

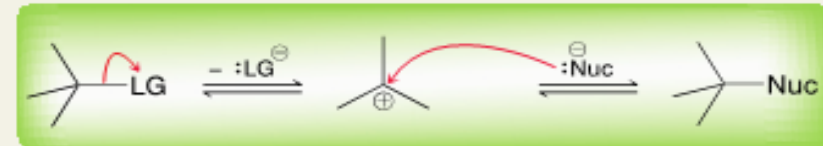
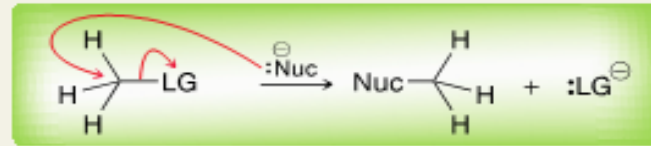
# Σύνοψη των αντιδράσεων $S_N2$ και $S_N1$

## ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ $S_N2$ ΚΑΙ $S_N1$

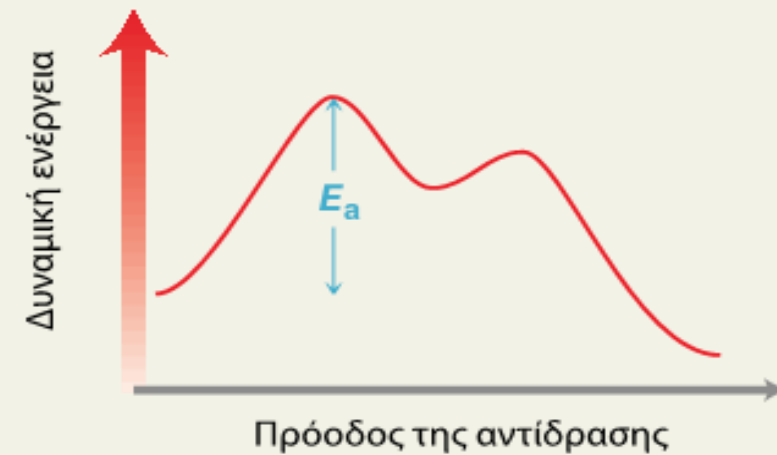
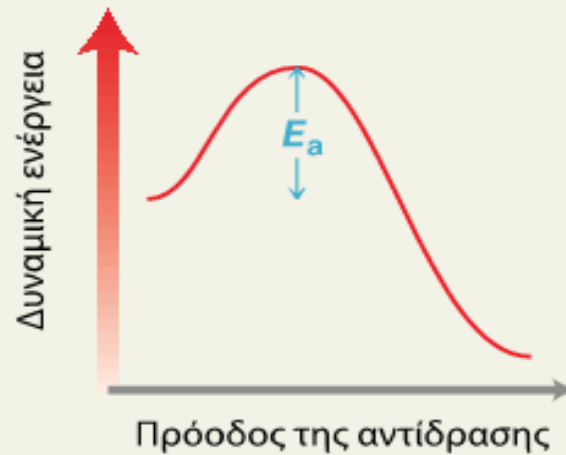
$S_N2$

$S_N1$

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)

# Παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις $S_N1$ και $S_N2$

Υπόστρωμα

Πυρηνόφιλο

Αποχωρούσα ομάδα

Διαλύτης

# 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.



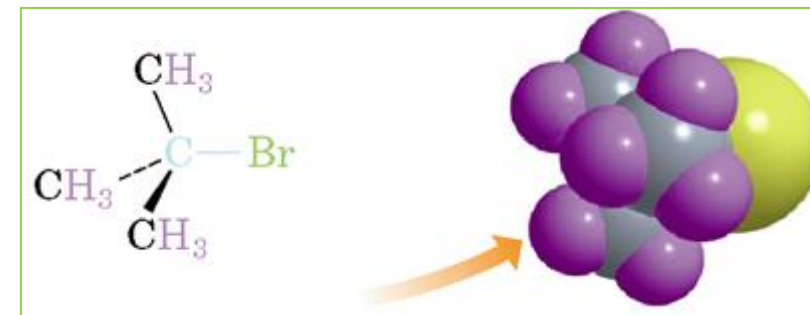
B.



Γ.

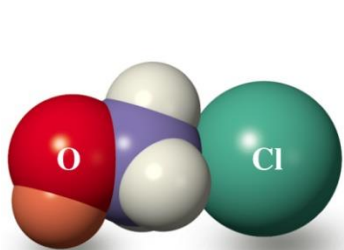
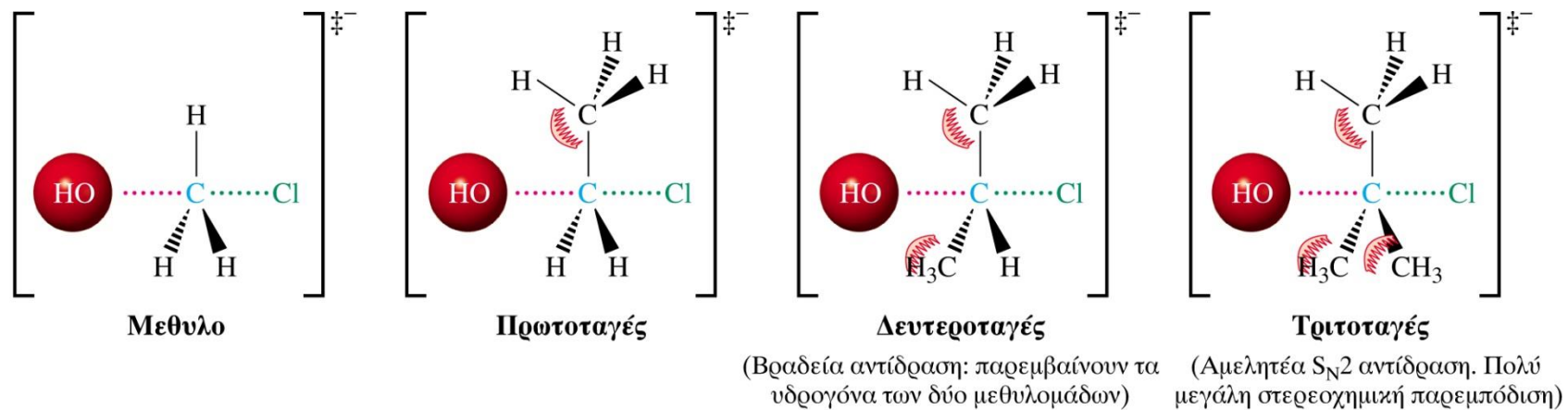


Δ.

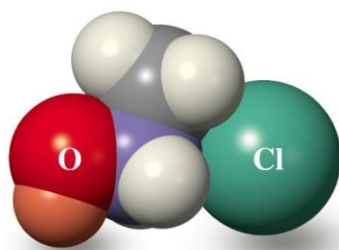


Αυξανόμενης της στεreoχημικής παρεμπόδισης ( $\Delta > \Gamma > B > A$ ),  
η ταχύτητα της αντίδρασης ελαττώνεται

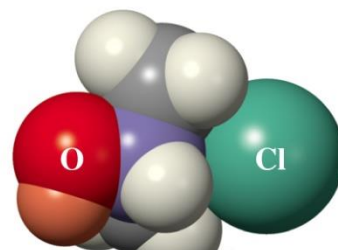
# Μεταβατικές καταστάσεις αντιδράσεων $S_N2$



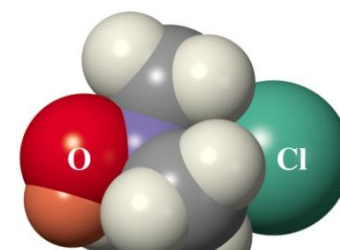
A



B

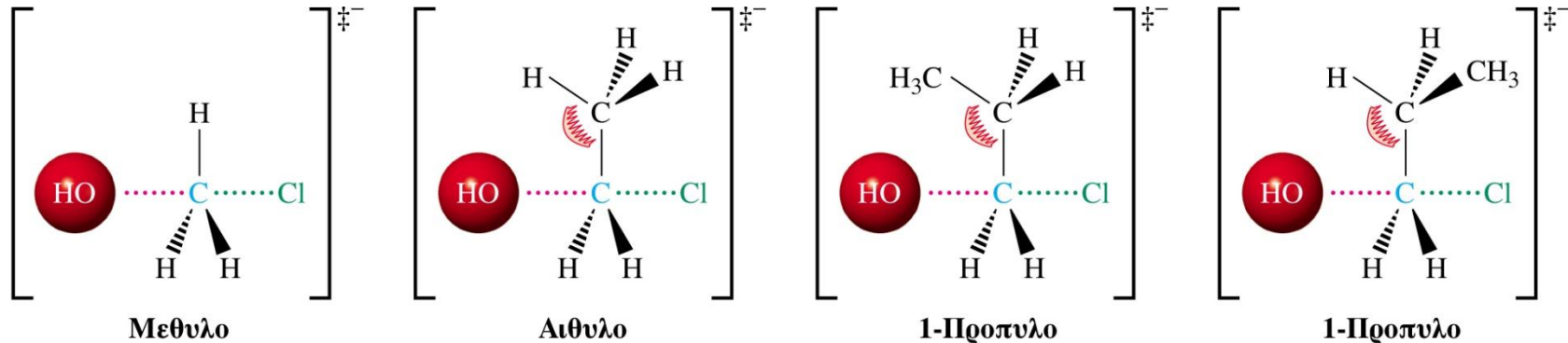


Γ



Δ

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

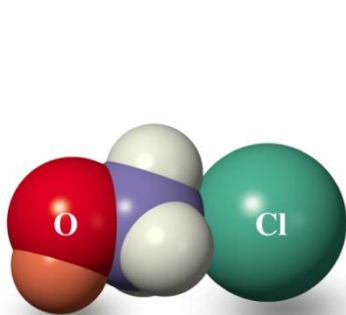


(Ελάχιστη στερεοχημική παρεμπόδιση)

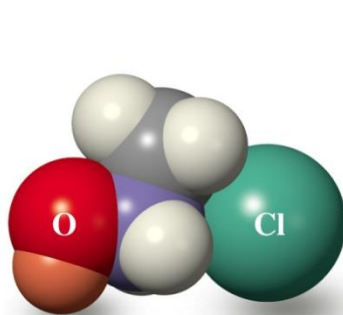
(Ένα υδρογόνο βρίσκεται στον δρόμο του πυρηνοφίλου)

