



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

Οργανική Χημεία

ΕΝΟΤΗΤΑ 9:

ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ S_N1 ΚΑΙ S_N2

Ε. Αμανατίδης

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Περίληψη

- **ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ**

- ✓ *ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ*

- ✓ *ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ:
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ S_N2 και S_N1*

- ✓ *ΚΑΡΒΟΚΑΤΙΟΝΤΑ*

- ✓ *ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ S_N2 και S_N1*

ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ
ΚΑΙ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ
ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

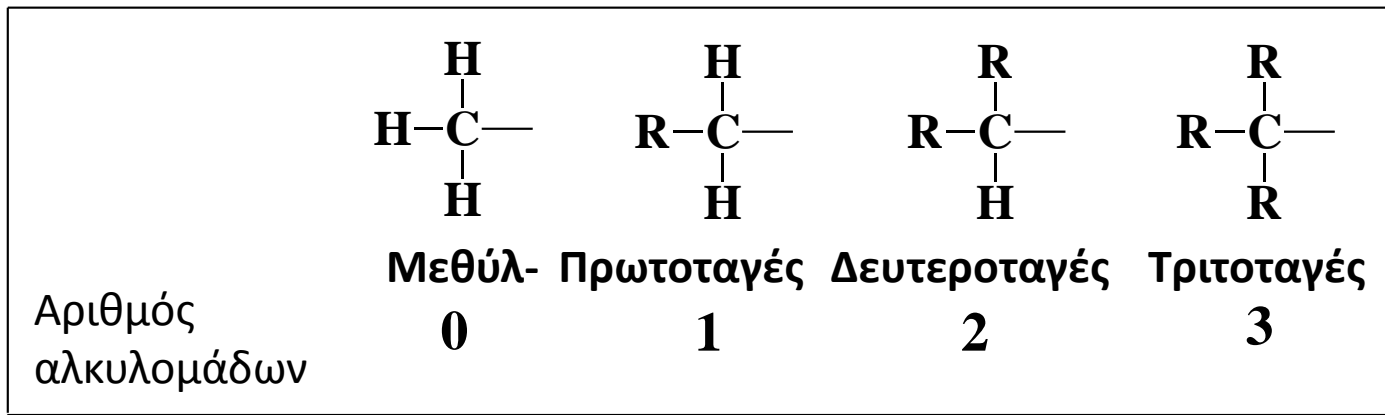
Αλκυλαλογονίδια ή αλογονοαλκάνια

- Τα **αλκυλαλογονίδια** είναι ενώσεις που περιέχουν ένα ή και περισσότερα άτομα αλογόνων (**F, Cl, Br, I**) στη θέση ενός υδρογόνου των αλκανίων. Το όνομα **αλογονοαλκάνια** χρησιμοποιείται επίσης.

Παραδείγματα : CH_3Br , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$

Κατάταξη αλκυλαλογονιδίων

- Τα αλκυλαλογονίδια και άλλες χαρακτηριστικές ενώσεις ταξινομούνται ως πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή ανάλογα με τον αριθμό των αλκυλομάδων που συνδέονται με τον άνθρακα που φέρει το αλογόνο.



Ονοματολογία Αλκυλαλογονιδίων

- Τα αλογόνα αντιμετωπίζονται ως απλοί υποκαταστάτες.

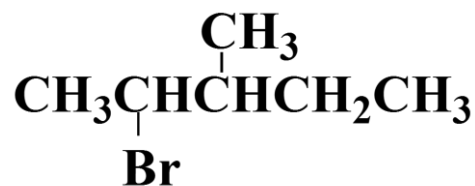


2-χλώροπροπάνιο



1-βρωμοβουτάνιο

- Όταν υπάρχουν υποκαταστάτες τόσο αλογόνα όσο και αλκυλομάδες αριθμούμε και πάλι από τον άνθρακα που βρίσκεται πλησιέστερα στον πρώτο υποκαταστάστη και στο όνομα οι υποκαταστάτες εμφανίζονται με αλφαβητική σειρά



2-βρώμο-3-μέθυλπεντάνιο

Ονοματολογία Αλκυλαλογονιδίων

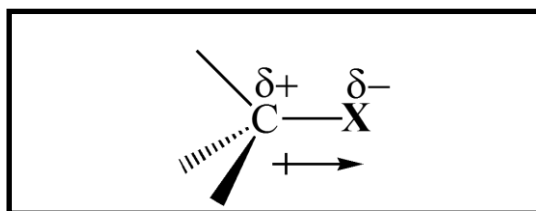
- Όταν δυο υποκαταστάτες είναι σε ίδια απόσταση από το τέλος της αλυσίδας, αριθμούμε ξεκινώντας από τον άνθρακα που βρίσκεται στο υποκαταστάτη που προηγείται αλφαβητικά



2-ιώδο-4-μέθυλπεντάνιο

ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ R-X

- Ο κεντρικός άνθρακας είναι sp^3 υβριδισμένος στα αλκυλαλογονίδια και ο δεσμός C-X είναι ισχυρά πολωμένος λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτραρνητικότητας των αλογόνων



Αλογονομεθάνιο	Μήκος Δεσμού (Å)	Ισχύς Δεσμού (kJ/mol)	Διπολική Ροπή (D)
CH ₃ F	1.39	108	1.85
CH ₃ Cl	1.78	84	1.87
CH ₃ Br	1.93	70	1.81
CH ₃ I	2.14	56	1.62

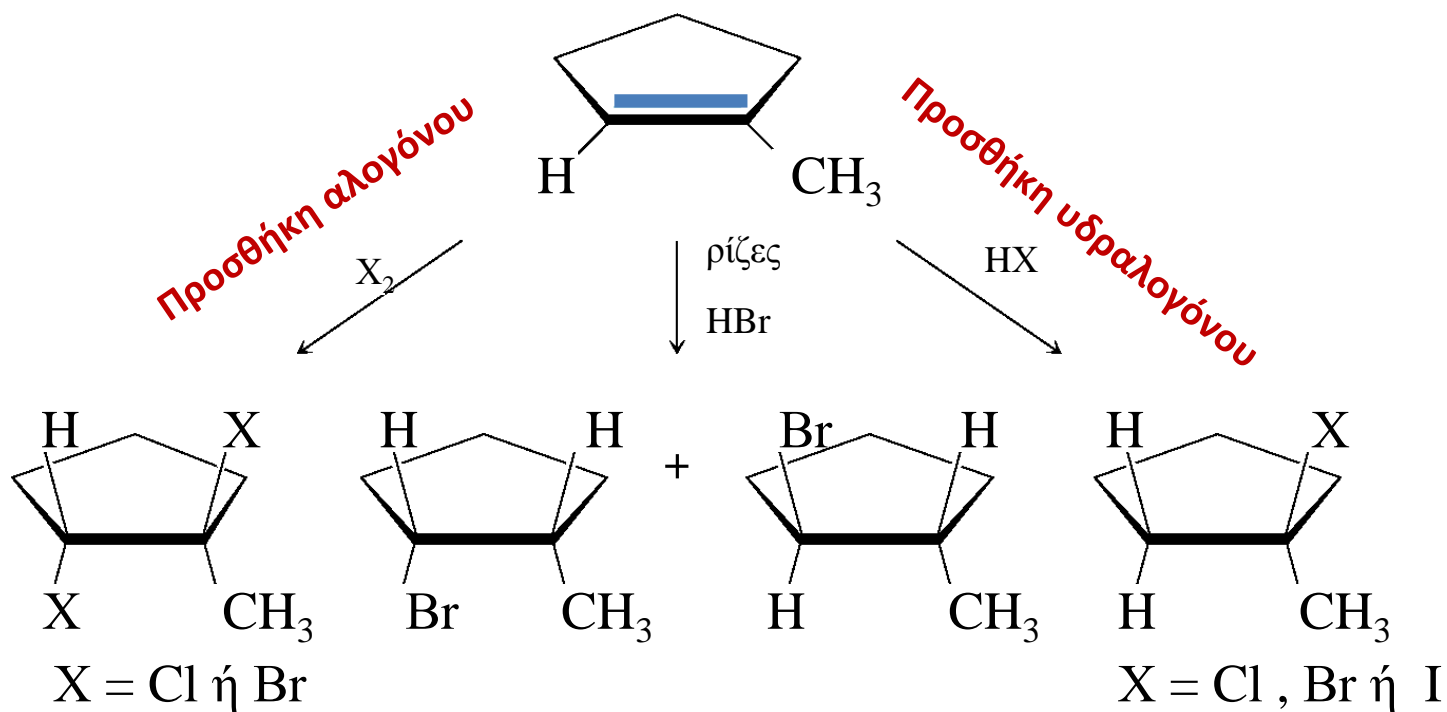
Αλκυλαλογονίδια

- **Ενοχοποιούνται** για την τρύπα του όζοντος. (με μηχανισμό των ριζών, το όζον μετατρέπεται σε οξυγόνο)
- Απαντούν ευρέως στη φύση κυρίως σε θαλάσσιους οργανισμούς.
 - Πάνω από 100 διαφορετικά είδη έχουν βρεθεί στα άλγη της Hawaii *Asparagopsis taxiformis* . Εκλύονται από τα φυτά, τα βακτήρια και τα ζώα.
- Πολλά **παρουσιάζουν** βιολογικές ιδιότητες.

Παρασκευή αλκυλαλογονιδίων

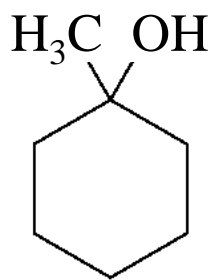
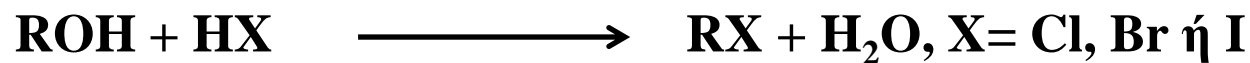
Παρασκευή αλκυλαλογονιδίων

- Από ακόρεστους υδρογονάνθρακες με προσθήκη στον διπλό δεσμό:

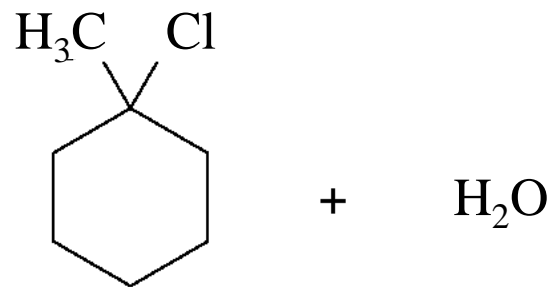
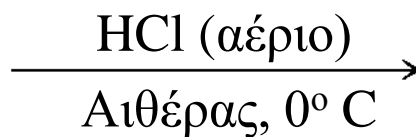


Παρασκευή αλκυλαλογονιδίων

- Από αλκοόλες :



1- Μεθυλκυκλοεξανόλη

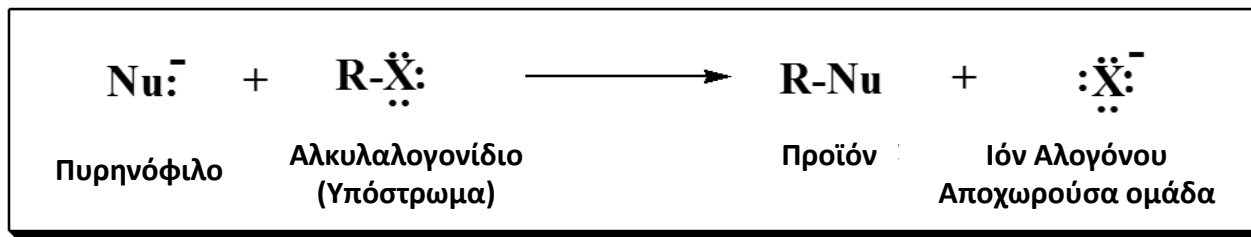


1- Μέθυλο – 1-χλωροκυκλοεξάνιο (90%)

