



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών  
Περιβάλλοντος,  
Πολυτεχνική Σχολή

# Οργανική Χημεία

## 7<sup>η</sup> Ενότητα

Γαλάνη Απ. Αγγελική, Χημικός PhD  
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό, (Ε.ΔΙ.Π.)



## ΟΡΓΑΝΟΑΛΛΟΓΟΝΙΔΙΑ

### ➤ Αλκυλαλογονίδια

- Ονοματολογία αλκυλαλογονιδίων
- Πολυαλογονομένοι υδρογονάνθρακες και περιβάλλον
- Δομή αλκυλαλογονιδίων
- Παρασκευή αλκυλαλογονιδίων από αλκάνια-Αλογόνωση μέσω ελευθέρων ριζών
- Αντιδράσεις αλκυλαλογονιδίων - Αντιδραστήρια Grignard
- Αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής στην Οργανική Χημεία
- Οξειδωτικές βαθμίδες – Υπολογισμός οξειδωτικής βαθμίδας.
- Αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης αλκυλαλογονιδίων
  - Μηχανισμός  $S_N1$
  - Μηχανισμός  $S_N2$
- Αντιδράσεις απόσπασης αλκυλαλογονιδίων
  - Μηχανισμός E1
  - Μηχανισμός E2
  - Μηχανισμός E1cB

# Οργανοαλογονίδια: Ενώσεις που περιέχουν ένα ή περισσότερα άτομα αλογόνου

- Ενώσεις ευρέως διαδεδομένες στη φύση: περισσότερα από 5000 οργανοαλογονίδια σε φύκη και άλλους θαλάσσιους οργανισμούς. Οι θαλάσσιοι οργανισμοί τα παράγουν ως αυτοάμυνα έναντι αρπακτικών ή ως φυσικά παρασιτοκτόνα. Και το ανθρώπινο ανοσοποιητικό σύστημα παράγει αλογονωμένες ενώσεις για άμυνα έναντι μολύνσεων.
- $\text{CH}_3\text{Cl}$ : Απελευθερώνεται από θαλάσσια φαιοφύκη, δασικές πυρκαγιές και ηφαίστεια.



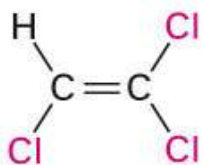
John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.





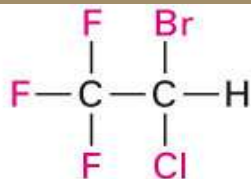
# Οργανοαλογονίδια

- Ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως ως **βιομηχανικοί διαλύτες, ιατρικά αναισθητικά, (εισπνεόμενα) και εντομοκτόνα.**



**Trichloroethylene**  
(a solvent)

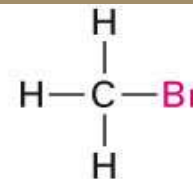
© 2007 Thomson Higher Education



**Halothane**  
(an inhaled anesthetic)

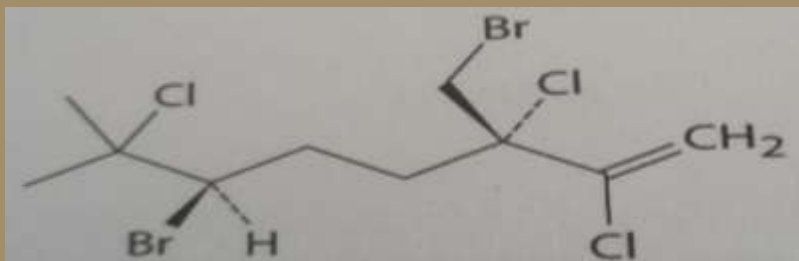


**Dichlorodifluoromethane**  
(a refrigerant)



**Bromomethane**  
(a fumigant)

- Ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως **φάρμακα**. Παράδειγμα το **halothan** που απομονώθηκε από φύκη και εμφανίζει **αντικαρκινική δράση**.



- Ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα τροφίμων όπως το **γλυκαντικό σουκραλόζη** που περιέχει τρία άτομα χλωρίου.



Στα οργανοαλογονίδια, το αλογόνο,  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , μπορεί να συνδέεται με:

Αλκυνυλο ομάδα:  $\text{C} \equiv \text{C}-\text{X}$

Βινυλομάδα:  $\text{C} = \text{C}-\text{X}$

Αρωματικό δακτύλιο:  $\text{Ar}-\text{X}$

Αλκυλομάδα: Αλκυλαλογονίδια, ενώσεις όπου το αλογόνο συνδέεται με  $\text{sp}^3$  υβριδισμένο C



- Τα αλκυλαλογονίδια τα οποία περιέχουν πολλά άτομα αλογόνου, ονομάζονται πολυαλογονομένοι υδρογονάνθρακες.
- Τέτοιοι χλωροφθοροϊωμένοι υδρογονάνθρακες όπως τα  $\text{CHCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CClF}_3$  είναι γνωστοί με το όνομα Freon. Χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά υγρά και ως προωθητικά αέρια σε spray. Η χρήση τους έχει απαγορευθεί, διότι συμβάλλουν στην καταστροφή του όζοντος της ατμόσφαιρας.

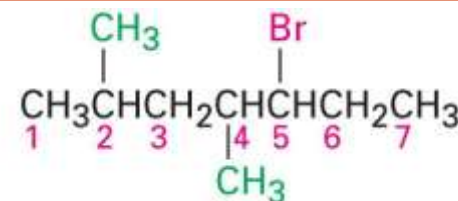


# Ονοματολογία αλκυλαλογονιδίων: Ως υποκατεστημένα αλκάνια

1. Βρίσκεται η μακρύτερη αλυσίδα και ονοματίζεται ως κύρια.

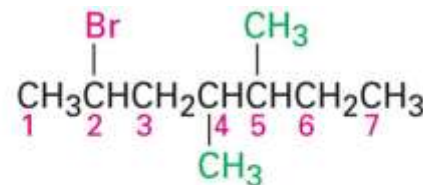
2. Αριθμούνται τα άτομα C της κύριας αλυσίδας, αρχίζοντας από εκείνο το άκρο που βρίσκεται πιο κοντά στον 1<sup>ο</sup> υποκαταστάτη, είτε αυτός είναι αλκυλομάδα, είτε αλογόνο. Εάν υπάρχουν διαφορετικά αλογόνα, αριθμούνται ανάλογα με τη θέση τους στην ανθρακική αλυσίδα και παραθέτονται με λατινική αλφαβητική σειρά.

3. Σε περίπτωση που οι υποκαταστάτες ισαπέχουν από τα άκρα της κύριας ανθρακικής αλυσίδας, η αρίθμηση αρχίζει από το άκρο που είναι πιο κοντά στον υποκαταστάτη που αλφαβητικά προηγείται.

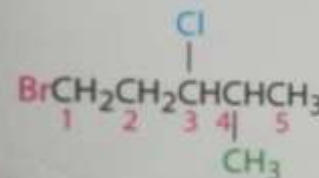


5-Bromo-2,4-dimethylheptane

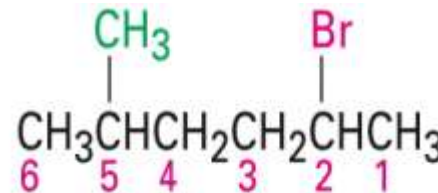
© 2007 Thomson Higher Education



2-Bromo-4,5-dimethylheptane



1-Βρωμο-3-χλωρο-4-μεθυλοπεντάνιο



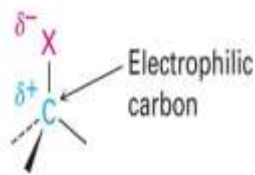
2-Bromo-5-methylhexane  
(NOT 5-bromo-2-methylhexane)



# Δομή των αλκυλαλογονιδίων

Εφόσον το μέγεθος των αλογόνων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω στον Π.Π. ισχύει ότι:

- Το μήκος των δεσμών C-X αυξάνεται επίσης από πάνω προς τα κάτω στον Π.Π.
- Η ισχύς των δεσμών C-X μειώνεται από πάνω προς τα κάτω.
- Ο δεσμός C-X πολώνεται με μερικά θετικό φορτίο στον C και μερικά αρνητικό στο αλογόνο.



John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.

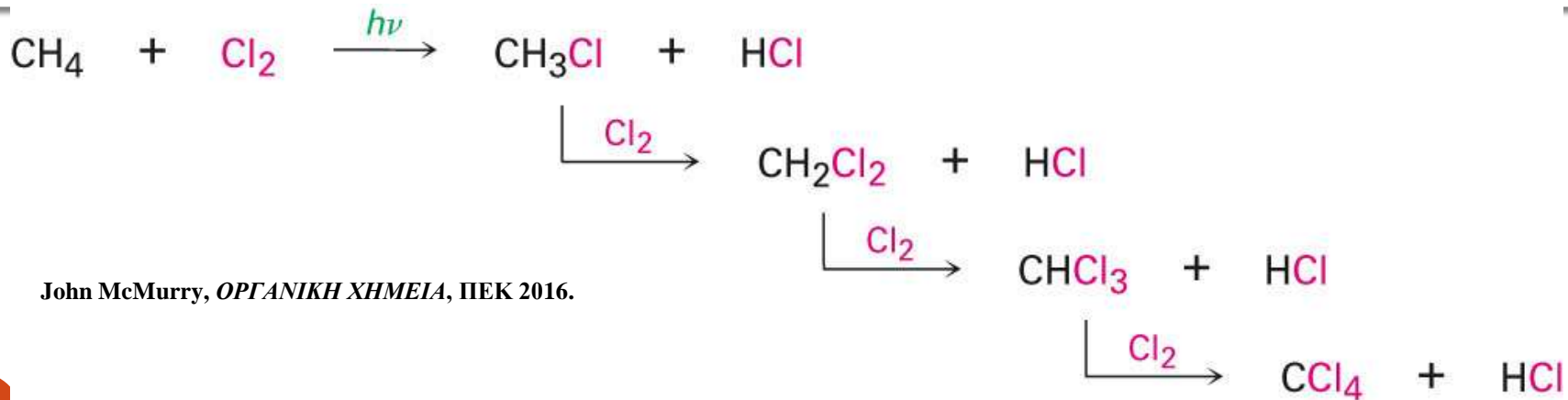
Αλογονομεθάνιο	Μήκος δεσμού (pm)	Ισχύς δεσμού		Διπολική ροπή (D)
		(kJ/mol)	(kcal/mol)	
CH <sub>3</sub> F	139	460	110	1,85
CH <sub>3</sub> Cl	178	350	84	1,87
CH <sub>3</sub> Br	193	294	70	1,81
CH <sub>3</sub> I	214	239	57	1,62





# Παρασκευή αλκυλαλογονιδίων από αλκάνια: αλογόνωση μέσω ριζών

- Προσθήκη Cl<sub>2</sub> ή Br<sub>2</sub> σε αλκάνια παρουσία φωτός, οδηγεί σε σύνθεση απλών αλκυλαλογονιδίων, όμως έτσι παράγεται μίγμα προϊόντων.
  - Υπάρχει δυσκολία στον έλεγχο της αντίδρασης.
  - Η αντίδραση πραγματοποιείται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών.
- Συνήθως δεν είναι καλή ιδέα να σχεδιάσει κάποιος μια σύνθεση χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο, ακριβώς λόγω των πολλών προϊόντων τα οποία λαμβάνονται.



John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.

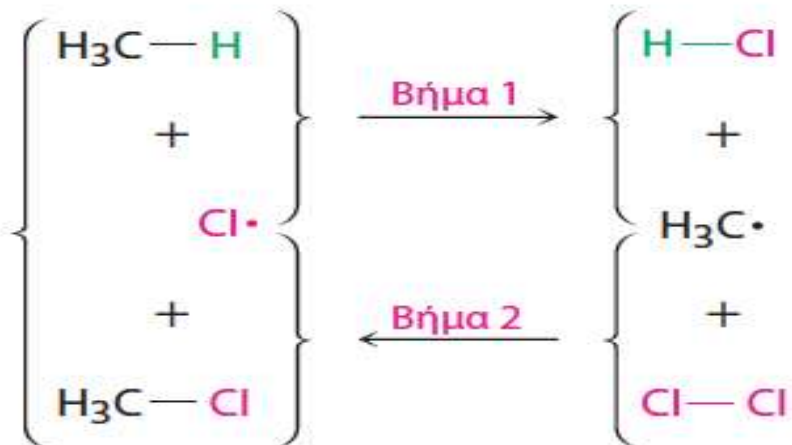


# Μηχανισμός ελευθέρων ριζών

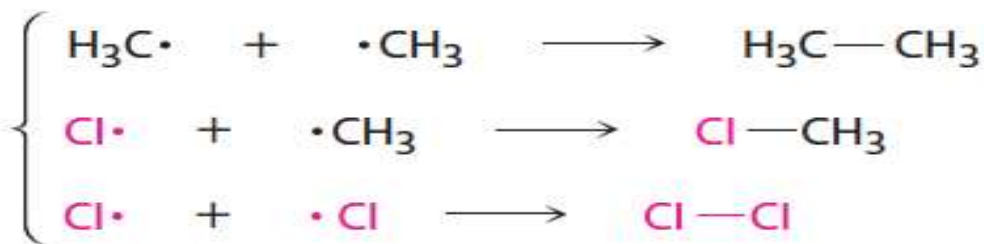
Στάδιο έναρξης



Στάδια διάδοσης  
(επαναλαμβανόμενος  
κύκλος)



Στάδια τερματισμού



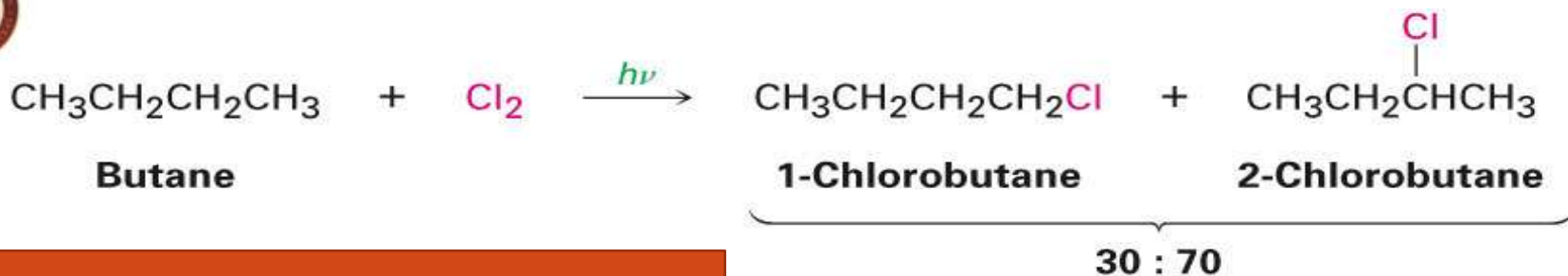
Συνολική αντίδραση



John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.



# Εκλεκτικότητα αλογόνωσης μέσω ελευθέρων ριζών



30 % = 5 % του προϊόντος  
6(1° H)  
Κάθε ένα από τα έξι 1° ταγή H  
υπεύθυνο για το 5% του προϊόντος

70 % = 17,5 % του προϊόντος  
4(2° H)  
Κάθε ένα από τα τέσσερα 2° ταγή H  
υπεύθυνο για το 17,5% του προϊόντος

Το 2° H είναι 17,5% : 5 = 3,5 φορές δραστικότερο  
από το 1° H



65 % = 7,2 % του προϊόντος  
9(1° H)

35 % = 35 % του προϊόντος  
1(3° H)

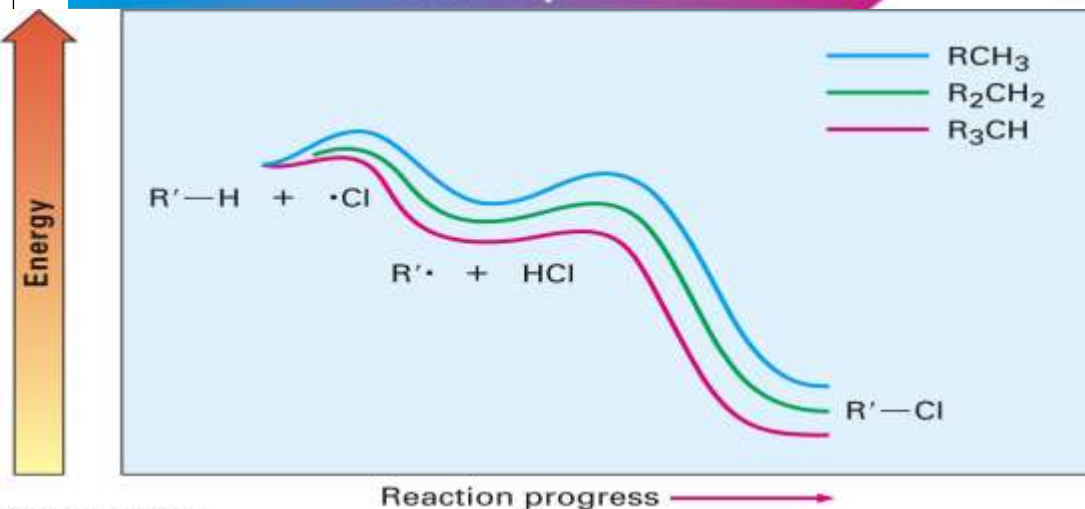
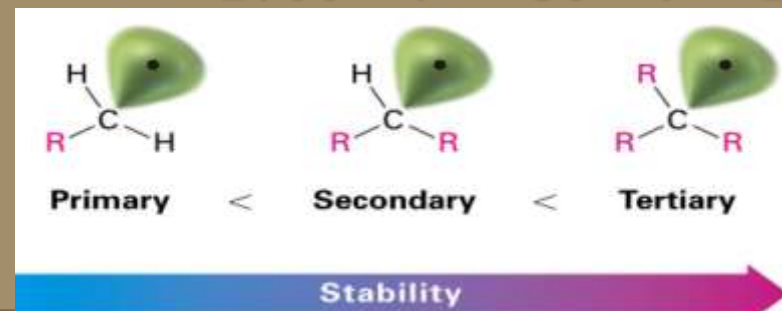
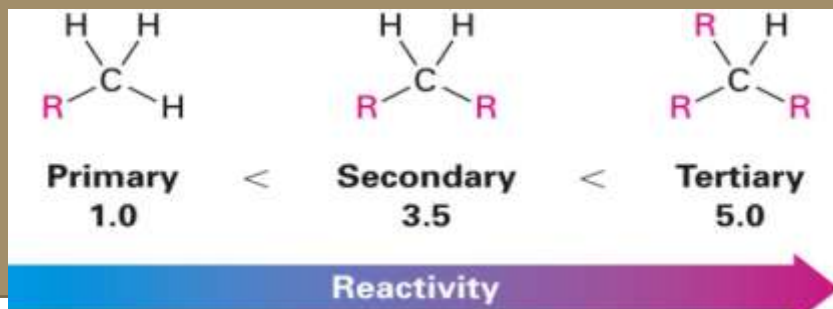
Το 3° H είναι 35% : 7,2 = 5 φορές δραστικότερο από το 1° H στη χλωρίωση



# Οι 3<sup>ο</sup> ταγείς δεσμοί C-H ασταθέστεροι των 2<sup>ο</sup> ταγών και οι 2<sup>ο</sup> ταγείς ασταθέστεροι των 1<sup>ο</sup> ταγών δεσμών C-H

- Σχετική δραστηριότητα ως προς τη χλωρίωση:  $R_3CH > R_2CH_2 > RCH_3$   
5 : 3,5 : 1,0

- Σχετική δραστηριότητα ως προς τη βρωμίωση:  $R_3CH > R_2CH_2 > RCH_3$   
1700 : 80 : 1,0

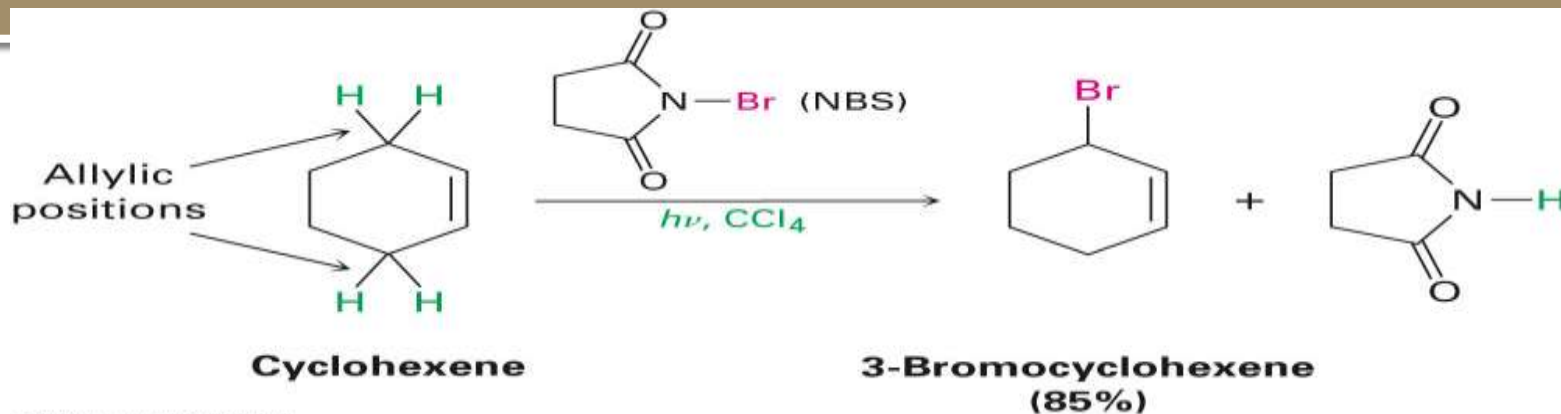


Οι 3<sup>ο</sup> ταγείς ρίζες είναι σταθερότερες και σχηματίζονται ταχύτερα από τις ασταθέστερες. Άρα τα 3<sup>ο</sup> ταγή H, απομακρύνονται ευκολότερα.

