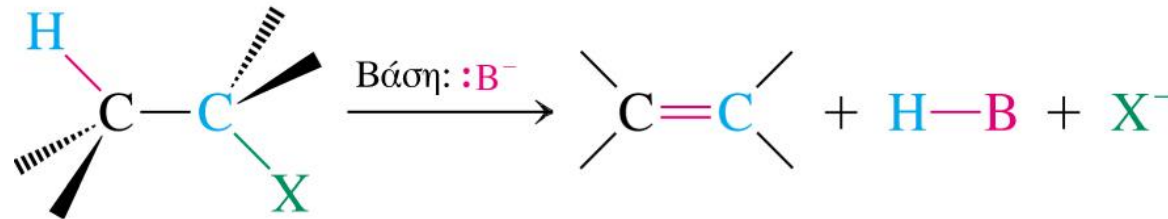
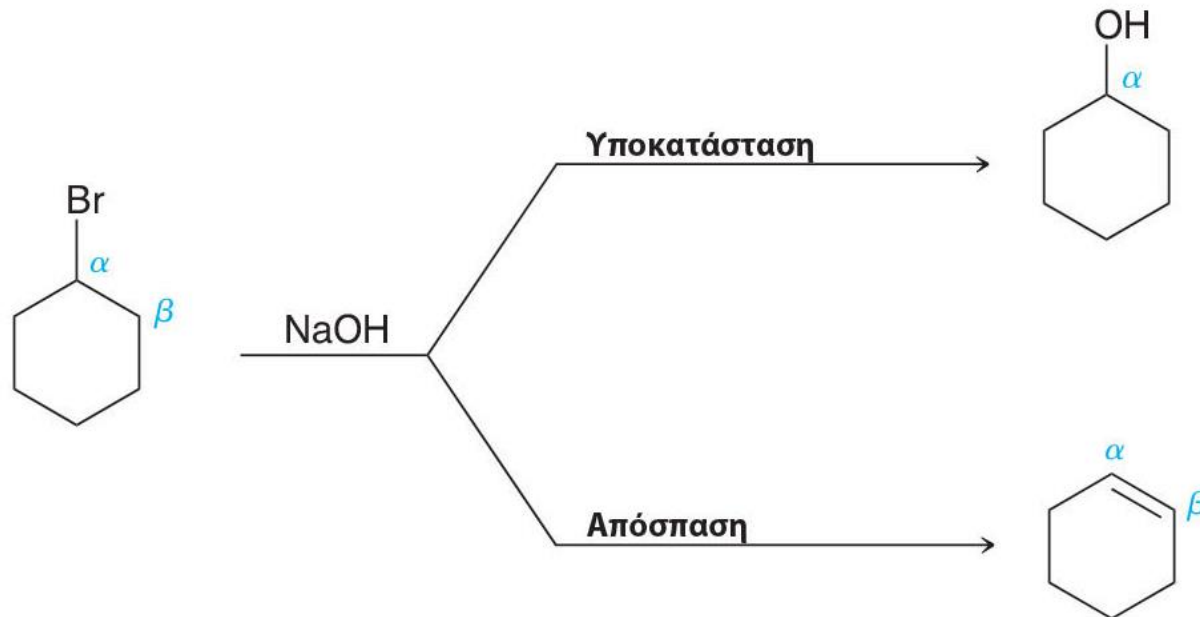


# ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ



## Αλκυλαλογονίδια ως υποστρώματα!!

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



# Αντιδράσεις απόσπασης

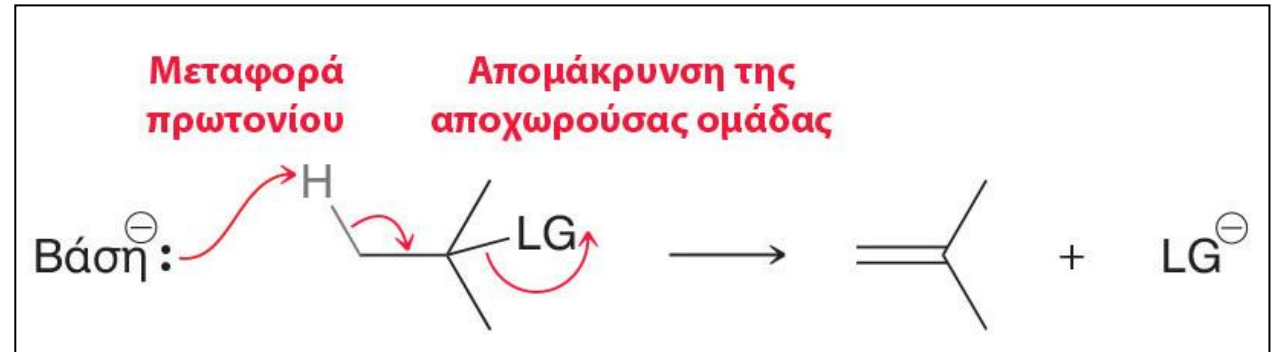
## Πιθανοί μηχανισμοί

Όλες οι αντιδράσεις απόσπασης περιλαμβάνουν : 1. Μεταφορά πρωτονίου

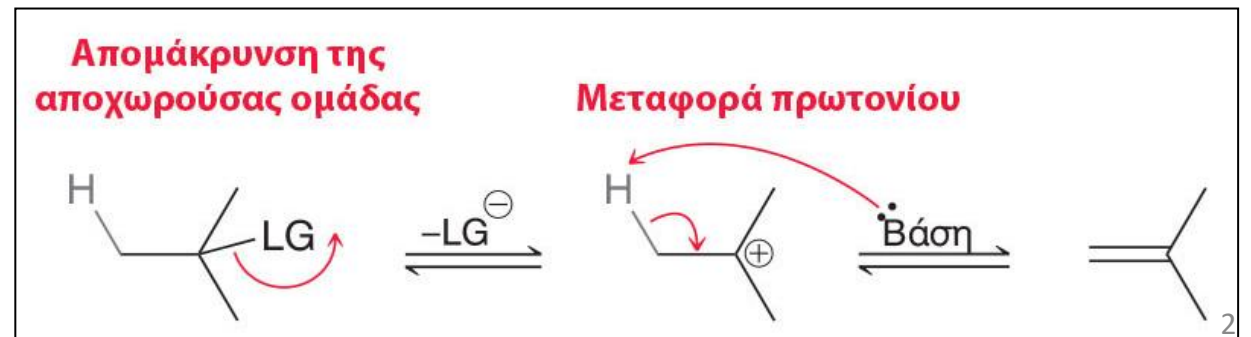
2. Απομάκρυνση της αποχωρούσας ομάδας

Η σειρά των γεγονότων μπορεί να διαφέρει:

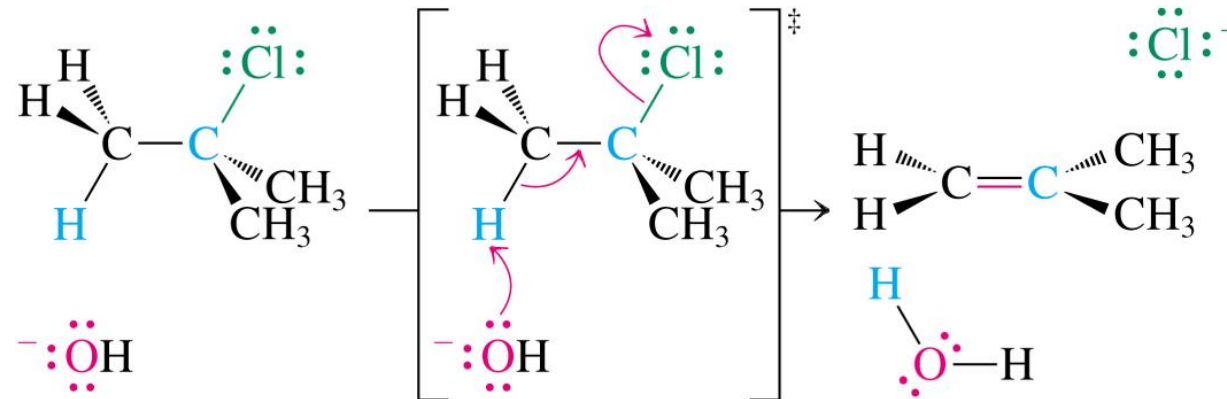
**Σύγχρονη διαδικασία:** Η βάση αποσπά το πρωτόνιο και ταυτόχρονα απομακρύνεται η αποχωρούσα ομάδα



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

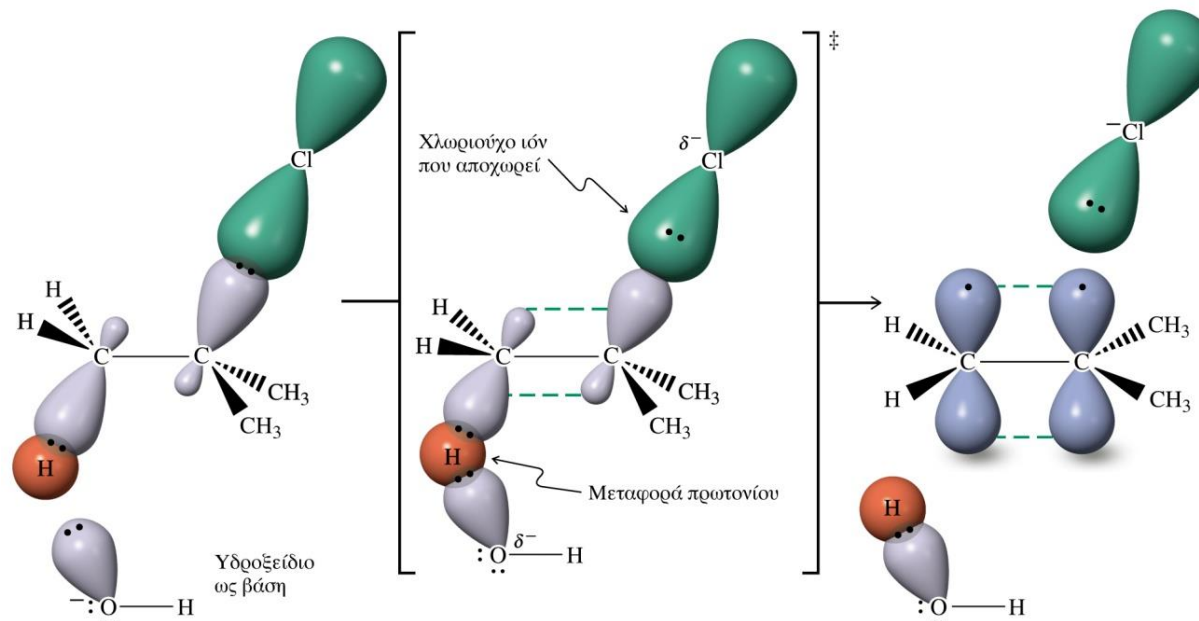


# Διμοριακή απόσπαση: E2 (*E* = *elimination*)



Αντίδραση 2ης τάξης

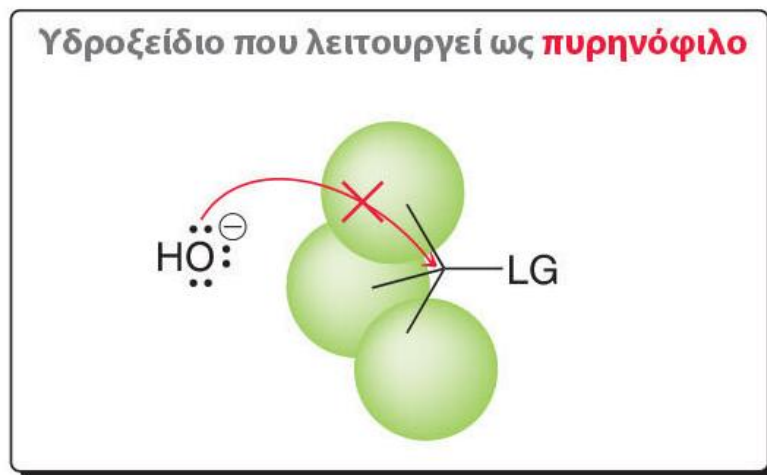
$$\text{Ταχύτητα} = k \times [\text{RX}] \times [\text{B:}]$$



## Διμοριακή απόσπαση: E2

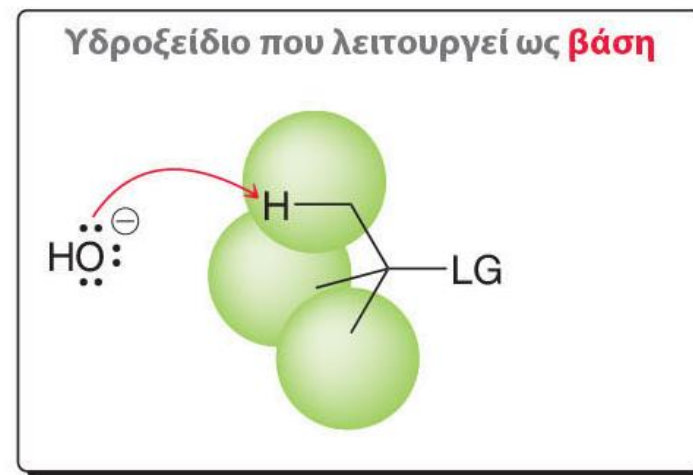
**Επίδραση του υποστρώματος:** Τα τριτοταγή υποστρώματα αντιδρούν εύκολα στις αντιδράσεις E2, ταχύτερα και από τα πρωτοταγή

Υποκατάσταση



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

Απόσπαση

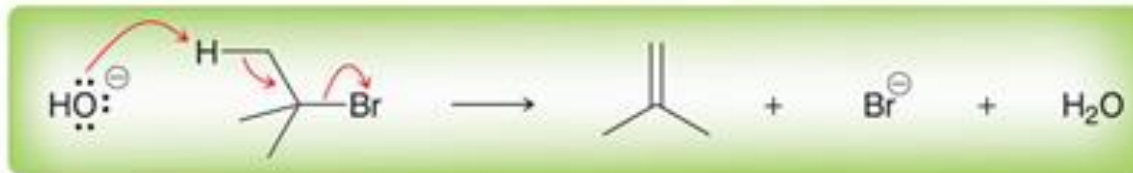


Ένα β πρωτόνιο μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί ακόμη και αν το υπόστρωμα είναι τριτοταγές.

