



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

Οργανική Χημεία

ΕΝΟΤΗΤΑ 10:

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ

ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ VS ΑΠΟΣΠΑΣΗ

Ε. Αμανατίδης

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Περίληψη

- **ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ**

- ✓ *ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ*

- ✓ *ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ E2*

- ✓ *ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ E1*

- **ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ vs ΑΠΟΣΠΑΣΗ**

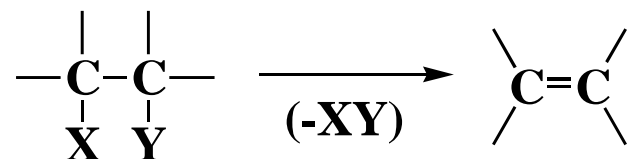
- ✓ *ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΥΝΟΟΥΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ Ή ΑΠΟΣΠΑΣΗ*

- ✓ *ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΣΥΝΘΕΣΕΩΝ ΠΟΥ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΟΥΝ ΜΕ ΑΠΟΣΠΑΣΗ ΚΑΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΩΝ*

Αντιδράσεις απόσπασης αλκυλαλογονιδίων

Αντιδράσεις απόσπασης

- Οι αντιδράσεις απόσπασης είναι το αντίστροφο των αντιδράσεων προσθήκης. Σε μια αντίδραση απόσπασης έχουμε την **απώλεια γειτονικών ατόμων ή χαρακτηριστικών ομάδων** από το μόριο και το **σηματισμό ενός διπλού ή τριπλού δεσμού μεταξύ των ανθράκων** από τους οποίους απομακρύνθηκαν οι ομάδες/άτομα.

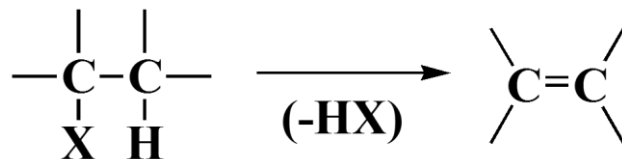


- Η παραπάνω αντίδραση είναι μια **αντίδραση απόσπασης** η οποία συμβαίνει μέσω της απώλειας HX από το χαρακτηριστική ομάδα και το σχηματισμό ενός αλκενίου.

Αντιδράσεις απόσπασης αλκυλαλογονιδίων

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΦΥΔΡΑΛΟΓΟΝΩΣΗΣ

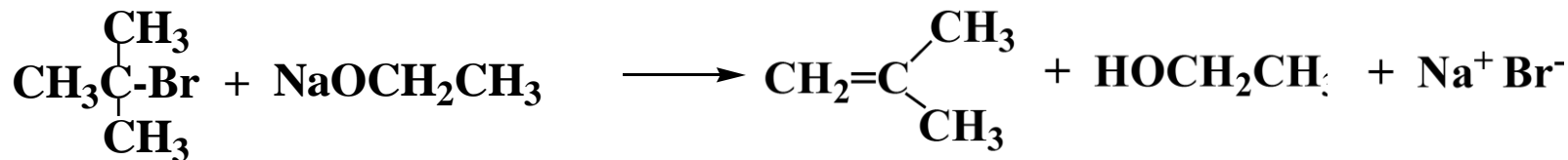
- Συνήθης μέθοδος παρασκευής αλκενίων είναι η **αφυδραλογόνωση** η οποία συμβαίνει μέσω της απώλειας HX από το αλκυλαλογονίδιο προς το σχηματισμό ενός αλκενίου.



αλκυλαλογονίδιο

αλκένιο

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: Αφυδραλογόνωση του t-βουτυλ-βρωμιδίου

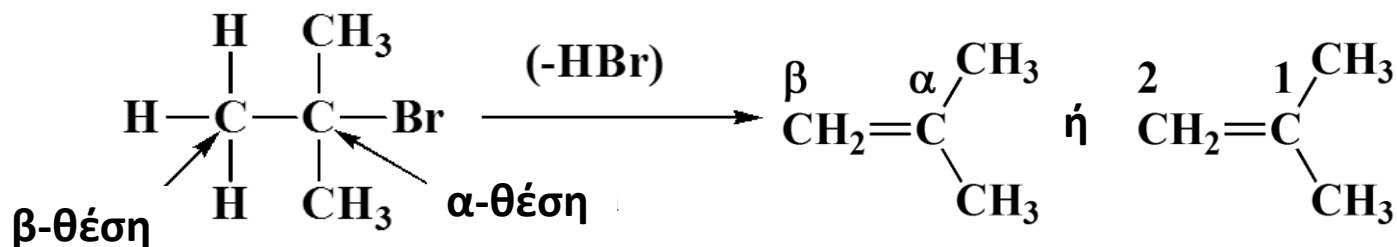


t-βουτυλοβρωμίδιο

ισοβουτένιο

β- ή 1-2 αντίδραση απόσπασης

- Η αντίδραση περιγράφεται ως β- ή 1-2 απόσπαση συμβολίζοντας τις θέσεις από τις οποίες έχουμε απομάκρυνση ατόμων ή χαρακτηριστικών ομάδων.



— Η θέση α- ή θέση 1 είναι ο άνθρακας που φέρει το αλογόνο

Ρόλος των βάσεων στις αντιδράσεις αφυδραλογόνωσης

- Διαφορετικές βάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά την αντίδραση αφυδραλογόνωσης.
- Τυπικές βάσεις είναι KOH σε αιθανόλη (για δ/ση του υδραλογόνου) ή αιθοξείδιο του Na σε αιθανόλη.
- t-βουτοξείδιο του K είναι μια ακόμα βάση που χρησιμοποιείται συχνά σε αντιδράσεις αφυδραλογόνωσης.