(Σημαντική στερεοχημική παρεμπόδιση μεταξύ μεθυλίου και νεοσεισερχόμενου πυρηνοφίλου)

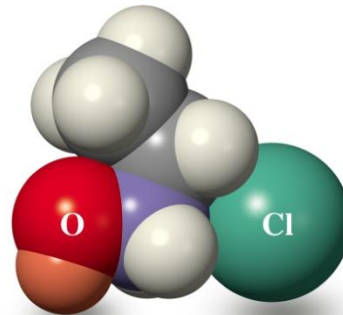
(Παρόμοια με την περίπτωση του αιθυλο)



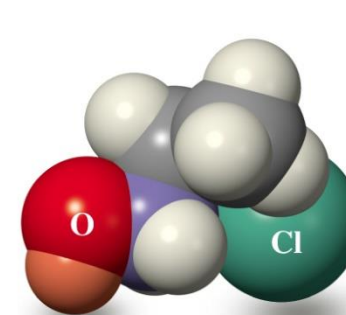
A



B

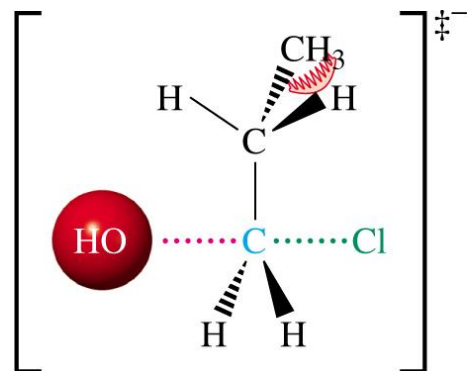


Γ

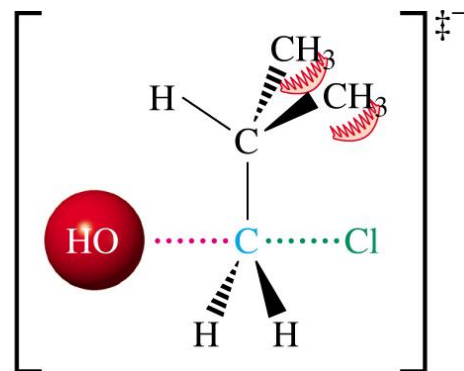


Δ

# Η διακλάδωση δίπλα στον αντιδρώντα άνθρακα επίσης επιβραδύνει την υποκατάσταση $S_N2$

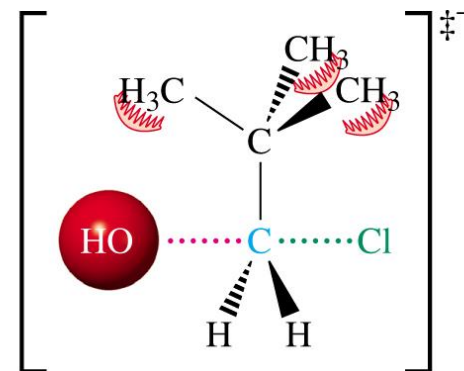


1-Προπυλο  
(*gauche*  $\text{CH}_3$  και  $\text{Cl}$ )



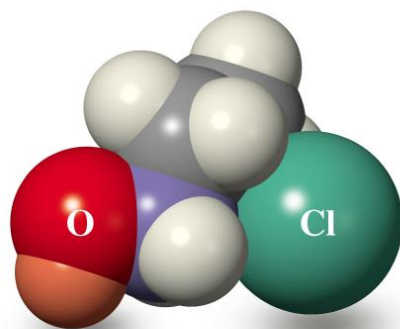
2-Μεθυλο-1-προπυλο  
(δύο *gauche*  $\text{CH}_3$  και  $\text{Cl}$ )

(Μεγάλη ενέργεια μεταβατικής κατάστασης: η αντίδραση είναι βραδύτερη)

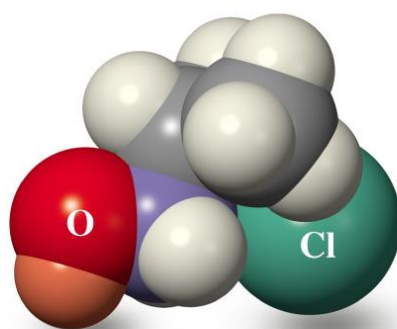


2,2-Διμεθυλο-1-προπυλο

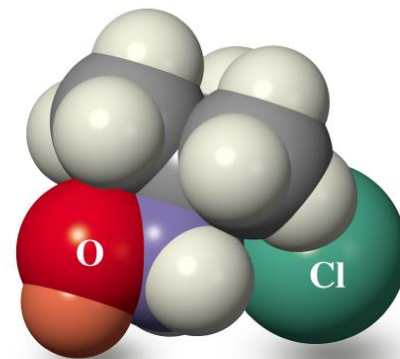
(Όλες οι διαμορφώσεις υπόκεινται σε σημαντική στερεοχημική παρεμπόδιση)



A



B



Γ

# Υπόστρωμα

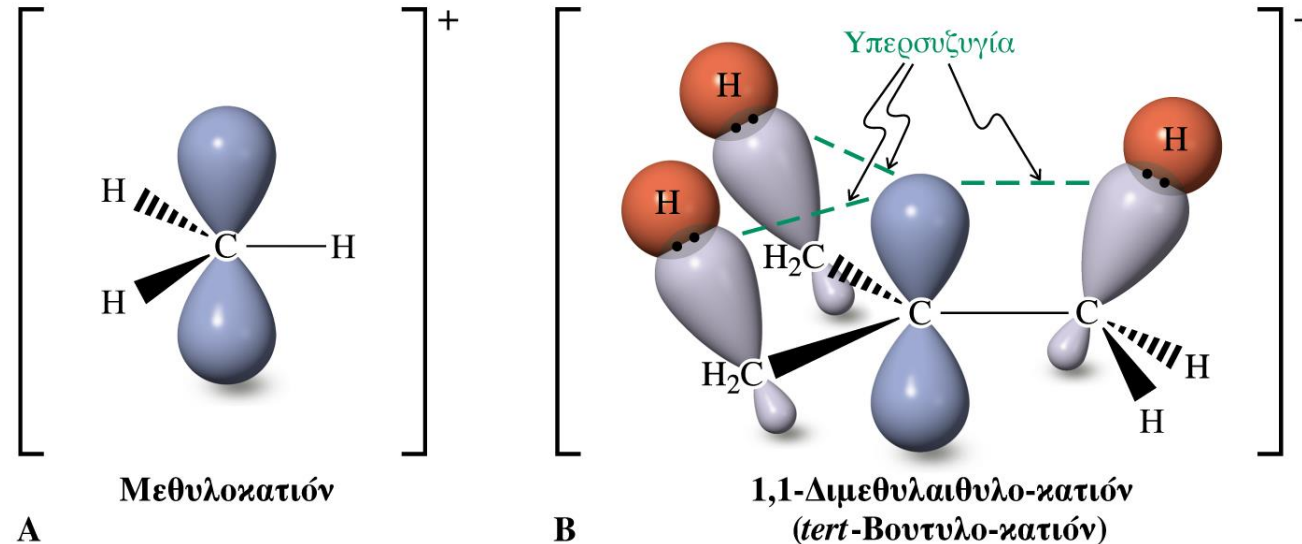
Γιατί στον  $S_N1$  μηχανισμό έχουμε σχηματισμό καρβοκατιόντος ενώ στον  $S_N2$  όχι;

Σχετική σταθερότητα  
καρβοκατιόντων



Αυξανόμενη σταθερότητα καρβοκατιόντος

Η υπερευζυγία  
σταθεροποιεί τα  
θετικά φορτία



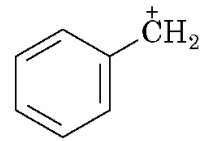
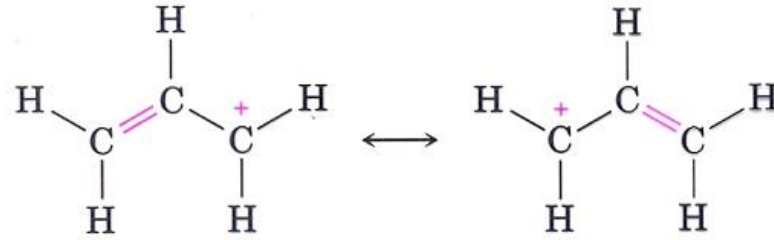


## Σχετική σταθερότητα καρβοκατιόντων/Συντονισμός

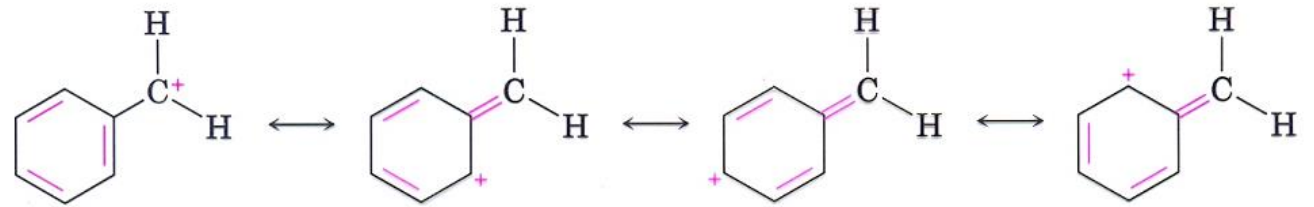
Ο **συντονισμός** σταθεροποιεί τα καρβοκατιόντα