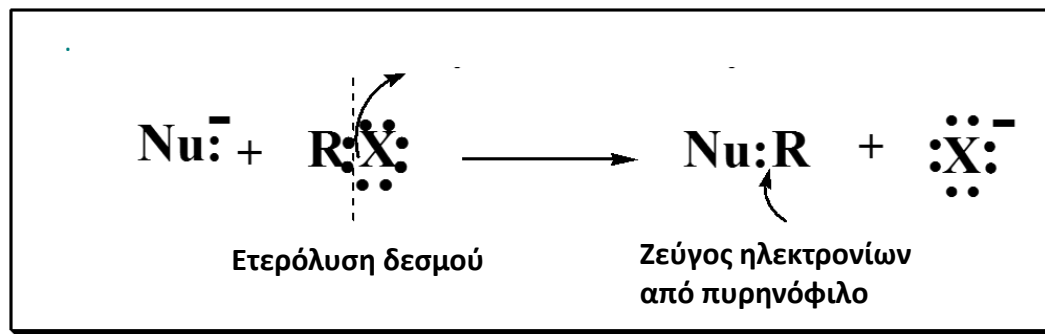
Αντιδράσεις αλκυλαλογονιδίων

Αντίδραση Πυρηνόφιλης Υποκατάστασης

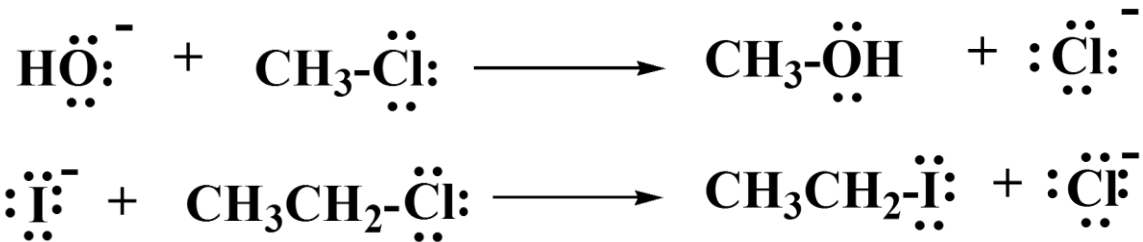
- Η χαρακτηριστικότερη αντίδραση των αλκυλαλογονιδίων είναι η πυρηνόφιλη υποκατάσταση όπου **το πυρηνόφιλο με ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων αντικαθιστά το αλογόνο.**



- Υποκατάσταση συμβαίνει μέσω **ετερόλυσης δεσμών.**



Παράδειγμα πυρηνόφιλης υποκατάτασης



Χρονικό Σημείο Διάσπασης και Σχηματισμού Δεσμού

- Ο χρόνος στον οποίο συμβαίνει η διάσπαση και ο σχηματισμός δεσμού είναι θεμελιώδης για το μηχανισμό μιας αντίδρασης.
- Στην πυρηνόφιλη υποκατάσταση υπάρχουν 2 διαφορετικοί μηχανισμοί.
 - 1. ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΔΕΣΜΟΥ**
 - 2. Η ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΔΕΣΜΟΥ ΠΡΟΗΓΕΙΤΑΙ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΔΕΣΜΟΥ**

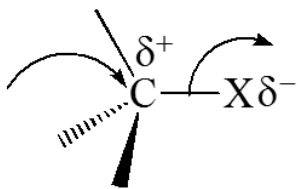
Πυρηνόφιλα και αποχωρούσες ομάδες

Πυρηνόφιλες ενώσεις

- Τα πυρηνόφιλα έχουν ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων διαθέσιμο για σχηματισμό δεσμού με ένα θετικά φορτισμένο κέντρο.
 - Τα πυρηνόφιλα μπορεί να είναι **αρνητικά** φορτισμένα: $\text{H}\ddot{\text{O}}^-$, $\text{CH}_3\ddot{\text{O}}^-$, $:\ddot{\text{I}}^-$, $:\ddot{\text{N}}\text{H}_2^-$
 - ή **ουδέτερα**: $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, $\text{H}_3\ddot{\text{N}}$, $\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{H}$

Αποχωρούσα ομάδα

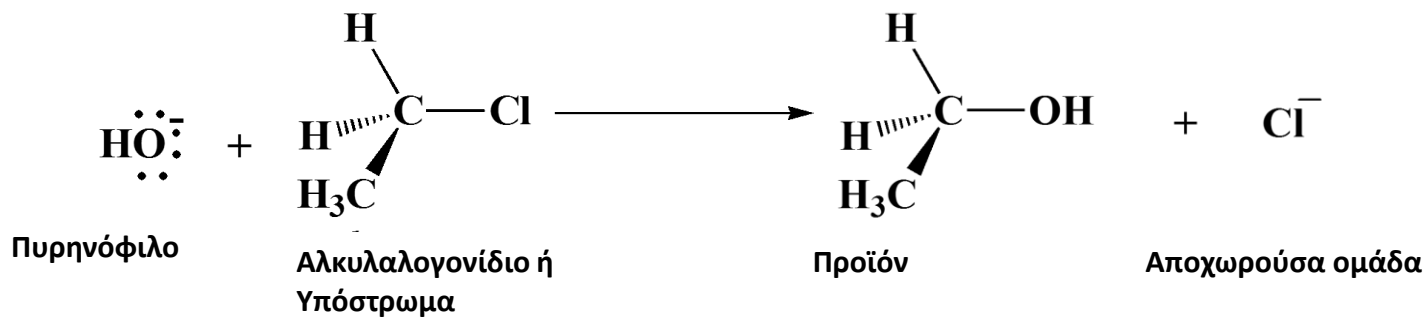
Η πολικότητα του δεσμού C-X προσδιορίζει και την δραστηρότητα του αλκυλαλογονιδίου.



Τα αλογόνα είναι η αποχωρούσα ομάδα

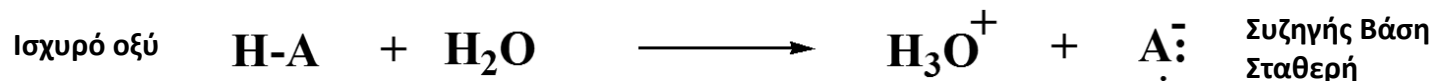
Τα πυρηνόφιλα προσβάλουν το ηλεκτροθετικό κέντρο

Παράδειγμα:



Αποχωρούσα ομάδα

- Το αλογόνο είναι η ομάδα που **αποχωρεί** κατά την πυρηνόφιλη υποκατάσταση.
- **Μια καλή αποχωρούσα ομάδα παράγει ένα σταθερό ανιόν ή σταθερό μόριο.**
- Γενικά τα ανιόντα (συζυγείς βάσεις) των ισχυρών οξέων είναι καλές αποχωρούσες ομάδες.



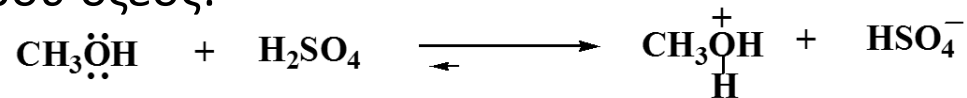
**Καλή Αποχωρούσα
ομάδα**

Ουδέτερα μόρια ως καλές αποχωρούσες ομάδες

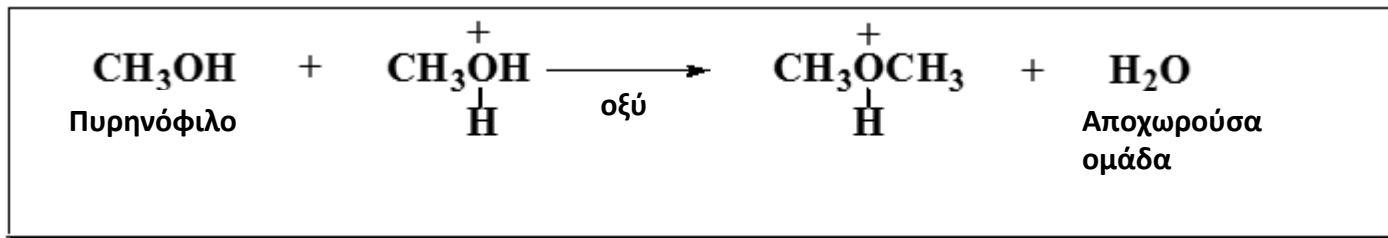
- Κακές (λιγότερο σταθερές) αποχωρούσες ομάδες μπορούν να μετατραπούν σε καλές με πρωτονίωση.

Παράδειγμα:

- Το υδροξύλιο είναι κακή αποχωρούσα ομάδα, γιατί είναι το ανιόν ασθενούς οξέος, H₂O.
- Παρουσία όμως ισχυρού οξέος:



- Μπορεί να συμβεί αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης



Κινητική Πυρηνόφιλης Υποκατάστασης

Η ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ S_N2

Θερμοδυναμική και κινητική χημικών αντιδράσεων

- Μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται από 2 παραμέτρους:
 - Από το βαθμό ολοκλήρωσής της που εκφράζεται με τη συγκέντρωση των προϊόντων στην ισορροπία. Αυτή η ανάλυση βασίζεται σε θερμοδυναμικές παραμέτρους και
 - Από το ρυθμό της αντίδρασης δηλ. πόσο γρήγορα τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα. Η κινητική της αντίδρασης εκφράζει το ρυθμό της αντίδρασης.

Θερμοδυναμική

- Ο βαθμός ολοκλήρωσης της αντίδρασης εκφράζεται με τη σταθερά ισορροπίας K_{eq} .
- Η K_{eq} σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs σύμφωνα με την σχέση:

$$\Delta G^{\circ} = -2.303RT \log(K_{eq})$$

- Αρνητική τιμή του ΔG° σημαίνει ότι τα προϊόντα βρίσκονται σε χαμηλότερη τιμή ενεργειακά από τα αντιδρώντα και η $K_{eq} > 1$, ενώ για θετικές τιμές του ΔG° συμβαίνει το αντίθετο.

Ρυθμός αντιδράσεων: Κινητική

- Ακόμα και αν μια αντίδραση έχει αρνητικό ΔG° (ευνοείται ενεργειακά), ο ρυθμός της αντίδρασης μπορεί να είναι πολύ αργός

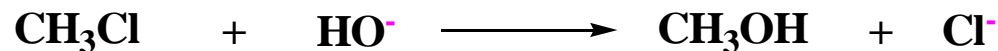
Παράδειγμα:

Η αντίδραση $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ έχει ευνοϊκή ελεύθερη ενέργεια Gibbs : $\Delta G^\circ = -237 \text{ kJ/mol}$. Ωστόσο, η αντίδραση αυτή συμβαίνει μόνο αν υπάρχει κάποια πολύ υψηλή πηγή ενέργειας.

- Ο ρυθμός της αντίδρασης πολλές φορές εξαρτάται από το δρόμο που πρέπει να ακολουθήσει η αντίδραση.
- Σε αρκετές περιπτώσεις τα προϊόντα των αντιδράσεων δεν είναι αυτά με το πιο ευνοϊκό ΔG° αλλά αυτά με τον πιο ευνοϊκό δρόμο (μηχανισμό) της αντίδρασης. Αυτό το προϊόν καλείται προϊόν κινητικής

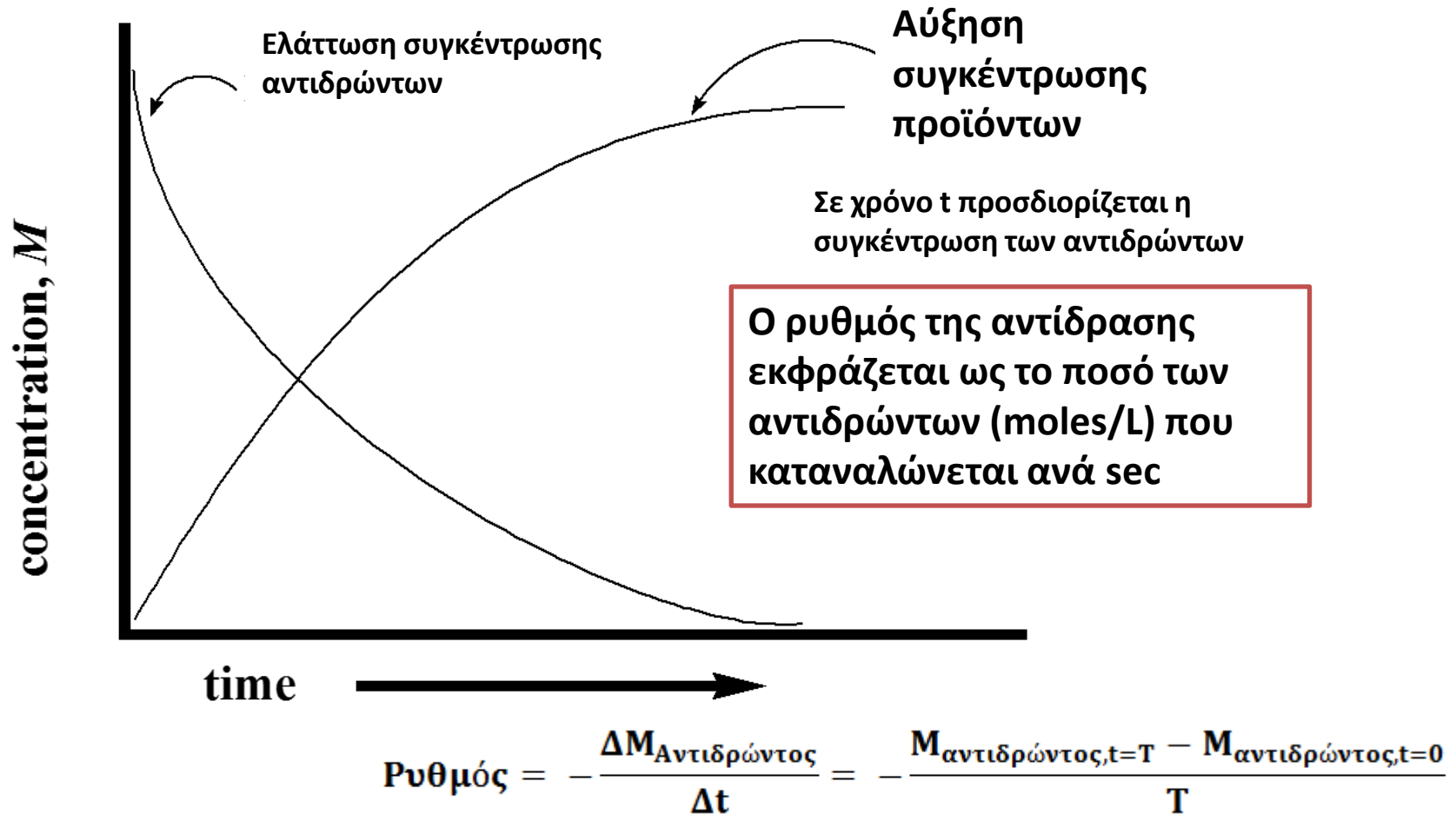
Κινητική πυρηνόφιλων υποκαταστάσεων

- **Η αντίδραση S_N2:**
- Μέθυλχλωρίδιο αντιδρά με υδροξύλιο σε αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης:



