

Goldsmill

**SN1 - SN2**

$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I} + \text{NaCN}$   
 $\xrightarrow{\text{SN2}} \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I} + \text{AgCN}$   
 $\xrightarrow{\text{SN1}} \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$   
 $\downarrow -\text{AgI}$   
 $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{C}^-$   
 $\text{I}^-\text{C}\equiv\text{N}$  αμφότερικό

Στον SN1 μηχανισμό αντίδρασης με το ηλεκτραρνητικότερο N

- I) SN1 υδρόφιλος διαλύτης ενώνει καρβοκατιόντα
- II) SN2 λιπόφιλος διαλύτης αν ενώνει
- III) ερεοχημική παρεμπόδιση ενώνει SN1
- IV) εύκολη απονομή ενώνει SN2

Μεταξύ δύο πυρήνων αυτο με το μικρότερο όγκο θα "βρει" πρώτο το  $\oplus$  (δηλαδή το μεγαλύτερο)

$F = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$

$R_1 > R_2 \Rightarrow F_1 < F_2$

Στον SN1 αντίδραση έχει το φορτίο (ηλεκτραρνητικότερο)

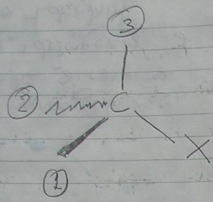
Στον SN2 παρ επικρατεί φορτίο έχει βαρβαρία ο ογκος

μικρότερη έσωση  $e^-$ , ευκολότερη αντίδραση τα σίδη  $e^-$  τραβιούνται από το ανόδου  $\oplus$

+ κινείται η ενέργεια απελευθέρωσης ογκώδεις παύονται

μεγαλύτερη έσωση  $e^-$  αποδίδεται ανολική μεγαλύτερο φορτίο



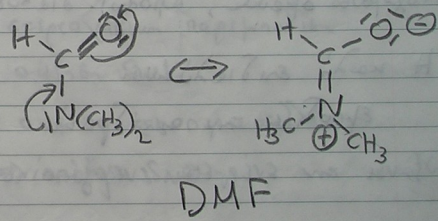
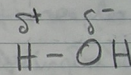


$S_N2$

- 1) Όσο μικρότερος όγκος 1, 2, 3
- 2) μέγεθος πολικότητας (είσοδος διαλύτη)
- 3) Όσο πιο πυκνόφιλο, όσο πιο καλή αποχωρούσα ομάδα (α.ο)

$S_N1, S_N2$  εμπορούν να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, ανάλογα με την ενεργειακή κατάσταση της αντίδρασης. Ρυθμίζοντας τις παραμέτρους της αντίδρασης, λαμβάνουμε το επιθυμητό προϊόν.

Διαλύτες  
πολικήι υδρόφιλοι



Διαλύτες ως πυκνόφιλα  
 $H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH$

είναι ισχυρά πυκνόφιλα  
 $CH_3COOH, HCOOH$  εδωκότερα  
 $CF_3COOH, CF_3CH_2OH,$   
 $CF_3CH_2OHCF_3$  πολύ εδωκί πυκνόφιλα

$S_N2$  ενισχύεται από εδωκί καλ-ισχυρά πυκνόφιλα, καλή αποχωρούσα ομάδα, έσοδος διαλύτες  
Η καλή επιδιαλύτωση εφοδίζει την αντίδραση  
αύξηση στην ενεργειακή ενεργητικότητα

έσοδος διαλύτες:

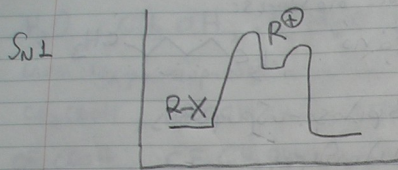
n-εξάνιο  $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

λιπόφιλος-υδρόφοβος

διαδυλαθέρων  $H_3C-CH_2-O-CH_2-CH_3$

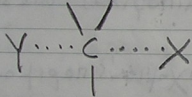
- I)  $S_N1$  υδρόφιλος διαλύτης  
ένοςί σχετικώς καρβονατιόντων
- II)  $S_N2$  λιπόφιλος διαλύτης  
ένοςί
- III) οξεία-οξική περιβάλλοντα  
=> αύξηση  $S_N1$
- IV) αύξηση της πυκνότητας  
=> αύξηση  $S_N2$





R-X λιπόφιλο ενοείται στο πολικό διαλύμα

$S_N2$  η μεταβατική κατάσταση δείχνει



ενοείται από άπολους διαλύτες

Αντιδρών - διαλύμα

λιπόφιλο-λιπόφιλο | μειώνεται ενέργεια  
πολικό-πολικό

λιπόφιλο-πολικό | αυξάνεται ενέργεια

υδροφιλο + άπολο | αυξάνει  
υδροφιλο + πολικό | κατεβαίνει

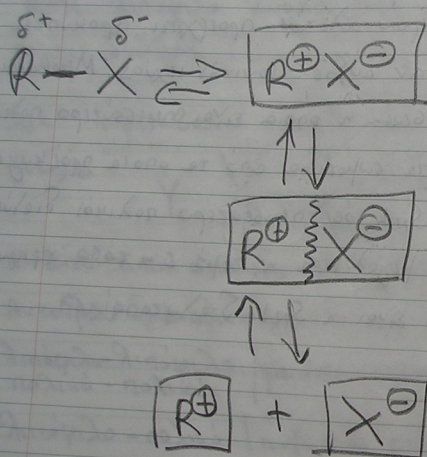
43 salt effect

αύξη ταχύτητας αντίδρασης με αρσένιο οξείδιο αλάτων - προέρχεται, προκύπτει από την αύξηση ιονικής ισχύος, Μεταβατική κατάσταση η οποία είναι περισσότερο πολική

από το συμπέρασμα από το οποίο προκύπτει, 254  $S_N1$  όσο περισσότερο πολικό διαλύμα

- όσο μεγαλύτερη η τιμή  $\epsilon$  - τόσο γρηγορότερα είναι η  $S_N1$  διαλυση/απόσπαση.