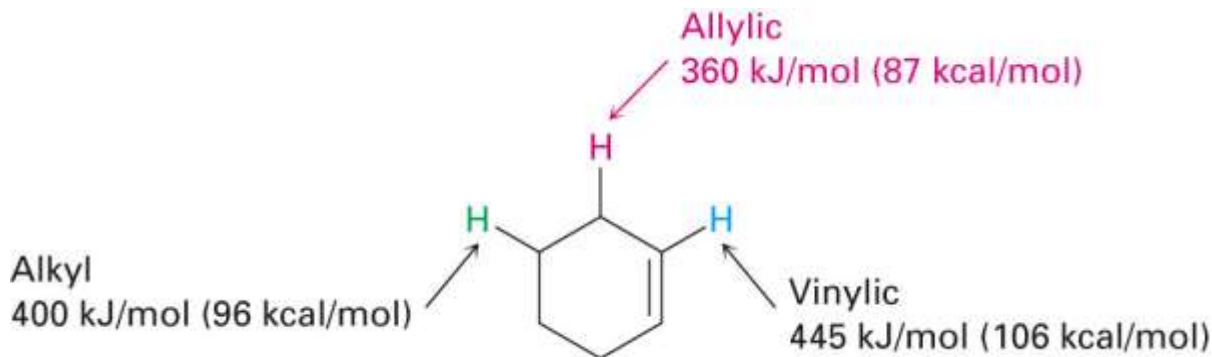


# Αλλυλική βρωμίωση αλκενίων

- Το **N-βρωμοσουλφιμόλιο (NBS)** αντιδρά παρουσία φωτός με αλκένια και υποκαθιστά το H με Br, επιλεκτικά στην αλλυλική θέση, (δίπλα στο διπλό δεσμό).
- Το **NBS είναι μια πηγή ριζών βρωμίου Br•**



© 2007 Thomson Higher Education

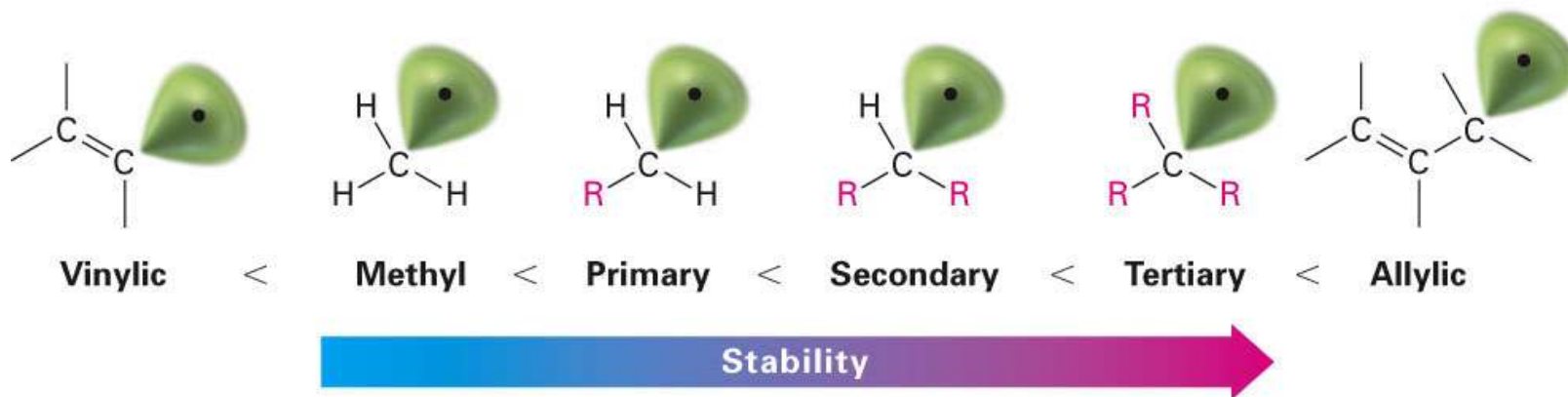
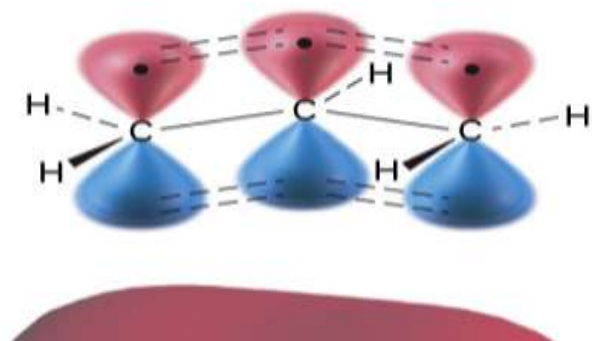


© 2007 Thomson Higher Education



# Σταθερότητα αλλυλικής ρίζας

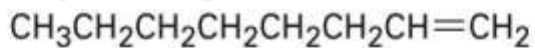
Η βρωμίωση μέσω NBS, πραγματοποιείται μέσω μιας ενδιάμεσης αλλυλικής ρίζας, η οποία σταθεροποιείται λόγω συντονισμού.



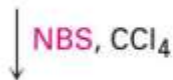
© 2007 Thomson Higher Education



# Χρησιμότητα αλλυλικής βρωμίωσης



1-Octene



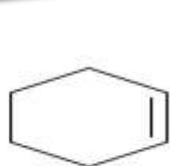
3-Bromo-1-octene (17%)

1-Bromo-2-octene (83%)  
(53 : 47 trans : cis)

© 2007 Thomson Higher Education

Η αντίδραση ευνοείται στο λιγότερο παρεμποδισμένο πρωτοταγές άκρο.

Τα προϊόντα της αλλυλικής βρωμίωσης, είναι χρήσιμα για τη μετατροπή των αλκενίων σε διένια, μέσω αντίδρασης αφυδραλογόνωσης υπό την επίδραση βάσεως.



Cyclohexene  
© 2007 Thomson Higher Education



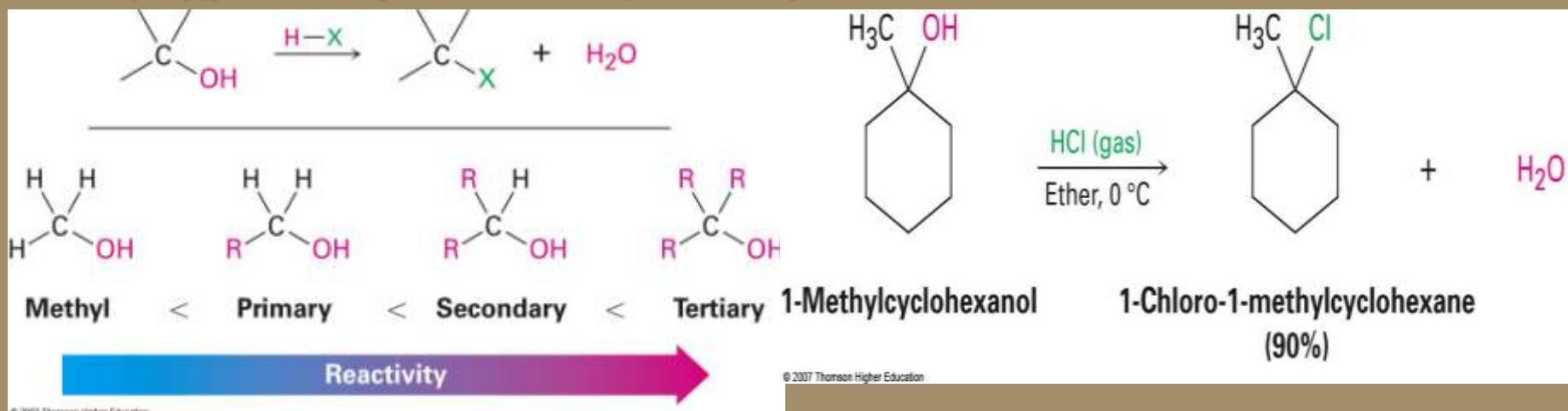
3-Bromocyclohexene



1,3-Cyclohexadiene

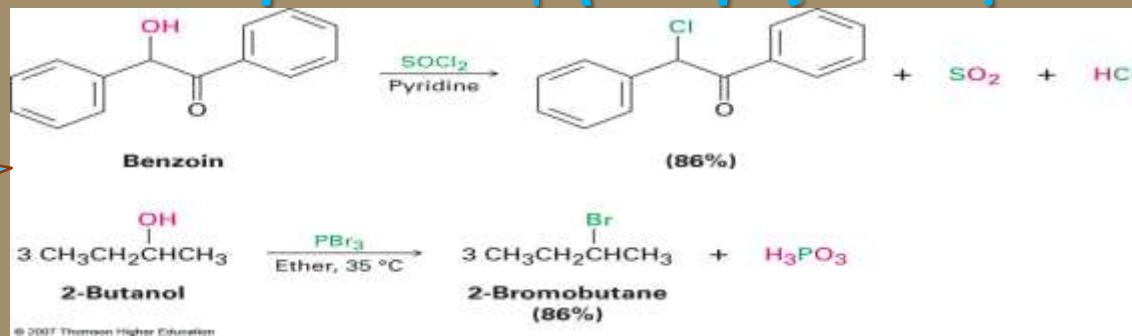
# Παρασκευή αλκυλαλογονιδίων από αλκοόλες

- Είναι η πιο γενική μέθοδος παρασκευής αλκυλαλογονιδίων.
- Κατεργασία αλκοόλης με HCl, HBr ή HI, η πιο απλή μέθοδος.
- Για τις R<sub>3</sub>COH απαιτείται απλά διοχέτευση αέριου HCl ή HBr σε ψυχρό αιθερικό διάλυμά τους.



- Οι R<sub>2</sub>CHOH και RCH<sub>2</sub>OH αντιδρούν σε υψηλότερες T και με πιο μικρή ταχύτητα.

Κατεργασία με  
θειονυλοχλωρίδιο  
ή PBr<sub>3</sub>



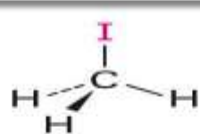


# Αντιδράσεις αλκυλαλογονιδίων

## Αντιδραστήρια Grignard

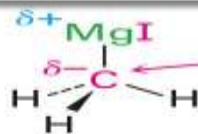
- Αντίδραση  $RX$  με μεταλλικό  $Mg$  σε αιθερικό διάλυμα THF.
- Προϊόν: Οργανομαγνησιακή ένωση,  $RMgX$ .
- Οι οργανομεταλλικές ενώσεις, περιέχουν δεσμό C-μετάλλου.

1° alkyl  
2° alkyl  
3° alkyl  
alkenyl  
aryl



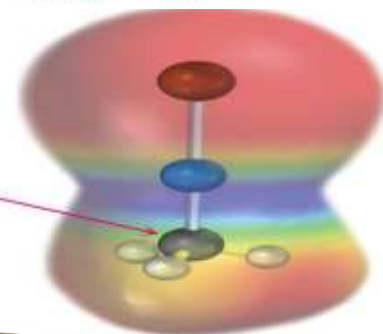
Iodomethane

© 2007 Thomson Higher Education



Methylmagnesium iodide

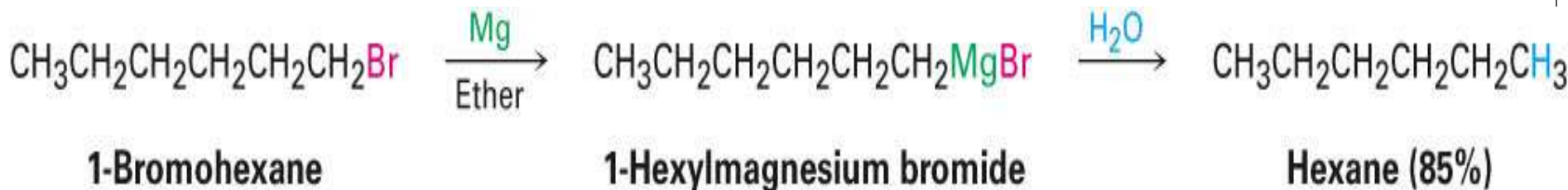
Basic and nucleophilic



Ο δεσμός C-Mg, είναι πολωμένος, άρα το άτομο C στα αντιδραστήρια Grignard είναι πυρηνόφιλο και βασικό.

# Αντιδραστήρια Grignard

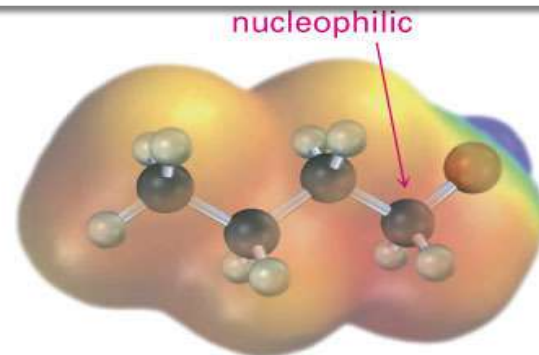
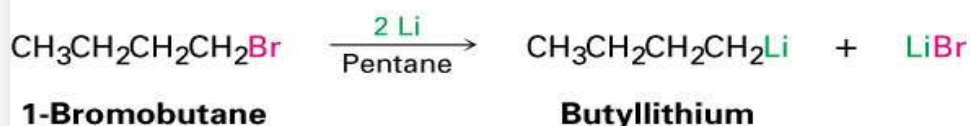
- Ένα **αντιδραστήριο Grignard** τυπικά μπορεί να θεωρηθεί **άλας με Mg,  $R_3C^- + MgX$** , το οποίο προέρχεται από το οξύ  $R_3C-H$ .
- Άρα είναι ανιόν του άνθρακα, δηλαδή καρβανιόν.
- Οι υδρογονάνθρακες είναι ασθενή οξέα, άρα τα καρβανιόντα ισχυρές βάσεις και συνεπώς τα αντιδραστήρια Grignard πρέπει να προστατεύονται από την υγρασία της ατμόσφαιρας ώστε να αποτρέπεται η καταστροφή τους.



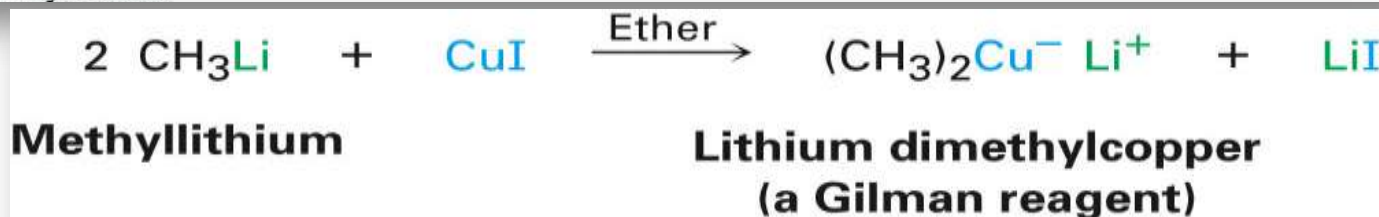
© 2007 Thomson Higher Education

# Αντιδράσεις σύζευξης οργανομεταλλικών ενώσεων

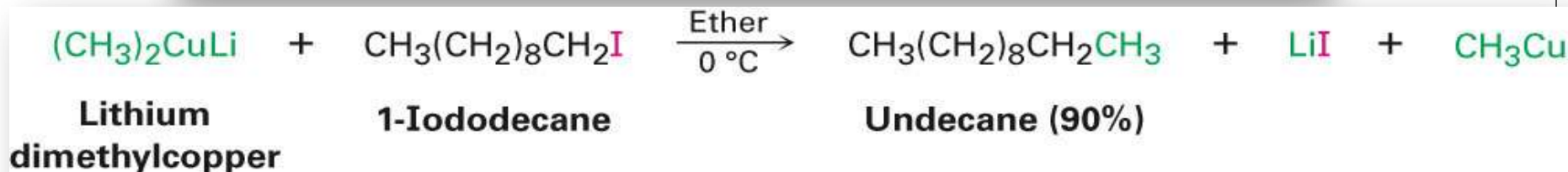
- $RX$  με μεταλλικό  $Li \rightarrow$  αλκυλολιθικά αντιδραστήρια,  $RLi$ .
- $RLi$  με  $CuI \rightarrow$  ενώσεις τύπου  $R_2CuLi$  (αντιδραστήρια Gilman).
- Τα  $R_2CuLi$  αντιδρούν με οργανοχλωρίδια, βρωμίδια, ιωδίδια, αλλά όχι φθορίδια και παράγουν αλκάνια.