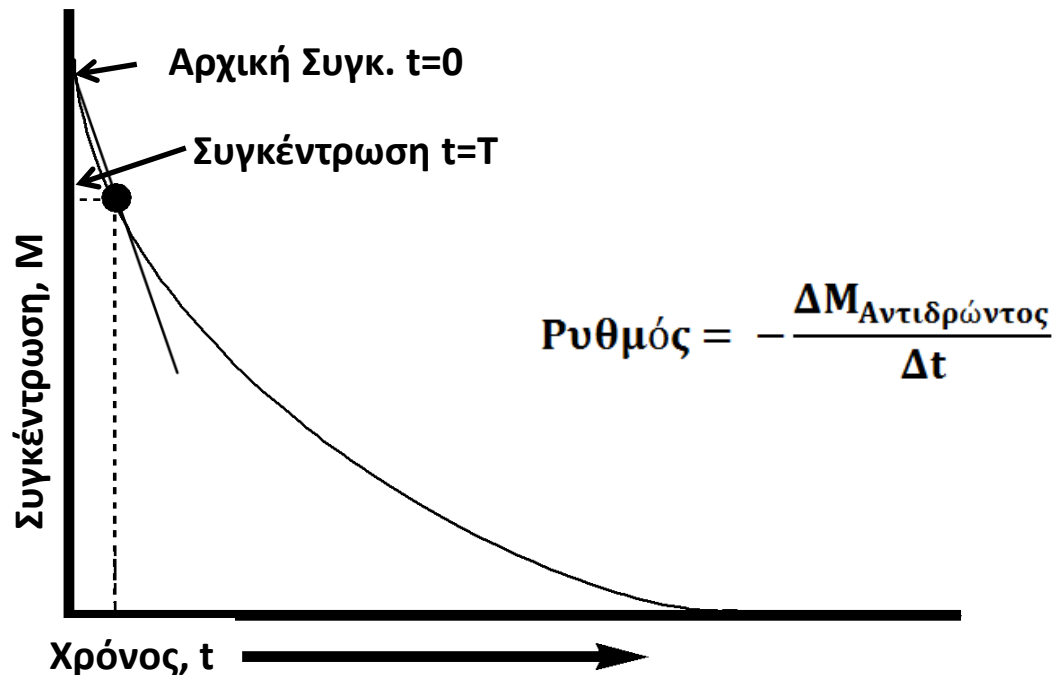
- Ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται από πειραματικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, ο διαλύτης, οι συγκεντρώσεις των ενώσεων και μπορεί να μετρηθεί:
 - A. Μέσω της μέτρησης των καταναλώσεων των αντιδρώντων (CH₃Cl ή OH⁻)
 - B. μέσω της εμφάνισης των προϊόντων (CH₃OH ή Cl⁻)

Γραφικός προσδιορισμός του ρυθμού αντίδρασης



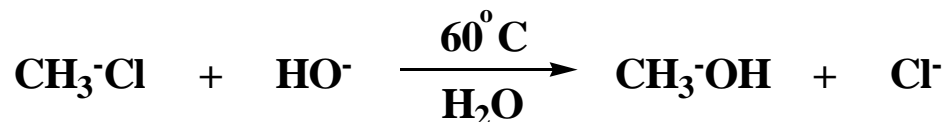
Μέθοδος αρχικών τιμών

- Η μαθηματική έκφραση του ρυθμού αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί πειραματικά από τη μέθοδο των αρχικών τιμών. Η μέτρηση του ρυθμού γίνεται αμέσως μετά την έναρξη της αντίδρασης
- Και ο αρχικός ρυθμός προσδιορίζεται από τη κλίση της καμπύλης:



Παράδειγμα μεθόδου αρχικών τιμών

- Για την αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης :



Μετρήθηκαν οι παρακάτω αρχικοί ρυθμοί όταν μεταβάλαμε την αρχική συγκέντρωση των αντιδρώντων

$[\text{CH}_3\text{Cl}]_{\text{αρχική}}$ (M)	$[\text{OH}]_{\text{αρχική}}$ (M)	Αρχικός Ρυθμός ($\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Αποτέλεσμα
0.0010	1.0	4.9×10^{-7}	
0.0020	1.0	9.8×10^{-7}	Διπλασιασμός
0.0010	2.0	9.8×10^{-7}	Διπλασιασμός
0.0020	2.0	19.6×10^{-7}	Τετραπλασιασμός

Συμπέρασμα:

Ο ρυθμός της αντίδρασης διπλασιάζεται όταν διπλασιάσουμε τη συγκέντρωση καθενός από τα αντιδρώντα

Έκφραση κινητικής μιας αντίδρασης

- Για τη προηγούμενη αντίδραση η μέθοδος αρχικών τιμών έδειξε σχέση μεταξύ ρυθμού και αντιδρώντων της μορφής

$$\text{Ρυθμός} \propto [\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HO}^-]$$

- Και η πιο ακριβής έκφραση περιλαμβάνει και τη σταθερά αντίδρασης k

$$\text{Ρυθμός} = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HO}^-]$$

- Η σταθερά k μπορεί να υπολογιστεί από το προηγούμενο πίνακα μέσω της σχέσης

$$k = \frac{\text{Αρχικός Ρυθμός (πειραματικός)}}{[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HO}^-]} \quad k = 4.9 \times 10^{-4} \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

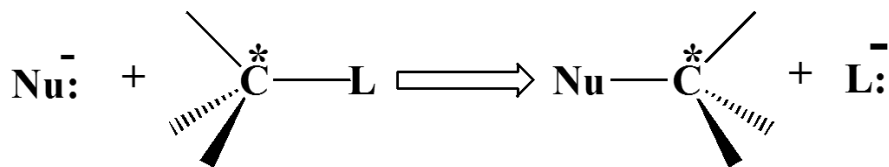
Μηχανισμός αντίδρασης S_N2

Μηχανισμός αντίδρασης S_N2

- Το 1937 οι Edgar Hughes και Christopher Ingold πρότειναν ένα μηχανισμό ώστε να ερμηνεύσουν την κινητική 2^{ης} τάξης κάποιων από τις αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης
- Με βάση το μηχανισμό τους
 - Το πυρηνόφιλο προσβάλλει τον κεντρικό άνθρακα από την αντίθετη πλευρά που βρίσκεται η αποχωρούσα ομάδα.
 - Αυτό ακολουθείται από αλληλεπικάλυψη των τροχιακών του πυρηνόφιλου με τα αντιδεσμικά τροχιακά του κεντρικού άνθρακα και
 - Τέλος με εξασθένιση του δεσμού μεταξύ του κεντρικού άνθρακα και της αποχωρούσας ομάδας

Η αναστροφή Walden

- Η προσβολή του άνθρακα από το πυρηνόφιλο από την αντίθετη πλευρά που βρίσκεται η αποχωρούσα ομάδα οδηγεί στην αναστροφή της δομής του μορίου που προκύπτει και η αναστροφή αυτή ονομάζεται **αναστροφή Walden (ο οποίος και την ανακάλυψε)**

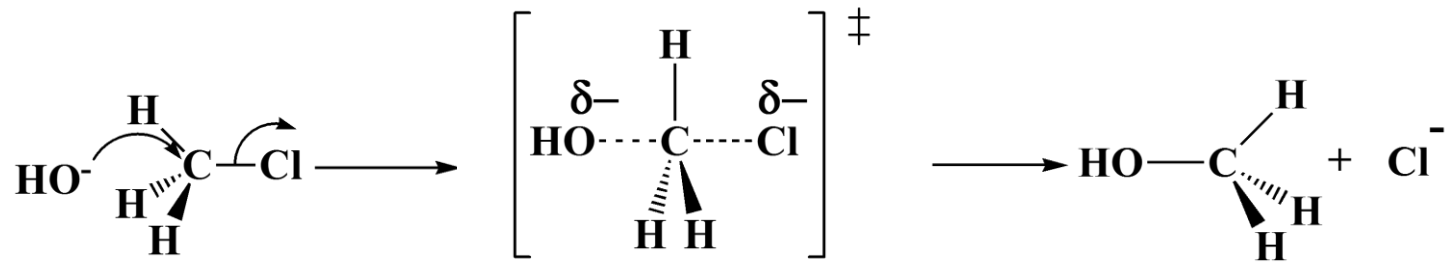


- Η αναστροφή Walden είναι χαρακτηριστική ιδιότητα του S_N2 μηχανισμού

Θεωρία μετάβασης μηχανισμού S_N2

- Στο μηχανισμό S_N2 που προτάθηκε από τους Hughes και Ingold υπάρχει ένα μόνο απλό βήμα.
 - Καθώς το πυρηνόφιλο σχηματίζει δεσμό με τον κεντρικό άνθρακα η αποχωρούσα ομάδα απομακρύνεται (εξασθένιση δεσμού).
 - Για να επιτευχθούν αυτές οι αλλαγές στους δεσμούς τα αντιδρώντα πρέπει να διέλθουν μέσω ενός ενεργειακού φράγματος που καλείται μεταβατική κατάσταση.

Θεωρία μετάβασης μηχανισμού S_N2

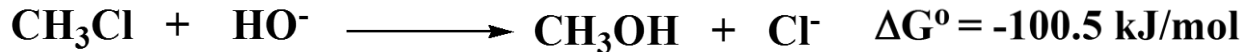


Μεταβατική κατάσταση:

Έχει χρόνο ζωής όσο και η διάρκεια μιας δόνησης του μορίου $\sim 10^{-12}$ sec

Θεωρία μεταβατικής κατάστασης: Διαγράμματα ελεύθερης ενέργειας

- Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG°) μιας χημικής αντίδρασης μπορεί να είναι αρνητική (απελευθέρωση ενέργειας) ή θετική (απορρόφηση ενέργειας).



Η συγκεκριμένη αντίδραση στους 60 °C
απελευθερώνει θερμότητα και χημική
ενέργεια

$$\Delta H^\circ = -75.4 \text{ kJ/mol}$$

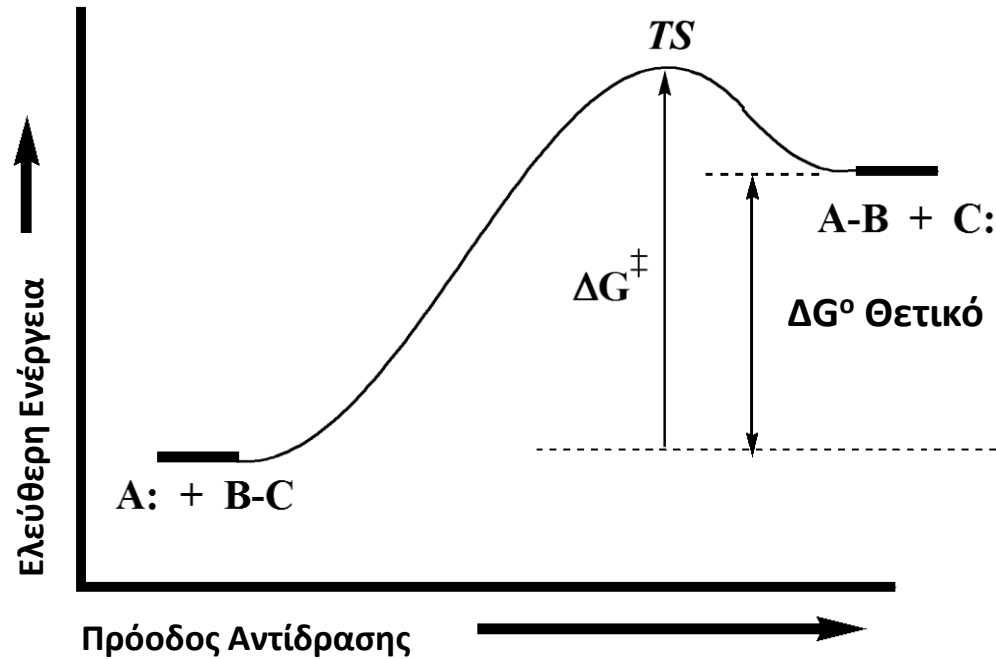
- Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG°) συνδέεται με τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης K_{eq}

$$\Delta G^\circ = -2.3RT \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = 5.6 \times 10^{15}$$

- Η πολύ μεγάλη τιμή της K_{eq} σημαίνει ότι η αντίδραση προχωρά σχεδόν πλήρως προς τα δεξιά.
- Ωστόσο η θερμοδυναμική ανάλυση δε μας δίνει πληροφορίες για το ρυθμό που θα συμβεί αυτή η αντίδραση. Ο ρυθμός θα εξαρτάται από τις μεταβολές που συμβαίνουν στους δεσμούς κατά τη διάρκεια της αντίδρασης

Αντιδράσεις με $\Delta G^\circ > 0$



Αντιδράσεις που απορροφούν ενέργεια απαιτούν συνήθως αρκετά υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης

Ενθαλπία και εντροπία ενεργοποίησης

- Ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από την ενέργεια ενεργοποίησης ΔG^\ddagger ,

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

- Η ενθαλπία και η εντροπία ενεργοποίησης μας δίνουν πληροφορίες για το μηχανισμό της αντίδρασης

ΔH^\ddagger Σχετίζεται με τις μεταβολές των δεσμών και η τιμή επηρεάζεται από το διαλύτη που χρησιμοποιείται

ΔS^\ddagger Στις περισσότερες περιπτώσεις η μεταβατική κατάσταση είναι κατάσταση μεγαλύτερης τάξης και η μεταβολή της εντροπίας ενεργοποίησης είναι αρνητική με αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης (ανεπιθύμητο).