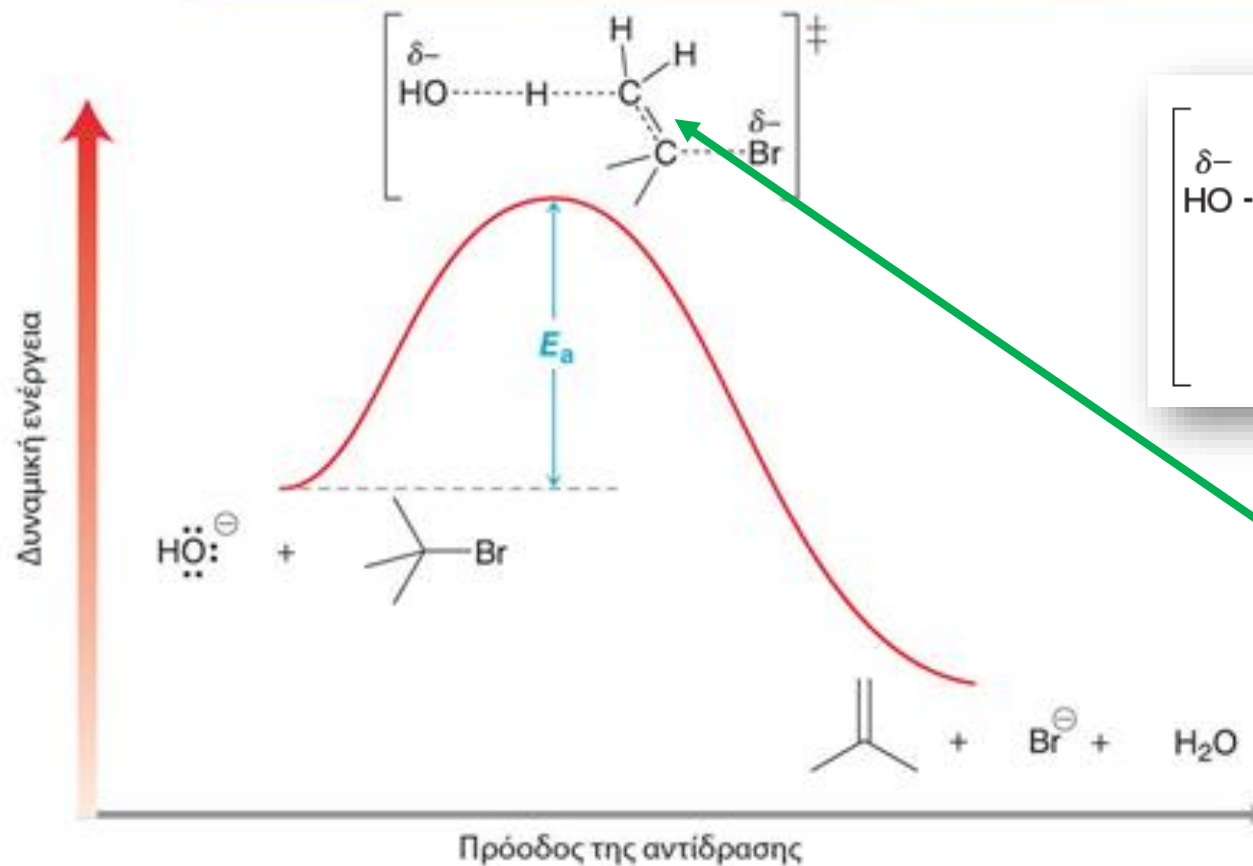
**Διαφορά στερεοχημικών επιδράσεων στις αντιδράσεις S<sub>N</sub>2 και E2**

# Διμοριακή απόσπαση: E2

Επίδραση του υποστρώματος



Ενεργειακό διάγραμμα αντίδρασης E2



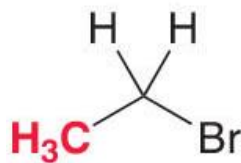
Προς δημιουργία διπλού δεσμού

# Διμοριακή απόσπαση: E2

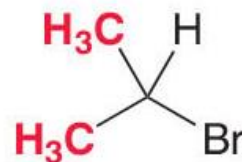
## Επίδραση του υποστρώματος

Σχετικές ταχύτητες

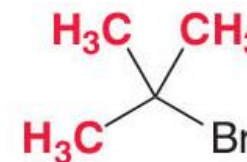
Σειρά δραστηκότητας



Πρωτοταγές  
(1°)



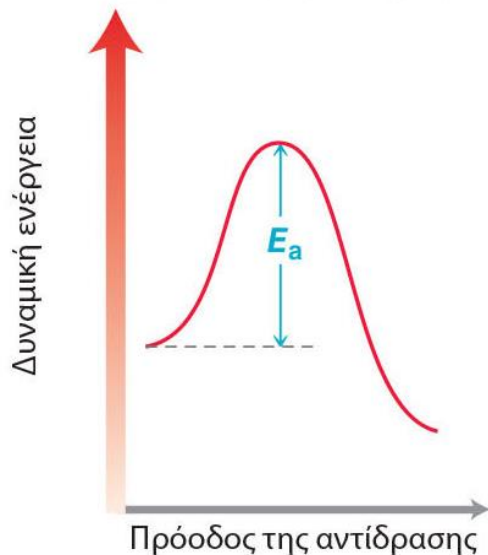
Δευτεροταγές  
(2°)



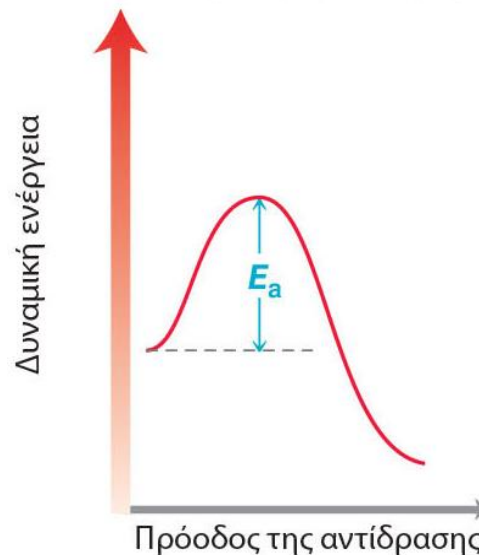
Τριτοταγές  
(3°)

## Ενεργειακά διαγράμματα

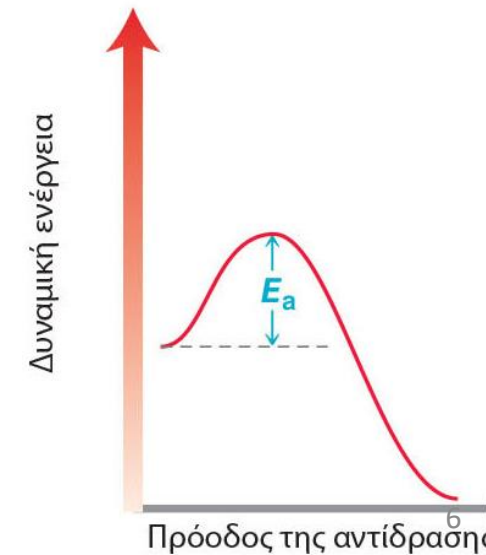
E2 με ένα  
πρωτοταγές υπόστρωμα



E2 με ένα  
δευτεροταγές υπόστρωμα



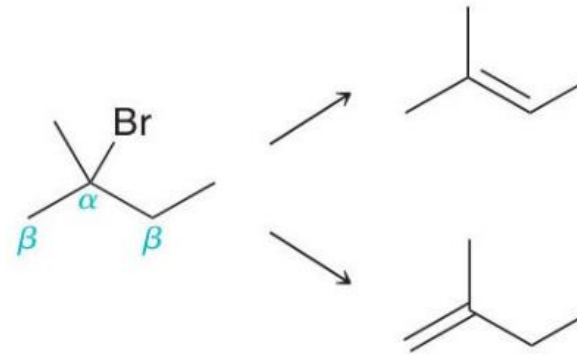
E2 με ένα  
τριτοταγές υπόστρωμα



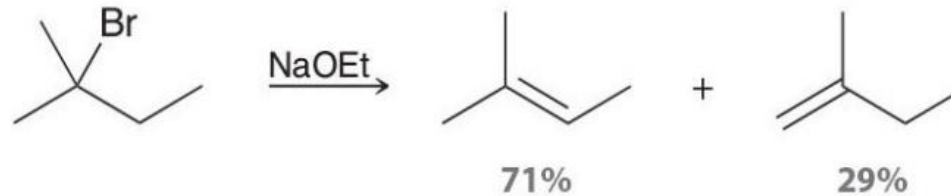
## Τοποεκλεκτικότητα αντιδράσεων E2

Μια αντίδραση απόσπασης μπορεί να παράγει περισσότερα από ένα πιθανά προϊόντα

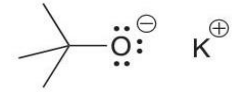
**Τοποεκλεκτική** είναι η αντίδραση που, μεταξύ περισσότερων πιθανών, οδηγεί εκλεκτικά σε ένα προϊόν



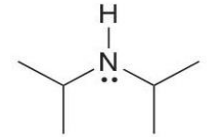
**Κανόνας του Zaitzen:** Υπερισχύει το περισσότερο υποκατεστημένο αλκένιο (σταθερότερο). Ισχύει όταν η βάση δεν είναι ογκώδης και όταν η αποχωρούσα ομάδα δεν είναι φορτισμένη θετικά.



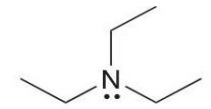
Στερεοχημικά παρεμποδισμένες βάσεις



tert-Βουτοξειδίου του καλίου (t-BuOK)



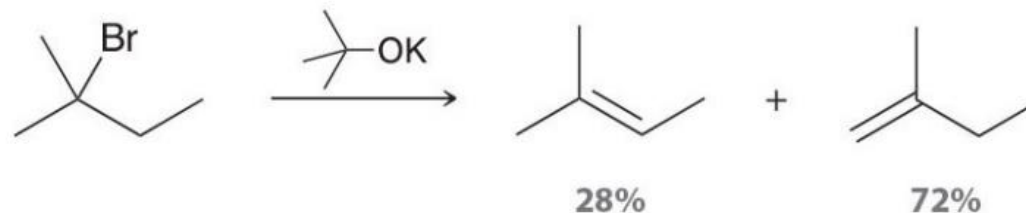
Διisοπρoπυλαμίνη



Τριαιθυλαμίνη

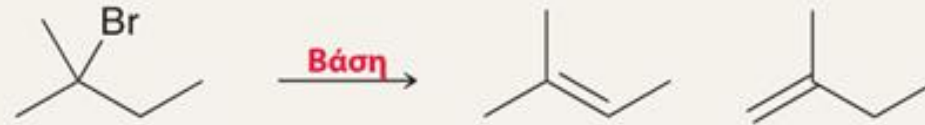
**Κανόνας του Hoffmann:** Υπερισχύει το αλκένιο με τους λιγότερους υποκαταστάτες στο διπλό δεσμό.

Ισχύει στις αντιδράσεις E2 όταν η αποχωρούσα ομάδα είναι φορτισμένη θετικά π.χ.  $R_3N^+$ ) ή/και όταν η χρησιμοποιούμενη βάση είναι ογκώδης (στερεοχημικά παρεμποδισμένη).



## Τοποεκλεκτικότητα αντιδράσεων E2

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ E2 ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΑΣΗΣ



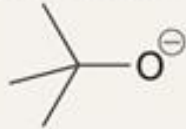
ZAITSEV

HOFMANN

EtO<sup>⊖</sup>

71%

29%



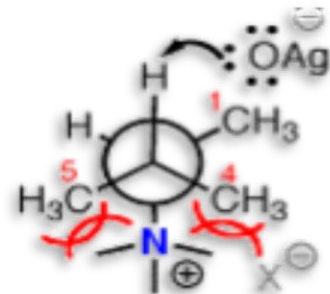
28%

72%



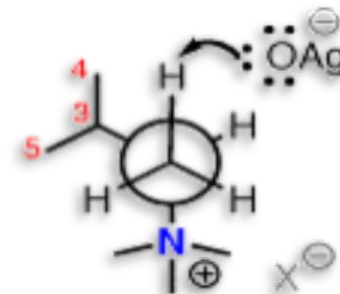
8%

92%



*gauche interactions*

"Zaitsev" transition state  
*disfavored*

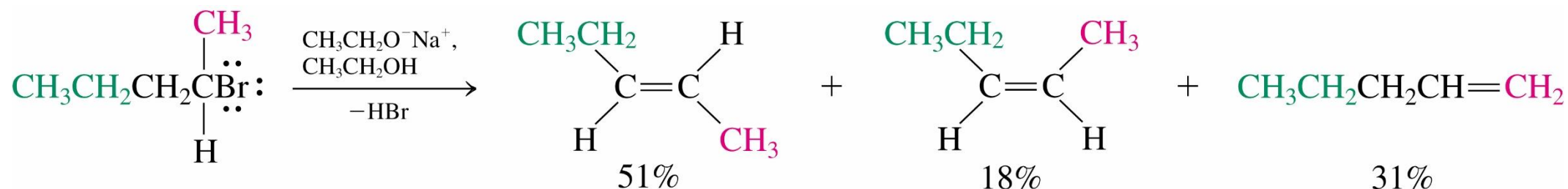


"Hofmann" Transition state  
*favored*

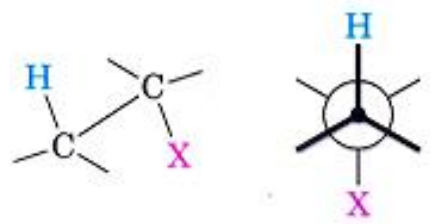


## Εκλεκτικότητα των αντιδράσεων E2

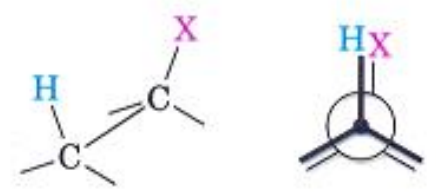
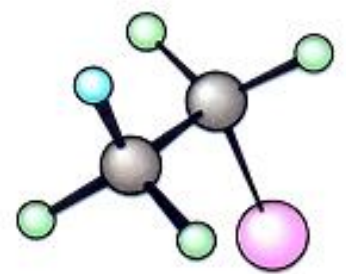
- Οι αντιδράσεις E2 οδηγούν σε **μίγματα αλκενίων**, σε μερικές περιπτώσεις με εκλεκτικότητα.
- Επικρατούν **συνήθως** τα σταθερότερα (*trans*) αλκένια.
- Η απόλυτη ***trans*** εκλεκτικότητα είναι σπάνια .



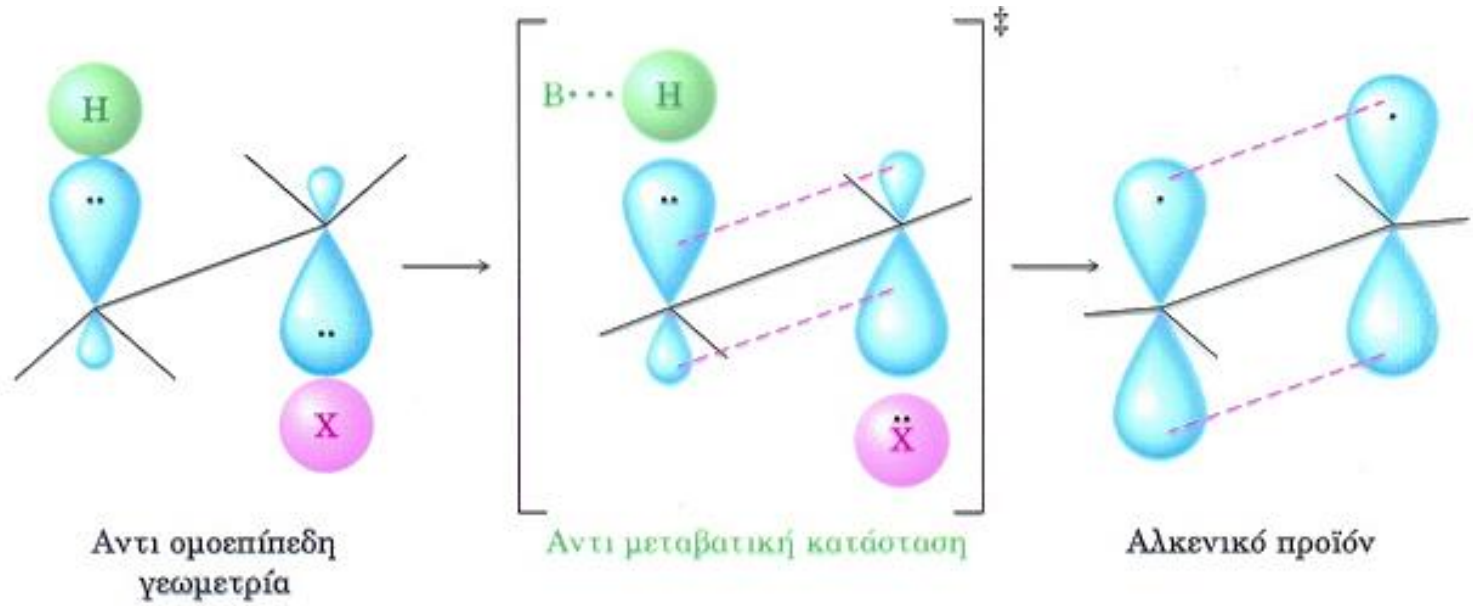
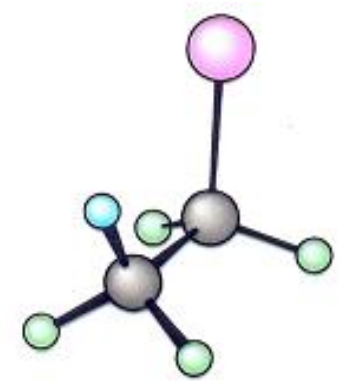
# Στεreoχημεία αντιδράσεων E2