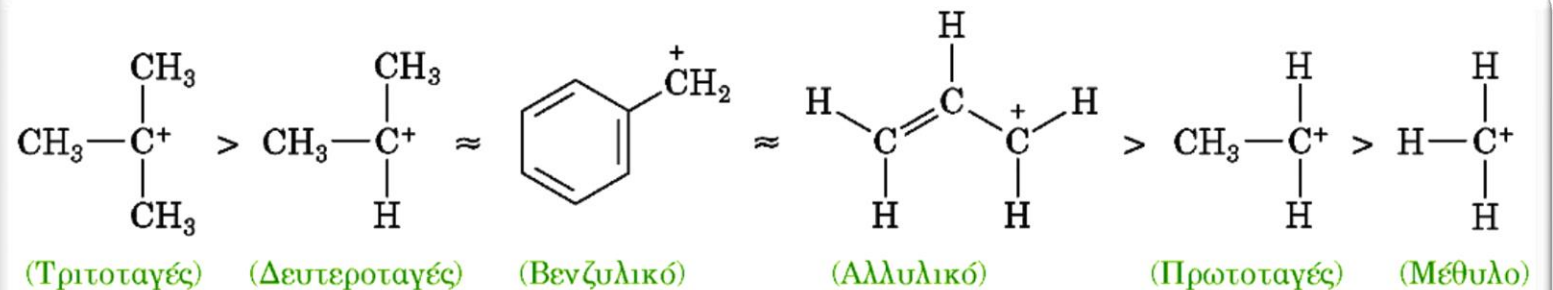
**Αλλυλικό κατιόν**



**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

Σταθερότερο

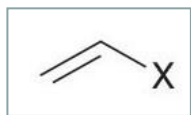
Σταθερότητα

Ασταθέστερο

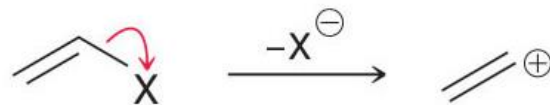
## Υποστώματα Ακατάλληλα για S<sub>N</sub>2

Τα βινυλαλογονίδια και τα αρυλαλογονίδια δεν δίνουν αντιδράσεις υποκατάστασης.

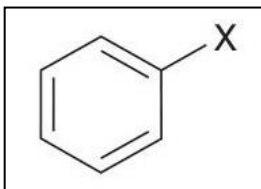
- Σχηματίζουν ασταθή καρβοκατιόντα



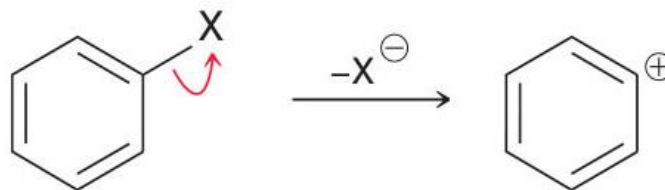
Βινυλαλογονίδιο



Μη σταθεροποιημένο μέσω συντονισμού

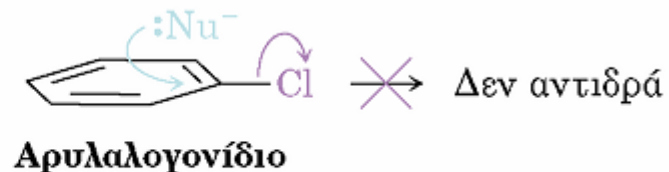
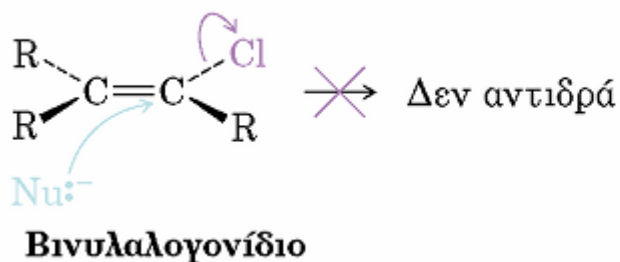


Αρυλαλογονίδιο



Μη σταθεροποιημένο μέσω συντονισμού

- Η οπίσθια προσβολή είναι παρεμποδισμένη



# 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<sub>N</sub>2

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



## Επίδραση του πυρηνόφιλου στις αντιδράσεις S<sub>N</sub>2

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											B	C	N	O	F	Ne
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl	Ar
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mb	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Th	Pb	Bi	Po	At	Rn
λανθανίδες																		
ακτινίδες																		

# Επίδραση του πυρηνόφιλου στις αντιδράσεις S<sub>N</sub>2

## Συσχετισμός βασικότητας και πυρηνοφιλικότητας

Συσχετισμός βασικότητας και πυρηνόφιλου χαρακτήρα				
Πυρηνόφιλο	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	HO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
Ταχύτητα της αντίδρασης S <sub>N</sub> 2 με το CH <sub>3</sub> Br	25	16	0,3	0,001
pK <sub>a</sub> του συζυγούς οξέος	15,5	15,7	4,7	-1,7

← Αυξανόμενη βασικότητα



← Αυξανόμενη πυρηνοφιλικότητα

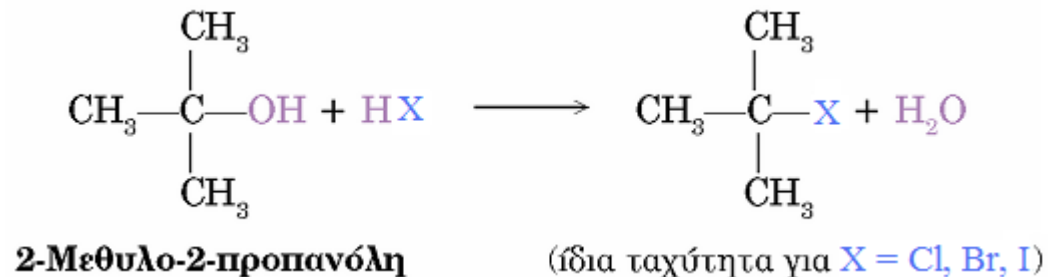
## Επίδραση του πυρηνόφιλου στις αντιδράσεις S<sub>N</sub>2

CH<sub>3</sub>Br + Nu:<sup>-</sup> → CH<sub>3</sub>Nu + Br<sup>-</sup>

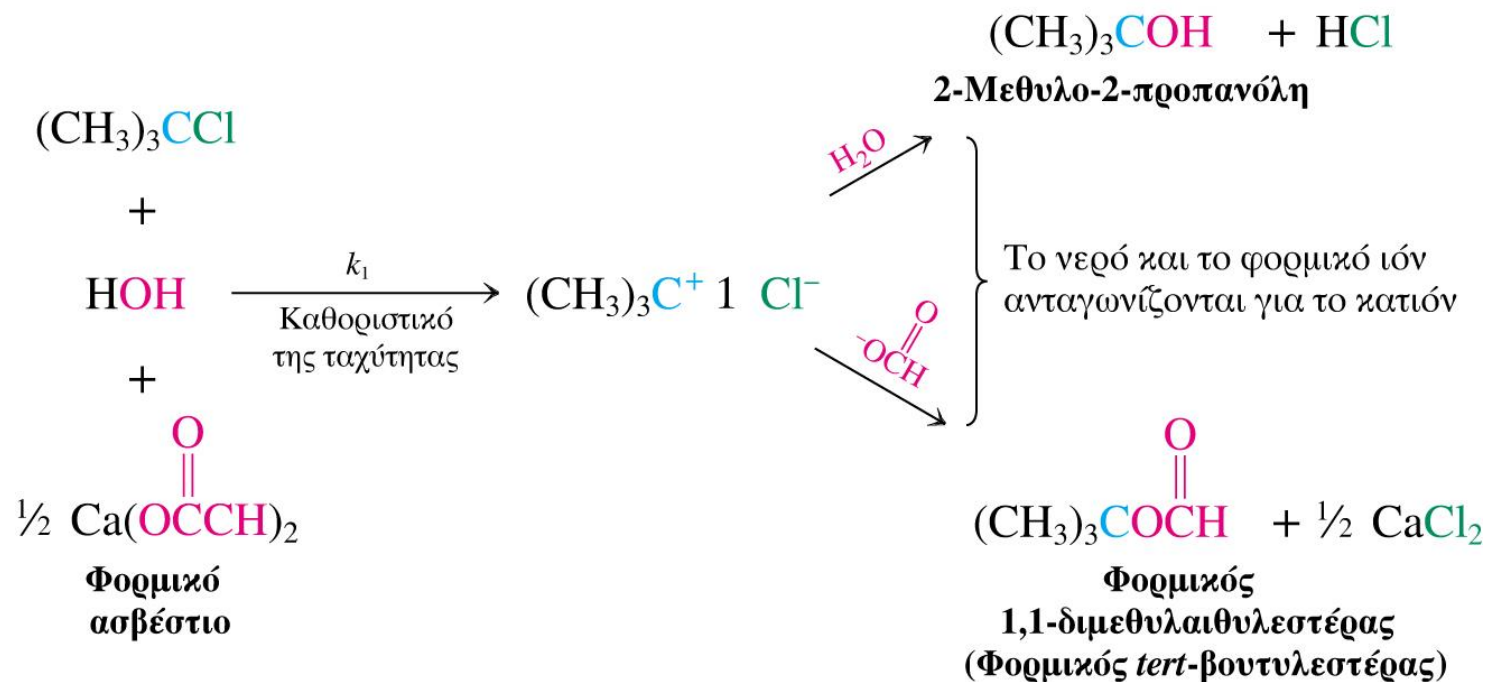
Nu =	HS <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	HO <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
Σχετική δραστηκότητα	125.000	125.000	100.000	25.000	16.000	1000	700	1	
	Περισσότερο δραστικό	← Δραστηκότητα του πυρηνόφιλου					Διγότερο δραστικό		

# Επίδραση του πυρηνόφιλου στις αντιδράσεις S<sub>N</sub>1

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



## Ανταγωνιζόμενα πυρηνόφιλα στην αντίδραση S<sub>N</sub>1

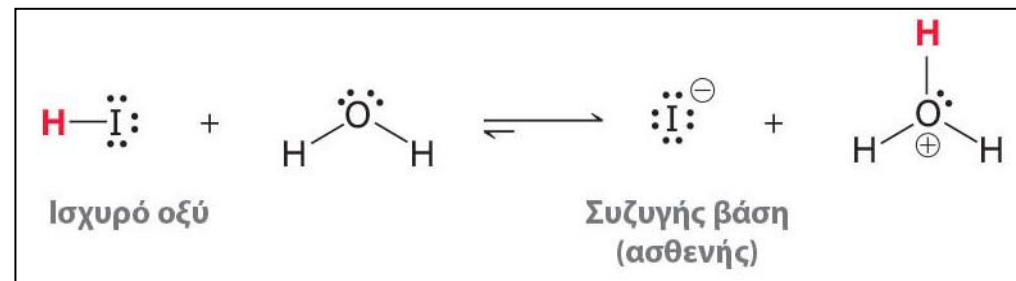




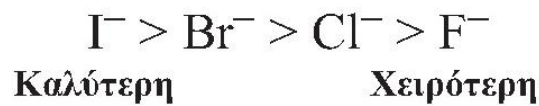
# Παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις $S_N1$ και $S_N2$

## Αποχωρούσα ομάδα

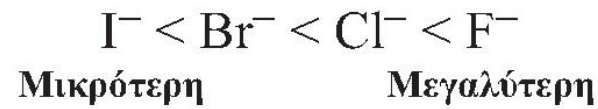
- Οι αντιδράσεις  $S_N1$  είναι πιο ευαίσθητες στην αποχωρούσα ομάδα σε σχέση με τις  $S_N2$
- Οι αντιδράσεις  $S_N1$  επιταχύνονται με καλύτερες αποχωρούσες ομάδες
- Η ικανότητα ενός υποκαταστάτη να δράσει ως αποχωρούσα ομάδα σχετίζεται με την ισχύ του συζυγούς οξέος του. Και τα δύο εξαρτώνται από την 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).