Σχέση μεταξύ ενέργειας ενεργοποίησης και σταθεράς αντίδρασης

- Ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:
Ρυθμός = k * [Συγκέντρωση αντιδρώντων]
- Η σταθερά αντίδρασης σχετίζεται με το ΔG^\ddagger

$$k = k_0 \left(e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \right)$$

Όπου το k_0 είναι η συχνότητα συγκρούσεων σε θερμοκρασία T

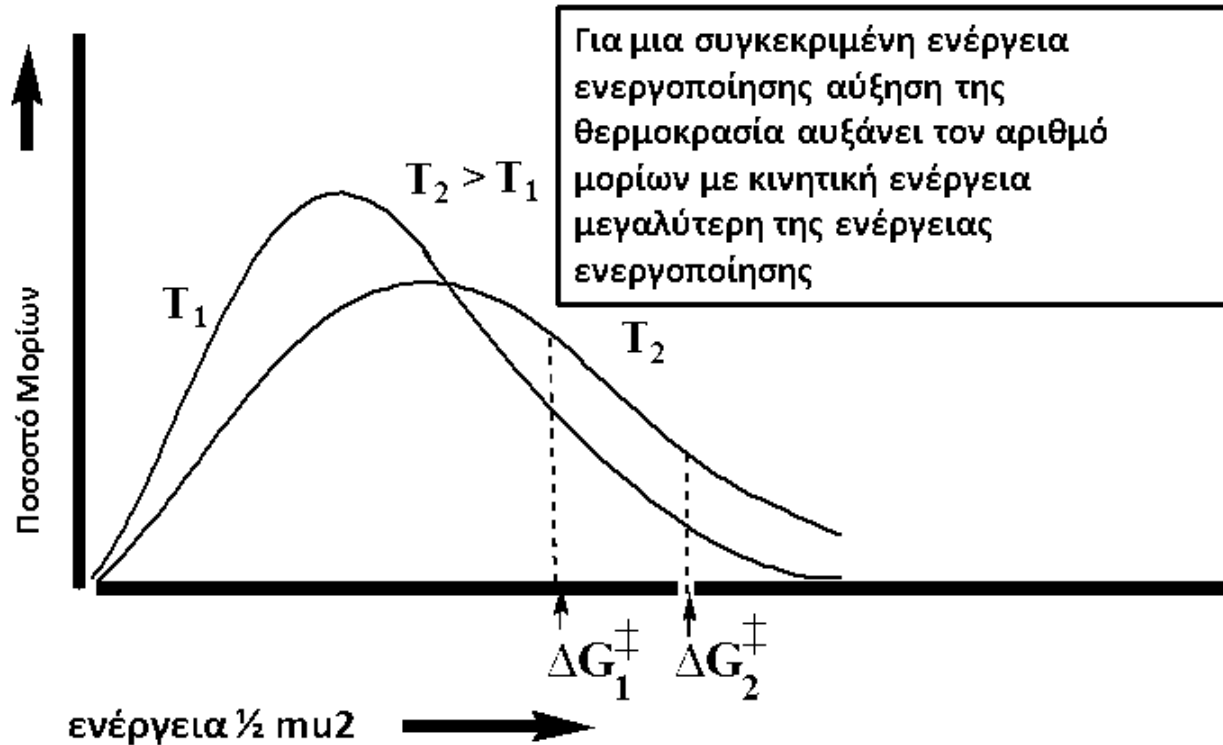
Το εκθετικό $e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$ δίνει το ποσοστό των συγκρούσεων που θα οδηγήσει σε αντίδραση και καλείται ενεργειακός παράγοντας

Ενεργειακός παράγοντας

- Ο ενεργειακός παράγοντας ελαττώνεται όταν η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνει για την ίδια θερμοκρασία
- Ο ενεργειακός παράγοντας αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας
- Μεταβολές στον ενεργειακό παράγοντα αντικατοπτρίζονται απ' ευθείας στο ρυθμό αντίδρασης καθώς μεταβάλλεται η σταθερά ταχύτητας.

$$k = k_0 \left(e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \right)$$

Ερμηνεία παρατηρήσεων

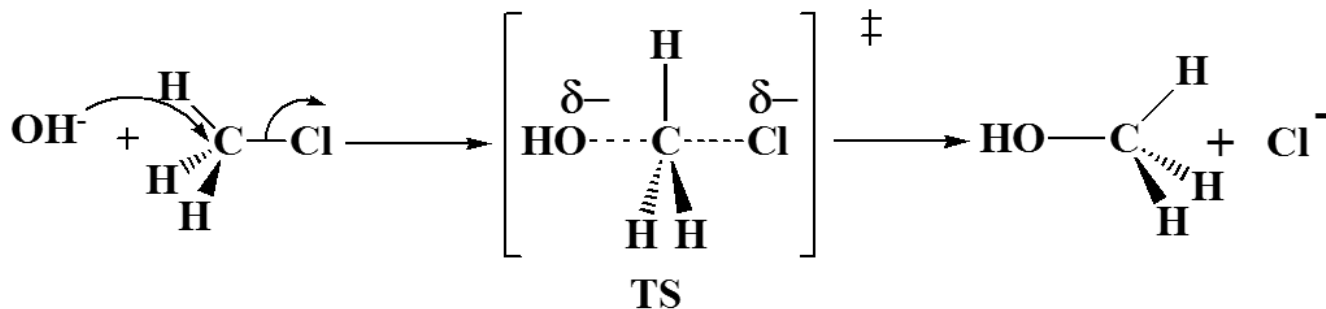


Για ίδια θερμοκρασία αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης οδηγεί σε μικρότερο ποσοστό αποτελεσματικών συγκρούσεων

Στερεοχημεία αντιδράσεων S_N2

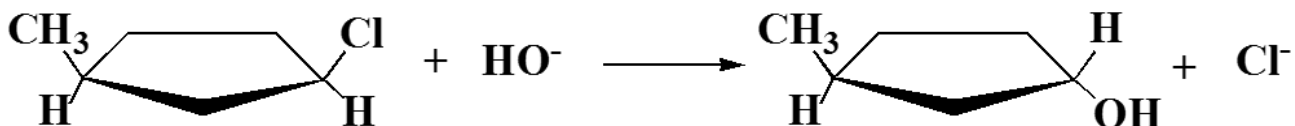
Η στερεοχημεία S_N2 αντιδράσεων

- Ο προτεινόμενος μηχανισμός των S_N2 αντιδράσεων περιλαμβάνει:
 - Κινητική: Ρυθμός = $k[\text{Nu}][\text{RX}]$ (Αντίδραση 2^{ης} τάξης)
 - Στερεοχημεία: Αντιστροφή της δομής του κεντρικού άνθρακα



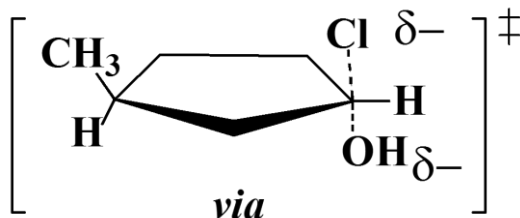
Στερεοχημικές Μελέτες

Χαρακτηριστική Αντίδραση



cis-1-μέθυλ-3-χλώροκυκλοπεντάνιο

trans-3-μέθυλ-κυκλοπεντανόλη



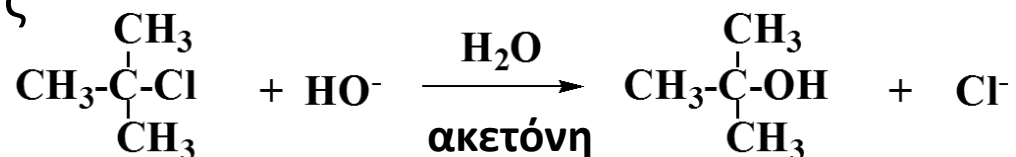
Προσβολή του πυρηνόφιλου από την αντίθετη πλευρά εξηγεί το σχηματισμό μόνο του trans διαστεροϊσομερούς σε αυτή την αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης (Στερεοειδική)

Μηχανισμός αντίδρασης S_N1

Η αντίδραση τριτοταγούς βούτυλ-χλωριδίου
με υδροξύλιο

Παράδειγμα μηχανισμού S_N1

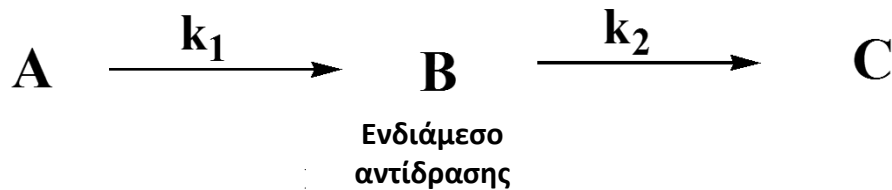
- Η αντίδραση του τριτοταγούς βουτυλχλωριδίου με καυστικό νάτριο σε μείγμα νερού και ακετόνης δίνει τον ακόλουθο ρυθμό αντίδρασης



- **Ρυθμός = $k * [\text{t-βουτυλχλωριδίου}]$**
- **Δεν** υπάρχει εξάρτηση από τη συγκέντρωση των υδροξυλίων
- Μια αντίδραση που εξαρτάται από τη συγκέντρωση μόνο ενός από τα δύο αντιδρώντα καλείται 1^{ης} τάξης ή μονομοριακή.
- **Ο συμβολισμός για τη συγκεκριμένη αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης είναι S_N1**

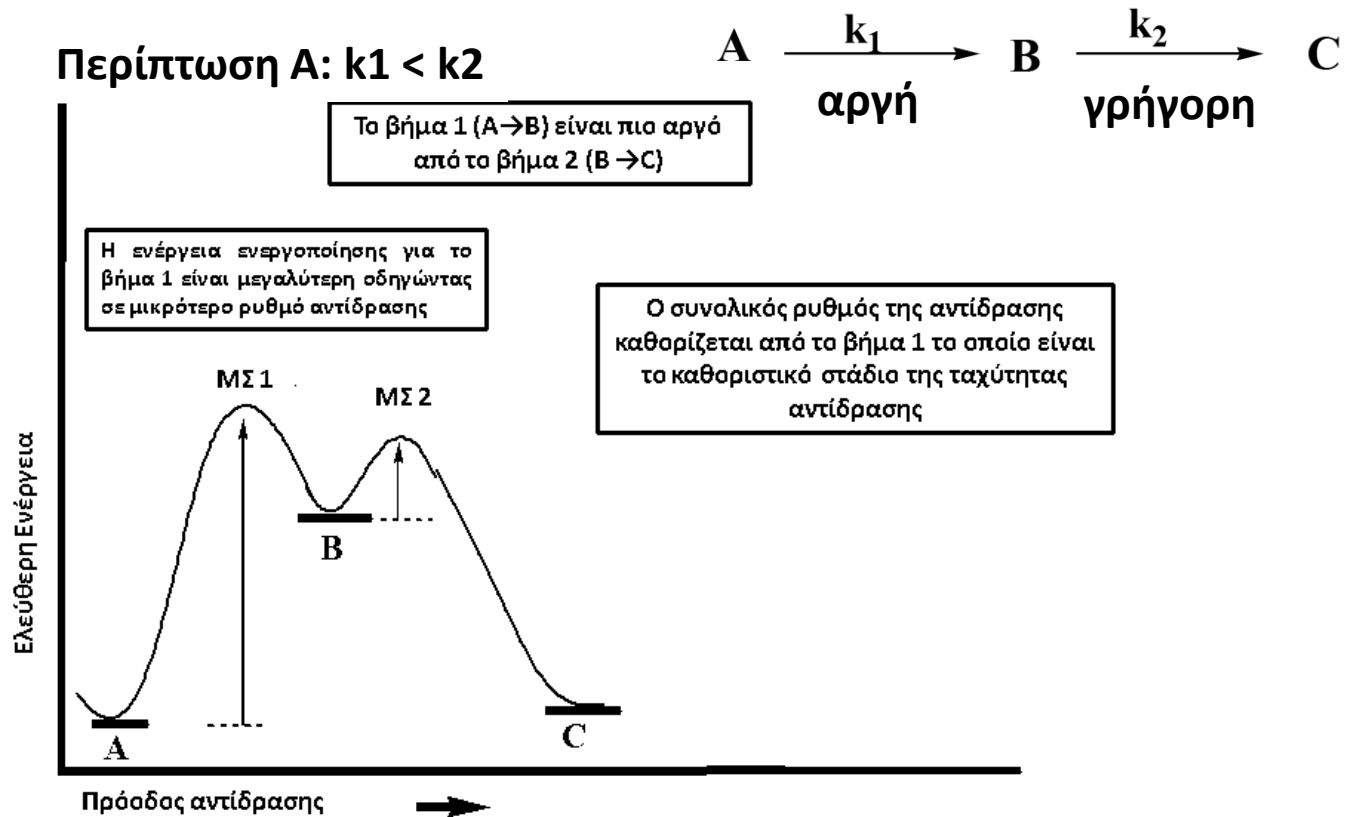
Αντιδράσεις πολλαπλών βημάτων και καθοριστικό στάδιο ταχύτητας