✓ Συνήθεις βάσεις που περιέχουν O : KOH NaOEt KOBu-t

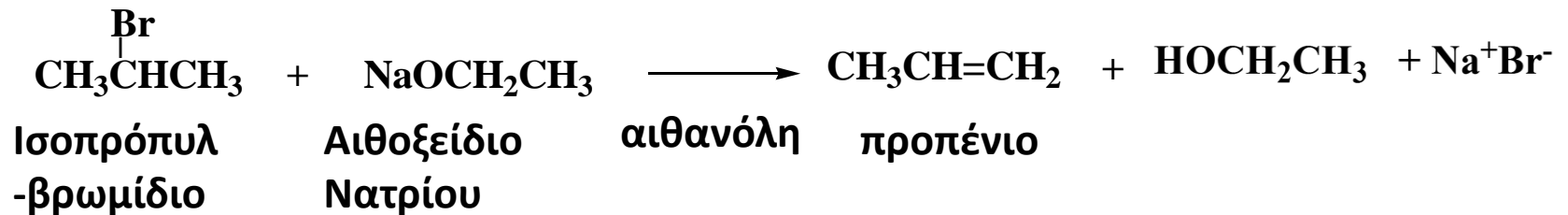
Παρασκευή των βάσεων αλκοξειδίων

- Οι περισσότερες από τις βάσεις είναι εμπορικά διαθέσιμες. Παρασκευάζονται **μέσω της γρήγορης οξείδωσης των ξηρών (χωρίς υγρασία) αλκοολών** με τα αντίστοιχα αλκάλια.
- Τα αλκοξείδια του Na μπορούν να παρασκευασθούν επίσης μέσω της αντίδρασης **των αλκοολών με την ισχυρή βάση υδριδίου του Na.**

Μηχανισμός απόσπασης E2

Μηχανισμός αφυδραλογόνωσης: Η αντίδραση E2

- Η αντίδραση του ισοπρόπυλ-βρωμιδίου με αιθοξείδιο σε δ/μα αιθανόλης οδηγεί στο σχηματισμό προπενίου.



με ρυθμό: $\text{ρυθμός} = k[\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3][\text{NaOCH}_2\text{CH}_3]$

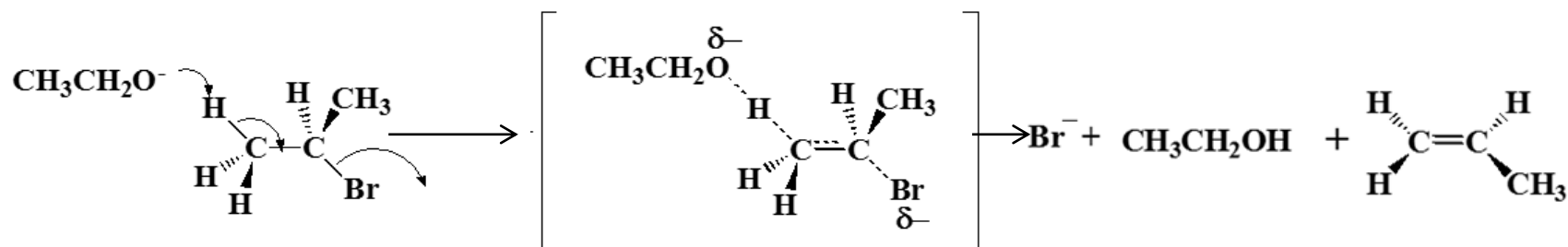
Δηλαδή, ακολουθεί κινητική 2^{ης} τάξης

- Η κινητική δείχνει ότι τόσο το αλκυλαλογονίδιο όσο και η βάση συμμετέχουν στο μεταβατικό στάδιο που καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης.
- Ο συμβολισμός αυτής της διμοριακής αντίδρασης είναι E2

Μηχανισμός της αντίδρασης E2

- Ο μηχανισμός που προτείνεται για την αντίδραση E2 βασίζεται στην παρατήρηση ότι ακολουθεί κινητική 2^{ης} τάξης αλλά και στη στερεοχημεία των αντιδρώντων και προϊόντων.
- Η αντίδραση E2 όπως και η αντίδραση S_N2 προχωράει σε ένα απλό βήμα.