© 2007 Thomson Higher Education



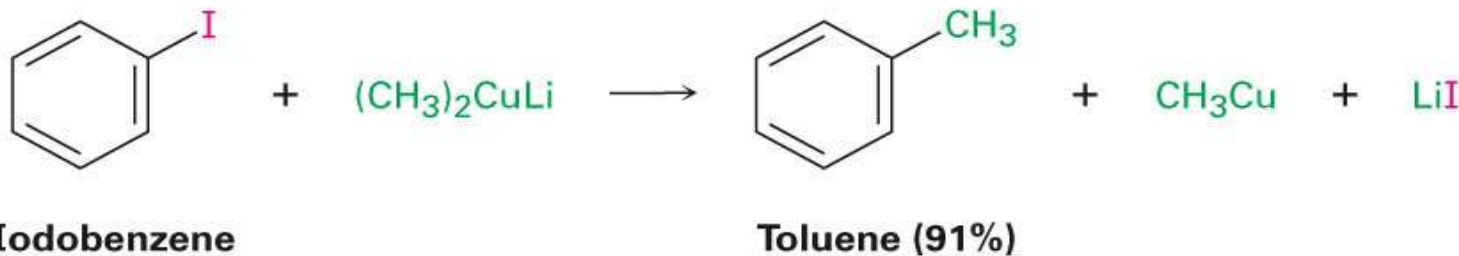
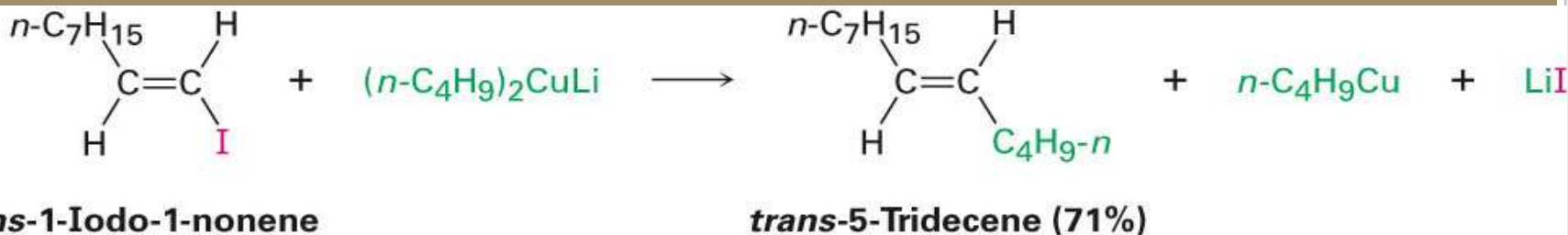
© 2007 Thomson Higher Education



© 2007 Thomson Higher Education

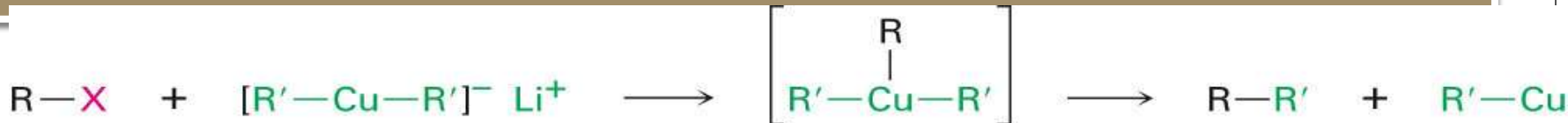
# Χρησιμότητα αντιδράσεων σύζευξης οργανομεταλλικών ενώσεων στην οργανική σύνθεση

- Από τη σύζευξη δύο οργανομεταλλικών μορίων προκύπτουν μεγαλύτερα μόρια καθορισμένης δομής.



© 2007 Thomson Higher Education

- Αρχικά σχηματίζεται τριυποκατεστημένο ενδιάμεσο Cu που ακολουθείται από σύζευξη και απόσπαση RCu.



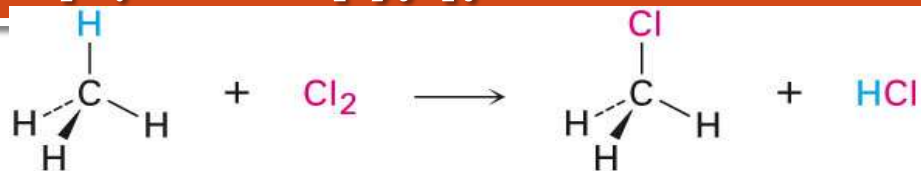
© 2007 Thomson Higher Education



# Οξείδωση και αναγωγή στην οργανική χημεία

- **Οξείδωση** Μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ενός ατόμου C, λόγω:
  - σχηματισμού δεσμών: C-**O**      C-**N**      C-**X**
  - διάσπασης δεσμού: C-**H**
- **Αναγωγή** Αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ενός ατόμου C, λόγω:
  - σχηματισμού δεσμού: C-**H**
  - διάσπασης δεσμών: C-**O**      C-**N**      C-**X**

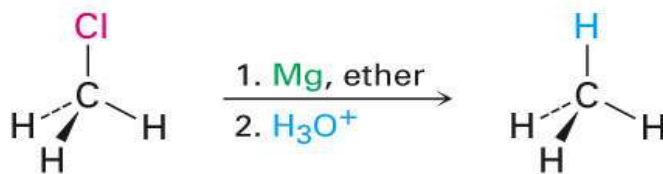
# Αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής στην οργανική χημεία



Methane

Chloromethane

**Oxidation:** C-H bond broken and C-Cl bond formed



Chloromethane

Methane

**Reduction:** C-Cl bond broken and C-H bond formed

© 2007 Thomson Higher Education



Ethylene

1,2-Dibromoethane

**Oxidation:** Two new bonds formed between carbon and a more electronegative element



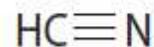
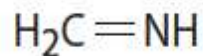
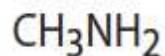
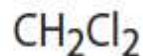
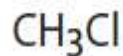
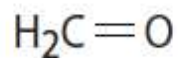
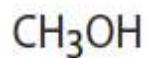
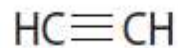
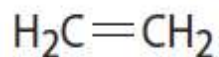
Ethylene

Bromoethane

**Neither oxidation nor reduction:** One new C-H bond and one new C-Br bond formed

© 2007 Thomson Higher Education

# Οξειδωτικές βαθμίδες



Χαμηλή οξειδωτική  
βαθμίδα



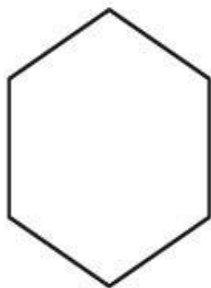
Υψηλή οξειδωτική  
βαθμίδα

- Κάθε αντίδραση που μετατοπίζει μια ένωση από χαμηλότερη σε υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα, θεωρείται οξείδωση.
- Κάθε αντίδραση που μετατοπίζει μια ένωση από υψηλότερη σε χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα, θεωρείται αναγωγή.

# Υπολογισμός οξειδωτικής βαθμίδας

- Ενώσεις οι οποίες έχουν ίδιο αριθμό ατόμων C, μπορούν να συγκριθούν με πρόσθεση του αριθμού των δεσμών C-O, C-N και C-X και αφαίρεση του αριθμού των δεσμών C-H.
- Όσο μεγαλύτερος αριθμός προκύπτει, τόσο υψηλότερη η οξειδωτική βαθμίδα.

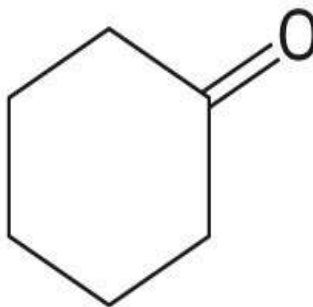
(a)



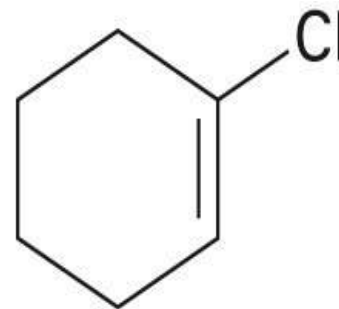
$$0-12 = -12$$



$$0-6 = -6$$



$$2-10 = -8$$



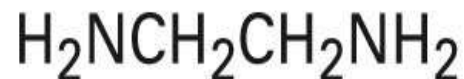
$$1-9 = -8$$



$$3-3 = 0$$



$$1-5 = -4$$

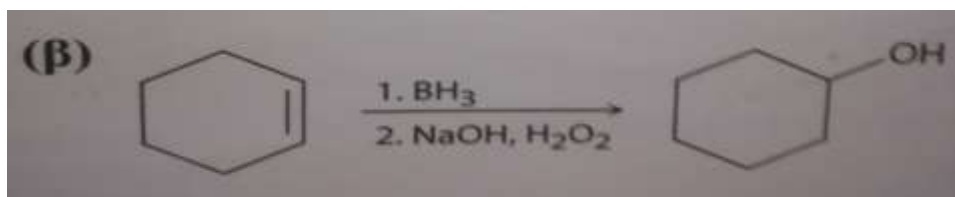
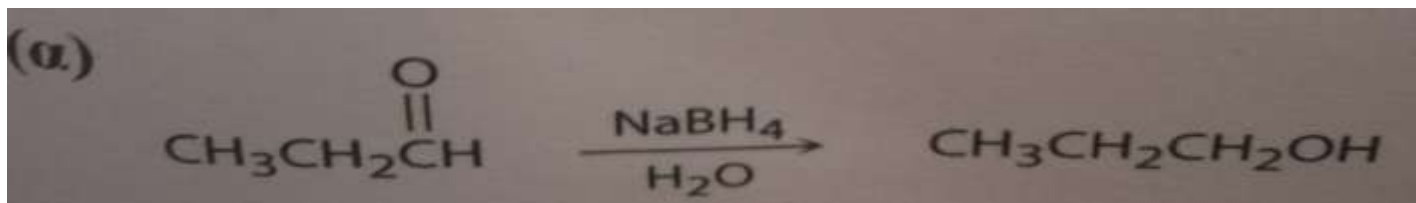


$$2-4 = -2$$



**Άσκηση** Πηγή: Οργανική Χημεία John McMurry, 9<sup>η</sup> Έκδοση, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια, Γ. Βαρβούνης, Α. Βροντέλη, Α. Δέτση, Α. Ζωγράφος, Η. Κακουλίδης, Χ. Κατερινόπουλος, Β. Νικολαΐδου, Θ. Πρεβεδώρας, Β. Σαρλή, Σ. Χαρουτουνιάν, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης

- Ποια από τις παρακάτω αντιδράσεις είναι οξείδωση, αναγωγή ή τίποτε από τα δύο;



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

(α) Αναγωγή (β) Τίποτε από τα δύο



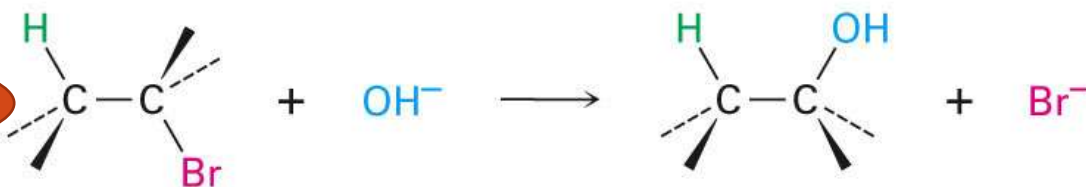
**ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ  
ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ  
ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ ΑΛΚΥΛΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ  
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ**



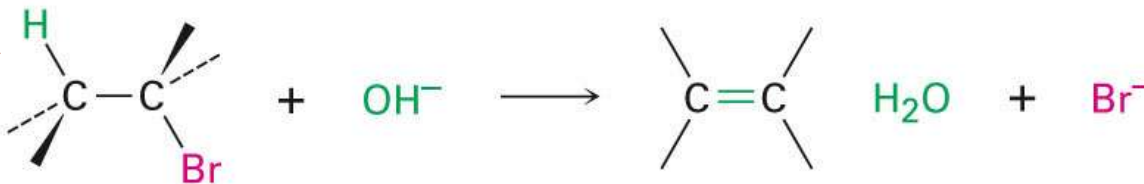
# Ο δεσμός άνθρακα-αλογόνου είναι πολικός και το άτομο C είναι ηλεκτρονιακά φτωχό

- Τα αλκυλαλογονίδια είναι ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια και δίνουν πολικές αντιδράσεις.
- Τα αλκυλαλογονίδια αντιδρούν με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια και με βάσεις.

Υποκατάσταση  
Substitution



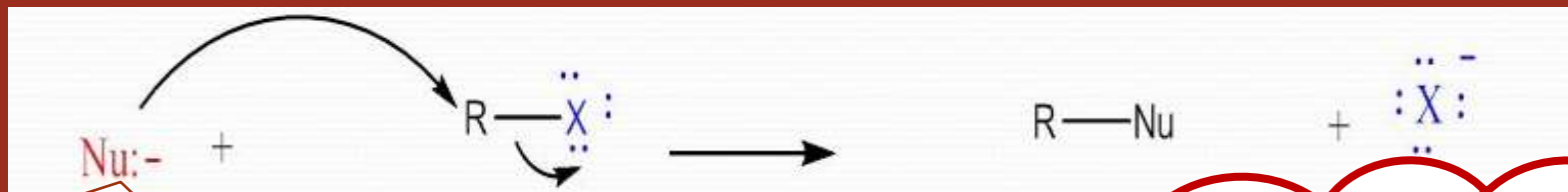
Απόσπαση  
Elimination



John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.

# Πυρηνόφιλη υποκατάσταση

- Η πυρηνόφιλη υποκατάσταση είναι μια γενική κατηγορία αντιδράσεων, χαρακτηριστικών για όσα οργανικά μόρια διαθέτουν μια καλή αποχωρούσα ομάδα, για την οποία υπάρχει η δυνατότητα υποκατάστασής της από άλλη ομάδα.
- Η πιο χαρακτηριστική ομάδα οργανικών μορίων που δίνουν τέτοιες αντιδράσεις είναι τα αλκυλαλογονίδια.



Πυρηνόφιλο

Πυρηνόφιλες ενώσεις: π.χ. ουδέτερων μορίων

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{R}-\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ ,  $:\text{NH}_3$ ,  $:\text{NH}_2\text{R}$ ,  $:\text{NHR}_2$ ,  $:\text{NR}_3$ ,  $\text{R}-\text{S}-\text{H}$

Πυρηνόφιλες ενώσεις: π.χ. ανιόντων

$\text{Cl}^-$  (chloride ion),  $\text{Br}^-$  (bromide ion),  $\text{I}^-$  (iodide ion),  $\text{HO}^-$  (hydroxide ion),  $\text{CN}^-$  (cyanide ion),  $\text{NO}_2^-$  (nitrite ion)

Πυρηνόφιλες ενώσεις είναι δυνατόν να είναι ανιόντα ή ουδέτερα μόρια τα οποία έχουν ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων.

## Παραδείγματα αντιδράσεων πυρηνόφιλης υποκατάστασης αλκυλαλογονιδίων

Πυρηνόφιλο			Προϊόν
$\text{-OH}$	+	$\text{R-X} \rightarrow$	$\text{R-OH} + \text{X}^-$
$\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{R-X} \rightarrow$	$\text{R-OH} + \text{HX}$
$\text{R}'\text{-O}^-$	+	$\text{R-X} \rightarrow$	$\text{R-O-R}' + \text{X}^-$
$\text{R}'\text{-OH}$	+	$\text{R-X} \rightarrow$	$\text{R-O-R}' + \text{HX}$
$\text{NH}_3$	+	$\text{R-X} \rightarrow$	$\text{R-NH}_2 + \text{HX}$
$\text{-SH}$	+	$\text{R-X} \rightarrow$	$\text{R-SH} + \text{X}^-$
$\text{R}'\text{-S}^-$	+	$\text{R-X} \rightarrow$	$\text{R-S-R}' + \text{X}^-$
$\text{-CN}$	+	$\text{R-X} \rightarrow$	$\text{R-CN} + \text{X}^-$
$\text{R}'\text{-C}\equiv\text{C}^-$	+	$\text{R-X} \rightarrow$	$\text{R}'\text{-C}\equiv\text{C-R} + \text{X}^-$



# Μηχανισμός Πυρηνόφιλης Υποκατάστασης

$S_N2$

$S_N1$

S: Υποκατάσταση (Substitution)

N: Πυρηνόφιλος (Nucleophilic)

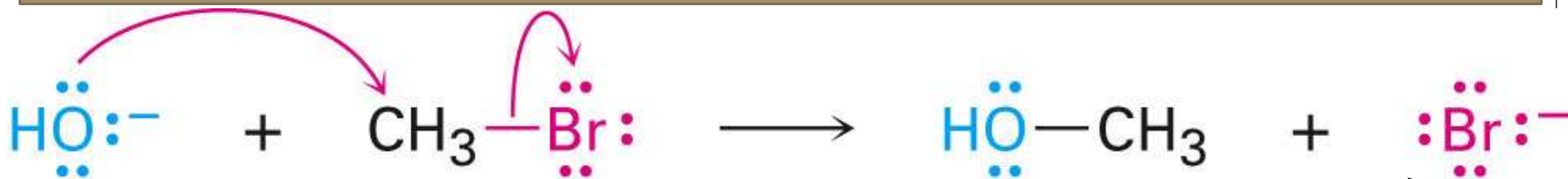
2: η  
ταχύτητα  
της  
αντίδρασης  
εξαρτάται  
από δύο  
μόρια

1: η  
ταχύτητα  
της  
αντίδρασης  
εξαρτάται  
από ένα  
μόριο



# Η αντίδραση $S_N2$

- Η αντίδραση πραγματοποιείται με αναστροφή της στερεοχημικής απεικόνισης του μορίου.
- Ακολουθεί **κινητική 2<sup>ης</sup> τάξεως**:
  - Ταχύτητα αντίδρασης =  $K \times [RX] \times [\text{Πυρηνόφιλο}]$
  - Πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, χωρίς σχηματισμό ενδιάμεσου. Το εισερχόμενο πυρηνόφιλο, προσβάλλει το υπόστρωμα, (αλκυλαλογονίδιο) σε κατεύθυνση **αντίθετη** με εκείνη της **ομάδας που αντικαθιστάται** και η οποία ονομάζεται **αποχωρούσα ομάδα**.



© 2007 Thomson Higher Education

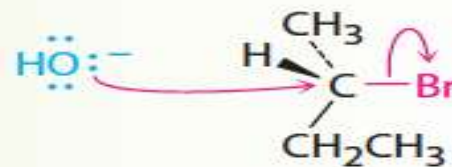
Nucleophile

Electrophile

Leaving Group

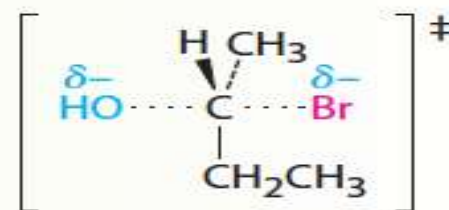
# S<sub>N</sub>2 Μηχανισμός

Η αντίδραση γίνεται σε ένα μόνο στάδιο. Το πυρηνόφιλο προσβάλλει το υπόστρωμα με κατεύθυνση 180° ως προς την ομάδα του αλογόνου η οποία αποχωρεί. Σε αυτό οφείλεται η αναστροφή της στεreoχημείας στο στερεογονικό άτομο C, όταν στο 2<sup>ο</sup> στάδιο σχηματίζεται πλήρως ο δεσμός C-OH και το Br<sup>-</sup> αποχωρεί ως ανιόν με το ζεύγος e<sup>-</sup> του προηγούμενου δεσμού C-Br



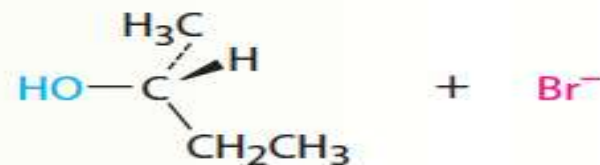
(S)-2-Βρωμοβουτάνιο

1 ↓



Μεταβατική κατάσταση

2 ↓



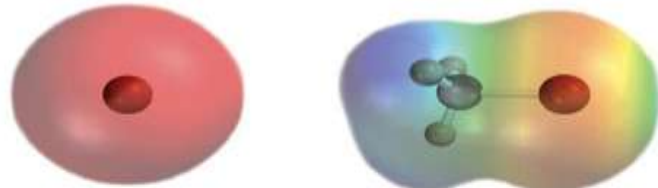
(R)-2-Βουτανόλη

John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.