$S_N1$  ακολουθία



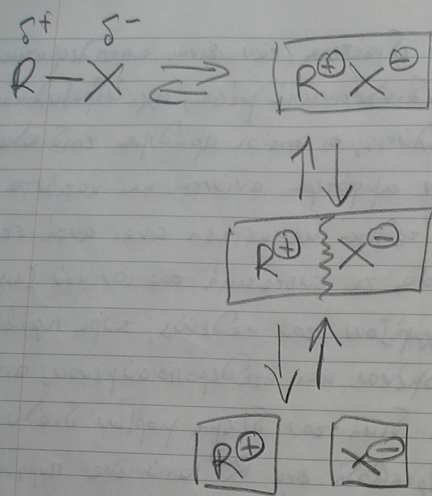
168 Το ότι ο διαλύμας πρέπει να παίζει ένα σημαντικό ρόλο στη  $S_N1$  υποστηρίζεται υποδεικνύεται από το γεγονός ότι είναι σπάνιες, εάν όχι αδύνατες, στην αέρια φάση, και προχωρούν μόνο δύσκολα σε διαλύτες χαμηλής πολικότητας (π.χ. υδρογονάνθρακες)

Αντίθετα, οι  $S_N1$  υποστηρίζονται εύκολα σε διαλύτες μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς - όσο υψηλότερη είναι η διηλεκτρική σταθερά τόσο μικρότερη είναι η ενέργεια, η οποία απαιτείται για το διαχωρισμό των φορτίων, δηλ. ιονισμό -  $\rightarrow$



↓ Γλυκύτερα εάν είναι αποαλειφωμένη  
 επιδερμική μίσα, πχ υδροβυλική  
 διαλύση, οι οποίες πρόδρα επιδρανώ-  
 νται αμφότερα αντίτα και κατόντα.

Η τελική κατάσταση είναι αυτή στην  
 οποία τα συστατικά του ιονικού ζεύγους  
 ξεχωρίζουν, του νερούς, τώρα περιβαλ-  
 λόμενα και σταθεροποιούμενα, ενώ  
 τη δική του διατα μορφή διαλύσει.  
 Προσβολή στο  $R^{\oplus}$  από ένα πυρηνόφιλο  
 που περιγράφεται στο διάλυμα ή, κατά  
 προτίμηση από το πολύ περισσότερο  
 και σταθερά συνδεδεμένο μόριο του  
 διαλύτη, εάν αυτή είναι κατάλληλη,



↓  
 πρέπει να λάβει χώρα σε κάθε στάδιο  
 αυτής της σειράς βημάτων του  
 μηχανισμού. Όσο σταθερότερα, πάντως  
 είναι τα καρβocation, τόσο λιγότερο  
 εύκολα είναι πιθανόν να προσληθεί,  
 και τόσο μικρότερη ε' αυτή η σειρά  
 θα αναμένεται έτσι να διασπείρει.  
 $176 \equiv$  ενεργειακή ή φάση του διαλύτη  
 ή άλλου πυρηνόφιλου πείρα μετέδο  
 ρόλο σε ρευτροποίηση και καθαρή  
 ανεστραφή. Όσο ισχυρότερα είναι τα  
 πυρηνόφιλα, τόσο αντοχότερα η  
 προσβολή θα λάβει χώρα σε οποιοδήποτε  
 ιονικό ζεύγος, και τόσο μεγαλύτερα





















$H_2O$  πιο δίκτυο από  $R-OH$   
 Άρα  $-OH$  πιο κατώτερη αποχωρούσα ομάδα από  $-OR$

$H_2SO_4$   
 $H\ddot{O}-S(=O)_2-O-H$   
 $F_3C-S(=O)_2-O-H$   
 ↑ ισχυρότερο οξύ

Στην παραπάνω σειρά: (κόρια)  
 $H_2COH > RCH_2OH > R_3COH$   
 (ισχυρότερο οξύ, γιατί δίνει σταθερότερη βάση  $H_2CO_2^-$ )  
 αδυνάτερο οξύ γιατί δίνει αν ισχυρότερη βάση  $R_3CO^-$   
 Πως εξηγείται τα παραπάνω;  
 Με βάση το **επιχειρηματικό γεγονός** των μεθυλοφαινόλων κατέλαθαινομε πως ισχυρά ανδύεται το  $H^+$  και έρα πως επηρεάζεται η σειρά βασικότητας ή οξύτητας

$H_2C=C(O^-)-CH_2$  \*  
 $H_2C=C(O^-)-CH_2$  \*  
 $H_2C=C(O^-)-CH_2$  \*

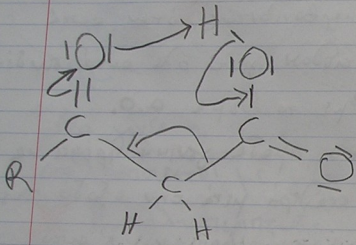
Θα γίνει η απόσπαση που σταθεροποιείται με μεσοτέρεια  
 \* Η άλλη περίπτωση δεν εννοείται έτσι κι αλλιώς. (υπάρχει γαταμικών αρνητικών φορτίων)

