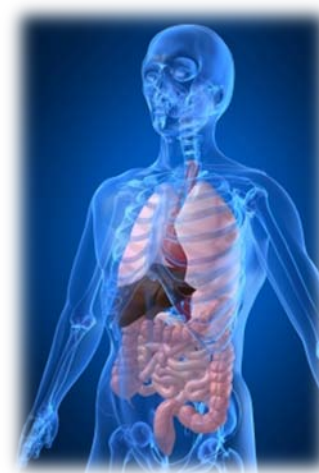




## ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

### 9<sup>η</sup> θεματική ενότητα: Αλκυλαλογονίδια – Πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις και αποσπάσεις



**Σχολή:** Περιβάλλοντος  
**Τμήμα:** Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής  
**Εκπαιδευτής:** Χαράλαμπος Καραντώνης



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ  
2007-2013  
πρόγραμμα για την ανάπτυξη  
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

# Άδειες Χρήσης

- ❑ Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- ❑ Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αιγαίου**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.



- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



# ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ αλογονο-υποκατεστημένα αλκάνια

Ανάμεσα στις πολλές χρήσεις τους, τα αλκυλαλογονίδια χρησιμοποιούνται ως:

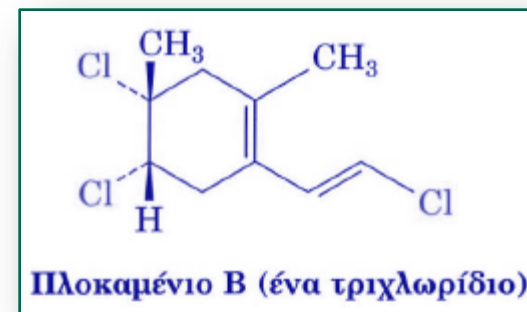
- 1) Βιομηχανικοί διαλύτες,
- 2) Εισπνεόμενα αναισθητικά στην ιατρική
- 3) Ψυκτικά μέσα
- 4) Εντομοκτόνα και
- 5) Απολυμαντικά.



Τα αλκυλαλογονίδια απαντούν κυρίως σε **θαλάσσιους οργανισμούς**.

Πάνω από 100 διαφορετικά αλογονοπαράγωγα έχουν βρεθεί στην **εδώδιμη άλγη** (είδος φυκιών) της Χαβάης *Asparagopsis taxiformis*. Πολλές από τις ενώσεις αυτές παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες **βιολογικές λειτουργίες**.

**Παράδειγμα: Το πλοκαμένιο Β**, ένα **τριχλωροκυκλοεξενικό** παράγωγο που απομονώθηκε από την **ερυθρή άλγη** *Plocamium Violaceum*, έχει **ισχυρή εντομοκτόνο δράση**

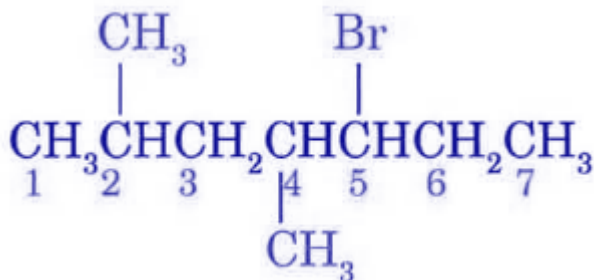


# ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ (1)

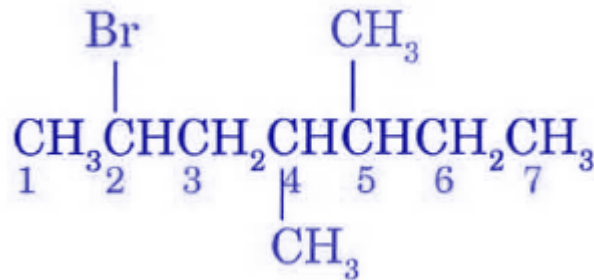
Τα αλκυλαλογονίδια ακολουθούν τους ίδιους κανόνες ονοματολογίας με τα αλκάνια, θεωρώντας το αλογόνο ως υποκαταστάτη στη μητρική αλυσίδα του αλκανίου.

1) Βρίσκουμε και ονοματίζουμε την κύρια (μακρύτερη) αλυσίδα. Αν υπάρχει διπλός ή τριπλός δεσμός, θα πρέπει να περιλαμβάνεται στην κύρια αλυσίδα.

2) Αριθμούμε τα άτομα του άνθρακα της κύριας αλυσίδας, αρχίζοντας από το άκρο που βρίσκεται πλησιέστερα στον πρώτο υποκαταστάτη, ανεξάρτητα αν πρόκειται για αλκύλιο ή αλογόνο.



**5-Βρωμο-2,4-διμεθυλοεπτάνιο**



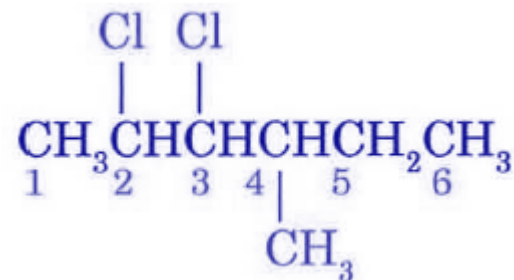
**2-Βρωμο-4,5-διμεθυλοεπτάνιο**

# ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ (1)

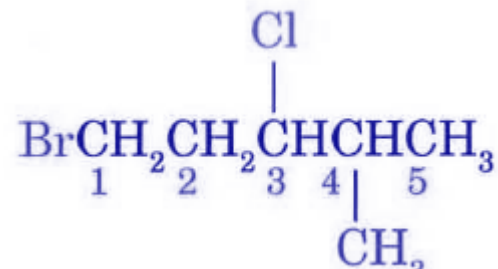
**2α)** Αν υπάρχουν **πάνω από ένα αλογόνα** του **ίδιου είδους**, αριθμούμε το καθένα και χρησιμοποιούμε τα προθέματα **δι-, τρι-, τετρα-** κλπ.

**2β)** Αν υπάρχουν **διαφορετικά αλογόνα**, αριθμούμε το καθένα ανάλογα με τη θέση του στην αλυσίδα και, όταν αναγράφουμε την ονομασία, τα παραθέτουμε κατ' **αλφαβητική σειρά**

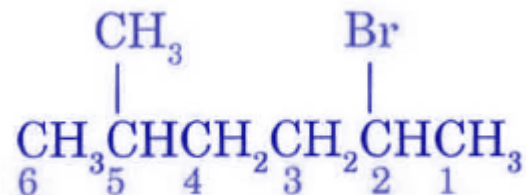
**3)** Αν η **κύρια αλυσίδα** μπορεί να **αριθμηθεί σωστά** και από τα δύο άκρα, αρχίζουμε από τον πλησιέστερο υποκαταστάτη (αλκύλιο ή αλογόνο) που προηγείται **αλφαβητικά**.



4-Μεθυλο-2,3-διχλωροεξάνιο



1-Βρωμο-4-μεθυλο-3-χλωροπεντάνιο

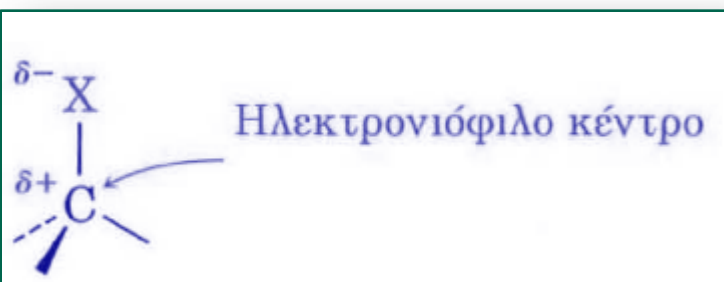


2-Βρωμο-5-μεθυλοεξάνιο

(OXI 5-Βρωμο-2-μεθυλοεξάνιο)

# ΔΟΜΗ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ

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



Τα αλκυλαλογονίδια είναι άριστα ηλεκτρονιόφιλα (χημική συμπεριφορά)

(το X είναι η καθιερωμένη συντομογραφία για τα αλογόνα: F, Cl, Br, I)

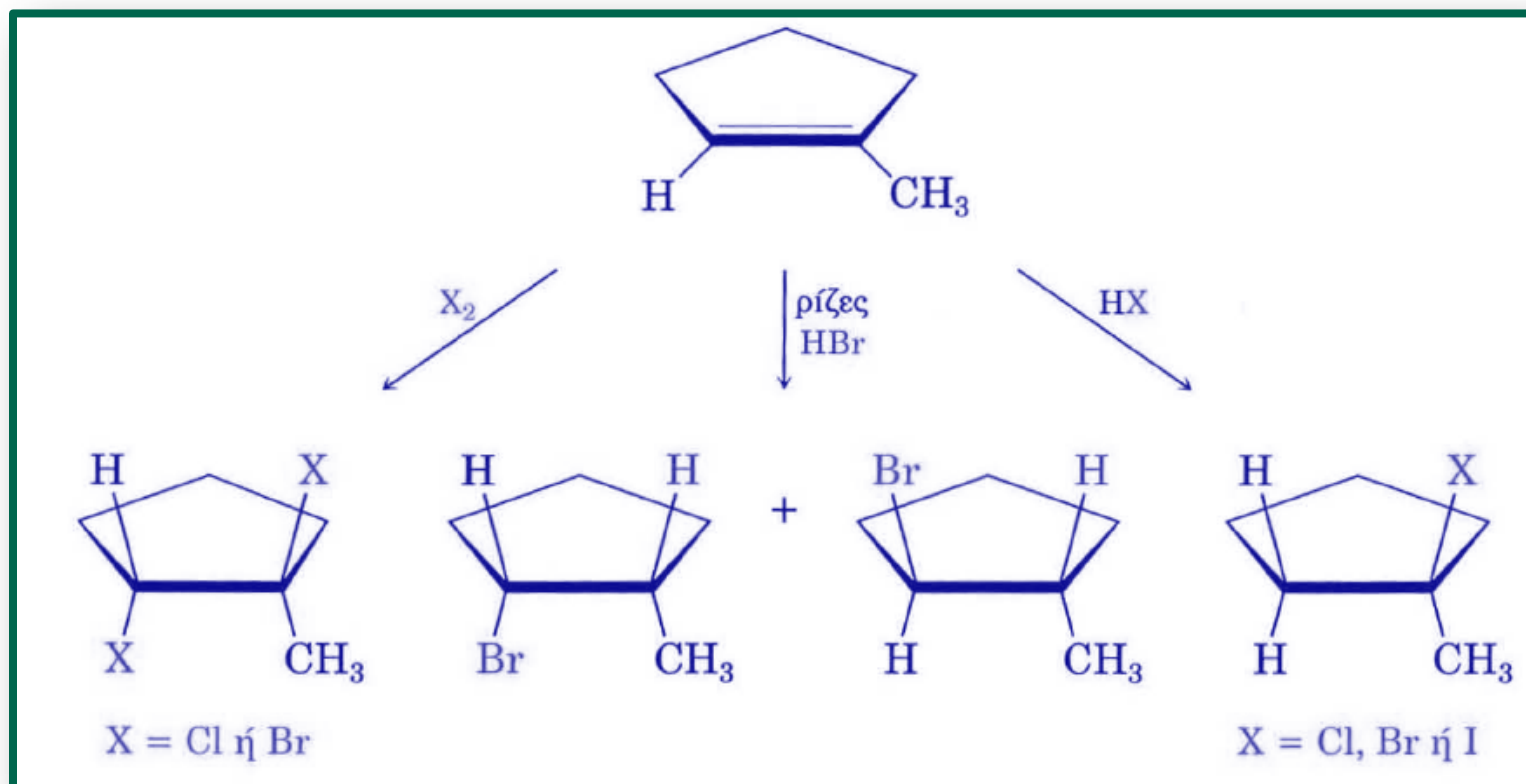
# ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ (1)

## Από αλκένια

Με  $\text{HX}$  ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ) μέσω καρκοκατιόντων: προσθήκη **κατά Μαρκόβνικοβ**.

Με  $\text{HX}$  ( $\text{HBr}$ ) μέσω ριζών: προϊόν **αντι-Μαρκόβνικοβ**.

Με  $\text{X}_2$  ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ): **trans** 1,2-διαλογονωμένα προϊόντα προσθήκης





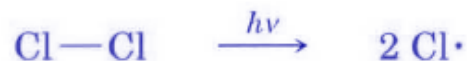
# ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ (2)

Από αλκάνια:

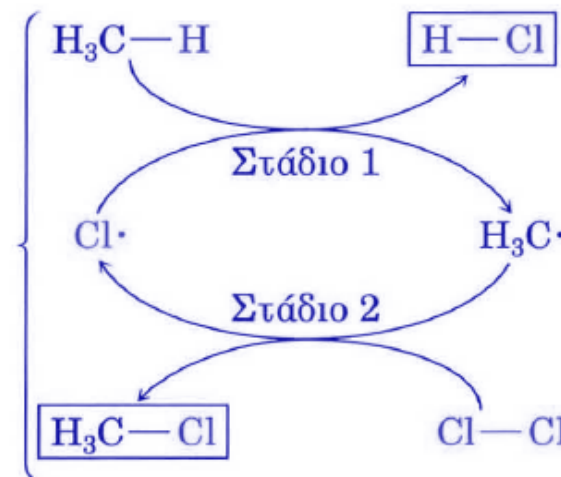
Με  $X_2$  ( $Cl_2$  ή  $Br_2$ ) μέσω ριζών

Αν και αδρανή στα περισσότερα αντιδραστήρια, τα αλκάνια αντιδρούν εύκολα με χλώριο ή βρώμιο παρουσία φωτεινής ακτινοβολίας, σχηματίζοντας προϊόντα υποκατάστασης με αλογόνο.

