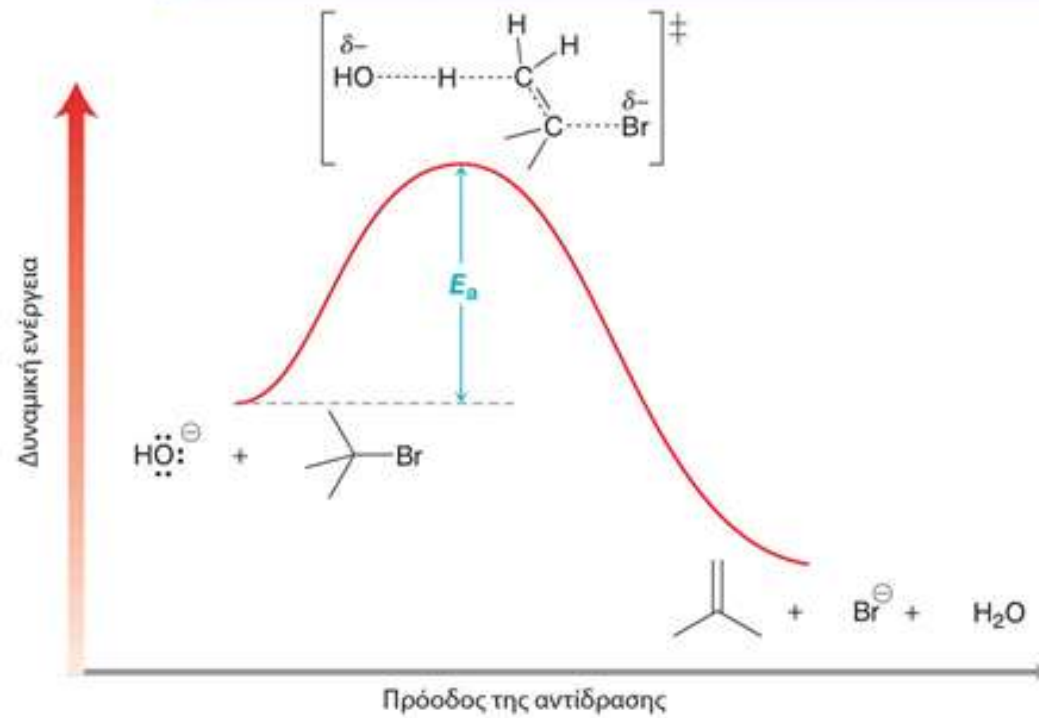
Στερεοχημικές επιδράσεις στις αντιδράσεις  $S_N2$  και E2

## Δμοριακή απόσπαση: E2

### Επίδραση του υποστρώματος



### Ενεργειακό διάγραμμα αντίδρασης E2

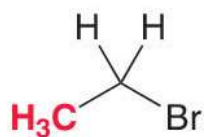


## Διμοριακή απόσπαση: E2

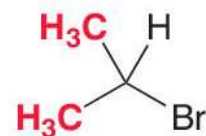
### Επίδραση του υποστρώματος

Σχετικές ταχύτητες

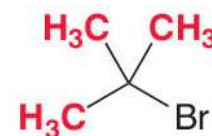
Σειρά δραστηκότητας



Πρωτοταγές  
( $1^\circ$ )



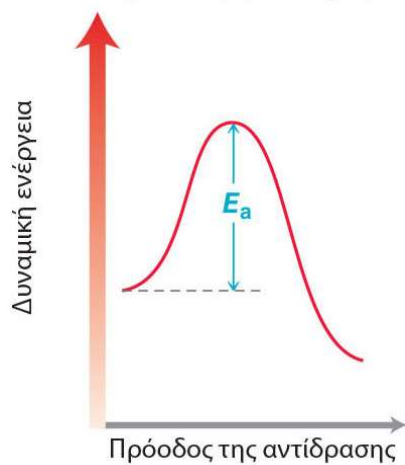
Δευτεροταγές  
( $2^\circ$ )



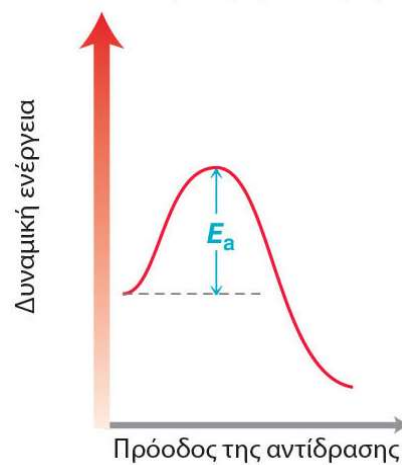
Τριτοταγές  
( $3^\circ$ )

### Ενεργειακά διαγράμματα

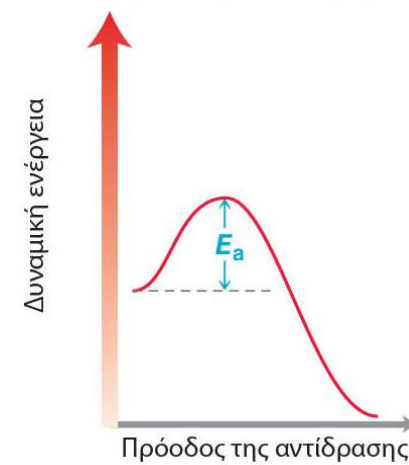
E2 με ένα  
πρωτοταγές υπόστρωμα



E2 με ένα  
δευτεροταγές υπόστρωμα



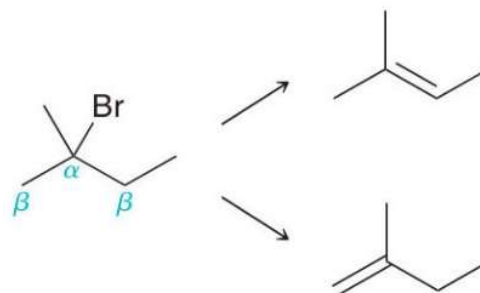
E2 με ένα  
τριτοταγές υπόστρωμα



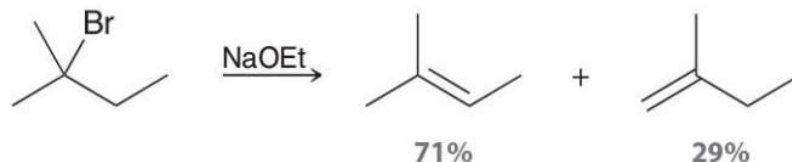
## Τοποεκλεκτικότητα αντιδράσεων E2

Μια αντίδραση απόσπασης μπορεί να παράγει περισσότερα από ένα πιθανά προϊόντα

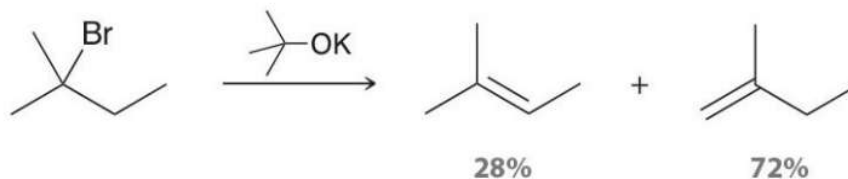
**Τοποεκλεκτική** είναι η αντίδραση που, μεταξύ περισσότερων πιθανών, οδηγεί εκλεκτικά σε ένα προϊόν



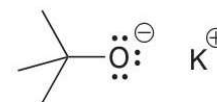
**Κανόνας του Zaitzen:** Υπερισχύει το περισσότερο υποκατεστημένο αλκένιο (σταθερότερο). Ισχύει όταν η βάση δεν είναι ογκώδης και όταν η αποχωρούσα ομάδα δεν είναι φορτισμένη θετικά.



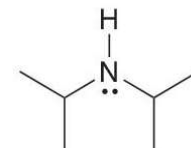
**Κανόνας του Hoffmann:** Υπερισχύει το αλκένιο με τους λιγότερους υποκαταστάτες στο διπλό δεσμό. Ισχύει στις αντιδράσεις E2 όταν η αποχωρούσα ομάδα είναι φορτισμένη θετικά π.χ.  $R_3N^+$  και όταν η χρησιμοποιούμενη βάση είναι ογκώδης (στεreoχημικά παρεμποδισμένη).



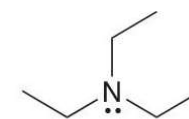
**Στεreoχημικά παρεμποδισμένες βάσεις**



tert-Βουτοξειδίο του καλίου (t-BuOK)




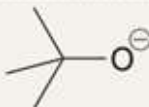

Δισοπροπυλαμίνη



Τριαιθυλαμίνη

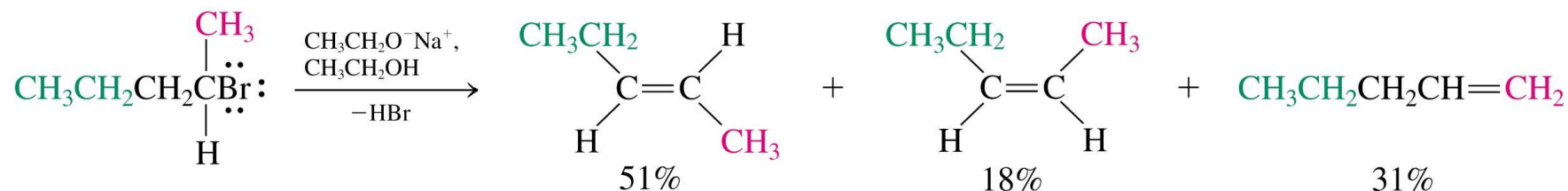
## Τοποεκλεκτικότητα αντιδράσεων E2

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ E2 ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΑΣΗΣ

|  |         |         |
|--|---------|---------|
|  |         |         |
|  | ΖΑΙΤΣΕΥ | ΗΟΦΜΑΝΝ |
| $\text{EtO}^{\ominus}$   | 71%     | 29%     |
|   | 28%     | 72%     |
|  | 8%      | 92%     |