Μηχανισμός της αντίδρασης E2

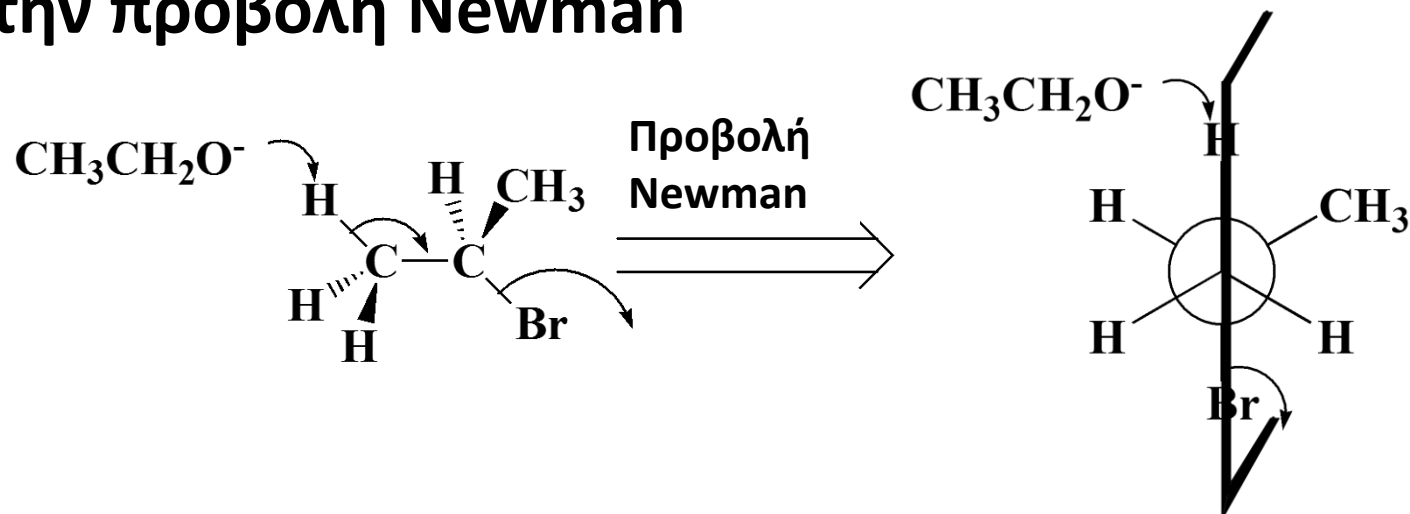


Το αλκυλαλογονίδιο αντιδρά από μια διαμόρφωση όπου το H και το X (αποχωρούσες ομάδες) καθώς και ο δεσμός C-C βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Αυτό αντιστοιχεί στην αντι διαβαθμισμένη διαμόρφωση ή αντί-ομοεπίπεδη

Καθώς η βάση αποσπά το H^+ ο διπλός δεσμός ξεκινά να σχηματίζεται και το Br^- αρχίζει να απομακρύνεται

Μηχανισμός της αντίδρασης E2

- Η στερεοχημική απαίτηση του μηχανισμού E2 για τη μεταβατική κατάσταση είναι πιο ξεκάθαρη **αν δούμε την προβολή Newman**



Το αλκυλαλογονίδιο αντιδρά από μια διαμόρφωση όπου οι αποχωρούσες ομάδες είναι σε αντί διαμόρφωση ή αλλιώς από αντί ομοεπίπεδη γεωμετρία

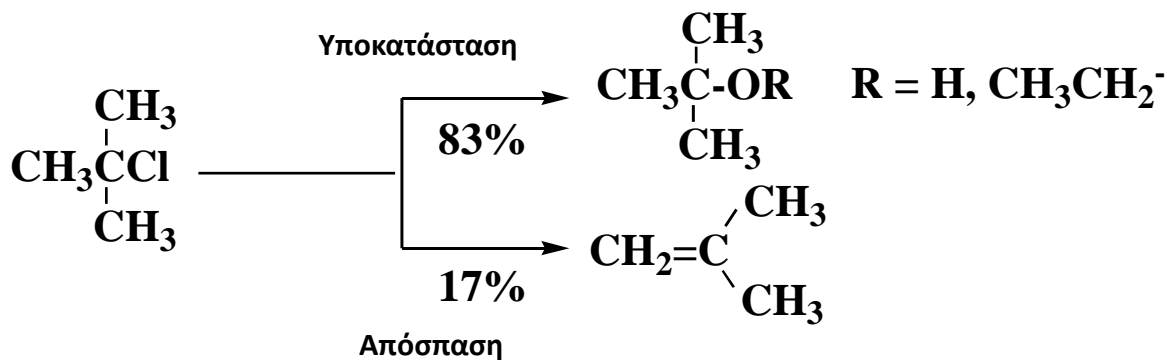
Αλληλεπικάλυψη p-τροχιακών στη μεταβατική κατάσταση

- Η αντί – ομοεπίπεδη διαμόρφωση επιτρέπει την άμεση αλληλεπικάλυψη των p-τροχιακών των ανθράκων που θα σχηματίσουν το διπλό δεσμό στη μεταβατική κατάσταση
- Έτσι εξασφαλίζεται η - απαιτούμενη για το σχηματισμό διπλού δεσμού- μετατροπή από sp^3 σε sp^2 υβριδισμό που συμβαίνει κατά τη διάρκεια του σχηματισμού της μεταβατικής κατάστασης
- Η ενέργεια που εκλύεται κατά την αλληλεπίδραση των p τροχιακών και το σχηματισμό του π-δεσμού σταθεροποιεί την μεταβατική κατάσταση και γι' αυτό υπάρχει και η στερεοχημική απαίτηση στην αντίδραση E2.

Μηχανισμός απόσπασης E1

Αντίδραση Ε1

- Η αντίδραση του t-βουτυλοχλωριδίου σε μίγμα 80% αιθανόλη και 20% νερό στους 25°C οδηγεί σε ένα μίγμα προϊόντων από 2 ανταγωνιστικές αντιδράσεις: **Την υποκατάσταση και την απόσπαση**



Ρυθμός σχηματισμού ισοβουτενίου

- Ο ρυθμός σχηματισμού του ισοβουτενίου δίνεται από τη σχέση:

$$\text{ρυθμός} = k[\text{t} - \text{βούτυλ} - \text{χλωρίδιο}]$$

Δηλαδή είναι 1^{ης} τάξης.