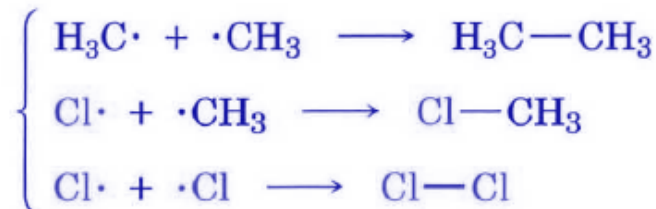
Στάδιο έναρξης



Στάδια διάδοσης  
(επαναλαμβανόμενος κύκλος)



Στάδια τερματισμού



Συνολική αντίδραση



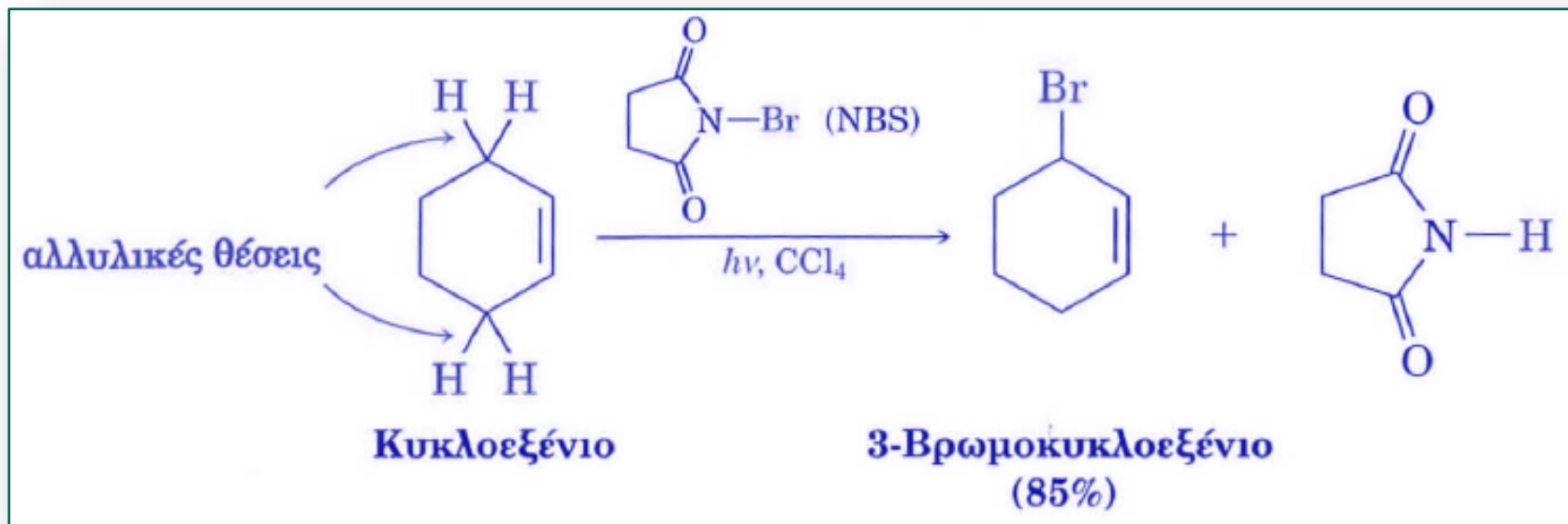
Σχετική σταθερότητα ριζών:  $R_3C\cdot > R_2\dot{C}H > R\dot{C}H_2$

# ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ (3)

## ΑΛΛΥΛΙΚΗ ΒΡΩΜΙΩΣΗ ΑΛΚΕΝΙΩΝ

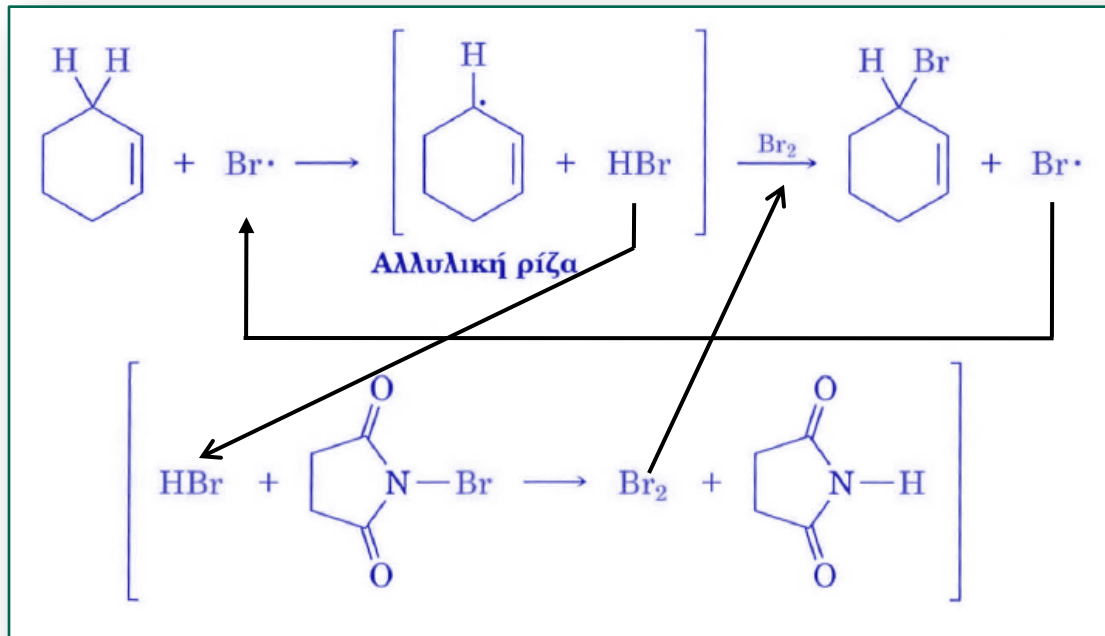
Αλκένια με NBS (πηγή βρωμίου) παρουσία φωτός:  
Υποκατάσταση του υδρογόνου από βρώμιο στην αλλυλική θέση

**Αλλυλική θέση:** θέση δίπλα στον διπλό δεσμό.



# ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΛΛΥΛΙΚΗΣ ΒΡΩΜΙΩΣΗ ΑΛΚΕΝΙΩΝ

Μηχανισμός: Ριζών δύο σταδίων.



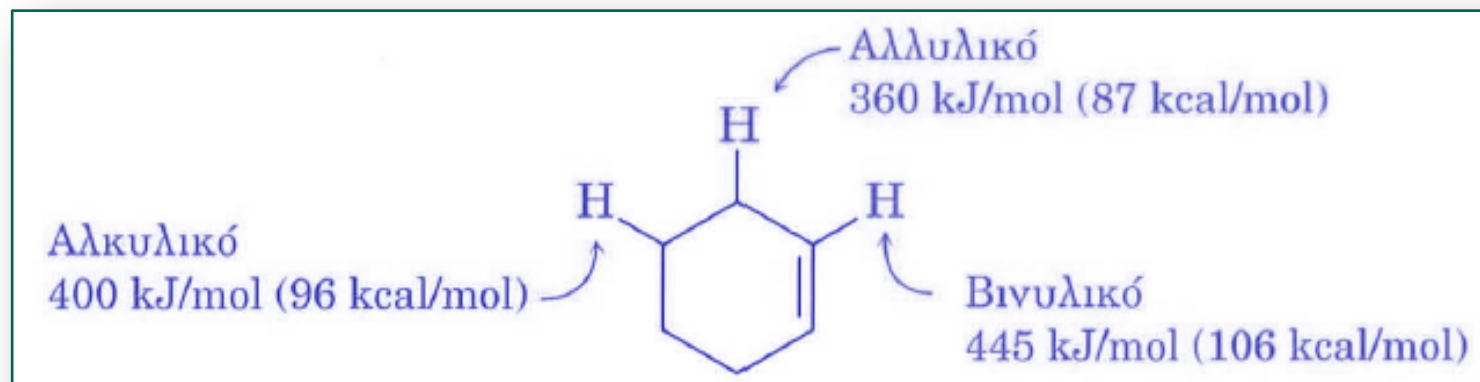
Το στάδιο που προσδιορίζει το προϊόν περιλαμβάνει την απόσπαση ενός αλλυλικού υδρογόνου από το  $\text{Br}\cdot$  και το σχηματισμό της αντίστοιχης αλλυλικής ρίζας.

Η αλλυλική ρίζα αντιδρά στη συνέχεια με το  $\text{Br}_2$  σχηματίζοντας το προϊόν και μια ρίζα  $\text{Br}\cdot$ , η οποία ανακυκλώνεται επιστρέφοντας στο πρώτο στάδιο για να συνεχίσει την αλυσιδωτή αντίδραση.

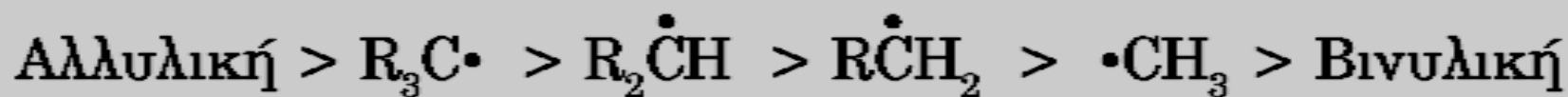
(Το απαραίτητο  $\text{Br}_2$  για την αντίδραση με την αλλυλική ρίζα σχηματίζεται από την αντίδραση του  $\text{HBr}$  που προκύπτει κατά το πρώτο στάδιο, με το NBS).

# ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΡΙΖΩΝ

Μια αλλυλική ρίζα είναι σταθερότερη από μια τυπική αλκυλική ρίζα



Αλκυλικές

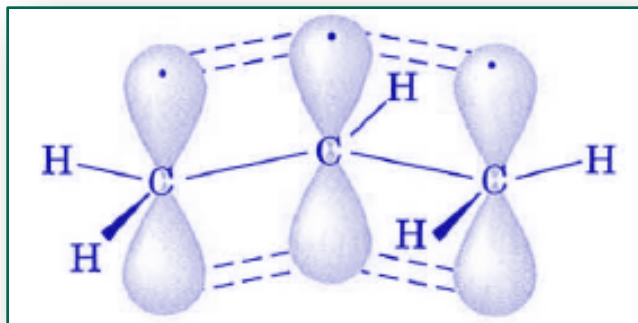


Σταθερότερη

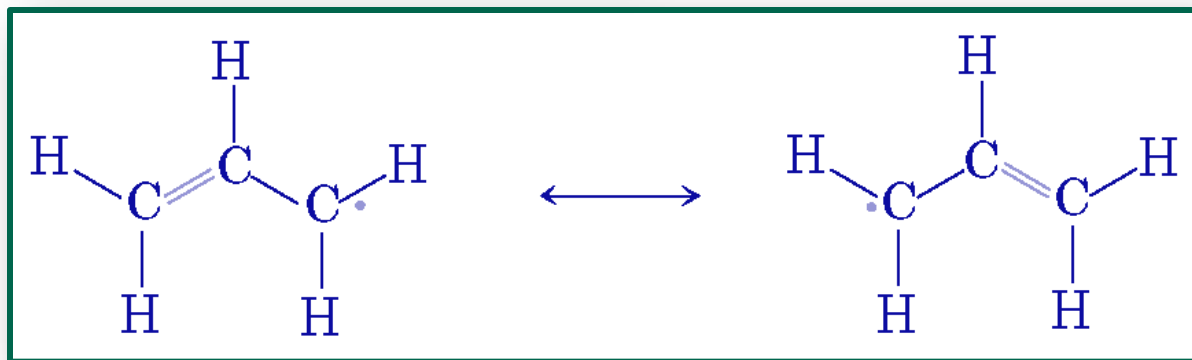
Σταθερότητα

Ασταθέστερη

# ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΑΛΛΥΛΙΚΗΣ ΡΙΖΑΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ



Με όρους μοριακών τροχιακών, η σταθερότητα της αλλυλικής ρίζας οφείλεται στο γεγονός ότι το μονήρες ηλεκτρόνιο είναι απεντοπισμένο (ή διασκορπισμένο) σε ένα εκτεταμένο δίκτυο τροχιακών π και δεν εντοπίζεται σε μία μόνον θέση.



Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των πιθανών δομών συντονισμού τόσο μεγαλύτερη είναι η σταθερότητα μιας ένωσης



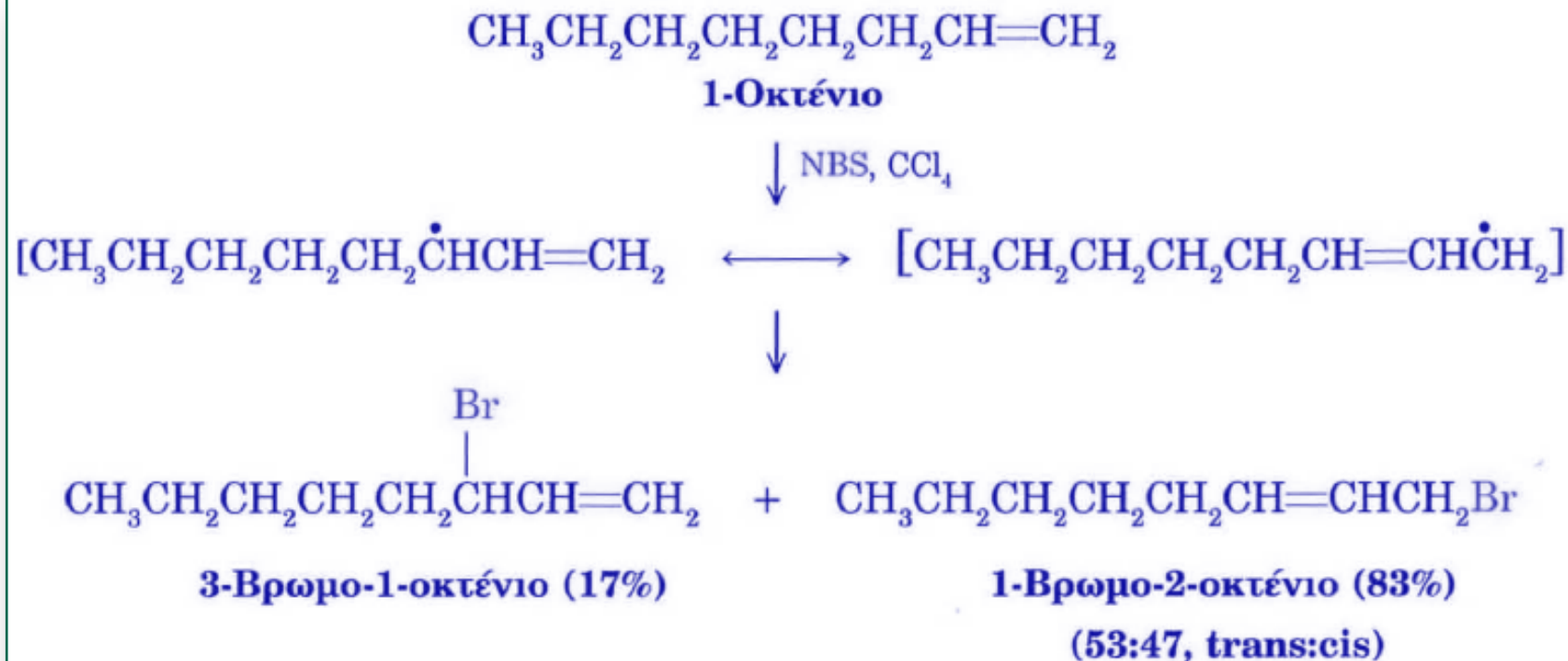
Αλλυλική ρίζα  
(απεντοπισμένη, σταθερότερη)



Πρότυλο ρίζα  
(εντοπισμένη, λιγότερο σταθερή)

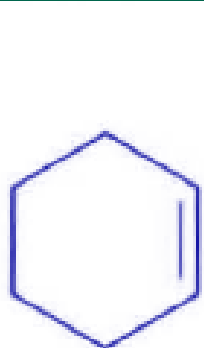
# ΑΛΛΥΛΙΚΗ ΒΡΩΜΙΩΣΗ ΜΗ ΣΥΜΜΕΤΡΙΚΟΥ ΑΛΚΕΝΙΟΥ

- Σε μία αλλυλική ρίζα το μονήρες ηλεκτρόνιο μπορεί να βρεθεί και στα δύο άκρα του δικτύου των π τροχιακών.
- Η βρωμίωση της αλλυλικής ρίζας μπορεί να λάβει χώρα και στα δύο ακραία άτομα άνθρακα.

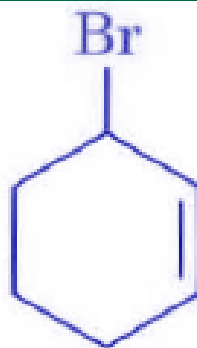


# ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΙΕΝΙΩΝ

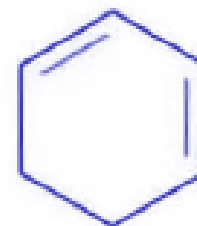
Τα προϊόντα των αντιδράσεων αλληλικής βρωμίωσης είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για τη μετατροπή των αλκενίων σε διένια  
(Αφυδραλογόνωση με βάση)



Κυκλοεξένιο

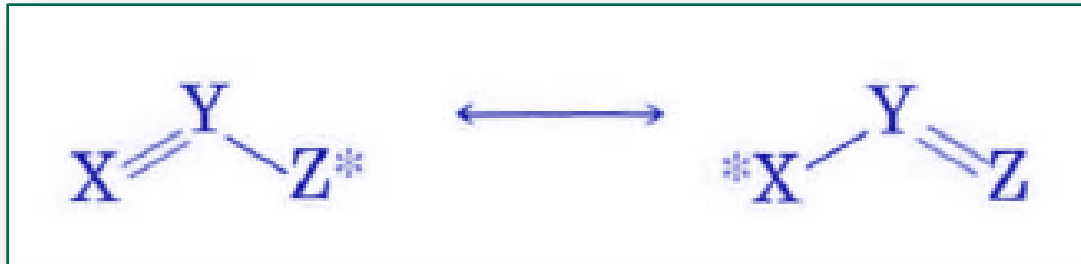


3-Βρωμοκυκλοεξένιο



1,3-Κυκλοεξαδιένιο

Ακριβώς όπως η αλλυλική ρίζα διαθέτει δύο δομές συντονισμού, έτσι και οποιοδήποτε ανάλογο σύστημα τριών ατόμων διαθέτει επίσης δύο δομές συντονισμού



Τα άτομα X, Y και Z μπορεί να είναι C, N, O, P ή S ενώ ο αστερίσκος (\*) μπορεί να αντιπροσωπεύει

Μια ρίζα (•)

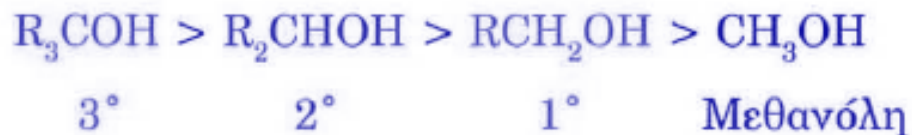
Ένα κατιόν (+) ή

Ένα ανιόν (-)



# ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ (4)

## ΑΛΚΟΟΛΕΣ



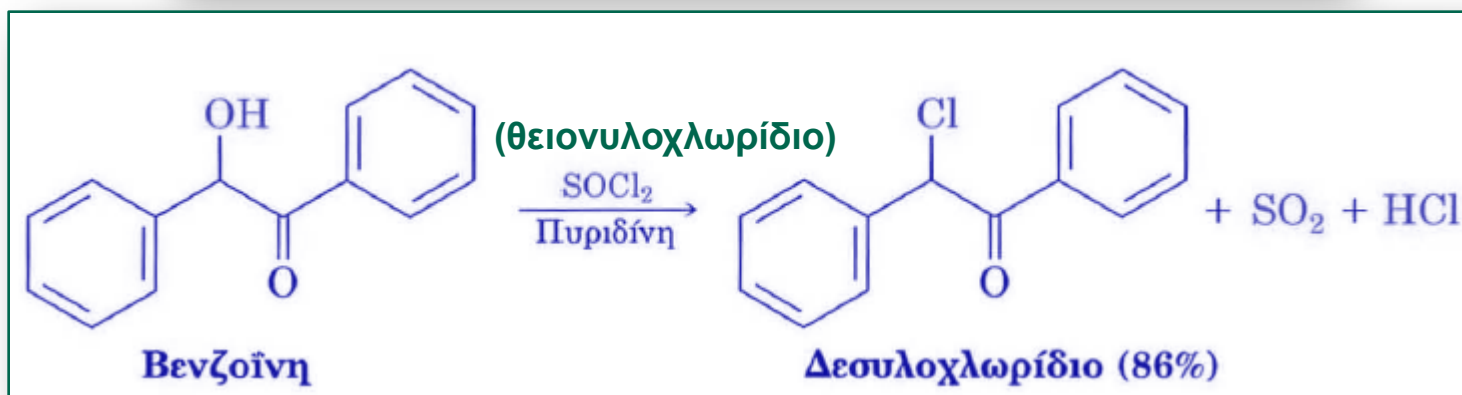
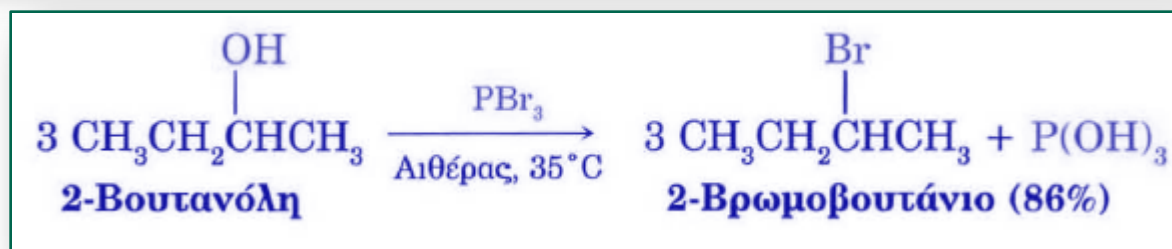
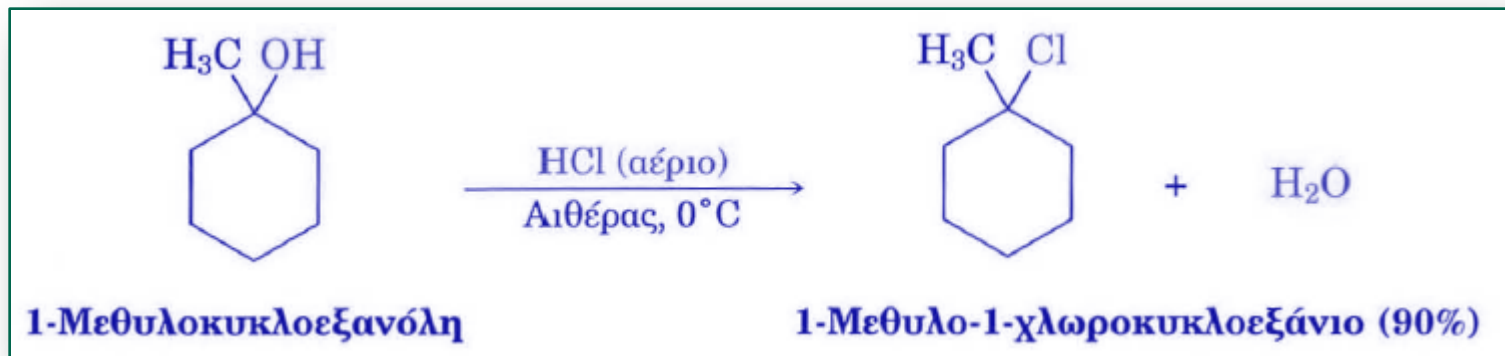
Περισσότερο  
δραστική



Δραστικότητα

Λιγότερο  
δραστική

Άλλες λειτουργικές ομάδες, όπως οι αιθέρες, τα καρβονύλια και οι αρωματικοί δακτύλιοι, δεν συμμετέχουν στην αντίδραση



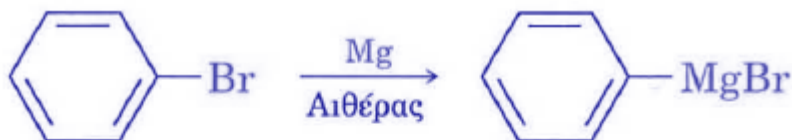
# ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ (5)

## Αντιδραστήρια Grignard



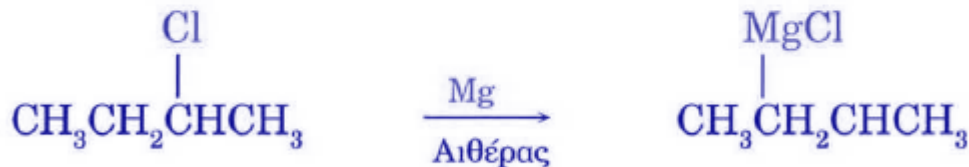
όπου R = 1°, 2°, ή 3° αλκύλιο, αρύλιο ή αλκενύλιο  
X = Cl, Br ή I

Η στερεοχημική παρεμπόδιση στο αλογονίδιο δεν συνιστά πρόβλημα για το σχηματισμό των αντιδραστηρίων Grignard, επειδή τα 1°, 2° και 3° αλκυλαλογονίδια αντιδρούν όλα με την ίδια ευκολία.