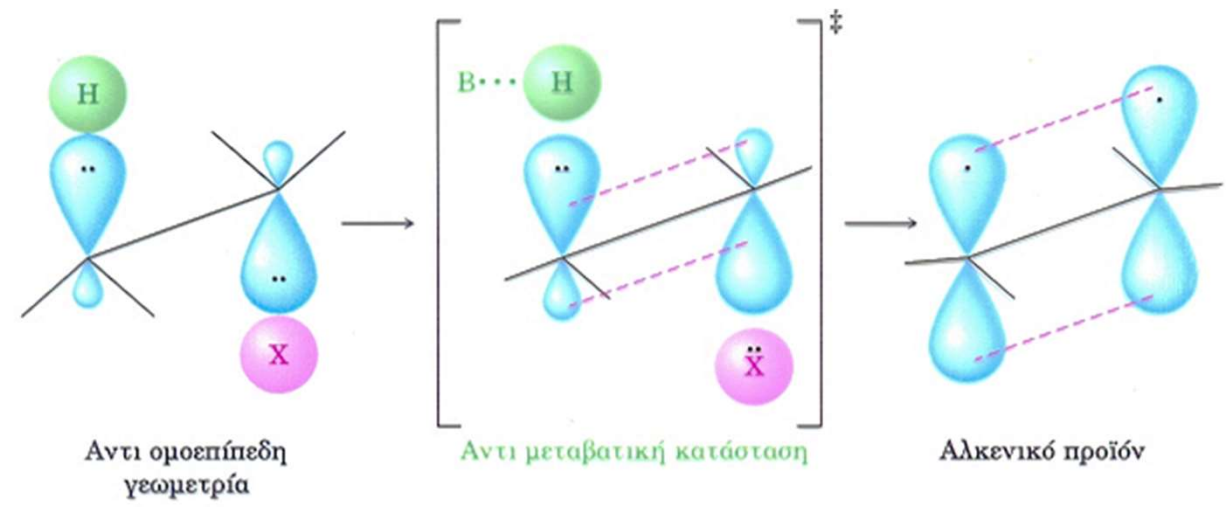
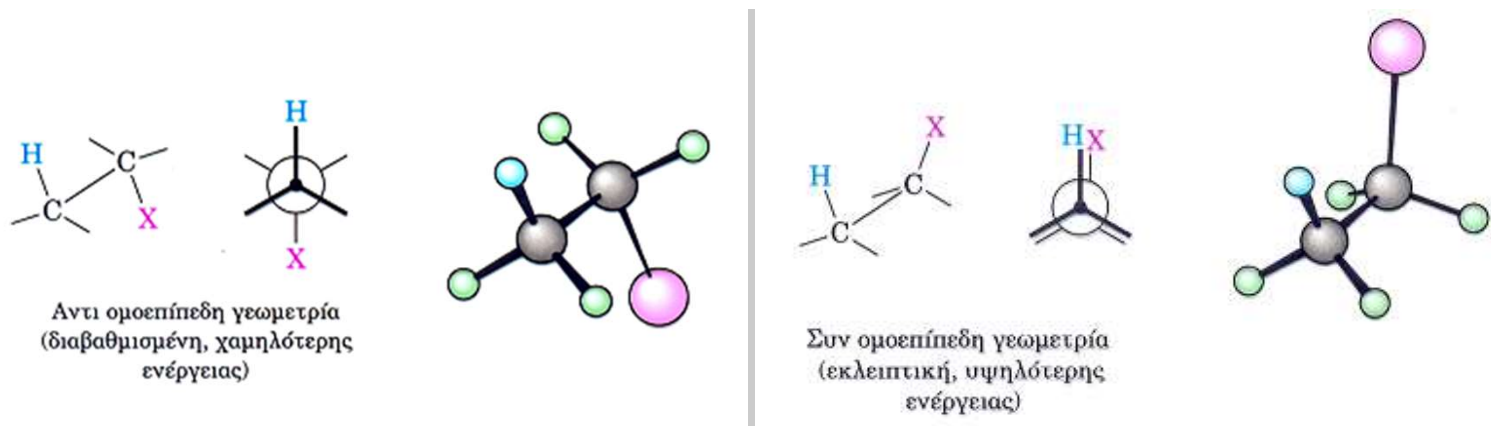
## Εκλεκτικότητα των αντιδράσεων E2

- Οι αντιδράσεις E2 οδηγούν σε μίγματα αλκενίων, σε **μερικές περιπτώσεις** με εκλεκτικότητα.
- Επικρατούν **συνήθως** τα σταθερότερα (*trans*) αλκένια.
- Η **απόλυτη trans** εκλεκτικότητα είναι σπάνια .





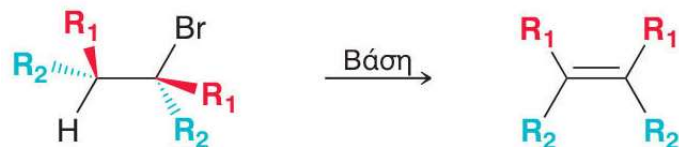
## Στεreoχημεία αντιδράσεων E2



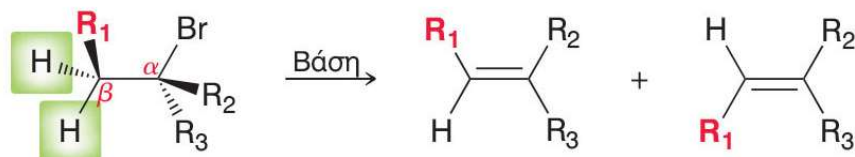
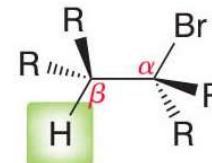
Οι αντιδράσεις E2 πραγματοποιούνται με αντι ομοεπίπεδη γεωμετρία

## Στεροχημεία αντιδράσεων E2

- Η στεροχημεία του προϊόντος μιας διαδικασίας E2 εξαρτάται από τη διαμόρφωση του υποστρώματος



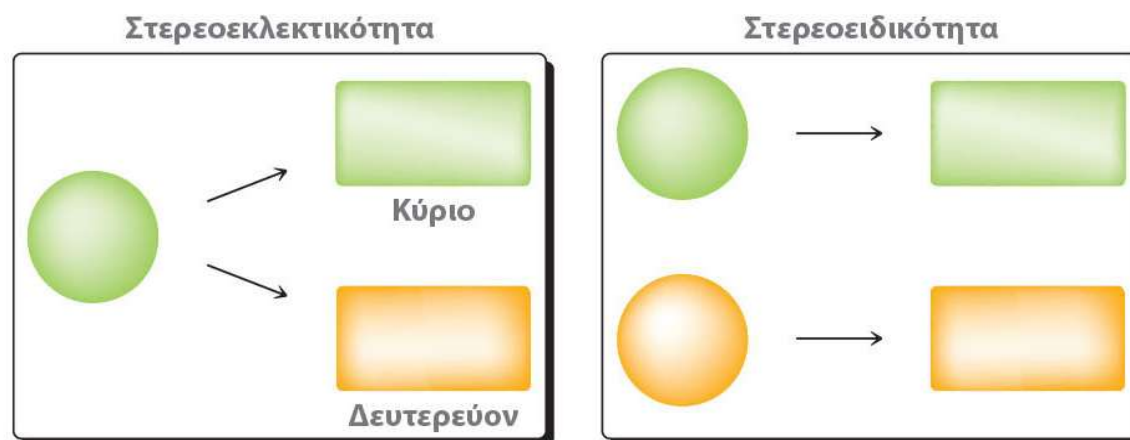
- Η αντίδραση E2 είναι **στερεοειδική**. Η στερεοειδικότητα έχει νόημα μόνο στην περίπτωση που στη β-θέση υπάρχει ένα και μοναδικό άτομο υδρογόνου
- Όταν υπάρχουν δύο β-υδρογόνα τότε μπορούν να σχηματισθούν και τα δύο στερεοϊσομερή



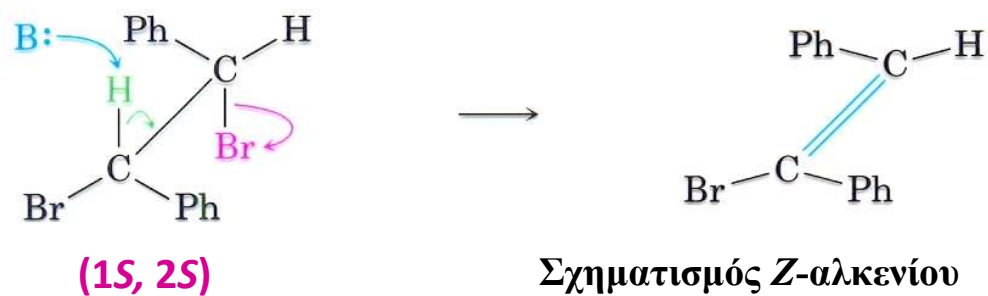
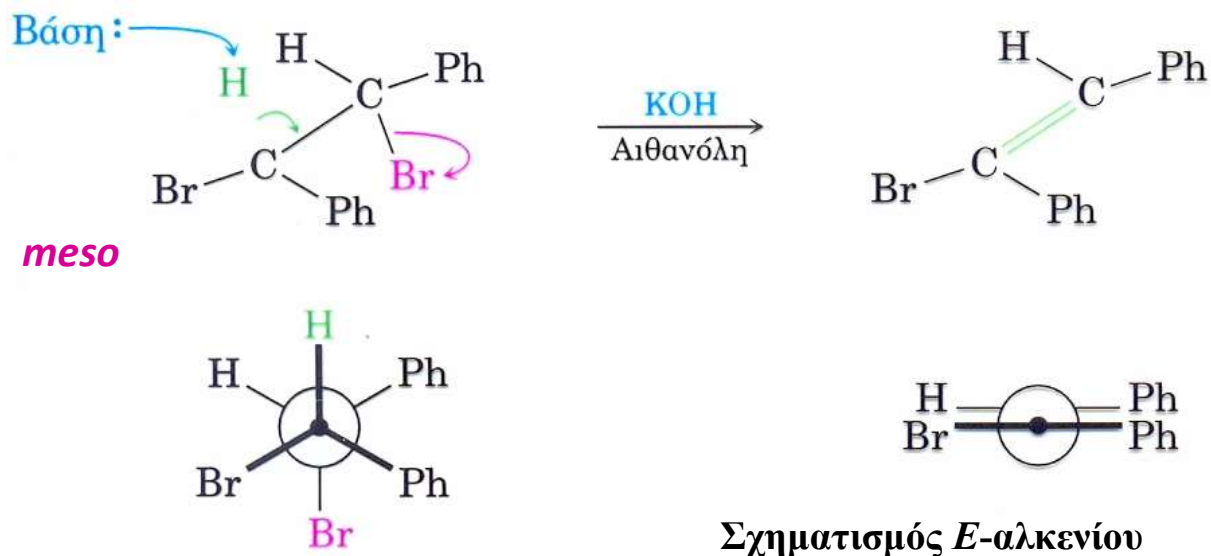
## Στερεοεκλεκτικότητα και στερεοειδικότητα

- ❖ **Στερεοεκλεκτικότητα:** Σχηματισμός εκλεκτικά ενός από περισσότερα πιθανά στερεοϊσομερή
- ❖ **Στερεοειδικότητα:** Σχηματισμός διαφορετικού στερεοϊσομερούς από διαφορετικά στερεοϊσομερή υποστρώματα

