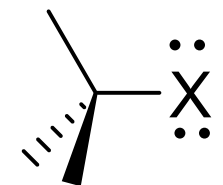
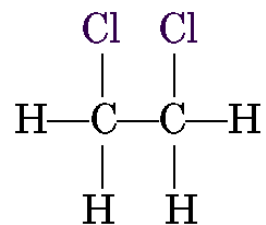


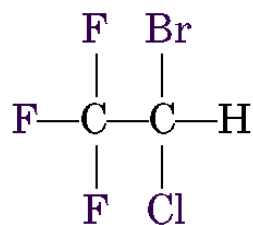
ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ (ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΑ)



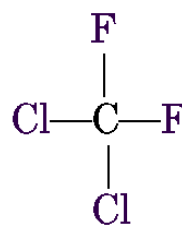
X = F, Cl, Br, I



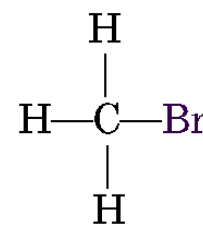
1,2-Διχλωροαιθάνιο
(διαλύτης)



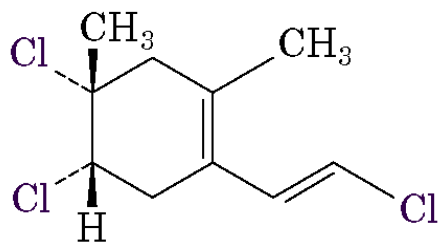
Αλοθάνιο
(εισπνεόμενο
αναισθητικό)



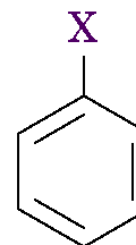
Διφθοροδιχλωρομεθάνιο
(ψυκτικό)



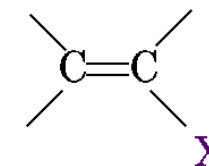
Βρωμομεθάνιο
(απολυμαντικό)



Πλοκαμένιο Β (ένα τριχλωρίδιο)
(εντομοκτόνο ενάντια στην
κάμπια των κουνουπιών)

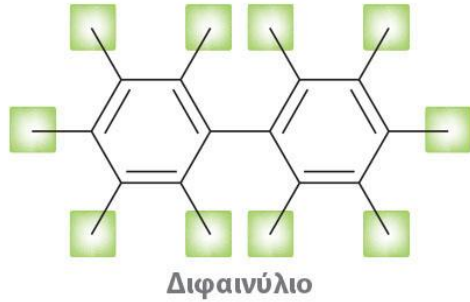


Αρυλαλογονίδιο



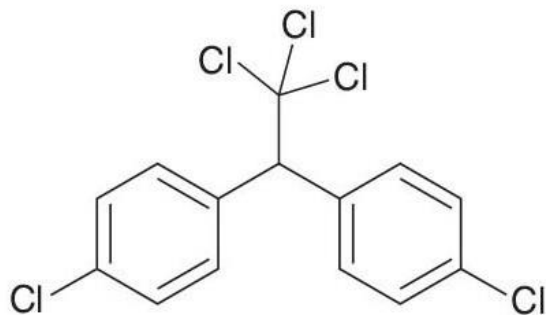
Βινυλαλογονίδιο

Χρήσεις ως εντομοκτόνα

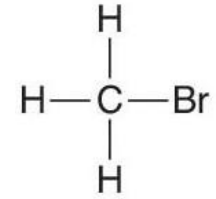


Poly Chlorinated Biphenyls PCBs

Χρήση ως ψυκτικά, μονωτικά και επιβραδυντικά φλόγας



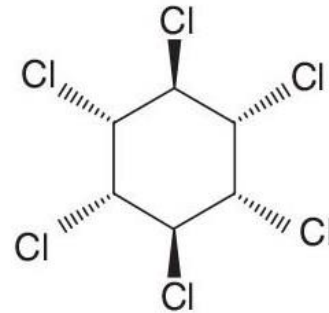
Εντομοκτόνο



Βρωμομεθάνιο

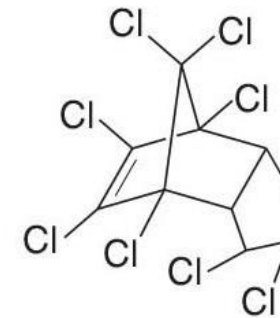
Εντομοκτόνο

Χρήση στην απεντόμωση χώρων αποθήκευσης και εξαφάνιση παρασιτικών αποικιών στο έδαφος



Εντομοκτόνο

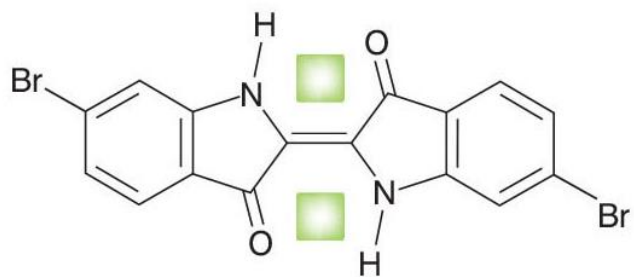
Χρήση σε σαμπουάν καταπολέμησης ψειρών κεφαλής



Εντομοκτόνο

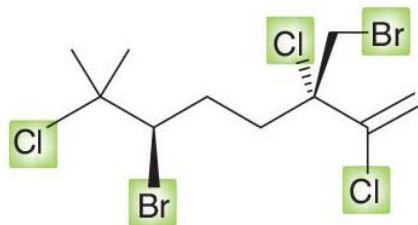
Πρόληψη και αντιμετώπιση προσβολών από τερμίτες

Παρουσία στη φύση



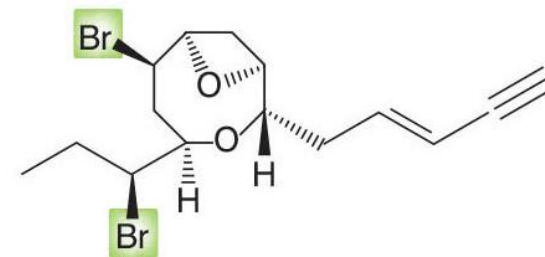
Πορφύρα (Tyrian purple)

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.



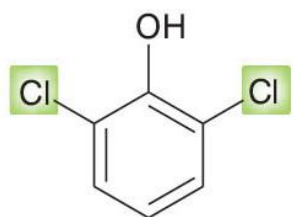
Αλομόνη (Halomon)

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



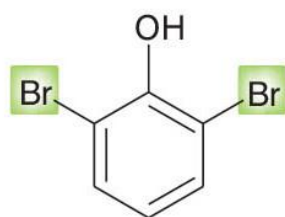
(3E)-Λορεατίνη [(3E)-Laureatin]

Χρησιμοποιείται από τα κόκκινα φύκη *Laurencia nipponina*



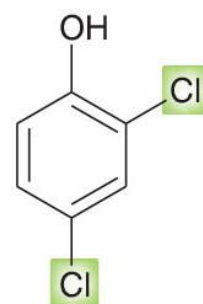
2,6-Διχλωροφαινόλη

Χρησιμοποιείται ως σεξουαλική ορμόνη από το παράσιτο *Amblyomma americanum*



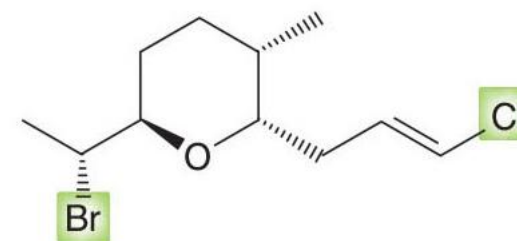
2,6-Διβρωμοφαινόλη

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



2,4-Διχλωροφαινόλη

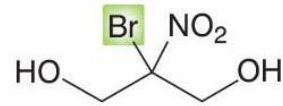
Χρησιμοποιείται ως αυξητική ορμόνη από τον μύκητα *Penicillium*



Κουμπαλοξάνη (Kumepaloxane)

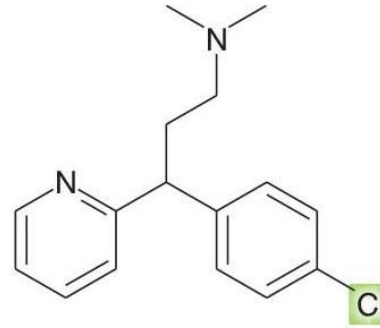
Χρησιμοποιείται από το σαλιγκάρι *Haminoea cymbalum*

Κλινικές εφαρμογές



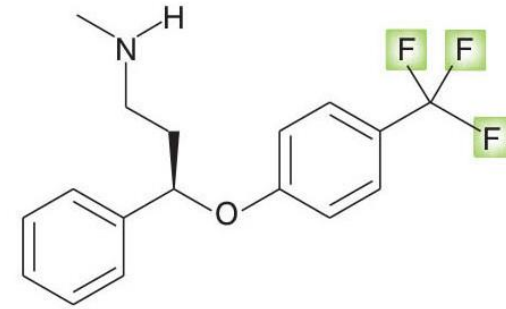
Βρωνοπόλη (Bromopol)
(2-Βρωμο-2-νιτροπροπάνιο-1,3-διόλη)

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



Χλωροφαινιραμίνη (Chlorpheniramine)

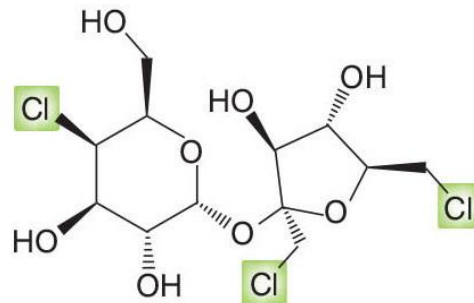
Ένα αντισταμινικό, που πωλείται υπό την εμπορική ονομασία Chlor-Trimeton



(R)-Φλουοξετίνη [(R)-Fluoxetine]

Ένα αντικαταθλιπτικό, που πωλείται υπό την εμπορική ονομασία Prozac

Στη βιομηχανία τροφίμων

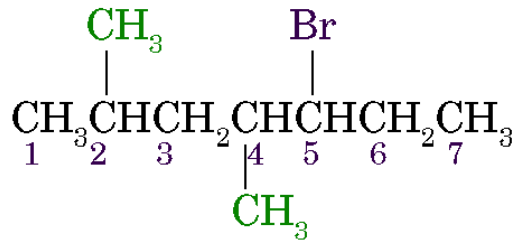


Σουκραλόζη

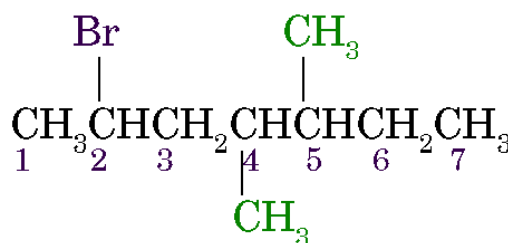
Ένα τεχνητό γλυκαντικό, που πωλείται υπό την εμπορική ονομασία Splenda

Ονοματολογία αλογονοαλκανίων

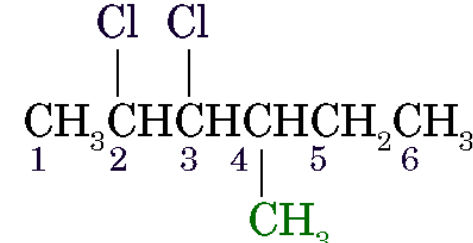
1. Εύρεση της κύριας αλυσίδας.
2. Αρίθμηση της κύριας αλυσίδας. Εκκίνηση αρίθμησης από το άκρο που βρίσκεται πλησιέστερα σε υποκαταστάτη. Στην ονομασία, οι υποκαταστάτες αναφέρονται αλφαβητικά. Χρησιμοποιούνται τα προθέματα *δι-*, *τρι-*, *τετρα-* για να δηλώσουν το πλήθος των ομοειδών υποκαταστατών.



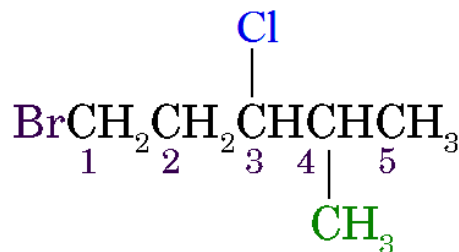
5-Βρωμο-2,4-διμεθυλοεπτάνιο



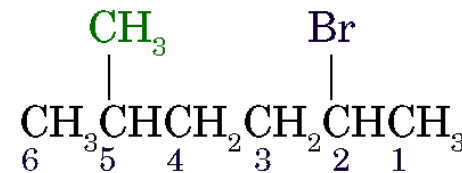
2-Βρωμο-4,5-διμεθυλοεπτάνιο



4-Μεθυλο-2,3-διχλωροεξάνιο



1-Βρωμο-4-μεθυλο-3-χλωροπεντάνιο

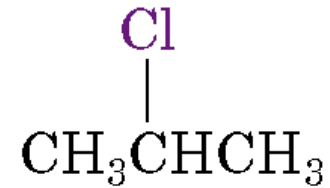


2-Βρωμο-5-μεθυλοεξάνιο
(ΟΧΙ 5-Βρωμο-2-μεθυλοεξάνιο)

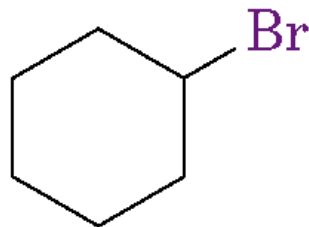
Για απλά αλογονοαλκάνια γίνονται αποδεκτά και **εμπειρικά** (όχι κατά IUPAC) ονόματα που προκύπτουν θέτοντας την ονομασία του αλκυλίου πριν από το αλογόνο (εξ' ού και **αλκυλαλογονίδια**).



Ιωδομεθάνιο
(ή μεθυλο ιωδίδιο)



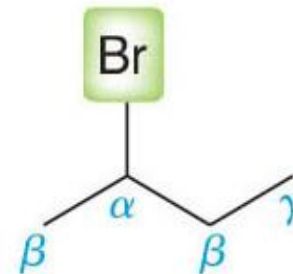
2-Χλωροπροπάνιο
(ή ισοπροπυλο χλωρίδιο)



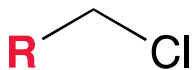
Βρωμοκυκλοεξάνιο
(ή κυκλοεξυλο βρωμίδιο)

Δομή των αλογονοαλκανίων

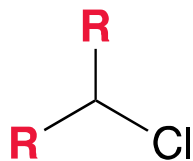
- Ελληνικά γράμματα χρησιμοποιούνται για να επισημάνουν τους ενωμένους με το αλογόνο άνθρακες των αλκυλομάδων



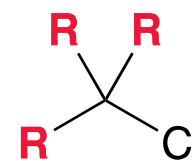
- Υπάρχουν τρεις τύποι αλκυλαλογονιδίων



Πρωτοταγές
(1°)

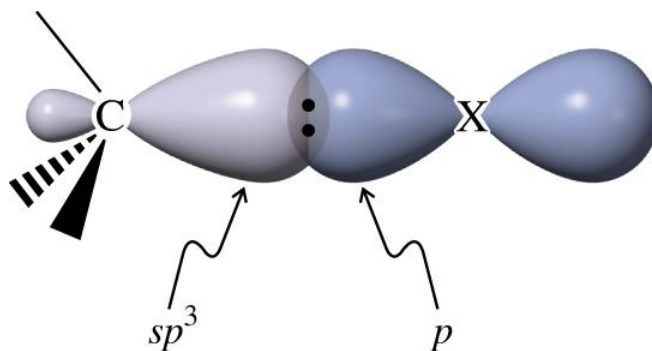


Δευτεροταγές
(2°)



Τριτοταγές
(3°)

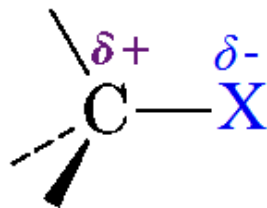
Ο δεσμός άνθρακα-αλογόνου



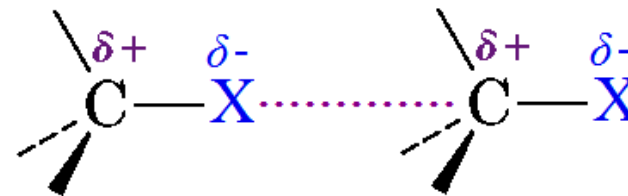
Σύγκριση των αλογονομεθανίων

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**.