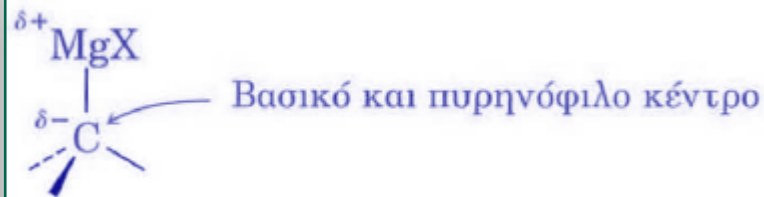
Βρωμοβενζόλιο

Φαινυλομαγνησιο-βρωμίδιο



2-Χλωροβουτάνιο

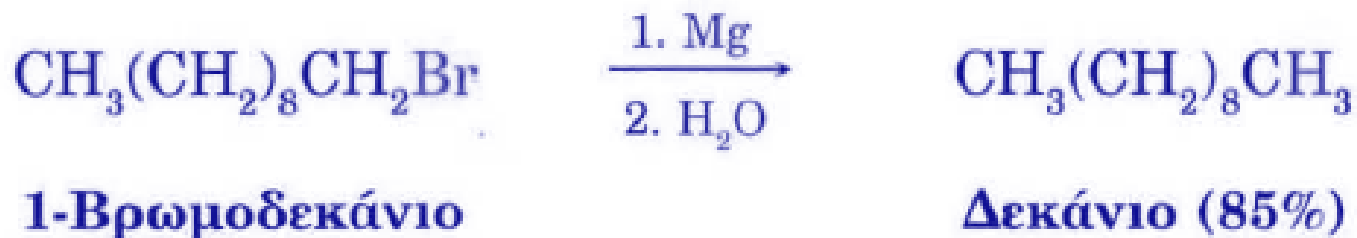
sec-Βουτυλομαγνησιο-χλωρίδιο



# ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ

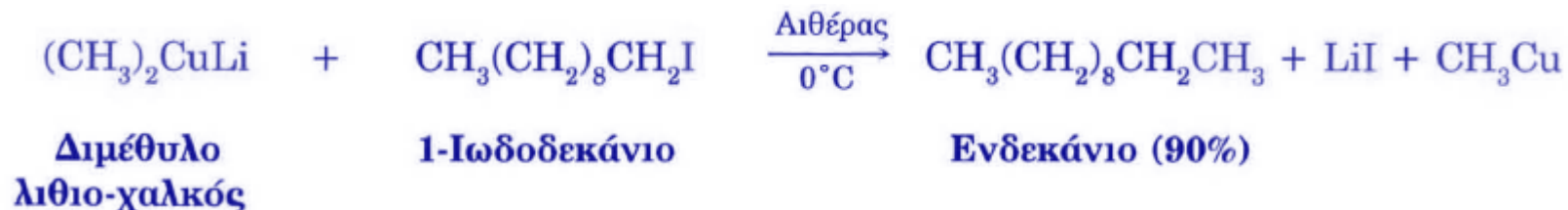
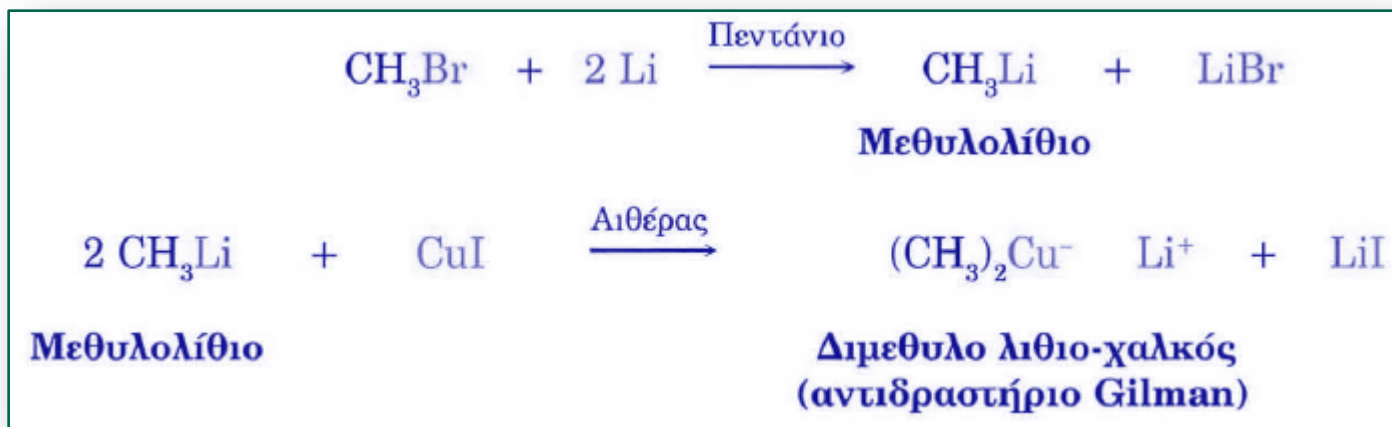
## Αντιδραστήρια Grignard

Λόγω του πυρηνόφιλου χαρακτήρα τους, αντιδρούν με μια μεγάλη ποικιλία ηλεκτρονιόφιλων όπως  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{RCOOH}$  ή  $\text{RNH}_2$  σχηματίζοντας υδρογονάνθρακες



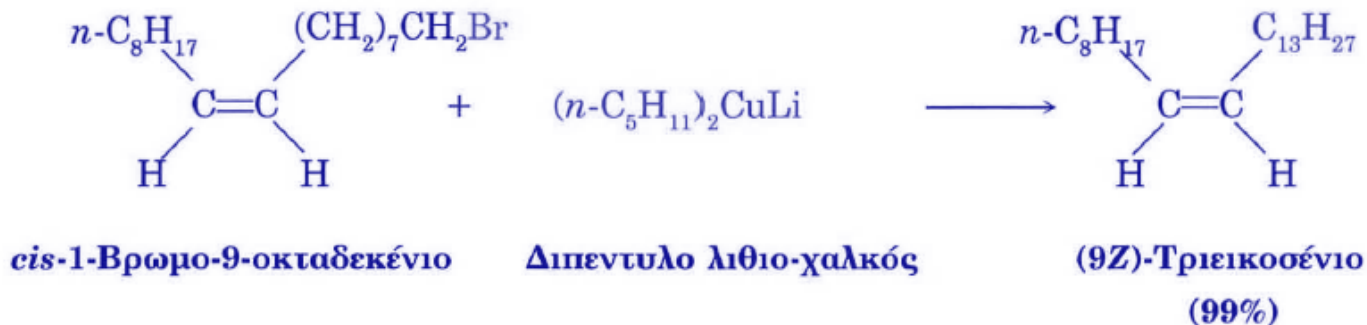
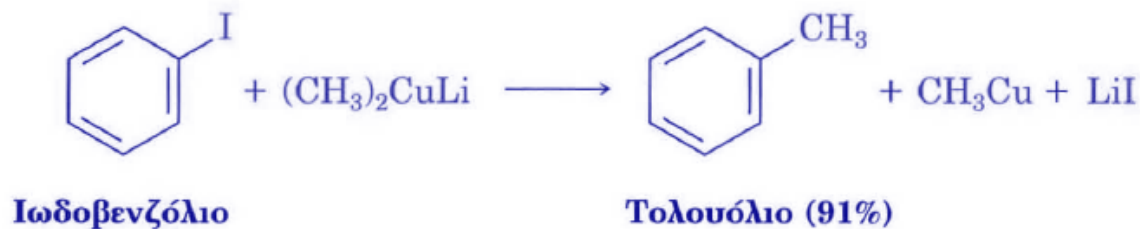
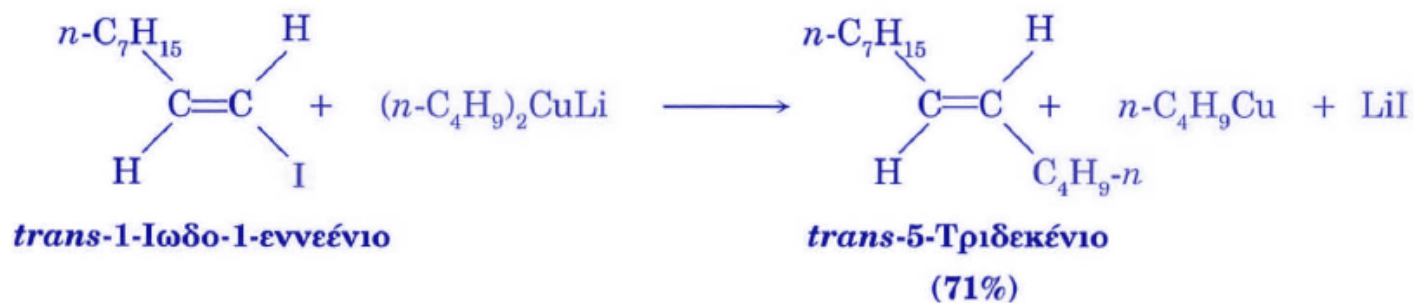
# ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ ΑΛΚΥΛΟΛΙΘΙΑ

**ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ Gilman**  
**ΣΥΖΕΥΞΕΙΣ με αλκυλοβρωμίδια και**  
**αλκυλοιωδίδια**



# ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΟ Gilman

## ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΥΖΕΥΞΗΣ

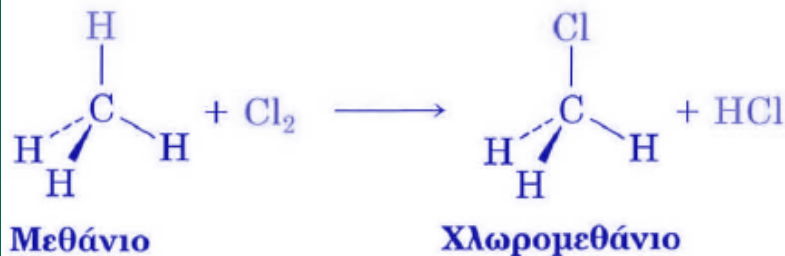


# ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΓΩΓΗ

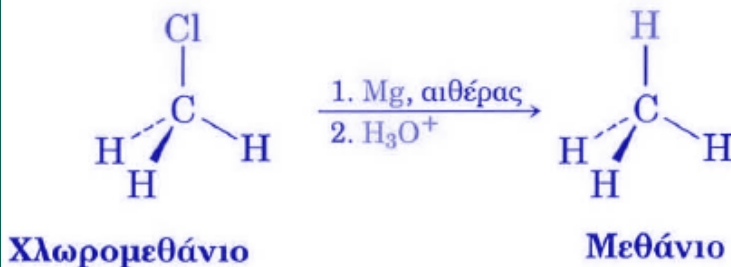
**Οξειδωση:** Απώλεια ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από ένα άτομο  
**Αναγωγή:** Πρόσληψη ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από ένα άτομο

**Οξειδωση** Μείωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του άνθρακα, λόγω σχηματισμού δεσμών: C—O, C—N, C—X  
ή διάσπασης δεσμών: C—H

**Αναγωγή** Αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του άνθρακα, λόγω σχηματισμού δεσμών: C—H  
ή διάσπασης δεσμών: C—O, C—N, C—X

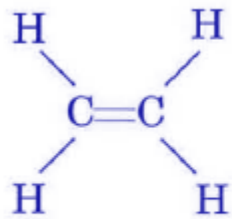


Οξειδωση: διάσπαση δεσμού C—H  
και σχηματισμός δεσμού C—Cl

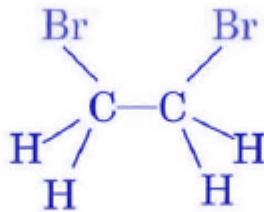


Αναγωγή: διάσπαση δεσμού C—Cl  
και σχηματισμός δεσμού C—H

# ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

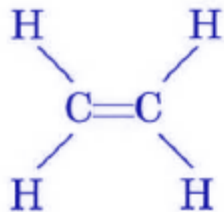


**Αιθυλένιο**

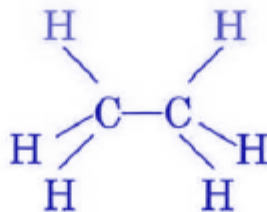


**1,2-Διβρωμοαιθάνιο**

*Οξείδωση:* Σχηματισμός δύο νέων δεσμών μεταξύ του άνθρακα και ενός ηλεκτραρνητικότερου ατόμου.

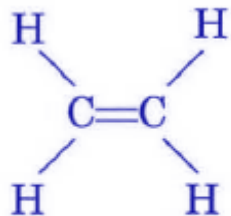


**Αιθυλένιο**

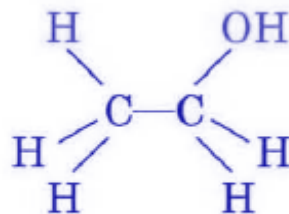


**Αιθάνιο**

*Αναγωγή:* Σχηματισμός δύο νέων δεσμών μεταξύ άνθρακα και ενός λιγότερο ηλεκτραρνητικού ατόμου.