$H_2C=C(O^-)-O-CH_3 \leftrightarrow H_2C=C(O^-)-OCH_3$   
 μεσο-ενάλ εντομήρηρη  
 πυρηνόφιλο αφιδετικό  
 $C^-$  πιο πυρηνόφιλος από  $O^-$

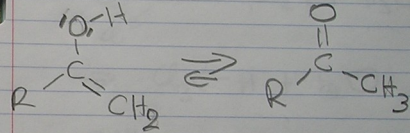
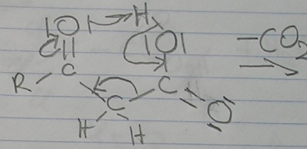
Με αν ίδια λογική πρέπει να καταλάβεται τα σειρά βασικότητας και σταθερότητας των καρβονατιδίων και καρβονιδίων, όταν αυτά σχηματίζονται μετρί ολε αυτά ανδύονται με το δική α.ο.  
 Η α.ο ομάδα γενικά πρέπει να είναι σταθερή μετά την είσοδό της στο κεντρικό άτομο και δ' αυτός επιβλήτων εντός από το μερμητικό φαινόμενο, η σταθεροποίηση μέσω του φαινομένου είναι **πρόσφρημα**  
 Είναι να βασίλει οφρανεκά είναι και ο σχηματισμός κορίων πχ αρίων που κίνων για αντίδραση μονόδρομη.

\* - D

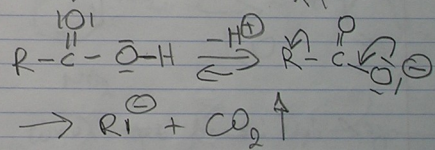




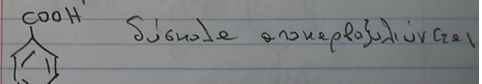
Αποκαρβοξυλίωση σε βιοχημία



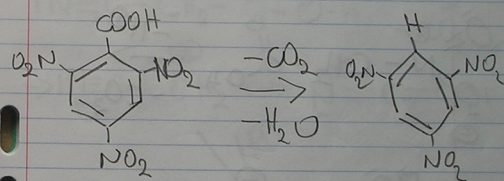
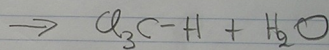
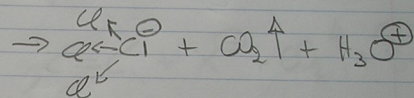
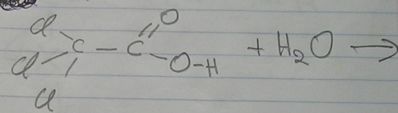
Αποκαρβοξυλίωση σε χημεία



Ευνοείται όσο πιο σταθερό είναι το καρβανιόν R<sup>-</sup>



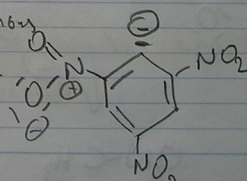
Παράδειγμα:



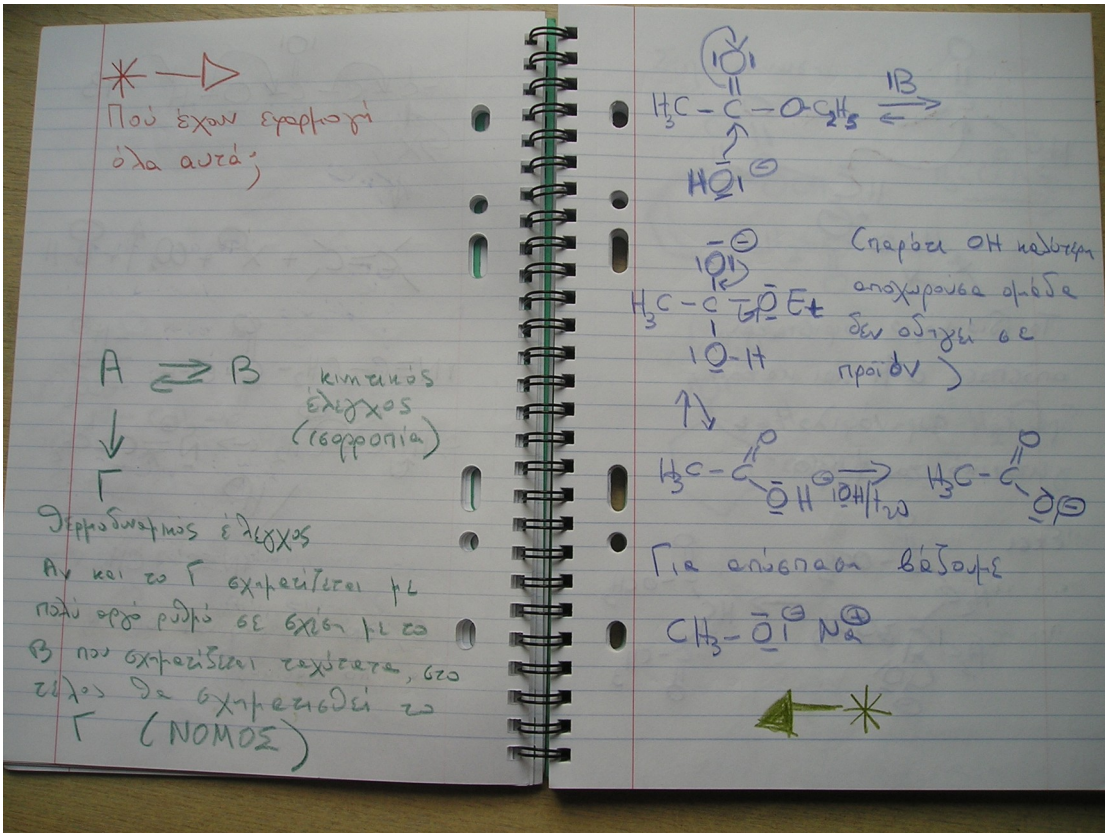
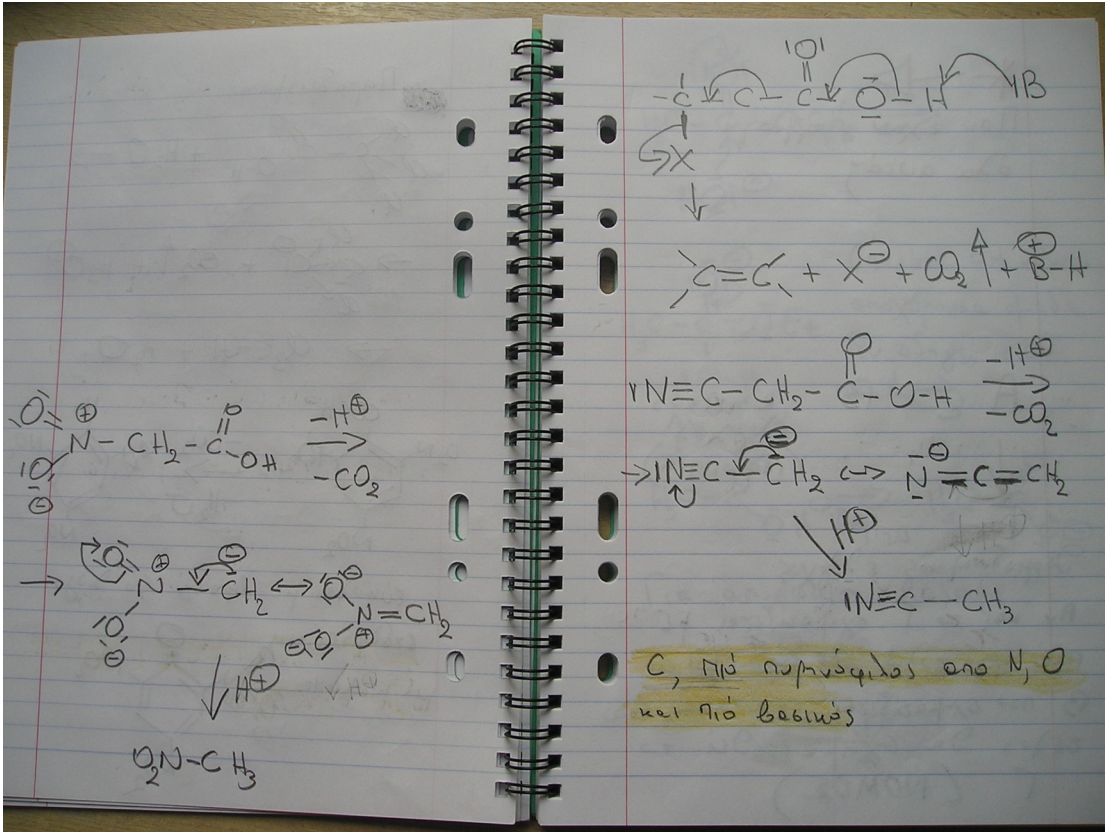
εύκολα με βρεθεί νερό >>>

σταθεροποίηση

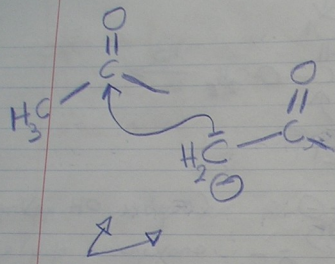
με πρεσβύρα



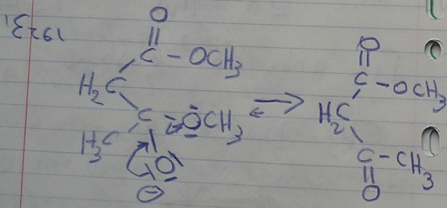




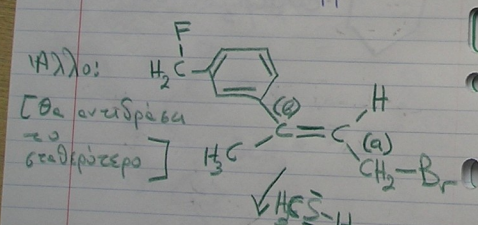
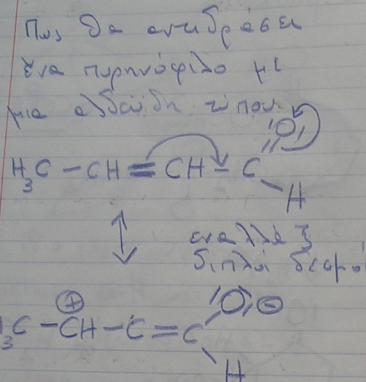
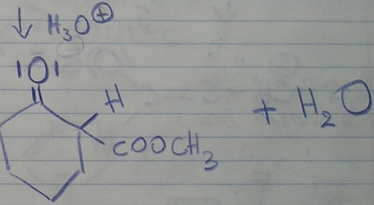
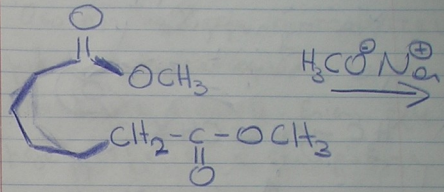