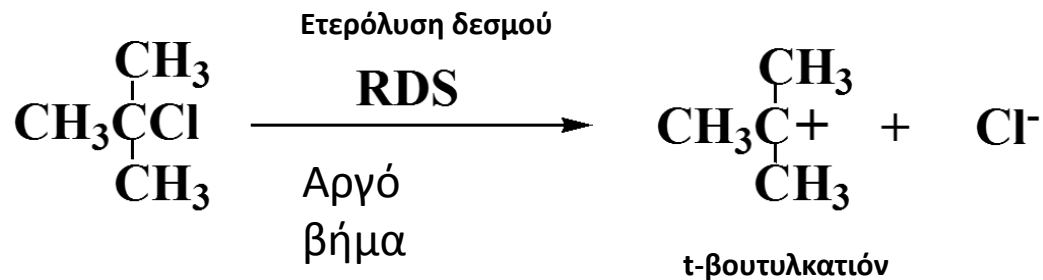
- Ο συμβολισμός αυτής της μονομοριακής αντίδρασης είναι E1
- **Η έκφραση για το ρυθμό αντίδρασης της E1 απόσπασης είναι της ίδιας μορφής με την SN1 αντίδραση υποκατάστασης :**

$$\text{ρυθμός} = k_{\text{υποκατάστ}}[\text{t} - \text{βούτυλ} - \text{χλωρίδιο}]$$

- Ο λόγος των δύο προϊόντων είναι : $\frac{k_{\text{απόσπ}}}{k_{\text{υποκατάστ.}}} = \frac{17}{83}$

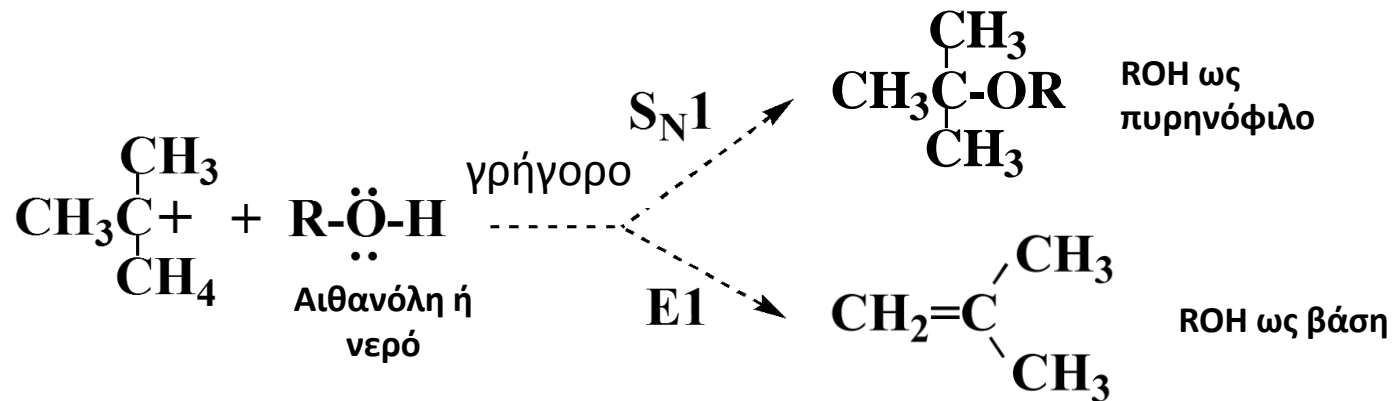
Μηχανισμός των ανταγωνιστικών αντιδράσεων E1/S_N1

- Οι δυο ανταγωνιστικές αντιδράσεις απόσπασης/υποκατάστασης έχουν το ίδιο καθοριστικό βήμα ταχύτητας: **την ετερόλυση του δεσμού C-X προς σχηματισμό του καρβοκατιόντος**



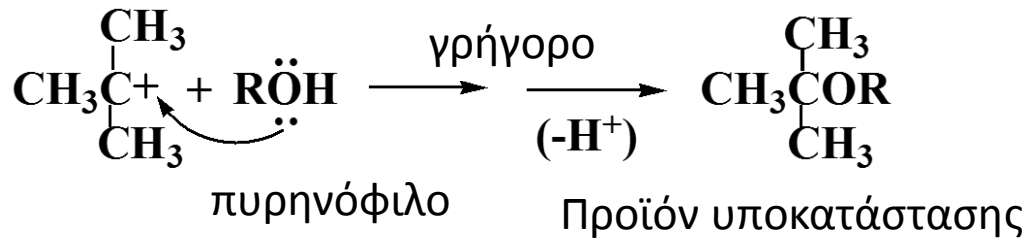
Μηχανισμός των ανταγωνιστικών αντιδράσεων E1/S_N1

- Μετά το αργό καθοριστικό βήμα υπάρχουν **2 ανταγωνιστικές αντιδράσεις** μεταξύ του καρβοκατιόντος και του μίγματος νερού/αιθανόλης (που δρα ως πυρηνόφιλο/βάση) και **οδηγεί είτε σε υποκατάσταση είτε σε απόσπαση.**



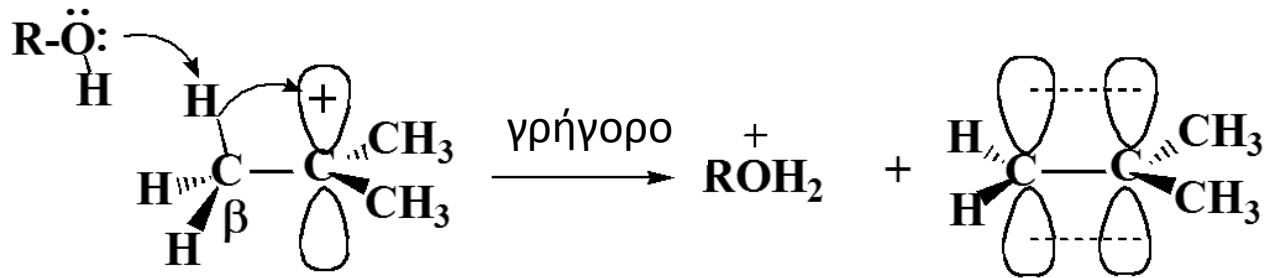
Αντίδραση E1: Το βήμα της απώλειας πρωτονίου

- Ο δρόμος που οδηγεί σε υποκατάσταση είναι ο ίδιος που αναφέραμε στο μηχανισμό S_N1 . Σε ένα γρήγορο βήμα το ενδιάμεσο καρβοκατιόν **αντιδρά με το πυρηνόφιλο (νερό ή αιθανόλη) προς σχηματισμό αιθέρα.**



Αντίδραση E1: Το βήμα της απώλειας πρωτονίου

- Στο δρόμο που οδηγεί σε απόσπαση, σε ένα επίσης γρήγορο βήμα, η βάση (νερό ή αλκοόλη) απομακρύνει ένα β-πρωτόνιο από το καρβοκατιόν προς σχηματισμό αλκενίου.