- Πολλές αντιδράσεις στην οργανική χημεία περιλαμβάνουν αλληλουχία βημάτων, με το κάθε ένα από αυτά να έχει ενεργειακό φράγμα, αντιδρώντα και προϊόντα. Κάθε βήμα προχωράει με μια μοναδική σταθερά ταχύτητας



- Το B σε αυτή τη περίπτωση είναι ενδιάμεσο δεν είναι μεταβατική κατάσταση όπως στη περίπτωση του S_N2 μηχανισμού
- Τα μεγέθη των σταθερών ταχύτητας k_1 και k_2 καθορίζονται από τα μεγέθη των ενεργειών ενεργοποίησης για κάθε ένα από τα βήματα

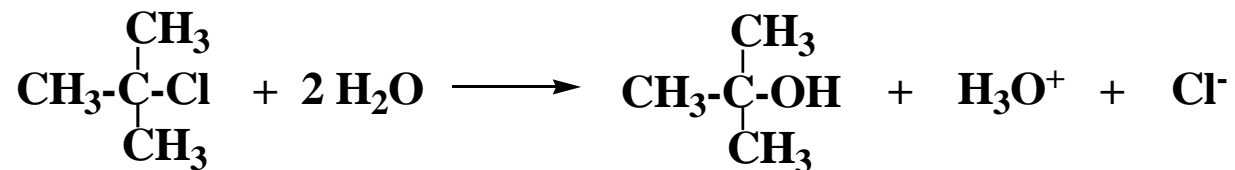
Δύο γενικές περιπτώσεις



Σημείωση: Ένα χημικό ενδιάμεσο όπως το B είναι ένα ενεργειακό ελάχιστο στο διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας και υπάρχει για πεπερασμένο χρόνο. Μια μεταβατική κατάσταση είναι ενεργειακό μέγιστο και έχει χρόνο ζωής $\sim 10^{-12}$ sec

Μηχανισμός αντίδρασης S_N1

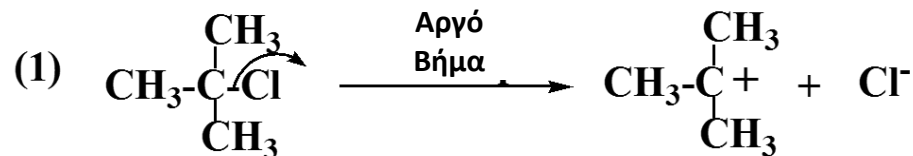
- Η στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι :



- Η αντίδραση του t-βουτυλοχλωριδίου με νερό παράγει t-βουτυλική αλκοόλη είναι 1^{ης} τάξης
 - Ρυθμός = k * [t-βουτυλοχλωριδίου]
- Η αντίδραση S_N1 προχωράει σε πολλαπλά (2) βήματα όπως της περίπτωσης Α που παρουσιάσθηκε προηγουμένως με το αργό (καθοριστικό) βήμα να είναι το 1^ο

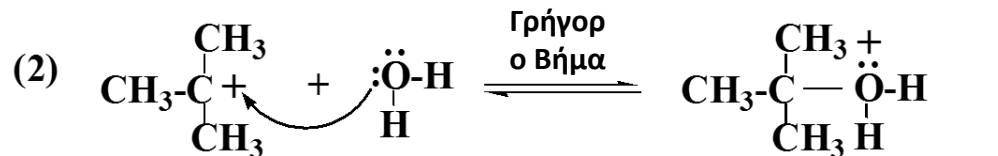
Προτεινόμενος μηχανισμός : Καρβοκατιόν ως ενδιάμεσο

- Ετερόλυση δεσμού – Σχηματισμός καρβοκατιόντος



Τριτοτάγες βούτυλ -
καρβοκατιόν

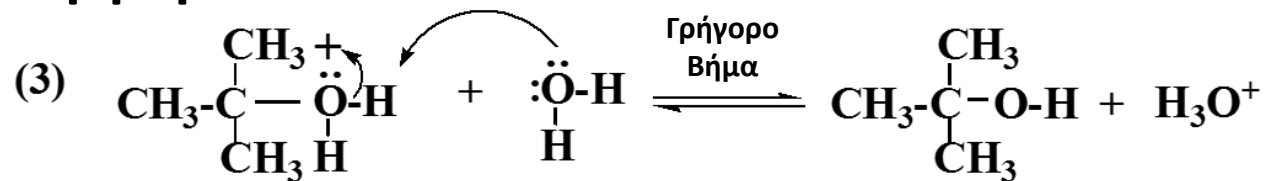
- Πυρηνόφιλη προσθήκη



Πυρηνόφιλο
ο

Ιόν Τριτοταγούς βούτυλ-
οξωνίου

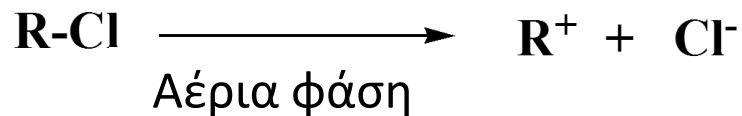
- Ανταλλαγή πρωτονίων



Βάση

Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν : Η σημασία της διάλυσης

- Τα καρβοκατιόντα είναι χημικά είδη υψηλής ενέργειας επειδή είναι ιόντα. Στην αέρια βάση απουσία διάλυσης, η ενέργεια ενεργοποίησης για ετερόλυση του δεσμού R-Cl είναι 100δες Kcal/mol και πολύ δύσκολα πραγματοποιείται.



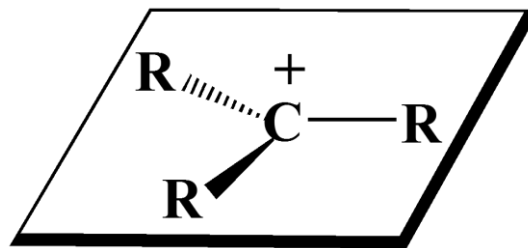
- Διάλυση:

- Στη φάση διαλύματος, ο διαλύτης σταθεροποιεί τόσο το καρβοκατιόν όσο και το ανιόν χλωρίου μέσω αλληλεπιδράσεων **διπόλου-διπόλου**. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ελαττώνουν την ενέργεια των ιόντων κατά 100δες Kcal/mol έτσι ώστε η ετερόλυση δεσμών να μπορεί να συμβεί με τη χρήση κατάλληλου διαλύτη σε συνήθεις θερμοκρασίες.

Καρβοκατιόντα

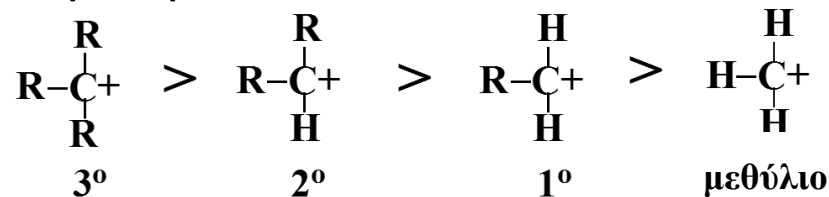
Η δομή των καρβοκατιόντων

- Τα καρβοκατιόντα είναι είδη με θετικό φορτίο στα οποία ο άνθρακας είναι συνδεδεμένος με ομοιοπολικούς δεσμούς με 3 αλκυλομάδες : R_3C^+
- Τα καρβοκατιόντα έχουν δομή επίπεδη τριγωνική.



Σχετικές σταθερότητες καρβοκατιόντων

- Πειράματα δείχνουν ότι η σταθερότητα των καρβοκατιόντων μεταβάλλεται κατά τη σειρά



Πιο σταθερό

Λιγότερο σταθερό

- Στην αέρια φάση απουσία κάποιου διαλύτη οι μεταβολές της ενθαλπίας ΔH για την ετερολυτική διάσπαση αλκανίων δίνουν τη σειρά



- Όσο μεγαλύτερη η ΔH τόσο ασταθέστερο το κατιόν

Κατιόν	$\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3$	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{H}$ CH_3	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$
ΔH (kJ/mol)	1305	1142	1035	961

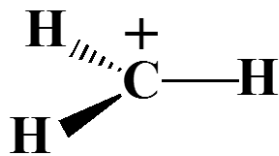


Αύξηση σταθερότητας

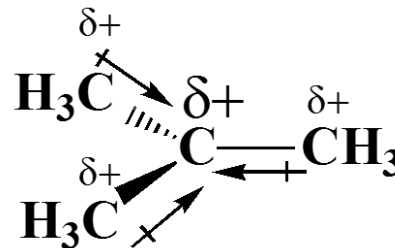
Σχετικές σταθερότητες καρβοκατιόντων

- **Επαγωγικό φαινόμενο**

- Η αντικατάσταση ενός υδρογόνου με μια αλκυλομάδα σε ένα καρβοκατιόν σταθεροποιεί το θετικό φορτίο μέσω του επαγωγικού φαινομένου, δηλαδή της μετακίνησης ηλεκτρονίων μέσω των σ-δεσμών. Η αλκυλομάδα είναι ισχυρότερος ηλεκτρονιοδότης σε σχέση με το H.



Λιγότερο σταθερό

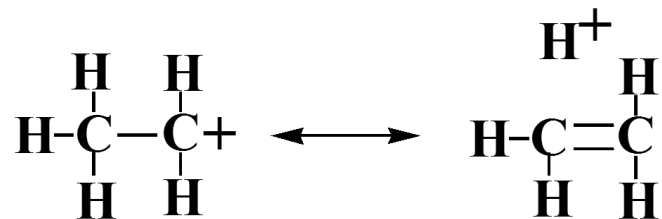


Πιο σταθερό

Κατανομή θετικού φορτίου μέσω μετακίνησης ηλεκτρονίων

Υπερσυζυγιακό φαινόμενο

- Η αλληλεπίδραση των σ-ηλεκτρονίων στο δεσμό C-H της μεθυλομάδας με το κενό p-τροχιακό των καρβοκατιόντων κατανέμει και σταθεροποιεί το θετικό φορτίο.