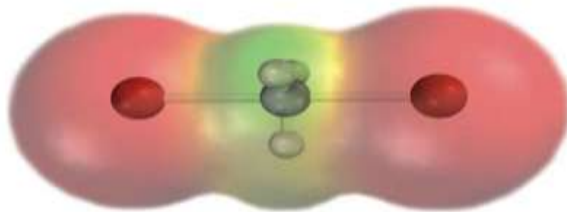


# $S_N2$ Μεταβατική κατάσταση

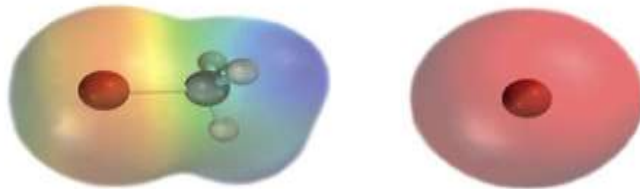
Στη μεταβατική κατάσταση μιας αντίδρασης  $S_N2$  το άτομο C που προσβάλλεται και οι υπόλοιποι 3 υποκαταστάτες έχουν επίπεδη διάταξη. Ο απεντοπισμός του αρνητικού φορτίου στη μεταβατική κατάσταση, φαίνεται στους χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού.



Tetrahedral

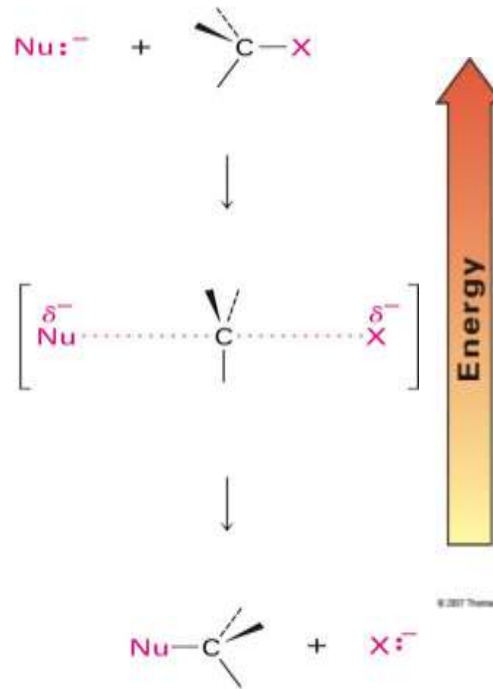


Planar

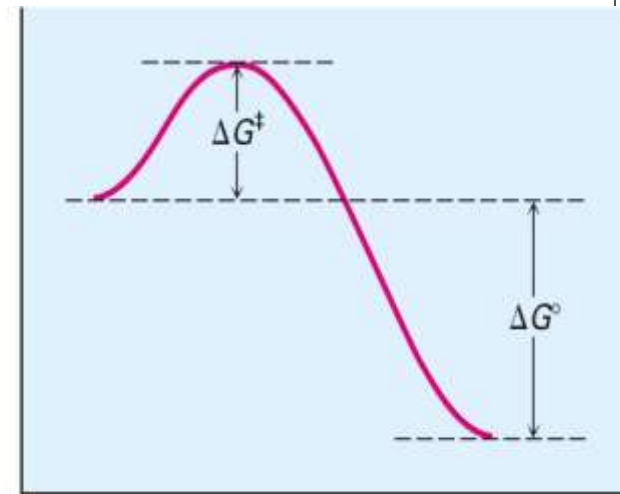


Tetrahedral

© 2007 Thomson Higher Education



© 2007 Thomson Higher Education

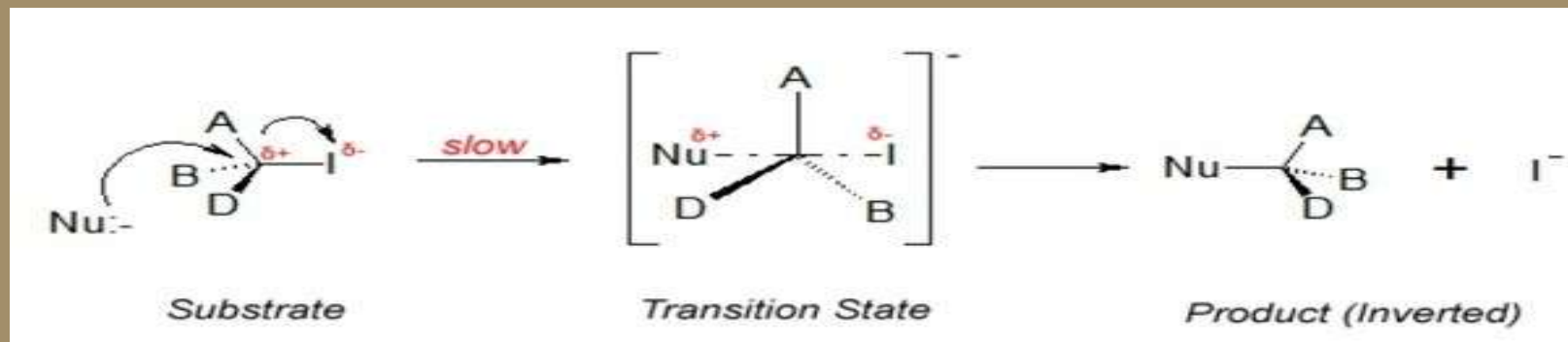


Reaction progress  $\rightarrow$



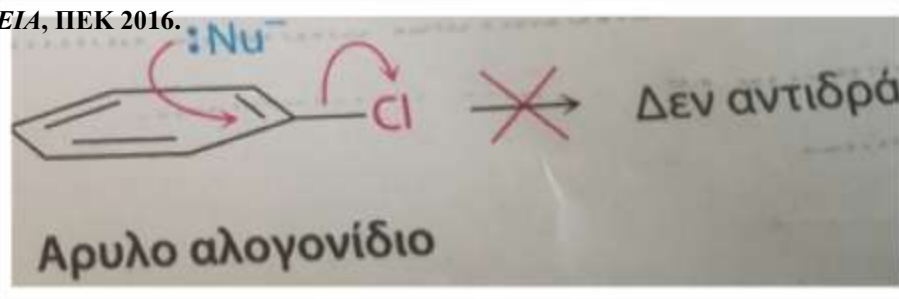
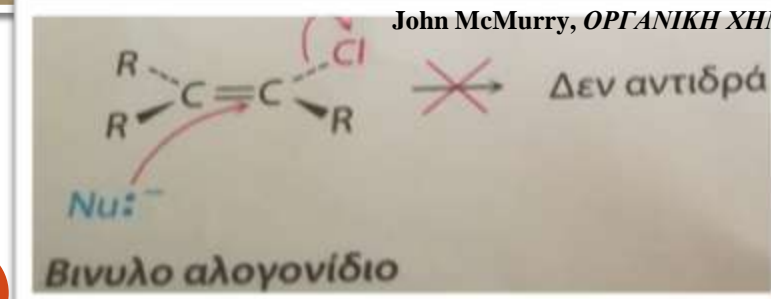
# Χαρακτηριστικά της αντίδρασης S<sub>N</sub>2

- Η αναστροφή της στερεοχημικής διάταξης.



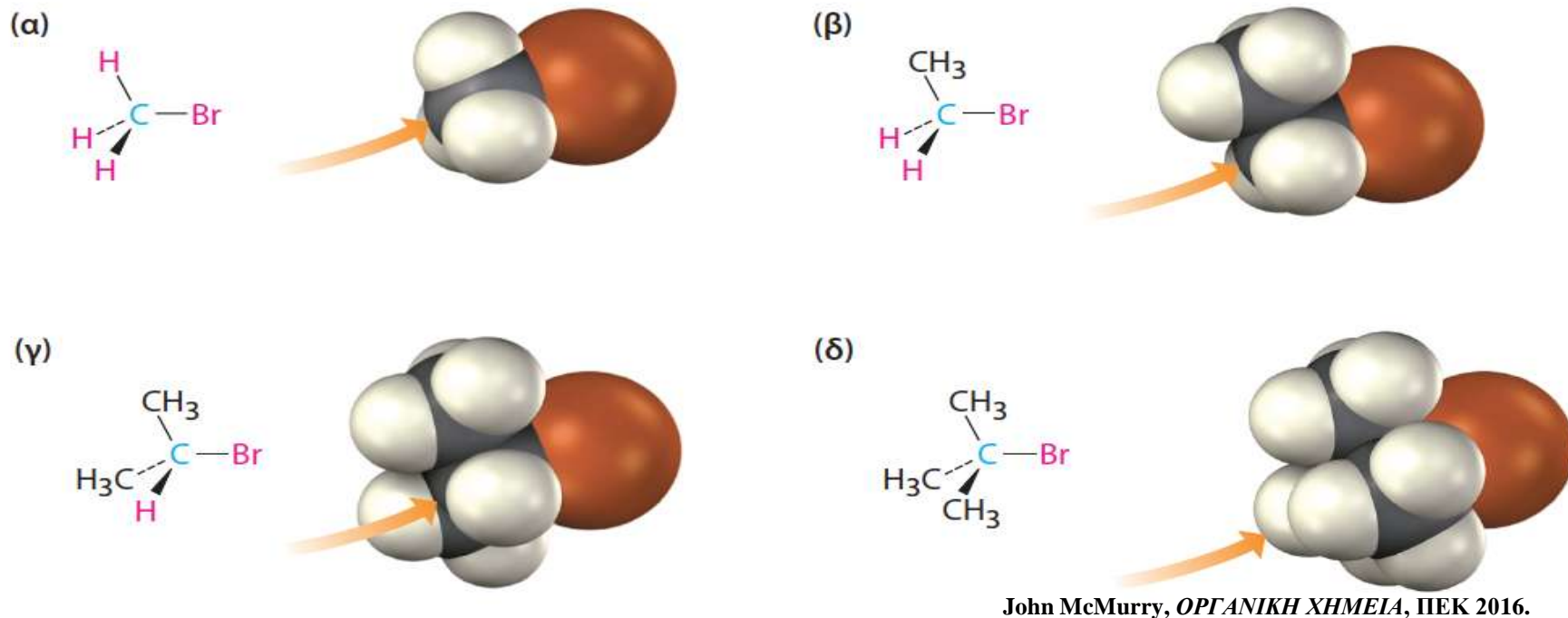
- Ευνοείται σε μεθυλαλογονίδια και πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια και ελάχιστα σε τριτοταγή. Η μεγάλη υποκατάσταση των τριτοταγών εμποδίζει την προσέγγιση του πυρηνόφιλου.
- Τα βινυλο αλογονίδια και τα αρυλοαλογονίδια δεν αντιδρούν.

John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.





# Στεreoχημική παρεμπόδιση στην αντίδραση $S_N2$



John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.

(α): Το άτομο C στο βρωμομεθάνιο προσεγγίζεται εύκολα και η αντίδραση είναι γρήγορη.

(β), (γ), (δ): Η αντίδραση επιβραδύνεται προοδευτικά για το βρωμοαιθάνιο, το 2-βρωμοπροπάνιο και το 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπάνιο αντίστοιχα, διότι τα άτομα C είναι όλο και πιο παρεμποδισμένα.



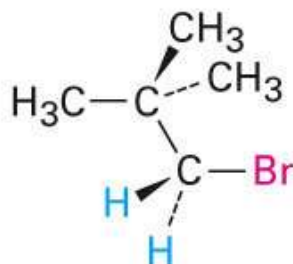
# Σχετικές δραστηκότητες υποστρωμάτων σε αντιδράσεις S<sub>N</sub>2

Όσο πιο διακλαδισμένες αλκυλομάδες υπάρχουν κοντά στο κέντρο της αντίδρασης τόσο πιο αργή είναι η αντίδραση.



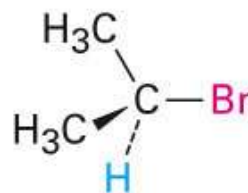
**Tertiary**

< 1



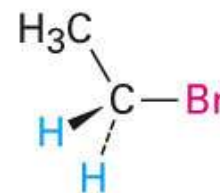
**Neopentyl**

1



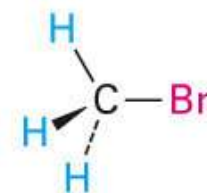
**Secondary**

500



**Primary**

40,000



**Methyl**

2,000,000

Relative reactivity

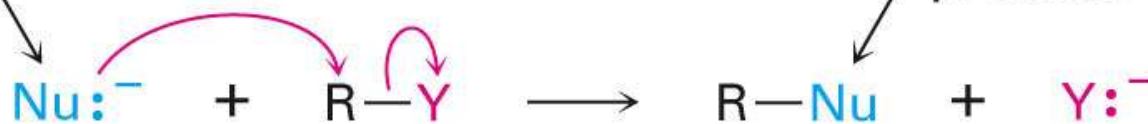




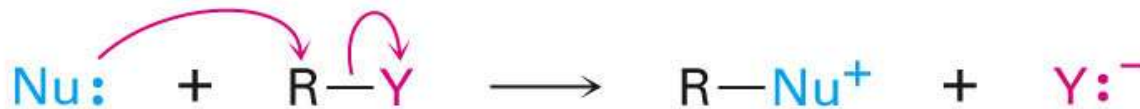
# Το πυρηνόφιλο

- Οποιαδήποτε ένωση ουδέτερη ή αρνητικά φορτισμένη, μπορεί να δράσει ως πυρηνόφιλο, αρκεί να έχει ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων, (βάση κατά Lewis).
  - Αρνητικά φορτισμένο πυρηνόφιλο δίνει ουδέτερο προϊόν.
  - Ουδέτερο πυρηνόφιλο, δίνει θετικά φορτισμένο προϊόν.

Negatively charged nucleophile



Neutral product

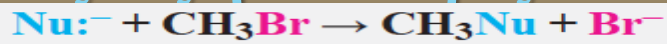


Neutral nucleophile

Positively charged product

# Σχετική δραστηριότητα πυρηνόφιλων

- Η πυρρηνοφιλία, σχετίζεται με τη βασικότητα κατά προσέγγιση, όταν συγκρίνουμε πυρρηνόφιλα που έχουν ίδιο προσβάλλον άτομο. (π.χ.  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  πιο βασικό και πιο πυρρηνόφιλο του  $\text{H}_2\text{O}$ ).
- Η πυρρηνοφιλία, συνήθως αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω στις στήλες του Π.Π.
- Τα ανιόντα είναι πιο δραστικά από τα αντίστοιχα ουδέτερα και για το λόγο αυτό οι  $\text{S}_{\text{N}}2$ , λαμβάνουν χώρα σε βασικές συνθήκες πιο πολύ από ότι σε όξινες ή ουδέτερες.



Πυρρηνόφιλο		Προϊόν		Σχετική ταχύτητα αντίδρασης
Χημικός τύπος	Όνομασία	Χημικός τύπος	Όνομασία	
$\text{H}_2\text{O}$	Νερό	$\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	Ιόν μεθυλυδρωνίου	1
$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	Οξικό ανιόν	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	Οξικός μεθυλεστέρας	500
$\text{NH}_3$	Αμμωνία	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	Ιόν μεθυλαμμωνίου	700
$\text{Cl}^-$	Ιόν χλωρίου	$\text{CH}_3\text{Cl}$	Χλωρομεθάνιο	1.000
$\text{HO}^-$	Ιόν υδροξειδίου	$\text{CH}_3\text{OH}$	Μεθανόλη	10.000
$\text{CH}_3\text{O}^-$	Ιόν μεθοξειδίου	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	Διμεθυλο αιθέρας	25.000
$\text{I}^-$	Ιόν ιωδίου	$\text{CH}_3\text{I}$	Ιωδομεθάνιο	100.000
$^- \text{CN}$	Ιόν κυανίου	$\text{CH}_3\text{CN}$	Ακετονιτρίλιο	125.000
$\text{HS}^-$	Ιόν υδροσουλφιδίου	$\text{CH}_3\text{SH}$	Μεθανοθειόλη	125.000



# Η αποχωρούσα ομάδα

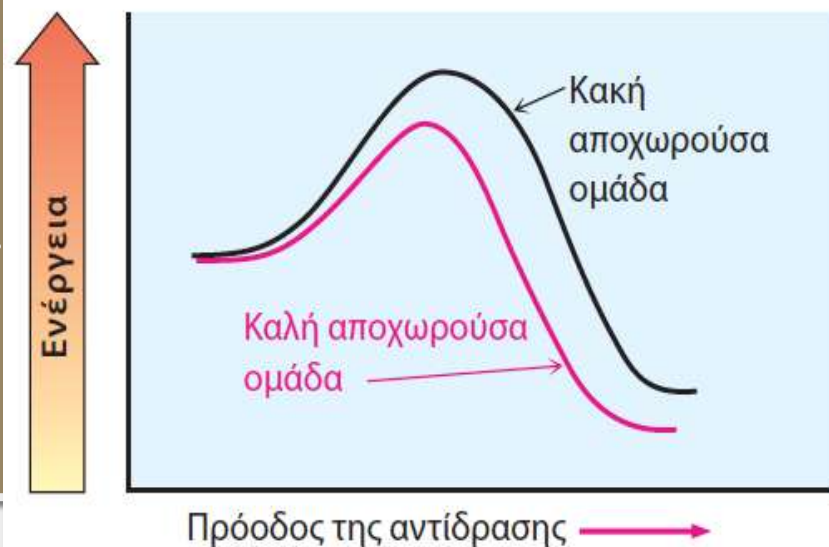
- Μια καλή αποχωρούσα ομάδα, (σταθερό ανιόν), ελαττώνει την ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης.

Relative reactivity	$\text{OH}^-, \text{NH}_2^-, \text{OR}^-$ $\ll 1$	$\text{F}^-$ 1	$\text{Cl}^-$ 200	$\text{Br}^-$ 10,000	$\text{I}^-$ 30,000	$\text{TosO}^-$ 60,000
---------------------	------------------------------------------------------	-------------------	----------------------	-------------------------	------------------------	---------------------------

Leaving group reactivity

➤  $\Delta G^\ddagger$  μειώνεται

➤ Η ταχύτητα της  $\text{S}_{\text{N}}2$  αυξάνεται.