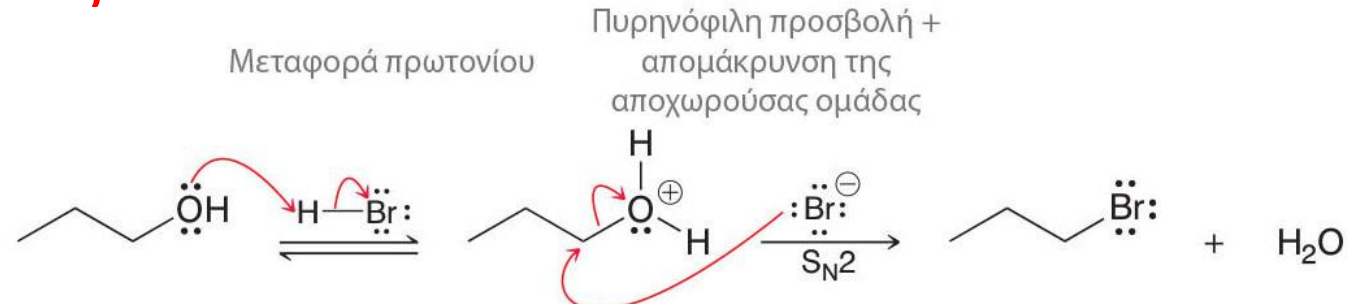
Σημεία ζέσεως αλογονοαλκανίων (R–X)						
Σημείο ζέσεως (°C)						
R	X =	H	F	Cl	Br	I
CH ₃		-161,7	-78,4	-24,2	3,6	42,4
CH ₃ CH ₂		-88,6	-37,7	12,3	38,4	72,3
CH ₃ (CH ₂) ₂		-42,1	-2,5	46,6	71,0	102,5
CH ₃ (CH ₂) ₃		-0,5	32,5	78,4	101,6	130,5
CH ₃ (CH ₂) ₄		36,1	62,8	107,8	129,6	157,0
CH ₃ (CH ₂) ₇		125,7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

ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ

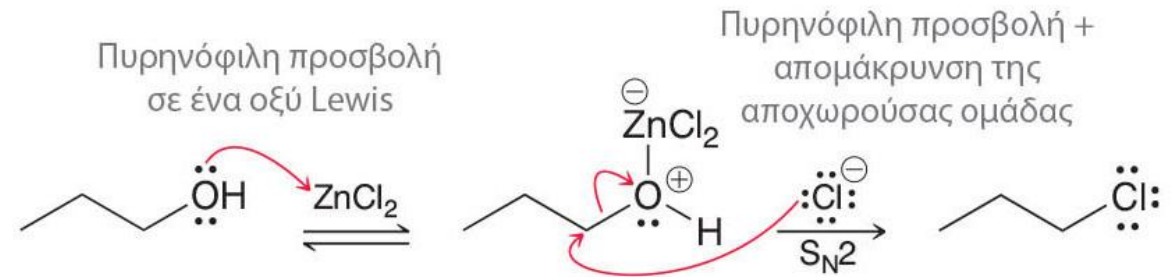
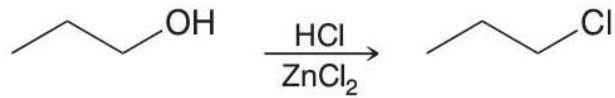
1. Αντιδράσεις υποκατάστασης των αλκοολών

- Αλογονοαλκάνια από πρωτοταγείς αλκοόλες και HX

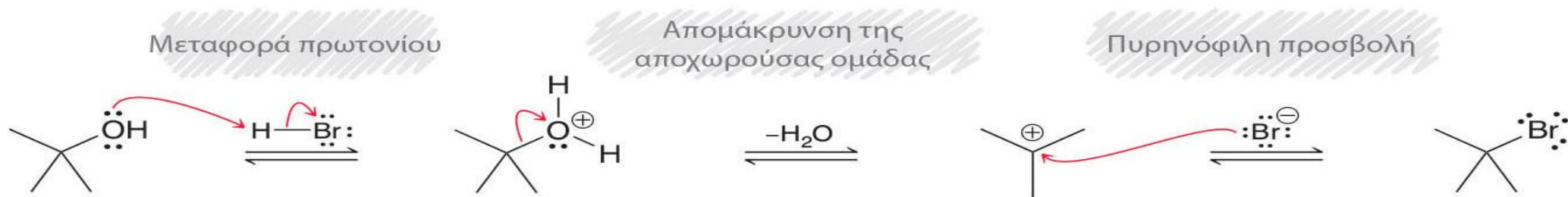
➤ Με HBr



➤ Με HCl απαιτείται η παρουσία καταλύτη ZnCl₂



- Αντιδράσεις δευτεροταγών και τριτοταγών αλκοολών με HX



Τριτοταγής
αλκοόλη

Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες δίνουν προϊόντα S_N1. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες επικρατούν προϊόντα απόσπασης E1.

2. Μετατροπή αλκοόλης σε εστέρα ανόργανου οξέος (καλή αποχωρούσα ομάδα)

Μέσω μηχανισμού S_N2 Από πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αλκοόλες

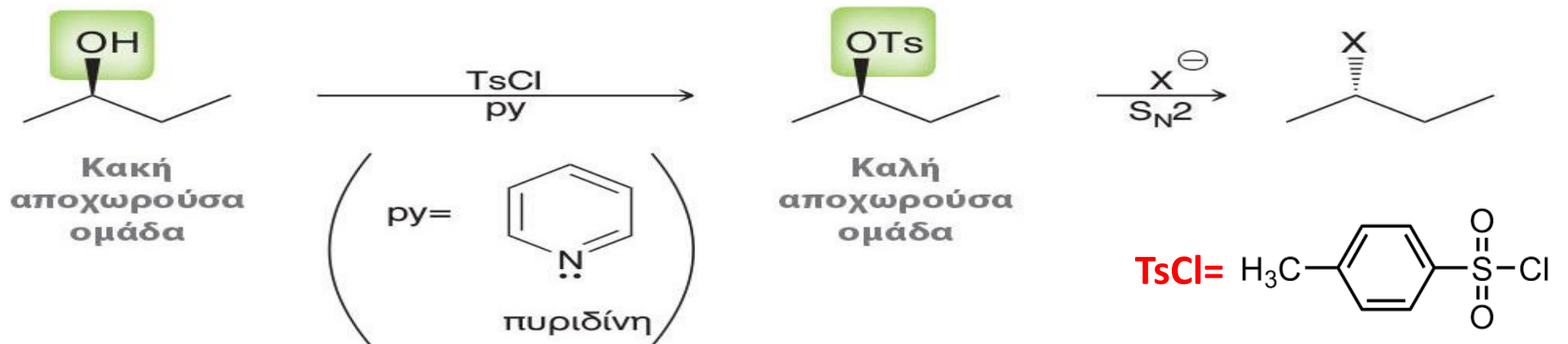


Αντιδράσεις πρωτοταγών αλκοολών με SOCl_2 ή PBr_3



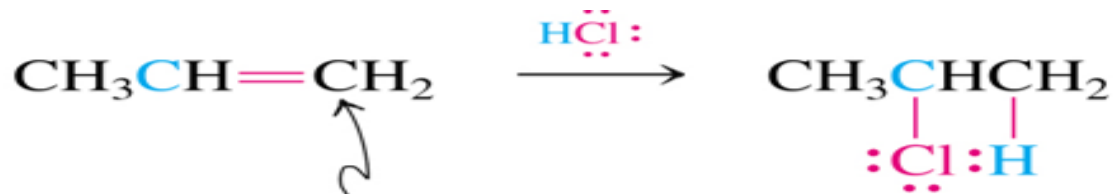
Το OH δεν είναι καλή αποχωρούσα ομάδα. Μέσω των εστέρων, το OH των αλκοολών μετατρέπεται σε καλή αποχωρούσα ομάδα.

Σουλφονικοί αλκυλεστέρες



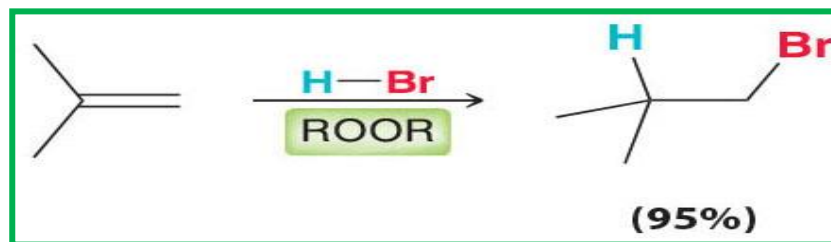
3. Προσθήκη υδραλογόνου σε αλκένια

Κανόνας του Markovnikov

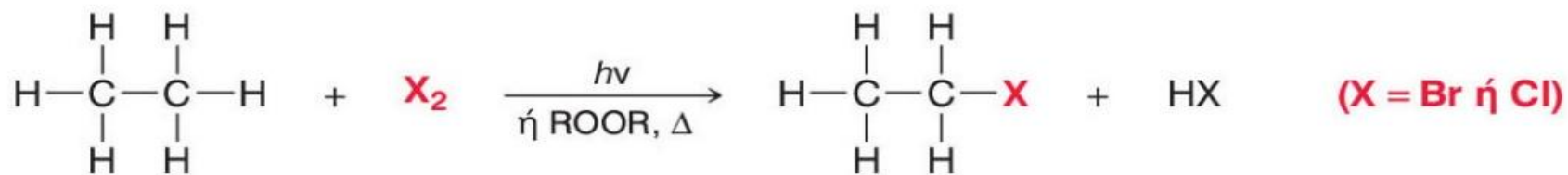


Λιγότερο υποκατεστημένος άνθρακας: το πρωτόνιο προστίθεται εδώ **2-Χλωροπροπάνιο**

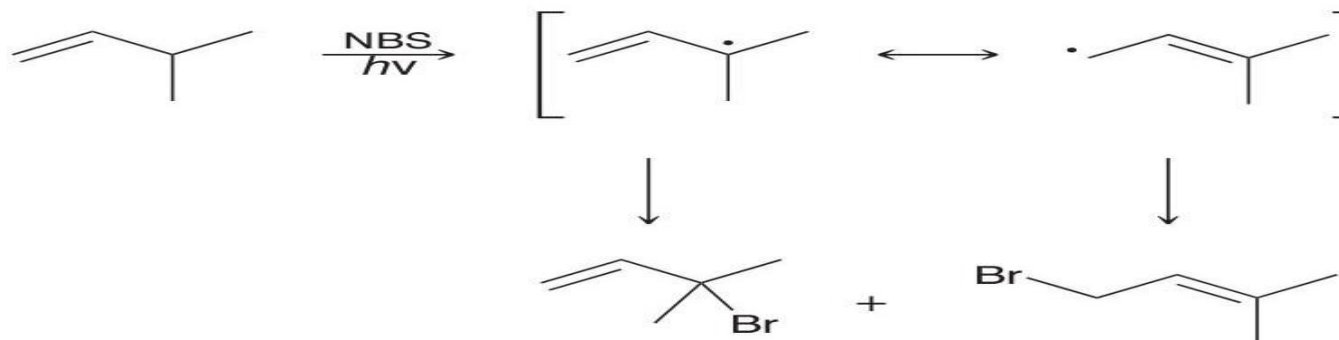
Αντι-Markovnikov προσθήκη



4. Αλογόνωση των αλκανίων

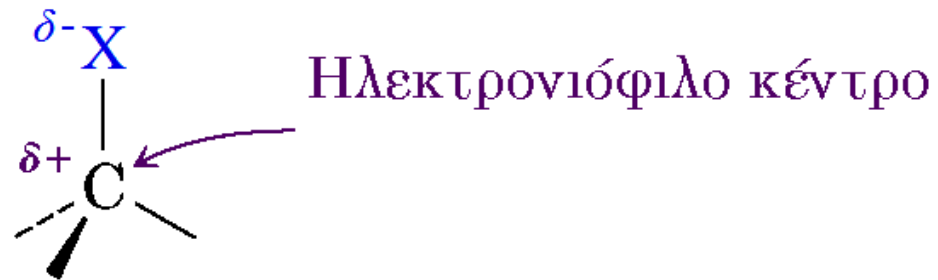


5. Αλλυλική βρωμίωση



ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΛΟΓΟΝΟΑΛΚΑΝΙΩΝ

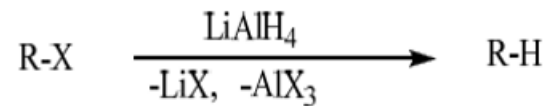
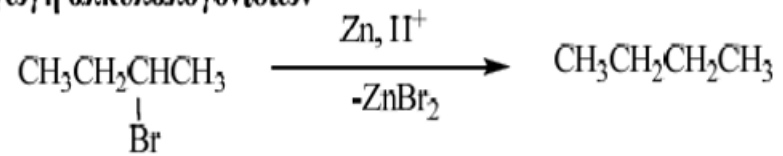
- Τα αλογονοαλκάνια είναι **ηλεκτρονιόφιλα**.



- 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.

ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΛΚΑΝΙΩΝ

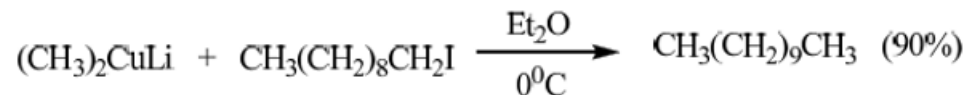
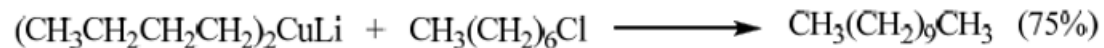
-Αναγωγή αλκυλαλογονιδίων



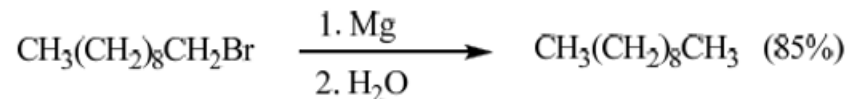
- Αντίδραση αλκυλαλογονιδίων με Na (Μέθοδος Wurtz, 1855)



- Αντίδραση αλκυλαλογονιδίων με αντιδραστήρια Gilman, R_2CuLi (Μέθοδος Corey-House)



-Αντίδραση αλκυλαλογονιδίων με Mg



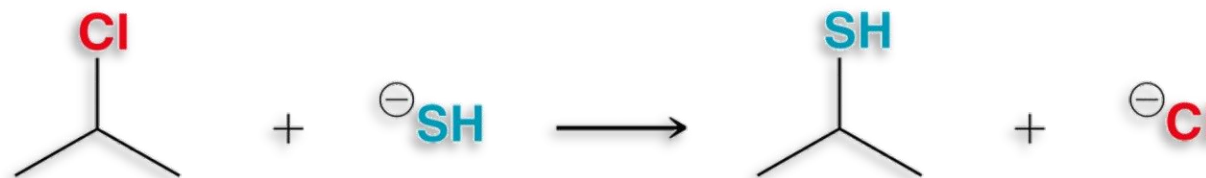
Αντίδραση υποκατάστασης. Γενικά.

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

– Γενικό σχήμα



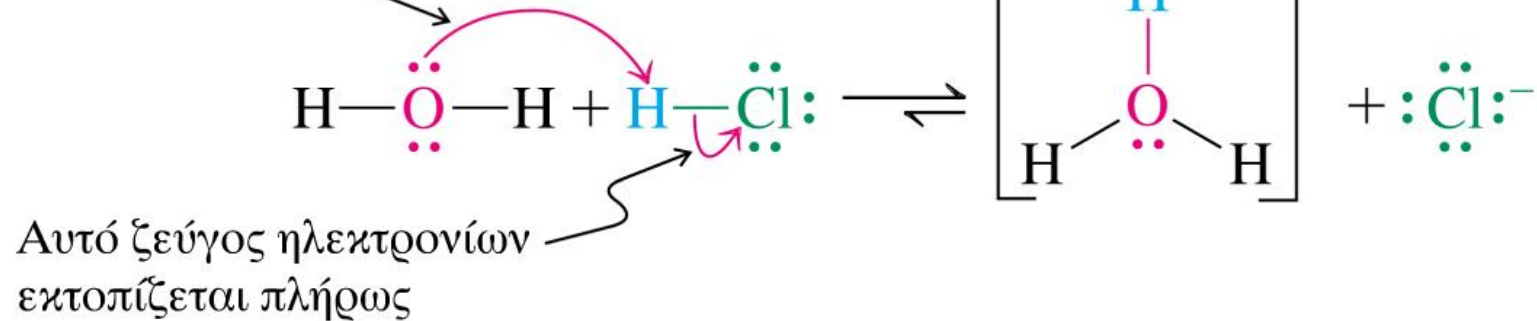
– Παράδειγμα



Πρότυπα ώθησης ηλεκτρονίων με βέλη στις ιοντικές αντιδράσεις

Τα κυρτά βέλη αναπαριστούν κίνηση ηλεκτρονίων

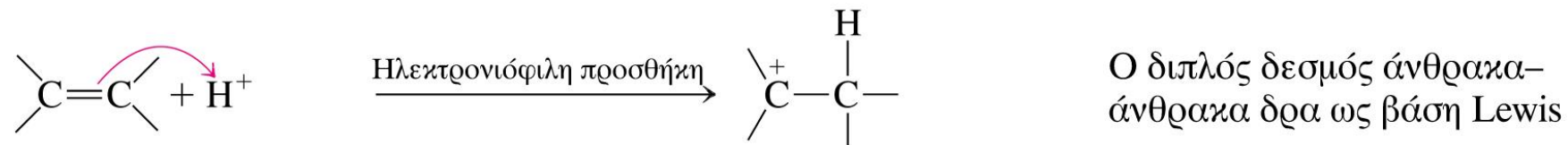
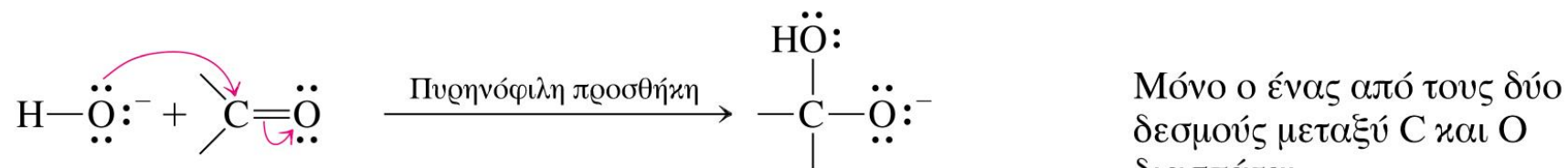
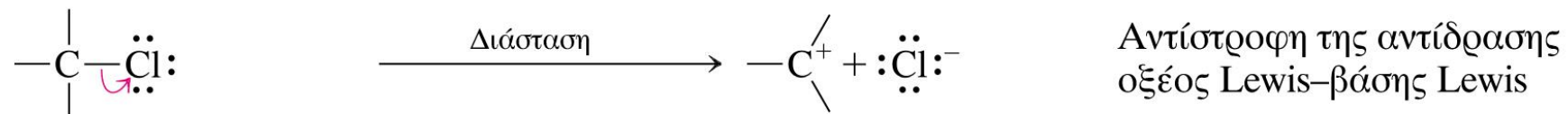
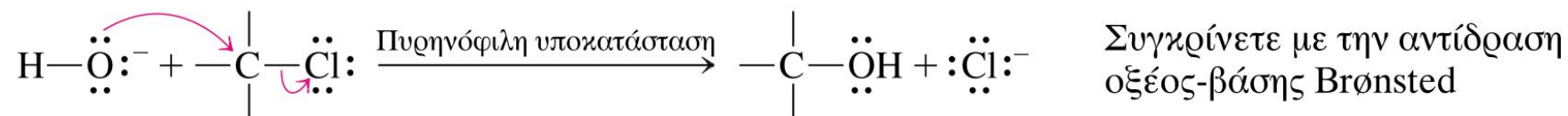
Αυτό το ζεύγος ηλεκτρονίων
διαμοιράζεται