Το ίδιο μόριο, υφίσταται απόσπαση α-H και κατόπιν δίνει β-οξυ καρβονύλιο σε χημικό ζεύγος

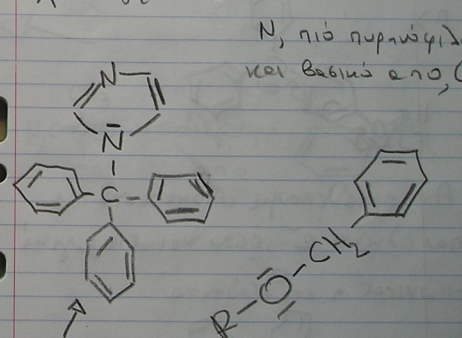


Συμπύκνωση



(α) πιο πυρηνόφιλο σφαιρικό, καλύτερη α.ο  
(β) εξετάζεται αλληλική ημετάθεση

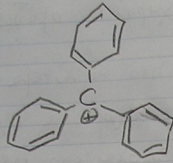
αποχωρούσε ομάδες (α.ο)  
Όσο πιο καλύτερα ημεταθύνεται με αποχωρούσα ομάδα, τόσο πιο εύκολα αποχωρεί. Επίσης έχει μεγάλη σφαιρική η σταθερότητα αυτού που απομένει:  
πχ συγκρίνετε



κατα πολύ σταθερότερο καρβονύλιο το σταθερότερο βενι οργανική χημεία

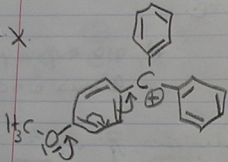


Τριζύλι

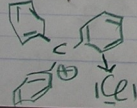


μπορεί να γίνει σταθερότερο  
προδίδοντας υποκαταστάση που δίνει e<sup>-</sup>

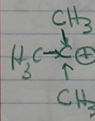
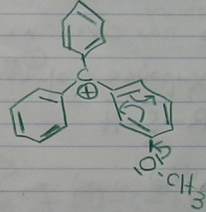
π.χ.



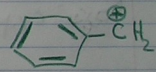
Αν προσδώσουμε υποκαταστάσεις  
που έχουν e<sup>-</sup> ώστε και επαγωγική  
μειώνεται η σταθερότητα



Αλλαγή θέσης δίνει e<sup>-</sup>, ανεκ-  
γοπαεί - λιγότερο σταθερό  
κατιόν

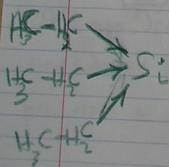


σταθερότερο  
στο

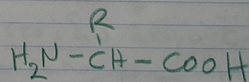
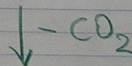
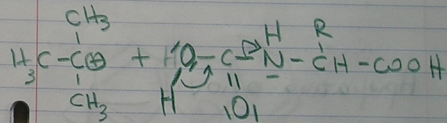
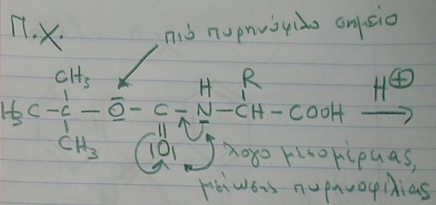


Το καρβονίτιον που σχημα-  
τίζεται αποκαρβονίζεται - απελευ-  
θώνεται με ένα καλό  
πυρηνόφιλο που δίνει και  
και επαγωγική ομάδα  
όπως R-S-H

Πολύ καλό ε' αντί τη δουλειά  
είναι τα τριφαινυλοαιθέρια  
όπου σχηματίζονται R-H



Το τριφαινυλοαιθέρι  
τα e<sup>-</sup> του

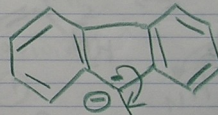
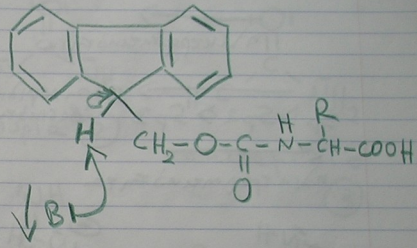




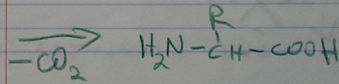
Αρωματικό ανιόν  
πολύ σταθερό



άλλο π.χ.



σταθερό άτομο C, η ηλεκτρονική  
και αποχωρούσε ομάδα

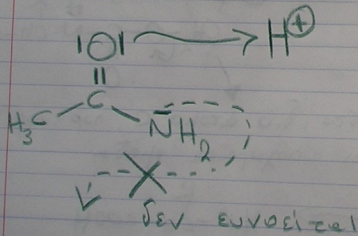
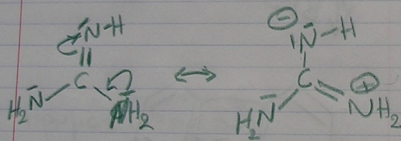


πυρινοφιλία, βασικότητα  
C, N, O

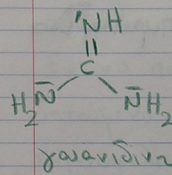
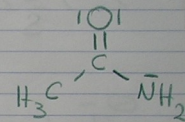
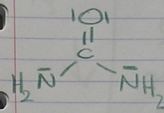
ηλεκτροφιλότητα

Sp > Sp2 > Sp3

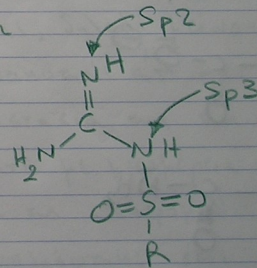
ηλεκτροφιλότητα



Το βασικότερο



(1) βασικότερο



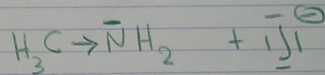
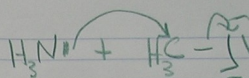
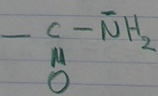
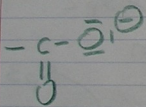


πυρνοφιλία  
 $C, N, O, F$   
 $S, Cl$   
 $Br, I$

-SH ← πιο πυρνοφιλο

-NH<sub>2</sub>

-OH



αύξηση της πυρνοφιλίας.