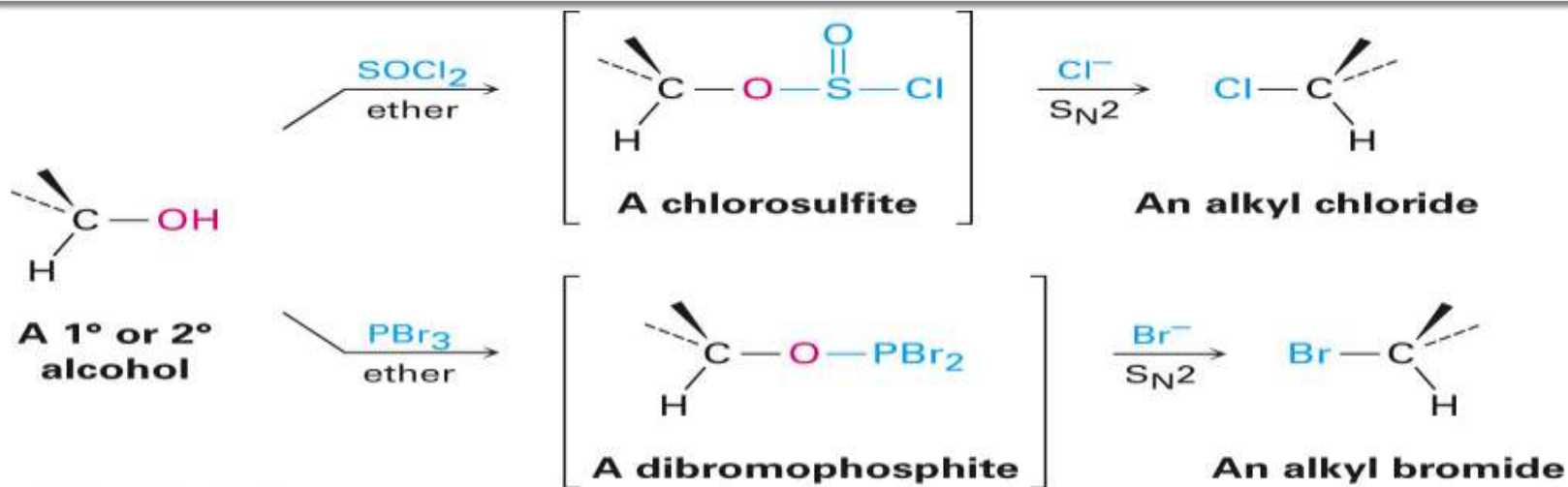
# Η αποχωρούσα ομάδα

- Εάν μια ομάδα, είναι πολύ βασική ή πολύ μικρή, η αντίδραση δεν γίνεται εύκολα.

Relative reactivity	$\underbrace{\text{OH}^-, \text{NH}_2^-, \text{OR}^-}_{\ll 1}$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	TosO <sup>-</sup>
		1	200	10,000	30,000	60,000

Leaving group reactivity

- Τα αλκυλοφθορίδια, οι αλκοόλες και οι αιθέρες, οι αμίνες δεν δίνουν αντιδράσεις S<sub>N</sub>2.
- Όχι καλές αποχωρούσες, είναι δυνατόν να μετατραπούν σε καλές.



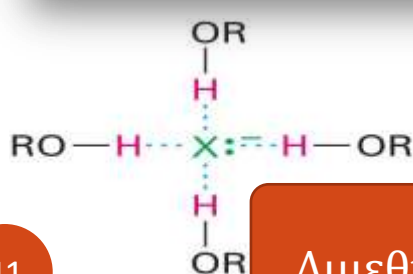


# Ο διαλύτης επηρεάζει σημαντικά

- **Πρωτικοί διαλύτες με ομάδες –OH ή –NH: Οι πιο κακοί για  $S_N2$ .** Επιδιαλυτώνουν το πυρηνόφιλο, σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με αυτό και δημιουργώντας κλωβό γύρω του. Μειώνουν έτσι την ενέργεια και τη δραστηρότητά του.
- **Πολικοί απρωτικοί, με ισχυρές πολικές ομάδες, εξαιρουμένων των –OH, –NH, –SH: Οι καλύτεροι.** Διαλύουν πολλά άλατα και επιδιαλυτώνουν μέταλλα, αλλά όχι τα αντισταθμιστικά τους πυρηνόφιλα ανιόντα. Έτσι αφήνουν τα πυρηνόφιλα γυμνά και ισχυροποιημένα.

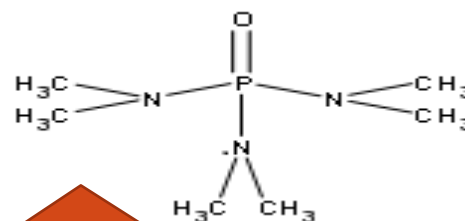
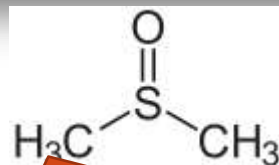


Διαλύτης	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	DMSO	DMF	CH <sub>3</sub> CN	HMPA
Σχετική δραστηρότητα	1	7	1300	2800	5000	200,000



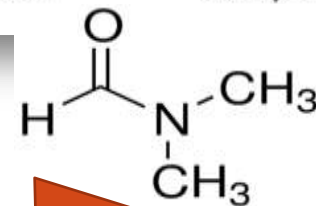
DMSO

Διμεθυλοσουλφοξείδιο



HMPA

Εξαμέθυλοφωσφοραμίδιο



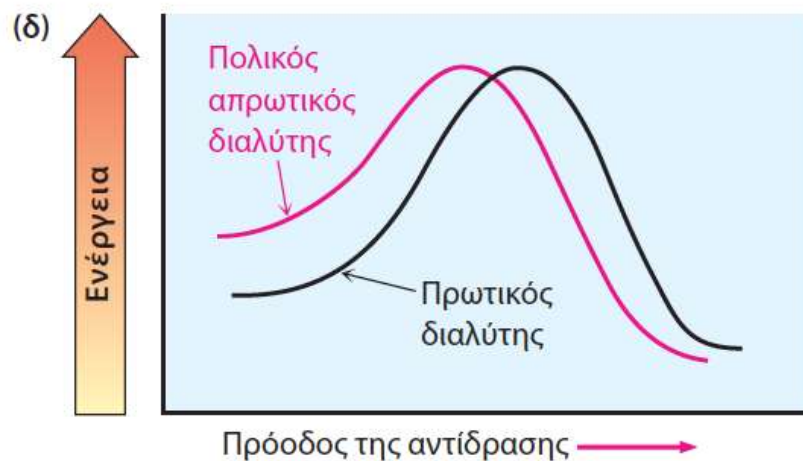
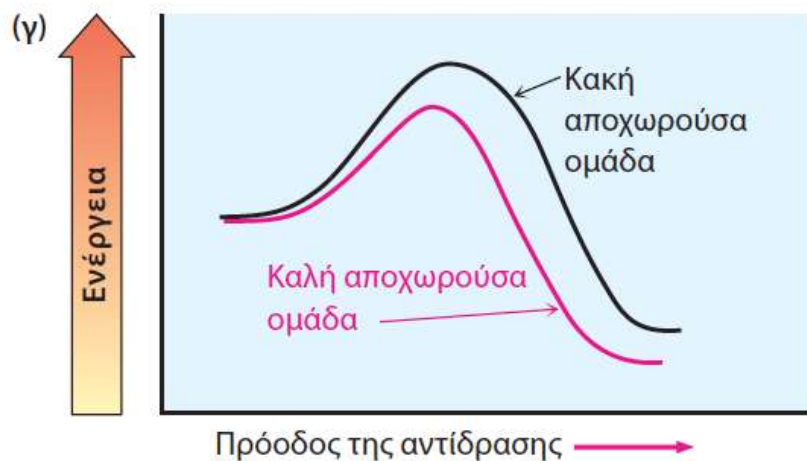
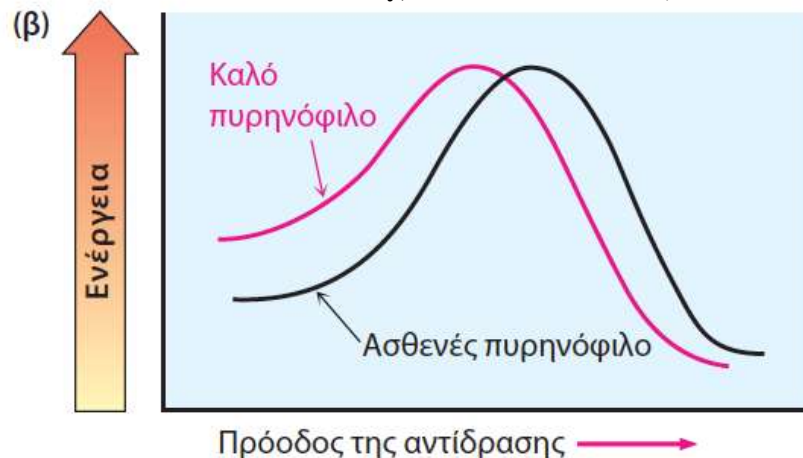
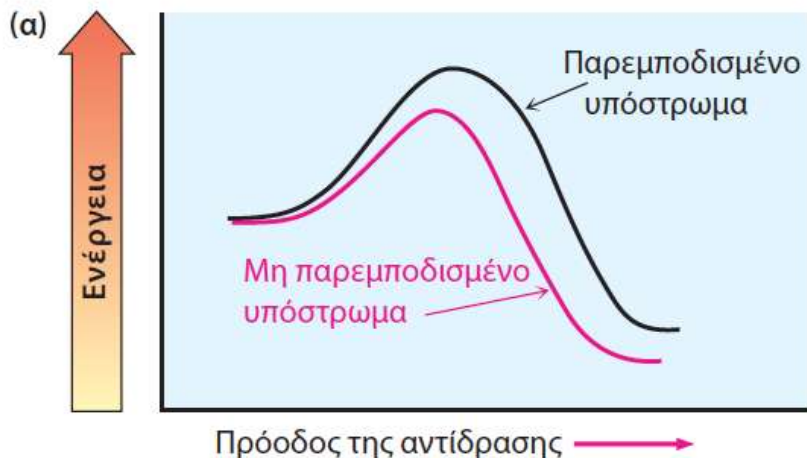
DMF

Διμεθυλοφορμαμίδιο



# Ενεργειακά διαγράμματα που δείχνουν την επίδραση (α) του υποστρώματος, (β) του πυρηνόφιλου, (γ) της αποχωρούσας ομάδας και (δ) του διαλύτη στις ταχύτητες των $S_N2$ αντιδράσεων.

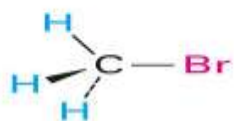
John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.



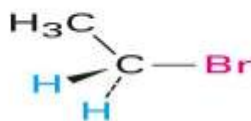


# Αντίδραση S<sub>N</sub>1

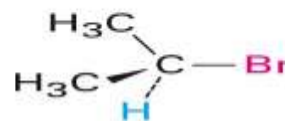
- Πραγματοποιείται σε δύο διακριτά στάδια:
  1. Το αλκυλαλογονίδιο διασπάται αυθόρμητα και σχηματίζεται ένα καρβοκατιόν. Αυτό είναι το αργό στάδιο, και καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης, που εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του αλκυλαλογονιδίου. Κινητική 1<sup>ης</sup> τάξης  
 $\text{Ταχύτητα} = K \times [\text{RX}]$
  2. Το πυρηνόφιλο αντιδρά γρήγορα με το καρβοκατιόν, δίνοντας το προϊόν.
- Τα τριτοταγή αλκυλαλογονίδια αντιδρούν ταχέως σε πρωτικούς διαλύτες. Τα πρωτοταγή ελάχιστα.



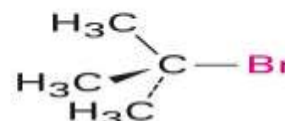
**Methyl**  
< 1



**Primary**  
1



**Secondary**  
12



**Tertiary**  
1,200,000

Relative reactivity

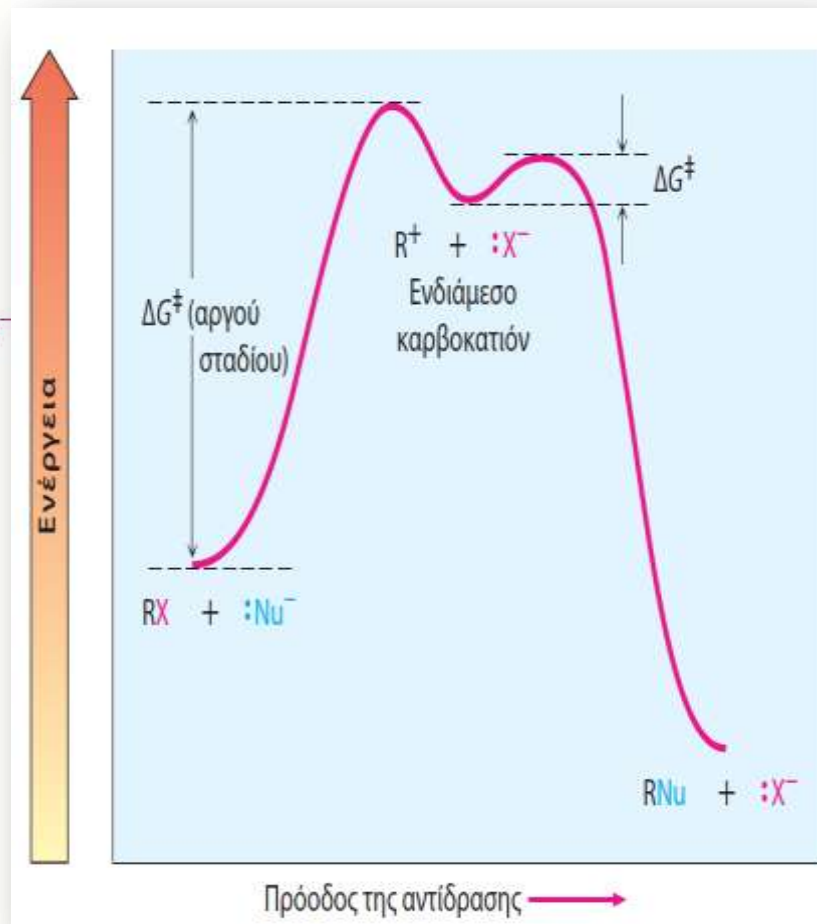
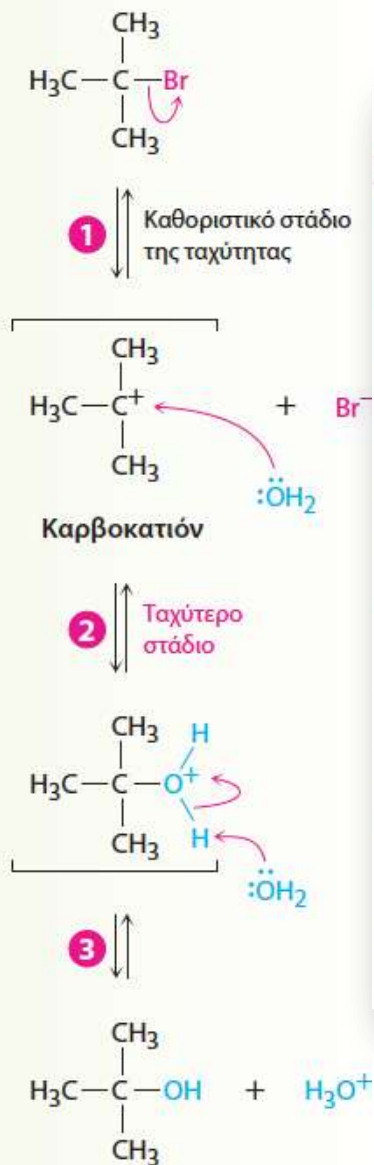


# Μηχανισμός και ενεργειακό διάγραμμα αντίδρασης S<sub>N</sub>1

**1** Η αυθόρμητη διάσπαση του αλκυλοβρωμιδίου εκδηλώνεται στο αργό, καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας, κατά το οποίο σχηματίζονται ένα ενδιάμεσο καρβοκατιόν και ιόν βρωμίου.

**2** Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν αντιδρά με το πυρηνόφιλο νερό σε ένα ταχύτερο στάδιο, σχηματίζοντας ως προϊόν μια πρωτονιωμένη αλκοόλη.

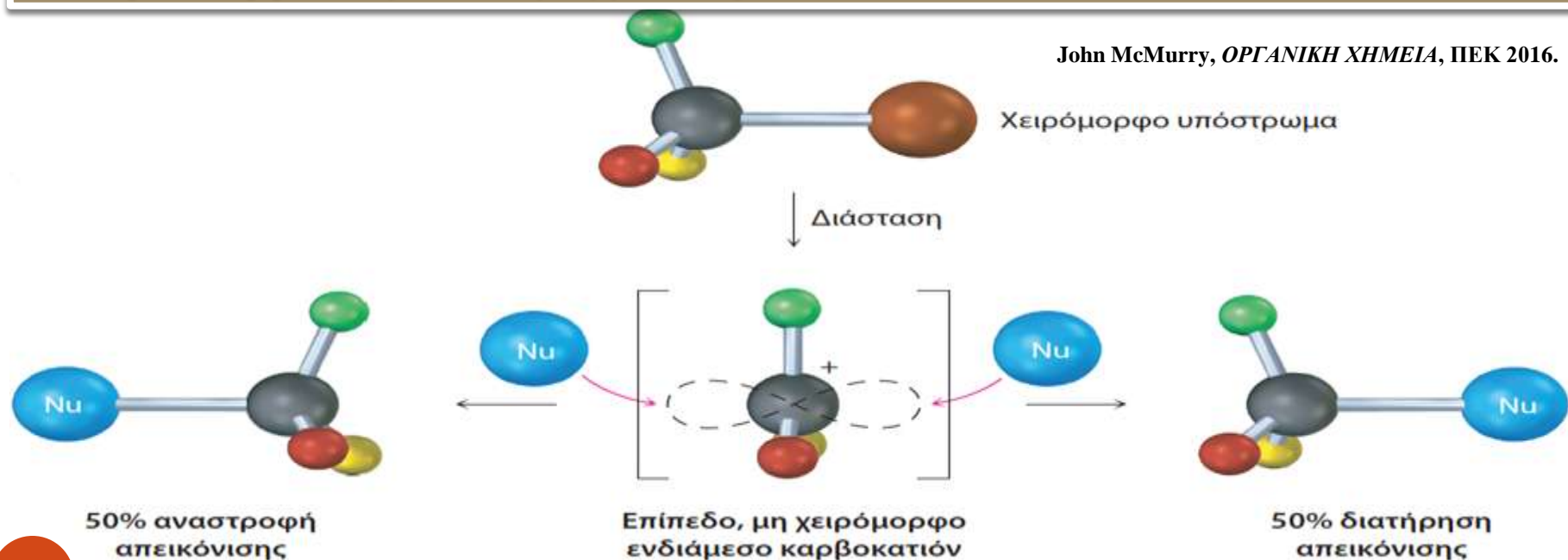
**3** Με απώλεια ενός πρωτονίου από την ενδιάμεση πρωτονιωμένη αλκοόλη σχηματίζεται κατόπιν το τελικό προϊόν, η ουδέτερη αλκοόλη.



John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.