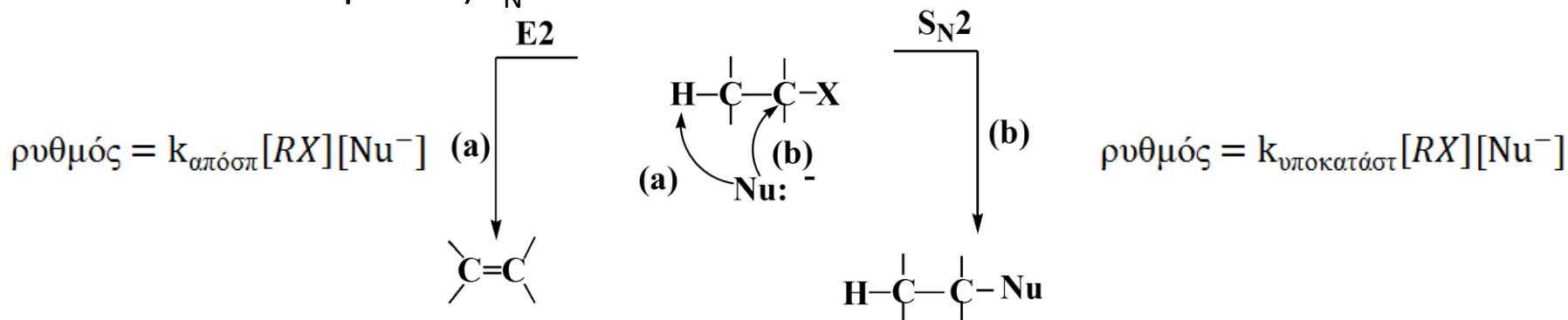


- Στη παραπάνω διαμόρφωση, το δεσμικό τροχιακό του β -υδρογόνου ευθυγραμίζεται με το κενό p -τροχιακό του C που φέρει το θετικό φορτίο.
- Αυτή η στερεοχημική απαίτηση οδηγεί σε άμεση **αλληλεπικάλυψη των p -τροχιακών** και το σχηματισμό του π -δεσμού.

Υποκατάσταση vs Απόσπαση

Αντίδραση S_N2 vs Αντίδραση E2

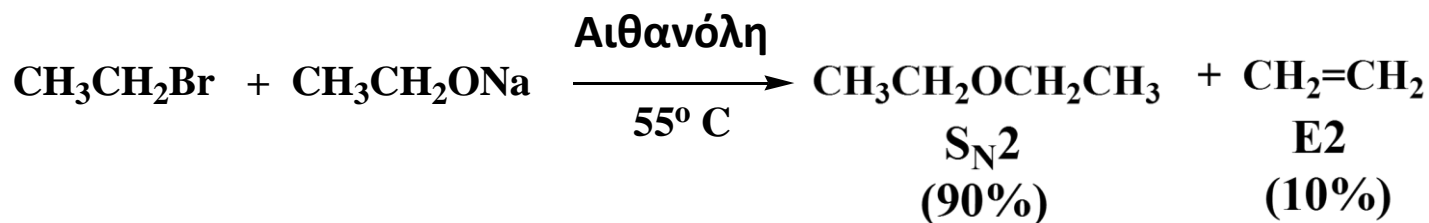
- Επειδή τα ισχυρά πυρηνόφιλα είναι συνήθως και ισχυρές βάσεις, **οι αντιδράσεις S_N2 και E2 είναι συνήθως ανταγωνιστικές** όπως συνήθως και οι αντιδράσεις S_N1 και E1



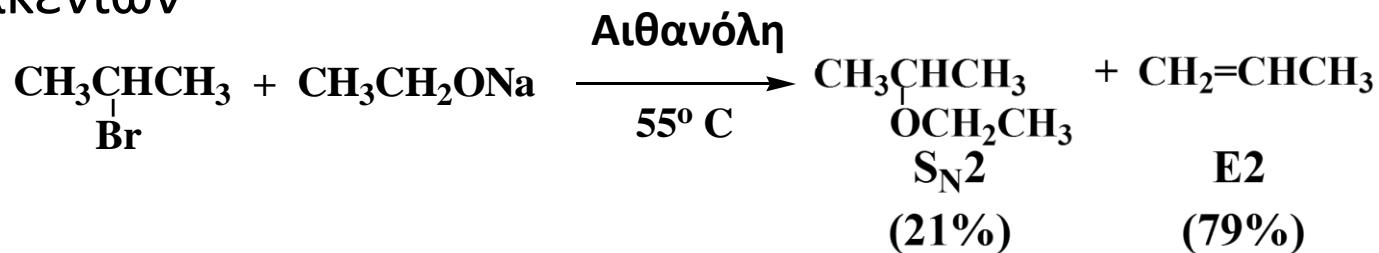
- Οι εκφράσεις των ρυθμών ταχύτητας τόσο για την υποκατάσταση όσο και για την απόσπαση εξαρτώνται από τις συγκεντρώσεις του πυρηνόφιλου και του υποστρώματος (αλκυλαλογονίδιο). **Άρα ο ανταγωνισμός μεταξύ των δυο αυτών δρόμων δεν μπορεί να αλλάξει μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του ενός ή του άλλου**
- Ωστόσο, το **πιο από τα δυο βήματα θα ευνοηθεί και θα επικρατήσει** εξαρτάται τόσο από τη **δομή** του RX όσο και από την **επιλογή της βάσης**