Αυτό ζεύγος ηλεκτρονίων
εκτοπίζεται πλήρως

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

Αναπαραστάσεις με κυρτά βέλη κοινών τύπων μηχανισμών

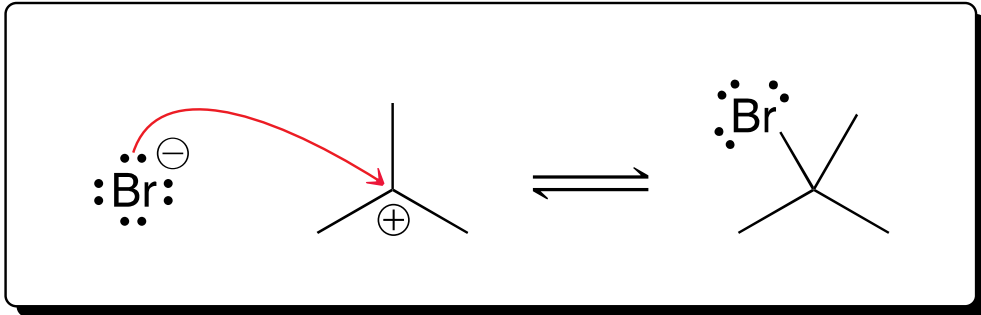


Χρήση κυρτών βελών

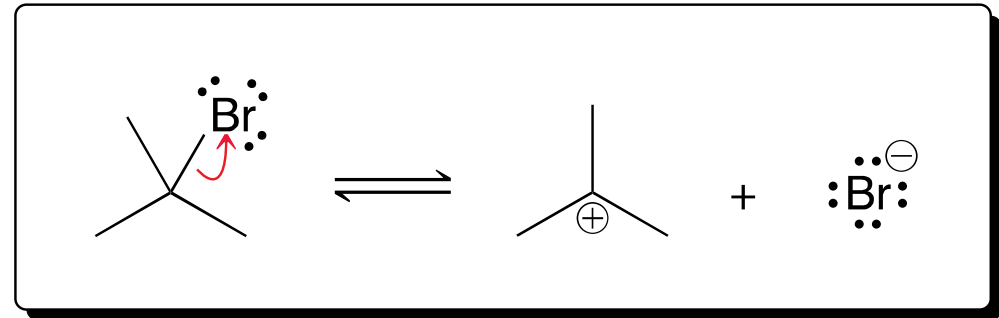
- Τα κυρτά βέλη απεικονίζουν τη μετακίνηση των ηλεκτρονικών ζευγών στους μηχανισμούς των αντιδράσεων.
- Τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από πυρηνόφιλα , ή κατά Lewis βασικά, άτομα προς ηλεκτρονιόφιλες, ή κατά Lewis όξινες, θέσεις.
- Αν ένα ζεύγος ηλεκτρονίων πλησιάζει ένα άτομο που ήδη περιέχει μία συμπληρωμένη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

Οι κινήσεις ηλεκτρονίων που θα συναντήσουμε στις αντιδράσεις υποκατάστασης

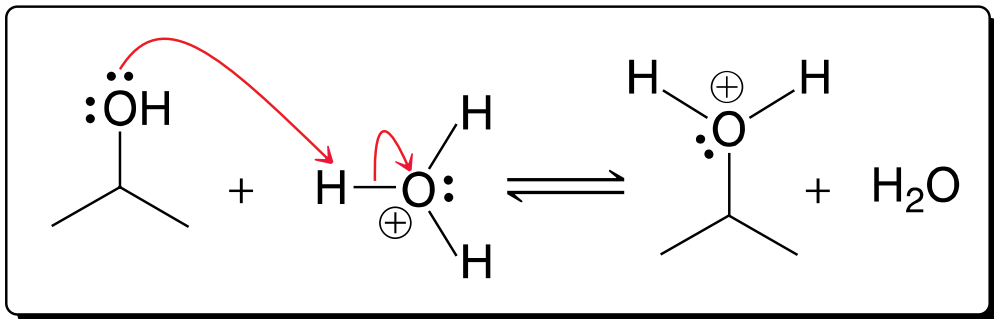
Πυρηνόφιλη προσβολή



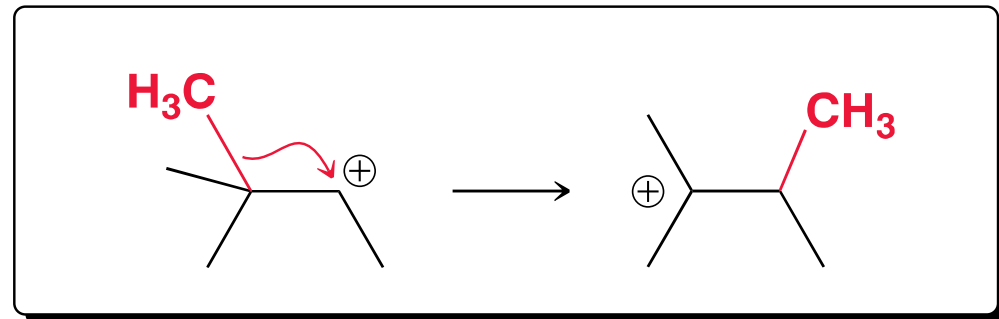
Απομάκρυνση της αποχωρούσας ομάδας



Μεταφορά πρωτονίου



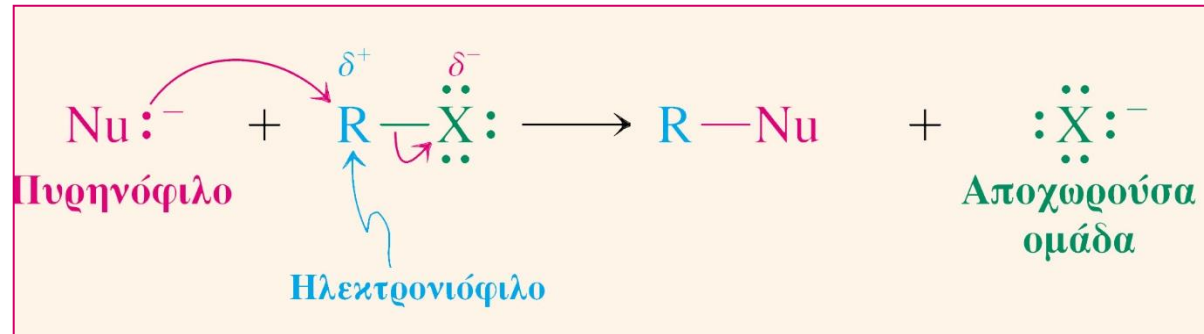
Αναδιάταξη



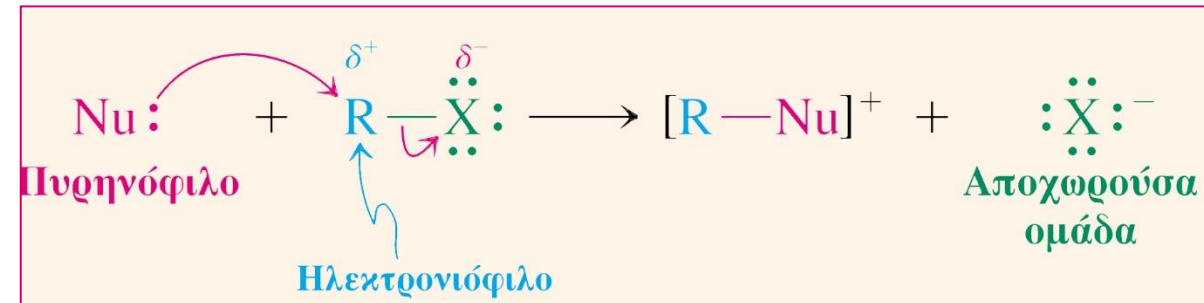
ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

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

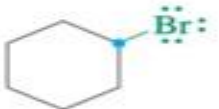
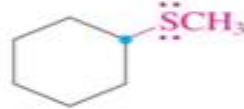
Το αρνητικά φορτισμένο πυρηνόφιλο δίνει ουδέτερο προϊόν



Το ουδέτερο πυρηνόφιλο δίνει θετικά φορτισμένο προϊόν (ως άλας)



Η ποικιλότητα της πυρηνόφιλης υποκατάστασης

Αριθμός αντίδρασης	Υπόστρωμα		Πυρηνόφιλο	→	Προϊόν		Αποχωρούσα ομάδα
1.	$\text{CH}_3\ddot{\text{C}}\text{I}$ Χλωρομεθάνιο	+	$\text{H}\ddot{\text{O}}^-$	→	$\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{H}$ Μεθανόλη	+	$:\ddot{\text{C}}\text{I}^-$
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.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ :\ddot{\text{B}}\text{r}: \end{array}$ 2-Βρωμοβουτάνιο	+	$:\ddot{\text{I}}^-$	→	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ :\ddot{\text{I}}: \end{array}$ 2-Ιωδοβουτάνιο	+	$:\ddot{\text{B}}\text{r}^-$
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.	 Βρωμοκυκλοεξάνιο	+	$\text{CH}_3\ddot{\text{S}}^-$	→	 Μεθυλοθειοκυκλοεξάνιο	+	$:\ddot{\text{B}}\text{r}^-$
6.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{I}}$ Ιωδοαιθάνιο	+	$:\text{NH}_3$	→	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}^+}$ Λιθυλοαμμωνιο-ιωδίδιο	+	$:\ddot{\text{I}}^-$
7.	$\text{CH}_3\ddot{\text{B}}\text{r}$ Βρωμομεθάνιο	+	$:\text{P}(\text{CH}_3)_3$	→	$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{P}}^+}$ Τετραμεθυλοφωσφονιο-βρωμίδιο	+	$:\ddot{\text{B}}\text{r}^-$

Σημείωση: Θυμηθείται 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).

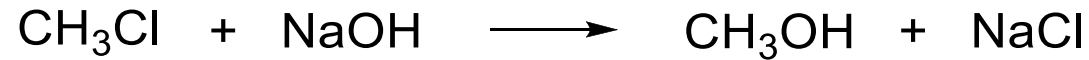
Μερικές αντιδράσεις S_N2 με το βρωμομεθάνιο:



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

Κινητική της αντίδρασης



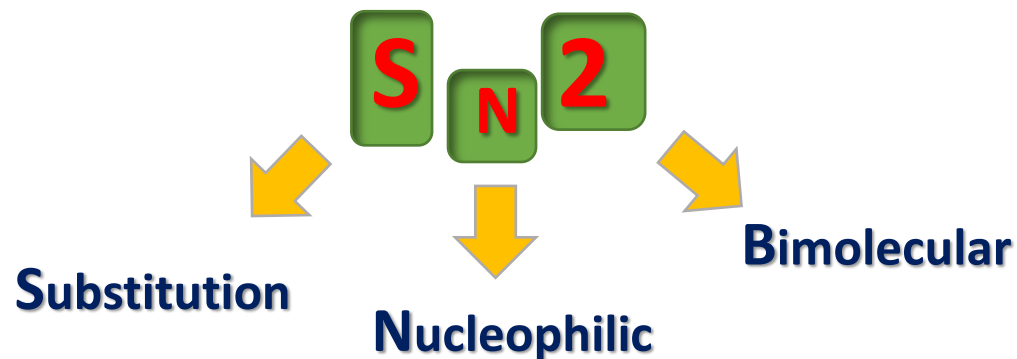
Η αντίδραση είναι 2ης τάξης:

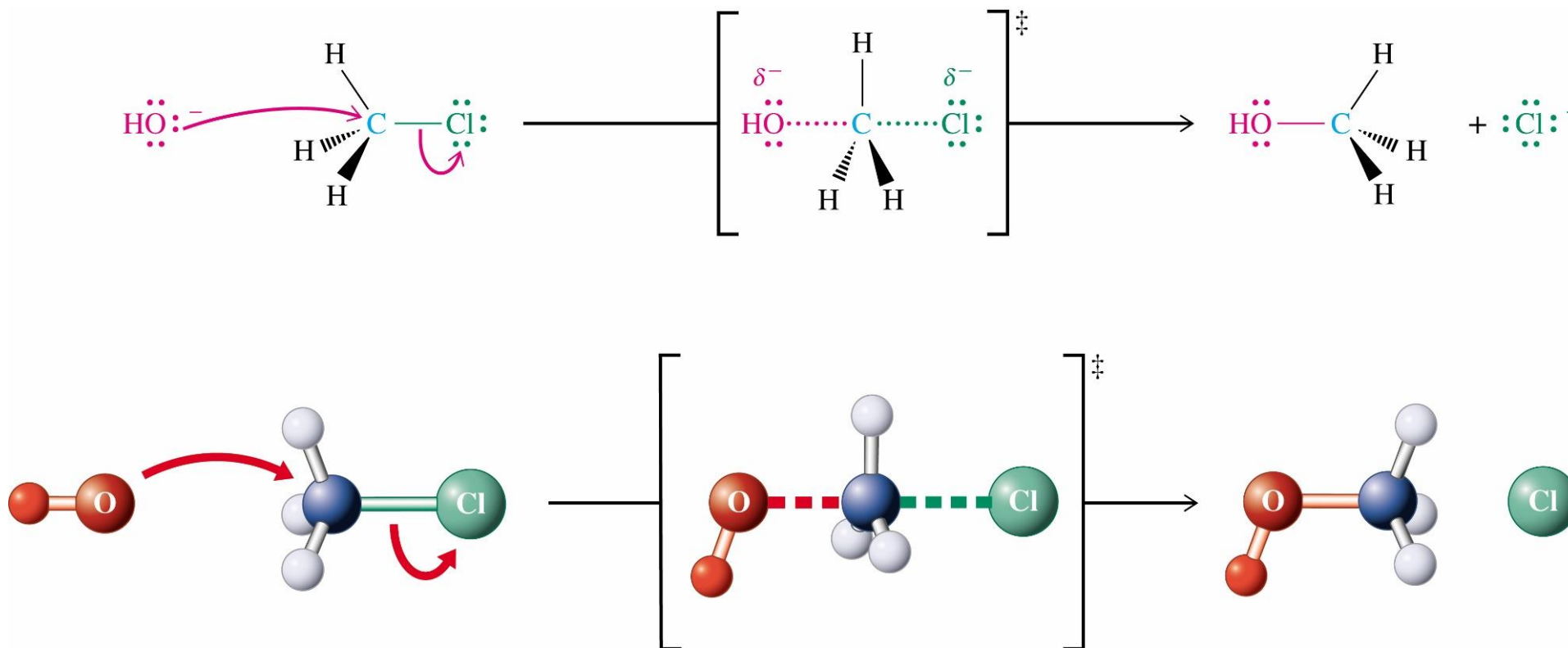
$$\text{Ταχύτητα} = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HO}^-] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ingold, Hughes