**Αιθυλένιο**

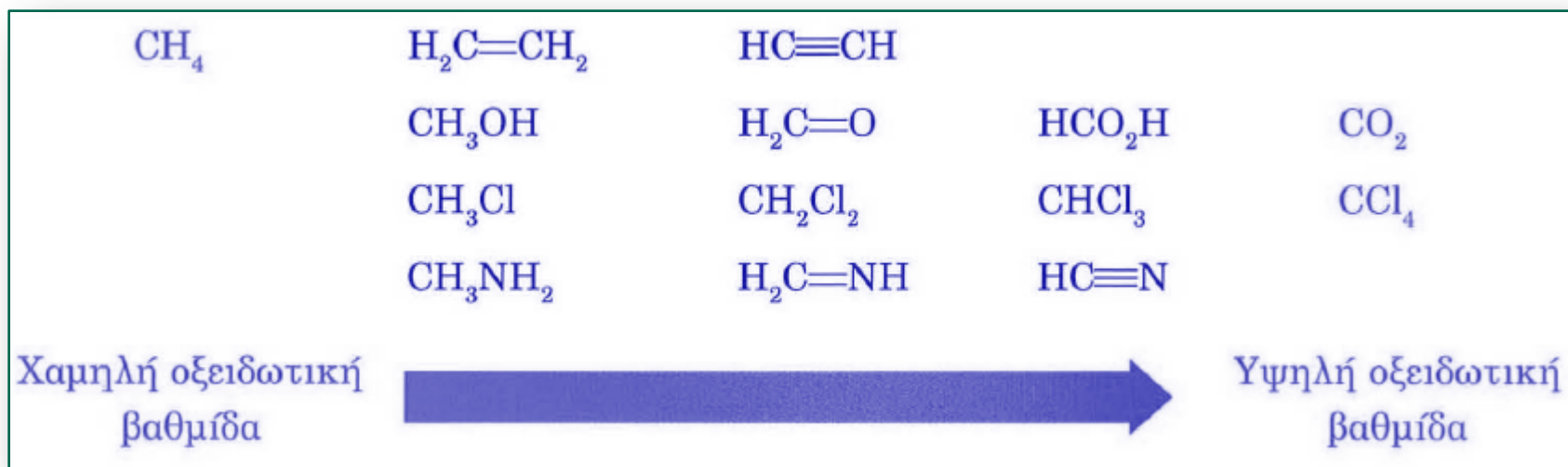


**Αιθυλική αλκοόλη**

*Ούτε οξείδωση ούτε αναγωγή:* Σχηματισμός ενός νέου δεσμού C-H και ενός νέου δεσμού C-O.



# ΒΑΘΜΙΔΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΕΝΩΣΕΩΝ

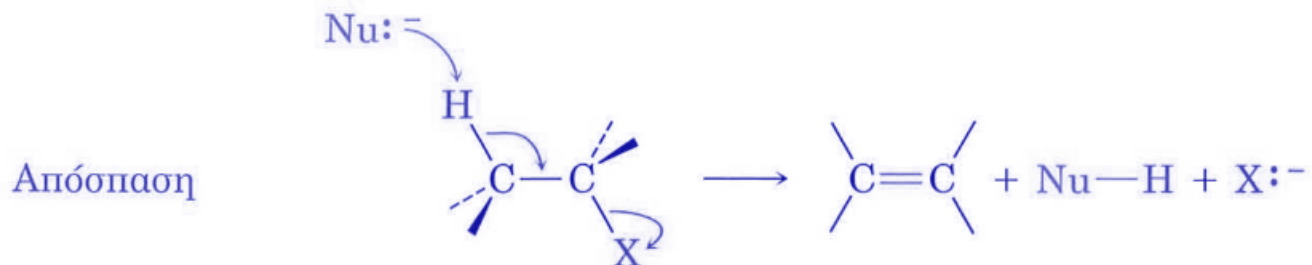
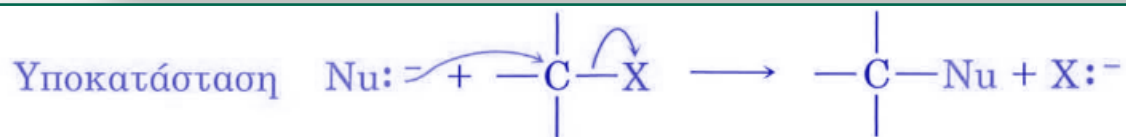


- Κάθε αντίδραση που μετατοπίζει μια ένωση από χαμηλότερη προς υψηλότερη βαθμίδα οξείδωσης συνιστά οξείδωση.
- Κάθε αντίδραση που μετατοπίζει μια ένωση από υψηλότερη προς χαμηλότερη βαθμίδα οξείδωσης συνιστά αναγωγή.
- Αντιδράσεις που δεν μεταβάλλουν την οξειδωτική βαθμίδα δεν αποτελούν ούτε οξειδώσεις ούτε αναγωγές.

# ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΕΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΠΟΣΠΑΣΕΙΣ

Πυρηνόφιλη υποκατάσταση και απόσπαση  
Από τις πιο διαδεδομένες και εύχρηστες αντιδράσεις οργανικών μορίων

Πώς πραγματοποιούνται  
Ποια είναι τα χαρακτηριστικά τους



# ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ



Οι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης στα πρωτοταγή και δευτεροταγή αλκυλαλογονίδια συντελούνται πάντοτε με αναστροφή της απεικόνισης.

# Πυρηνόφιλη υποκατάσταση Η αντίδραση S<sub>N</sub>2

S<sub>N</sub>2:

substitution, nucleophilic, bimolecular = υποκατάσταση, πυρηνόφιλη, διμοριακή .

1. Οι αντιδράσεις συμβαίνουν με αναστροφή της στεreoχημείας στο στερεογονικό κέντρο του άνθρακα
2. Οι αντιδράσεις εμφανίζουν κινητική δευτέρας τάξεως και υπακούουν στο νόμο της ταχύτητας:

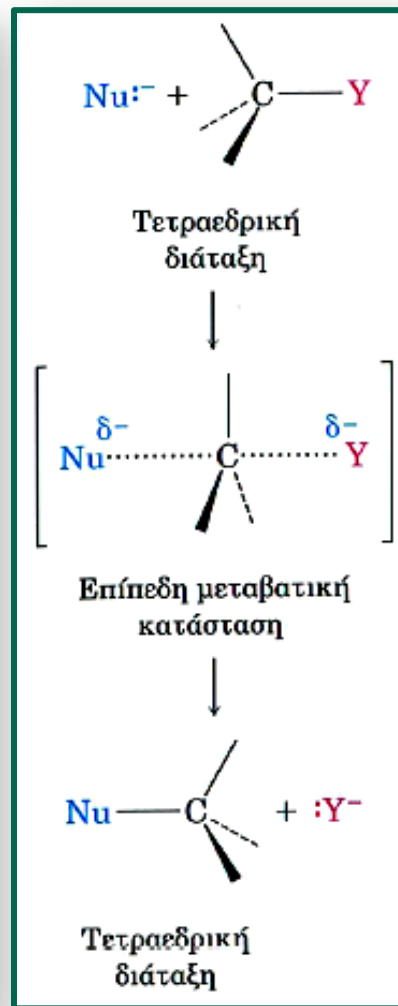
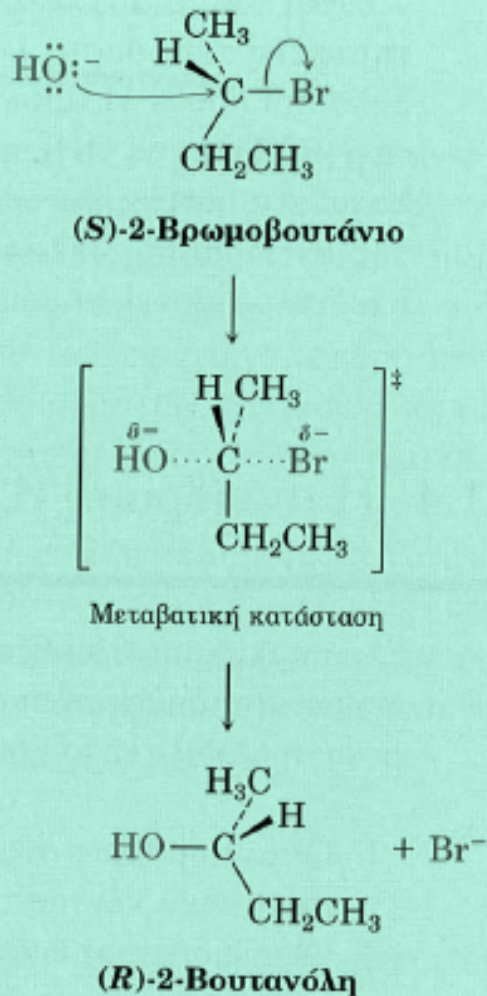
$$\text{Ταχύτητα} = k \times [\text{RX}] \times [\text{Nu:}^-]$$

Η αντίδραση S<sub>N</sub>2 πραγματοποιείται σε ένα μόνο στάδιο που συμπεριλαμβάνει και το αλκυλαλογονίδιο και το πυρηνόφιλο.  
Στο στάδιο που μετριέται η ταχύτητα συμμετέχουν δύο μόρια κάτι που ερμηνεύει την δευτέρας τάξεως κινητική αυτών των αντιδράσεων

# Μηχανισμός αντίδρασης S<sub>N</sub>2

Το πυρηνόφιλο  $\text{OH}^-$  χρησιμοποιεί το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του για να προσβάλλει τον άνθρακα του αλκυλαλογονιδίου, από μια κατεύθυνση  $180^\circ$  σε σχέση με το απομακρυνόμενο αλογόνο. Αυτό οδηγεί σε μια μεταβατική κατάσταση με έναν εν μέρει σχηματισμένο δεσμό  $\text{C}-\text{OH}$  και έναν εν μέρει διασπασμένο δεσμό  $\text{C}-\text{Br}$ .

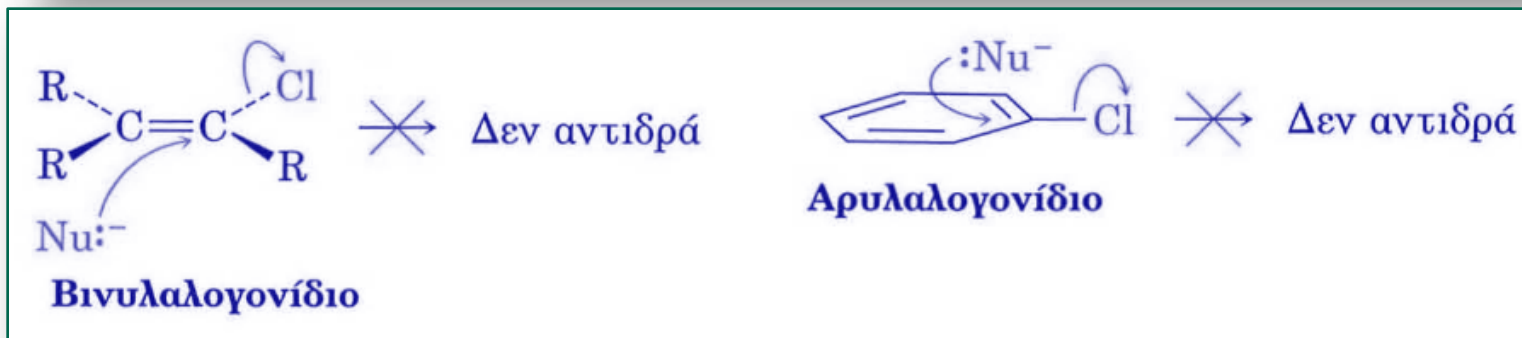
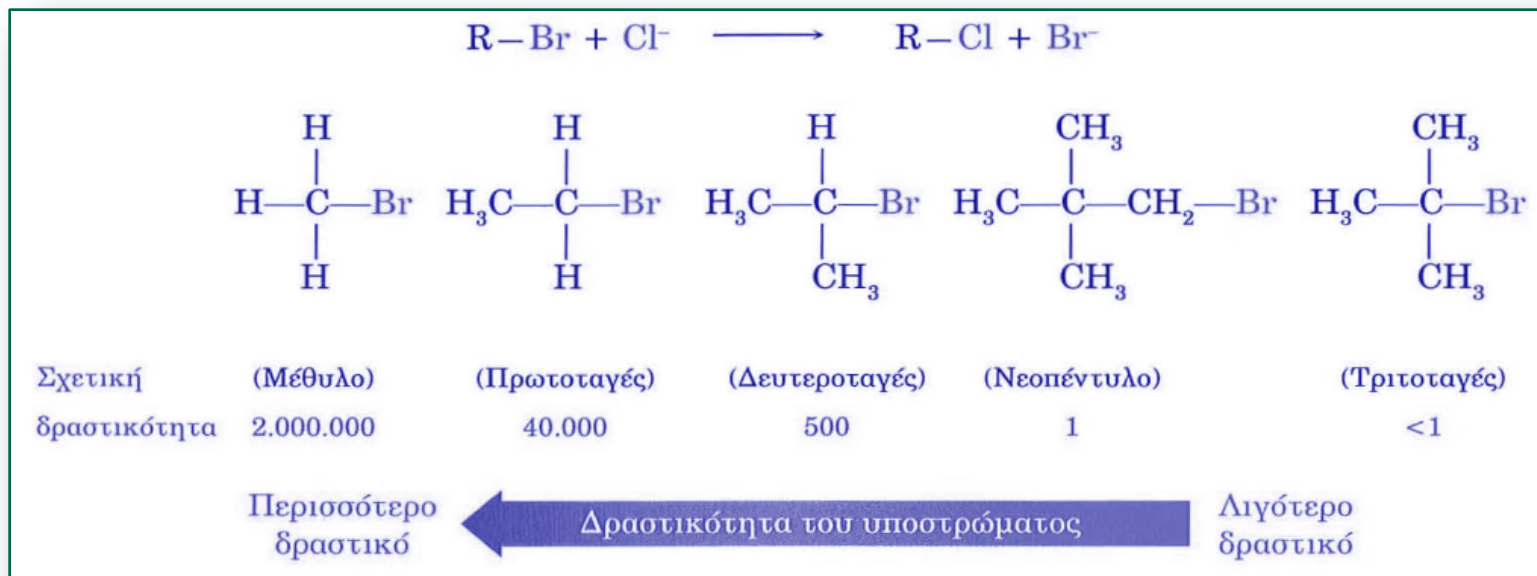
Η στεreoχημεία του άνθρακα αναστρέφεται, καθώς σχηματίζεται ο δεσμός  $\text{C}-\text{OH}$  και το ανιόν του βρωμίου αποχωρεί μαζί με το ηλεκτρονικό ζεύγος του πρώην δεσμού  $\text{C}-\text{Br}$ .