Αντι ομοεπίπεδη γεωμετρία (διαβαθμισμένη, χαμηλότερης ενέργειας)



Συν ομοεπίπεδη γεωμετρία (εκλειπτική, υψηλότερης ενέργειας)



Αντι ομοεπίπεδη γεωμετρία

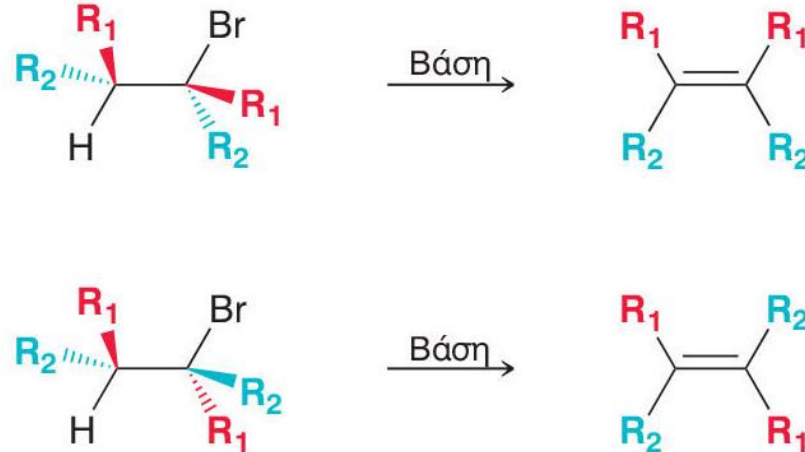
Αντι μεταβατική κατάσταση

Αλκενικό προϊόν

**Οι αντιδράσεις E2 πραγματοποιούνται με αντι ομοεπίπεδη γεωμετρία**

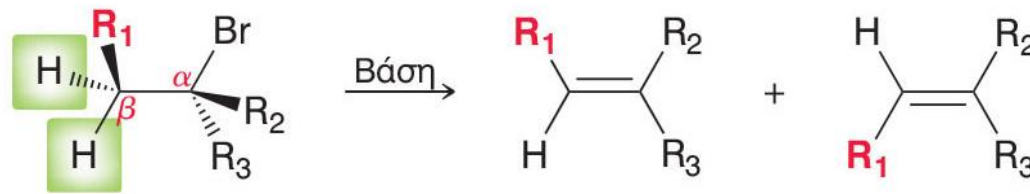
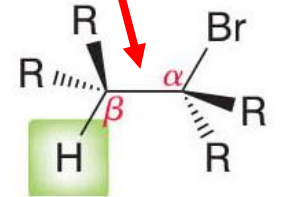
## Στερεοχημεία αντιδράσεων E2

- Η στερεοχημεία του προϊόντος μιας διαδικασίας E2 εξαρτάται από τη στερεοχημεία του υποστρώματος.



Σε μια E2 διεργασία το μόριο αντιδρά πάντα από την αντι-ομοεπίπεδη διαμόρφωση. Η φύση των υποκαταστατών  $\text{R}_1$  και  $\text{R}_2$  καθορίζει τη γεωμετρία του δ.δ.

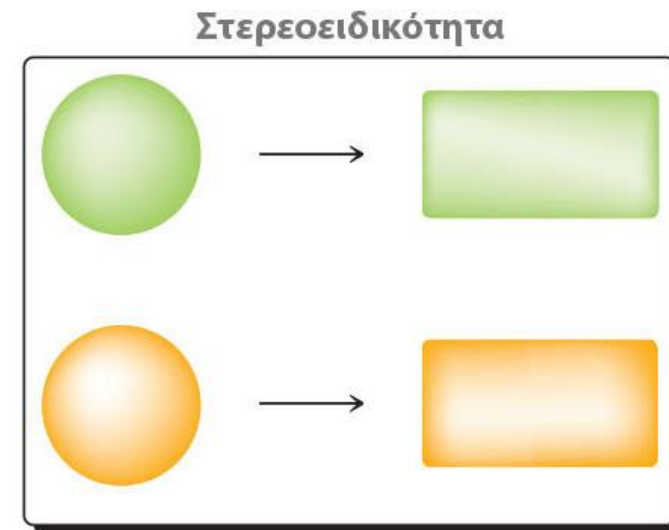
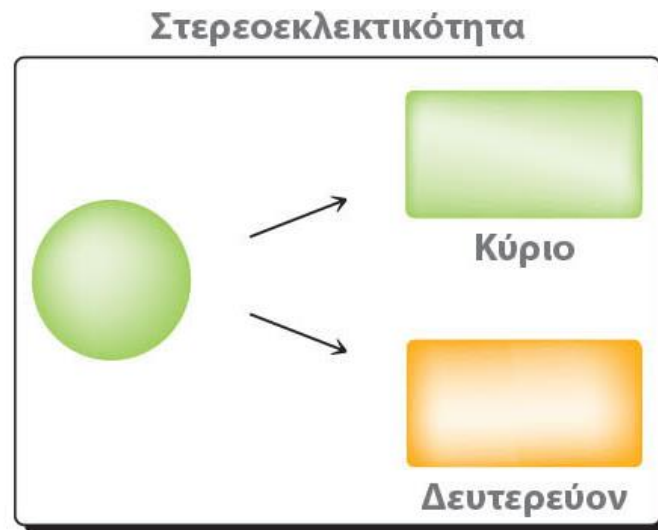
- Όταν στη  $\beta$ -θέση υπάρχει **ένα και μοναδικό άτομο υδρογόνου** η αντίδραση E2 είναι **στερεοειδική**, υπό την έννοια ότι υπάρχει μια και μοναδική διαμόρφωση από την οποία μπορεί να αντιδράσει (η αντι-ομοεπίπεδη διαμόρφωση ικανοποιείται με ένα και μοναδικό τρόπο).
- Όταν υπάρχουν δύο  $\beta$ -υδρογόνα στον ίδιο άνθρακα τότε μπορούν να σχηματισθούν και τα δύο γεωμετρικά ισομερή, γιατί η αντι-ομοεπίπεδη διαμόρφωση μπορεί να επιτευχθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους ανάλογα με το ποιο υδρογόνο αποσπάται κάθε φορά.



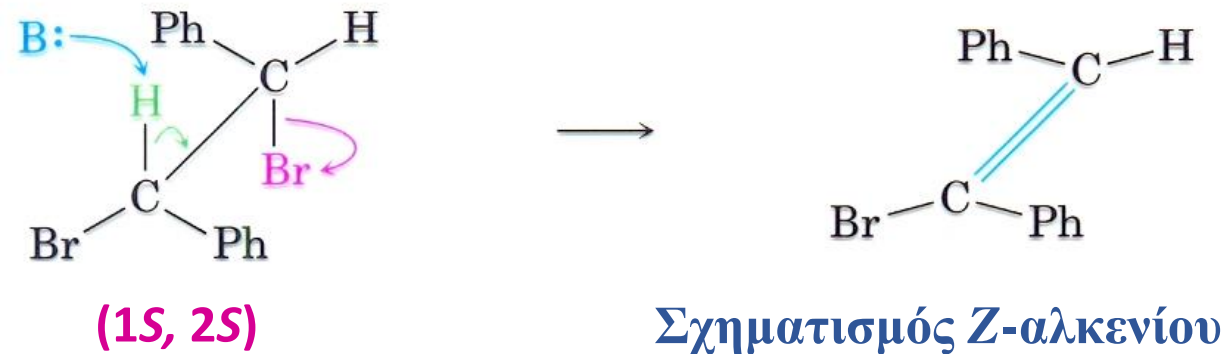
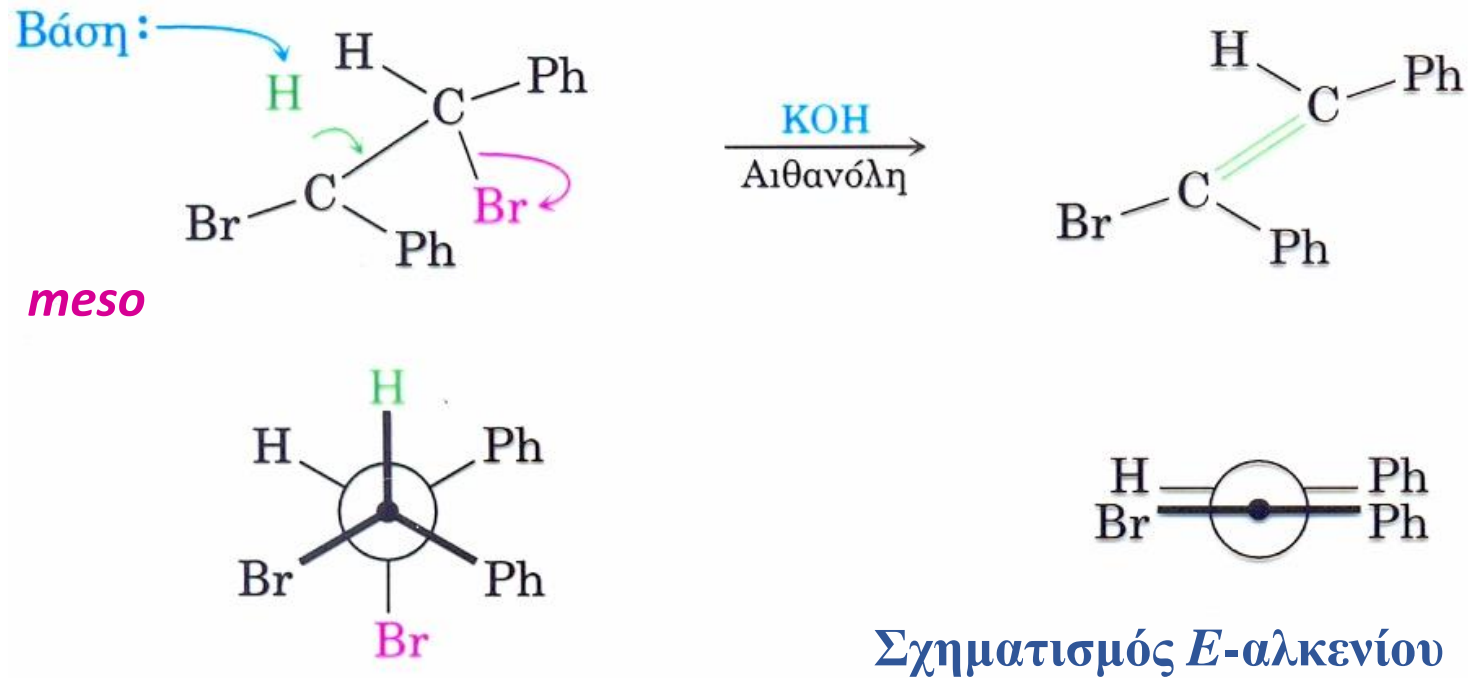
## Στερεοεκλεκτικότητα και στερεοειδικότητα

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

Σχηματική απεικόνιση

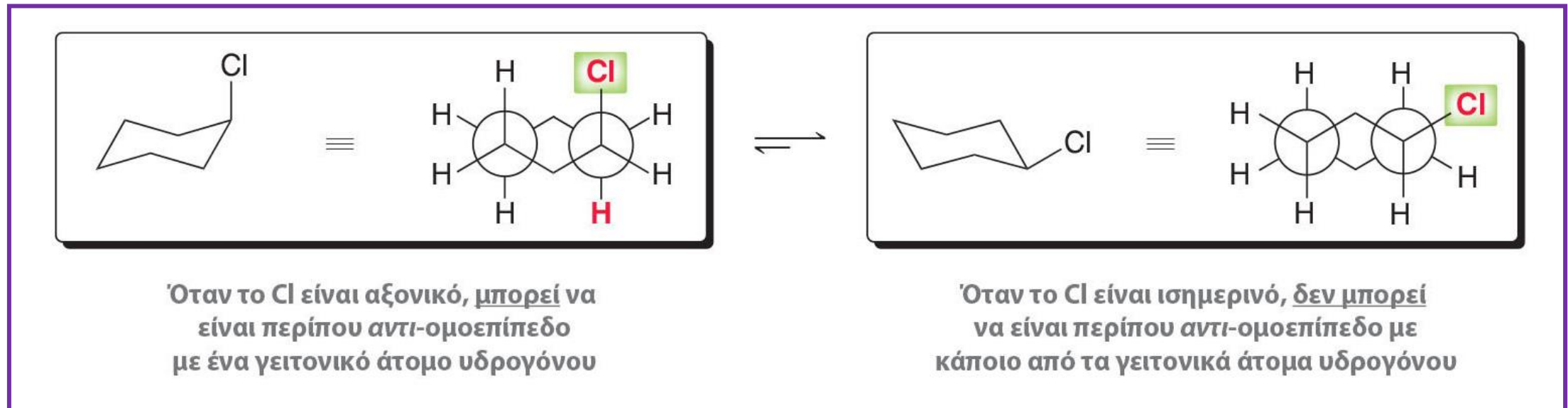


## Στεreoχημικές επιπτώσεις της αντι-ομοεπίπεδης γεωμετρίας των αντιδράσεων E2



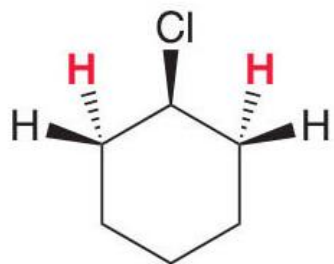
## Στερεοειδικότητα των αντιδράσεων E2 στα υποκατεστημένα κυκλοεξάνια

- 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.

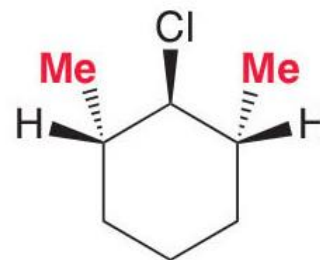


- Επίσης, εύκολα εξάγεται και το συμπέρασμα ότι για να λάβει χώρα μια αντίδραση E2 σε κυκλικά υποστρώματα πρέπει το υπόστρωμα αυτό να διαθέτει ένα τουλάχιστον β-υδρογόνο σε αντι-θέση σε σχέση με την αποχωρούσα ομάδα.