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

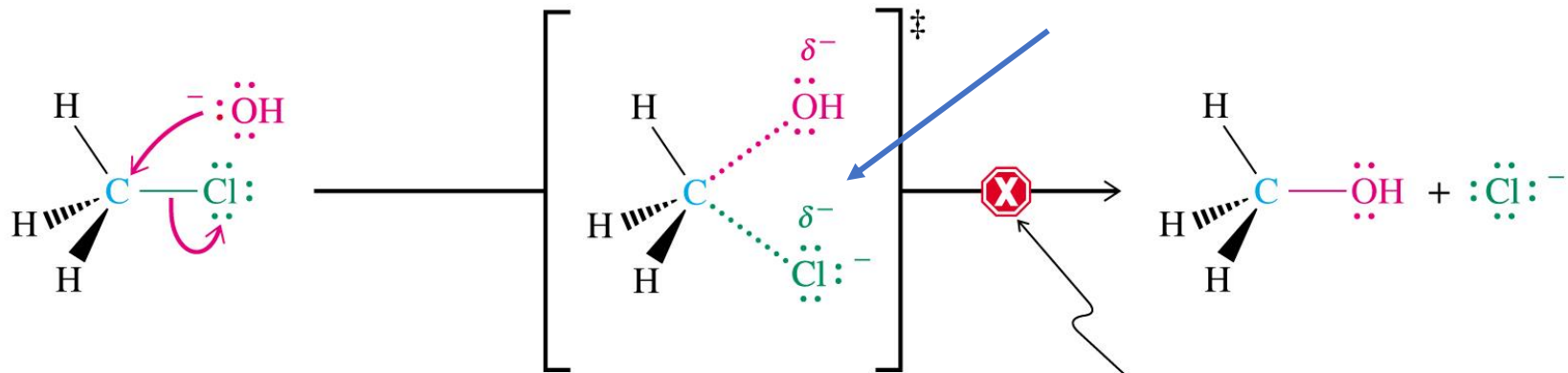
Η διμοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση (S_N2) είναι μια σύγχρονη διαδικασία ενός σταδίου



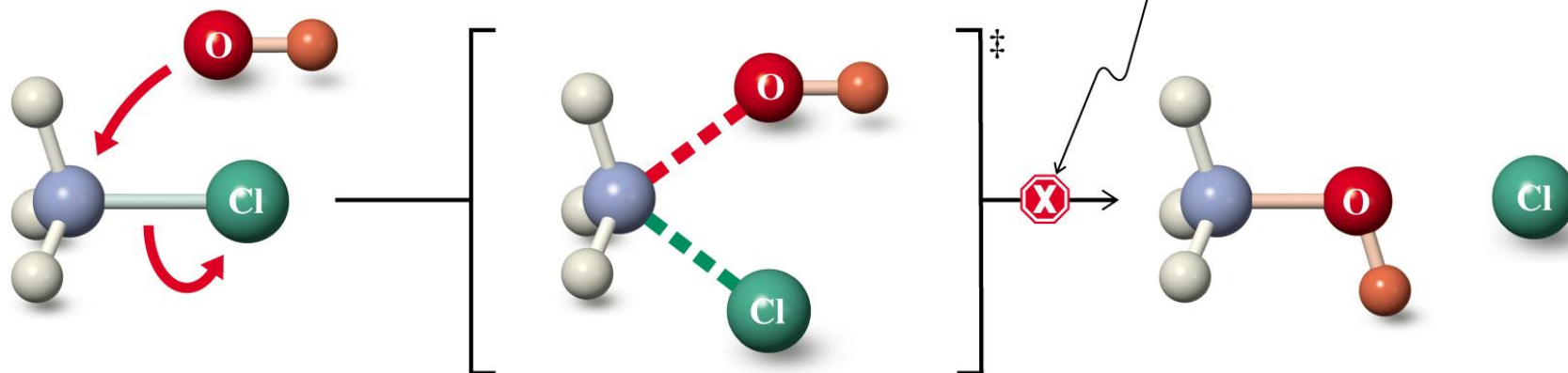


Η προσβολή του πυρηνόφιλου γίνεται από την **αντίθετη** πλευρά σε σχέση με την αποχωρούσα ομάδα. (**Οπίσθια πυρηνόφιλη υποκατάσταση**).

Το ηλεκτρονικό νέφος του Cl⁻ παρεμποδίζει τη προσέγγιση.



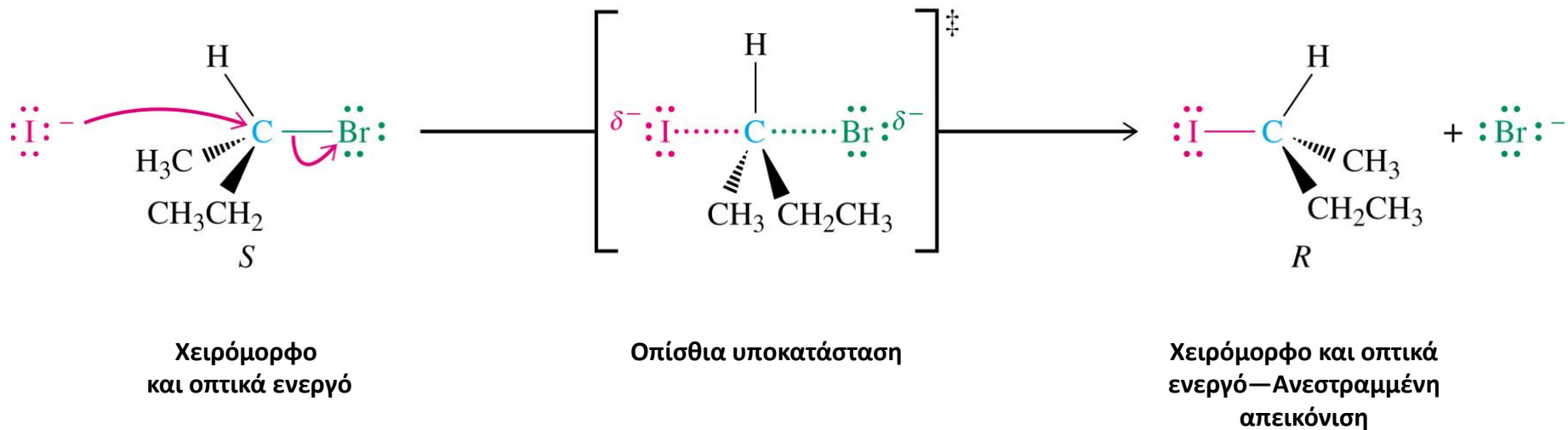
Σημαίνει «δεν συμβαίνει»



Υποθετική εμπρόσθια υποκατάσταση

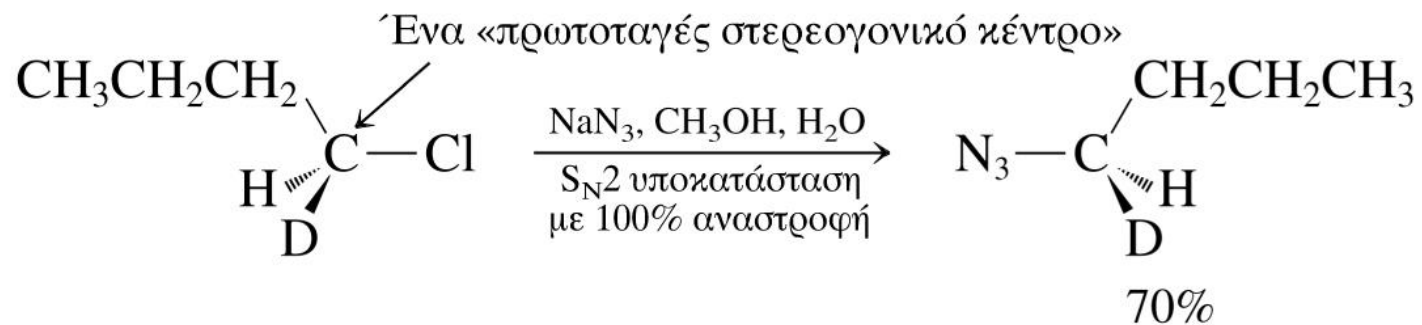
Στερεοχημεία της αντίδρασης S_N2

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



Η αντίδραση S_N2 είναι στερεοειδική

Στεreoχημεία της S_N2 υποκατάστασης σε ένα πρωτοταγές άτομο άνθρακα



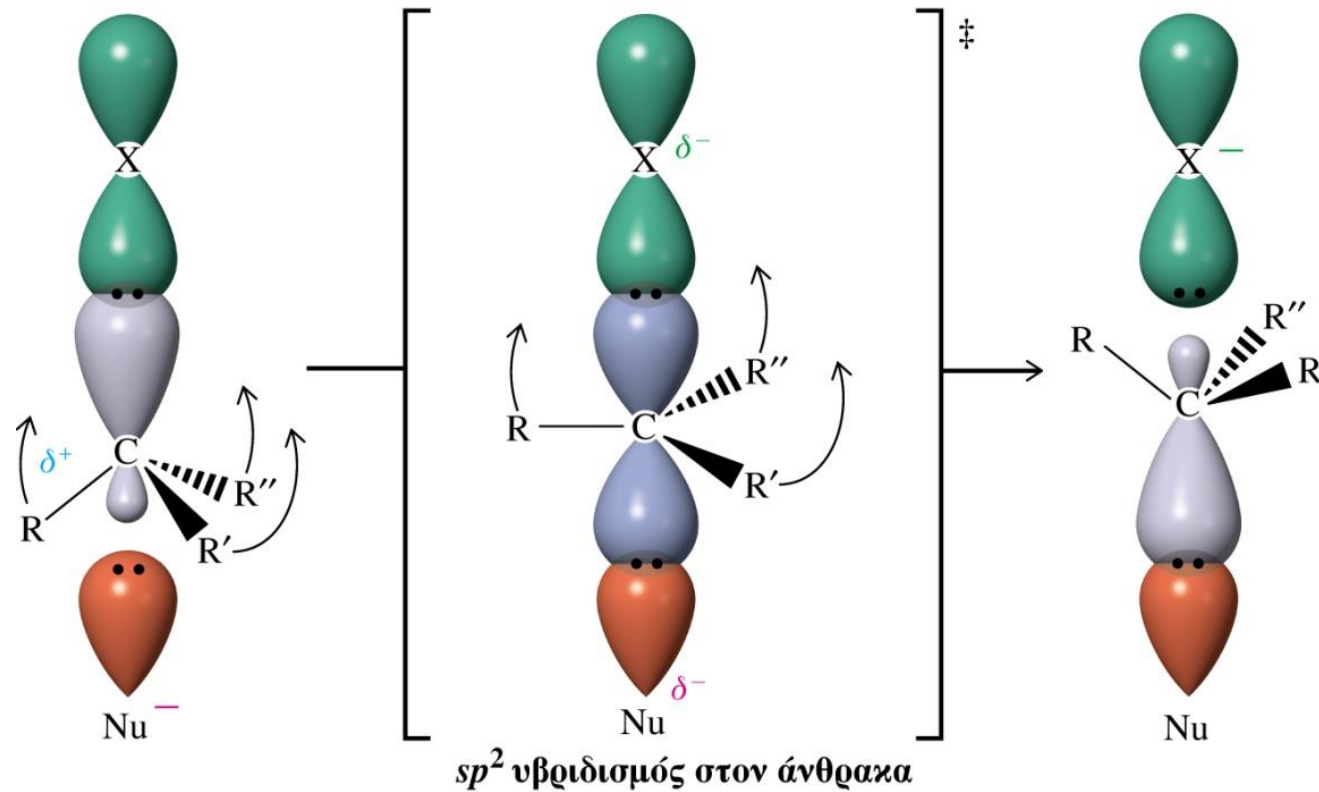
***S*-1-Δευτεριο-1-χλωροβουτάνιο**

(Χειρόμορφο και οπτικώς ενεργό)

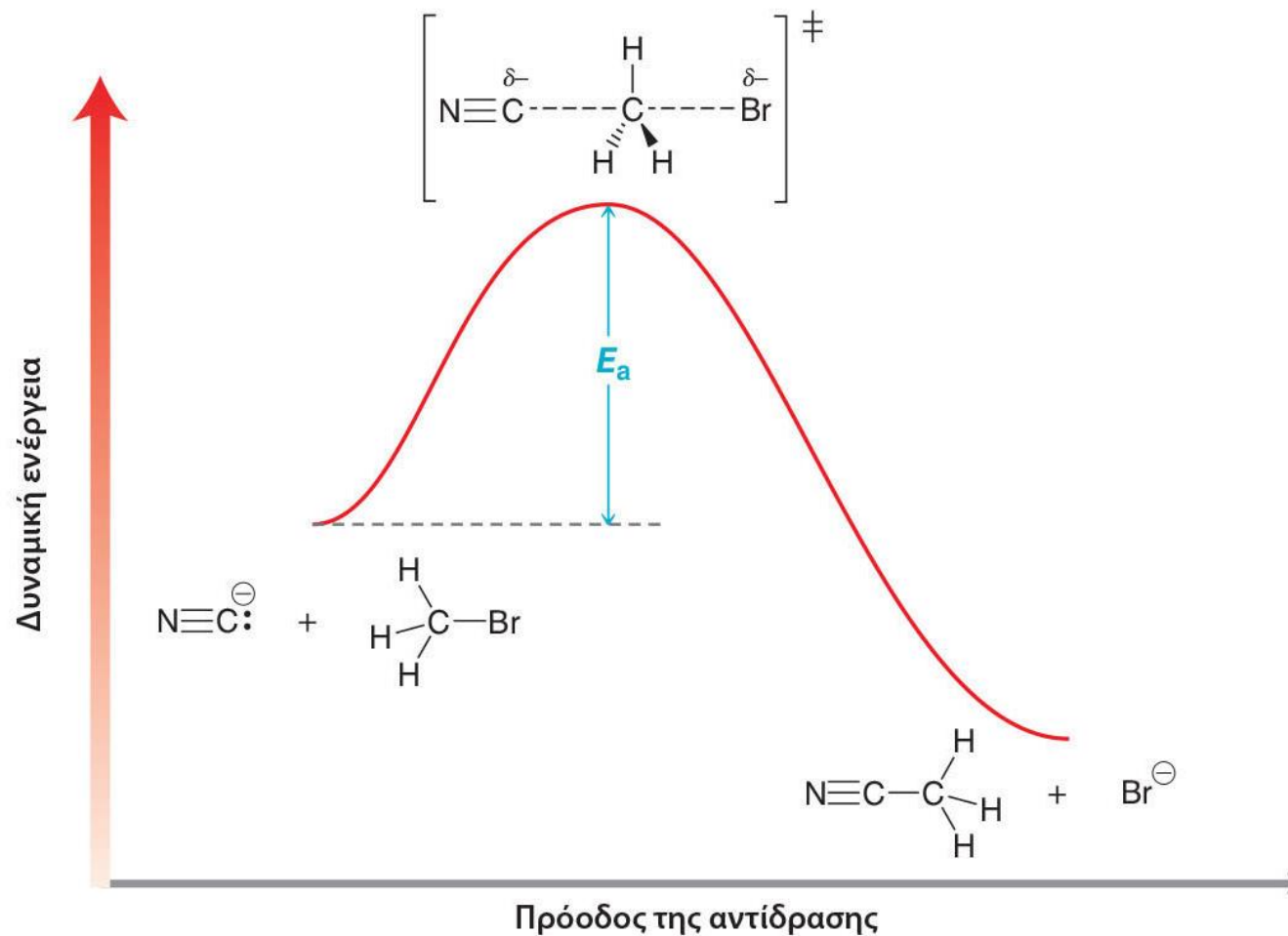
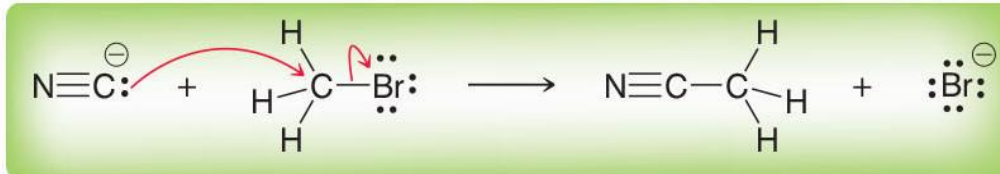
***R*-1-Αζιδο-1-δευτεριοβουτάνιο**

(Χειρόμορφο και οπτικώς ενεργό,
αναστραμμένη απεικόνιση)

Αναπαράσταση της αντίδρασης S_N2 με τροχιακά



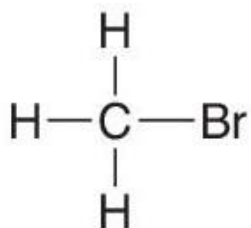
Ενεργειακό διάγραμμα μιας αντίδρασης S_N2



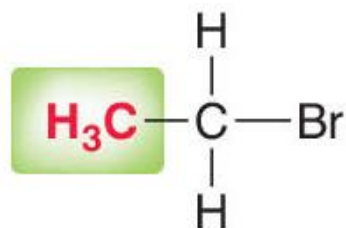
Δομή του Υποστρώματος

Σχετική δραστικότητα διαφόρων υποστρωμάτων ως προς τον S_N2

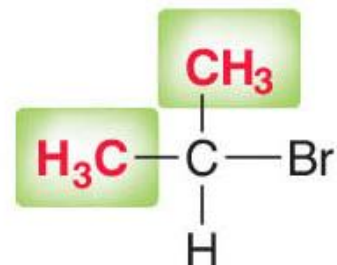
Το δραστικότερο ←  Το λιγότερο δραστικό



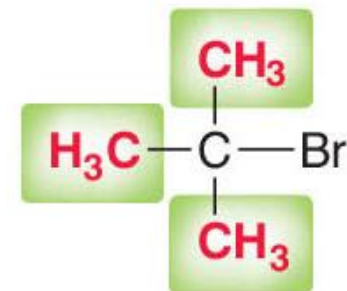
Μέθυλο



Πρωτοταγές
(1ο)



Δευτεροταγές
(2ο)



Τριτοταγές
(3ο)