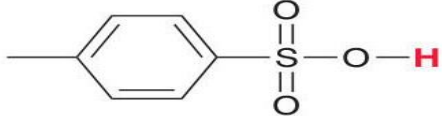
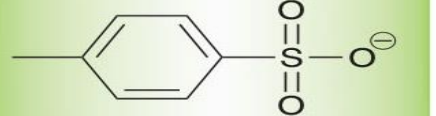
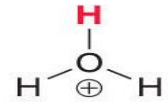

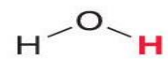

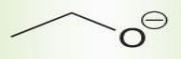
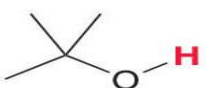
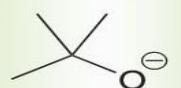
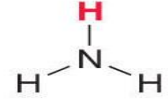

### Ικανότητα αποχωρούσας ομάδας



### Βασικότητα



# Αποχωρούσα ομάδα

	Οξύ	pK <sub>a</sub>	Συζυγής βάση	
<p>↑ Το ισχυρότερο οξύ</p>	I—H	- 11	I <sup>⊖</sup>	<p>Καλές αποχωρούσες ομάδες</p>
	Br—H	- 9	Br <sup>⊖</sup>	
	Cl—H	- 7	Cl <sup>⊖</sup>	
		- 3		
		- 2		
-----				
<p>↓ Το ασθενέστερο οξύ</p>		15,7	HO <sup>⊖</sup>	<p>Κακές αποχωρούσες ομάδες</p>
		16		
		18		
		38		

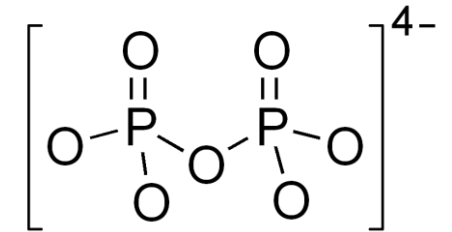
Ισχύς βάσεων και αποχωρουσών ομάδων							
Συζυγές οξύ		Αποχωρούσα ομάδα		Συζυγές οξύ		Αποχωρούσα ομάδα	
<i>Ισχυρό</i>	↑ Ισχυρότερο οξύ	$pK_a$	<i>Καλή</i>	↑ Καλύτερη αποχωρούσα ομάδα	<i>Ασθενές</i>	$pK_a$	<i>Φτωχή</i>
HI (το ισχυρότερο)		-10,0	$I^-$ (η καλύτερη)		HF	3,2	$F^-$
HBr		-9,0	$Br^-$		$CH_3CO_2H$	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)		
						↑ Καλύτερη αποχωρούσα ομάδα	

# Αποχωρούσα ομάδα

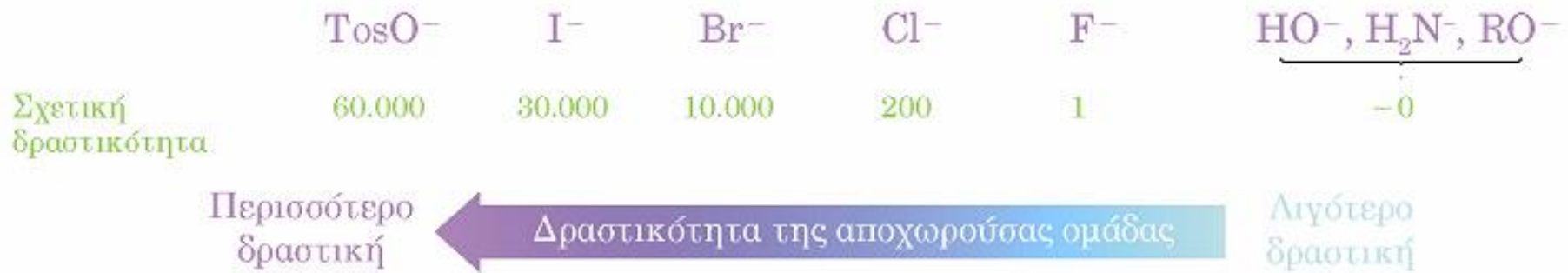
## Κοινές αποχωρούσες ομάδες

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

## Κοινή αποχωρούσα ομάδα στη Βιολογία



Πυροφωσφορικά ιόντα

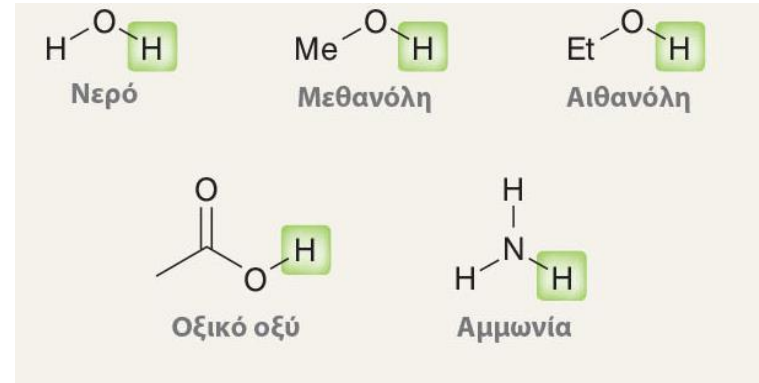


# Παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις $S_N1$ και $S_N2$

## Διαλύτης

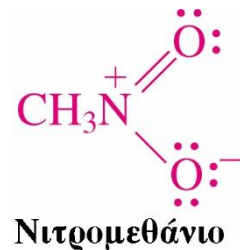
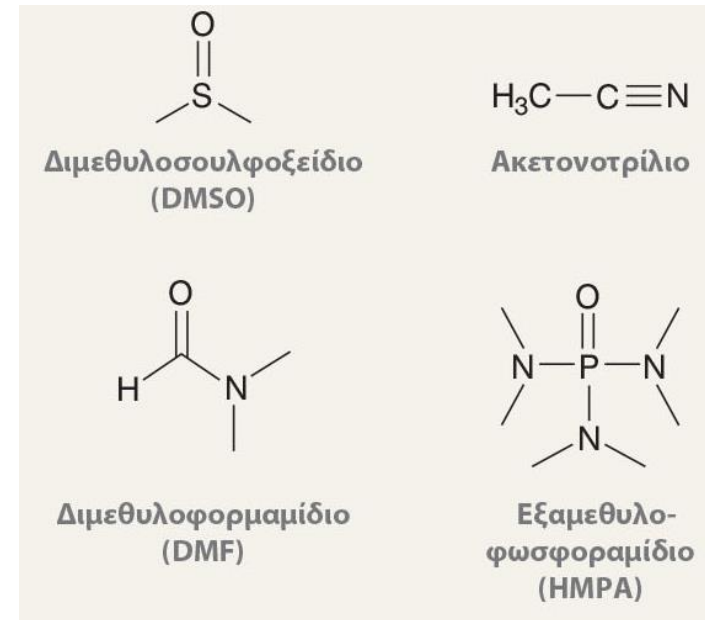
### Πρωτικοί διαλύτες

Περιέχουν άτομο υδρογόνου  
συνδεδεμένο σε ηλεκτραρνητικό άτομο



### Πολικοί απρωτικοί διαλύτες

Δεν περιέχουν άτομο υδρογόνου  
συνδεδεμένο σε ηλεκτραρνητικό άτομο



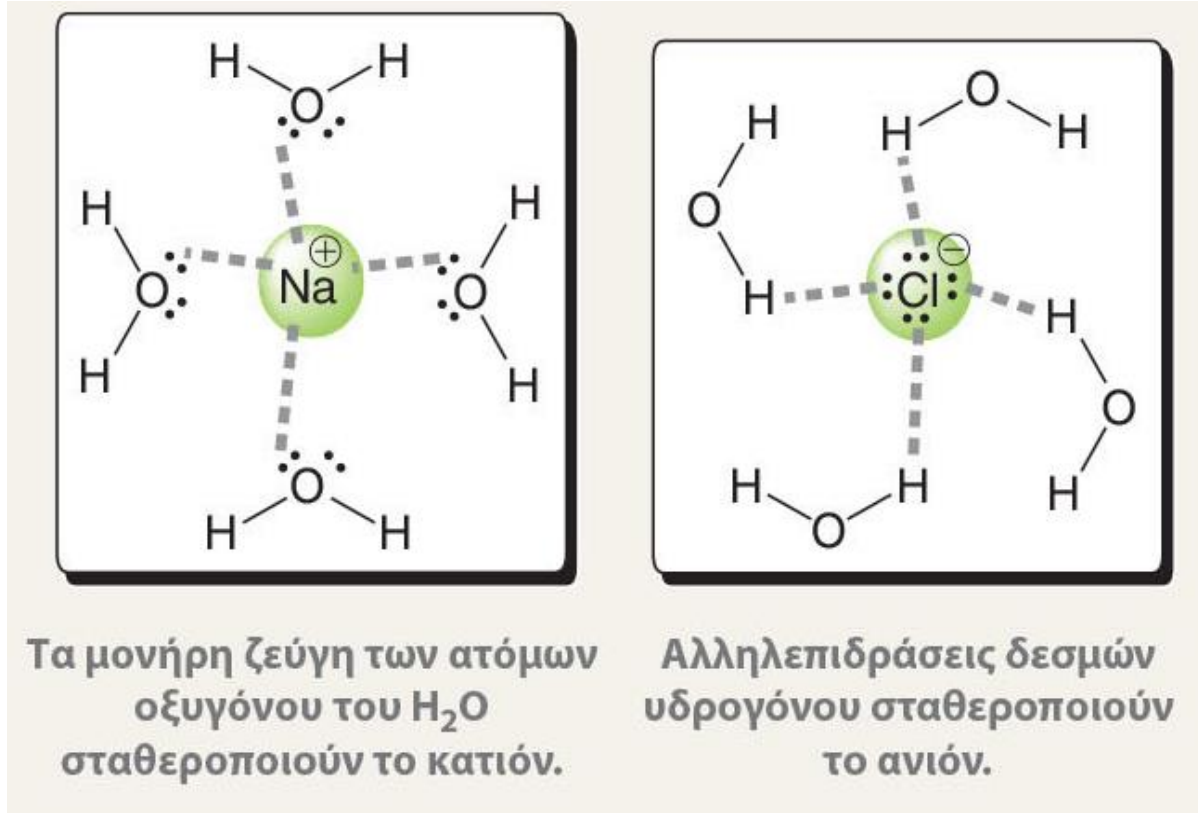
Η πολικότητα του διαλύτη εκφράζεται με τη διηλεκτρική σταθερά.