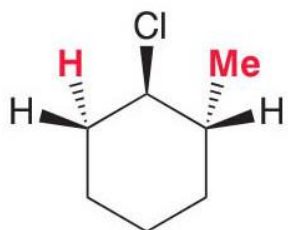
# Στερεοειδικότητα των αντιδράσεων E2 στα υποκατεστημένα κυκλοεξάνια



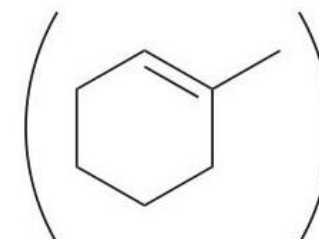
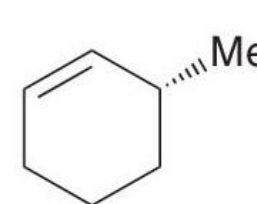
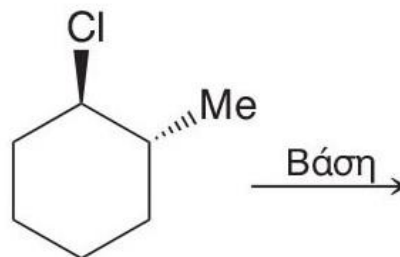
Μόνο τα δύο άτομα υδρογόνου που φαίνονται με κόκκινο μπορούν να συμμετέχουν σε μια αντίδραση E2



Αυτή η ένωση δεν θα υποστεί αντίδραση E2



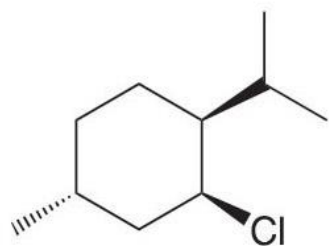
Μόνο ένα πρωτόνιο μπορεί να είναι αντι-ομοεπίπεδο με την αποχωρούσα ομάδα. Λαμβάνεται μόνο ένα προϊόν.



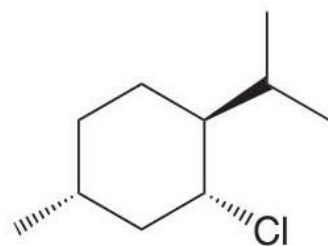
Δεν παρατηρείται

Τι θα γινόταν αν το μεθύλιο της παραπάνω ένωσης είχε αντίθετη στερεοχημεία;

# Στερεοειδικότητα των αντιδράσεων E2 στα υποκατεστημένα κυκλοεξάνια

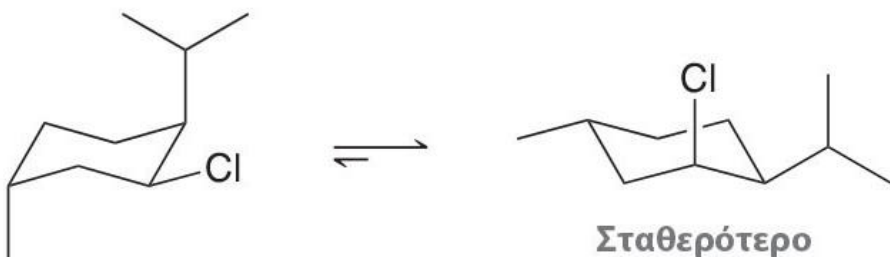


Νεομένθυλο χλωρίδιο

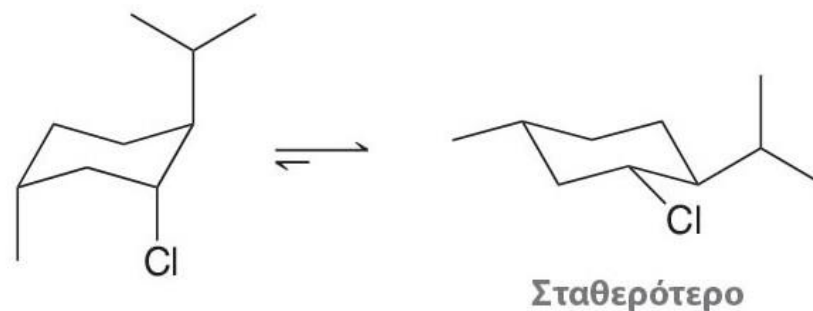


Μένθυλο χλωρίδιο

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



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



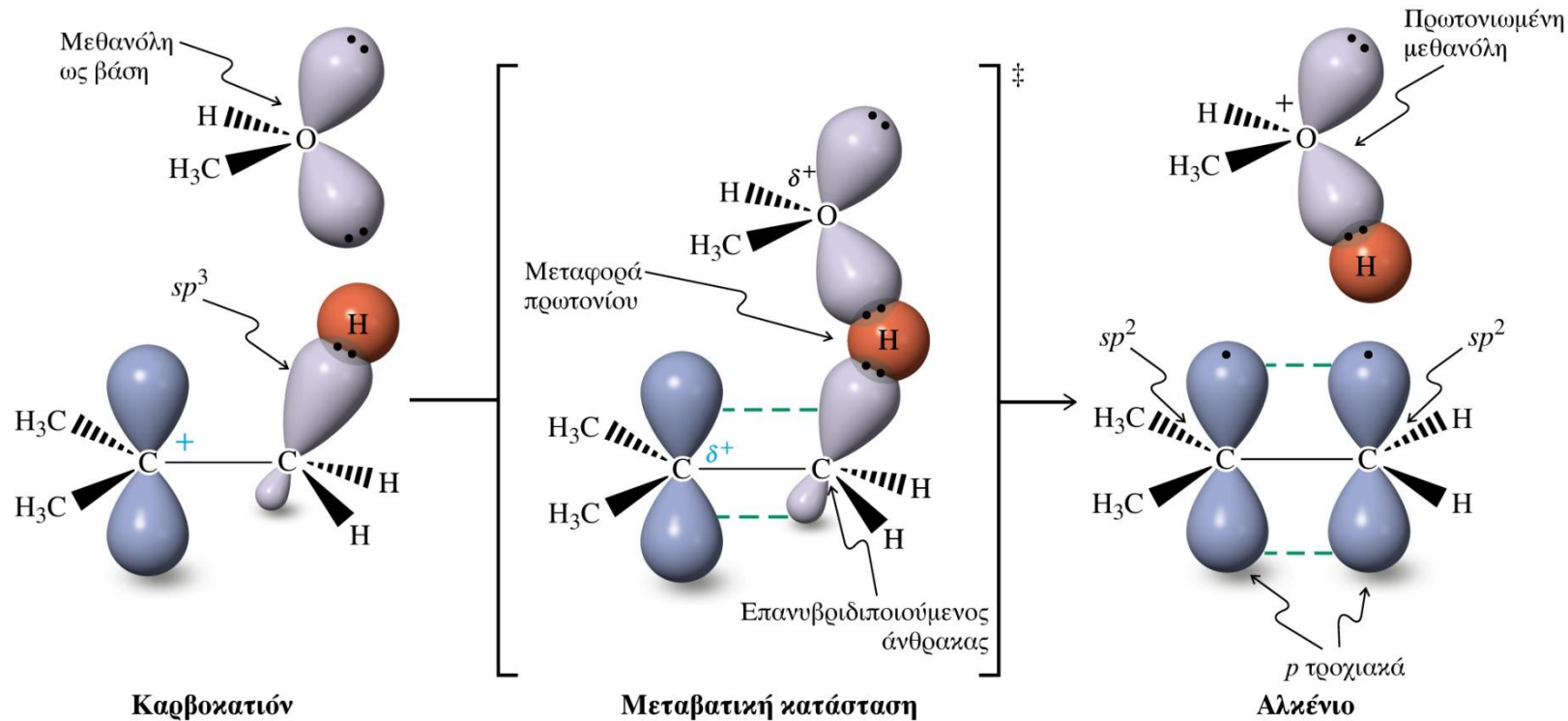
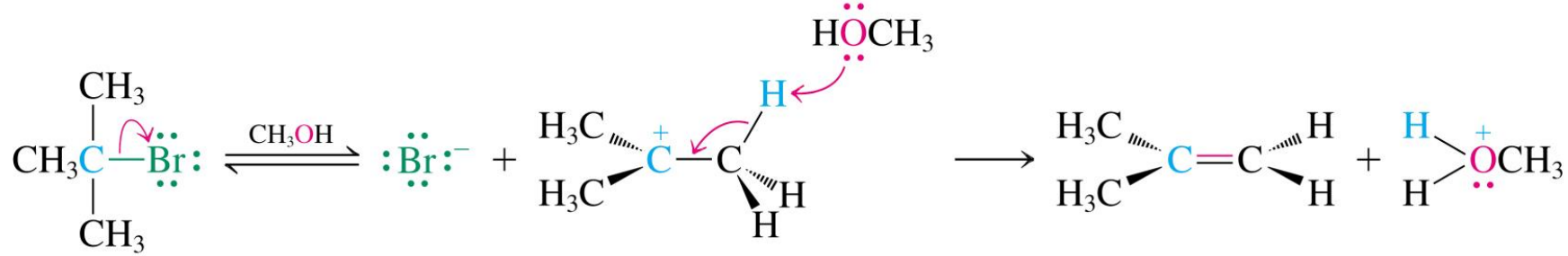
Στη σταθερότερη διαμόρφωση το χλώριο καταλαμβάνει ισημερινή θέση. Η E2 απόσπαση μπορεί να συμβεί μόνο από τη διαμόρφωση υψηλότερης ενέργειας της οποίας η συγκέντρωση είναι μικρή. Το μενθυλο-χλωρίδιο υφίσταται την E2 με μικρότερη ταχύτητα.



# Μονομοριακή απόσπαση: E1

Αντίδραση 1ης τάξης

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

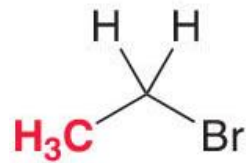


# Μονομοριακή απόσπαση: E1

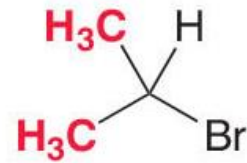
- **Επίδραση του υποστρώματος:** Τα τριτοταγή υποστρώματα αντιδρούν πιο εύκολα στις αντιδράσεις E1

Σχετικές ταχύτητες

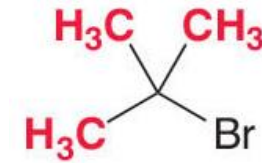
Σειρά δραστηριότητας



Πρωτοταγές  
(1°)

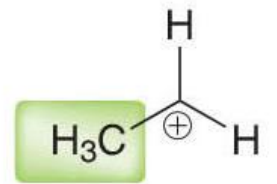


Δευτεροταγές  
(2°)

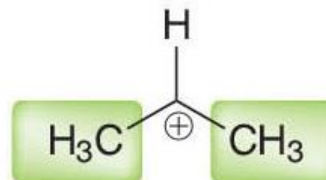


Τριτοταγές  
(3°)

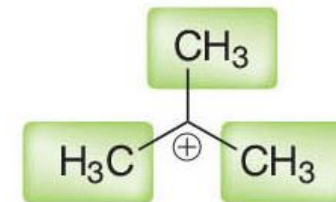
Σχετική  
σταθερότητα  
καρβοκατιόντων



Πρωτοταγές (1°)



Δευτεροταγές (2°)



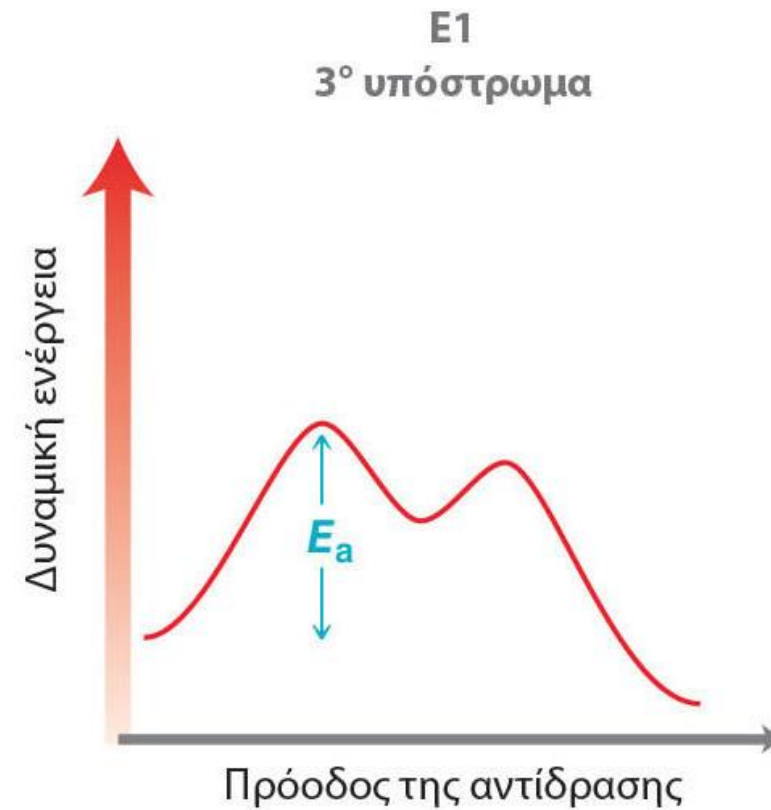
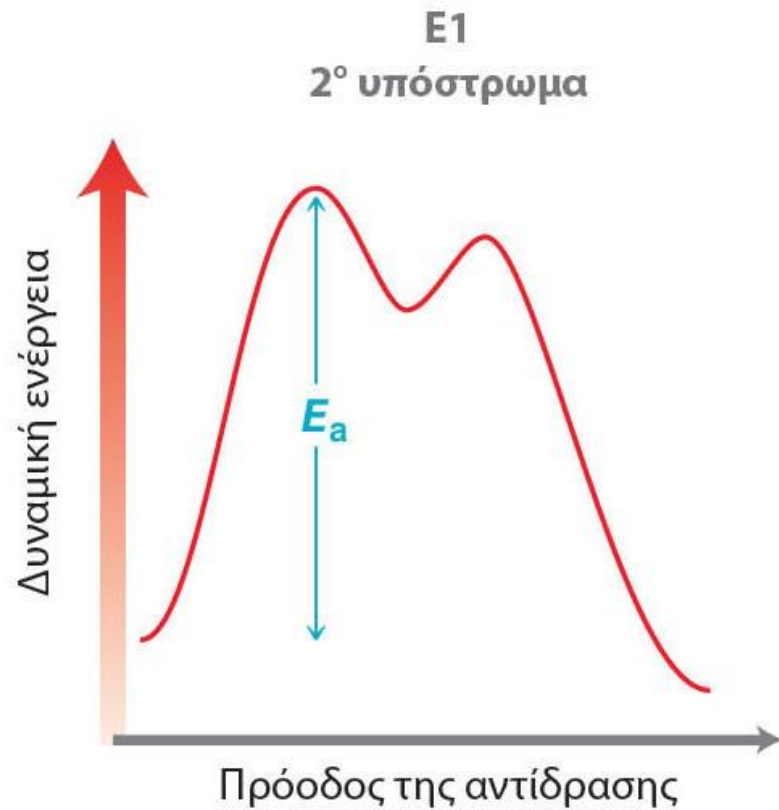
Τριτοταγές (3°)

Το λιγότερο  
σταθερό

Το σταθερότερο

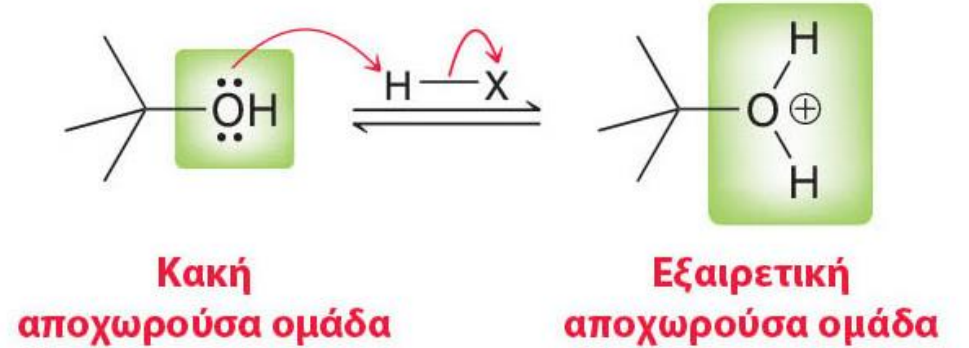
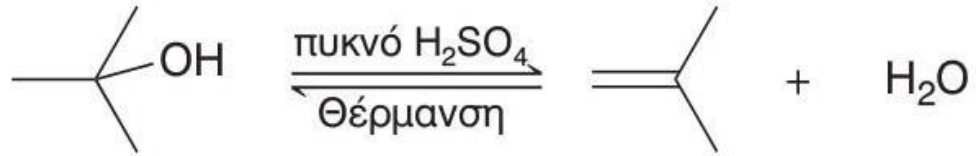
# Μονομοριακή απόσπαση: E1