Σχετική
δραστικότητα

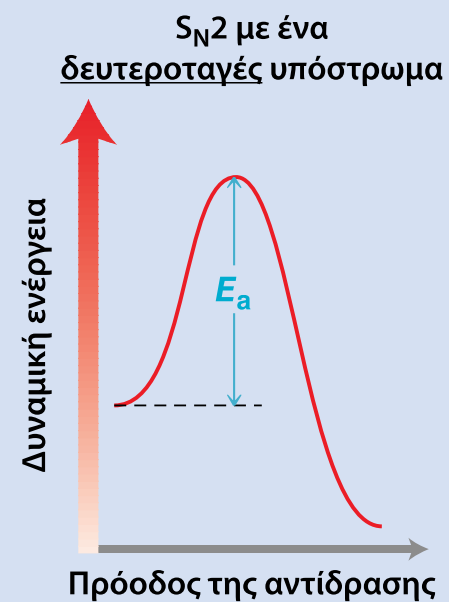
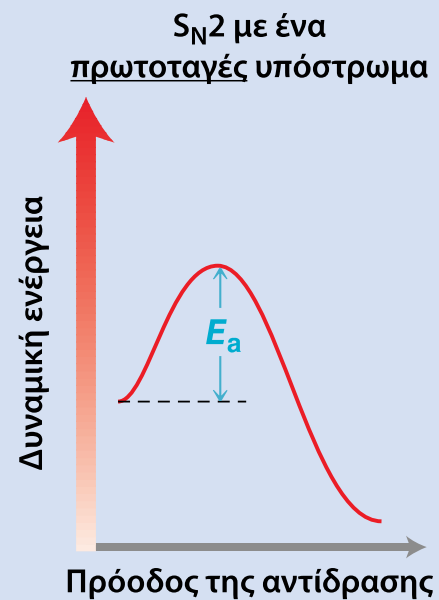
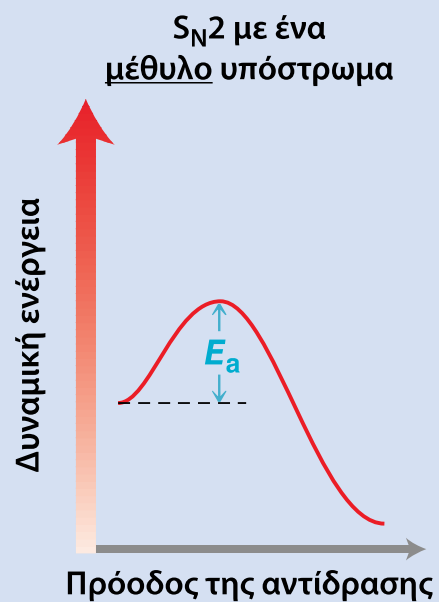
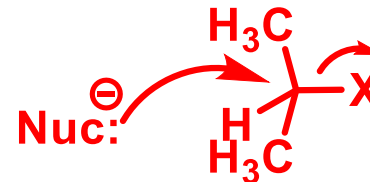
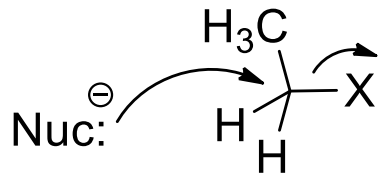
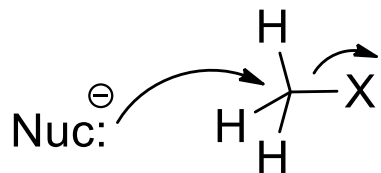
> 1000

~100

1

Πολύ αργή
για να μετρηθεί

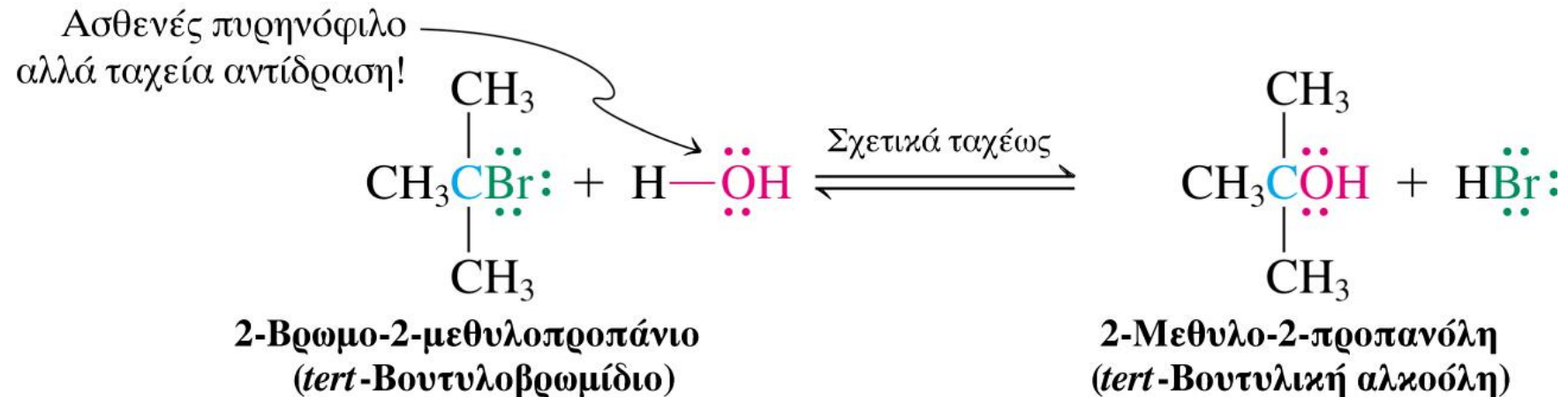
Συγκριτικά ενεργειακά διαγράμματα αντιδράσεων S_N2



Διαλυτόλυση τριτοταγών και δευτεροταγών αλογονοαλκανίων

- **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 $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}$



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

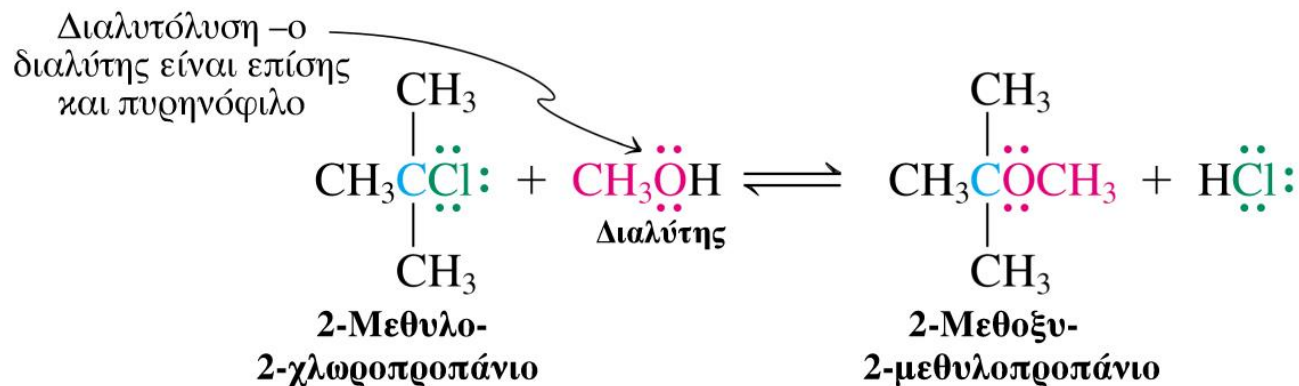


Η αντίδραση του τριτοταγούς $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$ με νερό είναι κατά περίπου 10^6 φορές ταχύτερη από αυτήν του CH_3Br .

Σχετικές δραστηριότητες διαφόρων βρωμοαλκανίων με νερό	
Βρωμοαλκάνιο	Σχετική Ταχύτητα
CH_3Br	1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	1
$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	12
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	$1,2 \times 10^6$

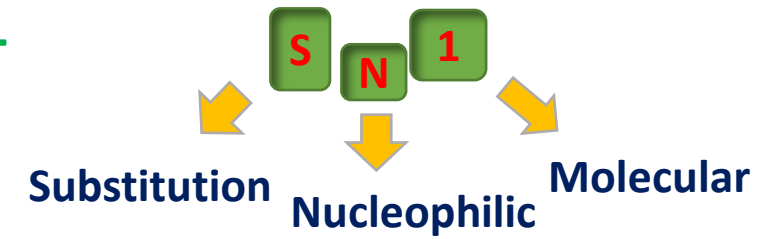
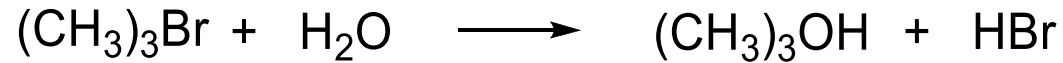
Αυξανόμενη δραστηριότητα στη διαλυτότητα

Διαλυτόλυση του 2-χλωρο-2-μεθυλοπροπανίου σε μεθανόλη



Μηχανισμός S_N1

Μονομοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση S_N1

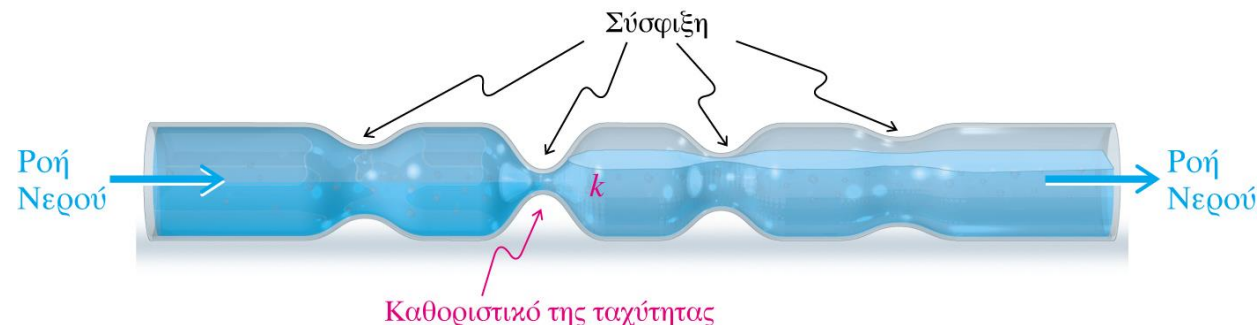


Κινητική της αντίδρασης S_N1

Η αντίδραση είναι 1ης τάξης:

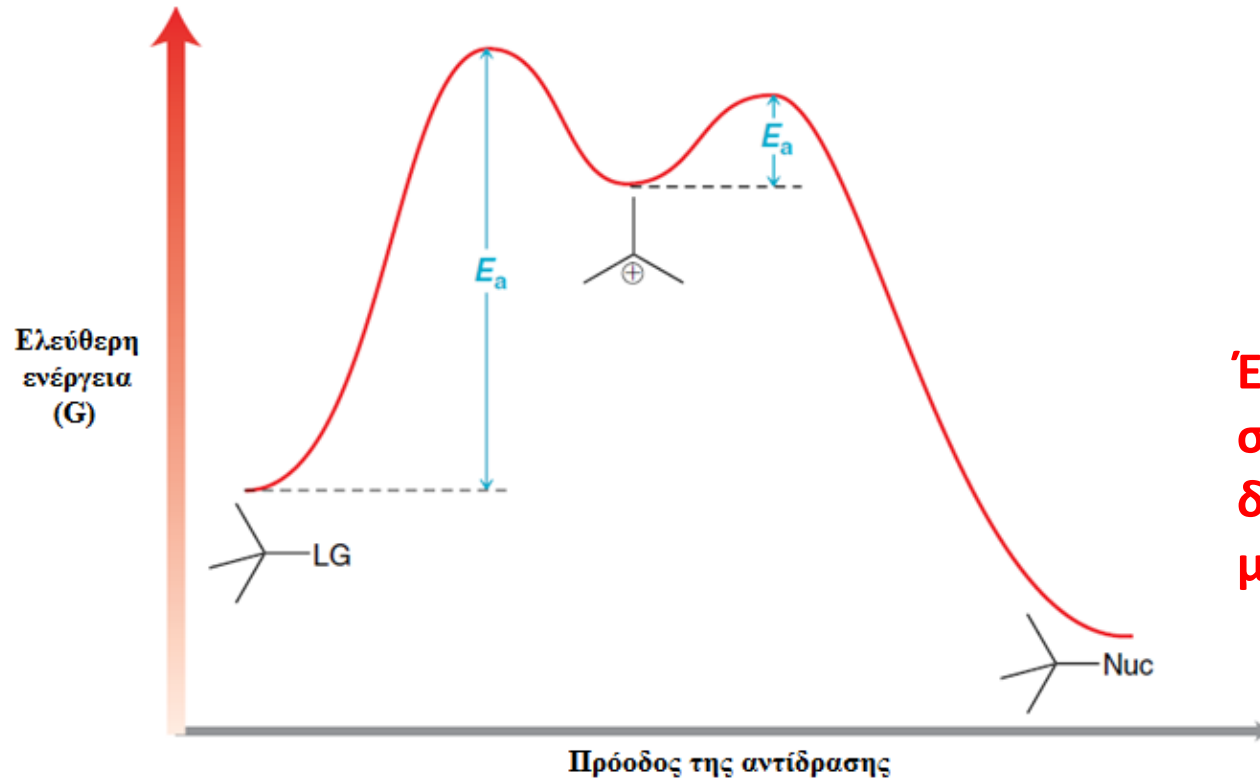
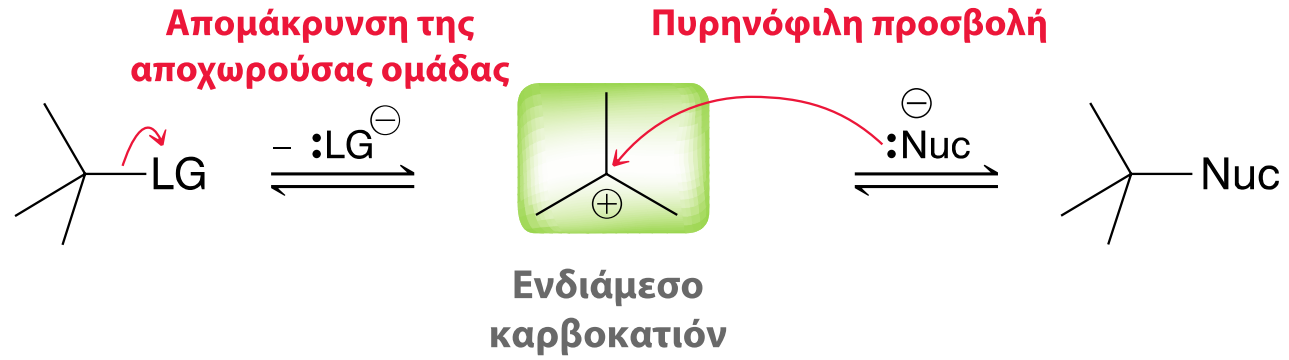
$$\text{Ταχύτητα} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