Η αντίδραση πραγματοποιείται σε **ένα στάδιο**. Το εισερχόμενο πυρηνόφιλο πλησιάζει από μια κατεύθυνση  $180^\circ$  σε σχέση με την αποχωρούσα ομάδα με συνέπεια την **αναστροφή της στεreoχημείας** του άνθρακα.

# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ S<sub>N</sub>2

## (1) Το υπόστρωμα-στεreoχημικά φαινόμενα

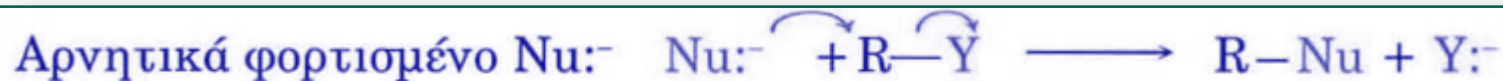


Οι αντιδράσεις S<sub>N</sub>2 μπορούν να λάβουν χώρα μόνο σε σχετικά μη παρεμποδισμένες θέσεις

# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ S<sub>N</sub>2

## (2) Το προσβάλλον πυρηνόφιλο

Ένωση, ουδέτερη ή αρνητικά φορτισμένη, που διαθέτει ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων μπορεί να δράσει ως πυρηνόφιλο (βάση κατά Lewis).



	$\text{CH}_3\text{Br} + \text{Nu:}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{Nu} + \text{Br}^-$							
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 δραστηριότητα	125.000	125.000	100.000	25.000	16.000	1000	700	1
	Περισσότερο δραστικό		← Δραστηριότητα του πυρηνόφιλου				Λιγότερο δραστικό	

Ο ακριβής πυρηνόφιλος χαρακτήρας μιας ένωσης σε δεδομένη αντίδραση εξαρτάται από το **υπόστρωμα**, το **διαλύτη**, ακόμη και τις **συγκεντρώσεις των αντιδρώντων**.

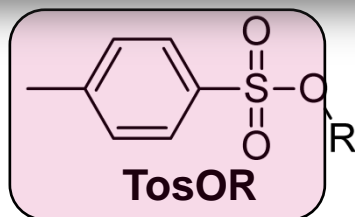
# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ S<sub>N</sub>2

## (3) Η αποχωρούσα ομάδα

Οι καλύτερες αποχωρούσες ομάδες είναι εκείνες που σταθεροποιούν καλύτερα το αρνητικό τους φορτίο (οι ασθενέστερες βάσεις)



	TosO <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	HO <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> N <sup>-</sup> , RO <sup>-</sup>
Σχετική δραστικότητα	60.000	30.000	10.000	200	1	~0
	Περισσότερο δραστική					Λιγότερο δραστική



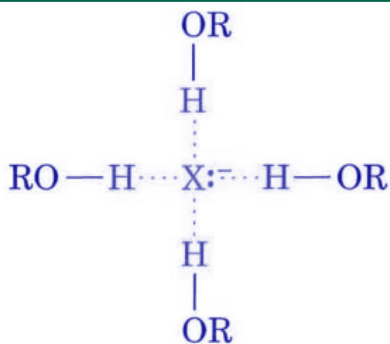
R—F      R—OH      R—OR'      R—NH<sub>2</sub>

Αυτές οι ενώσεις δεν συμμετέχουν σε αντιδράσεις S<sub>N</sub>2



# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ S<sub>N</sub>2

## (4) Ο διαλύτης



Ένα επιδιαλυτωμένο ανιόν  
 (μειωμένος πυρηνόφιλος χαρακτήρας, οφειλόμενος  
 σε αυξημένη σταθερότητα της βασικής κατάστασης)

Οι πολικοί απρωτικοί διαλύτες οι πιο κατάλληλοι για αντιδράσεις S<sub>N</sub>2

Η επίδραση του διαλύτη σε μια αντίδραση S<sub>N</sub>2 οφείλεται στη σταθεροποίηση ή αποσταθεροποίηση του πυρηνόφιλου αντιδρώντος.

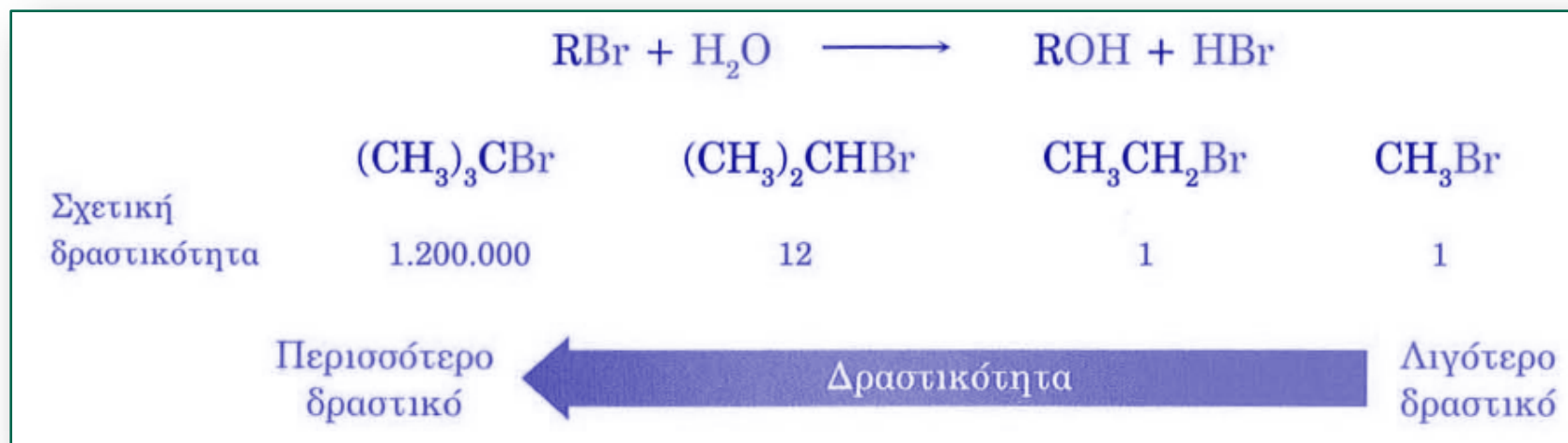
# Πυρηνόφιλη υποκατάσταση Η αντίδραση S<sub>N</sub>1

S<sub>N</sub>1:

*substitution nucleophilic unimolecular* = μονομοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση.

1. Οι αντιδράσεις S<sub>N</sub>1 σε οπτικώς ενεργά υποστρώματα οδηγούν σε ρακεμικά προϊόντα με μικρή περίσσεια του προϊόντος αναστροφής.
2. Οι αντιδράσεις εμφανίζουν κινητική πρώτης τάξεως και υπακούουν στο νόμο της ταχύτητας:

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

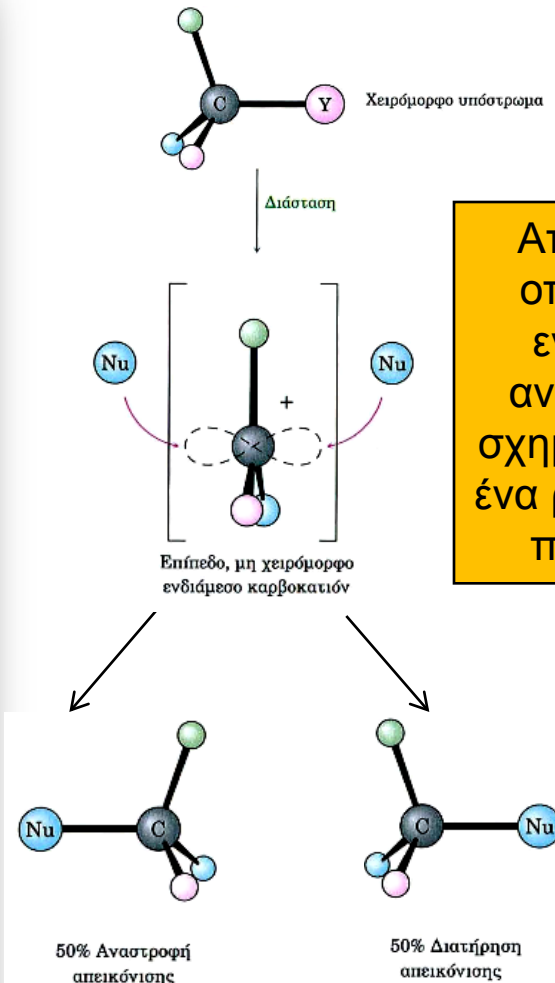
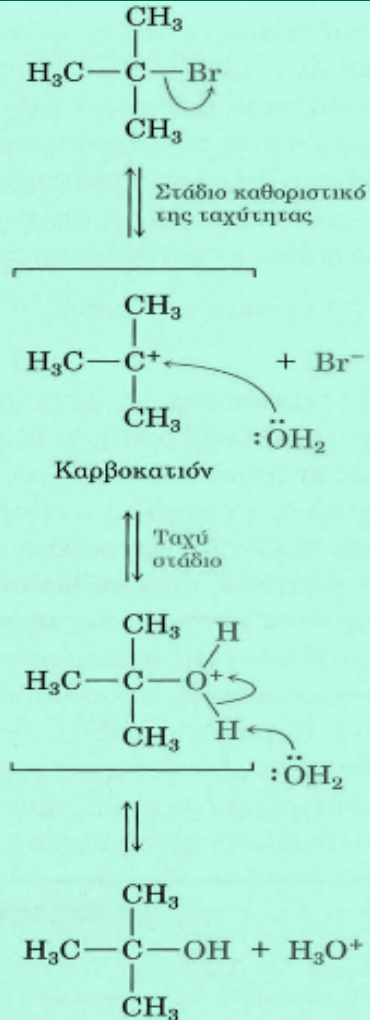


# Μηχανισμός αντίδρασης S<sub>N</sub>1

Η αυθόρμητη διάσπαση του αλκυλοβρωμιδίου εκδηλώνεται σε ένα αργό στάδιο –το καθοριστικό της ταχύτητας–, στο οποίο σχηματίζονται ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν και ένα ανιόν βρωμίου.

Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν αντιδρά με το νερό, που δρα ως πυρηνόφιλο, σε ένα ταχύ στάδιο, σχηματίζοντας ως προϊόν πρωτονιωμένη αλκοόλη.

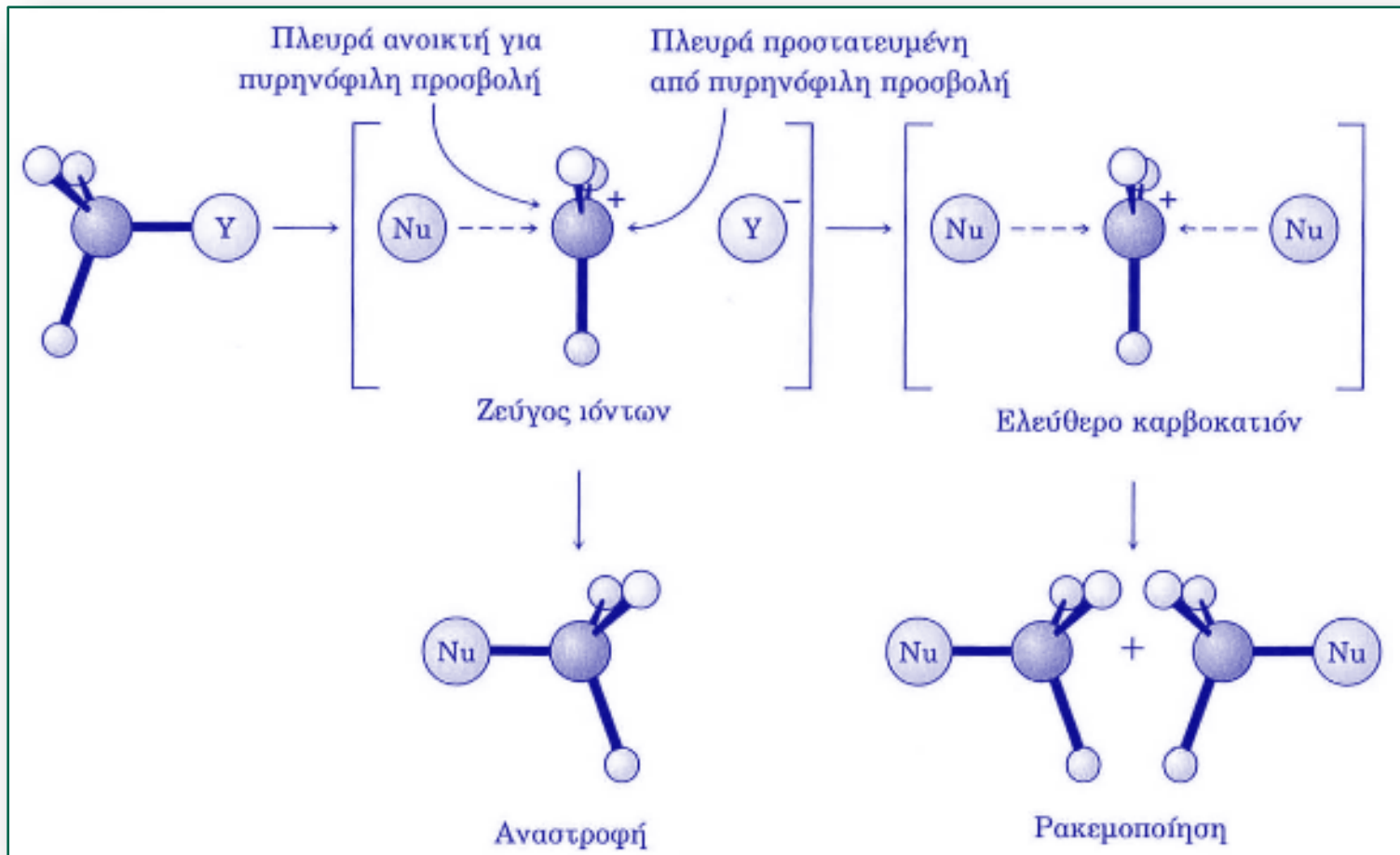
Η απώλεια ενός πρωτονίου από την πρωτονιωμένη αλκοόλη σχηματίζει κατόπιν το τελικό προϊόν, την ουδέτερη αλκοόλη.