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

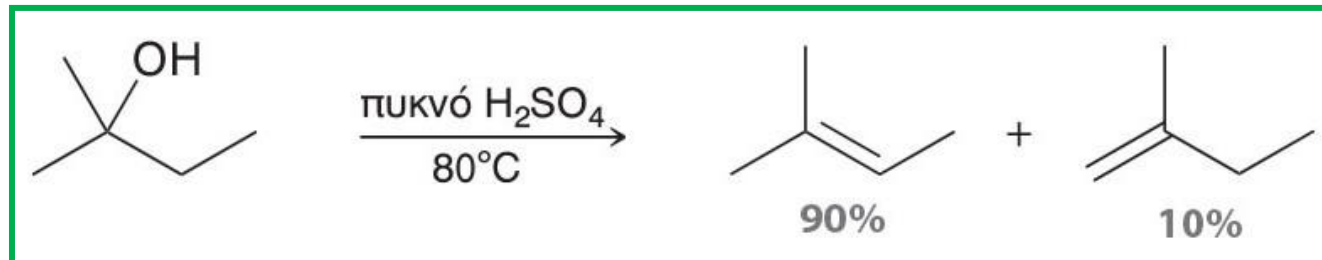


# Τοποεκλεκτικότητα αντιδράσεων E1

## Αντίδραση αφυδάτωσης

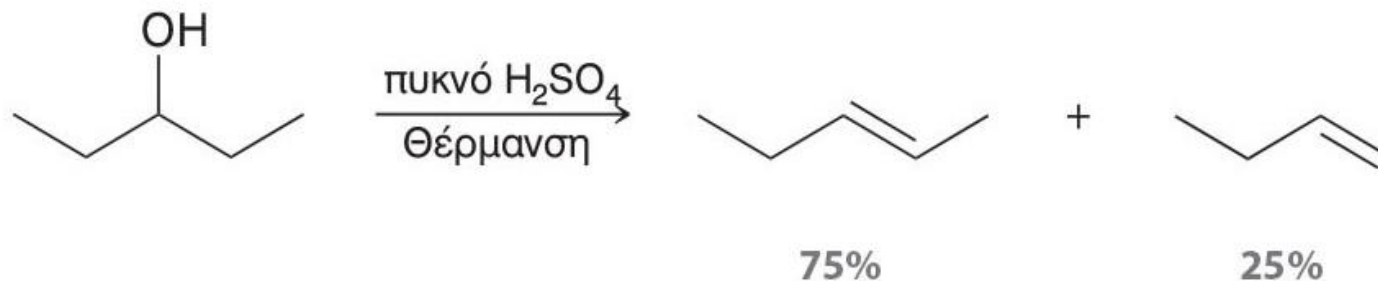


- Στις διαδικασίες E1 επικρατεί το προϊόν Zaitzen (περισσότερο υποκατεστημένο αλκένιο).
- Η τοποεκλεκτικότητα των αντιδράσεων E1 δεν επηρεάζεται από τη βάση.



## Στερεοεκλεκτικότητα των αντιδράσεων E1

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



# Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης E1

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

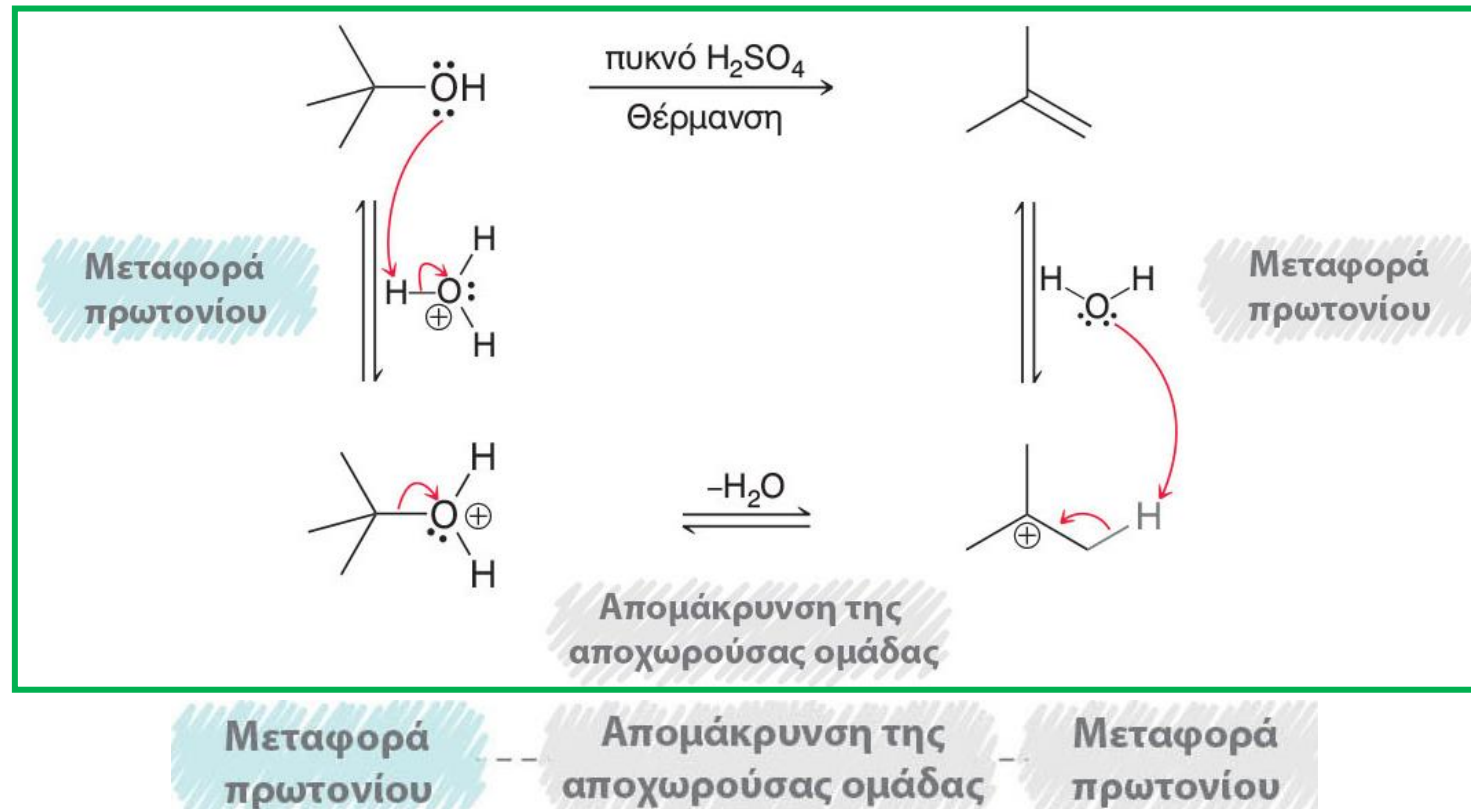
Μεταφορά πρωτονίου

Απομάκρυνση της αποχωρούσας ομάδας

Αναδιάταξη καρβοκατιόντος

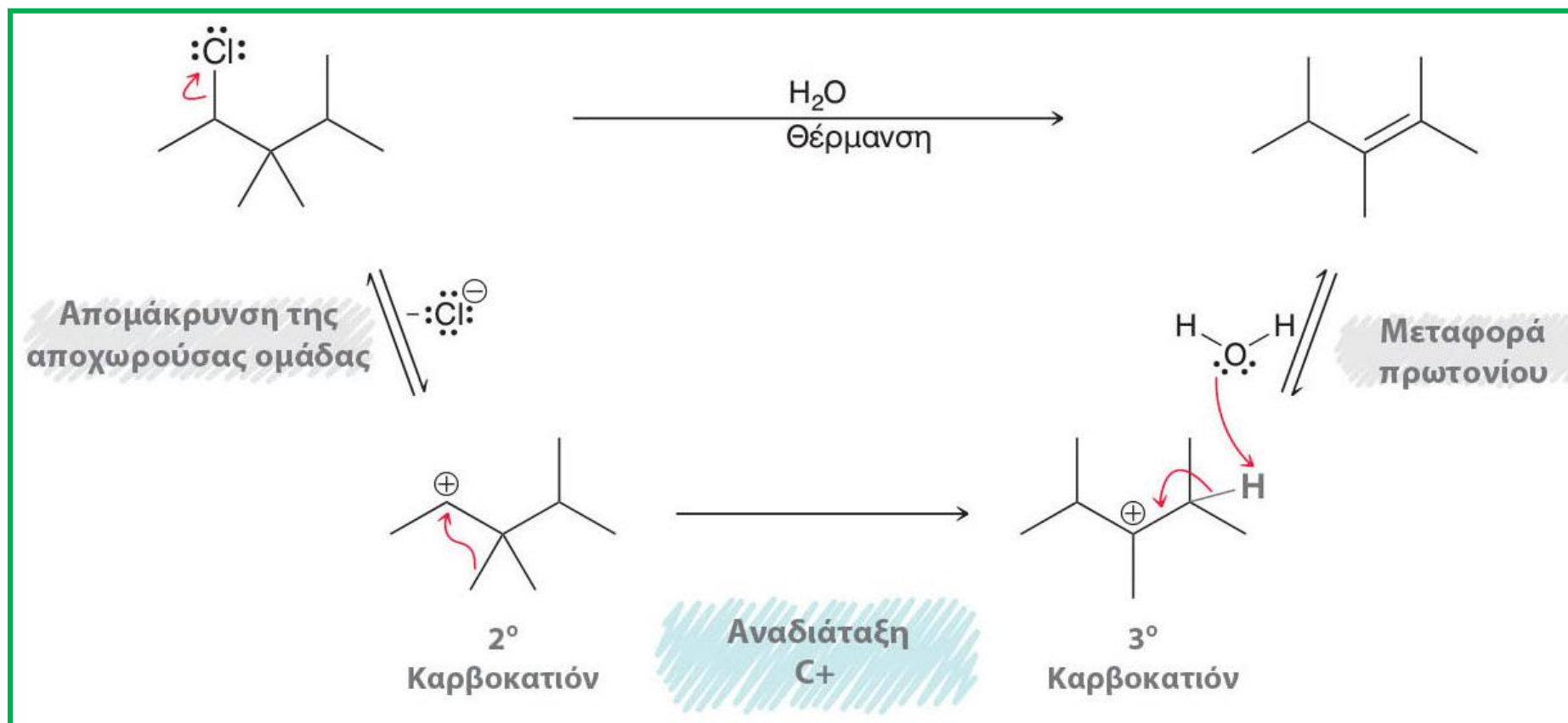
Μεταφορά πρωτονίου

Μεταφορά πρωτονίου στην αρχή μιας διαδικασίας E1



# Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης E1

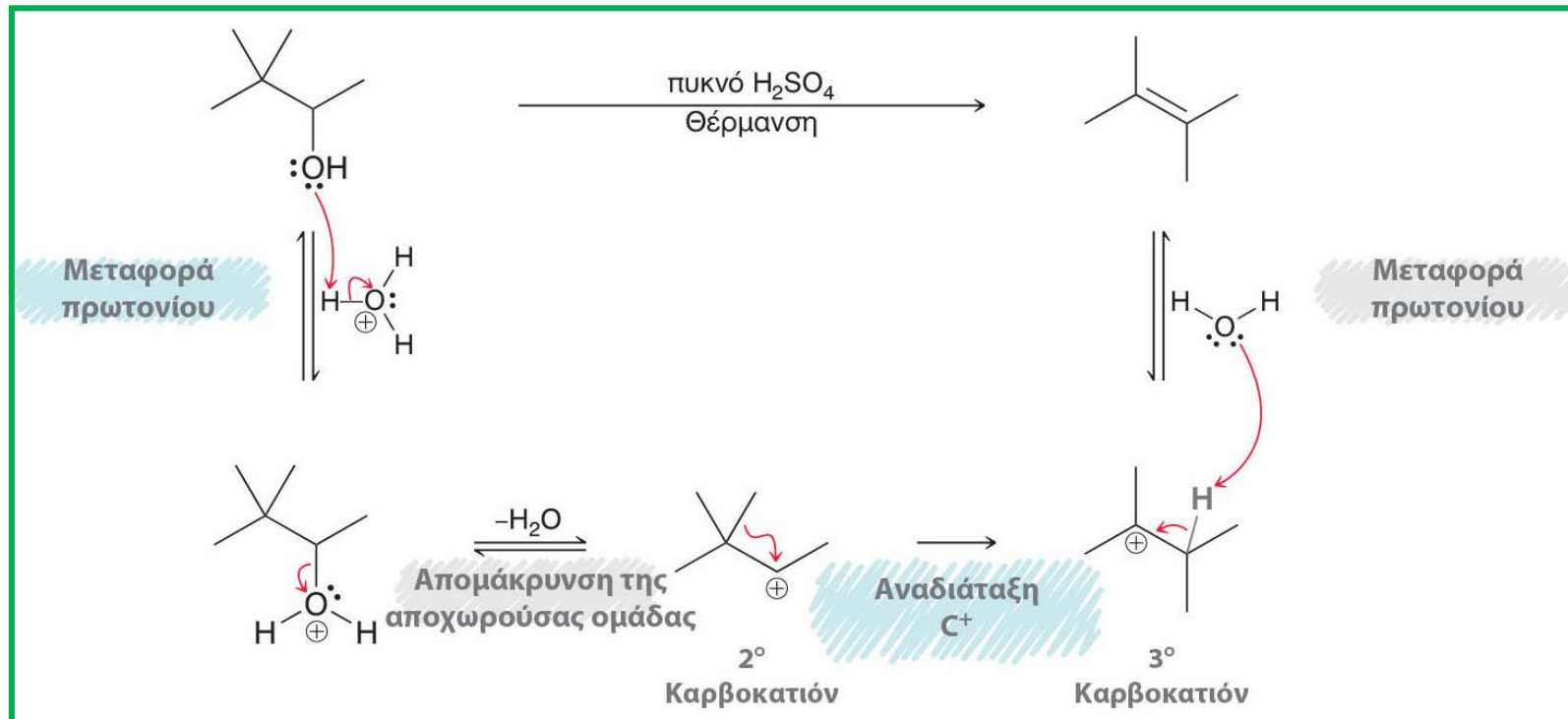
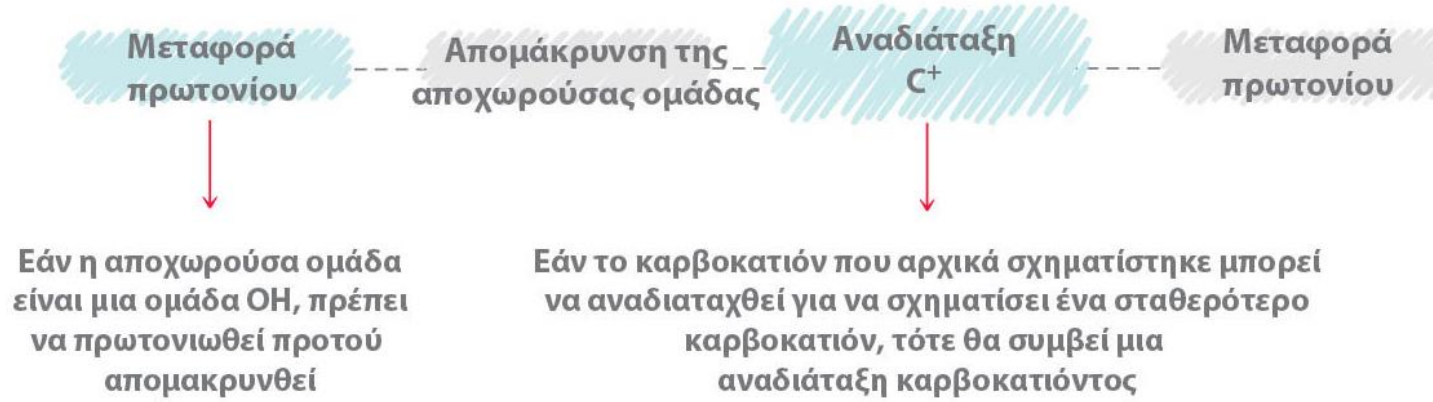
## Αναδιάταξη καρβοκατιόντος σε μια διαδικασία E1



