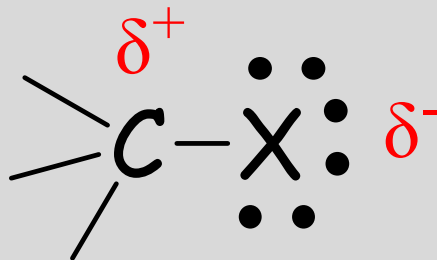


# **Αλκυλαλογονίδια**

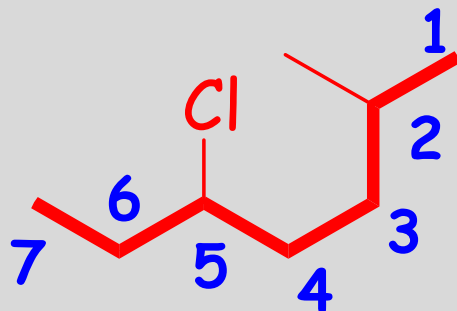
- Ως **αλκυλαλογονίδια** ορίζουμε τις οργανικές ενώσεις που περιέχουν τη λειτουργική ομάδα C—X, όπου X = αλογόνο, δηλαδή F, Br, Cl, I.
- Επειδή ο δεσμός της λειτουργικής ομάδας προκύπτει από την επικάλυψη του **sp<sup>3</sup>**-υβριδισμένου τροχιακού του άνθρακα με ένα **p** τροχιακό του αλογόνου, η ισχύς του είναι άμεση συνάρτηση του μεγέθους του αλογόνου. Συγκεκριμένα το μεγαλύτερο από όλα I χρησιμοποιεί τα ογκώδη **5p** τροχιακά, έτσι η επικάλυψη είναι μικρή και ο δεσμός C—I να είναι ο ασθενέστερος όλων. Άρα λογικά η ισχύς των δεσμών θα είναι: C—F > C—Cl > C—Br > C—I.
- Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των **αλκυλαλογονιδίων** είναι ότι η ισχυρή ηλεκτραρνητικότητα των αλογόνων έχει ως συνέπεια την πόλωση του δεσμού C—X με αποτέλεσμα τα αλογόνα να έχουν μερικό αρνητικό φορτίο ( $\delta^-$ ). Αντίστοιχα, ο γειτονικός άνθρακας αποκτά μερικό θετικό φορτίο ( $\delta^+$ ), δηλαδή μετατρέπεται σε ηλεκτρονιόφιλο κέντρο, σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα:



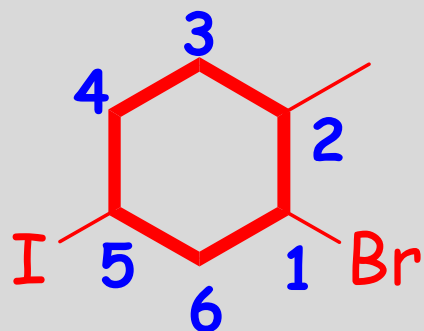
## Ονοματολογία Αλκυλαλογονιδίων

- ☀ Τα **αλκυλαλογονίδια ονομάζονται** με βάση τους ίδιους ακριβώς κανόνες που διέπουν την ονοματολογία των αλκανίων.
- Η αρίθμηση της ανθρακικής αλυσίδας αρχίζει από το άκρο που είναι πλησιέστερο σε υποκαταστάτη, ανεξάρτητα εάν αυτός είναι αλογόνο ή αλκύλιο. Στα κυκλικά αλκυλαλογονίδια η αρίθμηση ξεκινά από τον υποκαταστάτη που έχει την αλφαβητική προτεραιότητα και συνεχίζει προς εκείνη την κατεύθυνση που εξασφαλίζει τους μικρότερους δυνατούς αριθμούς στους υπόλοιπους υποκαταστάτες.
- Οι υποκαταστάτες αναφέρονται και εδώ αλφαβητικά.

Δυο χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η ονομασία των παρακάτω **αλκυλαλογονιδίων**.