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



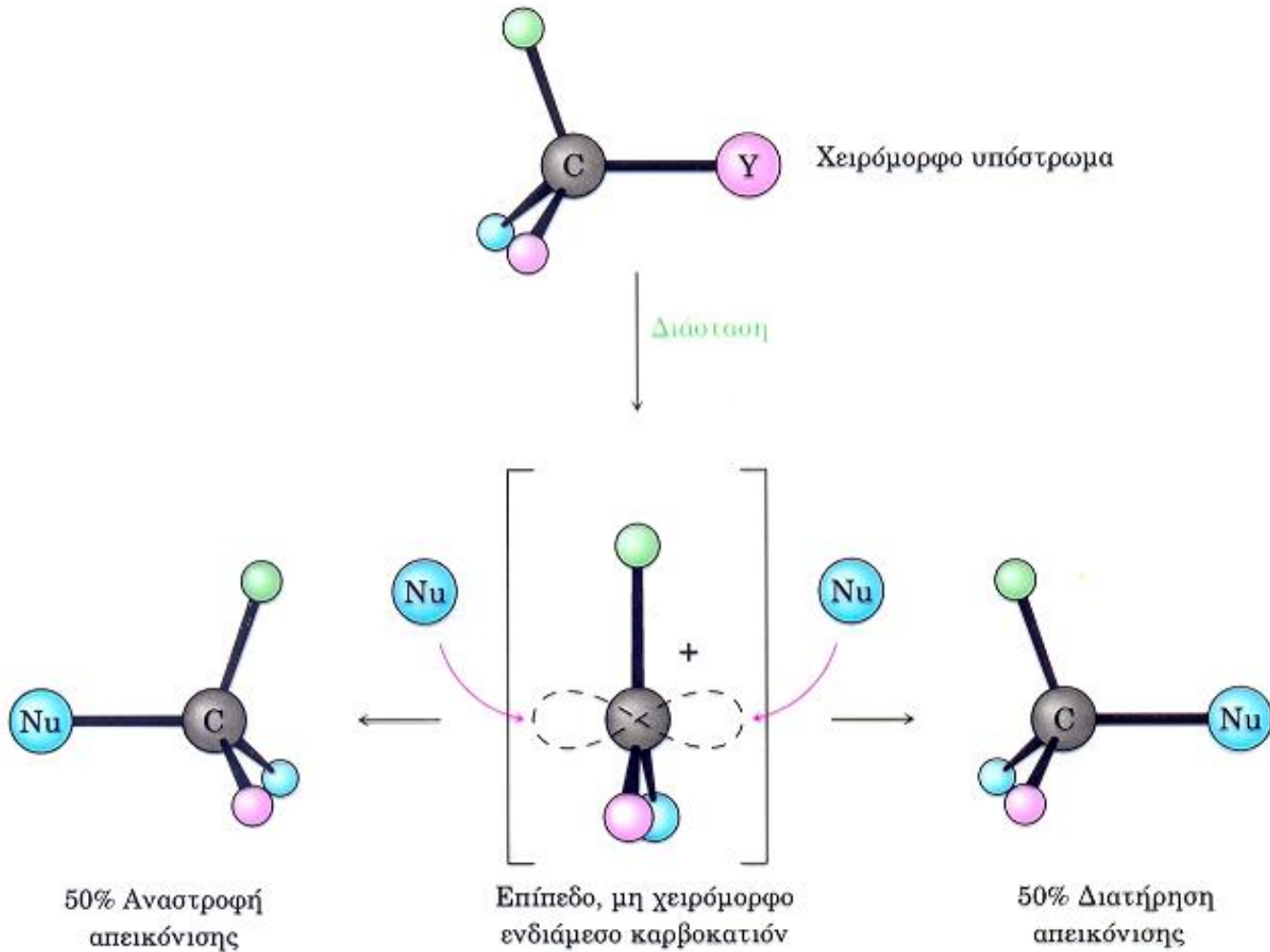
S_N1 — Ένας σταδιακός μηχανισμός

Μηχανισμός της αντίδρασης S_N1



Ένας μηχανισμός δύο σταδίων δίνει ένα διάγραμμα με δύο μεταβατικές καταστάσεις

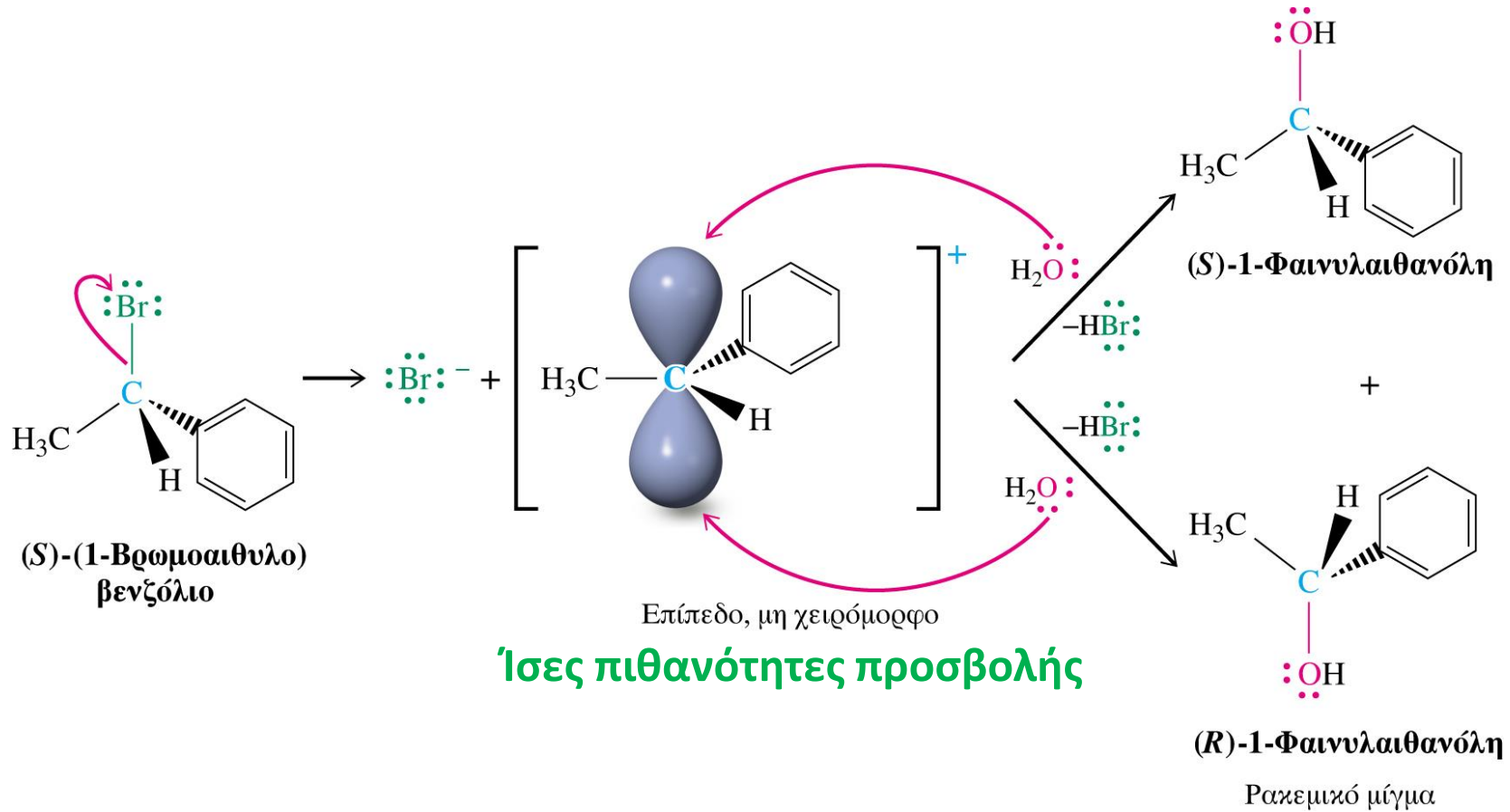
Στεροχημεία των αντιδράσεων S_N1



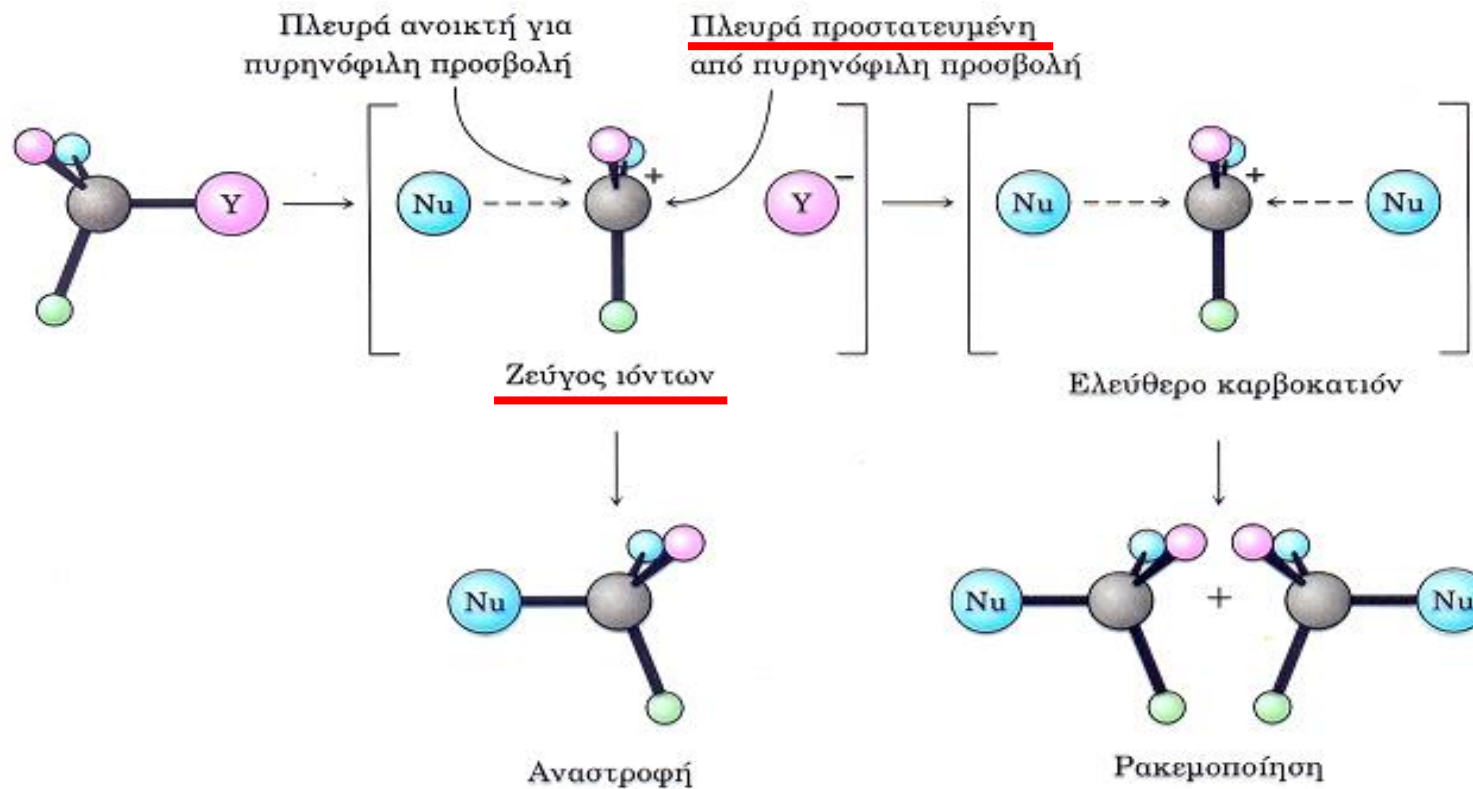
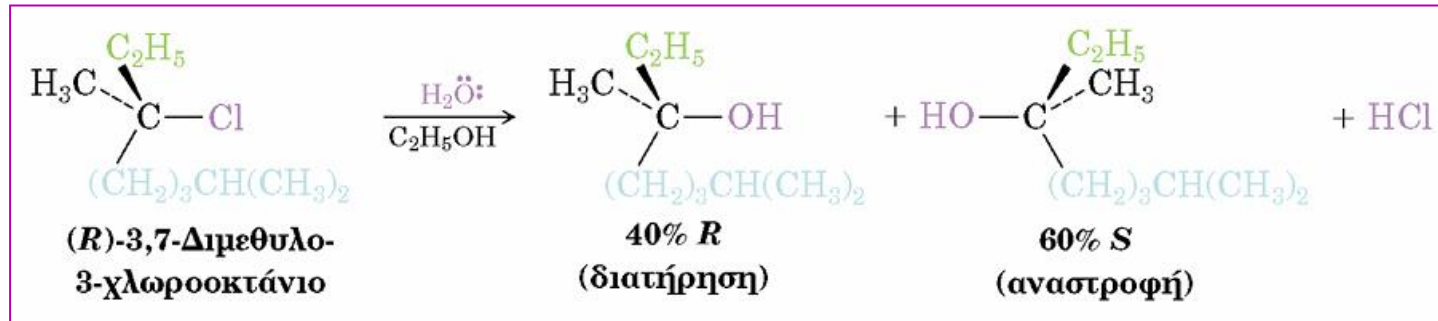
Οι δύο πλευρές του επίπεδου καρβοκατιόντος, είναι **στεreo-χημικά ισοδύναμες** και έχουν της ίδια πιθανότητα να προσβληθούν από το πυρηνόφιλο.

Αποτέλεσμα αυτού είναι ο σχηματισμός **ρακεμικού** προϊόντος, άσχετα από τη στεροχημεία του αντιδρώντος

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



Μερική αναστροφή απεικόνισης – Μη πλήρης ρακεμοποίηση



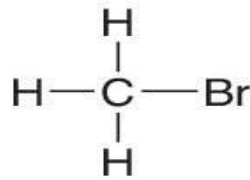
Δομή του Υποστρώματος

Σχετική δραστικότητα διαφόρων υποστρωμάτων ως προς τον S_N1

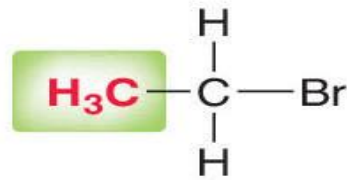
Το λιγότερο
δραστικό



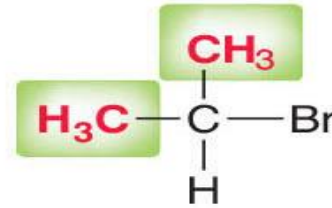
Το δραστικότερο



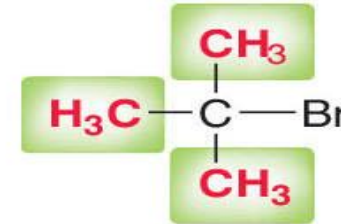
Μέθυλο



Πρωτοταγές
(1ο)

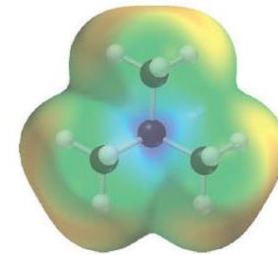
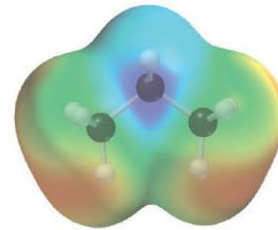
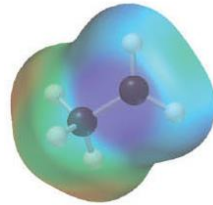
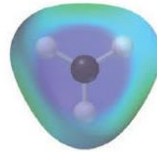


Δευτεροταγές
(2ο)



Τριτοταγές
(3ο)

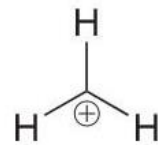
Σχετική σταθερότητα καρβοκατιόντων



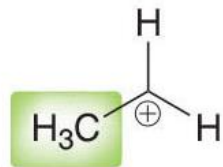
Το λιγότερο
σταθερό



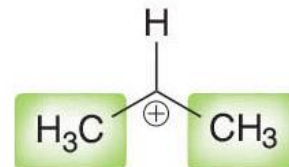
Το σταθερότερο



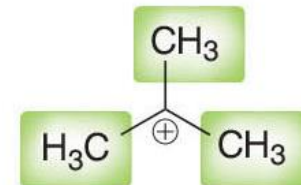
Μέθυλο



Πρωτοταγές
(1ο)

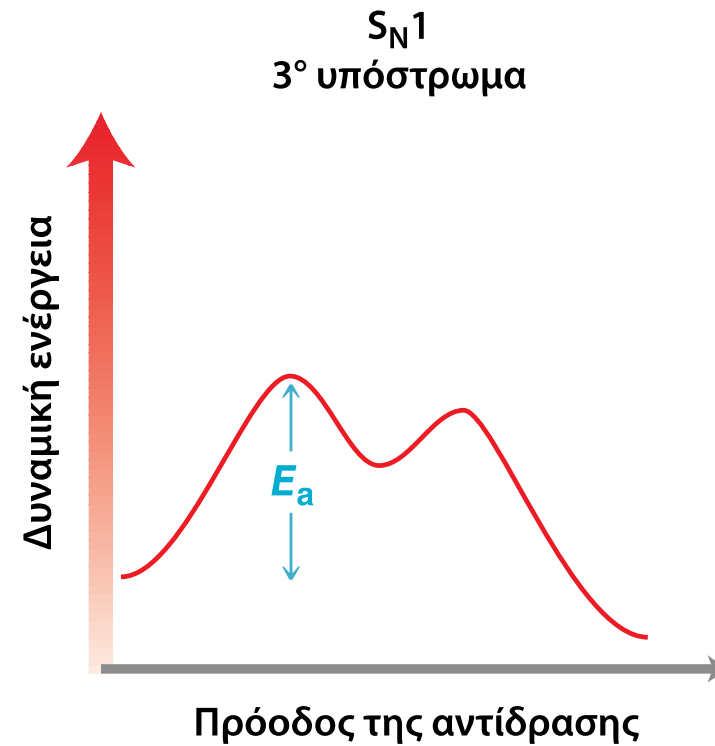
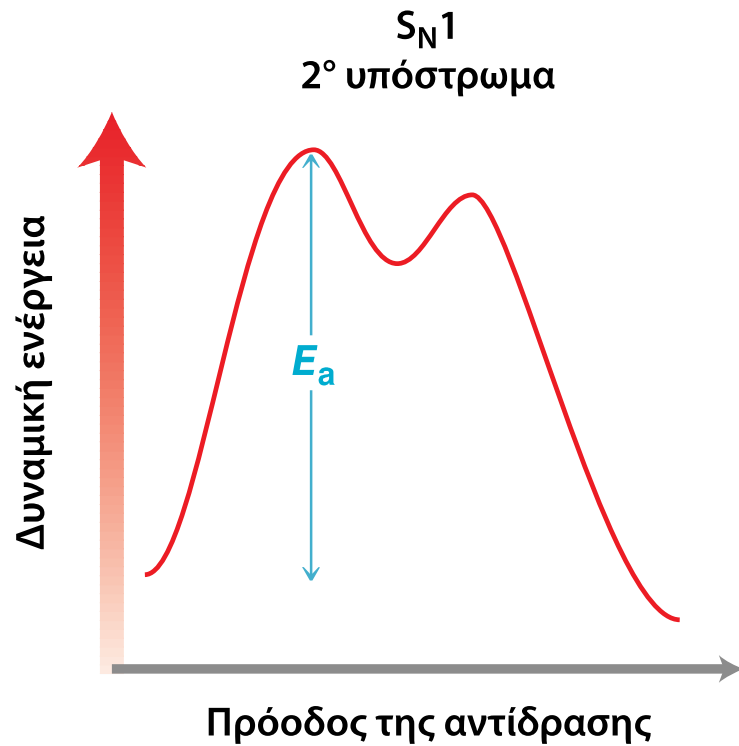


Δευτεροταγές
(2ο)



Τριτοταγές
(3ο)

Συγκριτικά ενεργειακά διαγράμματα αντιδράσεων S_N1



Μικρότερη E_a !!!