Εκείνο που είναι συνδυασ

σταύμενο είναι η πείρα της

πυρνοφιλίας, δηλαδή πείρα

της δραστικότητας της και

της απόστασης της και ενός

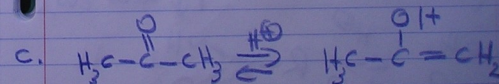
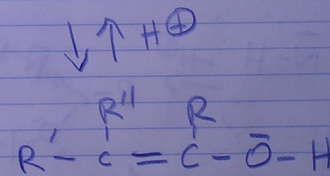
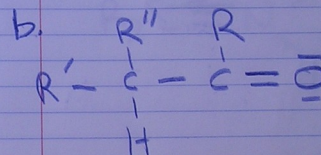
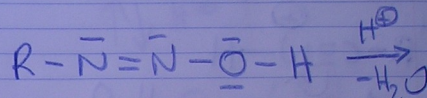
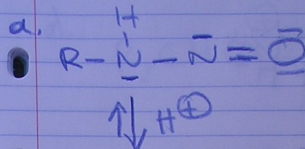
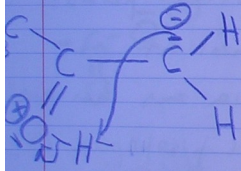
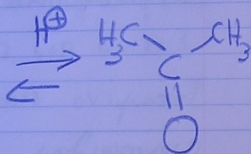
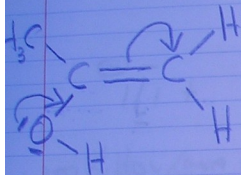
γίσκεν είτε με περισσότερο είτε