Χαρακτηριστικά παραδείγματα – Δομή Υποστρώματος

- Η αντίδραση **πρωτοταγών αλκυλαλογονιδίων με βάσεις αλκοξειδίων χωρίς στερικές παρεμποδίσεις ευνοούν την υποκατάσταση**

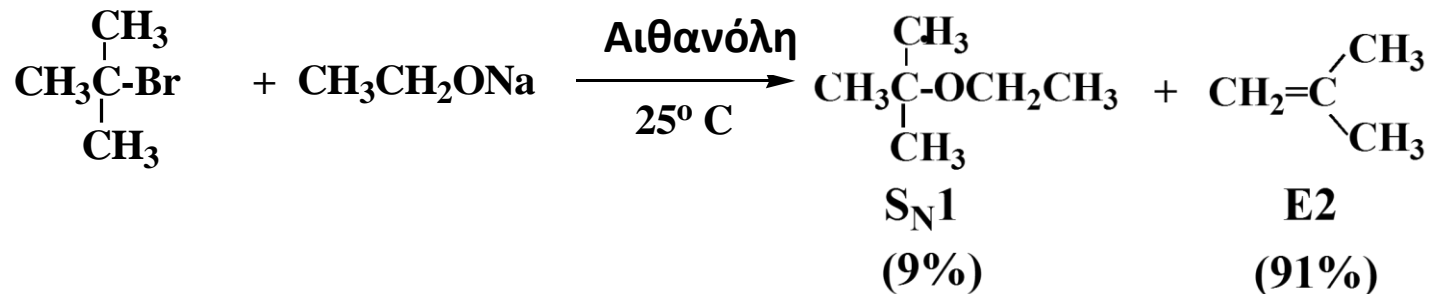


- **Δευτεροταγή αλκυλαλογονίδια** αντιδρούν με βάσεις αλκοξειδίων **ευνοούν την απόσπαση** και το σχηματισμό αλκενίων



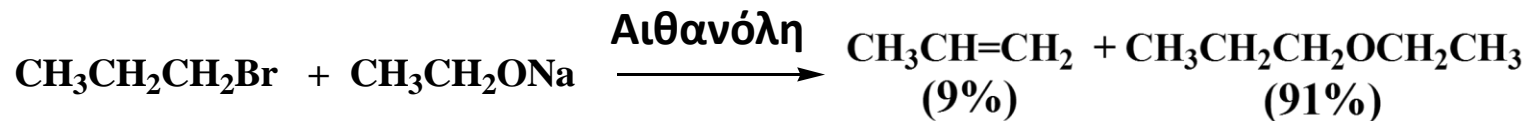
Χαρακτηριστικά παραδείγματα – Δομή Υποστρώματος

- Τριτοταγή αλκυλαλογονίδια με βάσεις αλκοξειδίων δίνουν πολύ δύσκολα αντιδράσεις υποκατάστασης. **Επικρατεί ο μηχανισμός απόσπασης** και το προϊόν υποκατάστασης είναι αποτέλεσμα μηχανισμού S_N1 .

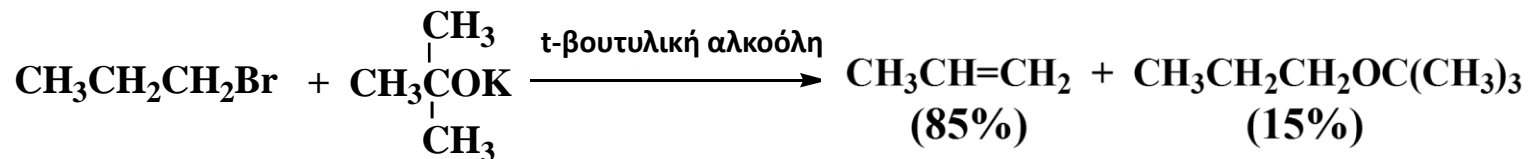


Βάσεις με στερικές παρεμποδίσεις ευνοούν την απόσπαση

- Όταν χρησιμοποιούνται βάσεις χωρίς στερικές παρεμποδίσεις ευνοείται η υποκατάσταση