Υπερσυζυγία συχνά δείχνεται με το παραπάνω συμβολισμό

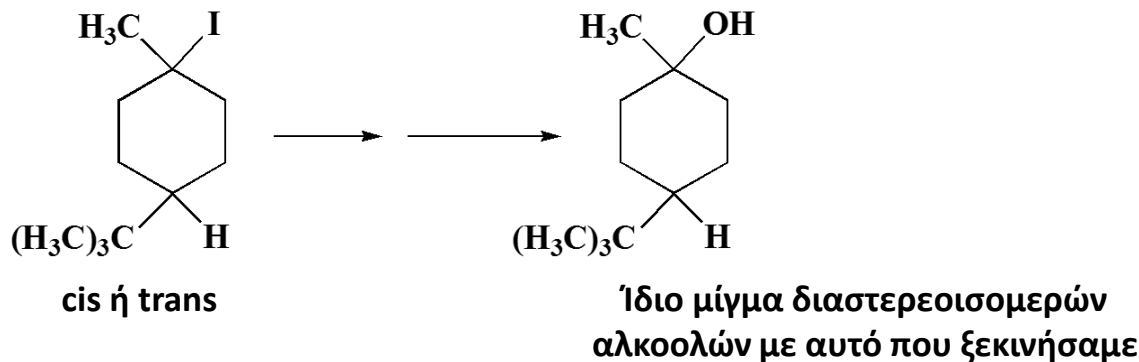
Στερεοχημεία αντιδράσεων S_N1

Στερεοεκλεκτικές αντιδράσεις

- Οι περισσότερες S_N1 αντιδράσεις δίνουν ένα μίγμα διαστεροϊσομερών επειδή υπάρχουν περισσότερα από ένα στερεοσκοπικά κέντρα στις δομές. Τέτοιες αντιδράσεις παράγουν τα διαφορετικά διαστεροϊσομερή σε διαφορετικά ποσοστά λόγω των ανταγωνιστικών δρόμων των αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις αυτές καλούνται στερεοεκλεκτικές

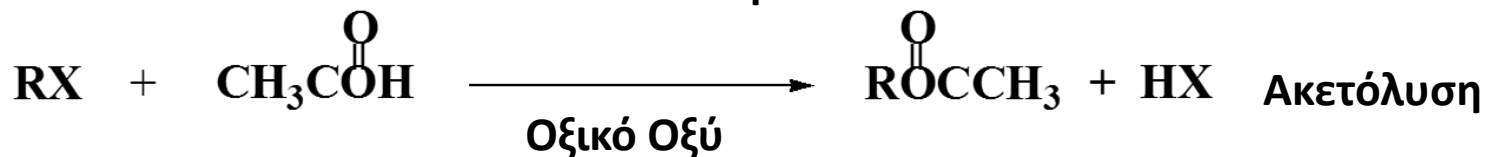
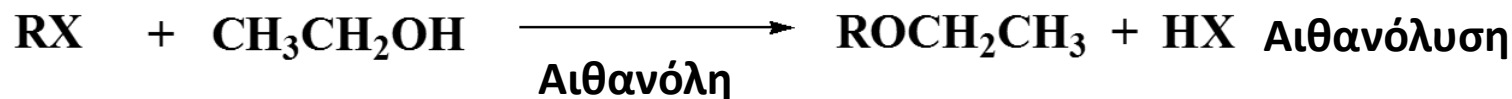
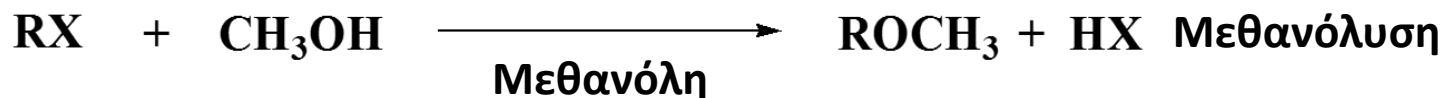
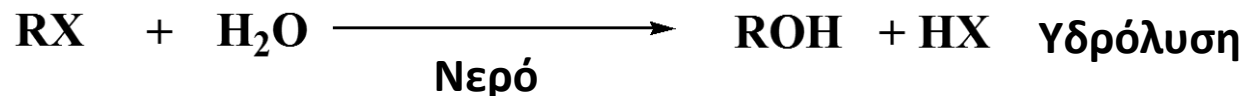
Παράδειγμα:

Η υδρόλυση είτε cis είτε trans -4-t-βούτυλ-1-μέθυλκυκλοεξυλ-ιωδίδιο δίνει το ίδιο μίγμα cis και trans -4-t-βούτυλ-1-μέθυλκυκλοεξανόλης. Τέτοια αντίδραση καλείται στερεοεκλεκτική



Επιδιαλύτωση

- Η αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης όπου ο διαλύτης είναι ταυτόχρονα και το πυρηνόφιλο καλείται επιδιαλύτωση.
- Όταν ο διαλύτης είναι νερό χρησιμοποιούμε τον όρο υδρόλυση. Αντίστοιχα μεθανόλυση σημαίνει ότι ο διαλύτης/πυρηνόφιλο είναι η μεθανόλη



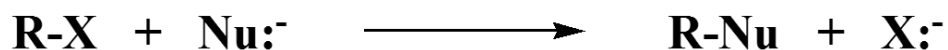
Παράγοντες που επηρεάζουν τον
ρυθμό των αντιδράσεων
 S_N1 και S_N2

Αντιδράσεις S_N1 και S_N2

- Οι μηχανισμοί αντίδρασης S_N1 και S_N2 είναι συνήθως ανταγωνιστικοί δρόμοι για κάθε αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Λόγω δομικών, ηλεκτρονιακών και άλλων παραγόντων κάποιος από τους δύο δρόμους υπερισχύει.
- **Επίδραση δομής σε αντιδράσεις S_N1 και S_N2**
 - Μεταβολή στην υποκατάσταση αλκυλομάδας του άνθρακα που αντιδρά επηρεάζει την πυρηνόφιλή προσθήκη μέσω αντιδράσεων S_N1 και S_N2 με διαφορετικό τρόπο.

Μηχανισμός S_N2

- **Αύξηση του μεγέθους της αλκυλομάδας ή και των διακλαδώσεων ελαττώνει την ταχύτητα αντίδρασης που ακολουθεί S_N2 μηχανισμό.**



R = μέθυλ > 1ταγές > 2ταγές > 3ταγές

- Χαρακτηριστικό παράδειγμα αλκυλαλογονιδίου που αντιδρά **αργά** μέσω S_N2 μηχανισμού είναι το **νεοπέντυλ-βρωμίδιο**.

Στερικές παρεμποδίσεις

- Η **ελάττωση της ταχύτητας** της αντίδρασης S_N2 με την αύξηση των υποκαταστατών γύρω από το άνθρακα που αντιδρά αποδίδεται σε στερικά φαινόμενα και πιο συγκεκριμένα σε **στερική παρεμπόδιση του πυρηνόφιλου** που προσεγγίζει το κέντρο αντίδρασης.
- Το πυρηνόφιλο προσεγγίζει τον άνθρακα κατά μήκος του άξονα και από την αντίθετη πλευρά από την αποχωρούσα ομάδα. Ομάδες μεγαλύτερες του H εμποδίζουν την προσέγγιση.

Αιθύλιο

Ισοπροπύλιο

t-βουτύλιο

Αύξηση στερικών αλληλεπιδράσεων

Μηχανισμός S_N1

- Ο κυριότερος παράγοντας που καθορίζει τη δραστικότητα των αλκυλαλογονιδίων στο μηχανισμό S_N1 είναι η **σταθερότητα των καρβοκατιόντων**. Δομικοί και ηλεκτρονιακοί παράγοντες που σταθεροποιούν το καρβοκατιόν ενισχύουν και το μηχανισμό S_N1 στη πυρηνόφιλη προσθήκη.
- Η σειρά δραστικότητας των αλκυλαλογονιδίων στην πυρηνόφιλη υποκατάσταση μέσω S_N1 μηχανισμού είναι:

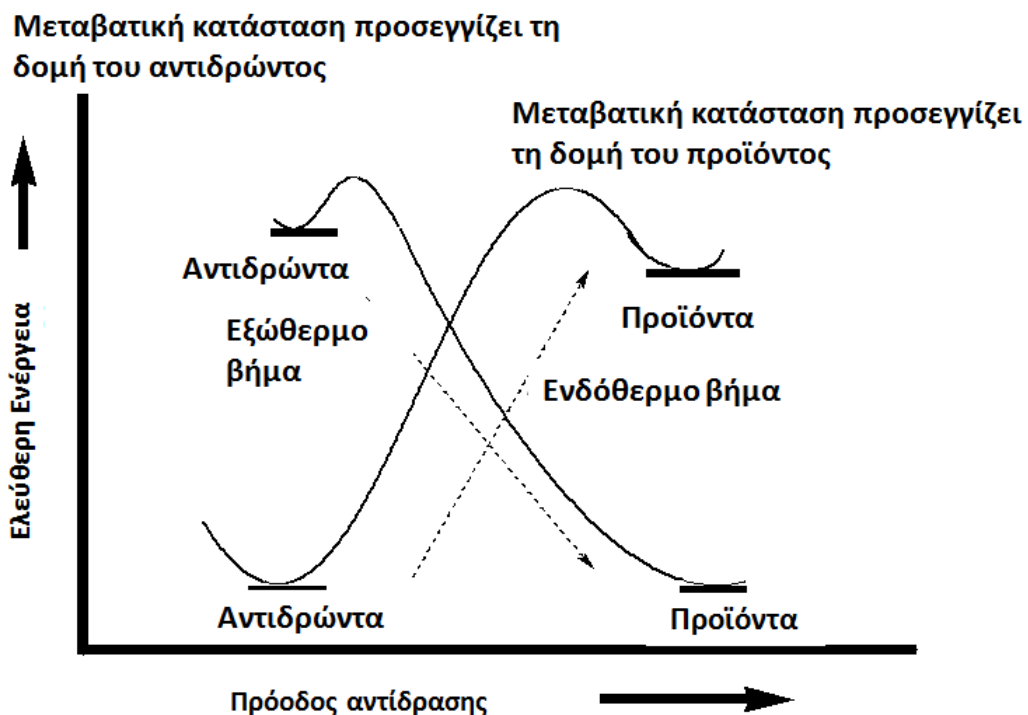
3ταγές > 2ταγές > 1ταγές > μέθυλ

Η οποία αντικατοπτρίζει την σταθερότητα των ενδιάμεσων καρβοκατιόντων

Ανάλυση του μηχανισμού S_N1

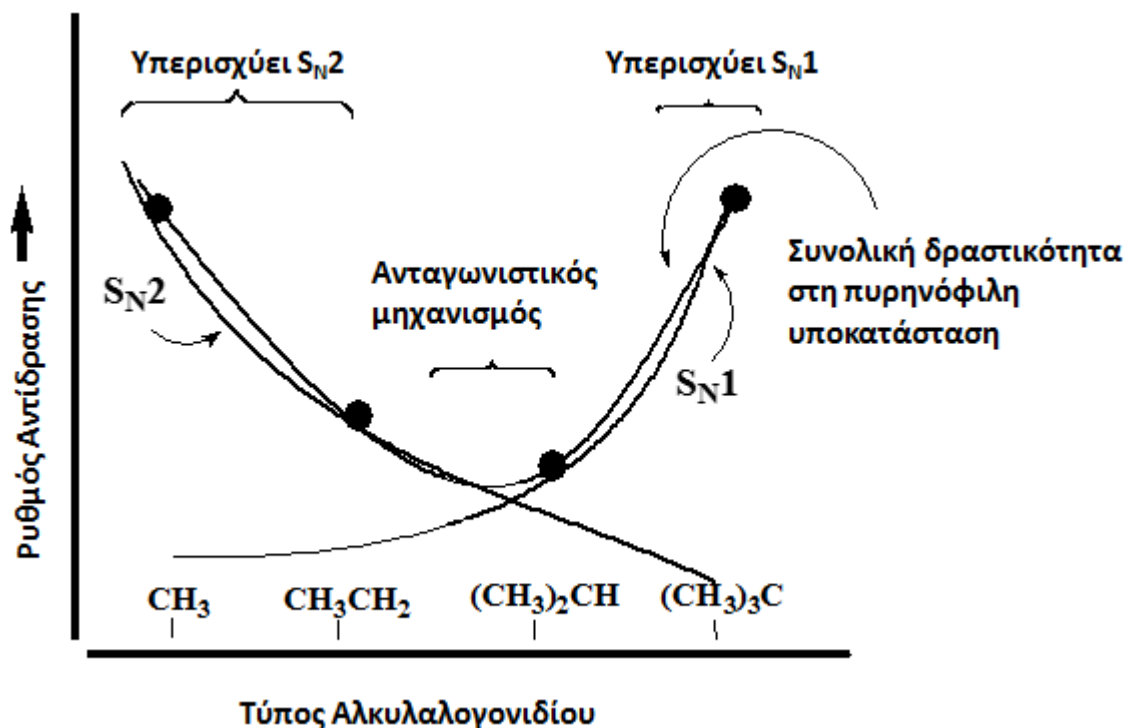
- Επειδη ο ρυθμός των αντιδράσεων εξαρτάται **από την ενέργεια ενεργοποίησης του καθοριστικού βήματος**, χρειάζεται να εξετάζουμε τη σταθερότητα της μεταβατικής κατάστασης αυτού του βήματος. Υπάρχει ισχυρή σχέση μεταξύ του καρβοκατιόντος και της μεταβατικής κατάστασης στις αντιδράσεις S_N1
 - **Δομή μεταβατικής κατάστασης**
 - Επειδή η ετερόλυση δεσμού είναι μια ισχυρά ενδόθερμη διεργασία
 - Τα αντιδρώντα έχουν να διανύσουν ένα μεγάλο ενεργειακό μονοπάτι πριν φτάσουν τη μεταβατική κατάσταση
- $$\text{R-X} \longrightarrow \text{R}^+ + \text{X}^- \quad \text{Το } \Delta G^\circ \text{ και το } \Delta H^\circ \text{ είναι θετικά}$$
- Αυτό διατυπώθηκε με μεγαλύτερη σαφήνεια από τους G. Hammond και J.E. Leffler οι οποίοι εξέφρασαν ότι σε μια ενδόθερμη και μη αόρμητη αντίδραση το μεταβατικό στάδιο μοιάζει δομικά με το προϊόν αυτού του σταδίου

Το αξίωμα Hammond- J.E. Leffler



Με βάση το αξίωμα Hammond - J.E. Leffler όταν μια αντίδραση SN1 είναι ενδόθερμη, η μεταβατική της κατάσταση θα μοιάζει δομικά με το προϊόν (καρβοκατιόν). Παράγοντες που σταθεροποιούν το καρβοκατιόν θα επιταχύνουν και την αντίδραση.