Απομάκρυνση της αποχωρούσας ομάδας — Αναδιάταξη C+ — Μεταφορά πρωτονίου

# Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης E1

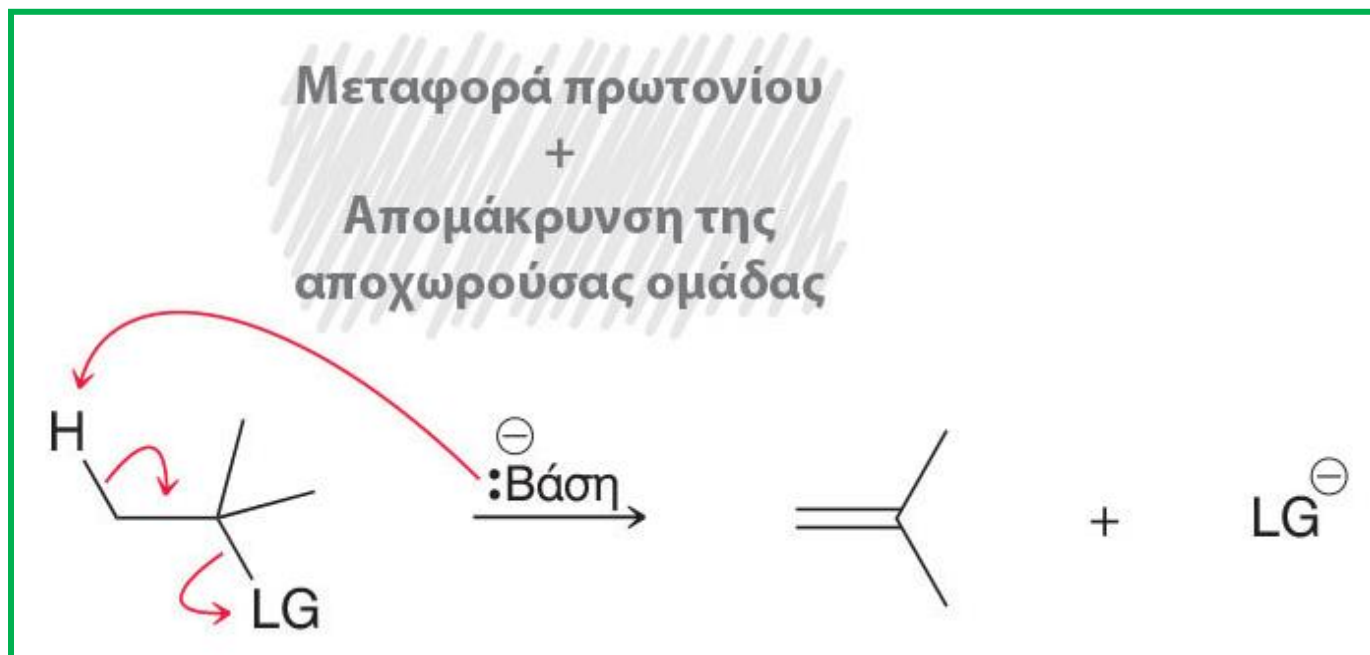
Δύο κύρια στάδια και δύο πιθανά πρόσθετα στάδια



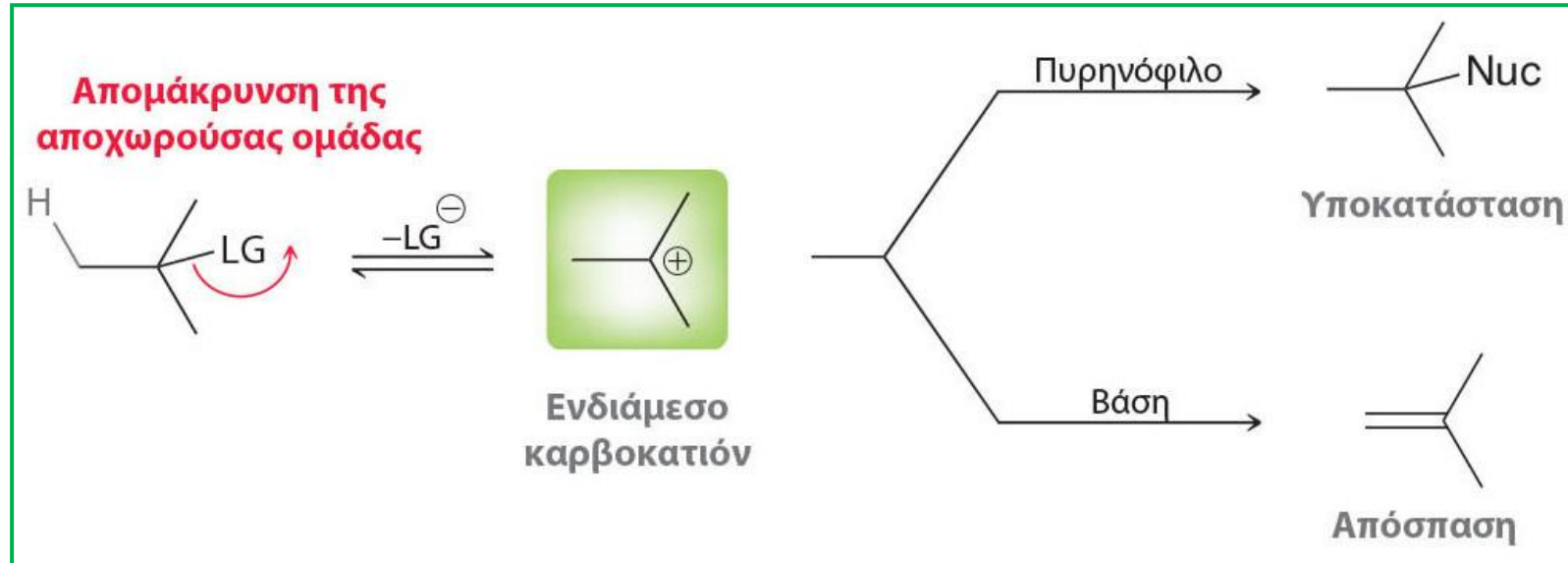


## Σχεδίαση του πλήρους μηχανισμού μιας αντίδρασης E2

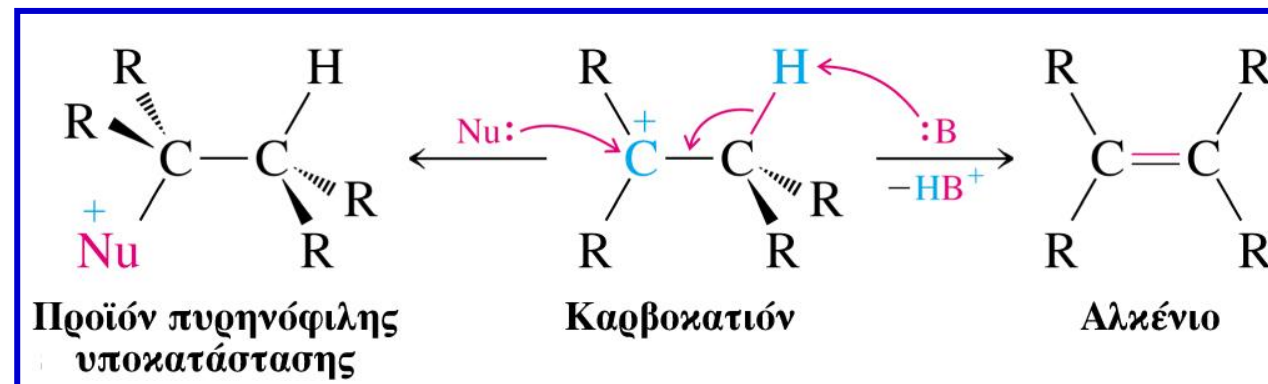
Μια διαδικασία E2 αποτελείται από ένα μόνο σύγχρονο στάδιο



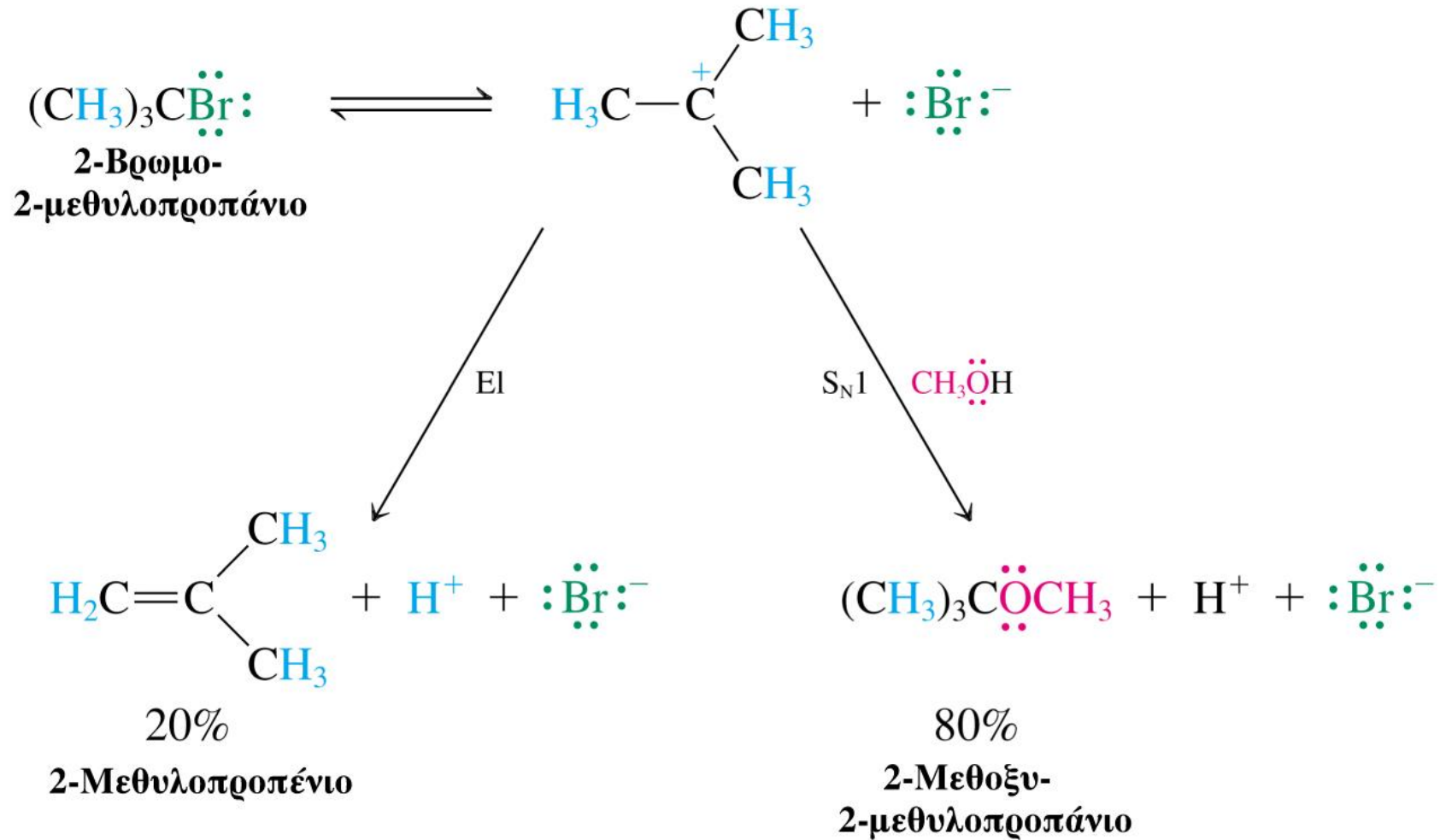
## Οι αντιδράσεις E1 ανταγωνίζονται με τις S<sub>N</sub>1



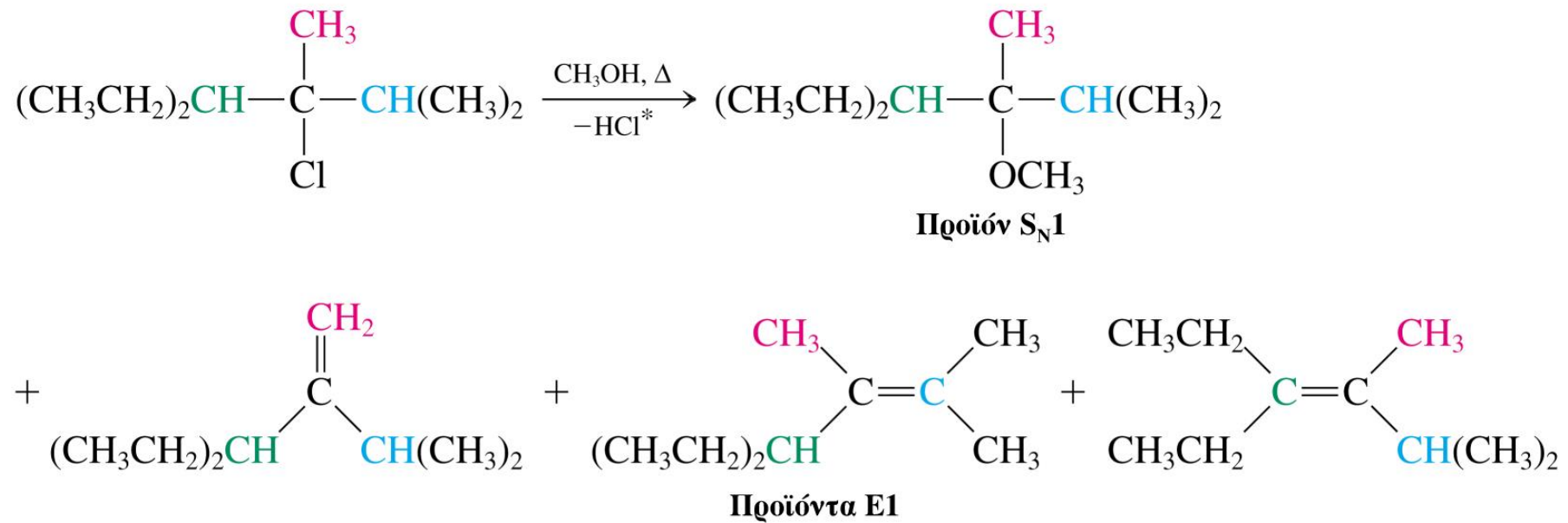
**Ανταγωνισμός μεταξύ πυρηνόφιλης και βασικής προσβολής σε ένα καρβοκατιόν**



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



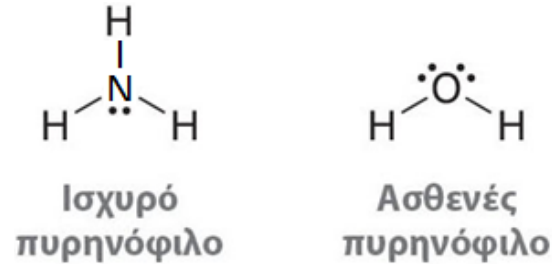
## Η αντίδραση E1 μπορεί να δώσει μίγματα προϊόντων