**2-μεθυλο-5-χλωροεπτάνιο**



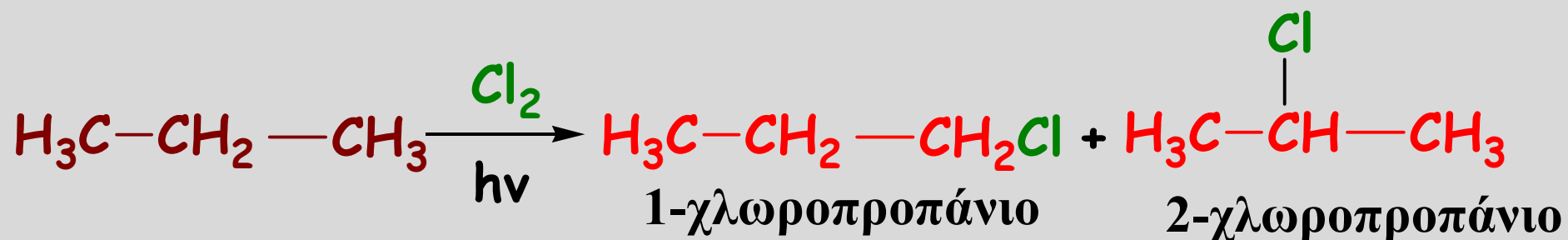
**1-βρομο-5-ιωδο-2-μεθυλοκυκλοεξάνιο**

## Μέθοδοι Παρασκευής Αλκυλαλογονιδίων

Τα **αλκυλαλογονίδια** (άκυκλα ή κυκλικά) είναι δυνατόν να συντεθούν με μία από τις παρακάτω γενικές μεθόδους:

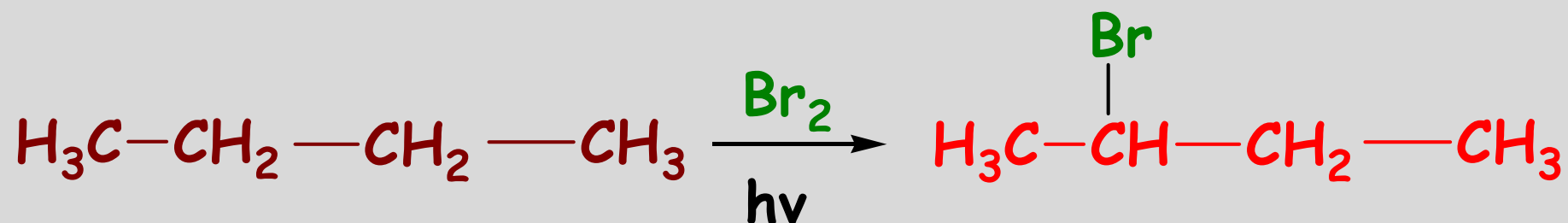
➡ **Αλογόνωση αλκανίων** μέσω ελευθέρων ριζών.

Η **φωτοχημική αλογόνωση** των **αλκανίων** μελετήθηκε διεξοδικά στο οικείο κεφάλαιο, είναι δε ιδιαίτερα χρήσιμη ιδίως σε **αλκάνια** που περιέχουν μόνο ένα είδος ατόμων υδρογόνου. Αντίθετα όσα περιέχουν περισσότερα είδη πρωτονίων, όπως στο παράδειγμα το **προπάνιο** (περιέχει δυο δευτεροταγή και έξι όμοια πρωτοταγή άτομα υδρογόνου) οδηγούν στη σύνθεση μίγματος προϊόντων.