Διηλεκτρικές σταθερές μερικών συνηθισμένων διαλυτών			
Όνομασία	Διηλεκτρική σταθερά	Όνομασία	Διηλεκτρική σταθερά
<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

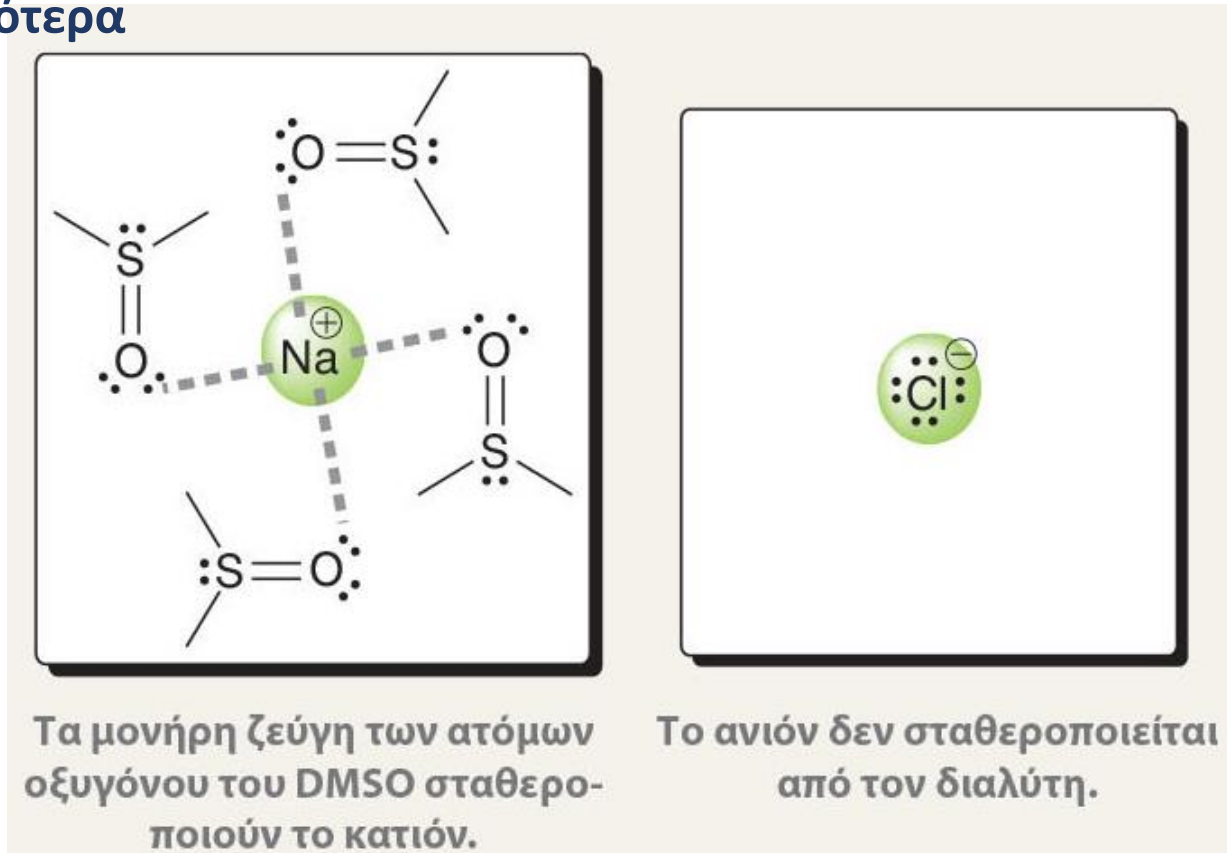
Επιδιαλυτώνουν και σταθεροποιούν τόσο τα ανιόντα όσο και τα κατιόντα



# Διαλύτης

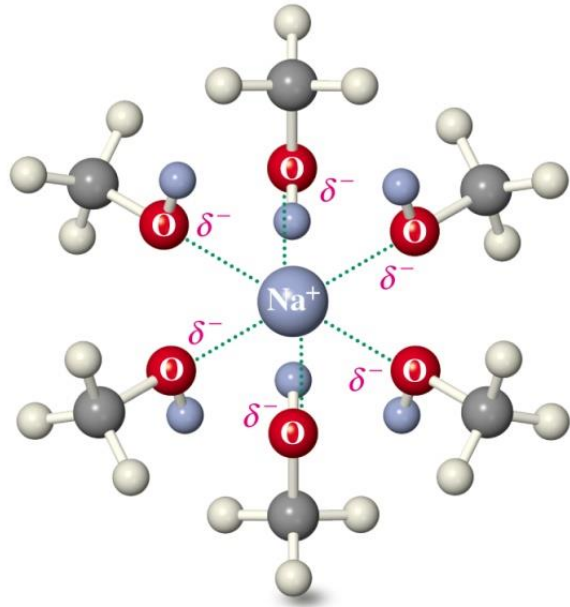
## ❖ Πολικοί απρωτικοί διαλύτες

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

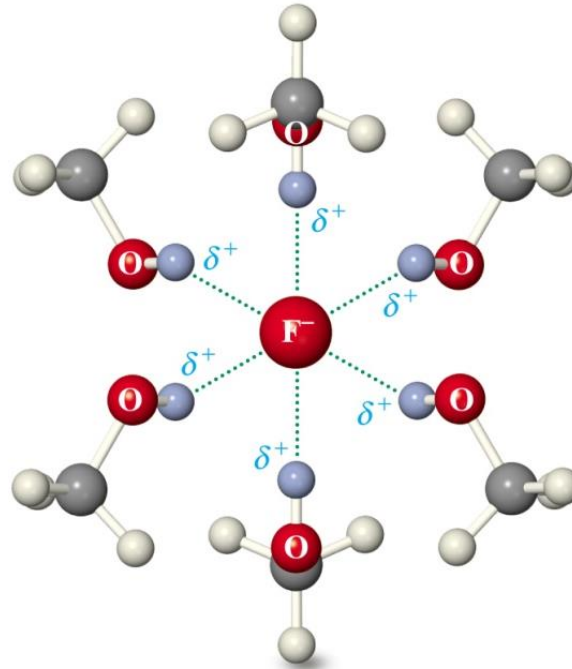




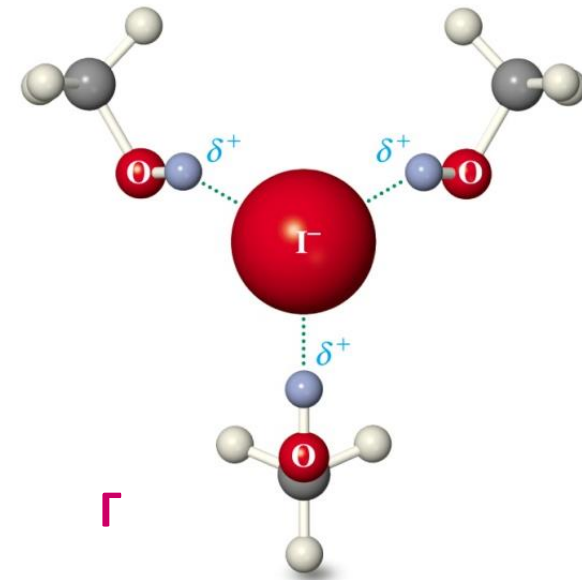
# Επιδιαλύτωση ιόντων $\text{Na}^+$ (A), $\text{F}^-$ (B) και $\text{I}^-$ (Γ) σε πρωτικούς διαλύτες