### Σχηματική απεικόνιση

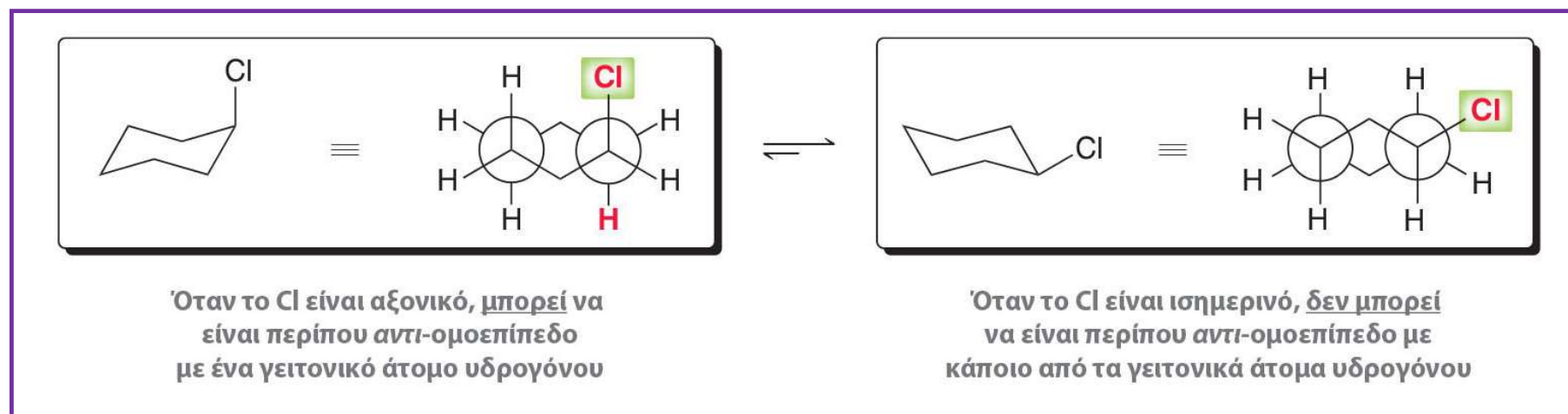


## Στεreoχημικές επιπτώσεις της αντι-ομοεπίπεδης γεωμετρίας των αντιδράσεων E2

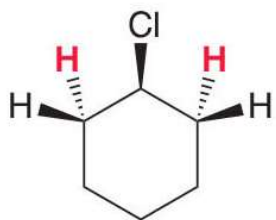


## Στερεοειδικότητα των αντιδράσεων E2 στα υποκατεστημένα κυκλοεξάνια

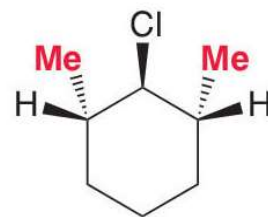
- Η απαίτηση για αντι-ομοεπίπεδη γεωμετρία έχει ως αποτέλεσμα ότι μια αντίδραση E2 μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο από τη διαμόρφωση ανακλίντρου στην οποία η αποχωρούσα ομάδα κατέχει αξονική θέση



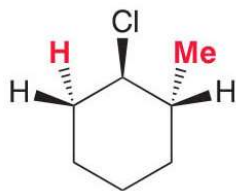
## Στερεοειδικότητα των αντιδράσεων E2 στα υποκατεστημένα κυκλοεξάνια



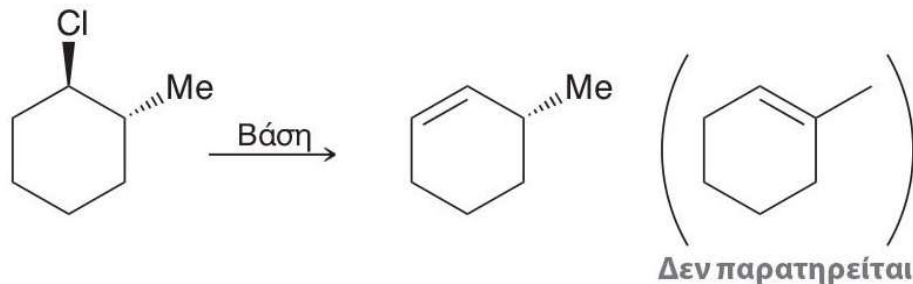
Μόνο τα δύο άτομα υδρογόνου που φαίνονται με κόκκινο μπορούν να συμμετέχουν σε μια αντίδραση E2



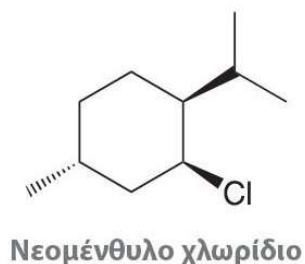
Αυτή η ένωση δεν θα υποστεί αντίδραση E2



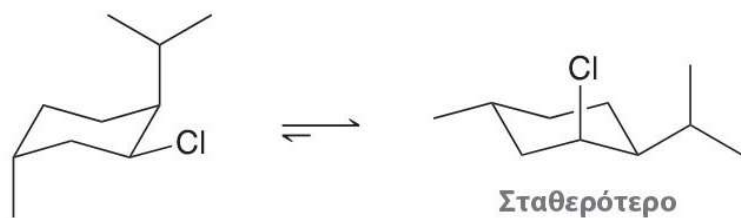
Μόνο ένα πρωτόνιο μπορεί να είναι αντι-ομοεπίπεδο με την αποχωρούσα ομάδα. Λαμβάνεται μόνο ένα προϊόν.



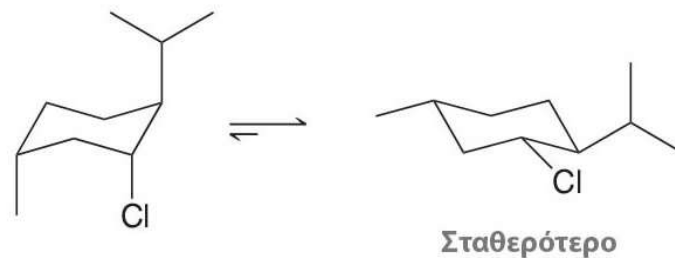
## Στερεοειδικότητα των αντιδράσεων E2 στα υποκατεστημένα κυκλοεξάνια



Το νεομενθυλο-χλωρίδιο είναι 200 φορές πιο δραστικό από το μενθυλο-χλωρίδιο



Στη σταθερότερη διαμόρφωση το χλώριο καταλαμβάνει αξονική θέση κατάλληλη για E2 απόσπαση.

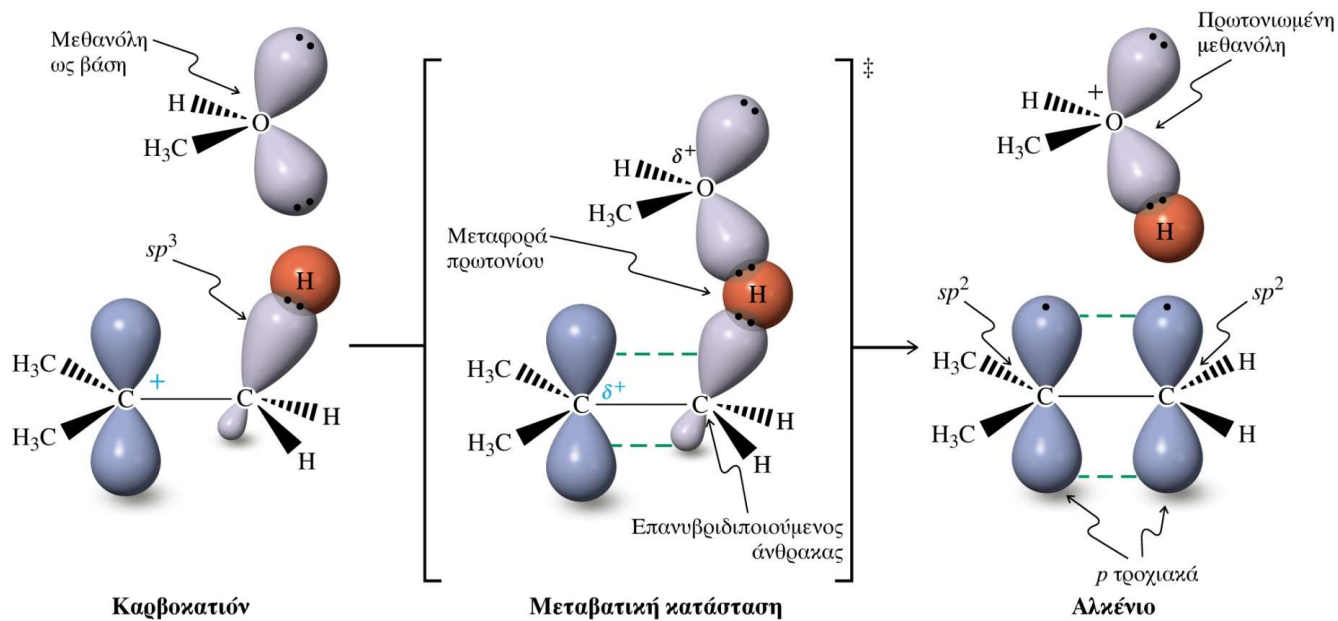
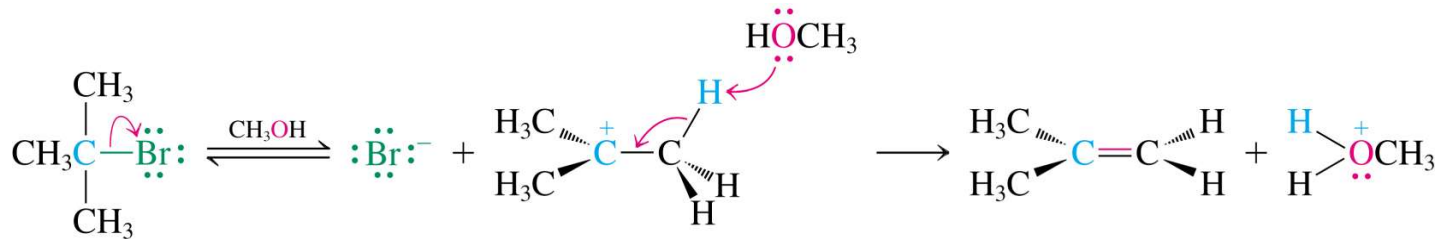


Στη σταθερότερη διαμόρφωση το χλώριο καταλαμβάνει ισημερινή θέση. Η E2 απόσπαση μπορεί να συμβεί μόνο από τη διαμόρφωση υψηλότερης ενέργειας της οποίας η συγκέντρωση είναι μικρή. Το μενθυλο-χλωρίδιο υφίσταται την E2 με μικρότερη ταχύτητα.