# Συσχετισμός βασικότητας και πυρηνοφιλικότητας

Η πυρηνοφιλικότητα είναι κινητικό φαινόμενο

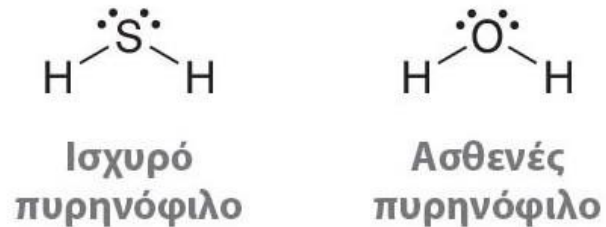
- Η πυρηνοφιλικότητα ελαττώνεται προς τα δεξιά του περιοδικού πίνακα



- Η αύξηση του αρνητικού φορτίου αυξάνει την πυρηνοφιλικότητα



- Η αύξηση της πολωσιμότητας προάγει την πυρηνόφιλη ισχύ

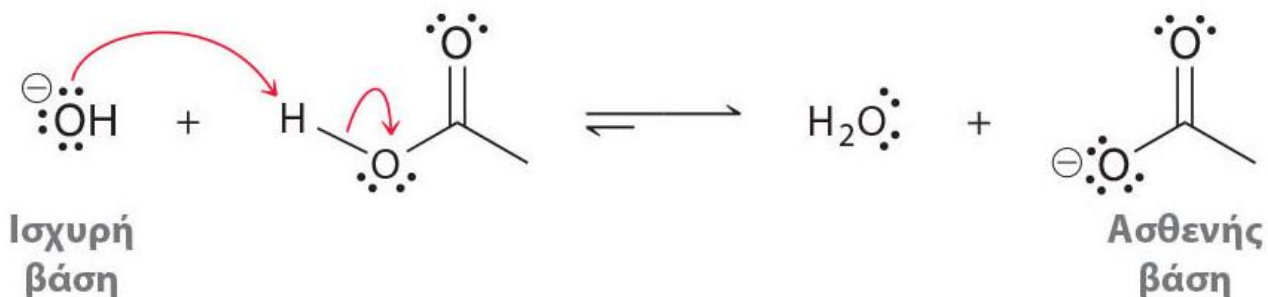


Αλλά .... τα στερεοχημικά παρεμποδισμένα πυρηνόφιλα είναι ασθενέστερα αντιδραστήρια

# Συσχετισμός βασικότητας και πυρηνοφιλικότητας

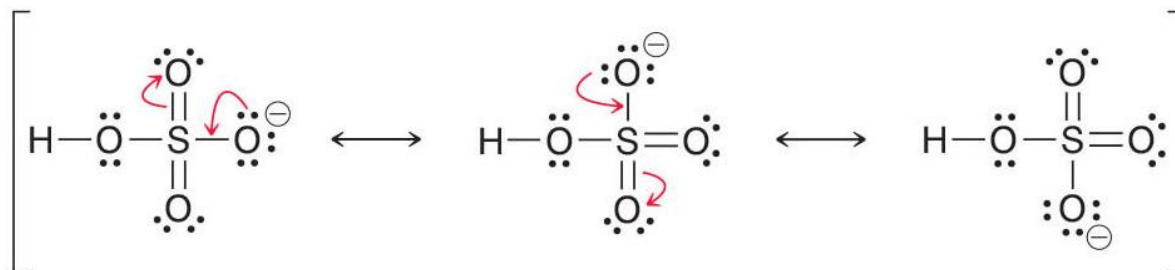
Η βασικότητα είναι θερμοδυναμικό φαινόμενο και σχετίζεται με τη θέση ισορροπίας

Κατά τη μεταφορά πρωτονίου, η ισορροπία ευνοεί την ασθενή βάση



Η βασικότητα του πυρηνόφιλου αντιδραστηρίου ελαττώνεται

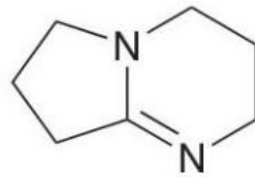
- όσο ελαττώνεται η  $pK_a$  του συζυγούς του οξέος
- όσο καλύτερα σταθεροποιείται το αρνητικό του φορτίο



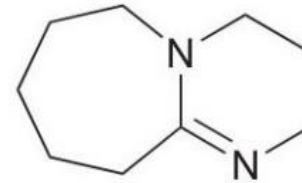
**Ασθενής βάση:** συζυγής βάση ισχυρού οξέος ( $pK_a = -9$ ) και ισχυρά σταθεροποιούμενο ανιόν μέσω συντονισμού

# Συσχετισμός βασικότητας και πυρηνοφιλικότητας

Δύο καλές βάσεις



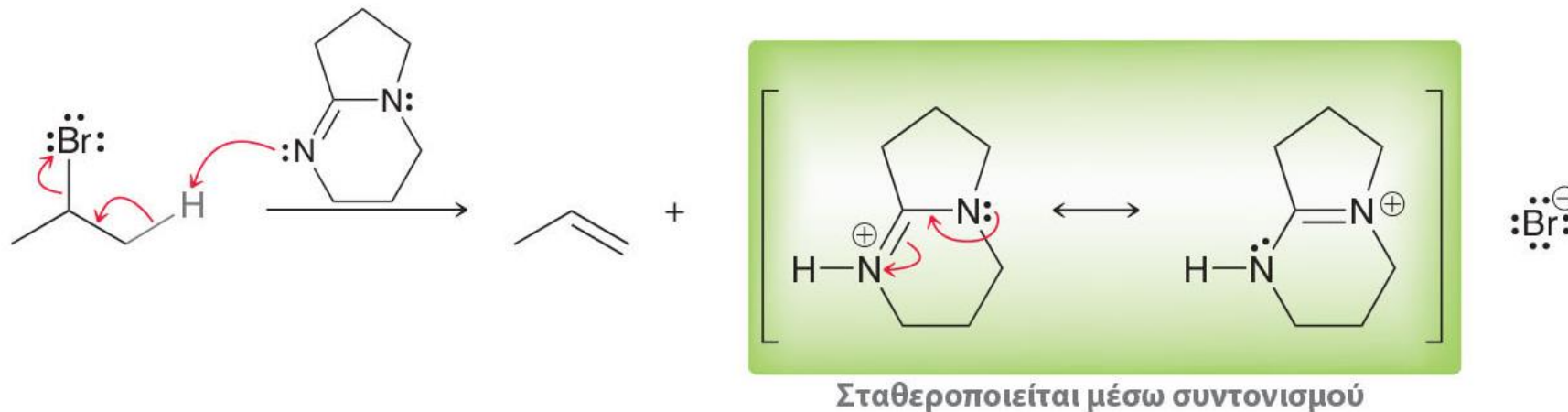
1,5-Διαζαδικυκλο[4.3.0]ενν-5-ένιο  
(DBN)



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

Χρησιμοποιούνται αποκλειστικά ως βάσεις και όχι ως πυρηνόφιλα.

Το κατιόν που προκύπτει κατά την πρωτονίωσή τους σταθεροποιείται με συντονισμό.



# Σύνοψη

Πυρηνόφιλη υποκατάσταση  
Απόσπαση

Ανταγωνιστικές αντιδράσεις

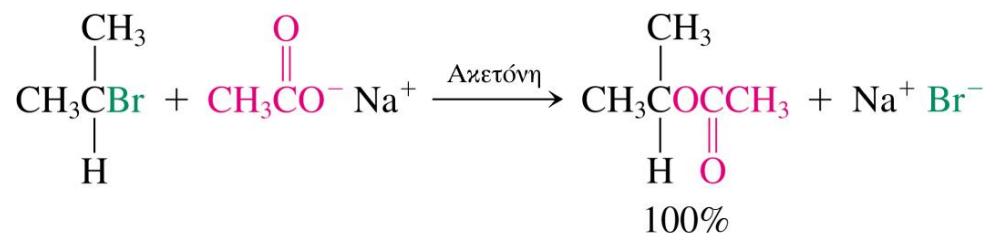
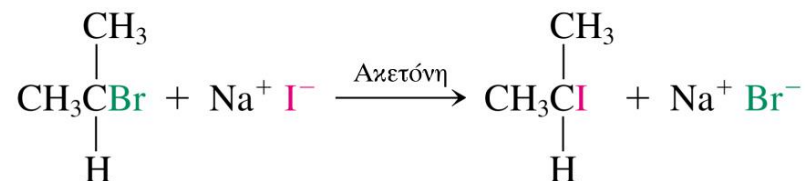
Παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία της αντίδρασης:

- Βασικότητα του πυρηνόφιλου

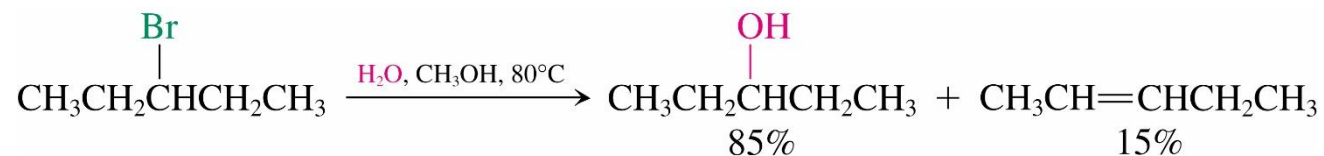
Ασθενώς βασικά πυρηνόφιλα

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{X}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{NC}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$  *Ευνοούν γενικώς την υποκατάσταση*

- Καλά πυρηνόφιλα που είναι βάσεις ασθενέστερες του  $\text{HO}^-$  ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{PR}_3$ ) δίνουν προϊόντα αντίδρασης  $\text{S}_\text{N}2$  με πρωτοταγή και δευτεροταγή υποστρώματα. Με τριτοταγή υποστρώματα δίνουν προϊόντα αντίδρασης  $\text{S}_\text{N}1$ .



- Ασθενή πυρηνόφιλα όπως το νερό και οι αλκοόλες αντιδρούν με αξιόλογες ταχύτητες μόνο με δευτεροταγή και τριτοταγή υποστρώματα που μπορούν να ακολουθήσουν την πορεία  $\text{S}_\text{N}1$ .



Η μονομοριακή απόσπαση είναι μόνο μία δευτερεύουσα παράπλευρη αντίδραση.



# Σύνοψη

Πυρηνόφιλη υποκατάσταση  
Απόσπαση

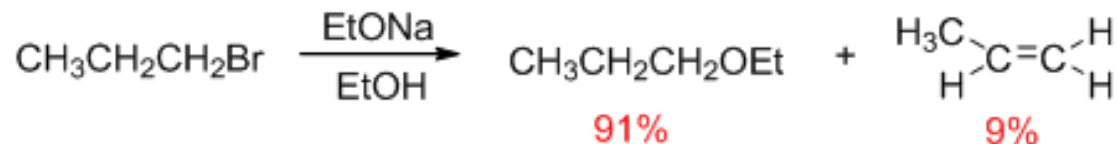
Ανταγωνιστικές αντιδράσεις

**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**

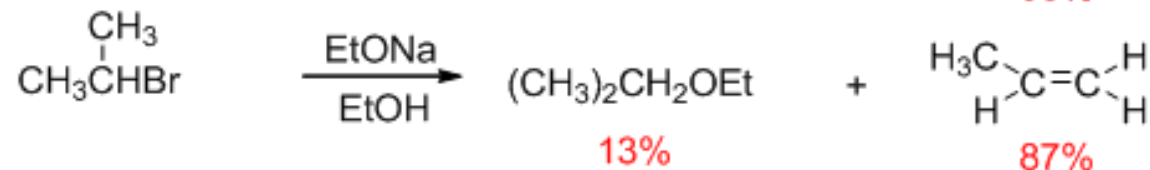
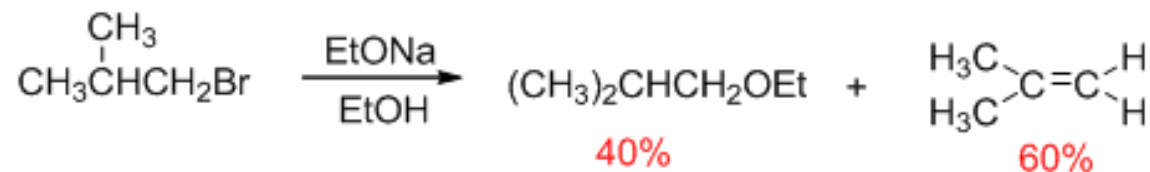


**Στερεοχημικά παρεμποδισμένα υποστρώματα**

Δευτεροταγή, τριτοταγή και

διακλαδισμένα πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια

**Αυξημένη πιθανότητα για απόσπαση**



# Σύνοψη

Πυρηνόφιλη υποκατάσταση  
Απόσπαση

Ανταγωνιστικές αντιδράσεις

Παράγοντες που επηρεάζουν την πορεία της αντίδρασης:

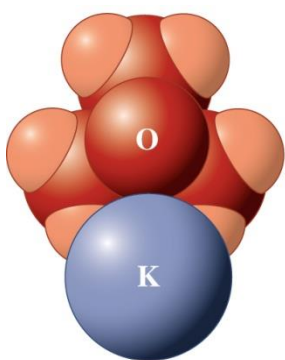
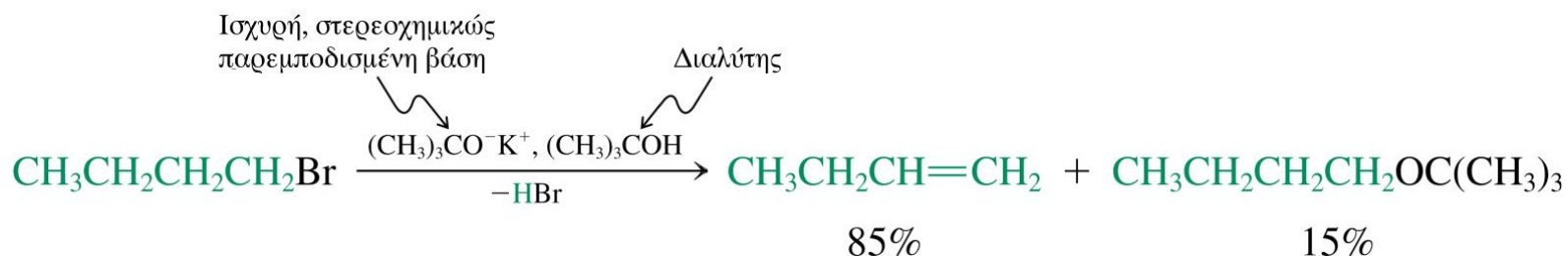
- Στερεοχημική παρεμπόδιση στο πυρηνόφιλο (ισχυρή βάση)

Στερεοχημικά μη παρεμποδισμένο πυρηνόφιλο

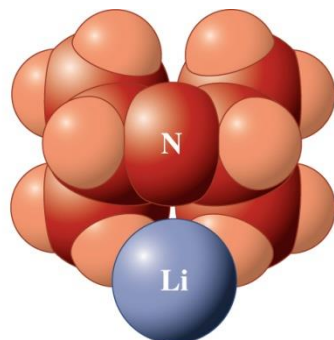
$\text{HO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ,  $\text{H}_2\text{N}^-$  Πιθανή η υποκατάσταση

Στερεοχημικά παρεμποδισμένο πυρηνόφιλο

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



tert-Βουτοξείδιο του καλίου



Λιθιο-δισοπροπυλαμίδιο (LDA)