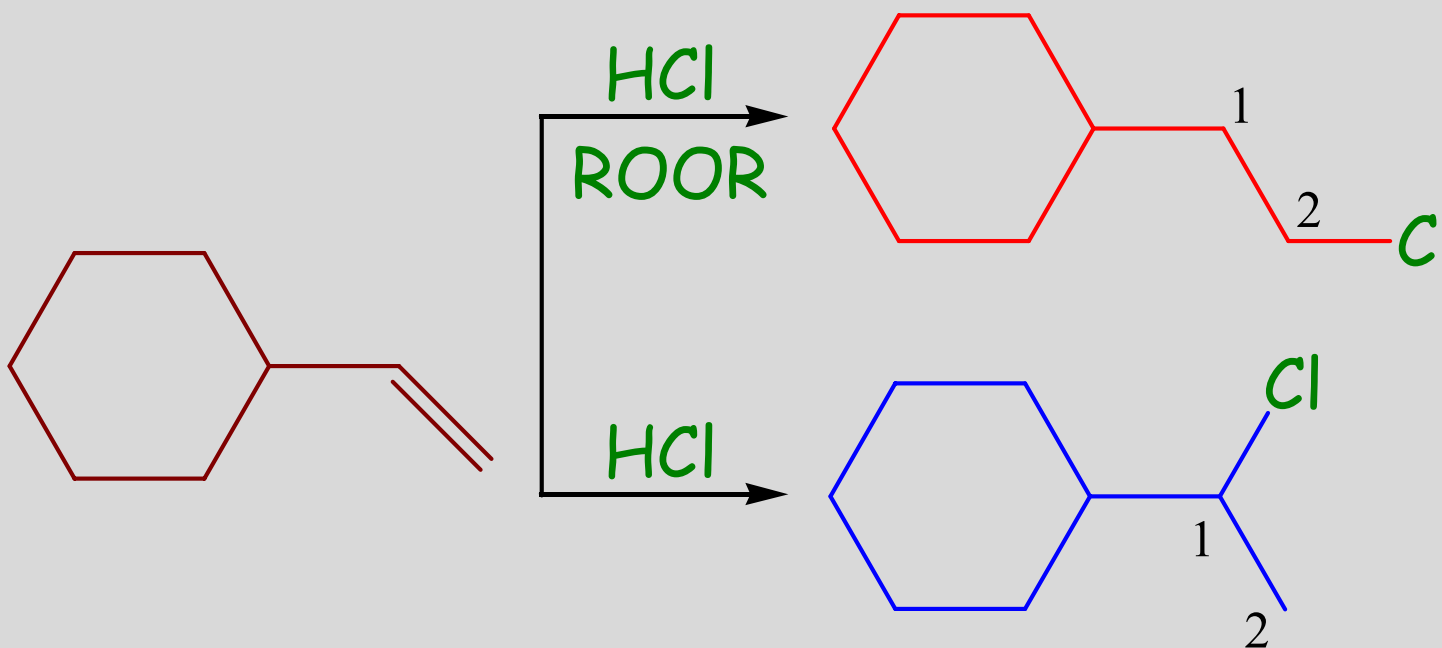
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται με αξιοσημείωτη τοποεκλεκτικότητα, αφού λαμβάνει χώρα μέσω σχηματισμού του αντίστοιχης ρίζας, η σταθερότητα της οποίας είναι συνάρτηση του βαθμού υποκατάστασής του. Έτσι τα τριτοταγή και δευτεροταγή αλκυλαλογονίδια σχηματίζονται πολύ ευκολότερα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πρωτοταγή.

Για παράδειγμα, η **βρομίωση** του **βουτανίου** δίνει ως κύριο προϊόν το **2-βρομοβουτάνιο**, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



## ➡ Προσθήκη υδραλογόνων σε αλκένια.

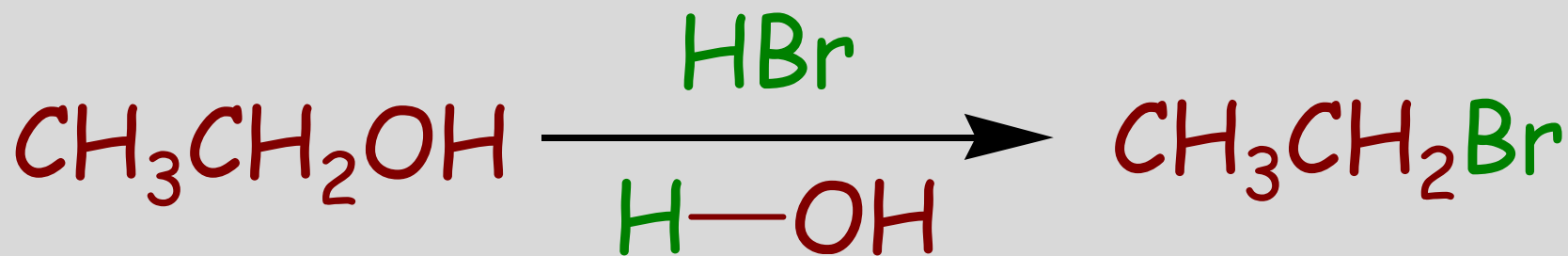
Ο μηχανισμός της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα με αξιοθαύμαστη **τοποεκλεκτικότητα**, έχει ήδη μελετηθεί διεξοδικά στο κεφάλαιο των **αλκενίων**. Εάν η αντίδραση πραγματοποιηθεί με πολικό μηχανισμό δίνει προϊόντα προσθήκης κατά **Markovnikov**, ενώ εάν λάβει χώρα μέσω ριζών δίνει προϊόντα προσθήκης κατά **αντι-Markovnikov**. Για παράδειγμα, η προσθήκη **υδροχλωρίου** στο **αιθενυλοκυκλοεξάνιο** (πολικός μηχανισμός) δίνει ως προϊόν το **1-χλωροαιθυλοκυκλοεξάνιο**, ενώ παρουσία υπεροξειδίου (ομολυτικός μηχανισμός) δίνει ως προϊόν το **2-χλωροαιθυλοκυκλοεξάνιο**.