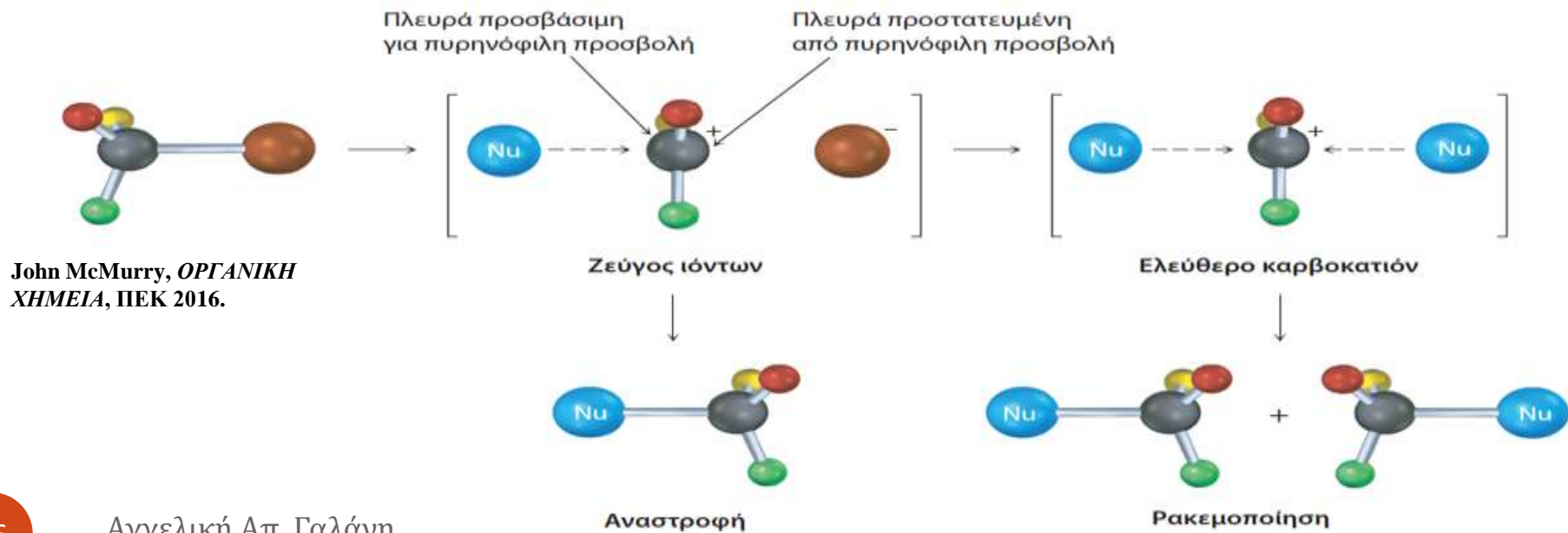
# Στεreoχημεία αντίδρασης $S_N1$

- Τα καρβοκατιόντα είναι επίπεδα  $sp^2$  – υβριδισμένα και δεν είναι χειρόμορφα.
- Το επίπεδο καρβοκατιόν, είναι δυνατόν να προσβληθεί από το πυρηνόφιλο από οποιαδήποτε επιφάνεια, άρα έχουμε και αναστροφή και διατήρηση της στεreoχημείας.
- Αποτέλεσμα, ο σχηματισμός μίγματος εναντιομερών 50:50, δηλαδή ρακεμικού μίγματος.



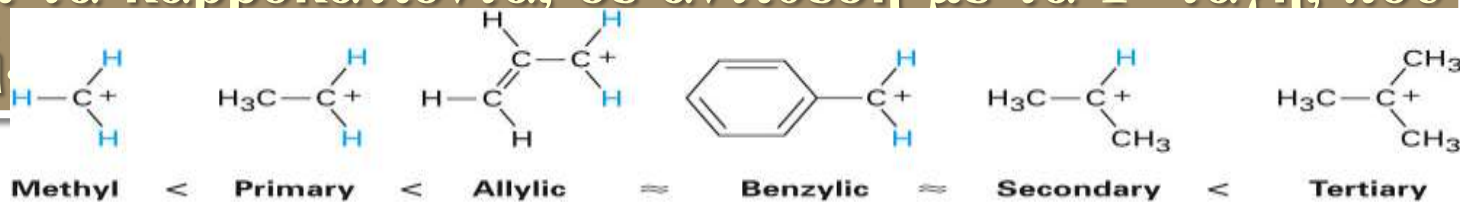
# Η αντίδραση $S_N1$ στην πραγματικότητα

- Ο σχηματισμός ζευγών ιόντων  $\rightarrow$  υπεύθυνος για τη μερική ρακεμοποίηση στις  $S_N1$ . Η αποχωρούσα ομάδα προστατεύει τη μια πλευρά του καρβοκατιόντος που σχηματίζεται από την προσβολή της από το πυρηνόφιλο.
- Προκύπτει μερική αναστροφή της απεικόνισης και όχι πλήρης ρακεμοποίηση.



# Χαρακτηριστικά της αντίδρασης $S_N1$

- **Αξίωμα Hammond**, (ερμηνεύει τη σχέση μεταξύ της ταχύτητας και της σταθερότητας του ενδιάμεσου, δεχόμενος πως οι μεταβατικές καταστάσεις αντιπροσωπεύουν ενεργειακά μέγιστα): **Κάθε παράγοντας που ενεργοποιεί ενδιάμεσο υψηλής ενέργειας σταθεροποιεί και τη μεταβατική που οδηγεί σε αυτό.**
- **Καθοριστικό στάδιο στις  $S_N1$** : Η μονομοριακή διάσπαση του υποστρώματος, προς σχηματισμό καρβοκατιόντος.
- **Όσο σταθερότερο το ενδιάμεσο καρβοκατιόν, τόσο ταχύτερη η  $S_N1$ .**
- Ο  $S_N1$  ευνοείται για τα  $3^\circ$  ταγή αλκυλαλογονίδια και ελάχιστα για τα  $1^\circ$  ταγή, διότι η μεγάλη υποκατάσταση των  $3^\circ$  ταγών, σταθεροποιεί τα καρβοκατιόντα, σε αντίθεση με τα  $1^\circ$  ταγή, που είναι ασταθή.



Carbocation stability

# Στερεοχημεία αντίδρασης $S_N1$

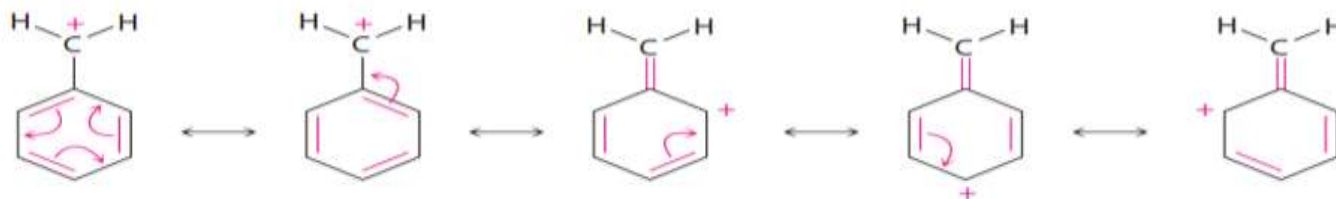
Λόγω σταθεροποίησης μέσω δομών συντονισμού, τα 1<sup>ο</sup> ταγή αλλυλικά και βενζυλικά καρβοκατιόντα, είναι παρόμοιας σταθερότητας με τα 2<sup>ο</sup> ταγή αλκυλοκαρβοκατιόντα

Και στα δύο το θετικό φορτίο απεντοπίζεται στο π σύστημα

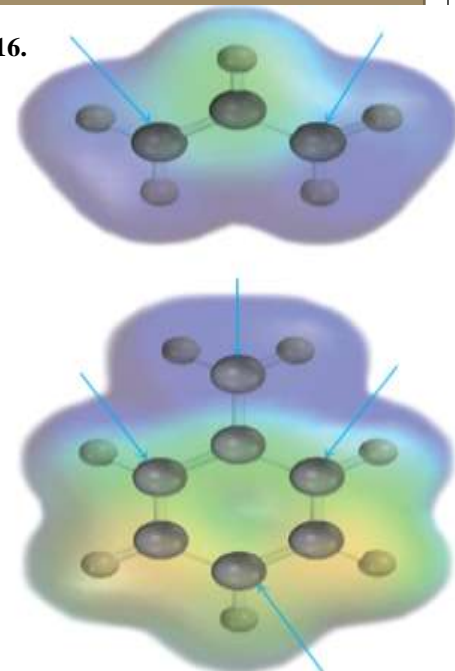
John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.



Αλλυλικό καρβοκατιόν



Βενζυλικό καρβοκατιόν



- Τα 1<sup>ο</sup> ταγή αλλυλικά και βενζυλικά υποστρώματα είναι πολύ δραστήκια και σε  $S_N1$  και σε  $S_N2$  αντιδράσεις, γιατί οι αλλυλικοί και βενζυλικοί δεσμοί C-X είναι ασθενέστεροι από τους αντίστοιχους δεσμούς κορεσμένων αλκυλαλογονιδίων, άρα διασπώνται και πιο εύκολα.

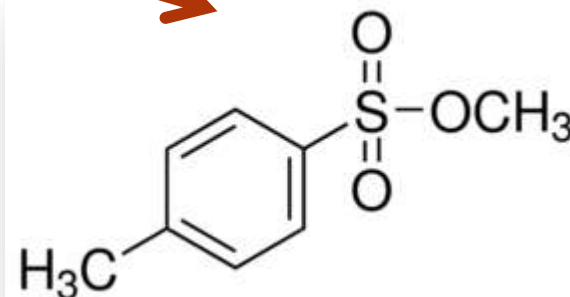


# Αποχωρούσα ομάδα

- Ισχύει η ίδια σειρά δραστηριότητας με τις  $S_N2$ , γιατί η αποχωρούσα ομάδα συμμετέχει στο καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας άμεσα.
- Τα μεγαλύτερα ιόντα αλογόνων είναι καλύτερες αποχωρούσες ομάδες.
- Παρουσία οξέος το  $\text{OH}$  μιας αλκοόλης πρωτονιώνεται και η αποχωρούσα ομάδα είναι το  $\text{H}_2\text{O}$  που είναι πιο δραστικό από τα αλογόνα
- Η *p*-τολουολοσουλφονική ομάδα, (τοσυλική ομάδα)  $\text{TosO}$ , είναι άριστη αποχωρούσα.



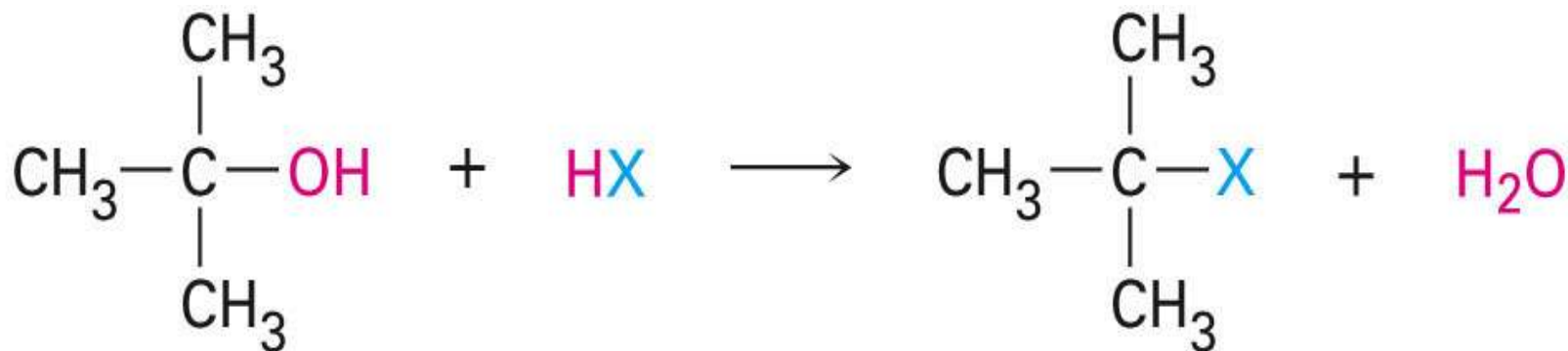
Leaving group reactivity





# Το πυρηνόφιλο στην $S_N1$

Η φύση και η συγκέντρωση του πυρηνόφιλου δεν επηρεάζουν την  $S_N1$ , γιατί η προσθήκη του πυρηνόφιλου γίνεται μετά το σχηματισμό του καρβοκατιόντος, (αργό και καθοριστικό στάδιο).



**2-Methyl-2-propanol**

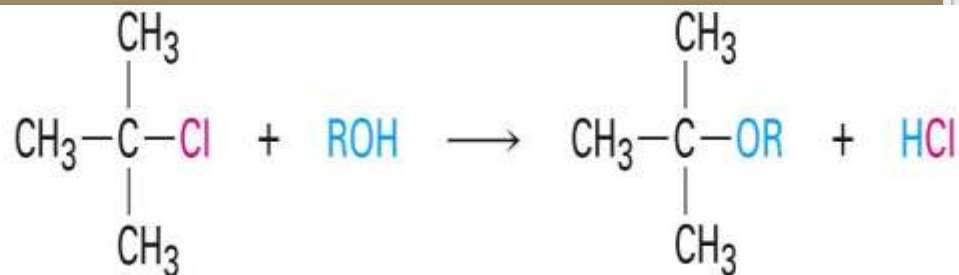
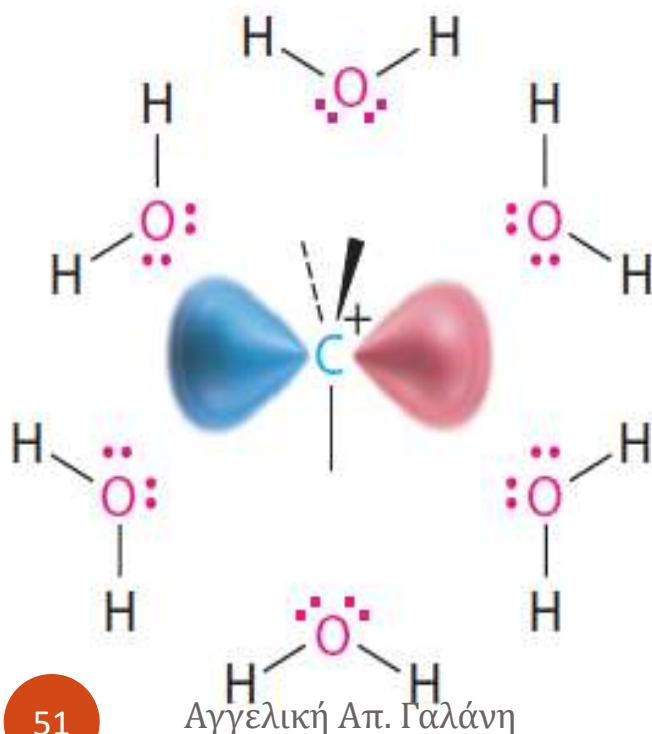
(Same rate for  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

© 2007 Thomson Higher Education



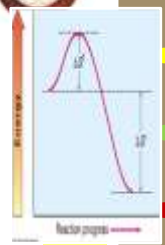
# Ο διαλύτης στην S<sub>N</sub>1

- Η επιδιαλύτωση, (αλληλεπίδραση με μόρια διαλύτη), του καρβοκατιόντος το σταθεροποιεί και άρα αυξάνεται η ταχύτητα αντίδρασης S<sub>N</sub>1.
- Όσο πιο πολικός ένας διαλύτης τόσο πιο μεγάλη ικανότητα επιδιαλύτωσης έχει.



	Ethanol	40% Water/ 60% Ethanol	80% Water/ 20% Ethanol	Water
Relative reactivity	1	100	14,000	100,000

© 2007 Thomson Higher Education



# SN2

- Γίνεται σε ένα στάδιο.
- Κινητική 2<sup>ης</sup> τάξης.
- Οδηγεί σε αναστροφή της στερεοχημικής διάταξης.
- Ευνοείται σε μεθυλο και πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια. Τα δευτεροταγή αντιδρούν αργά, ενώ τα τριτοταγή δεν αντιδρούν με S<sub>N</sub>2.
- Τα αρνητικά φορτισμένα πυρηνόφιλα, ελαττώνουν την  $\Delta G^\ddagger$  και αυξάνουν τη  $\nu$ .
- Τα σταθερότερα ανιόντα, (καλές αποχωρούσες ομάδες), αυξάνουν την ταχύτητα  $\nu$ .
- Οι πρωτικοί διαλύτες μειώνουν τη  $\nu$ , σε αντίθεση με τους πολικούς απρωτικούς.



# SN1

- Γίνεται σε δύο στάδια.
- Κινητική 1<sup>ης</sup> τάξης.
- Οδηγεί σε ρακεμοποίηση.
- Ευνοείται σε τριτοταγή, αλλυλικά και σε βενζυλικά αλογονίδια.
- Το πυρηνόφιλο αρκεί να μην είναι βασικό, κατά τα άλλα δεν επηρεάζει.
- Οι καλές αποχωρούσες ομάδες αυξάνουν τη  $\nu$ .
- Οι πολικοί διαλύτες σταθεροποιούν με επιδιαλύτωση το ενδιάμεσο, και αυξάνουν την ταχύτητα



Απόσπαση

E

Elimination

Γίνεται με επίδραση βάσης (B:) σε αλκυλαλογονίδιο, (υπόστρωμα).

Υπακούει στον κανόνα Zaitsev.

Σχηματίζονται συνήθως τα σταθερότερα αλκένια, δηλαδή όσα έχουν τις περισσότερες αλκυλομάδες στα άτομα C του διπλού δεσμού

**E1 Μονομοριακός μηχανισμός.** Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται μόνο από το αλκυλαλογονίδιο.

Γίνεται σε δύο στάδια

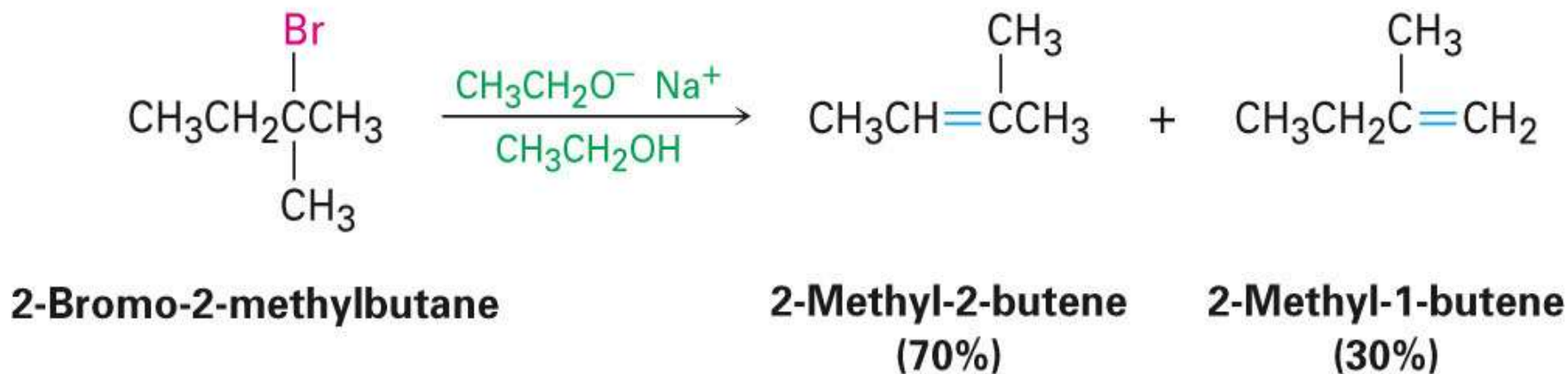
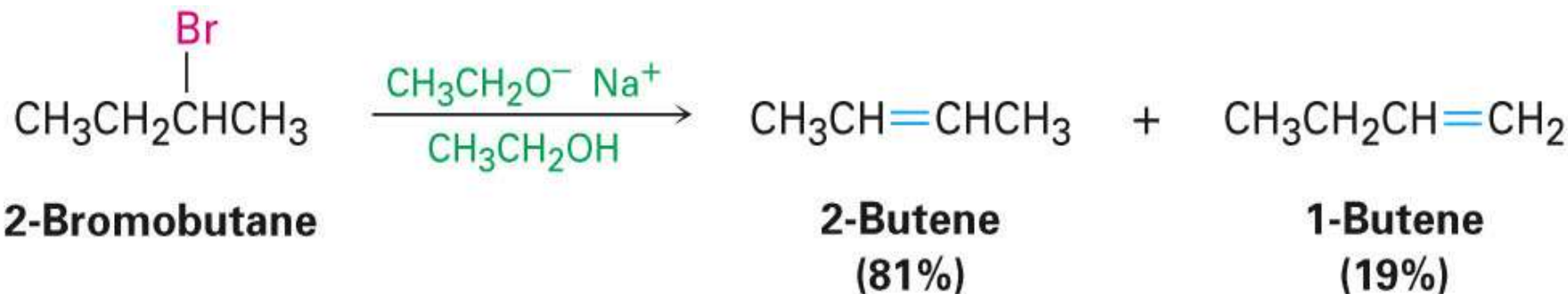
- **E1**
- **E1cB:** Πραγματοποιείται μέσω ενδιάμεσου καρβανιόντος και όχι καρβοκατιόντος όπως η E1. Γίνεται αν η αποχωρούσα ομάδα απέχει κατά 2 άτομα C από μια καρβονυλομάδα

**E2: Διμοριακός μηχανισμός.** Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση και του αλκυλαλογονιδίου, (υποστρώματος), και της βάσης. **Γίνεται σε ένα στάδιο**



# Αντιδράσεις απόσπασης αλκυλαλογονιδίων

## Κανόνας του Zaitsev



© 2007 Thomson Higher Education



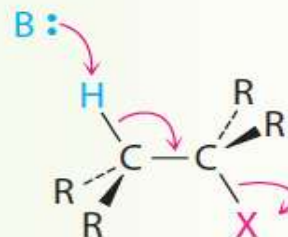
# Ισοτοπικό φαινόμενο δευτερίου

- Η αντίδραση E2, παρουσιάζει κινητική δεύτερης τάξης. Σε αυτό συνηγορεί και το γεγονός ότι παρουσιάζει ισοτοπικό φαινόμενο δευτερίου.
- Ο δεσμός C-H είναι λίγο ασταθέστερος του C-D και για το λόγο αυτό διασπάται ευκολότερα, άρα έχει μεγαλύτερη ταχύτητα διάσπασης.
- Η απόσπαση HBr με επίδραση βάσης στο 1-βρωμο-2-φαινυλοαιθάνιο, είναι 7,11 φορές πιο γρήγορη από την αντίστοιχη απόσπαση του DBr από το 1-βρωμο-2-2-διδευτέριο-2-φαινυλοαιθάνιο. Άρα ο δεσμός C-H ή ο C-D διασπάται στο καθοριστικό για την αντίδραση στάδιο ταχύτητας. Άρα η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα στάδιο.