Ανταγωνισμός μηχανισμών S_N1 και S_N2

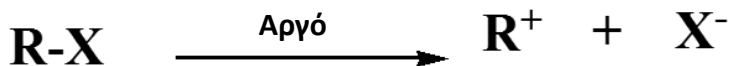


Οι μηχανισμοί αυτοί είναι **πάντα ανταγωνιστικοί** σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Για **κάποια αλκυλαλογονίδια υπερिशύει πάντα ένας μηχανισμός**. Για μερικά ωστόσο μπορούν να συμβούν και οι δύο μηχανισμοί.

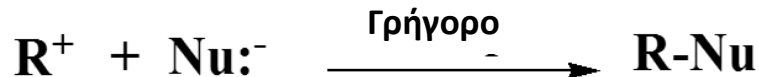
Επίδραση της συγκέντρωσης του πυρηνόφιλου

- Μεταβολή στη συγκέντρωση του πυρηνόφιλου θα επηρεάσει το ρυθμό της S_N2 αντίδρασης ενώ **δεν θα έχει καμιά επίδραση στο μηχανισμό S_N1 .**

S_N1



$$\text{Rate} = k [\text{R-X}]$$



S_N2



$$\text{Rate} = k [\text{R-X}] [\text{Nu:}^-]$$

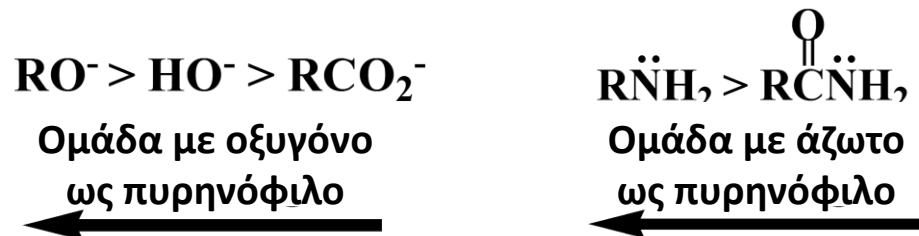
Επίδραση της ισχύος του πυρηνόφιλου

- Ισχύς πυρηνόφιλου σημαίνει χημική δραστικότητα του πυρηνόφιλου. Ένα ισχυρό πυρηνόφιλο αντιδρά πολύ γρήγορα με το υπόστρωμα.
- Γενικές παρατηρήσεις
 - Ένα αρνητικά φορτισμένο πυρηνόφιλο αντιδρά πάντα γρηγορότερα με το υπόστρωμα από ότι το συζυγές οξύ του.

Σχετική
Δραστικότητα



- Σε μια ομάδα πυρηνόφιλων με το ίδιο πυρηνόφιλο άτομο, η ισχύς (δραστικότητα) ακολουθεί την βασικότητα των στοιχείων (ισχυρότερη βάση)

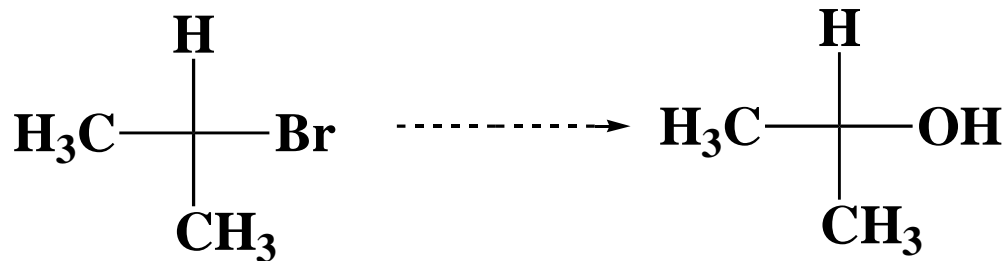


Αύξηση ισχύος

Επίδραση των πυρηνόφιλων στον ανταγωνισμό μεταξύ S_N1 και S_N2

Παράδειγμα:

Μετατροπή του Ισοπρόπυλ-βρωμιδίου σε ισοπροπανόλη



Η μετατροπή του ισοπρόπυλ-βρωμιδίου σε ισοπροπανόλη μπορεί να συμβεί είτε μέσω μηχανισμού S_N1 είτε μέσω μηχανισμού S_N2 .

- ✓ Σε νερό ο μηχανισμός S_N1 υπερισχύει
- ✓ Με προσθήκη HO^- υπερισχύει ο μηχανισμός S_N2

Κουίζ

Η αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης



μπορεί να προχωρήσει είτε μέσω του μηχανισμού S_N1 είτε του μηχανισμού S_N2 . Με ποιο μηχανισμό σχετίζονται οι παρακάτω παρατηρήσεις?

- A. Προσθήκη αλκυλομάδων στον άνθρακα που αντιδρά ελαττώνουν τη ταχύτητα της αντίδρασης.
- B. Είτε cis είτε trans ισομερές χρησιμοποιηθεί ως RX το προϊόν περιέχει πάντα συγκεκριμένο μίγμα τόσο cis όσο και trans ισομερές του R-Nu.
- Γ. Αύξηση της συγκέντρωσης του πυρηνόφιλου οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης

A (S_N2), B(S_N1), Γ (S_N2)

Επίδραση διαλύτη σε μηχανισμούς
 S_N2 και S_N1

Επίδραση διαλύτη στις αντιδράσεις

S_N2

- Η επιλογή του διαλύτη επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό των πυρηνόφιλων υποκαταστάσεων. Σημαντικές ιδιότητες ενός διαλύτη είναι αν είναι πολικός/μη πολικός και πρωτικός/απρωτικός. Συχνά ένα διαλύτης κατατάσσεται και ως πολικός πρωτικός, πολικός μη πρωτικός και μη πολικοί πρωτικοί και απρωτικοί

- **Πολικοί πρωτικοί διαλύτες**

Οι πολικοί διαλύτες έχουν υδρογόνα συνδεδεμένα σε ηλεκτραρνητικά άτομα όπως το O και το N και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με το πυρηνόφιλο. Οι πρωτικοί διαλύτες είναι συχνά πολικοί και ονομάζονται πολικοί πρωτικοί διαλύτες :

Το νερό και οι αλκοόλες είναι πρωτικοί διαλύτες

Τα ανιόντα αλογόνου αλληλεπιδρούν με τους πολικούς πρωτικούς δ/τες μέσω δεσμών H

Σταθερότητα πυρηνόφιλου και δραστικότητα

Η ισχύς του δεσμού H αυξάνει με τη πυκνότητα του αρνητικού φορτίου στο X⁻. Το ιόν φθωρίου έχει τη μεγαλύτερη πυκνότητα αρνητικού φορτίου και σχηματίζει τους ισχυρότερους δεσμούς H με πολικούς πρωτικούς διαλύτες. Η αλληλεπίδραση σταθεροποιεί το ιόν και ελαττώνει την πυρηνόφιλη ισχύ του σε πολικούς πρωτικούς διαλύτες.

- Σειρά δραστικότητας ιόντων αλογόνου σε πολικούς πρωτικούς διαλύτες



Ασθενής Επιδιαλύτωση

Ισχυρή Επιδιαλύτωση

- Δραστικότητα στην αέρια φάση



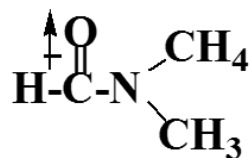
Σειρά δραστικότητας ιόντων αλογόνου στην αέρια φάση

- Απουσία διαλύτη η δραστικότητά τους αντιστρέφεται και ακολουθεί τη βασικότητά τους (ισχύς βάσης)

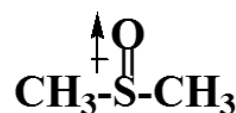
Πολικοί απρωτικοί διαλύτες: Ενίσχυση δραστηριότητας των πυρηνόφιλων σε αντιδράσεις με μηχανισμούς S_N2

- Οι απρωτικοί διαλύτες δεν έχουν H συνδεδεμένα με ηλεκτραρνητικά άτομα και δε συμμετέχουν σε δεσμούς υδρογόνου.
- Πολλοί απρωτικοί διαλύτες είναι μη πολικοί ή έχουν μικρή πολικότητα και δε διαλύουν ιοντικές ενώσεις.
- Οι πολικοί απρωτικοί διαλύτες διαλύουν ιοντικές ενώσεις και αλληλεπιδρούν επιλεκτικά με κατιόντα μέσω αλληλεπιδράσεων διπόλου.

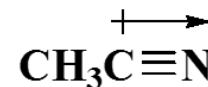
Παραδείγματα:



Διμέθυλ-Φορμαμίδιο
DMF



Διμέθυλ-
Σουλφοξείδιο
DMSO



ακετονιτρίλιο

Πολικοί απρωτικοί διαλύτες

- Πολικοί απρωτικοί διαλύτες διαλύουν επιλεκτικά τα κατιόντα μέσω αλληλεπιδράσεων διπόλου – φορτίου
- Ενώ οι πολικοί απρωτικοί δ/τες αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα κατιόντα δε διαλύουν τα ανιόντα (πυρηνόφιλα)

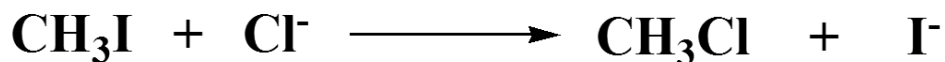
Ανιόντα σε πολικούς απρωτικούς δ/τες

- Επειδή τα ανιόντα δε διαλύονται και επειδή υπάρχει ασθενής σύνδεση κατιόντος-ανιόντος σε πολικούς απρωτικούς δ/τες χρησιμοποιείται συχνά ο όρος **«γυμνά ανιόντα»** για να περιγράψει την κατάσταση τους
- Τα γυμνά ανιόντα είναι πολύ δραστικά ως πυρηνόφιλα και ως βάσεις
- Δραστικότητα **«γυμνών ανιόντων»**:
Η δραστικότητα των αλογόνων σε π.χ DMSO είναι η ίδια όπως στην αέρια φάση όπου δεν υπάρχει επιδιαλύτωση.



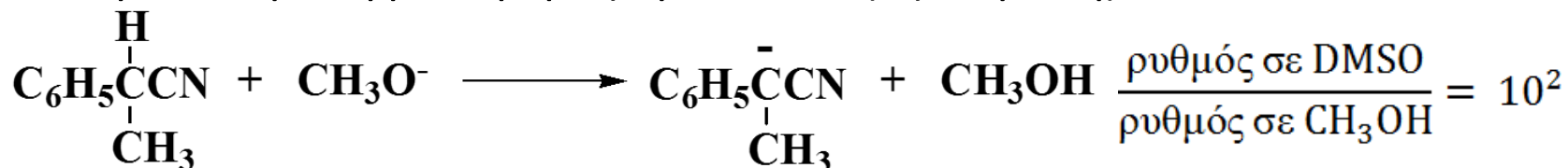
Δραστικότητα πυρηνόφιλων προς το υπόστρωμα σε πολικούς απρωτικούς δ/τες

- Η δραστικότητα των πυρηνόφιλων προς το υπόστρωμα αυξάνει δραματικά σε πολικούς απρωτικούς διαλύτες



Διαλύτης	Σχετικός Ρυθμός	
CH_3OH	0.9	Πρωτικός Διαλύτης
H_2O	1.0	
HCONH_2	14.1	Πολικός Απρωτικός Διαλύτης
CH_3CN	35,800	
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	708,000	

- Για την αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου (οξύ – βάση)