Από ένα οπτικώς ενεργό αντιδρών σχηματίζεται ένα ρακεμικό προϊόν

Η αντίδραση S<sub>N</sub>1 πραγματοποιείται με απώλεια αποχωρούσας ομάδας πριν από την προσέγγιση του πυρηνόφιλου.

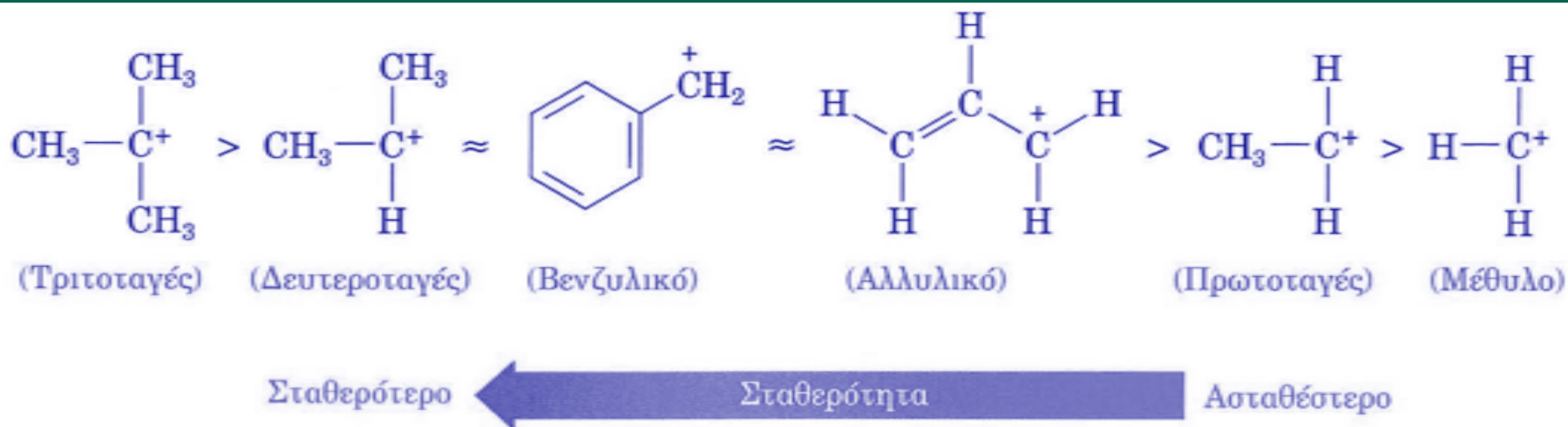
Η μικρή περίσσεια του προϊόντος αναστροφής είναι αποτέλεσμα  
Στεreoχημικής παρεμπόδισης



# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ S<sub>N</sub>1

## (1) Το υπόστρωμα

Όσο σταθερότερο είναι το ενδιάμεσο καρβοκατιόν τόσο ταχύτερη είναι η αντίδραση S<sub>N</sub>1



• Λόγω της σταθεροποίησής τους από το φαινόμενο του συντονισμού, ένα πρωτοταγές αλλυλικό ή βενζυλικό καρβοκατιόν είναι παρόμοιας σταθερότητας με ένα δευτεροταγές αλκυλο καρβοκατιόν.

• Με τον ίδιο τρόπο, ένα δευτεροταγές αλλυλικό ή βενζυλικό καρβοκατιόν είναι κατά προσέγγιση εξίσου σταθερό με ένα τριτοταγές αλκυλο καρβοκατιόν.

# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ S<sub>N</sub>1

## (2) Η αποχωρούσα ομάδα



Περισσότερο  
δραστική



Δραστικότητα

Λιγότερο  
δραστική

Οι καλές αποχωρούσες ομάδες  
(σταθερότερα ανιόντα = ασθενείς βάσεις)  
αυξάνουν την ταχύτητα της αντίδρασης

# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ $S_N1$

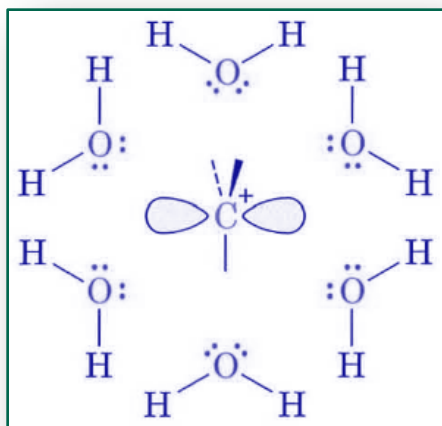
## (3) Το πυρηνόφιλο

Η αντίδραση  $S_N1$  πραγματοποιείται μέσω ενός αργού σταδίου καθοριστικού της ταχύτητας, στο οποίο το προστιθέμενο πυρηνόφιλο δεν παίζει ρόλο στην ταχύτητα καθώς συμμετέχει στην αντίδραση μετά το καθοριστικό (αργό) στάδιο για την ταχύτητα της αντίδρασης

# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ S<sub>N</sub>1

## (4) Ο διαλύτης

Η επίδραση, του διαλύτη στην αντίδραση S<sub>N</sub>1 οφείλεται στη σταθεροποίηση ή αποσταθεροποίηση της μεταβατικής κατάστασης



### Επιδιαλύτωση ενός καρβοκατιόντος από το νερό

Τα ηλεκτρονιακά πλούσια άτομα οξυγόνου των μορίων του διαλύτη προσανατολίζονται γύρω από το θετικά φορτισμένο καρβοκατιόν και το σταθεροποιούν

Οι αντιδράσεις S<sub>N</sub>1 πραγματοποιούνται πολύ ταχύτερα σε πολικούς διαλύτες



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

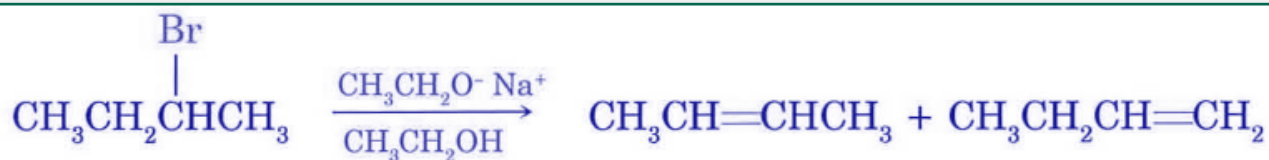


# ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ

Οι αντιδράσεις απόσπασης σχηματίζουν μίγματα αλκενίων  
Πρόβλεψη για το ποιο θα είναι το κύριο προϊόν

## Κανόνας του Ζάιτσεφ:

Κατά την απόσπαση HX από ένα αλκυλαλογονίδιο, υπερισχύει ο σχηματισμός του περισσότερο υποκατεστημένου αλκενίου .



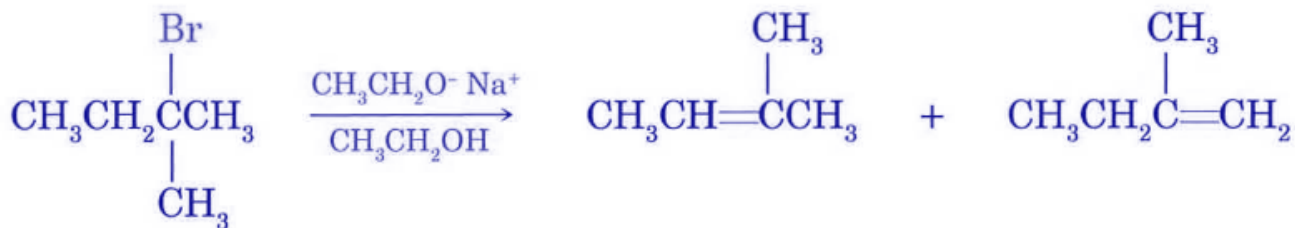
2-Βρωμοβουτάνιο

2-Βουτένιο

1-Βουτένιο

(81%)

(19%)



2-Βρωμο-2-μεθυλοβουτάνιο

2-Μεθυλο-2-βουτένιο

2-Μεθυλο-1-βουτένιο

(70%)

(30%)

# Αντίδραση απόσπασης

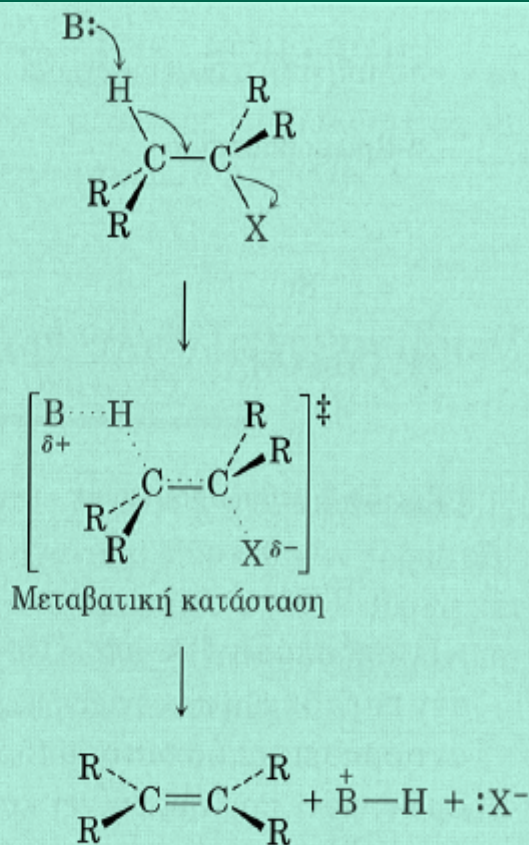
## Η αντίδραση E2

E2: (Elimination 2= απόσπαση, 2 μορίων)

**B:**  
Ισχυρή βάση ( $\text{HO}^-$  ή  $\text{RO}^-$ )

Η βάση (B:) προσβάλλει ένα γειτονικό άτομο υδρογόνου και αρχίζει να αποσπά το H, την ίδια στιγμή που αρχίζει να σχηματίζεται ο διπλός δεσμός του αλκενίου και να αποχωρεί η ομάδα X.

Το ουδέτερο αλκένιο σχηματίζεται όταν ο δεσμός C-H διασπαστεί πλήρως και η ομάδα X αποχωρήσει μαζί με το ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C-X.