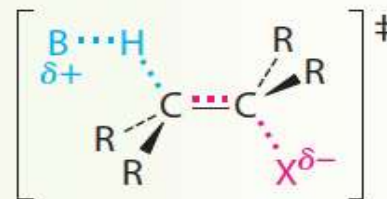


# Μηχανισμός E2

- Η βάση προσβάλλει το H, γειτονικού στο αλογόνο (X) άνθρακα, οπότε αρχίζει να σχηματίζεται ο διπλός δεσμός και ταυτόχρονα να αποχωρεί η ομάδα X.
- Το ουδέτερο αλκένιο, σχηματίζεται όταν διασπαστεί πλήρως ο δεσμός C-H και αποχωρήσει η ομάδα X με το ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C-X
- Ταχύτητα αντίδρασης =  $k [RX] [B]$

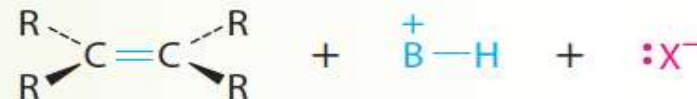


1 ↓



Μεταβατική κατάσταση

2 ↓

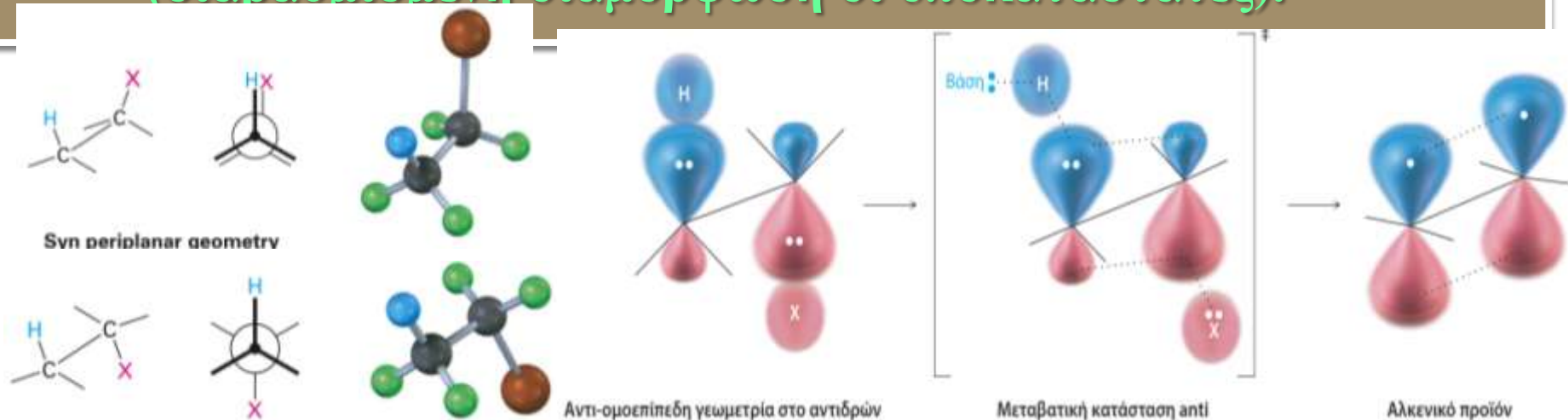


John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.



# Γεωμετρία απόσπασης E2

- Οι αντιδράσεις E2, πραγματοποιούνται πάντα με ομοεπίπεδη γεωμετρία. Αυτό σημαίνει πως και τα τέσσερα άτομα που συμμετέχουν στην αντίδραση, (οι δύο άνθρακες, το υδρογόνο και η αποχωρούσα ομάδα), βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Δύο γεωμετρίες τέτοιου τύπου είναι δυνατές:
  1. η συν-ομοεπίπεδη, (H και X ίδια πλευρά μορίου).
  2. η αντι-ομοεπίπεδη, (H και X αντίθετες πλευρές μορίου). Αυτή και η προτιμότερη από ενεργειακή άποψη (διαβαθμισμένη διαμόρφωση οι υποκαταστάτες).



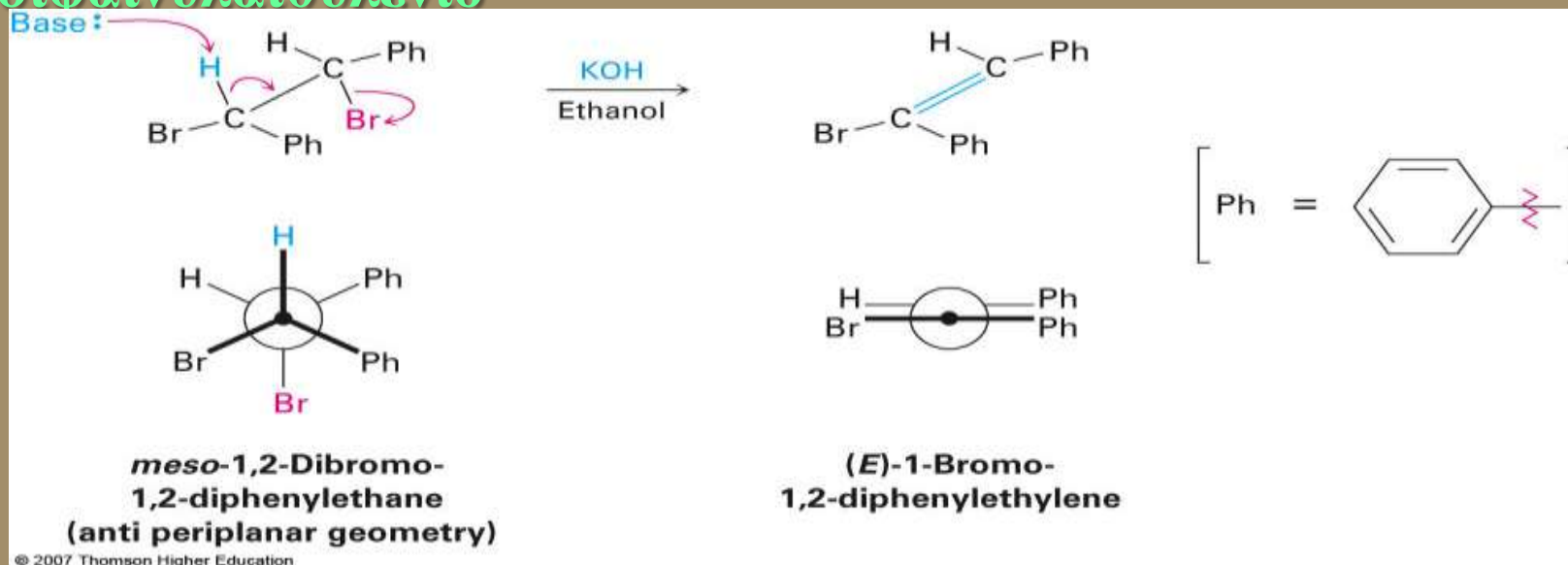
John McMurry, *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ*, ΠΕΚ 2016.

Anti periplanar geometry

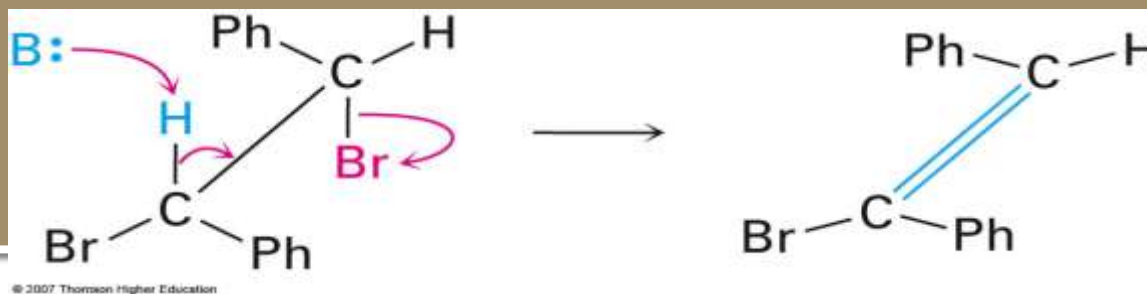


# Η E2 είναι στερεοειδική

- Meso-1,2-διβρωμο-1,2-διφαινυλαιθάνιο με βάση δίνει cis-1,2-διφαινύλαιθυλένιο



- RR ή SS 1,2-διβρωμο-1,2-διφαινυλαιθάνιο δίνει trans 1,2-διφαινυλαιθυλένιο

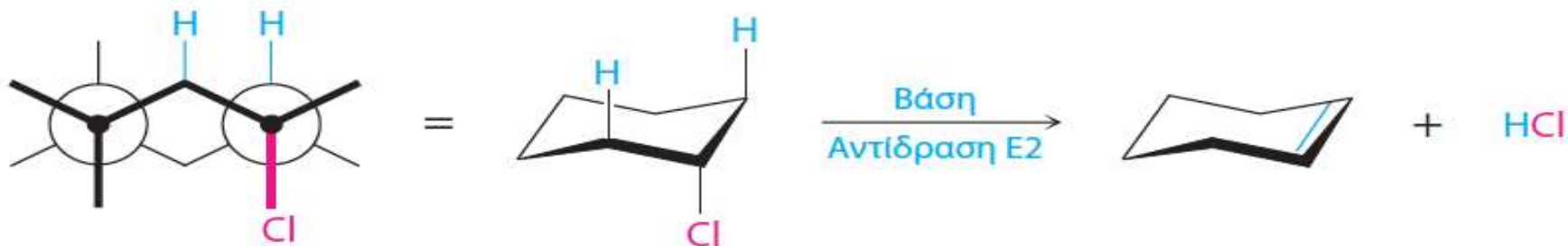




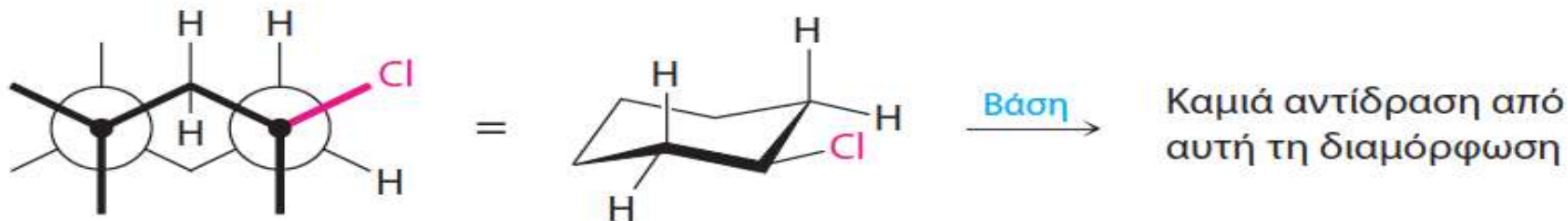
# Γεωμετρικές προϋποθέσεις αντίδρασης E2 σε κυκλοεξάνιο

- Για να είναι δυνατή η αντι-ομοεπίπεδη απόσπαση, θα πρέπει να βρίσκονται σε αξονικές θέσεις τόσο η αποχωρούσα ομάδα, όσο και το υδρογόνο

Αξονικό χλώριο: τα H και Cl είναι αντι-ομοεπίπεδα



Ισημερινό χλώριο: τα H και Cl δεν είναι αντι-ομοεπίπεδα



John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ 2016.



## Αντίδραση E2

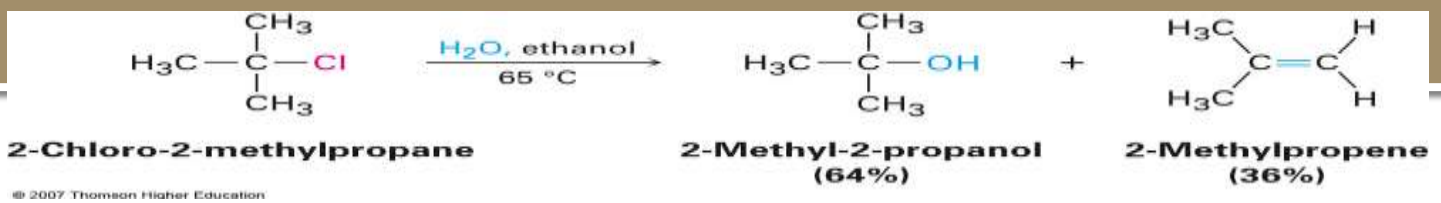
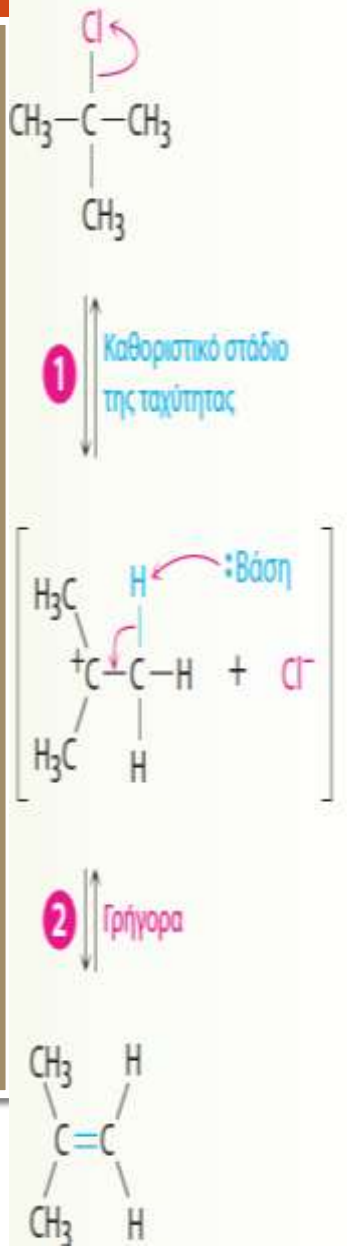
- Συμβαίνει όπως και η  $S_N2$  σε ένα στάδιο, χωρίς σχηματισμό ενδιάμεσου.
- Πραγματοποιείται μέσω μιας αντι-ομοεπίπεδης μεταβατικής κατάστασης. Τα H και X, βρίσκονται σε αντίθετες πλευρές του μορίου.
- Παρουσιάζει κινητική δεύτερης τάξης και ισοτοπικό φαινόμενο δευτερίου.
- Γίνεται με κατεργασία δευτεροταγών και τριτοταγών αλκυλαλογονιδίων με ισχυρές βάσεις.
- Σχηματίζει όπως οι περισσότερες αποσπάσεις μίγμα αλκενίων, στα οποίο το επικρατέστερο είναι το πιο υποκατεστημένο (κανόνας Zaitsev).



# Αντίδραση E1

Παρουσιάζει αναλογίες με την S<sub>N</sub>1

- Πρώτα συμβαίνει η σχάση του δεσμού C-X. Το υπόστρωμα δίσταται αυθόρμητα και στο αργό και καθοριστικό για την αντίδραση στάδιο σχηματίζεται καρβοκατιόν.
- Στο 2<sup>ο</sup> ταχύτερο στάδιο αποσπάται γειτονικό πρωτόνιο και έτσι σχηματίζεται το αλκένιο. Το ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C-H, δίνεται για το σχηματισμό του διπλού δεσμού.
- Ταχύτητα = K[RX]
- E1 γίνεται όταν 3<sup>ο</sup> ταγές υπόστρωμα αντιδράσει με πολικό μη βασικό διαλύτη, όπως αιθανόλη ή νερό.



© 2007 Thomson Higher Education

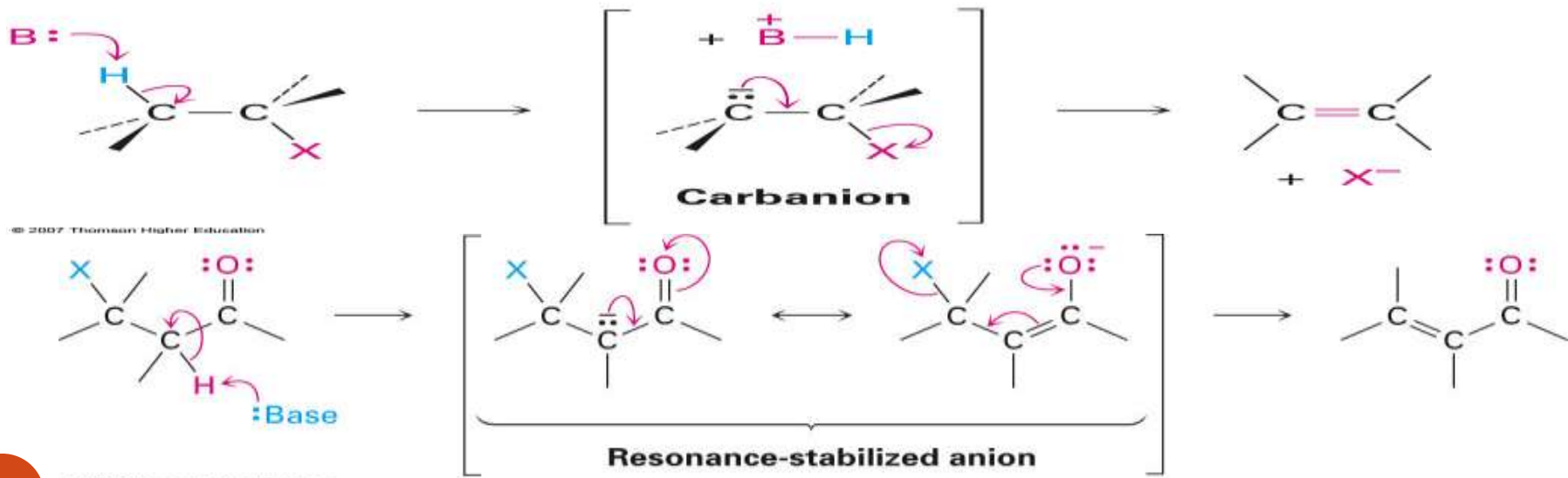


# Αντίδραση E1cB

Πραγματοποιείται μέσω ενδιάμεσου καρβανιόντος που σχηματίζεται όταν η βάση αποσπά πρωτόνιο.