## Μονομοριακή απόσπαση: E1

Αντίδραση 1ης τάξης

Ταχύτητα =  $k \times [RX]$



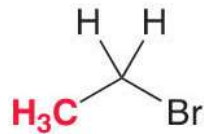


## Μονομοριακή απόσπαση: E1

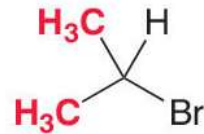
- **Επίδραση του υποστρώματος:** Τα τριτοταγή υποστρώματα αντιδρούν πιο εύκολα στις αντιδράσεις E1

Σχετικές ταχύτητες

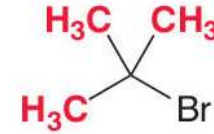
Σειρά δραστικότητας →



Πρωτοταγές  
(1°)

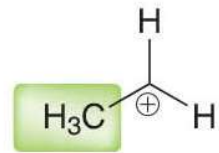


Δευτεροταγές  
(2°)

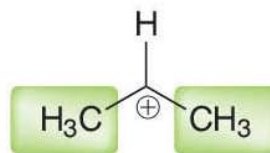


Τριτοταγές  
(3°)

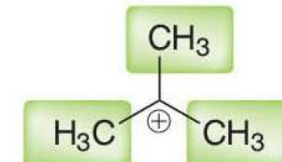
Σχετική  
σταθερότητα  
καρβοκατιόντων



Πρωτοταγές (1°)



Δευτεροταγές (2°)



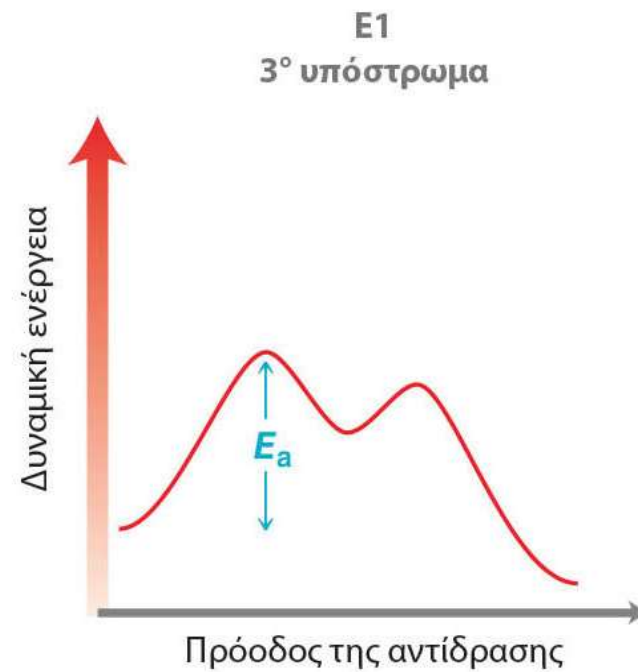
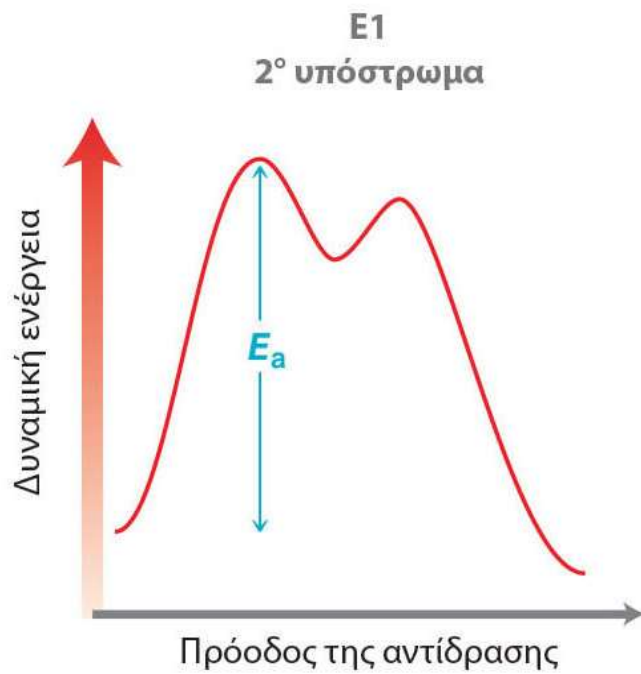
Τριτοταγές (3°)

Το λιγότερο  
σταθερό

→ Το σταθερότερο

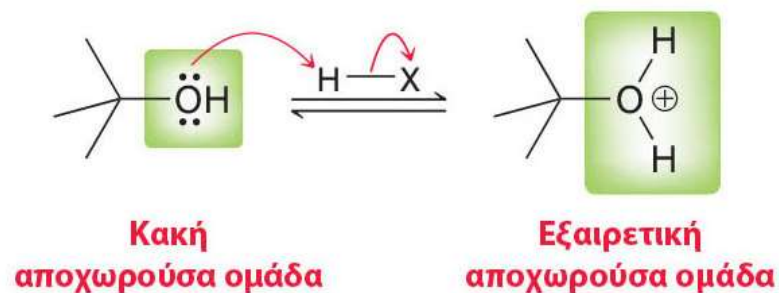
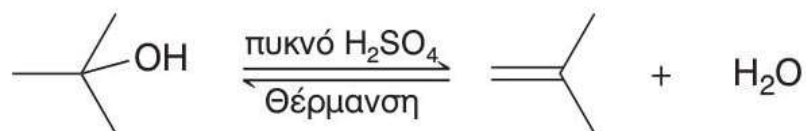
## Μονομοριακή απόσπαση: E1

- **Επίδραση του υποστρώματος:** Τα τριτοταγή υποστρώματα αντιδρούν πιο γρήγορα από τα δευτεροταγή στις αντιδράσεις E1

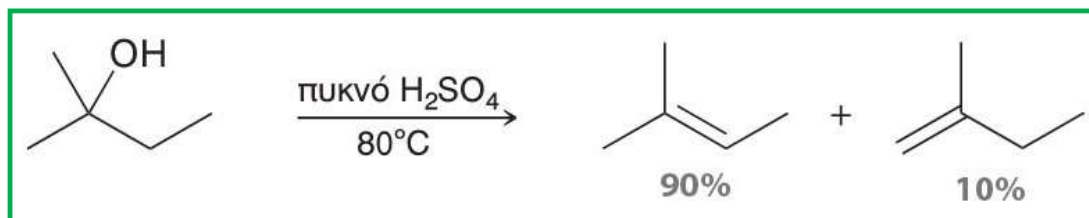


## Τοποεκλεκτικότητα αντιδράσεων E1

### Αντίδραση αφυδάτωσης

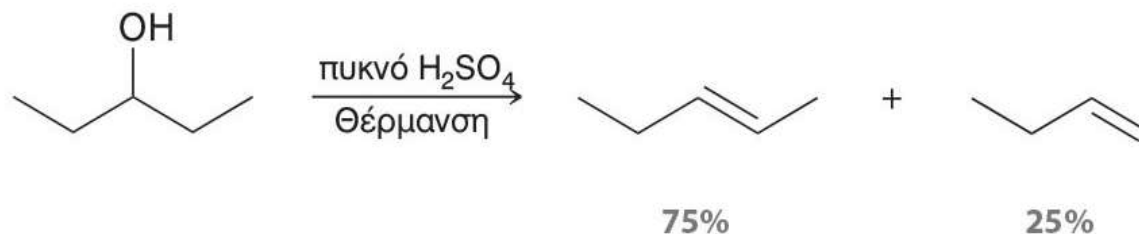


- Στις διαδικασίες E1 επικρατεί το προϊόν Zaitzen (περισσότερο υποκατεστημένο αλκένιο).
- Η τοποεκλεκτικότητα των αντιδράσεων E1 δεν επηρεάζεται από τη βάση.

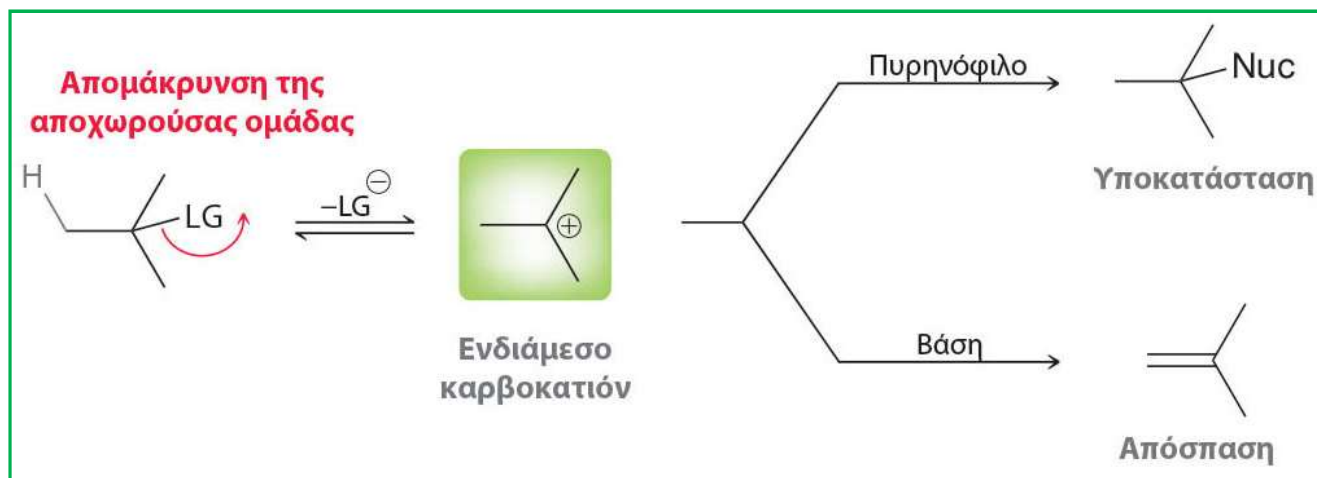


## Στερεοεκλεκτικότητα των αντιδράσεων E1

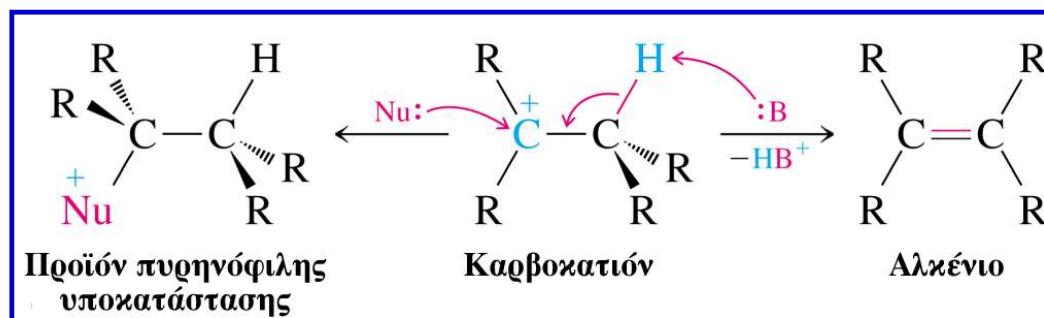
- Οι αντιδράσεις E1 δεν απαιτούν αντι-ομοεπιπεδότητα και *δεν είναι στερεοειδικές*.
- Γενικώς παρατηρείται εκλεκτικότητα για το *trans* στερεοϊσομερές.