A



B

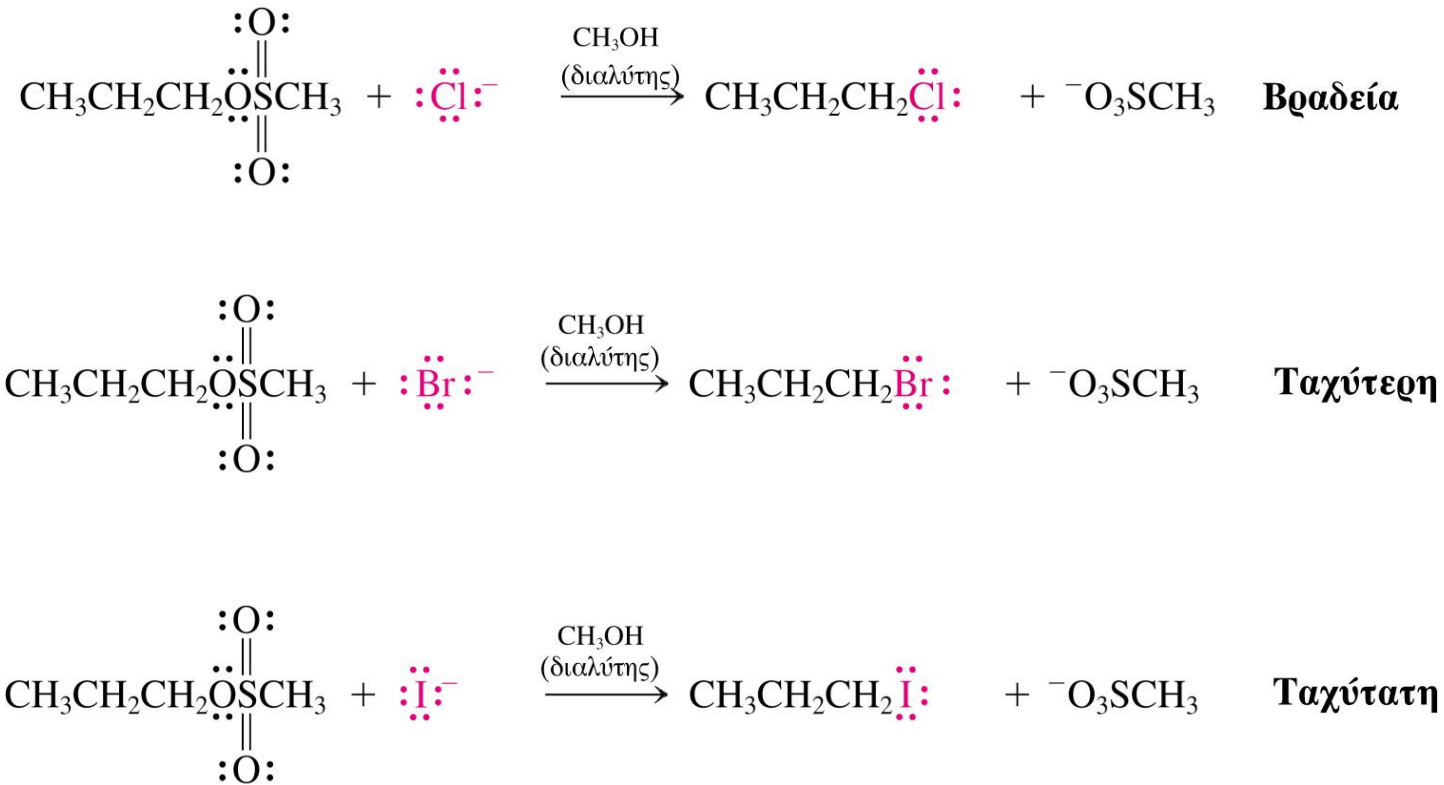


Γ

# Διαλύτης

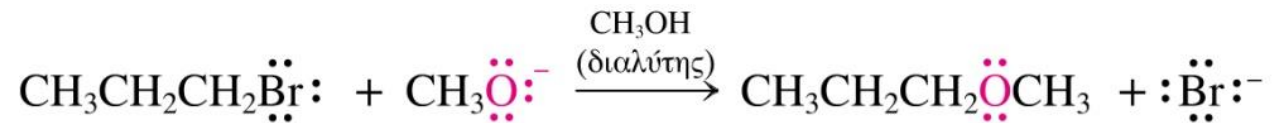
## Αντιδράσεις S<sub>N</sub>2 σε πρωτικούς διαλύτες

Οι πρωτικοί διαλύτες επιδιαλυτώνουν και σταθεροποιούν ισχυρότερα τα μικρότερα άτομα.

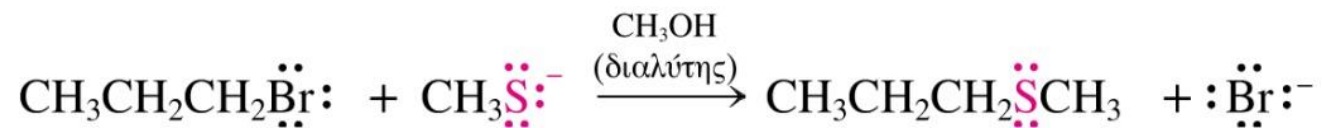


# Διαλύτης

## Αντιδράσεις S<sub>N</sub>2 σε πρωτικούς διαλύτες



Όχι πολύ  
ταχεία



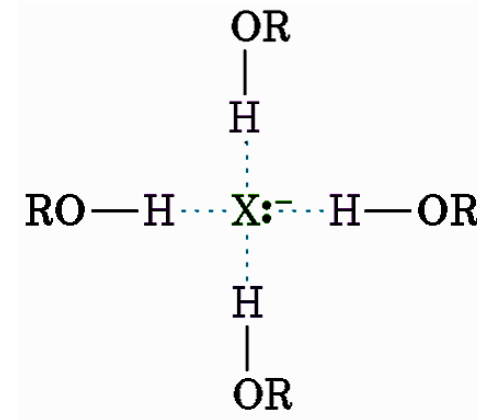
Ταχύτερη

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



Επιδιαλυτωμένο ανιόν



Διαλύτης =	HMPA	$\text{CH}_3\text{CN}$	DMF	DMSO	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$
Σχετική δραστηριότητα	200.000	5.000	2.800	1300	7	1

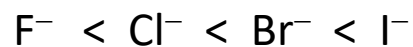
Περισσότερο αποτελεσματικός

Επίδραση του διαλύτη

Λιγότερο αποτελεσματικός

## Αντίδραση S<sub>N</sub>2 σε πρωτικό διαλύτη

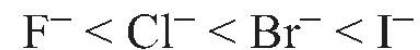
← Αυξανόμενη βασικότητα



→ Αυξανόμενη πυρηνοφιλικότητα στη CH<sub>3</sub>OH

## Αντίδραση S<sub>N</sub>2 σε απρωτικό διαλύτη

← Αυξανόμενη βασικότητα

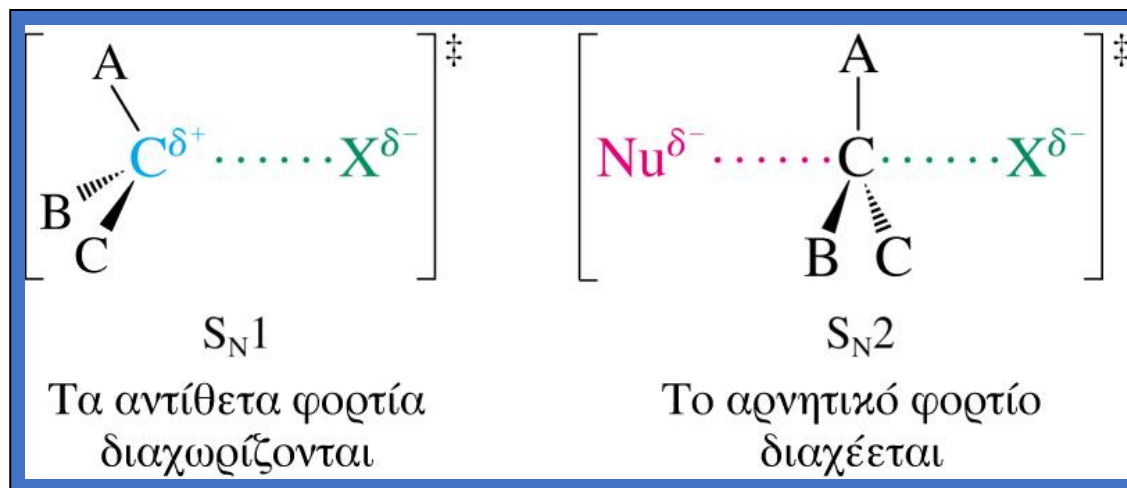
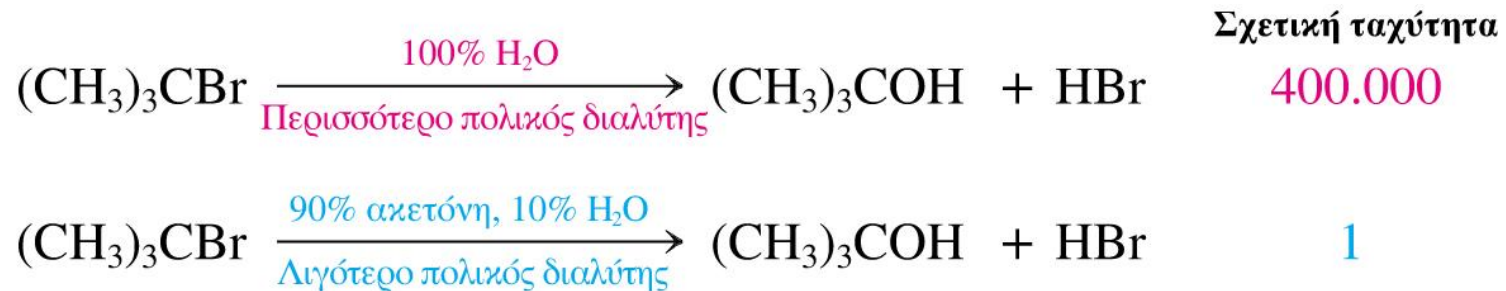


← Αυξανόμενη πυρηνοφιλικότητα σε απρωτικούς διαλύτες

Πίνακας	Σχετικές ταχύτητες των αντιδράσεων S <sub>N</sub> 2 του ιωδομεθανίου με χλωριούχο ιόν σε διάφορους διαλύτες		
	$CH_3I + Cl^- \xrightarrow[k_{σχετ}]{\text{Διαλύτης}} CH_3Cl + I^-$		
Διαλύτης			
Συντακτικός τύπος	Ονομασία	Ταξινόμηση	Σχετική ταχύτητα ( <i>k</i> <sub>σχετ</sub> )
CH <sub>3</sub> OH	Μεθανόλη	Πρωτικός	1
HCONH <sub>2</sub>	Φορμαμίδιο	Πρωτικός	12,5
HCONHCH <sub>3</sub>	<i>N</i> -Μεθυλοφορμαμίδιο	Πρωτικός	45,3
HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>N,N</i> -Διμεθυλοφορμαμίδιο	Απρωτικός	1.200.000