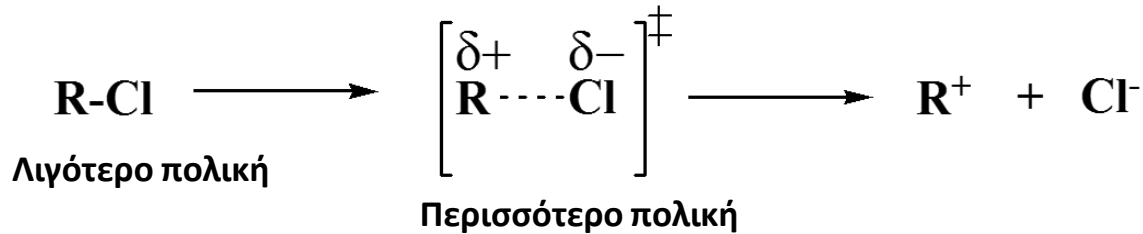
Επίδραση διαλύτη στις αντιδράσεις

S_N1

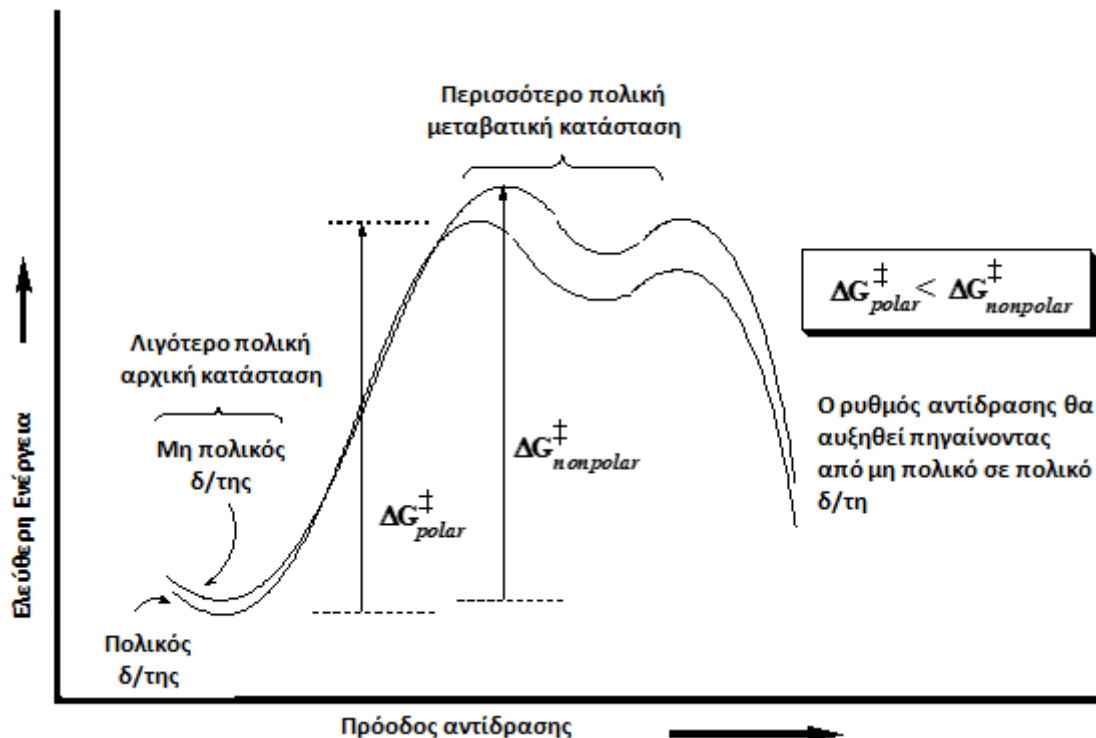
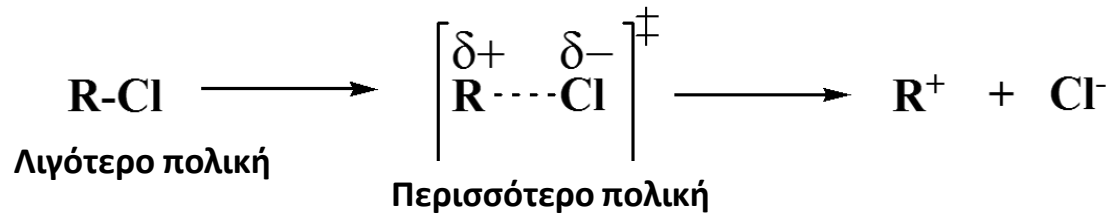
- Η πολικότητα του διαλύτη επηρεάζει το ρυθμό χημικής αντίδρασης όταν οι αρχικές ενώσεις και η μεταβατική κατάσταση της αντίδρασης διαφέρουν σημαντικά στο πολικό χαρακτήρά τους
- Η αντίδραση S_N1 έχει συνήθως μεταβατική κατάσταση περισσότερο πολική από την αρχική
- Για να προσδιορίσουμε πως επηρεάζει ο διαλύτης το ρυθμό μιας αντίδρασης, πρέπει να προσδιορίσουμε **τη μεταβολή της ενέργειας στην αρχική και τη μεταβατική κατάσταση**. Αν ο διαλύτης ελαττώνει το ΔG^\ddagger ο ρυθμός αυξάνει.

Αλλαγή από λιγότερο πολικό σε περισσότερο πολικό διαλύτη

- Όταν έχουμε μεταβολή από έναν λιγότερο πολικό σε ένα περισσότερο πολικό διαλύτη ο ρυθμός της αντίδρασης SN1 αυξάνει γιατί η ενέργεια της περισσότερο πολικής μεταβατικής κατάστασης ελαττώνεται περισσότερο από την ενέργεια της λιγότερο πολικής αρχικής κατάστασης.



Διάγραμμα Ελεύθερης Ενέργειας για S_N1 σε πολικό και μη πολικό δ/τη



Μέτρο πολικότητας διαλύτη: Διηλεκτρική σταθερά

- Ένα μέτρο της πολικότητας του δ/τη είναι η **διηλεκτρική σταθερά ϵ** , οποία μετρά την ικανότητα ενός διαλύτη να παρεμποδίσει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αντίθετων φορτίων.
- Καθώς ο δ/της αλληλεπιδρά με τα φορτία οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ τους ελαττώνονται.
- Η **υψηλότερη τιμή του ϵ** , σημαίνει και **μεγαλύτερη ελάττωση** των ελκτικών δυνάμεων και **ευκολότερος διαχωρισμός φορτίου** που απαιτείται στο μηχανισμό S_N1

Επίδραση δ/τη στο μηχανισμό S_N1 : Δεσμοί H

- Πολικοί πρωτικοί διαλύτες ενισχύουν σημαντικά το ρυθμό S_N1 αντιδράσεων λόγω των αλληλεπιδράσεων της αποχωρούσας ομάδας **με δεσμούς H**.
- Αυτή η αλληλεπίδραση οδηγεί σε **διασπορά φορτίου και σταθεροποίηση της μεταβατικής κατάστασης**

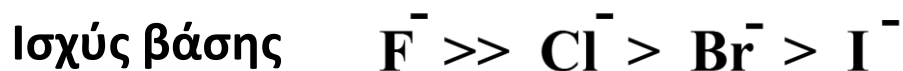
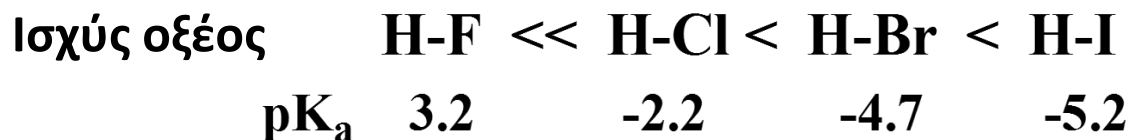
Αποχωρούσα ομάδα

Φύση και ικανότητα αποχωρούσας ομάδας

- **Καλές αποχωρούσες ομάδες** τόσο στο μηχανισμό SN1 όσο και στο μηχανισμό SN2 **παράγουν σταθερά ανιόντα**. Σταθερά ανιόντα είναι ασθενείς βάσεις, τα ανιόντα ισχυρών οξέων
- Η ικανότητα της αποχωρούσας ομάδας επηρεάζει τις ταχύτητες των μηχανισμών S_N1 και S_N2 **μέσω της ανάπτυξης ανιονικού χαρακτήρα της αποχωρούσας ομάδας στη μεταβατική κατάσταση**.

Τα αλογόνα ως αποχωρούσες ομάδας

- Ικανότητα αποχωρούσας ομάδας $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$
- Η κατάταξη της ικανότητας της αποχωρούσας ομάδας των αλογόνων σχετίζεται με την κατάταξη οξύτητας των υδραλογόνων και κατάταξη βασικότητας των ανιόντων τους



Επίδραση αποχωρούσας ομάδας στη χημική δραστηριότητα

- Οι τυπικές χημικές δραστηριότητες των RX στο μηχανισμό S_N2 διαφέρουν λόγω της διαφορετικής ικανότητας της αποχωρούσας ομάδας

R-I	R-Br	R-Cl	R-F
30,000	10,000	200	1

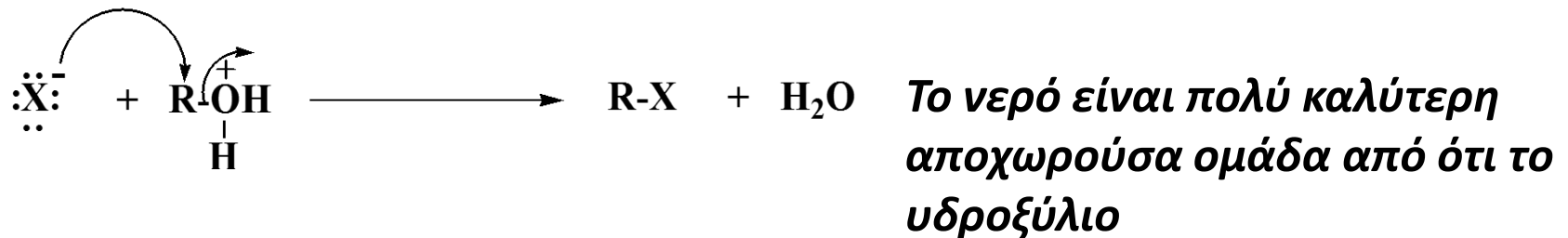
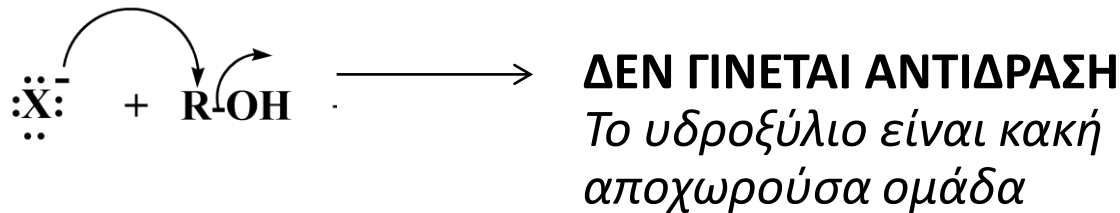


Καλή επιλογή για
οργανική σύνθεση

Ενίσχυση ικανότητας αποχωρούσας ομάδας

- Κακές αποχωρούσες ομάδες μπορούν να τροποποιηθούν χημικά ώστε να μετατραπούν σε καλές αποχωρούσες ομάδες.

Παράδειγμα: η πρωτονίωση υδροξυλομάδας αλκοόλης



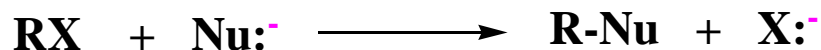
- Ισχυρές βάσεις όπως καρβοανιόντα και υδρίδια **δεν είναι ποτέ καλές αποχωρούσες ομάδες** λόγω της μικρής σταθερότητας του

Παράμετροι .vs. Μηχανισμοί

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	Είδος	Ευνοεί	Γιατί
Δομή	Πρωτοταγές	SN2	Μικρές Στερικές Παρεμποδίσεις
	Τριτοταγές	SN1	Σταθεροποίηση Καρβοκατιόντος
Πυρηνόφιλο	Συγκέντρωση	SN2	2 ^{ης} τάξης αντίδραση
	Ισχύς Πυρηνόφιλου	SN2	Ελάττωση Ενέργειας Ενεργοποίησης Μεταβατικού Σταδίου
Διαλύτης	Πολικός Απρωτικός Διαλύτης	SN2	«Γυμνά Πυρηνόφιλα» - Αύξηση ισχύος πυρηνόφιλου
	Πολικός Πρωτικός Διαλύτης	SN1	Διαχωρισμός φορτίων – Σταθεροποίηση ενδιάμεσου καρβοκατιόντος
	Αύξηση Πολικότητας - Διηλεκτρική Σταθερά δ/τη	SN1	Διαχωρισμός φορτίων – Σταθεροποίηση ενδιάμεσου καρβοκατιόντος
Αποχωρούσα Ομάδα	Ικανότητα Αποχωρούσας ομάδας – Αθενής Βάση	Και τους δυο μηχανισμούς	Σταθεροποίηση Μεταβατικής Κατάστασης – Σταθεροποίηση Προϊόντων

Κουίζ

Η αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης



μπορεί να προχωρήσει είτε μέσω του μηχανισμού S_N1 είτε του μηχανισμού S_N2 . Με ποιο μηχανισμό σχετίζονται οι παρακάτω παρατηρήσεις?

A. Ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνει κατά πολλές δυνάμεις του 10 με αλλαγή από πολικό πρωτικό σε πολικό απρωτικό δ/τη

S_N1

B. Ο ρυθμός αντίδρασης σε πρωτικό μέσο αυξάνει με την αύξηση του πολικού του χαρακτήρα

S_N1

Γ. Η δραστηριότητα του RX εξαρτάται από την αποχωρούσα ομάδα σύμφωνα με τη σειρά $I > Br > Cl > F$

S_N1 και S_N2

Δ. Ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνει με την ισχύ του πυρηνόφιλου που συμμετέχει στην αντίδραση.

S_N2

Τέλος ενότητας

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών, . Επίκουρος καθηγητής Ελευθέριος Αμανατίδης, «Οργανική Χημεία». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2116/>



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την 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.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.