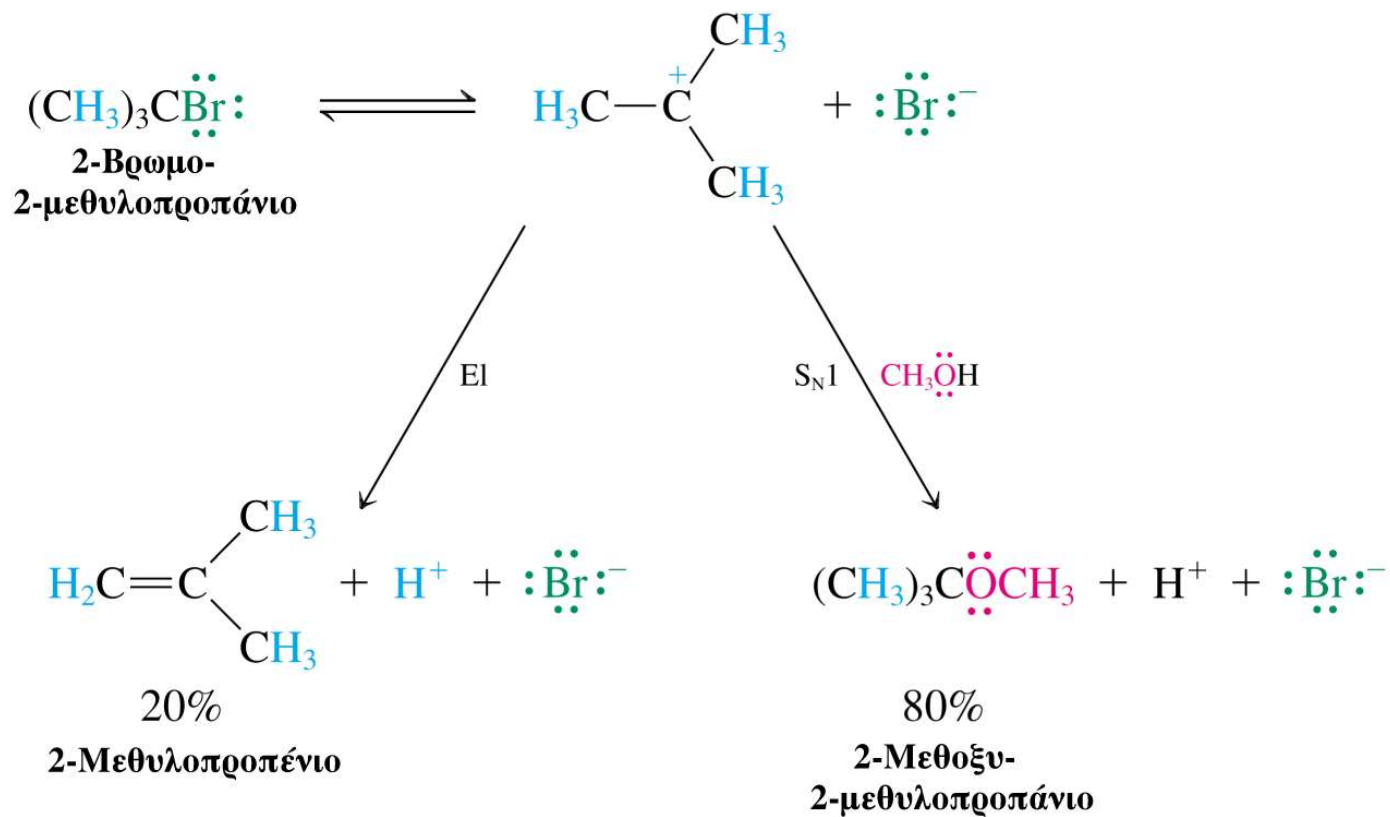
## Οι αντιδράσεις E1 ανταγωνίζονται με τις S<sub>N</sub>1



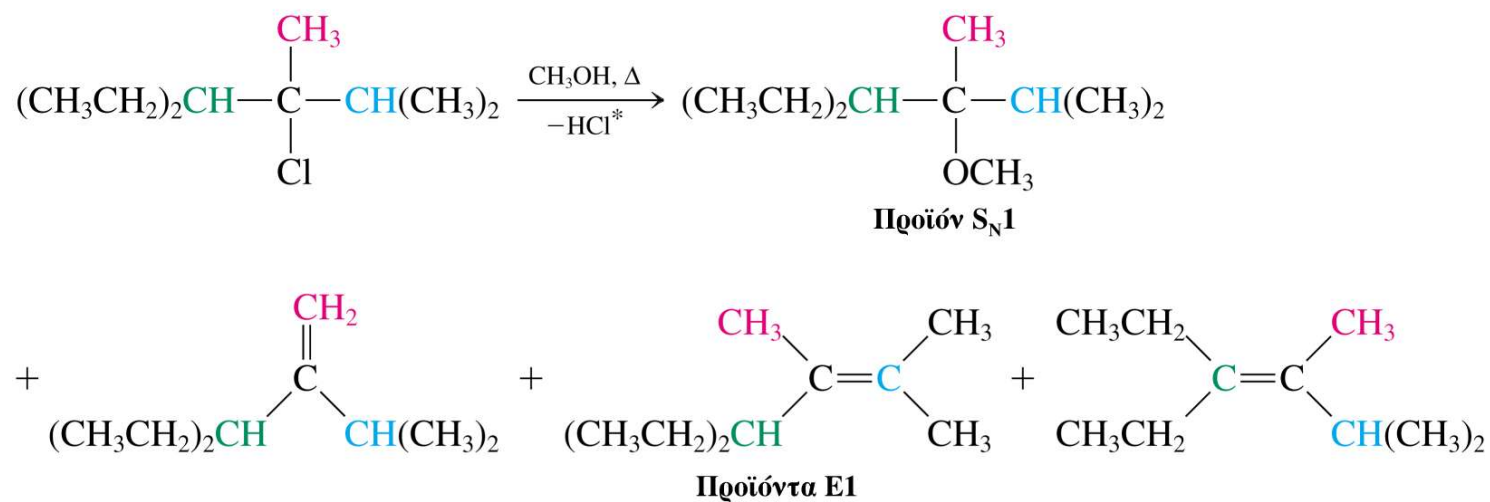
**Ανταγωνισμός μεταξύ πυρηνόφιλης και βασικής προσβολής σε ένα καρβοκατιόν**



Ανταγωνισμός μεταξύ E1 και S<sub>N</sub>1 στη μεθανόλυση του  
2-βρωμο-2-μεθυλοπροπανίου



## Η αντίδραση E1 μπορεί να δώσει μίγματα προϊόντων



## Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης E1

Τα δύο βασικά και τα δύο πιθανά πρόσθετα στάδια που μπορεί να συνοδεύουν μια διαδικασία E1

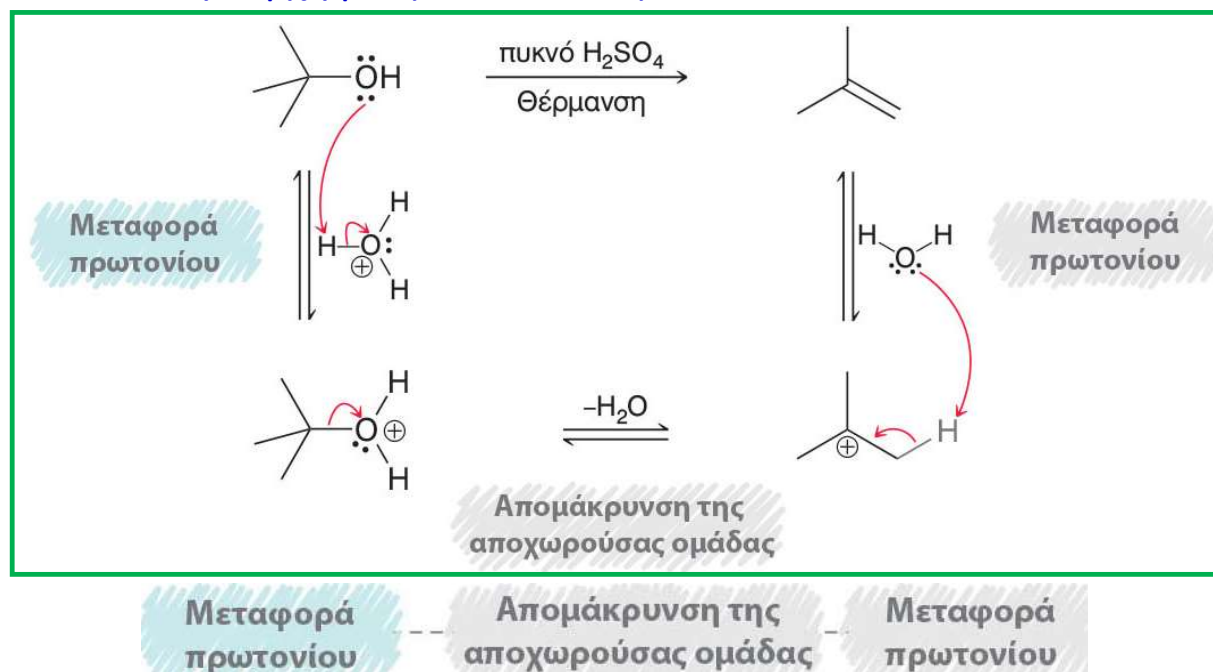
Μεταφορά πρωτονίου

Απομάκρυνση της αποχωρούσας ομάδας

Αναδιάταξη καρβοκατιόντος

Μεταφορά πρωτονίου

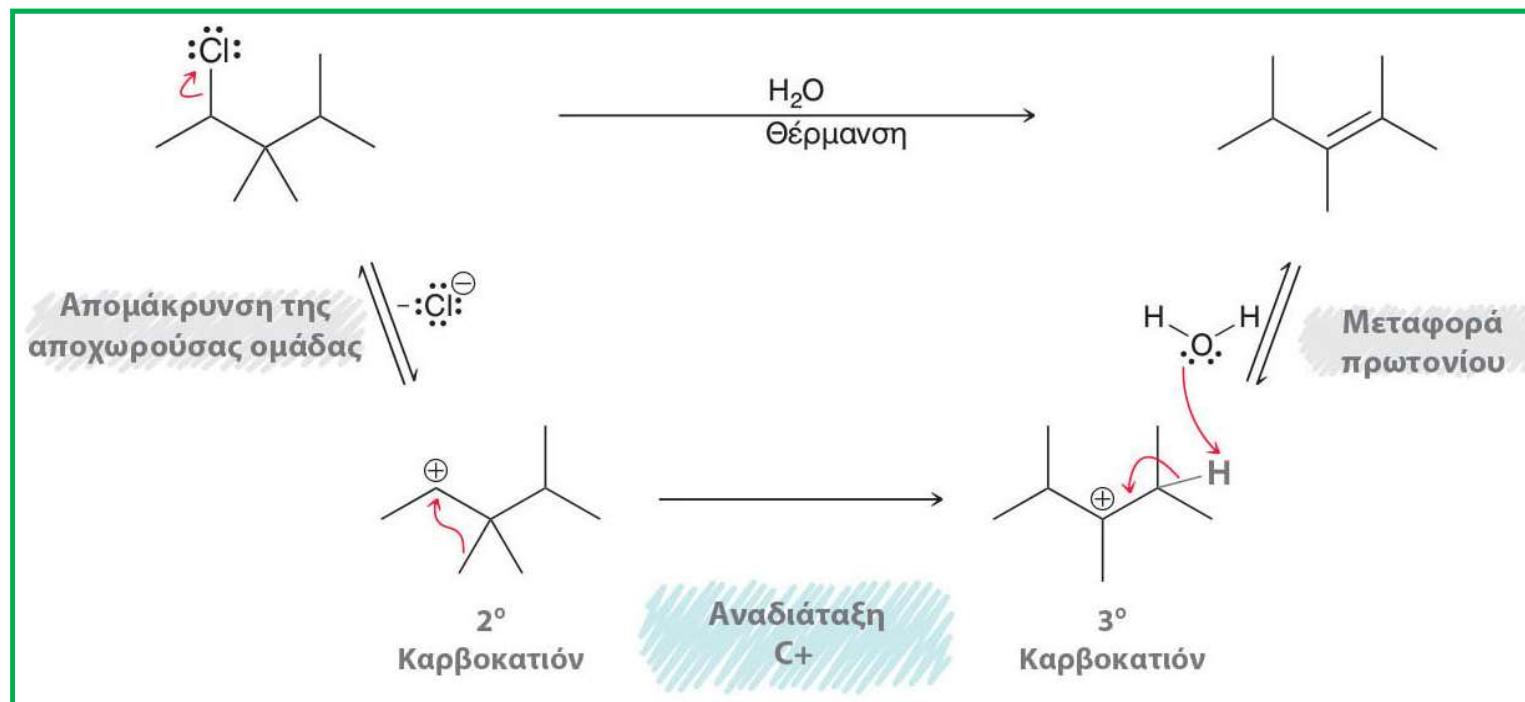
➤ Μεταφορά πρωτονίου στην αρχή μιας διαδικασίας E1





## Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης E1

- Αναδιάταξη καρβοκατιόντος σε μια διαδικασία E1



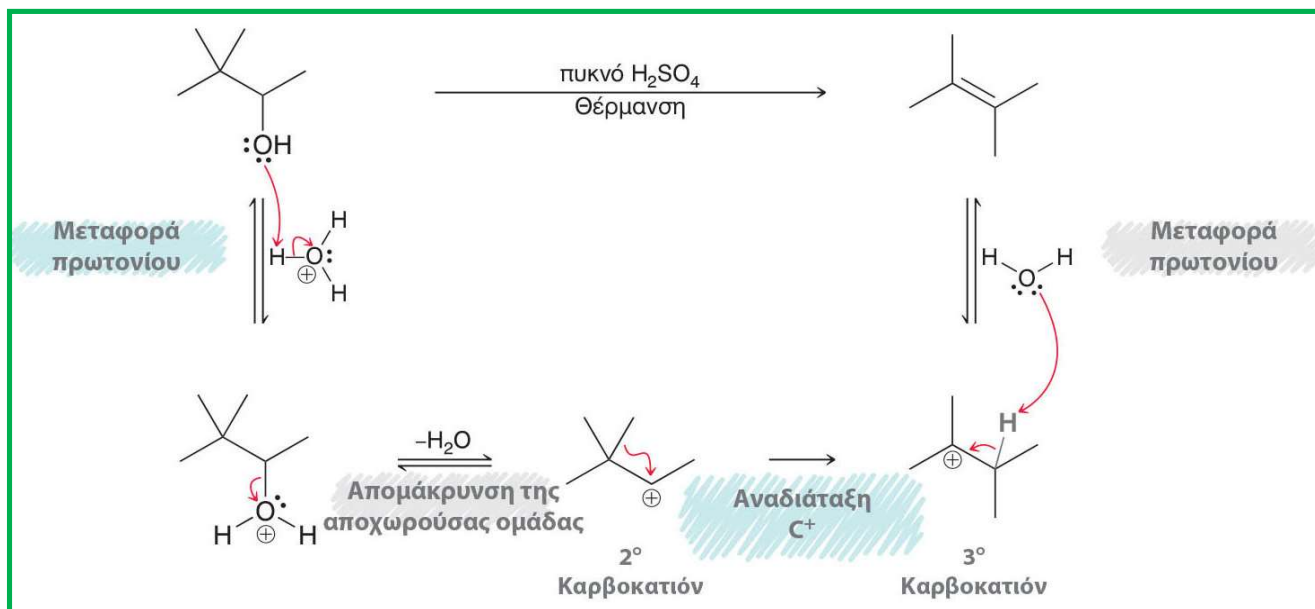
Απομάκρυνση της αποχωρούσας ομάδας

Αναδιάταξη  $\text{C}^+$

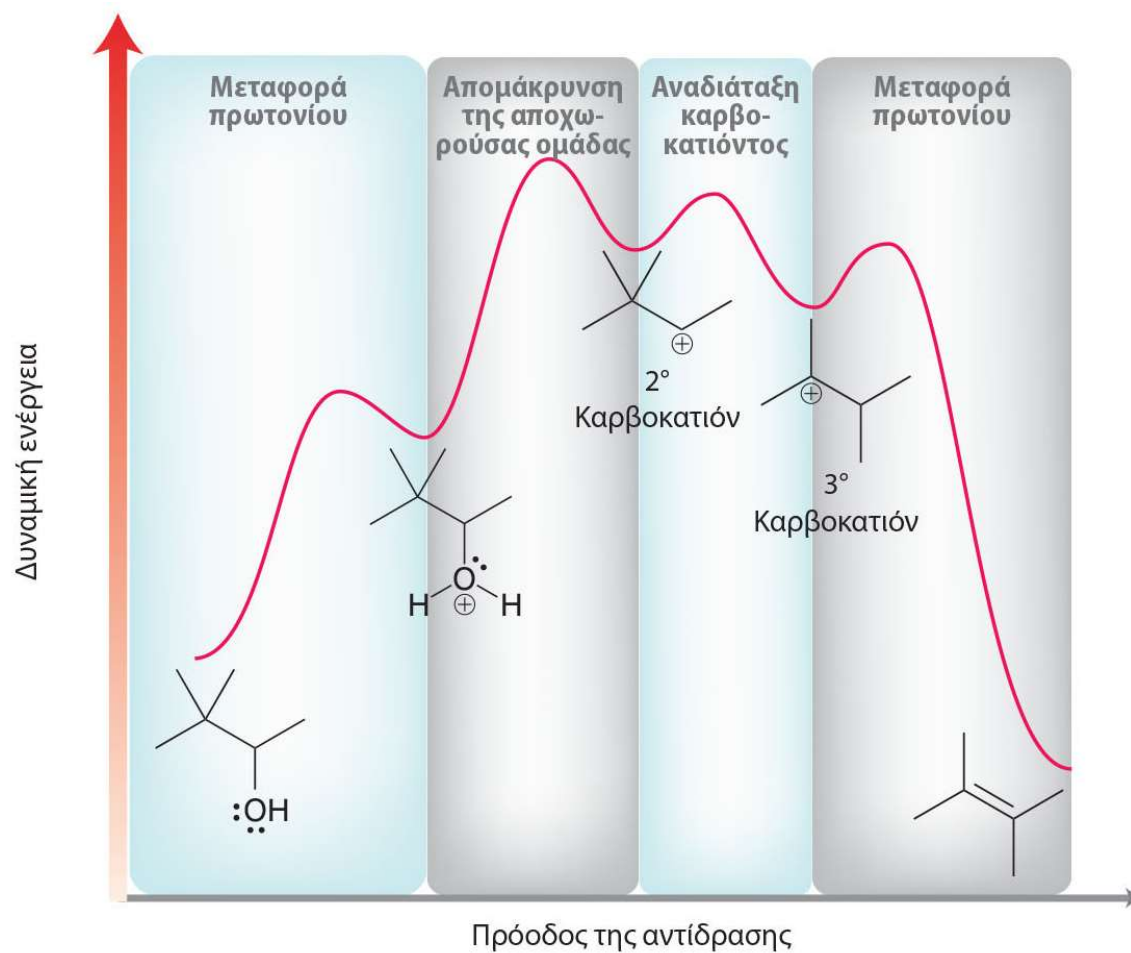
Μεταφορά πρωτονίου

# Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης E1

Δύο κύρια στάδια και δύο πιθανά πρόσθετα στάδια



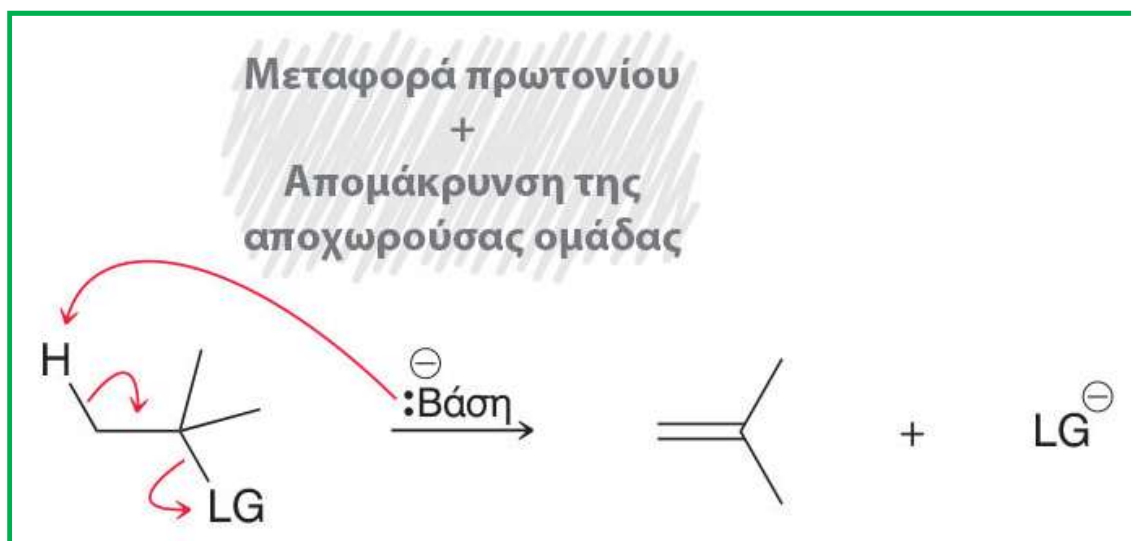
## Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης E1



Ενεργειακό διάγραμμα διαδικασίας E1 που συνοδεύεται από δύο επιπρόσθετα στάδια

## Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης E2

- Μια διαδικασία E2 αποτελείται από ένα μόνο σύγχρονο στάδιο



Πυρηνόφιλη υποκατάσταση  
Απόσπαση

Ανταγωνιστικές αντιδράσεις

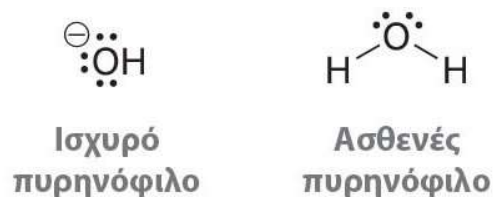
## Συσχετισμός βασικότητας και πυρηνοφιλικότητας

➤ Η πυρηνοφιλικότητα είναι κινητικό φαινόμενο

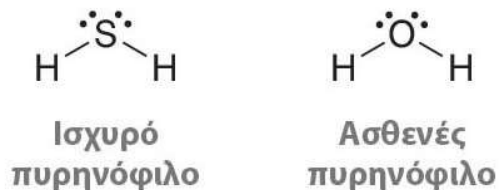
- Η πυρηνοφιλικότητα ελαττώνεται προς τα δεξιά του περιοδικού πίνακα