- Στο 2<sup>ο</sup> ταχύτερο στάδιο, ακολουθεί η απώλεια της ομάδας που αποχωρεί από γειτονικό άνθρακα.
- Ευνοείται όταν η αποχωρούσα ομάδα είναι δύο άτομα C μακριά από ένα καρβονύλιο. Το καρβονύλιο σταθεροποιεί το καρβανιόν μέσω του φαινομένου του συντονισμού. Μέσω E1cB, συνήθως οι βιολογικές αντιδράσεις απόσπασης.

**E1cB Reaction:** C-H bond breaks first, giving a carbanion intermediate that loses X<sup>-</sup> to form the alkene.

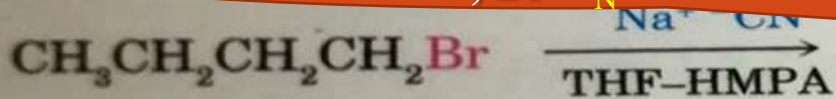




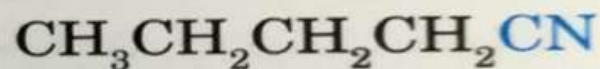
# Σύνοψη αντιδράσεων υποκατάστασης και απόσπασης

	$S_N1$	$S_N2$	$E1$	$E2$
$RCH_2X$	Δεν γίνεται	Ευνοείται πολύ παρουσία καλού πυρηνόφιλου	Δεν γίνεται	Γίνεται παρουσία ισχυρών και ογκωδών βάσεων
$R_2CHX$	Γίνεται σε 2 <sup>ο</sup> ταγή βενζυλικά και αλλυλικά αλκυλαλογονίδια και με ασθενώς βασικά πυρηνόφιλα σε πρωτικούς διαλ/τες	Γίνεται με ασθενείς βάσεις ως πυρηνόφιλα σε πολικούς απρωτικούς διαλύτες	Γίνεται σε 2 <sup>ο</sup> ταγή βενζυλικά και αλλυλικά αλκυλαλογονίδια και με ασθενώς βασικά πυρηνόφιλα σε πρωτικούς διαλ/τες	Ευνοείται παρουσία ισχυρών βάσεων
$R_3CX$	Ευνοείται σε ουδέτερες συνθήκες όπως καθαρή αιθανόλη ή νερό	Δεν γίνεται	Λαμβάνει χώρα, ανταγωνιζόμενη την $S_N1$ σε ουδ. συνθ. όπως καθαρή αιθανόλη ή νερό	Ευνοείται παρουσία βάσεων

Καλό πυρηνόφιλο όπως  $\text{RS}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Br}^-$   $\text{S}_{\text{N}}2$

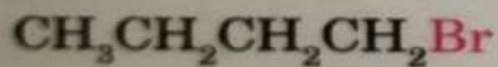


1-Βρωμοβουτάνιο

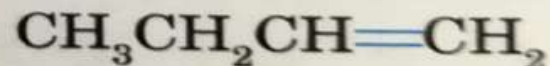


Πεντανονιτρίλιο (90%)

1<sup>ο</sup>  
ταγές



1-Βρωμοβουτάνιο

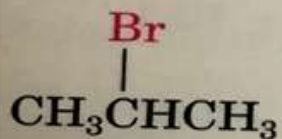


1-Βουτένιο (85%)

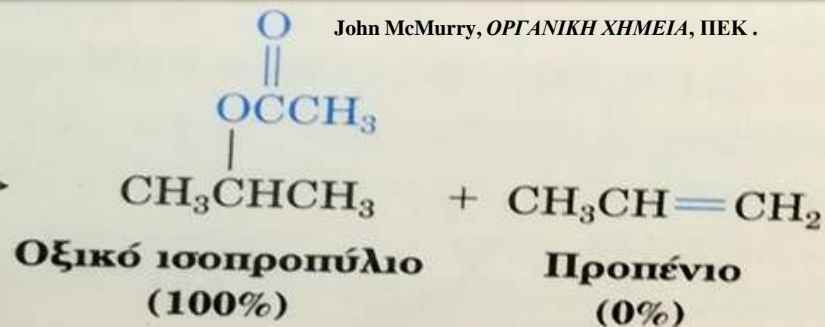
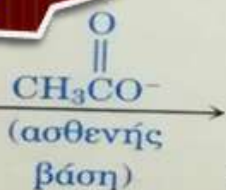
Ισχυρή ογκώδης  
βάση  $\text{E}2$

Ασθενώς βασικό  
πυρηνόφιλο σε πολικό  
απρωτικό διαλύτη  $\text{S}_{\text{N}}2$

2<sup>ο</sup>  
ταγές

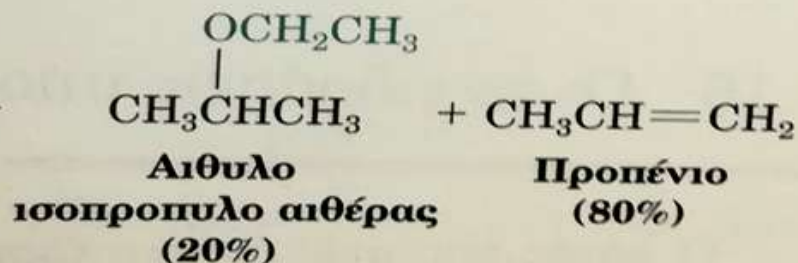
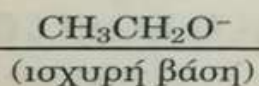


2-Βρωμοπροπάνιο



John McMurry, ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ, ΠΕΚ.

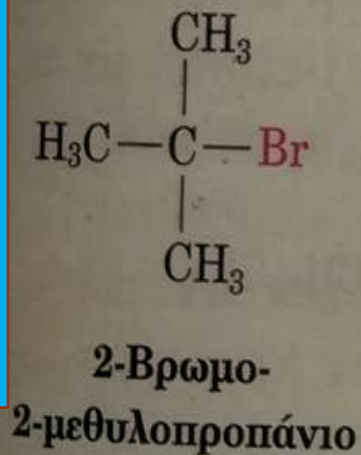
Ισχυρή βάση  
όπως  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ,  
 $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{E}2$



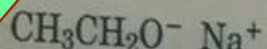


Όταν χρησιμοποιηθούν βάσεις  
όπως  $\text{OH}^-$  και  $\text{RO}^-$  E2

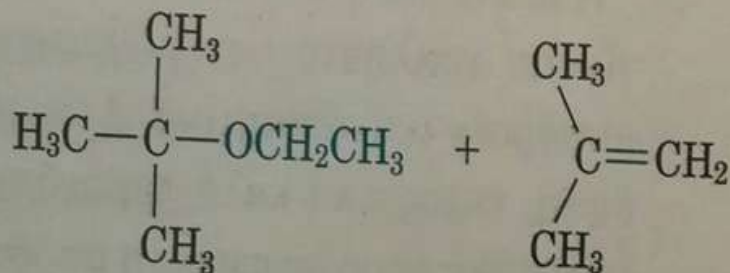
3<sup>ο</sup>  
ταγές



Σε μη βασικές συνθήκες  
όπως είναι η θέρμανση σε  
καθαρή αιθανόλη ή νερό  
μίγμα  $\text{S}_{\text{N}}1$  και E1

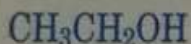


Αιθανόλη

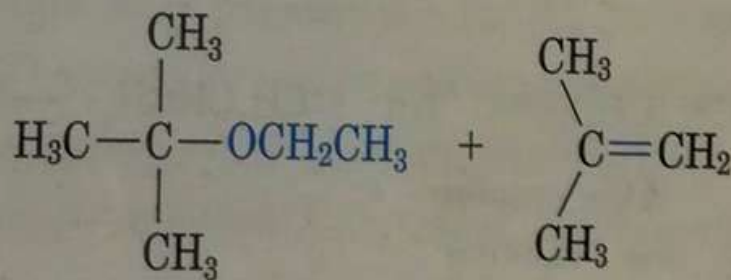


Αιθυλο  
*tert*-βουτυλο αιθέρας  
(3%)

2-Μεθυλοπροπένιο  
(97%)



$\Delta$



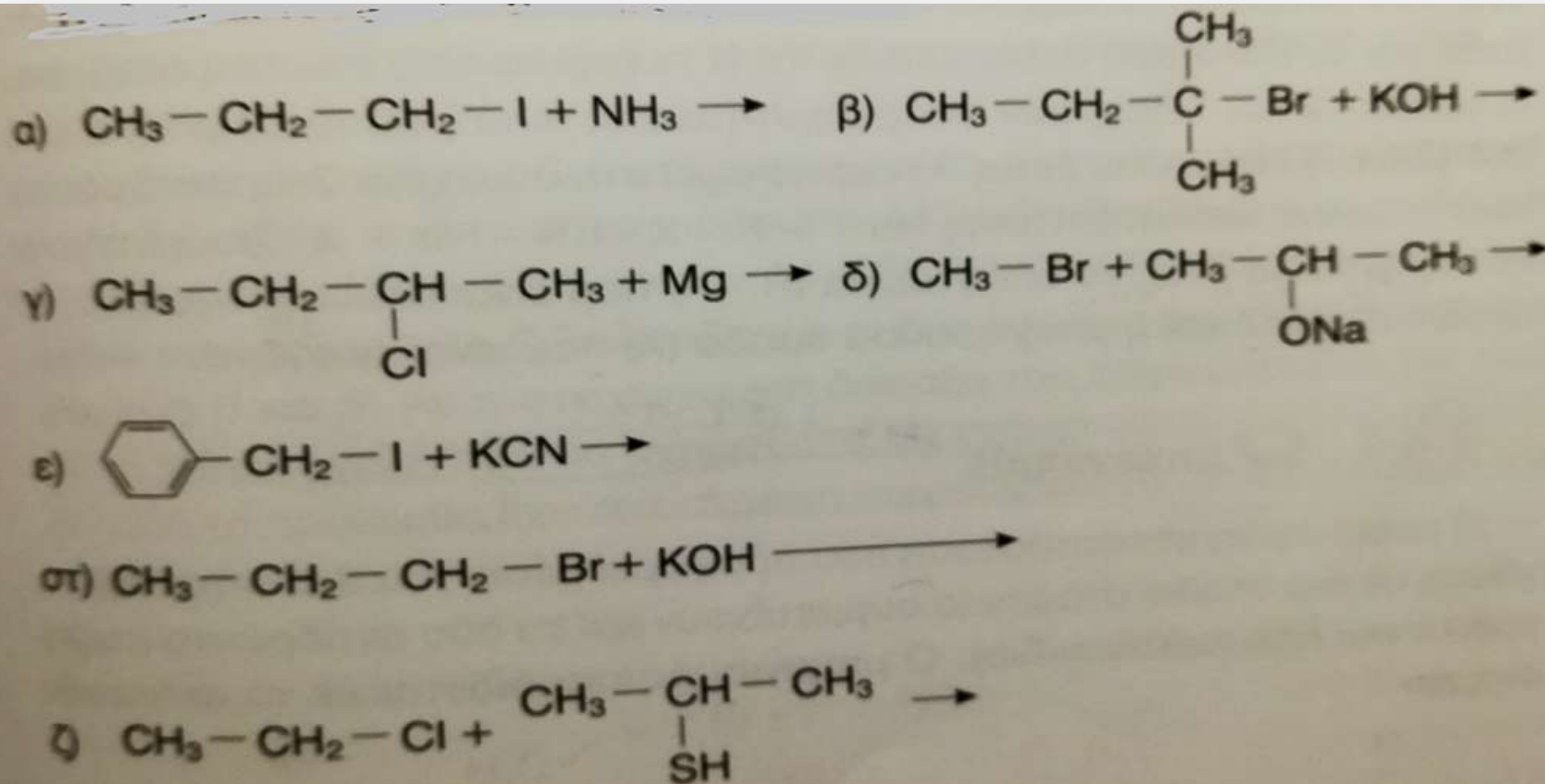
Αιθυλο  
*tert*-βουτυλο αιθέρας  
(80%)

2-Μεθυλοπροπένιο  
(20%)

# Άσκηση

Πηγή: Βασική Οργανική Χημεία, Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης

Ποιο είναι το προϊόν των αντιδράσεων που ακολουθούν;

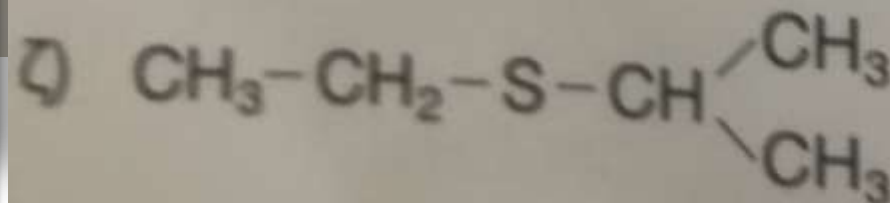
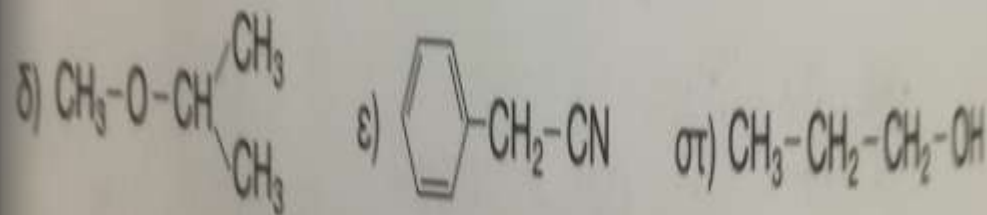
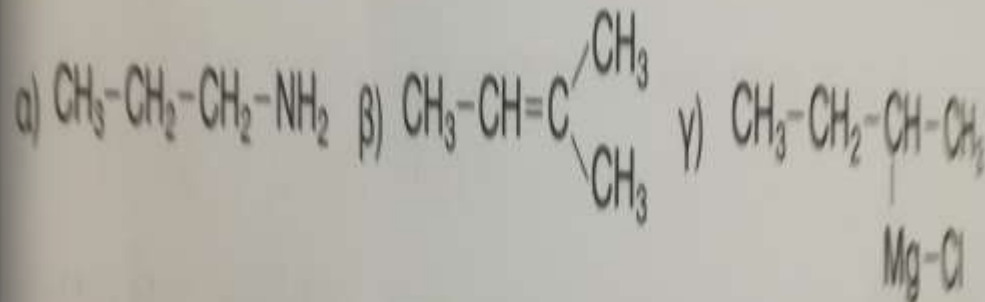
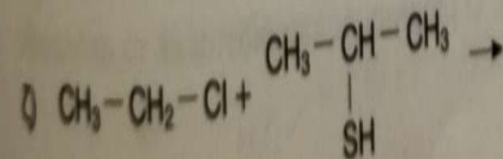
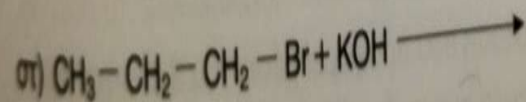
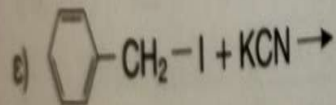
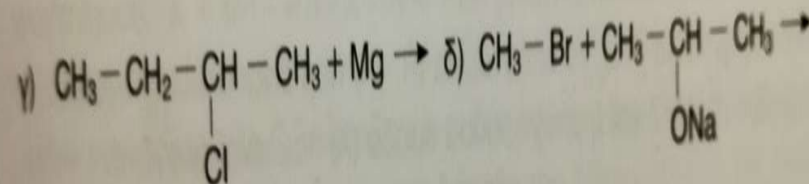
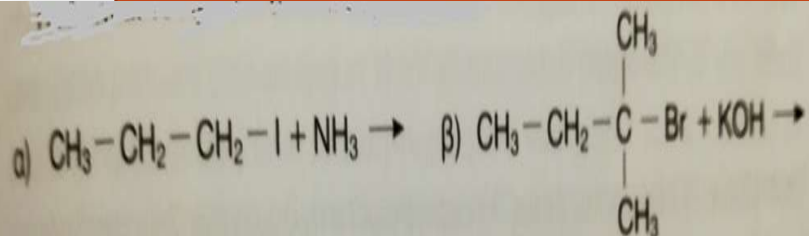


Ιωακείμ Σπηλιόπουλος Βασική Οργανική Χημεία Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης

# Άσκηση

Πηγή: Βασική Οργανική Χημεία, Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης

## ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Ιωακείμ Σπηλιόπουλος Βασική Οργανική Χημεία  
Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης

Ασχολείται με το σχεδιασμό και την υλοποίηση διεργασιών παραγωγής χημικών ουσιών που μειώνουν τα απόβλητα, ενώ ταυτόχρονα προσπαθεί να ελαττώσει την παραγωγή επιβλαβών χημικών ουσιών.

Βασίζεται σε 12 αρχές:

1. Αποφυγή αποβλήτων
  2. Μεγιστοποίηση οικονομίας ατόμων.
  3. Χρήση λιγότερο επιβλαβών διεργασιών.
  4. Σχεδιασμός ασφαλών χημικών προϊόντων.
  5. Χρήση ασφαλέστερων διαλυτών.
  6. Μείωση ενεργειακών απαιτήσεων.
  7. Χρήση ανακυκλώσιμων πρώτων υλών.
  8. Ελαχιστοποίηση σταδίων.
  9. Χρήση καταλυτών.
  10. Σχεδιασμός βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων.
  11. Έλεγχος αντιδράσεων σε πραγματικό χρόνο.
  12. Πρόληψη ατυχημάτων.
- (John McMurry Οργανική Χημεία Π.Ε.Κ.)



# Βιβλιογραφία

- Οργανική Χημεία John McMurry, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια Αναστάσιος Βάρβογλης, Μιχάλης Ορφανόπουλος, Ιουλία Σμόνου, Μανώλης Στρατάκης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.
- Βασική Οργανική Χημεία, Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Σταμούλης, 2008
- «Οργανική Χημεία» L. G. Wade, JR., 7<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα
- «Επίτομη Οργανική Χημεία», Βάρβογλης Αναστάσιος Γ., 1<sup>η</sup> Έκδοση 2005, Εκδόσεις Ζήτη Πελαγία & Σια Ι.Κ.Ε.
- <https://el.wikipedia.org/wiki/>
- [https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/Organic\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Map%3A\\_Organic\\_Chemistry\\_\(Smith\)/Chapter\\_09%3A\\_Alcohols%2C\\_Ethers%2C\\_and\\_Epoxides/9.6%3A\\_Preparation\\_of\\_Alcohols%2C\\_Ethers%2C\\_and\\_Epoxides](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_(Smith)/Chapter_09%3A_Alcohols%2C_Ethers%2C_and_Epoxides/9.6%3A_Preparation_of_Alcohols%2C_Ethers%2C_and_Epoxides)
- [http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.71666.html?rid=a6bfdeb8-6a20-4d98-8001-bf641eda247b&page\\_num=0](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.71666.html?rid=a6bfdeb8-6a20-4d98-8001-bf641eda247b&page_num=0)
- [http://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/108-ch-3\\_alkene\\_0.pptx](http://fac.ksu.edu.sa/sites/default/files/108-ch-3_alkene_0.pptx)