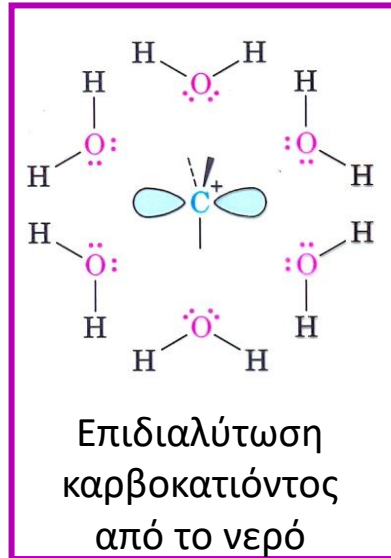
# Επίδραση του διαλύτη στη μονομοριακή υποκατάσταση

## Οι πρωτικοί διαλύτες επιταχύνουν την αντίδραση $S_N1$

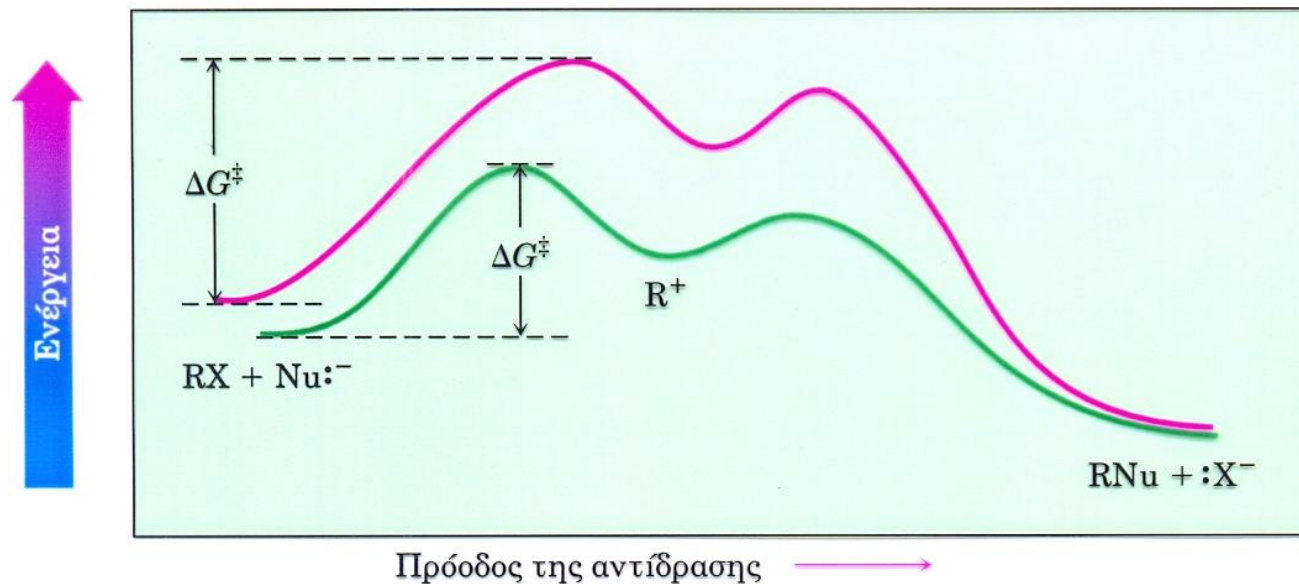


Η ετερολυτική διάσπαση στην αντίδραση  $S_N1$  συνεπάγεται διαχωρισμό φορτίων και υποβοηθείται από την πολική επιδιαλύτωση.

# Διαλύτης



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



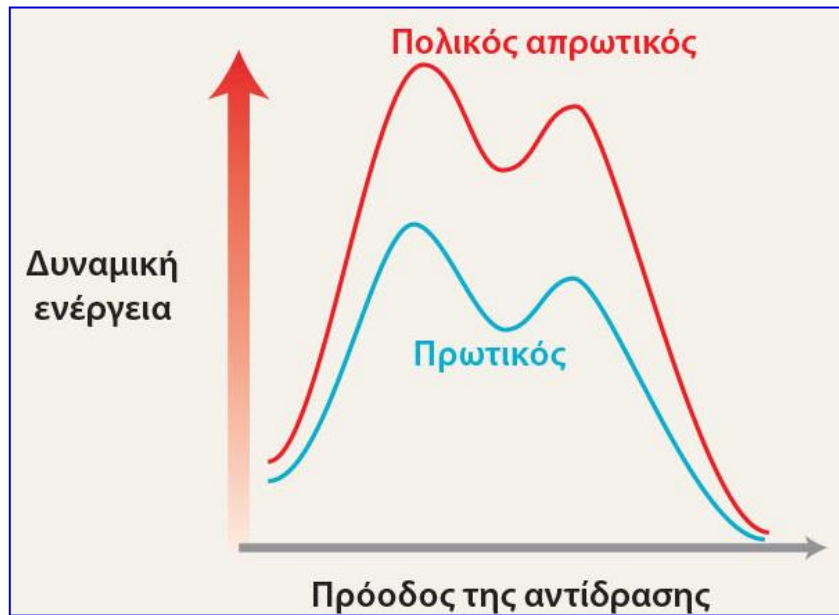
Η επιδιαλύτωση από έναν πολικό πρωτικό διαλύτη ελαττώνει την ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης .

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

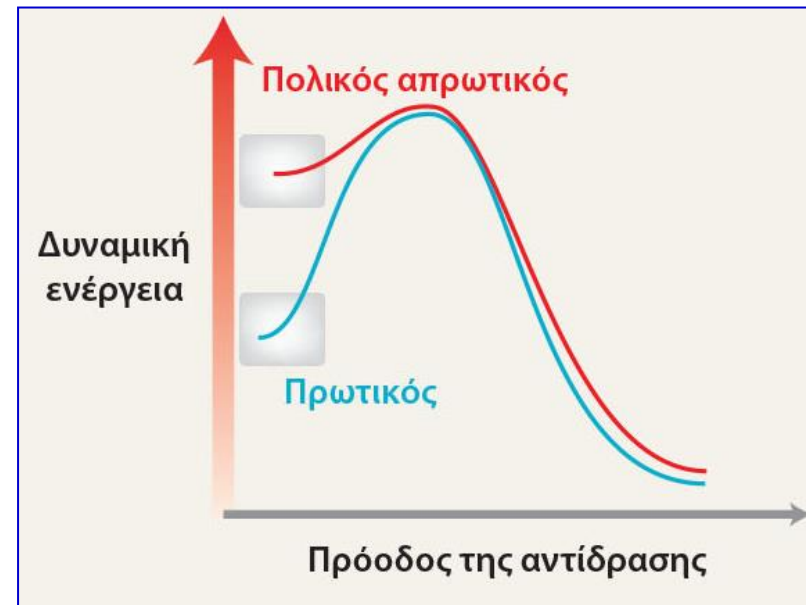
# Σύνοψη

## Επίδραση πρωτικών και πολικών απρωτικών διαλυτών

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

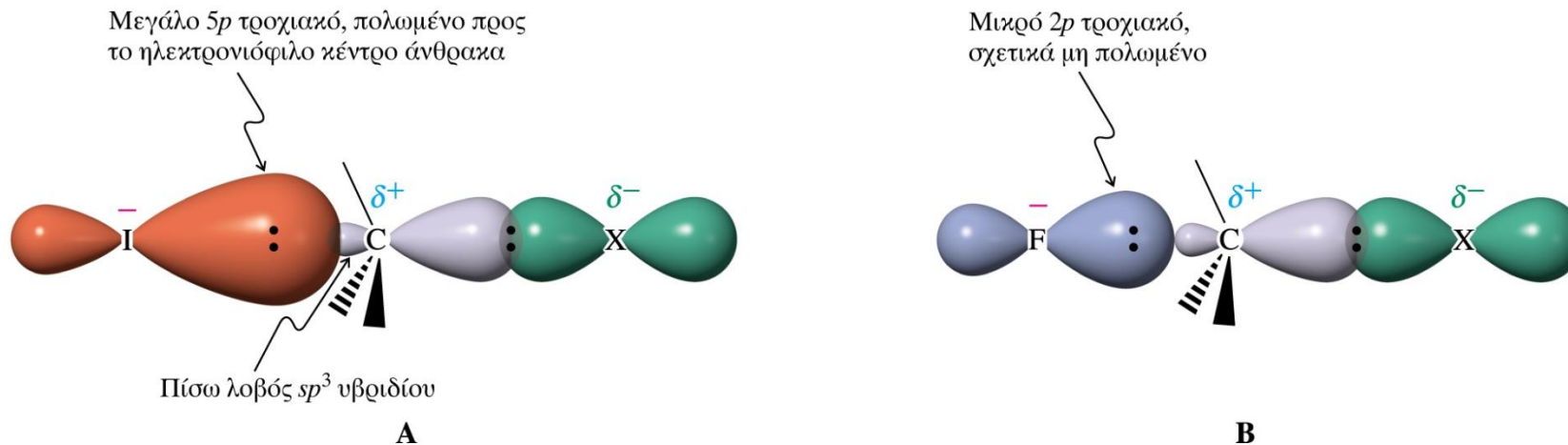


Οι πολικοί απρωτικοί διαλύτες ευνοούν τον  $S_N2$  αυξάνοντας την ενέργεια του πυρηνόφιλου και ελαττώνοντας την  $E_a$