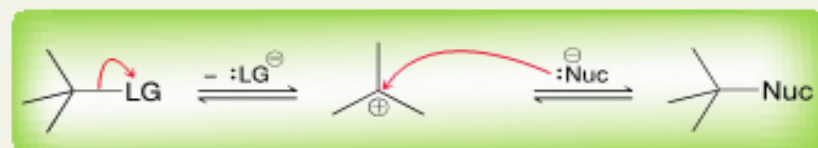
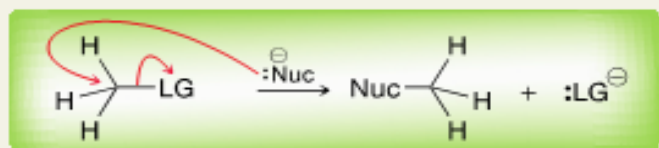
Σύνοψη των αντιδράσεων S_N2 και S_N1

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ S_N2 ΚΑΙ S_N1

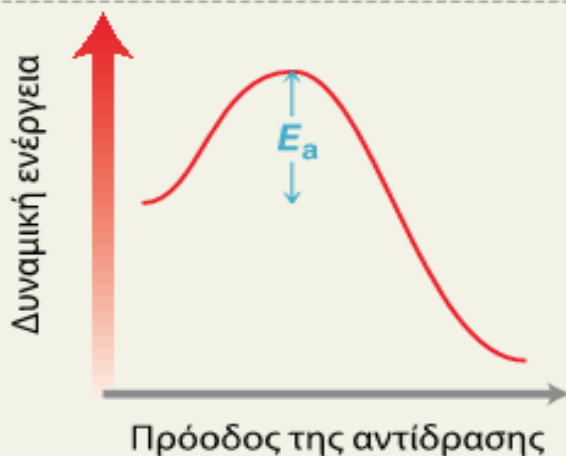
S_N2

S_N1

Μηχανισμός



Ενεργειακό
διάγραμμα



Εξίσωση ταχύτητας

Ταχύτητα = k [υπόστρωμα] [πυρηνόφιλο]

Ταχύτητα = k [υπόστρωμα]

Ταχύτητα
της αντίδρασης

Μέθυλο > 1ο > 2ο > 3ο

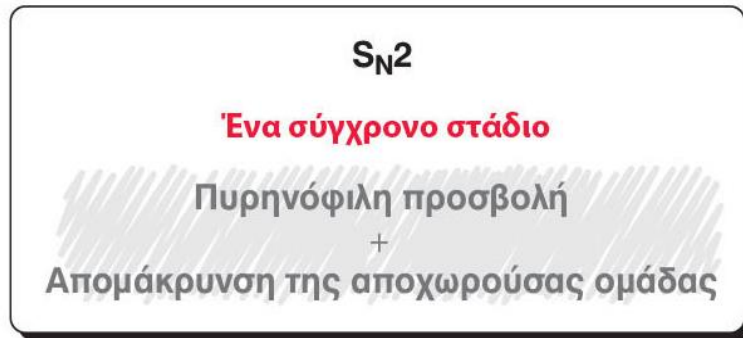
3ο > 2ο > 1ο > μέθυλο

Στερεοχημεία

Αναστροφή της απεικόνισης

Ρακεμοποίηση (με ελαφρά προτίμηση της αναστροφής λόγω του ζεύγους των ιόντων)

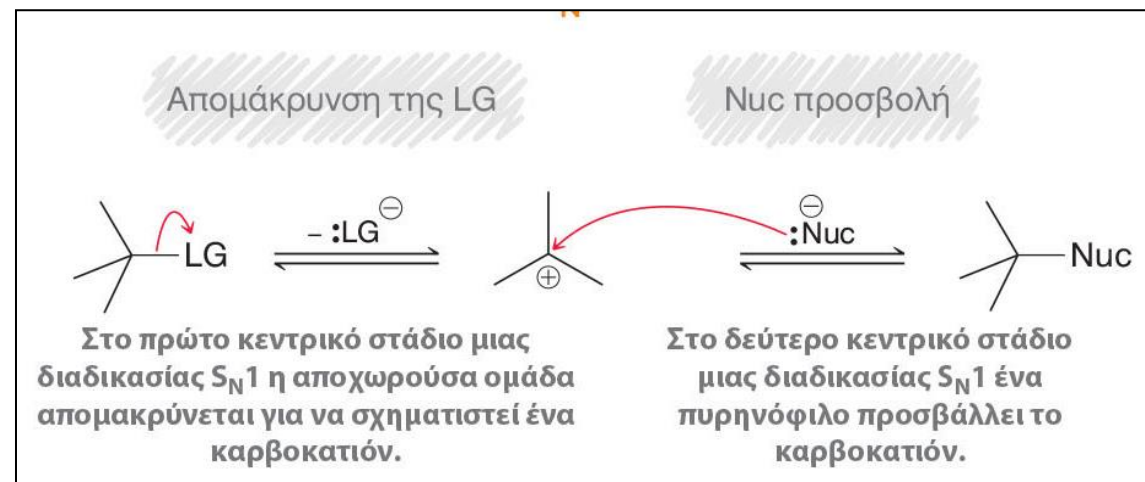
Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης S_N1



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

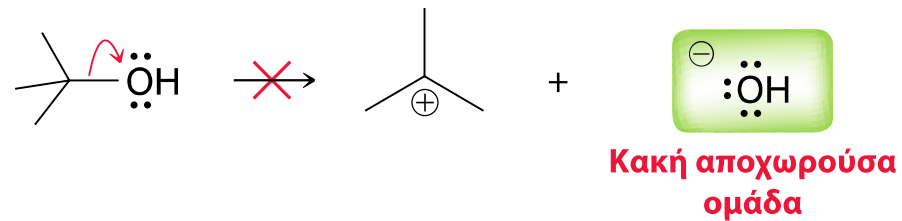


Κύρια στάδια

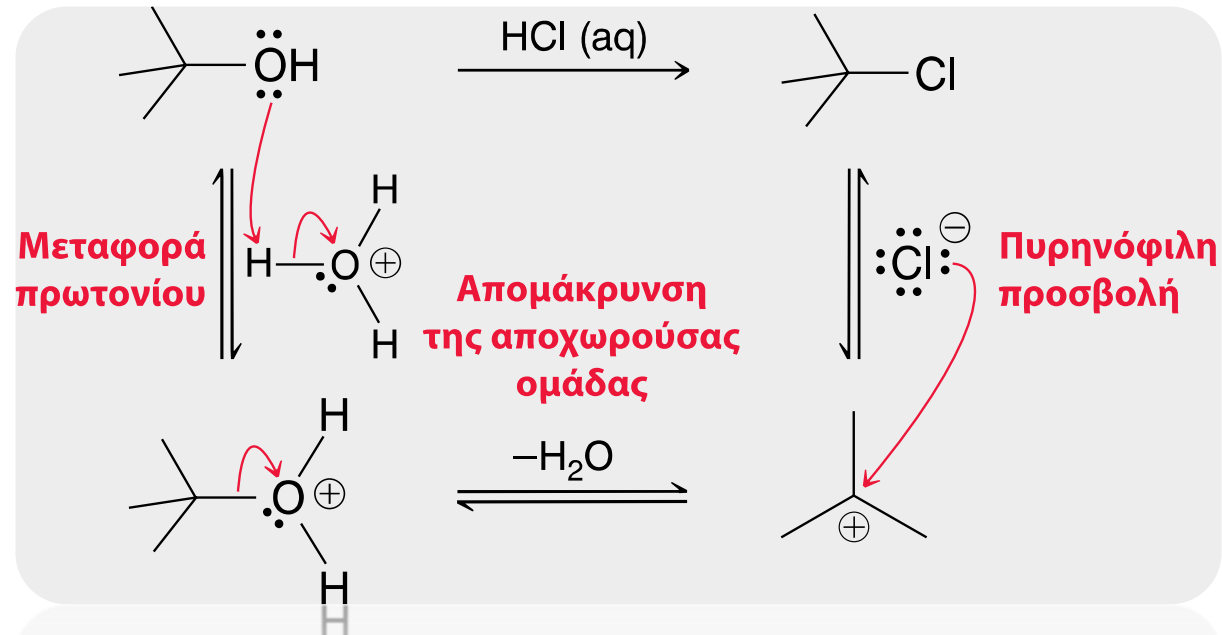
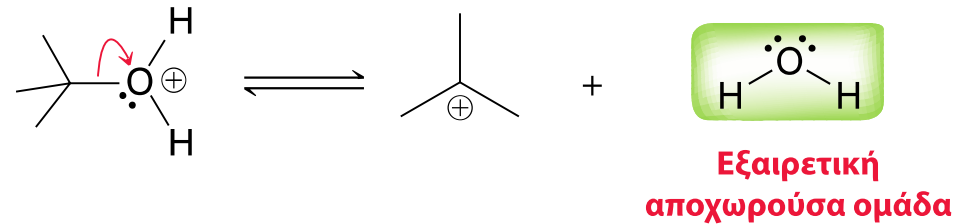


Μεταφορά πρωτονίου στην αρχή μιας διαδικασίας S_N1

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

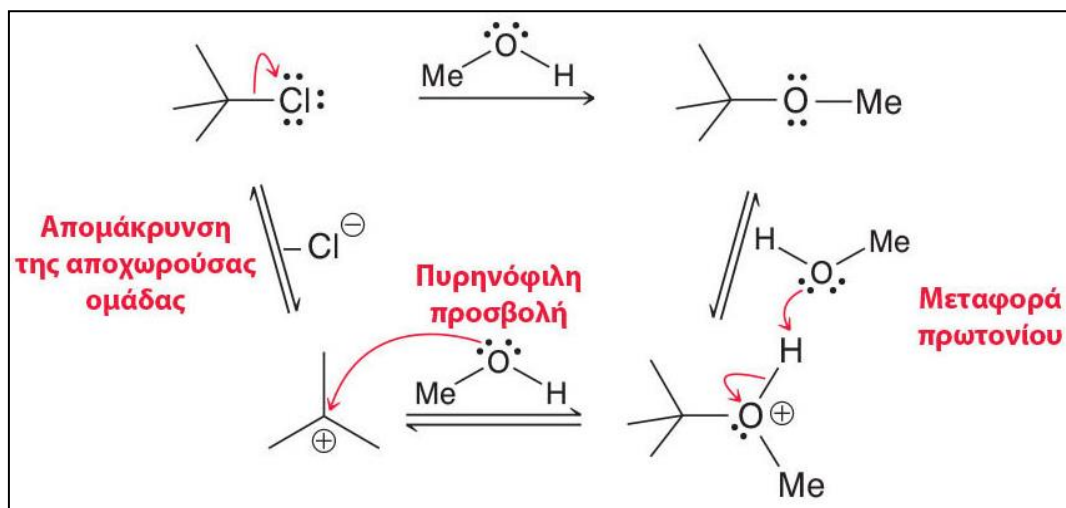
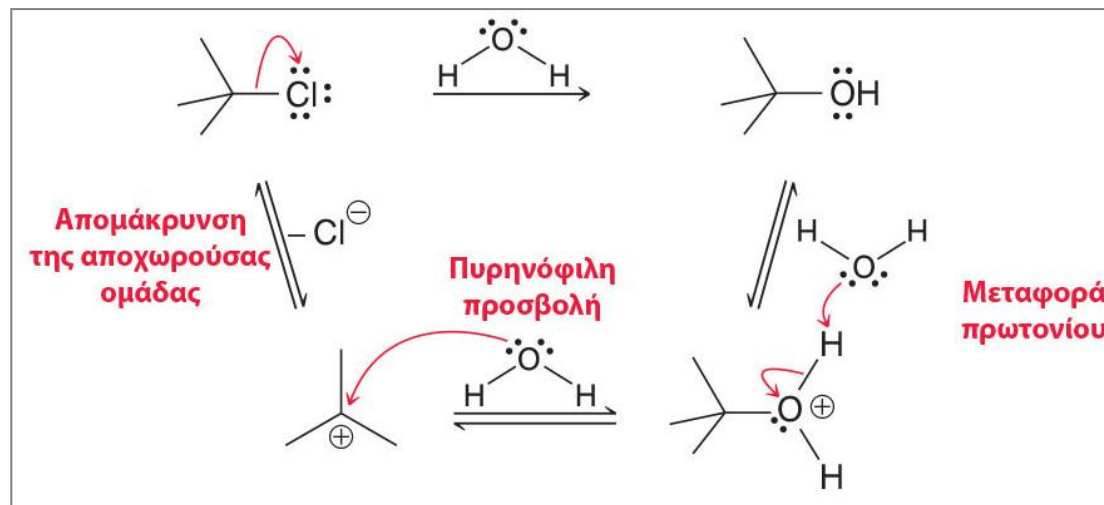


- Αν το OH πρωτονιωθεί μετατρέπεται σε καλή αποχωρούσα ομάδα, H₂O



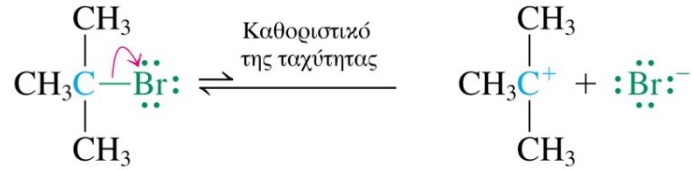
Μεταφορά πρωτονίου στο τέλος μιας διαδικασίας S_N1

Αντίδραση με ουδέτερο
πυρηνόφιλο

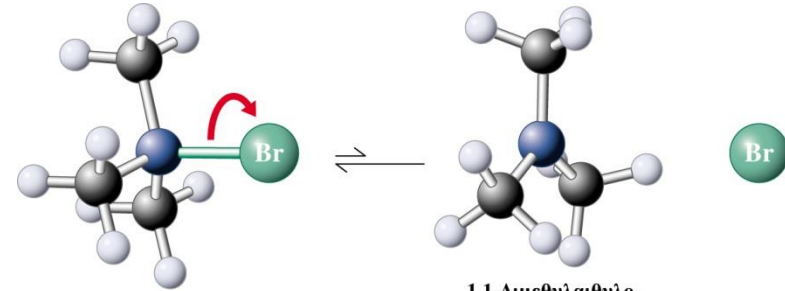


Αντίδραση διαλυτόλυσης

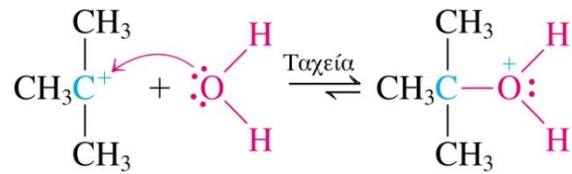
Μηχανισμός της αντίδρασης S_N1



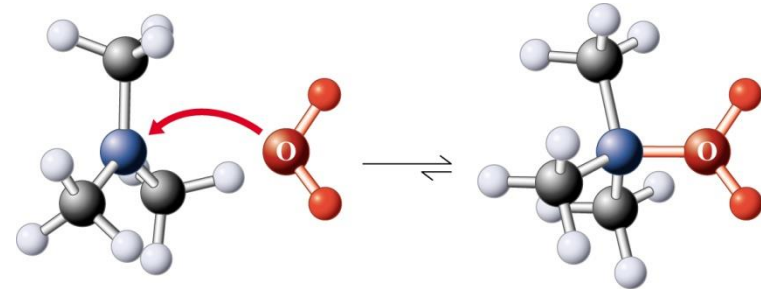
Σχηματισμός καρβοκατιόντος



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

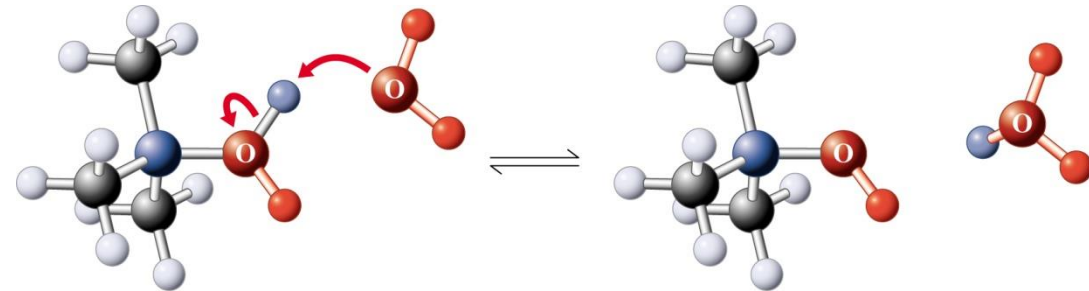
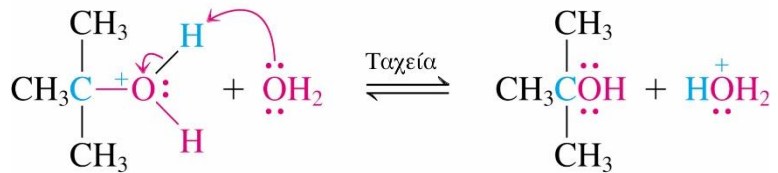