με πείρα της πυρνοφιλίας του C

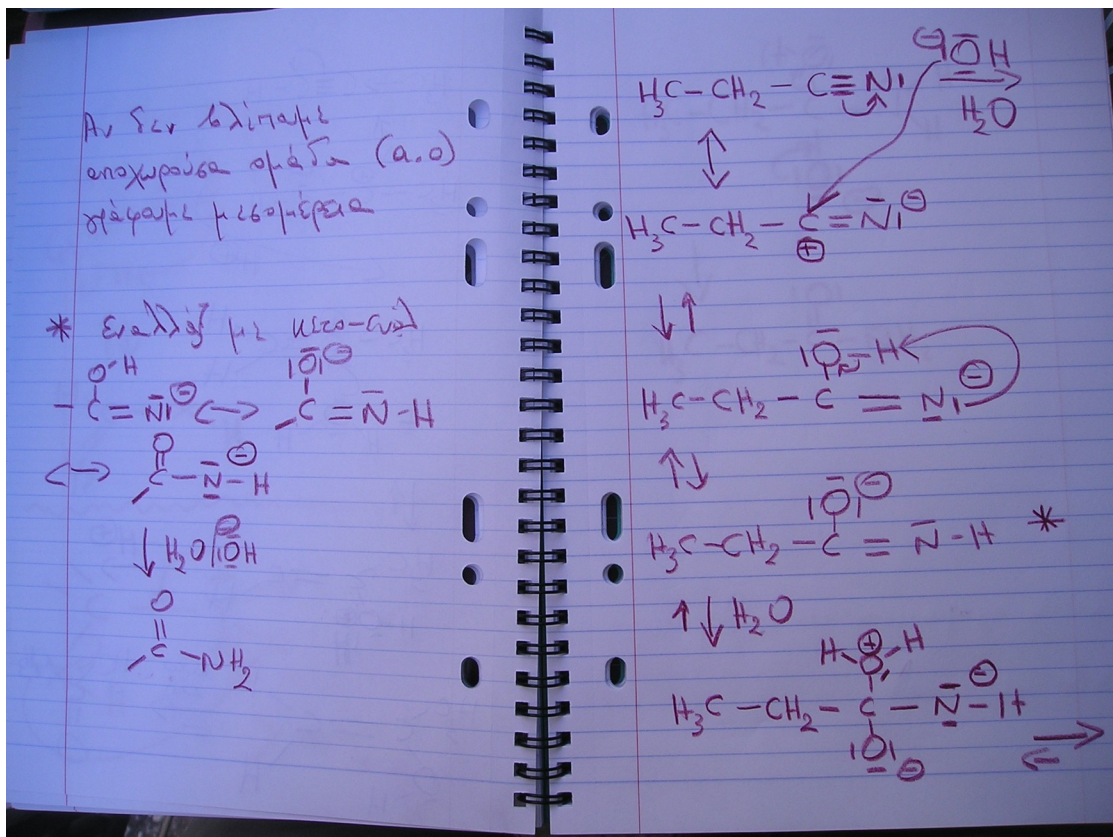
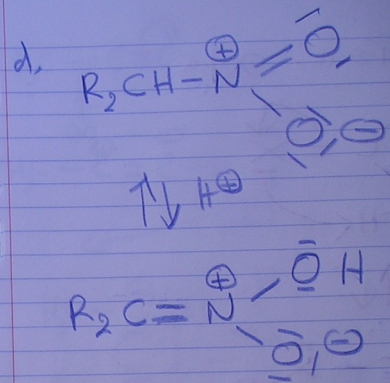
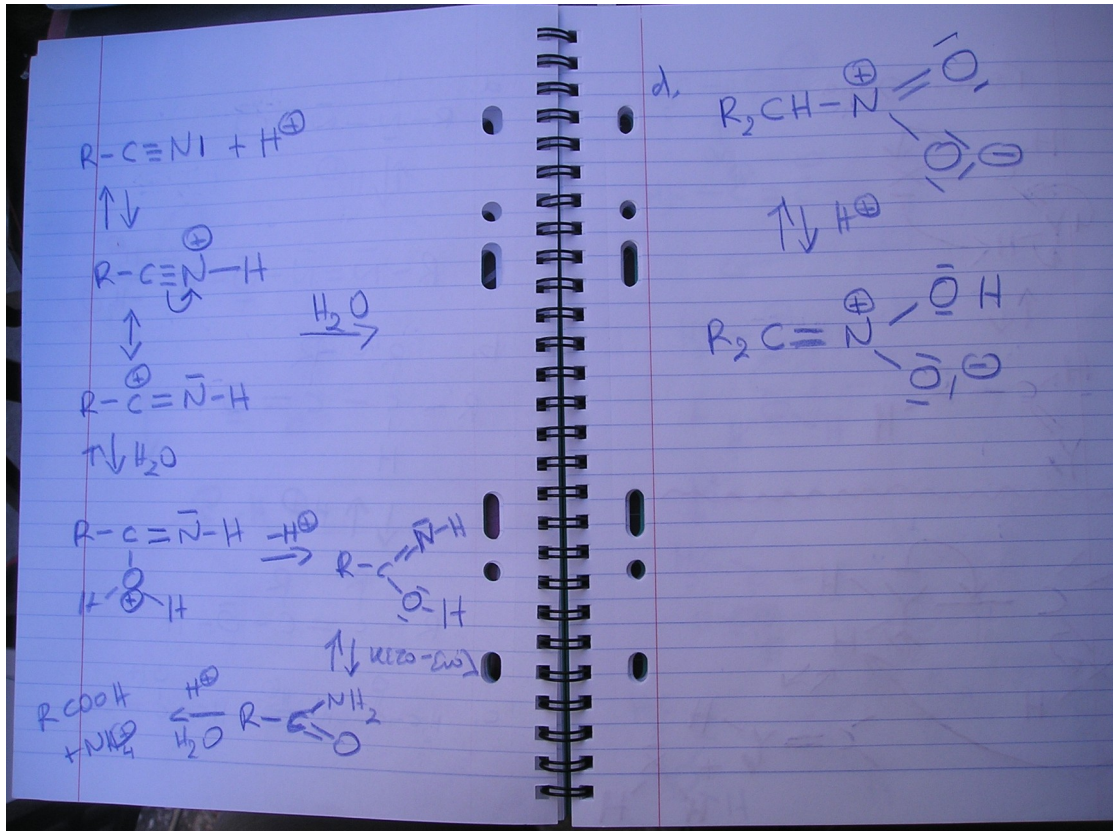
και ενός περιγράφεται σε

προηγούμενες σελίδες!