- Η αύξηση του αρνητικού φορτίου αυξάνει την πυρηνοφιλικότητα



- Η αύξηση της πολωσιμότητας προάγει την πυρηνόφιλη ισχύ



Τα στερεοχημικά παρεμποδισμένα πυρηνόφιλα είναι ασθενέστερα αντιδραστήρια

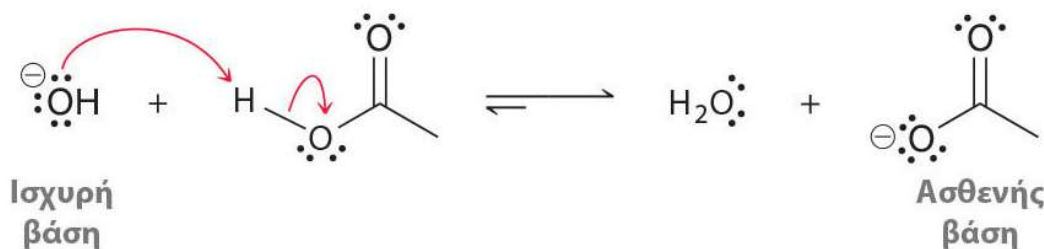
Πυρηνόφιλη υποκατάσταση  
Απόσπαση

Ανταγωνιστικές αντιδράσεις

## Συσχετισμός βασικότητας και πυρηνοφιλικότητας

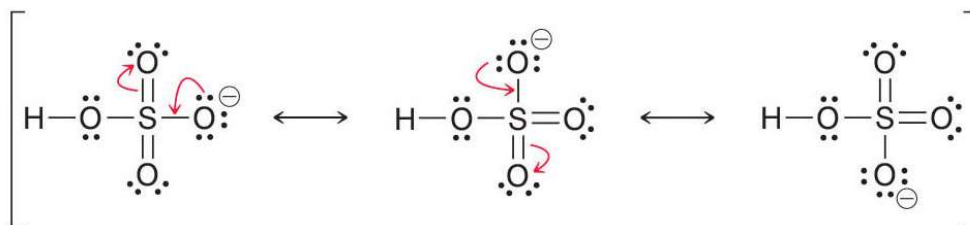
➤ Η βασικότητα είναι θερμοδυναμικό φαινόμενο και σχετίζεται με τη θέση ισορροπίας

Κατά τη μεταφορά πρωτονίου, η ισορροπία ευνοεί την ασθενή βάση



Η βασικότητα του πυρηνόφιλου αντιδραστηρίου ελαττώνεται

- όσο ελαττώνεται η  $pK_a$  του συζυγούς του οξέος
- όσο καλύτερα σταθεροποιείται το αρνητικό του φορτίο



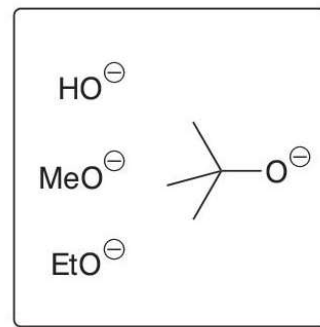
## Συσχετισμός βασικότητας και πυρηνοφιλικότητας

Πυρηνόφιλο  
(μόνο)

| Αλογονίδια            | Πυρηνόφιλα θείου      |                      |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| $\text{Cl}^{\ominus}$ | $\text{HS}^{\ominus}$ | $\text{H}_2\text{S}$ |
| $\text{Br}^{\ominus}$ | $\text{RS}^{\ominus}$ | $\text{RSH}$         |
| $\text{I}^{\ominus}$  |                       |                      |

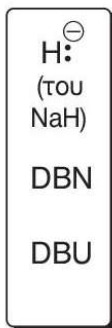
Πολύσιμα, συζυγείς  
βάσεις σχετικά  
ισχυρών οξέων

Ισχυρό  
πυρηνόφιλο / Ισχυρή  
βάση



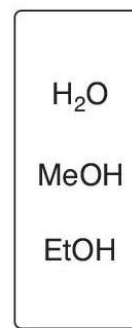
Χρησιμοποιούνται  
σε διμοριακές  
διαδικασίες  $\text{S}_{\text{N}}2$ ,  $\text{E}2$

Βάση  
(μόνο)



Μη πολύσιμα,  
συζυγείς βάσεις  
ασθενών οξέων

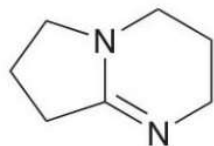
Ασθενές  
πυρηνόφιλο / Ασθενής  
βάση



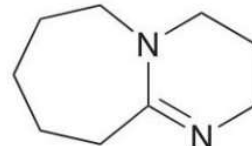
Χρησιμοποιούνται  
σε μονομοριακές  
διαδικασίες  $\text{S}_{\text{N}}1$ ,  $\text{E}1$

## Συσχετισμός βασικότητας και πυρρηνοφιλικότητας

Δύο καλές βάσεις

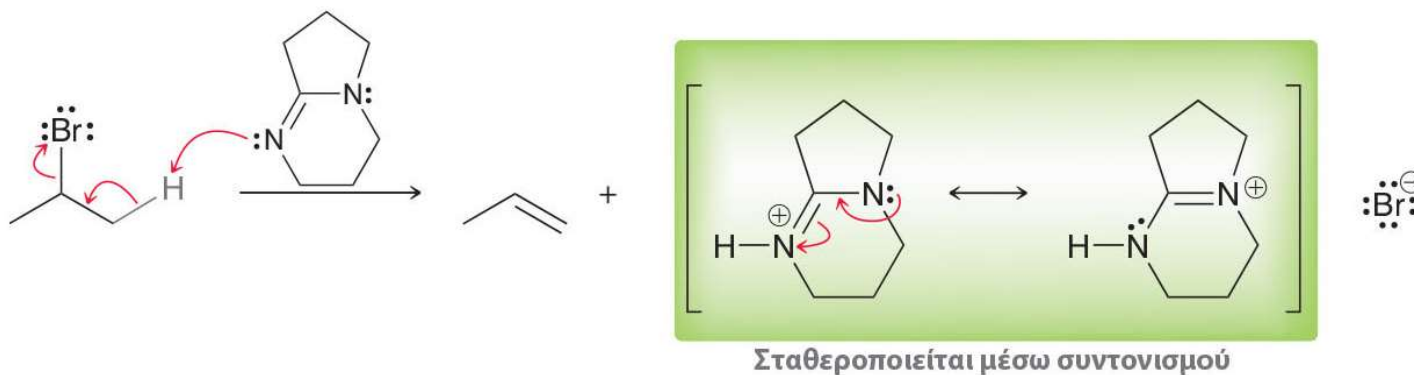


1,5-Διαζαδικυκλο[4.3.0]ενν-5-ένιο  
(DBN)



1,8-Διαζαδικυκλο[5.4.0]ενδεκ-7-ένιο  
(DBU)

Χρησιμοποιούνται αποκλειστικά ως βάσεις και όχι ως πυρρηνόφιλα.  
Το κατιόν που προκύπτει κατά την πρωτονίωσή τους σταθεροποιείται με συντονισμό.





# Σύνοψη

Πυρηνόφιλη υποκατάσταση  
Απόσπαση

} Ανταγωνιστικές αντιδράσεις

Παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία της αντίδρασης:

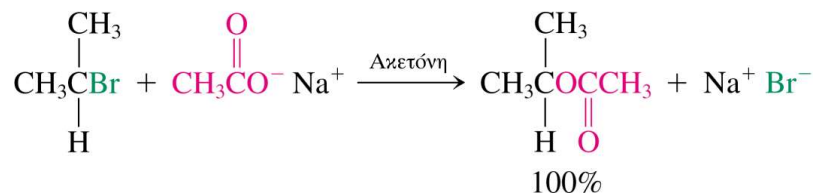
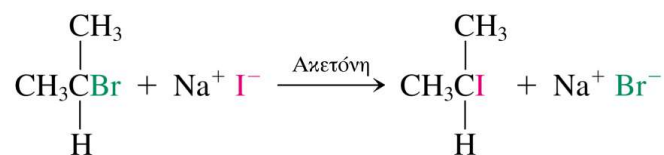
- **Βασικότητα του πυρηνόφιλου**

Ασθενώς βασικά πυρηνόφιλα

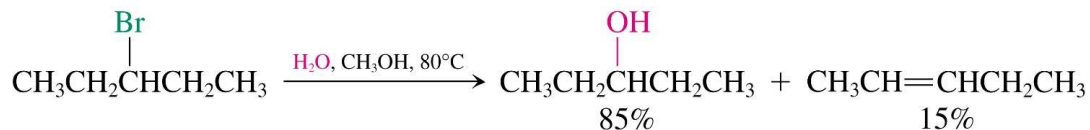
$H_2O, ROH, PR_3, X^-, RS^-, NC^-, RCOO^-$  *Ευνοούν γενικώς την υποκατάσταση*

- **Καλά πυρηνόφιλα που είναι βάσεις ασθενέστερες του  $HO^-$**   
( $I^-, Br^-, RS^-, N_3^-, RCOO^-, PR_3$ ) δίνουν προϊόντα αντίδρασης  $S_N2$  με πρωτοταγή και δευτεροταγή υποστρώματα.

Με **τριτοταγή υποστρώματα** δίνουν προϊόντα αντίδρασης  $S_N1$ .



- **Ασθενή πυρηνόφιλα όπως το νερό και οι αλκοόλες** αντιδρούν με αξιόλογες ταχύτητες μόνο με δευτεροταγή και τριτοταγή υποστρώματα που μπορούν να ακολουθήσουν την πορεία  $S_N1$ .



Η μονομοριακή απόσπαση είναι μόνο μία δευτερεύουσα παράπλευρη αντίδραση.