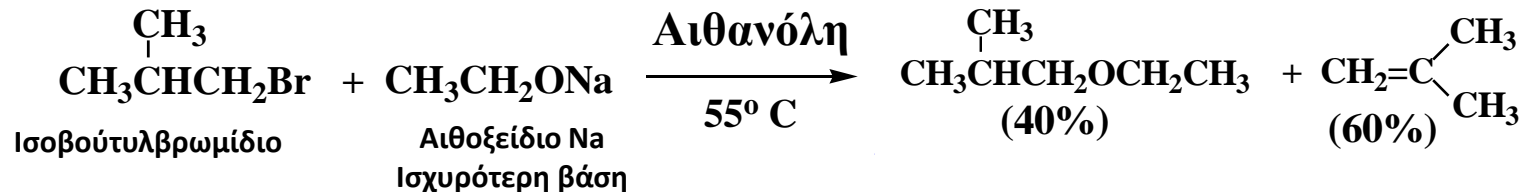
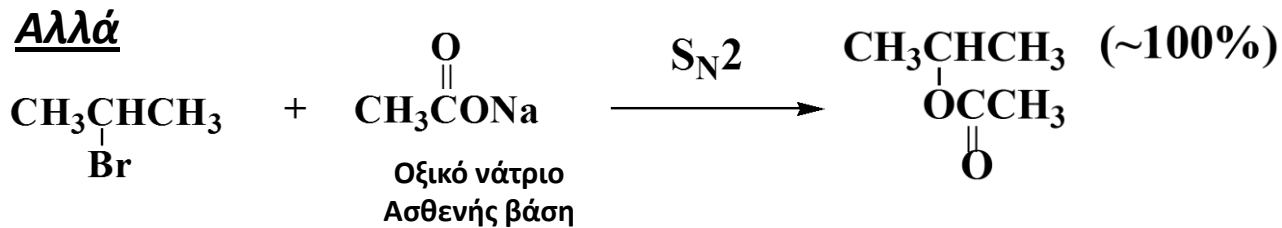
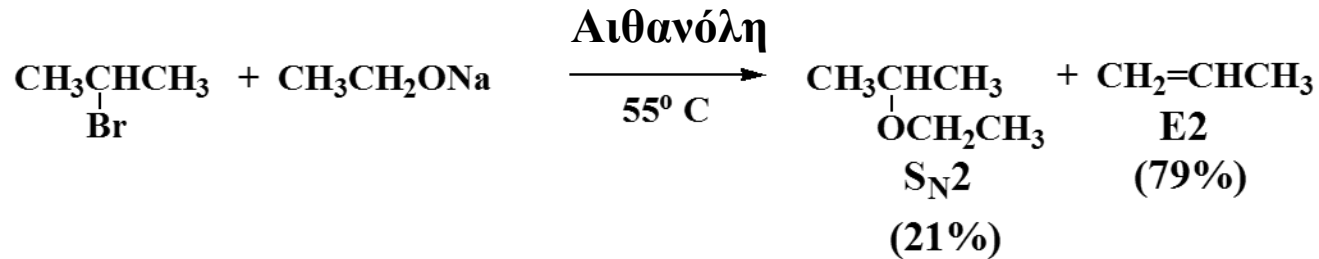


- Όταν χρησιμοποιούνται βάσεις με στερικές παρεμποδίσεις ευνοείται η απόσπαση

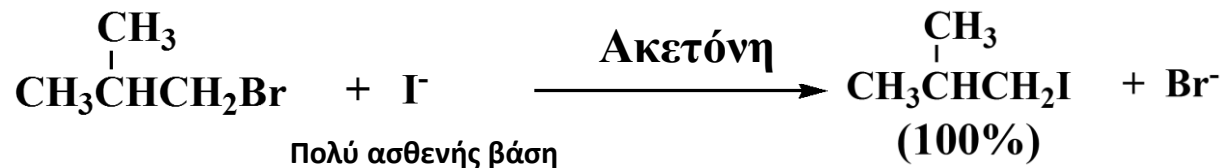


- Στερικές παρεμποδίσεις επηρεάζουν σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό την πυρηνόφιλη υποκατάσταση καθώς το πυρηνόφιλο πρέπει να προσεγγίσει το άνθρακα που φέρει το αλογόνο

Ασθενείς Βάσεις ευνοούν την υποκατάσταση



Ασθενείς Βάσεις ευνοούν την υποκατάσταση



Το ιόν του ιωδίου είναι πολύ ασθενής βάση και επιπλέον έχει πολύ μεγαλύτερη πολωσιμότητα από τα αλκοξείδια.

Η υποκατάσταση ευνοείται στη περίπτωση ασθενούς βάσης και ομάδων με μεγάλη πολωσιμότητα.