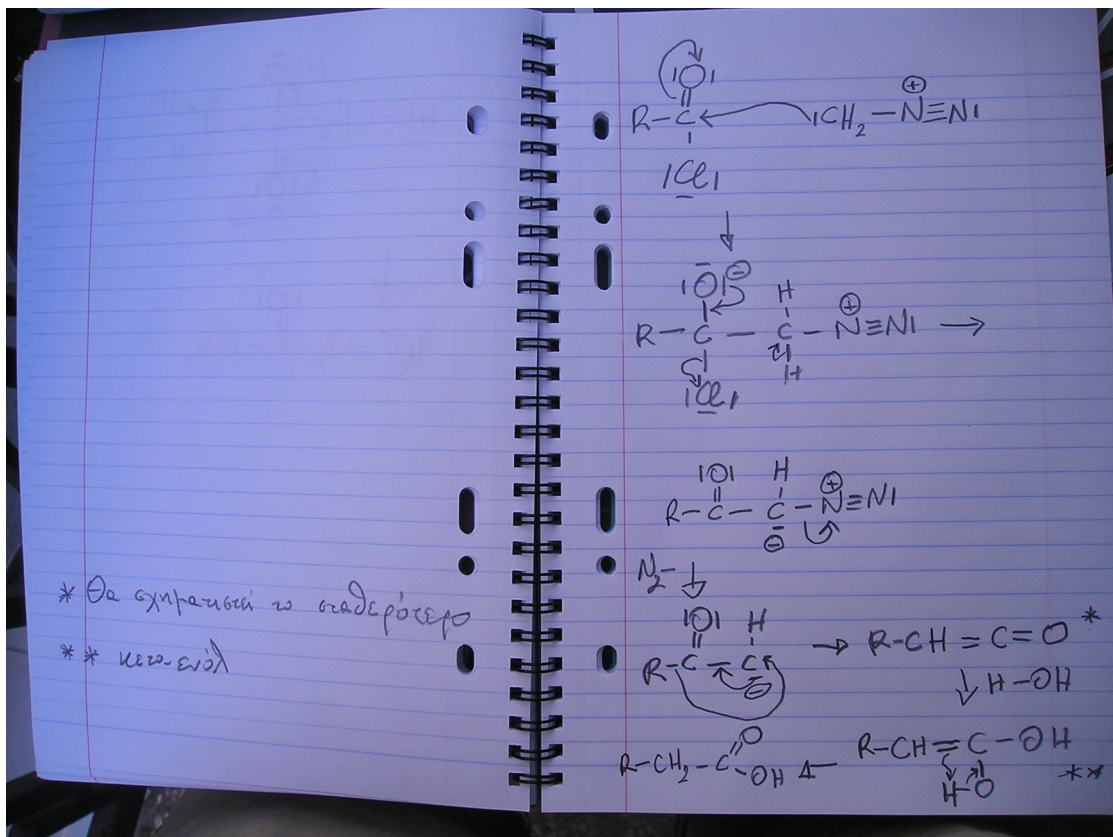
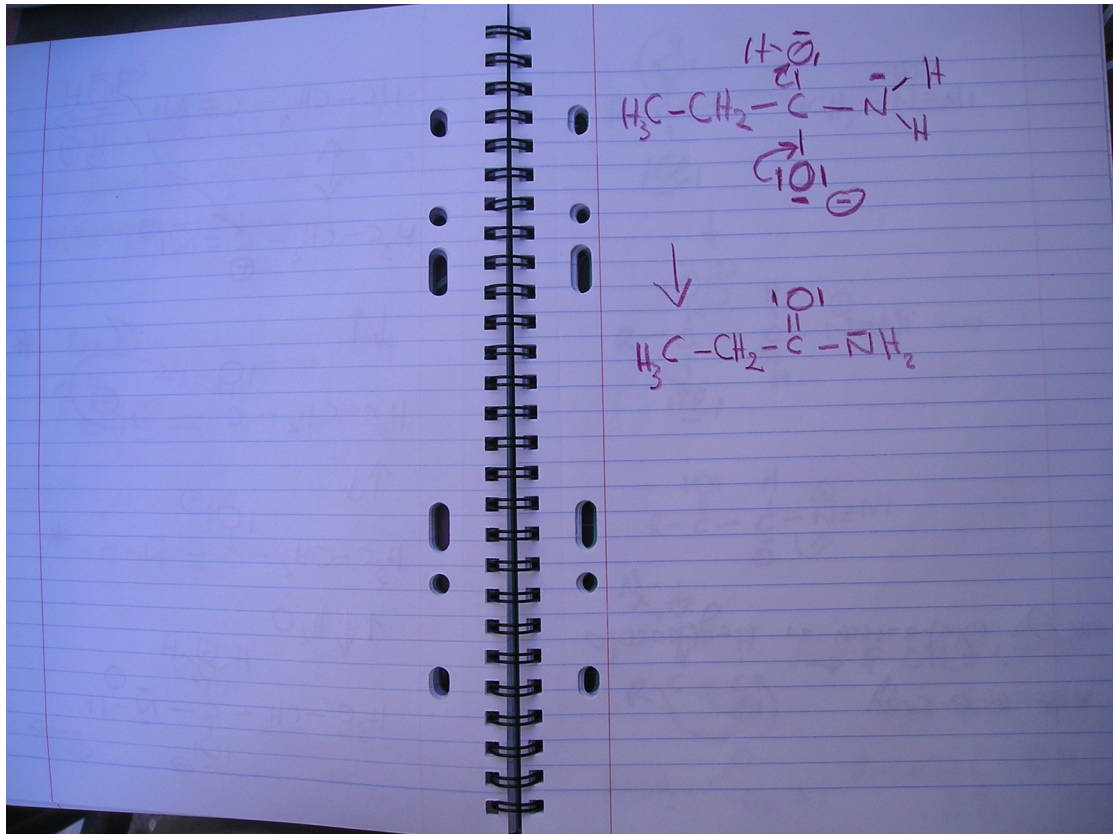
Κεσο-ενολ ταυτομέρεια











\* Θα σχηματιστεί το οξαδιρρόεσο

\*\* κω-ενόλ



Παρατηρήστε τις διαφορές  
πολυμερών

Διμερή/επιδιμερή βραδεία

Απρωταίο διαλύτες	Πρωταίο διαλύτες
εξάνο	οξικό οξύ
βενζόλιο	αιθανόλη
διαιθυλοαμίδια	μεθανόλη
HMPA	γλυκόλη οξεία
DMF	H <sub>2</sub> O
DMSO	

Έχει με βάση πρωταίο, όχι πρωταίο  
S<sub>N</sub>2 ενοείται από απρωταίο πολυ-  
κούς διαλύτες

π.χ DMF σε σχέση με CH<sub>3</sub>OH  
δύο προδίδουσε πρωταίο διαλύτη σε  
για S<sub>N</sub>2 αντίδραση, μάλιστα εμφανίζεται  
στην ταχύτητα της, που στο εργαστήριο  
πείραμα γρήγορα μπορεί να είναι χρήσιμο!

E<sub>2</sub> Μηχανισμός

Ενοείται από ισχυρές βάσεις  
απουσία πρωταίων διαλυτών.

π.χ tBuO<sup>-</sup> / DMSO

Παρουσία πρωταίο διαλύτη, αργία  
ο ανταγωνισμός S<sub>N</sub>2 σε βάρος E<sub>2</sub>  
και ήπια προϊόντων.

π.χ αν χρησιμοποιήσουμε

tBuO<sup>-</sup> / t-BuOH

CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> / CH<sub>3</sub>OH

E<sub>2</sub> Μηχανισμός

Απουσία ενδιάμεσων S<sub>N</sub>1, πρωταίο  
-αποταίο διαλύτες,

Γενικό σχήμα