# Σύνοψη

Πυρηνόφιλη υποκατάσταση  
Απόσπαση

} Ανταγωνιστικές αντιδράσεις

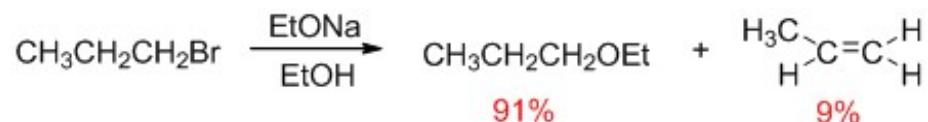
**Ισχυρώς βασικά πυρηνόφιλα:** Δίνουν περισσότερο προϊόν απόσπασης καθώς αυξάνει ο στερεοχημικός όγκος

$\text{HO}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{N}^-$ ,  $\text{R}_2\text{N}^-$  **Αυξημένη πιθανότητα για απόσπαση**

- **Στερεοχημική παρεμπόδιση γύρω από το δραστικό κέντρο του υποστρώματος:**

**Στερεοχημικά μη παρεμποδισμένα υποστρώματα**

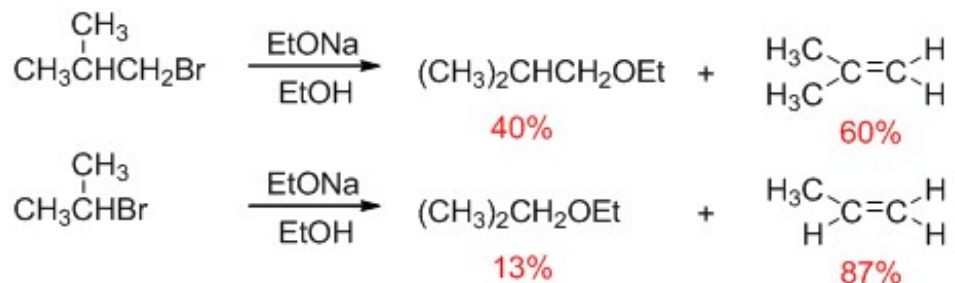
Πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια **Πιθανότερη η υποκατάσταση**



**Στερεοχημικά παρεμποδισμένα υποστρώματα**

Δευτεροταγή, τριτοταγή και

διακλαδισμένα πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια **Αυξημένη πιθανότητα για απόσπαση**



# Σύνοψη

Πυρηνόφιλη υποκατάσταση  
Απόσπαση

Ανταγωνιστικές αντιδράσεις

Παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία της αντίδρασης:

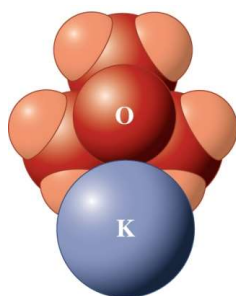
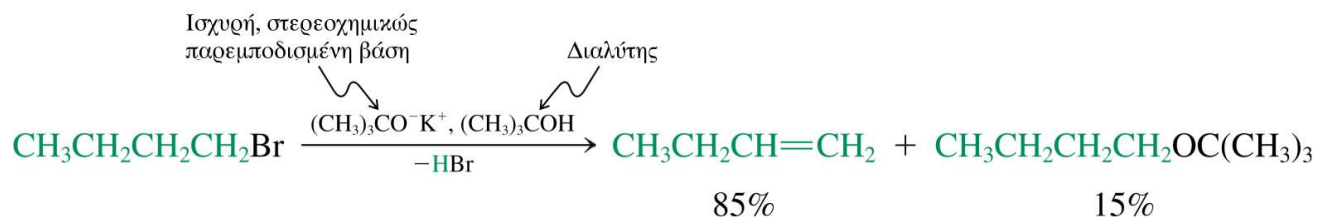
- **Στεreoχημική παρεμπόδιση στο πυρηνόφιλο (ισχυρή βάση)**

Στεreoχημικά μη παρεμποδισμένο πυρηνόφιλο

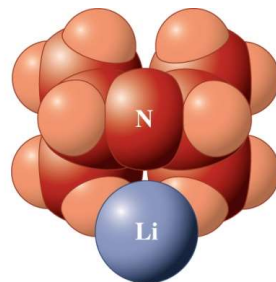
$\text{HO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ,  $\text{H}_2\text{N}^-$  *Πιθανή η υποκατάσταση*

Στεreoχημικά παρεμποδισμένο πυρηνόφιλο

$(\text{CH}_3)_3\text{C-O}^-$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}^-$  *Ευνοείται ισχυρά η απόσπαση*



tert-Βουτοξειδίο του καλίου



Λιθιο-δισοπροπυλαμίδιο (LDA)

Στεreoχημικά παρεμποδισμένες βάσεις

## Συνόψιση της δραστικότητας των αλογονοαλκανίων

| Πιθανοί μηχανισμοί αντίδρασης των αλογονοαλκανίων με πυρηνόφιλα (βάσεις) |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|
| Τύπος αλογονοαλκανίου  | Τύπος πυρηνόφιλου (βάσης)                    |  |  |  |
|  | Φτωχό πυρηνόφιλο<br>(π.χ., H <sub>2</sub> O) | Ασθενώς βασικό, καλό πυρηνόφιλο<br>(π.χ., Γ <sup>-</sup> ) | Ισχυρά βασικό, μη παρεμποδισμένο πυρηνόφιλο<br>(π.χ., CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> ) | Ισχυρά βασικό, παρεμποδισμένο πυρηνόφιλο<br>(π.χ., (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO <sup>-</sup> ) |
| Μεθυλο-  | Καμία αντίδραση                              | S <sub>N</sub> 2   | S <sub>N</sub> 2   | S <sub>N</sub> 2   |
| Πρωτοταγές   |  |  |  |  |
| Μη παρεμποδισμένο  | Καμία αντίδραση                              | S <sub>N</sub> 2   | S <sub>N</sub> 2   | E2   |
| Διακλαδισμένο  | Καμία αντίδραση                              | S <sub>N</sub> 2   | E2   | E2   |
| Δευτεροταγές   | Βραδεία S <sub>N</sub> 1, E1                 | S <sub>N</sub> 2   | E2   | E2   |
| Τριτοταγές   | S <sub>N</sub> 1, E1                         | S <sub>N</sub> 1, E1                                       | E2   | E2   |

RCH<sub>2</sub>X     $\longrightarrow$     Κυρίως υποκατάσταση S<sub>N</sub>2  
(πρωτοταγή)

R<sub>2</sub>CHX     $\longrightarrow$     Υποκατάσταση S<sub>N</sub>2 με μη βασικά πυρηνόφιλα  
(δευτεροταγή)    Απόσπαση E2 με ισχυρές βάσεις

R<sub>3</sub>CX     $\longrightarrow$     Κυρίως απόσπαση E2  
(τριτοταγή)    (Υποκατάσταση S<sub>N</sub>1 και απόσπαση E1 σε μη βασικούς διαλύτες)

# Σύνοψη

Πυρηνόφιλη υποκατάσταση  
Απόσπαση

Ανταγωνιστικές αντιδράσεις

**Πυρηνόφιλο (Μόνο)**

Παραδείγματα:  
 $\text{SH}^{\ominus}, \text{Br}^{\ominus}$

1° →  $\text{S}_{\text{N}}2$

2° →  $\text{S}_{\text{N}}2$  +  $\text{S}_{\text{N}}1$

3° →  $\text{S}_{\text{N}}1$

Όταν τα αντιδραστήρια λειτουργούν αποκλειστικά ως πυρηνόφιλα (και όχι ως βάσεις), μόνο αντιδράσεις υποκατάστασης πραγματοποιούνται (όχι απόσπασης). Το υπόστρωμα καθορίζει ποιος μηχανισμός λειτουργεί. Ο  $\text{S}_{\text{N}}2$  επικρατεί για τα πρωτοταγή υποστρώματα και ο  $\text{S}_{\text{N}}1$  για τα τριτοταγή υποστρώματα. Για τα δευτεροταγή υποστρώματα και ο  $\text{S}_{\text{N}}2$  και ο  $\text{S}_{\text{N}}1$  λαμβάνουν χώρα, αν και ο  $\text{S}_{\text{N}}2$  ευνοείται γενικά (ειδικά όταν ένας πολικός απρωτικός διαλύτης χρησιμοποιείται).

**Βάση (Μόνο)**

Παραδείγματα:  
 $\text{H}^{\ominus}, \text{DBN}$

1° →  $\text{E}2$

2° →  $\text{E}2$

3° →  $\text{E}2$

Όταν το αντιδραστήριο λειτουργεί αποκλειστικά ως βάση (και όχι ως πυρηνόφιλο), μόνο αντιδράσεις απόσπασης πραγματοποιούνται. Τέτοια αντιδραστήρια είναι γενικά ισχυρές βάσεις, που καταλήγουν σε μια διαδικασία  $\text{E}2$ . Αυτός ο μηχανισμός μπορεί να λάβει χώρα για τα πρωτοταγή, τα δευτεροταγή και τα τριτοταγή υποστρώματα.

# Σύνοψη

Πυρηνόφιλη υποκατάσταση  
Απόσπαση

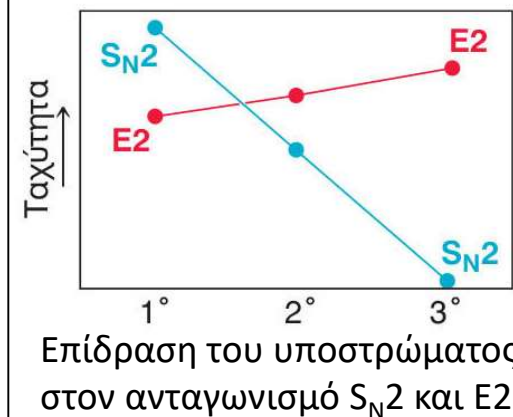
Ανταγωνιστικές αντιδράσεις

**Ισχυρό πυρηνόφιλο / Ισχυρή βάση**

Παραδείγματα:  
 $RO^{\ominus}, HO^{\ominus}$

|    |   |                                   |                         |
|----|---|-----------------------------------|-------------------------|
| 1° | → | <b>E2</b> + <b>S<sub>N</sub>2</b> | Δευτερεύον <b>Κύριο</b> |
| 2° | → | <b>E2</b> + <b>S<sub>N</sub>2</b> | <b>Κύριο</b> Δευτερεύον |
| 3° | → | <b>E2</b>                         |                         |

Όταν το αντιδραστήριο είναι και ισχυρό πυρηνόφιλο και ισχυρή βάση, ευνοούνται διμοριακές αντιδράσεις ( $S_N2$  και  $E2$ ). Για τα πρωτοταγή υποστρώματα, επικρατεί ο  $S_N2$  έναντι του  $E2$ , εκτός αν χρησιμοποιηθεί  $t-BuOK$  ως αντιδραστήριο, οπότε επικρατεί ο  $E2$ . Για τα δευτεροταγή υποστρώματα, επικρατεί ο  $E2$ . Για τα τριτοταγή υποστρώματα, μόνο ο  $E2$  παρατηρείται, διότι η πορεία  $S_N2$  είναι πολύ παρεμποδισμένη στερεοχημικά ώστε να λάβει χώρα.



**Ασθενές πυρηνόφιλο / Ασθενής βάση**

Παραδείγματα:  
 $ROH, H_2O$

|    |   |   |   |
|----|---|---|---|
| 1° | → | <b>S<sub>N</sub>2</b> + <b>E2</b>                                     | <b>ΟΧΙ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΧΡΗΣΙΜΟ</b> , διότι οι αντιδράσεις είναι πολύ αργές.  |
| 2° | → | <b>S<sub>N</sub>2</b> + <b>S<sub>N</sub>1</b> + <b>E2</b> + <b>E1</b> | <b>ΟΧΙ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΧΡΗΣΙΜΟ</b> , διότι οι αντιδράσεις είναι πολύ αργές και πάρα πολλά προϊόντα σχηματίζονται. Μια δευτεροταγής αλκοόλη θα ακολουθήσει μια αντίδραση $E1$ όταν υποστεί κατεργασία με πυκνό θειικό οξύ και θέρμανση (Ενότητα 8.9). |
| 3° | → | <b>S<sub>N</sub>1</b> + <b>E1</b>                                     | Ο $S_N1$ ευνοείται γενικά, αν και οι αυξημένες θερμοκρασίες θα μπορούσαν να ευνοήσουν τον $E1$ .  |