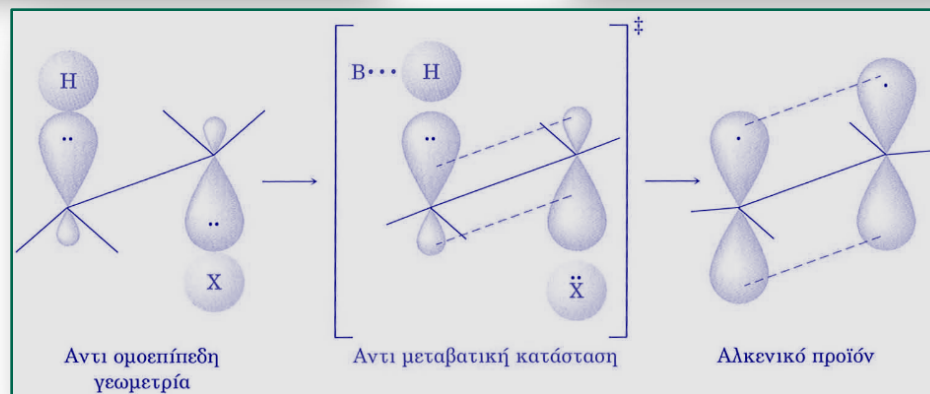
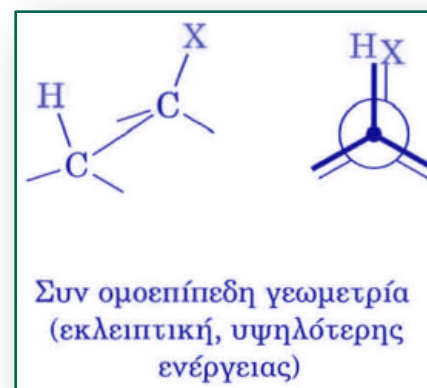
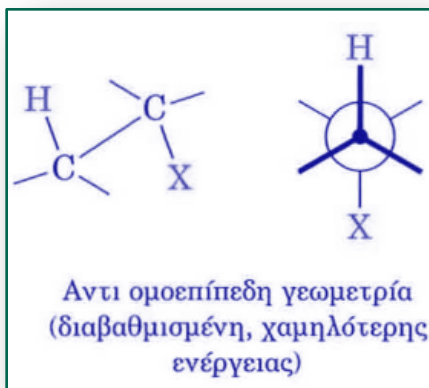
$$\text{Ταχύτητα} = k \times [\text{RX}] \times [\text{Βάση}]$$

**Μηχανισμός της αντίδρασης E2 των αλκυλαλογονιδίων**  
Η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα και μόνο στάδιο, μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης, στην οποία ο διπλός δεσμός αρχίζει να σχηματίζεται την ίδια στιγμή που οι ομάδες H και X αρχίζουν να αποχωρούν

# Αντίδραση απόσπασης

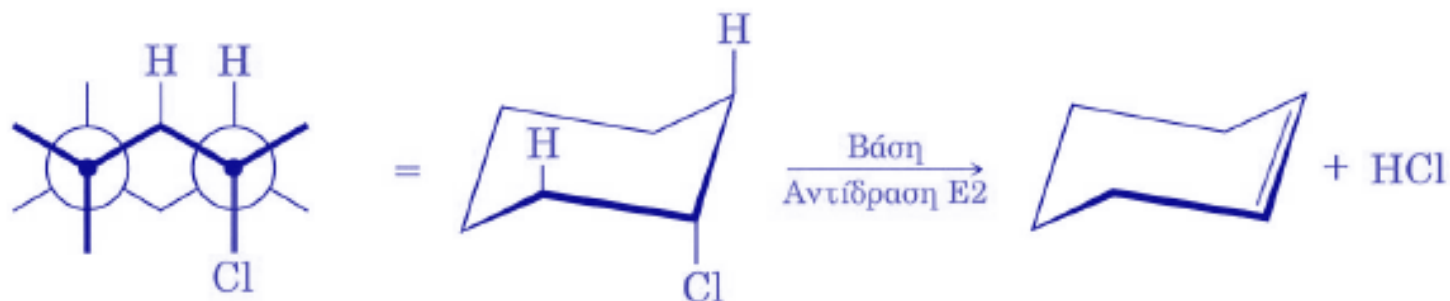
## Η αντίδραση E2

Οι αντιδράσεις E<sub>2</sub> πραγματοποιούνται πάντοτε με μια γεωμετρία ομοεπίπεδη

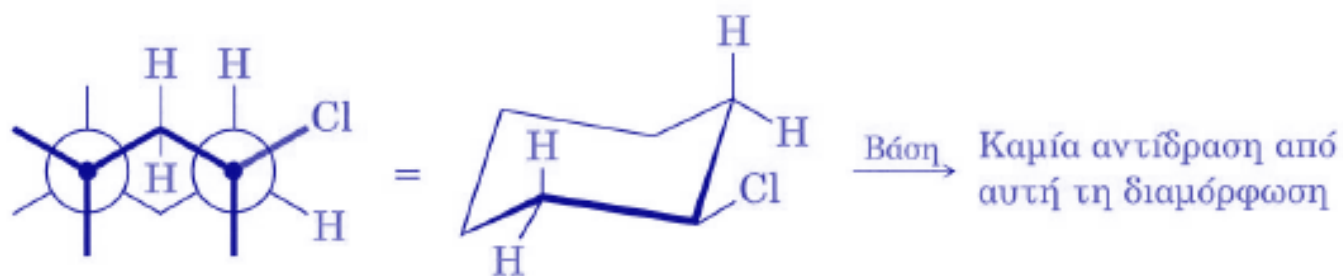


Στην αντίδραση E<sub>2</sub> η αντι ομοεπίπεδη γεωμετρία είναι προτιμότερη από ενεργειακή άποψη

Αξονικό χλώριο: το H και το Cl είναι αντι ομοεπίπεδα



Ισημερινό χλώριο: το H και το Cl δεν είναι αντι ομοεπίπεδα



# Αντίδραση απόσπασης

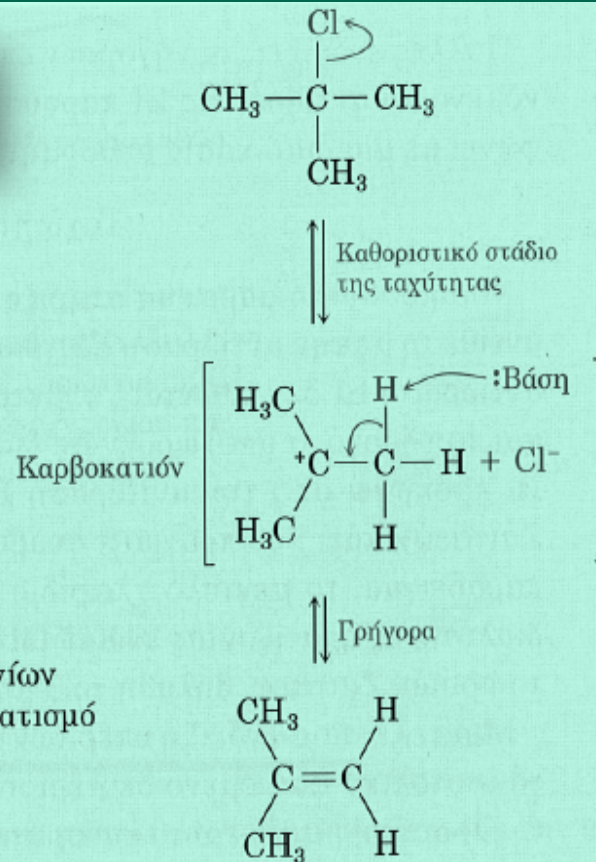
## Η αντίδραση E1

E1: (Elimination 1= απόσπαση, 1 μορίου)

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

Η αυθόρμητη διάσπαση του τριτοταγούς αλκυλοχλωριδίου σχηματίζει ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν σε ένα αργό στάδιο, καθοριστικό της ταχύτητας.

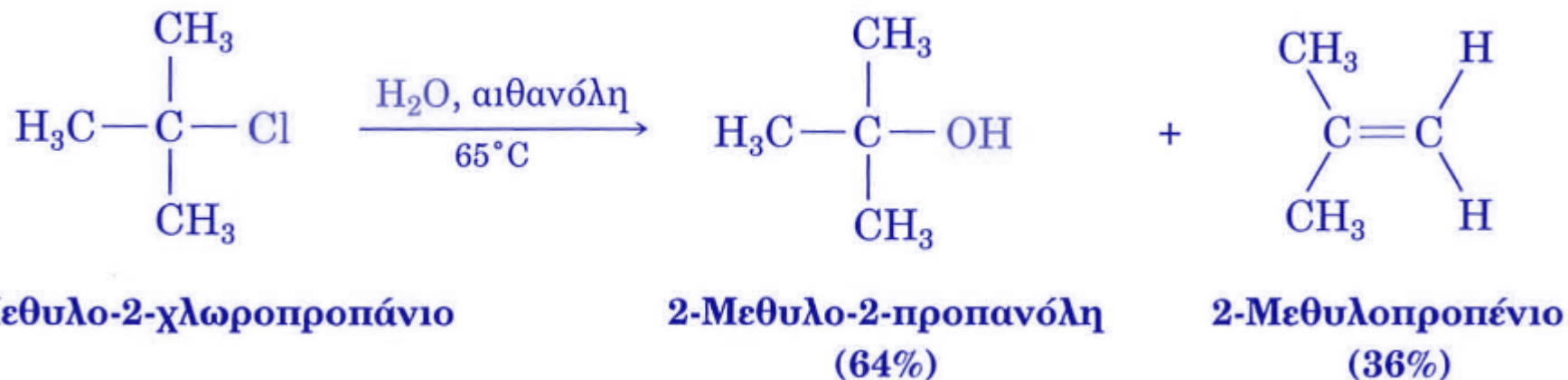
Με απώλεια ενός γειτονικού  $\text{H}^+$  σε ένα ταχύ στάδιο σχηματίζεται το ουδέτερο αλκένιο. Το ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C-H διατίθεται προς σχηματισμό του δεσμού  $\pi$ .



Προκύπτει το σταθερότερο προϊόν  
(κανόνας Ζάιτσεφ)

Οι αντιδράσεις  $S_N1$  και  $E1$  ανταγωνίζονται η μια την άλλη

Τα δραστικότερα υποστρώματα υπό συνθήκες  $E1$  είναι και τα δραστικότερα υποστρώματα υπό συνθήκες  $S_N1$ , οπότε κατά τις αντιδράσεις τους προκύπτουν μίγματα προϊόντων.



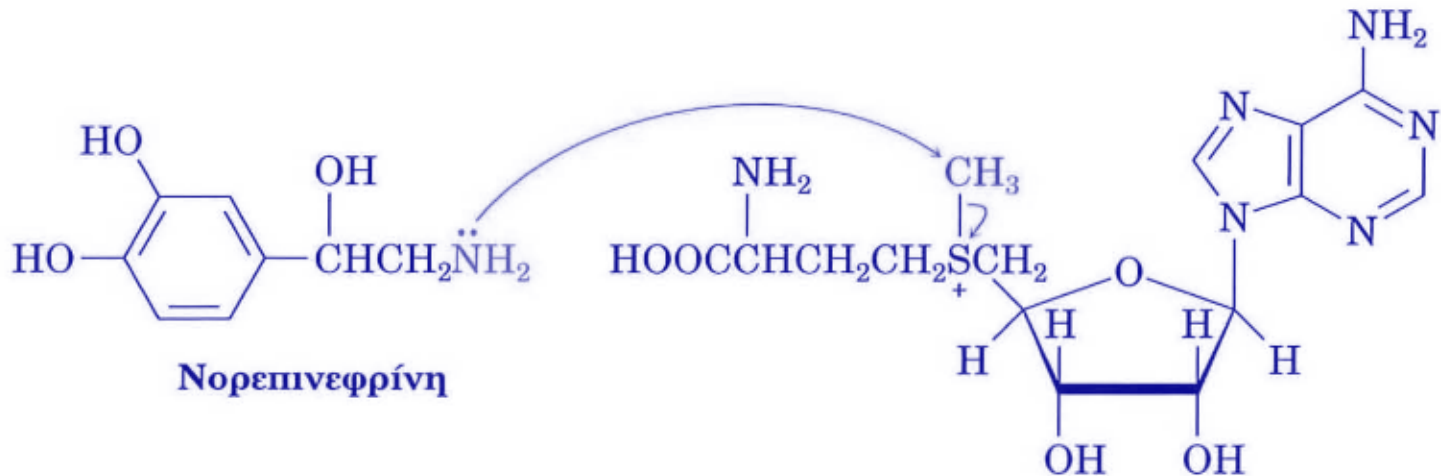
Πως θα προβλέψουμε τι θα συμβεί σε μία δεδομένη περίπτωση;  
Θα λάβει χώρα υποκατάσταση ή απόσπαση;  
Η αντίδραση θα είναι μονομοριακή ή διμοριακή;

$\text{RCH}_2\text{X}$ (πρωτοταγή)	→	Κυρίως υποκατάσταση $\text{S}_{\text{N}}2$
$\text{R}_2\text{CHX}$ (δευτεροταγή)	→	Υποκατάσταση $\text{S}_{\text{N}}2$ με μη βασικά πυρηνόφιλα Απόσπαση $\text{E}2$ με ισχυρές βάσεις
$\text{R}_3\text{CX}$ (τριτοταγή)	→	Κυρίως απόσπαση $\text{E}2$ (Υποκατάσταση $\text{S}_{\text{N}}1$ και απόσπαση $\text{E}1$ σε μη βασικούς διαλύτες)

<i>Είδος αλκυλαλογονιδίου</i>	$S_N1$	$S_N2$	E1	E2
$RCH_2X$ (πρωτοταγές)	Δεν πραγματοποιείται	Ευνοείται σημαντικά	Δεν πραγματοποιείται	Πραγματοποιείται με ισχυρές βάσεις
$R_2CHX$ (δευτεροταγές)	Πραγματοποιείται σε βενζυλικά και αλλυλικά αλογονίδια	Λαμβάνει χώρα, ανταγωνιζόμενη την αντίδραση E2	Πραγματοποιείται σε βενζυλικά και αλλυλικά αλογονίδια	Ευνοείται με ισχυρές βάσεις
$R_3CX$ (τριτοταγές)	Ευνοείται σε υδροξυλιωμένους διαλύτες	Δεν πραγματοποιείται	Λαμβάνει χώρα, ανταγωνιζόμενη την αντίδραση $S_N1$	Ευνοείται με βάσεις



# Βιολογικές αντιδράσεις υποκατάστασης Μεθυλώσεις



Αντίδραση  
 $S_N2$