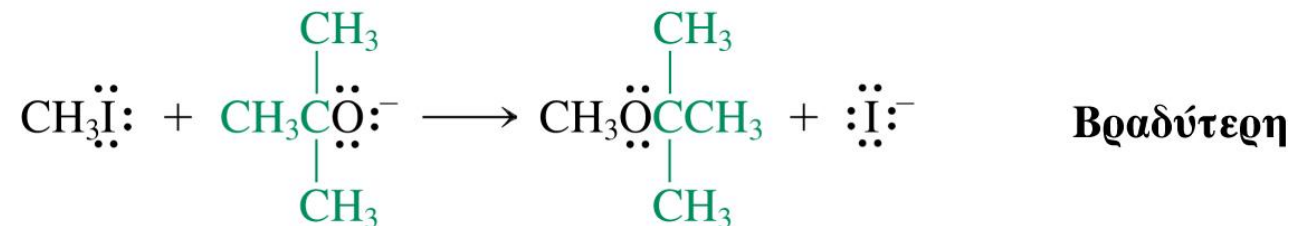




## Η αύξηση της πολωσιμότητας προάγει την πυρηνόφιλη ισχύ



**Τα στεροχημικά 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.

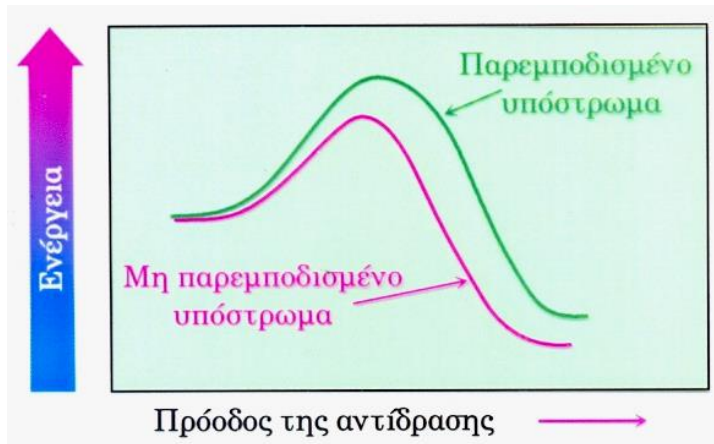
## Σύνοψη

### ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΥΝΟΟΥΝ ΤΙΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ $S_N2$ ΚΑΙ $S_N1$

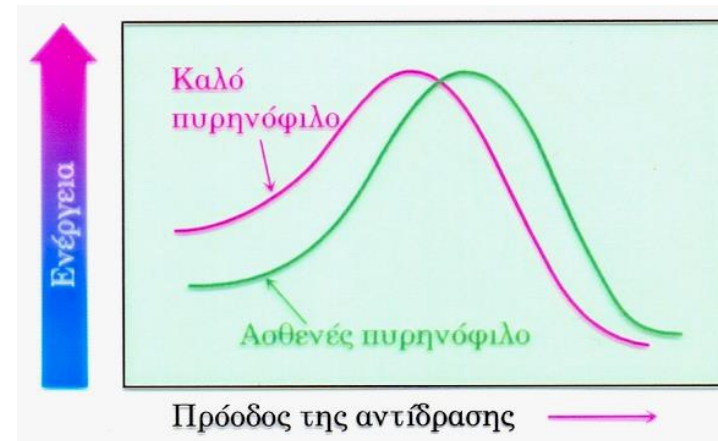
ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ	ΕΥΝΟΕΙ $S_N2$	ΕΥΝΟΕΙ $S_N1$
Υπόστρωμα	Μεθυλο ή πρωτοταγές	Τριτοταγές
Πυρηνόφιλο	Ισχυρό πυρηνόφιλο	Ασθενές πυρηνόφιλο
Αποχωρούσα ομάδα	Καλή αποχωρούσα ομάδα	Εξαιρετική αποχωρούσα ομάδα
Διαλύτης	Πολικός απρωτικός	Πρωτικός

# ΣΥΝΟΨΗ: Επιδράσεις στην ταχύτητα των αντιδράσεων S<sub>N</sub>2

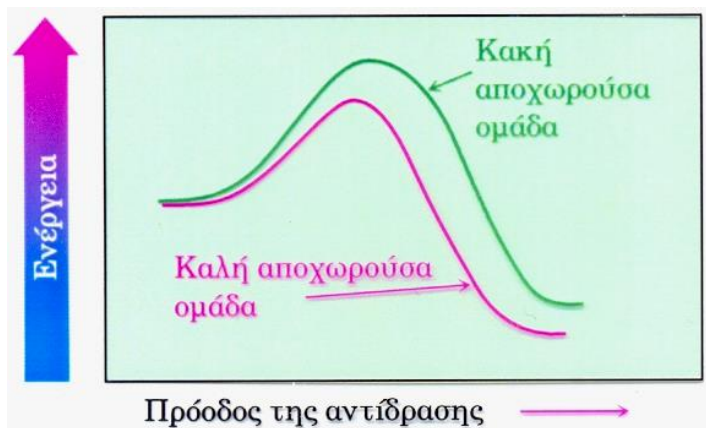
## Επίδραση της δομής του υποστρώματος



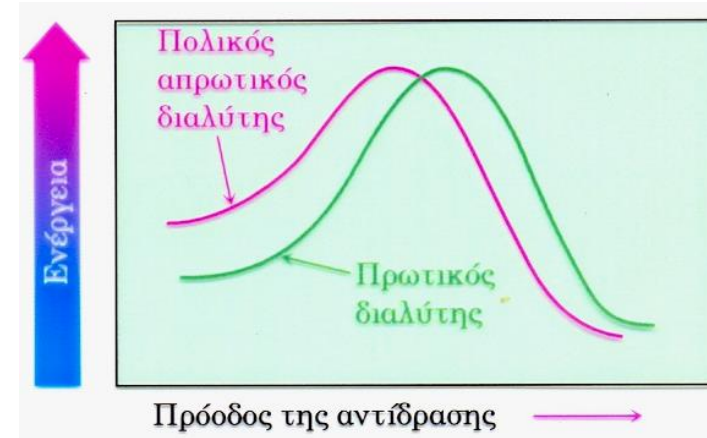
## Επίδραση του πυρηνόφιλου



## Επίδραση της αποχωρούσας ομάδας



## Επίδραση του διαλύτη



## Τα δευτεροταγή υποστρώματα υφίστανται αντιδράσεις τόσο S<sub>N</sub>1 όσο και S<sub>N</sub>2

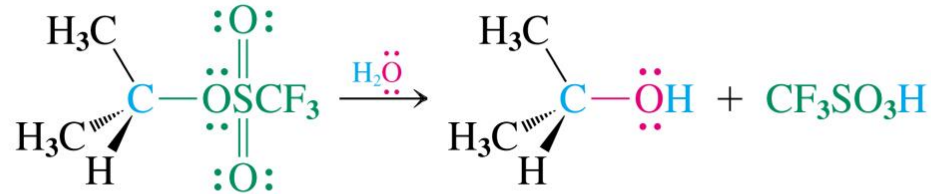
Δραστικότητα των R-X στις αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης: R-X + Nu <sup>-</sup> → R-Nu + X <sup>-</sup>		
R	S <sub>N</sub> 1	S <sub>N</sub> 2
CH <sub>3</sub>	Δεν παρατηρείται σε διάλυμα (μεθυλοκατιόν πολύ υψηλής ενέργειας)	Συχνή· ταχεία με καλά πυρηνόφιλα και καλές αποχωρούσες ομάδες
Πρωτοταγές	Δεν παρατηρείται σε διάλυμα (πρωτοταγή καρβοκατιόντα πολύ υψηλής ενέργειας) <sup>a</sup>	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

S<sub>N</sub>1 καλύτερος

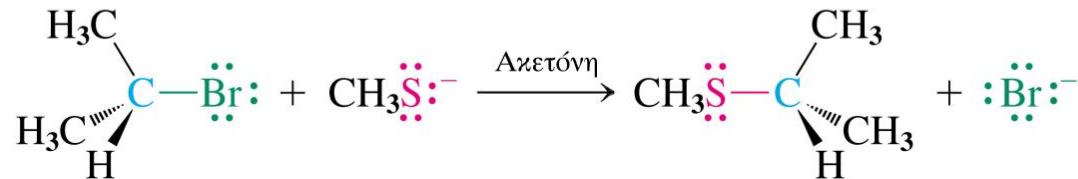
S<sub>N</sub>2 καλύτερος

<sup>a</sup> Εξαιρούνται τα καρβοκατιόντα που σταθεροποιούνται με συντονισμό. Δείτε Κεφάλαιο 14.

### Υποκατάσταση δευτεροταγούς υποστρώματος σε συνθήκες S<sub>N</sub>1



### Υποκατάσταση δευτεροταγούς αλογονοαλκανίου σε συνθήκες S<sub>N</sub>2

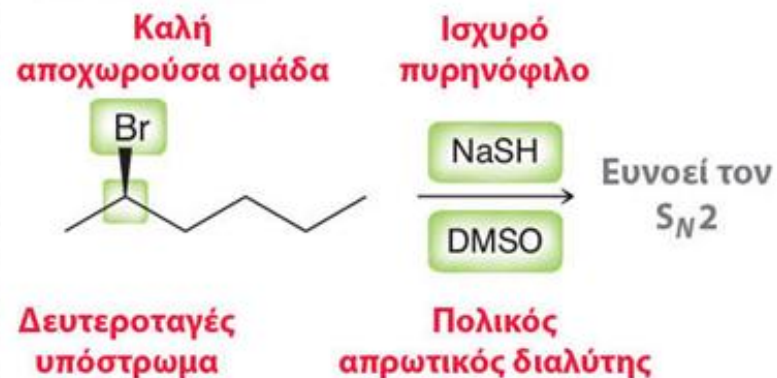


ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΑΝ ΜΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΧΩΡΕΙ ΜΕΣΩ ΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ  $S_N1$   
Ή ΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ  $S_N2$

ΣΧΕΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

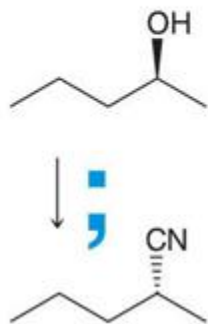
	$S_N2$	$S_N1$
Υπόστρωμα	<b>Μέθυλο ή πρωτοταγές</b>	<b>Τριτοταγές</b>
Πυρηνόφιλο	<b>Ισχυρό πυρηνόφιλο</b>	<b>Ασθενές πυρηνόφιλο</b>
Αποχωρούσα ομάδα	<b>Καλή αποχωρούσα ομάδα</b>	<b>Εξαιρετική αποχωρούσα ομάδα</b>
Διαλύτης	<b>Πολικός απρωτικός</b>	<b>Πρωτικός</b>

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

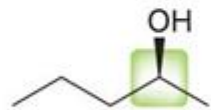


## ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΓΙΑ ΜΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

### 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 ( $\text{NaCN}$ ) και έναν πολικό απρωτικό διαλύτη (DMSO).

Αντιδραστήρια:

1. TsCl, πυριδίνη
2. NaCN, DMSO

# ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕΣΩ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