Πυρηνόφιλη προσβολή



Ένα ιόν αλκυλοξωνίου

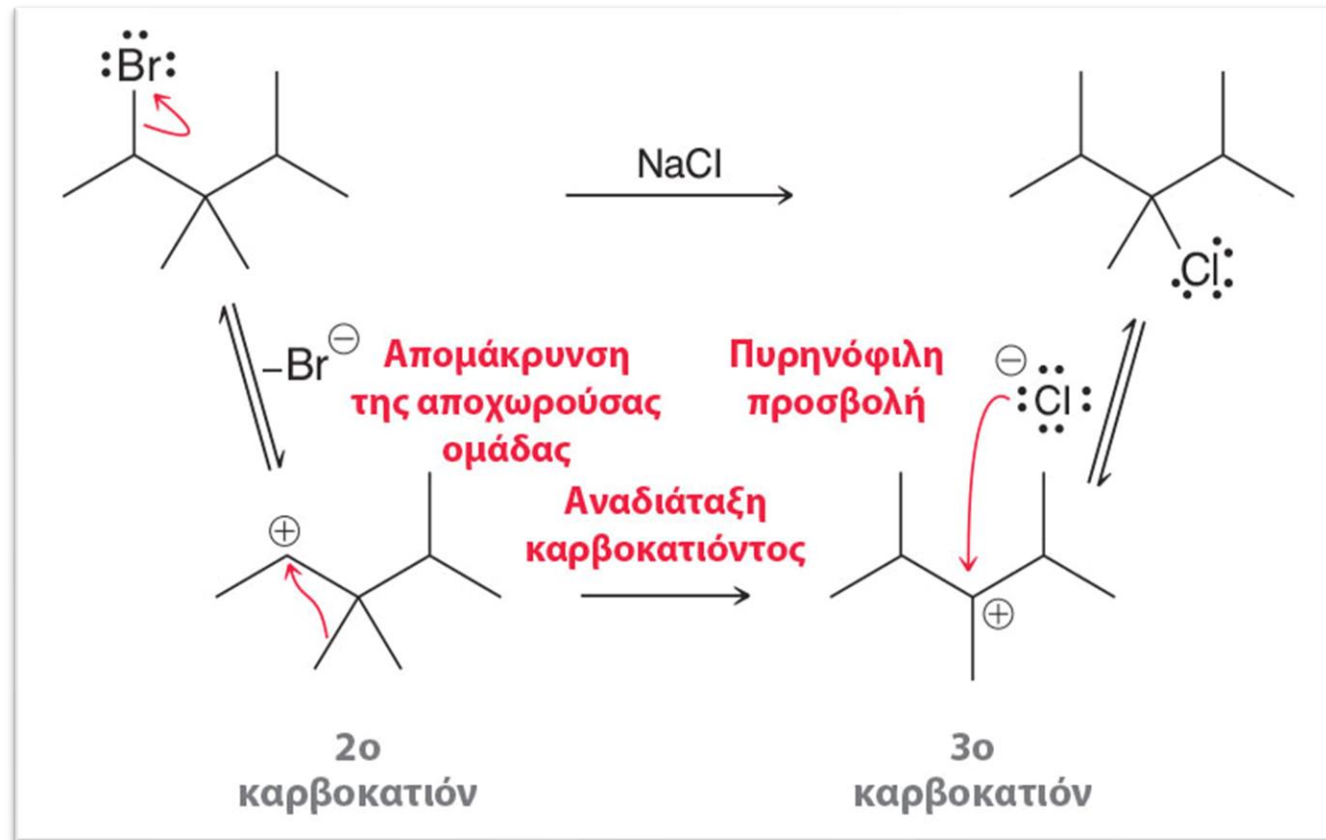
Αποπρωτονίωση



Ιόν αλκυλοξωνίου
(Ισχυρά όξινο)

2-Μεθυλο-2-προπανόλη

Αναδιάταξη καρβοκατιόντος σε μια διαδικασία S_N1



Οδηγεί γενικά σε **μίγμα προϊόντων**:



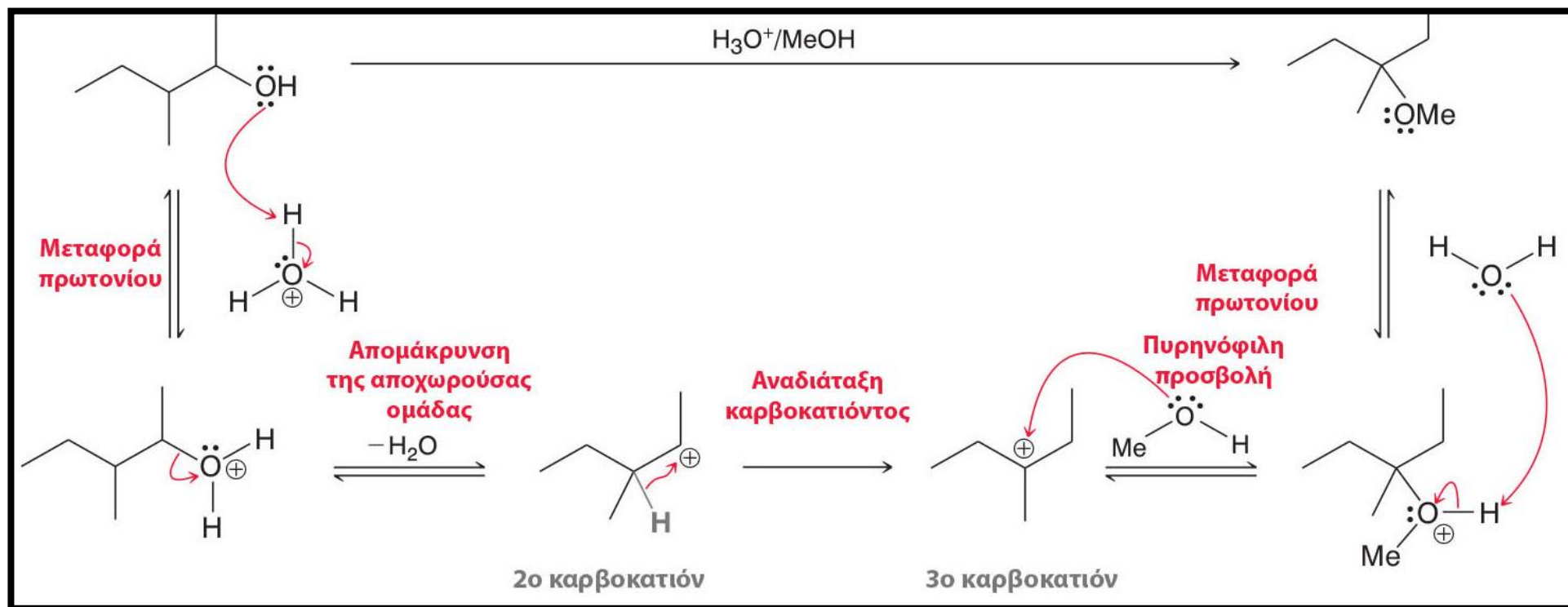
Δύο κύρια στάδια και τρία πιθανά πρόσθετα στάδια στο μηχανισμό S_N1

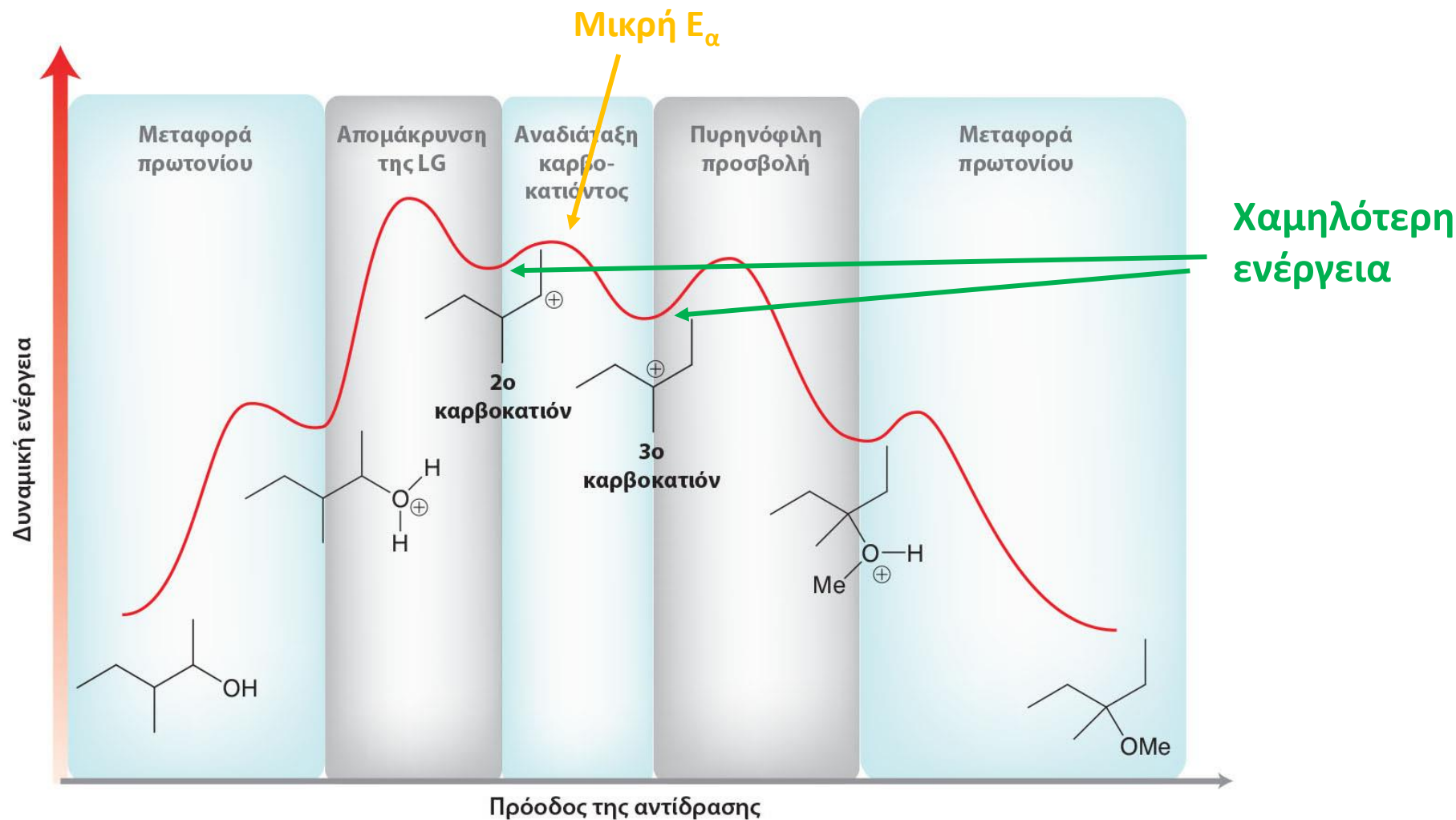


Χρειάζεται η αποχωρούσα ομάδα να πρωτονιωθεί πριν μπορέσει να απομακρυνθεί;
Αν είναι ομάδα OH, τότε ναι.

Είναι το πυρηνόφιλο τελικά τοποθετημένο σε διαφορετική θέση από την αποχωρούσα ομάδα;
Αν ναι, τότε υπάρχει αναδιάταξη καρβοκατιόντος.

Είναι το πυρηνόφιλο ουδέτερο;
Αν ναι, τότε θα υπάρχει μεταφορά πρωτονίου στο τέλος του μηχανισμού για να απομακρυνθεί το θετικό φορτίο.

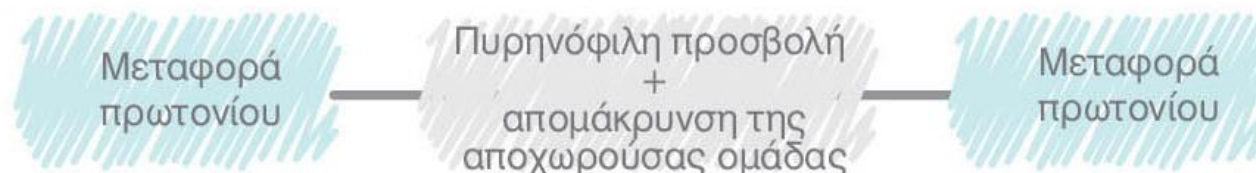




Ενεργειακό διάγραμμα διαδικασίας S_N1 που συνοδεύεται από τρία επιπρόσθετα στάδια

Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας διαδικασίας S_N2

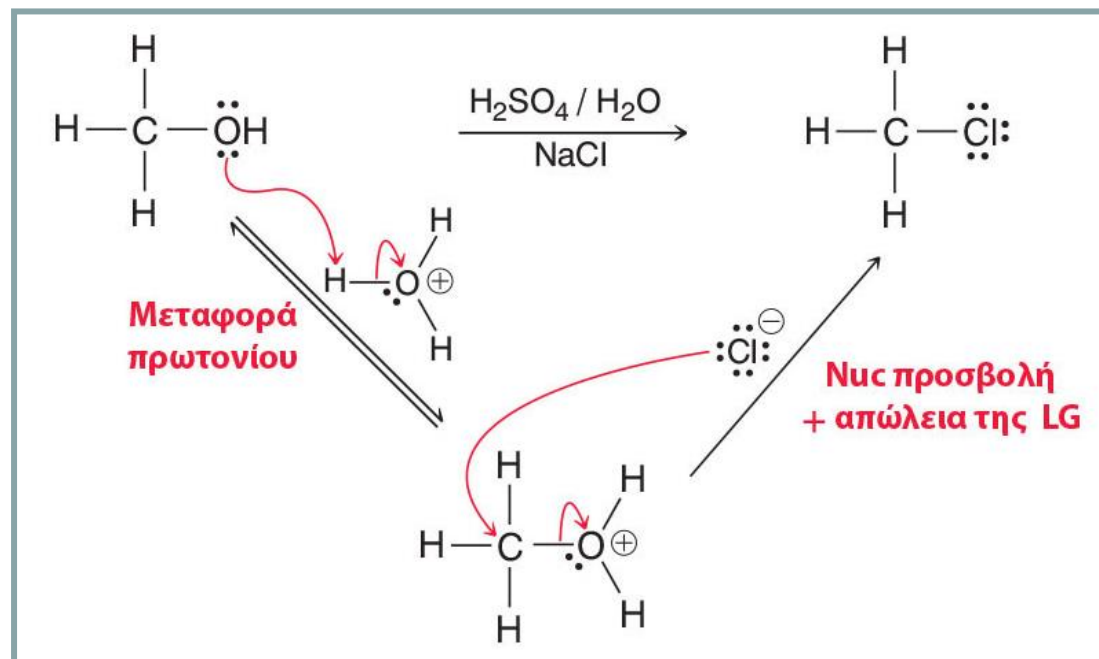
Το βασικό και δύο πιθανά πρόσθετα στάδια που μπορεί να συνοδεύουν μια διαδικασία S_N2



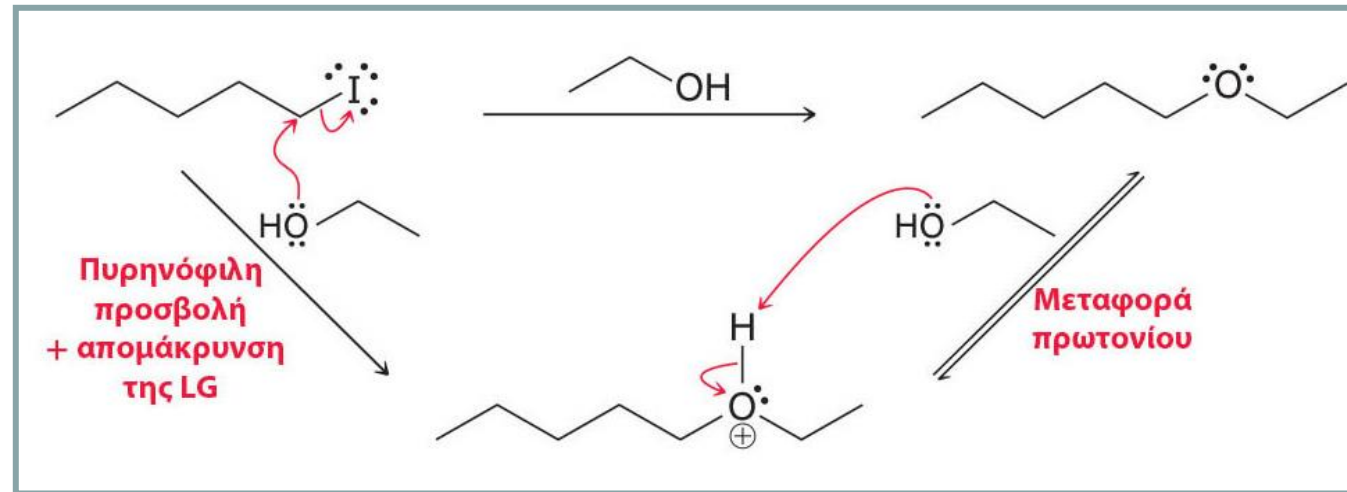
Χρειάζεται η αποχωρούσα ομάδα να πρωτονιωθεί αρχικά;
Αν είναι ομάδα OH, τότε ναι.

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



- Μεταφορά πρωτονίου στο τέλος μιας διαδικασίας S_N2



- Μεταφορά πρωτονίου πριν και μετά τη διαδικασία S_N2