Στερεοχημικά παρεμποδισμένες βάσεις

## Συνοψιση της δραστικότητας των αλογονοαλκανίων

Πιθανοί μηχανισμοί αντίδρασης των αλογονοαλκανίων με πυρηνόφιλα (βάσεις)				
Τύπος αλογονοαλκανίου	Τύπος πυρηνόφιλου (βάσης)			
	Φτωχό πυρηνόφιλο (π.χ., H <sub>2</sub> O)	Ασθενώς βασικό, καλό πυρηνόφιλο (π.χ., I <sup>-</sup> )	Ισχυρά βασικό, μη παρεμποδισμένο πυρηνόφιλο (π.χ., CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> )	Ισχυρά βασικό, παρεμποδισμένο πυρηνόφιλο (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

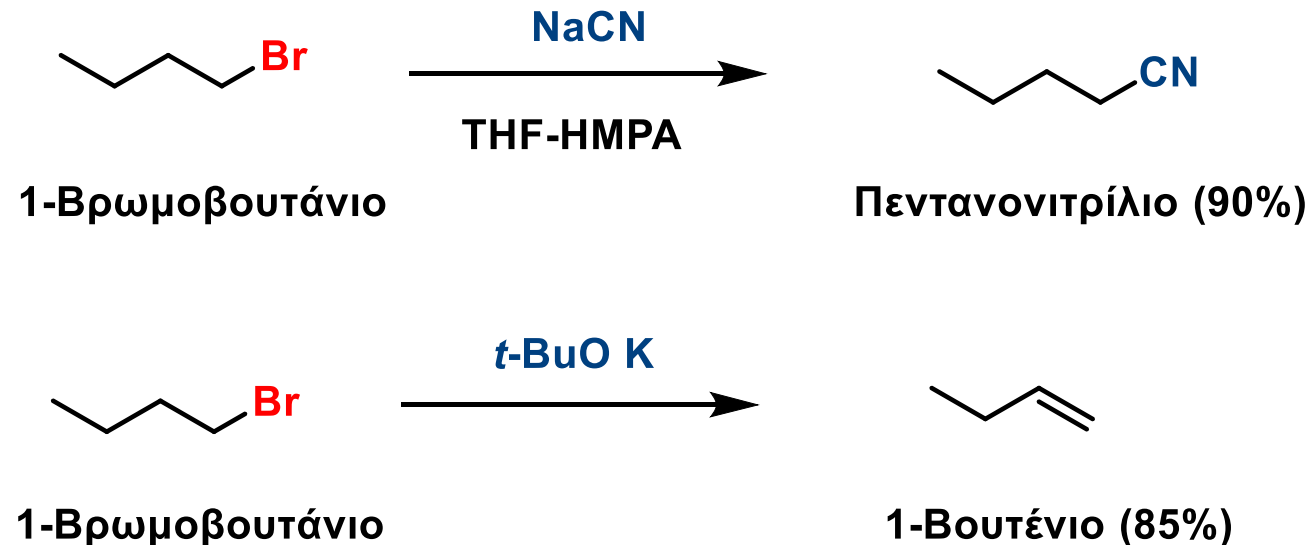
RCH<sub>2</sub>X     $\longrightarrow$     Κυρίως υποκατάσταση S<sub>N</sub>2  
(πρωτοταγή)

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)

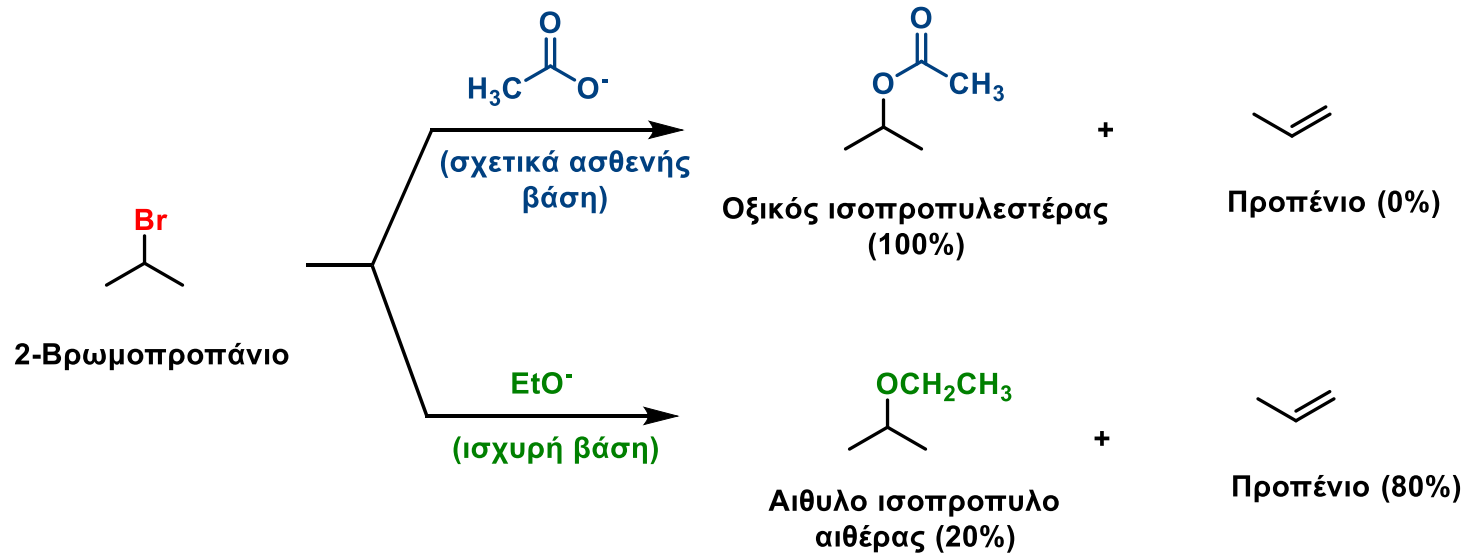
## Συσχετισμός αντιδράσεων υποκατάστασης και απόσπασης

1. **Πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια:** Λαμβάνει χώρα υποκατάσταση  $S_N2$ , εάν χρησιμοποιηθούν καλά πυρηνόφιλα, όπως π.χ.  $RS^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$ , ή  $Br^-$ . Απόσπαση  $E2$  συμβαίνει όταν χρησιμοποιηθεί κάποια **ισχυρή και ογκώδης βάση** (ώστε να μην είναι καλό πυρηνόφιλο), όπως είναι το ***tert*-βουτοξείδιο του καλίου**.



## Συσχετισμός αντιδράσεων υποκατάστασης και απόσπασης

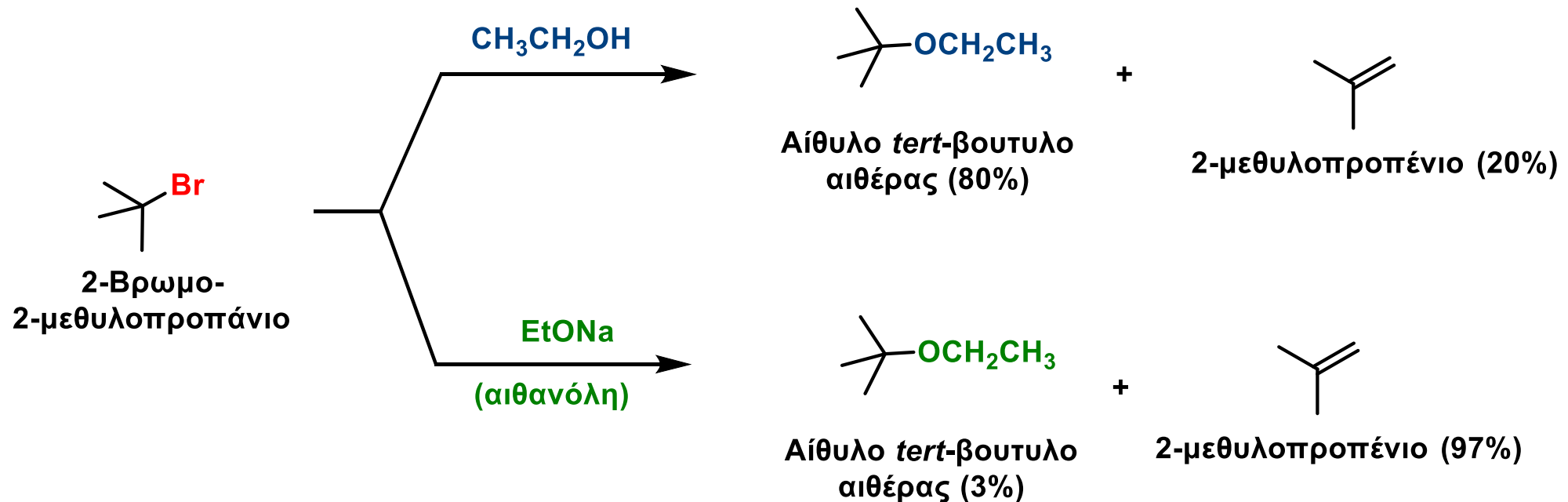
2. **Δευτεροταγή αλκυλαλογονίδια:** Η υποκατάσταση  $S_N2$  και η απόσπαση E2 ανταγωνίζονται και συχνά οδηγούν σε σχηματισμό μίγματος προϊόντων. Εάν χρησιμοποιηθούν **ασθενώς βασικά πυρηνόφιλα σε πολικό απρωτικό διαλύτη, τότε υπερिशύει η υποκατάσταση  $S_N2$** . Αν, αντίθετα, χρησιμοποιηθούν **ισχυρές βάσεις, όπως  $EtO^-$ ,  $HO^-$ ,  $NH_2^-$ , τότε υπερिशύει η απόσπαση E2**. Για παράδειγμα, το 2-βρωμοπροπάνιο αντιδρά διαφορετικά, αν υποστεί κατεργασία με  $EtONa$  (ισχυρή βάση, E2) ή με οξικό νάτριο (σχετικά ασθενής βάση,  $S_N2$ ):



Δευτεροταγή αλκυλαλογονίδια, ιδιαίτερα τα **αλλυλικά και βενζυλικά**, μπορούν επίσης να συμμετάσχουν σε **αντιδράσεις  $S_N1$  και E1**, αν χρησιμοποιηθούν **ασθενή πυρηνόφιλα με ασθενή βασικό χαρακτήρα σε πρωτικούς διαλύτες, όπως είναι η αιθανόλη και το οξικό οξύ.**<sup>37</sup>

## Συσχετισμός αντιδράσεων υποκατάστασης και απόσπασης

3. **Τριτοταγή αλκυλαλογονίδια:** Απόσπαση E2 εκδηλώνεται όταν χρησιμοποιηθούν ισχυρές βάσεις, όπως  $\text{RO}^-$  και  $\text{HO}^-$ . Για παράδειγμα, το 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπάνιο δίνει κατά 97% προϊόν απόσπασης, όταν υποστεί κατεργασία με EtONa σε αιθανόλη. Αντίθετα σε μη βασικές συνθήκες (αντίδραση με καθαρή αιθανόλη) η αντίδραση οδηγεί σε μίγμα προϊόντων που προκύπτουν τόσο από υποκατάσταση  $\text{S}_{\text{N}}1$  όσο και από απόσπαση E1.



**Πυρηνόφιλο (Μόνο)**

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

$1^{\circ}$	→	$\text{S}_{\text{N}}2$	+	$\text{S}_{\text{N}}1$
$2^{\circ}$	→	$\text{S}_{\text{N}}2$		
$3^{\circ}$	→	$\text{S}_{\text{N}}1$		

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

$1^{\circ}$	→	$\text{E}2$
$2^{\circ}$	→	$\text{E}2$
$3^{\circ}$	→	$\text{E}2$

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

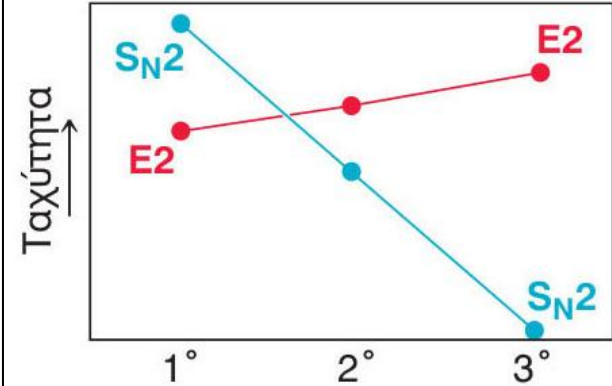
Ανταγωνιστικές αντιδράσεις

**Ισχυρό πυρηνόφιλο / Ισχυρή βάση**

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

$1^{\circ}$	$E2$ + $S_N2$ Δευτερεύον <b>Κύριο</b>
$2^{\circ}$	$E2$ + $S_N2$ <b>Κύριο</b> Δευτερεύον
$3^{\circ}$	$E2$

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.



Επίδραση του υποστρώματος στον ανταγωνισμό  $S_N2$  και  $E2$

**Ασθενές πυρηνόφιλο / Ασθενής βάση**

Παραδείγματα:  $ROH, H_2O$

$1^{\circ}$	$S_N2$ + $E2$ <b>ΟΧΙ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΧΡΗΣΙΜΟ</b> , διότι οι αντιδράσεις είναι πολύ αργές.
$2^{\circ}$	$S_N2$ + $S_N1$ + $E2$ + $E1$
$3^{\circ}$	$S_N1$ + $E1$ Ο $S_N1$ ευνοείται γενικά, αν και οι αυξημένες θερμοκρασίες θα μπορούσαν να ευνοήσουν τον $E1$ .

**ΟΧΙ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΧΡΗΣΙΜΟ**, 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).



ΚΑΤΕΥΘΥΝΤΗΡΙΕΣ ΓΡΑΜΜΕΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΤΟΠΟΧΗΜΙΚΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΙΚΟΥ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΟΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ

	ΤΟΠΟΧΗΜΙΚΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ	ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΙΚΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ
<b>S<sub>N</sub>2</b>	Το πυρηνόφιλο προσβάλλει την α θέση, όπου είναι ενωμένη η αποχωρούσα ομάδα.	Το πυρηνόφιλο αντικαθιστά την αποχωρούσα ομάδα με αναστροφή της απεικόνισης.
<b>S<sub>N</sub>1</b>	Το πυρηνόφιλο προσβάλλει το καρβοκατιόν, το οποίο βρίσκεται εκεί όπου η αποχωρούσα ομάδα ήταν αρχικά ενωμένη, εκτός εάν έχει πραγματοποιηθεί αναδιάταξη καρβοκατιόντος.	Το πυρηνόφιλο αντικαθιστά την αποχωρούσα ομάδα με ρακεμοποίηση.
<b>E2</b>	Το προϊόν Zaitsev ευνοείται γενικά έναντι του προϊόντος Hofmann, εκτός αν χρησιμοποιηθεί μια στερεοχημικά παρεμποδισμένη βάση, οπότε και θα ευνοείται το προϊόν Hofmann.	Αυτή η διαδικασία είναι και στερεοεκλεκτική και στερεοειδική. Όταν είναι εφαρμόσιμο, ένα <i>trans</i> διυποκατεστημένο αλκένιο θα ευνοείται έναντι ενός <i>cis</i> διυποκατεστημένου αλκενίου. Όταν η β θέση του υποστρώματος έχει μόνο ένα πρωτόνιο, θα ληφθεί το στερεοϊσομερές του αλκενίου που προκύπτει από την περίπου αντι-ομοεπίπεδη απόσπαση (αποκλειστικά, στις περισσότερες περιπτώσεις).
<b>E1</b>	Το προϊόν Zaitsev ευνοείται πάντα έναντι του προϊόντος Hofmann.	Η διαδικασία είναι στερεοεκλεκτική. Όταν μπορεί να εφαρμοστεί, ένα <i>trans</i> διυποκατεστημένο αλκένιο θα ευνοείται έναντι ενός <i>cis</i> διυποκατεστημένου αλκενίου.