Σύνοψη

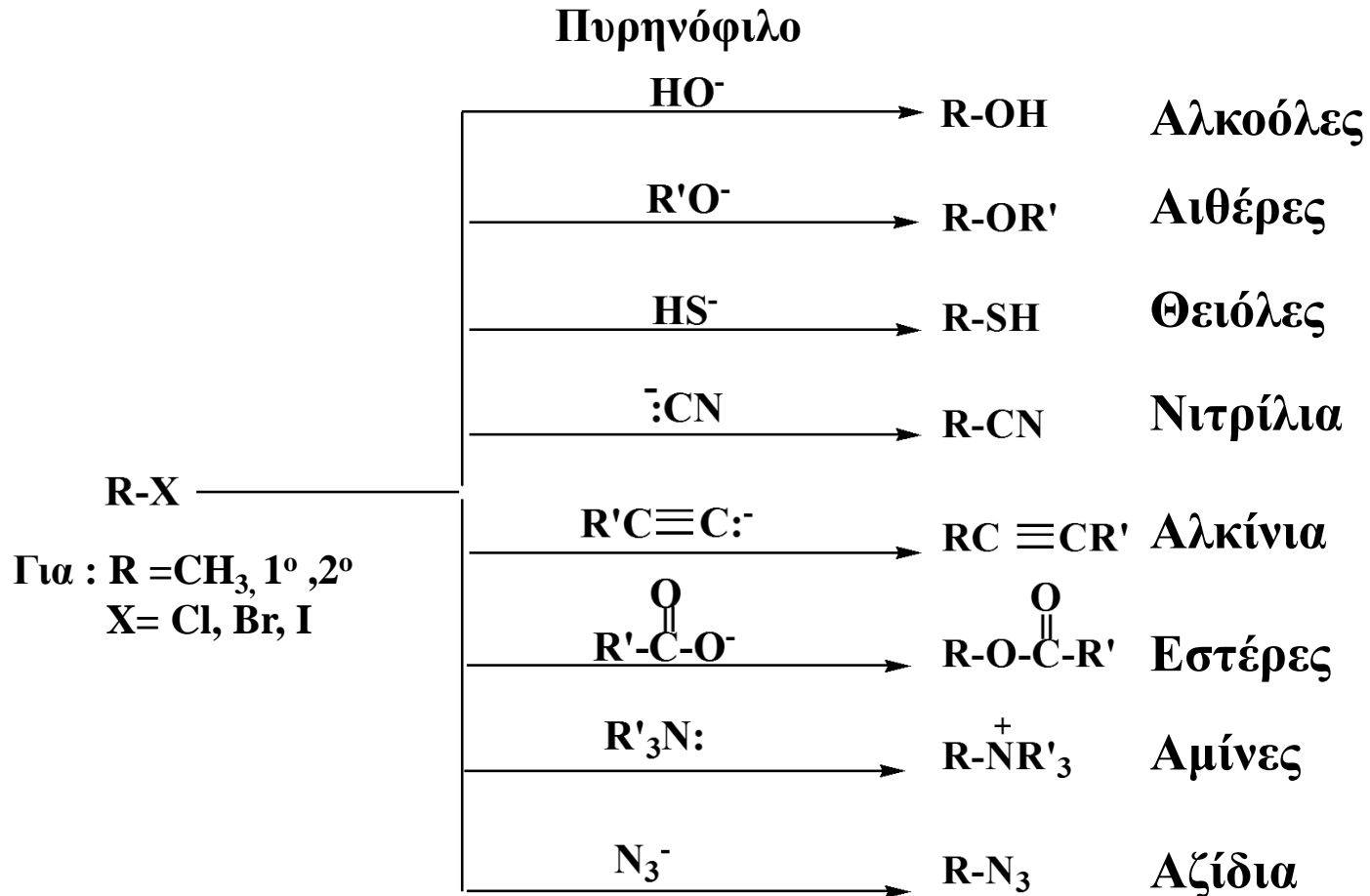
Αντιδράσεις υποκατάστασης / απόσπασης στα αλκυλαλογονίδια

Δομή	SN1	SN2	E1	E2
CH_3X	-	Πολύ γρήγορη	-	-
RCH_2X	-	Επικρατεί	-	Βάσεις με στερικές παρεμποδίσεις ευνοούν E2
$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{RCHX} \end{array}$	Μικρή Συνεισφορά	Επικρατεί όταν έχουμε ασθενή βάση	Μικρή Συνεισφορά	Επικρατεί όταν έχουμε ισχυρή βάση
$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{RCX} \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	Επικρατεί	-	Ανταγωνίζεται SN1 σε ισχυρές βάσεις	Ισχυρότερες βάσεις ευνοούν E2

Σύνθεση οργανικών ενώσεων μέσω αντιδράσεων υποκατάστασης

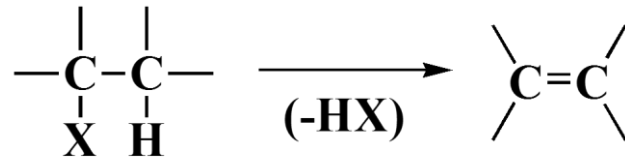
- Η μετατροπή μιας ένωσης σε μια άλλη μέσω χημικής αντίδρασης καλείται σύνθεση.
- Οι αντιδράσεις υποκατάστασης SN1 και SN2 αλκυλαλογονιδίων μπορούν να οδηγήσουν στη σύνθεση μεγάλου αριθμού χαρακτηριστικών ομάδων

Σύνθεση οργανικών ενώσεων μέσω αντιδράσεων υποκατάστασης



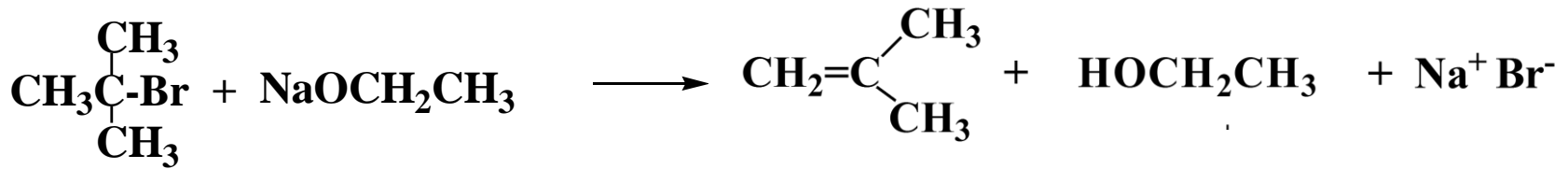
Σύνθεση οργανικών ενώσεων μέσω αντιδράσεων απόσπασης

- οι αντιδράσεις απόσπασης αλκυλαλογονιδίων (αφυδραλογόνωση) μας οδηγούν στη σύνθεση των αλκενίων και κυκλοαλκενίων



Αλκυλαλογονίδια

Αλκένια

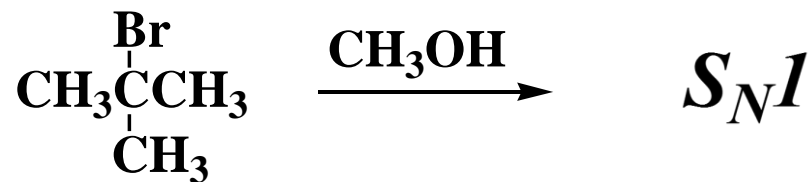


t-βουτυλοβρωμίδιο

Ισοβουτένιο

Κουίζ

Για τις παρακάτω αντιδράσεις ποιος μηχανισμός θα υπερισχύει μεταξύ των S_N1 , S_N2 , E1 και E2



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.