⇒ Αντίδραση υδραλογόνων με αλκοόλες.

Το **υδροξύλιο** των **αλκοολών** αντικαθίσταται με **αλογόνο** όταν αυτά αντιδρούν με **υδραλογόνα**. Ο μηχανισμός της αντίδρασης θα μελετηθεί αναλυτικά στο κεφάλαιο των **αλκοολών**.

Για παράδειγμα, η **αιθανόλη** αντιδρά με **υδροβρόμιο** δίνοντας ως προϊόν το **βρομοαιθάνιο**.



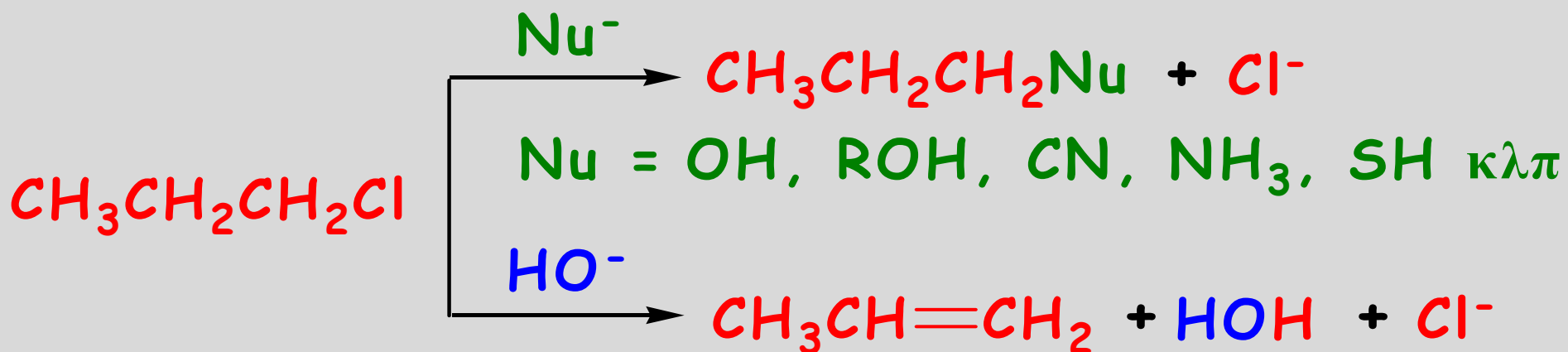


⇒ Αντίδραση αλκοολών με  $\text{SOCl}_2$  (θειονυλοχλωρίδιο).

Αποτελεί την καλύτερη μέθοδο παρασκευής των **αλκυλοχλωριδίων** και ο μηχανισμός της θα μελετηθεί στο κεφάλαιο των αλκοολών. Για παράδειγμα, η **προπανόλη** αντιδρώντας με το **θειονυλοχλωρίδιο** δίνει ως προϊόν το **1-χλωροπροπάνιο**.



Δυο είναι οι κύριες κατηγορίες αντιδράσεων που εμπλέκονται τα **αλκυλαλογονίδια**. Η πρώτη αφορά την **υποκατάστασή** τους με **πυρηνόφιλα αντιδραστήρια** και η δεύτερη αναφέρεται στην **αφυδραλογόνωσή** (απόσπαση) τους σε **βασικό** περιβάλλον.



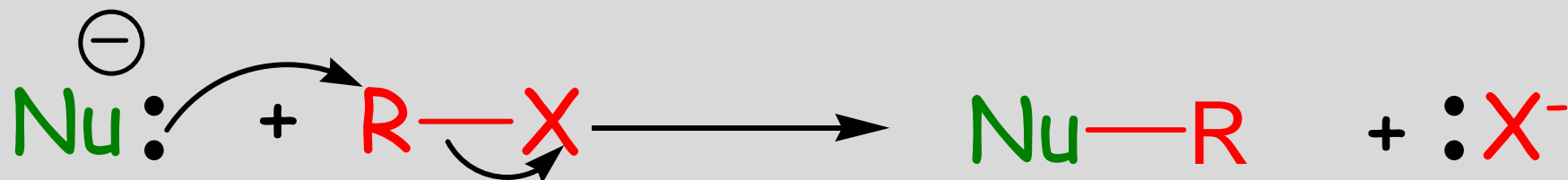
Οι δυο αυτές κατηγορίες αντιδράσεων είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την οργανική χημεία, επειδή οδηγούν στη σύνθεση μεγάλης ποικιλίας χημικών ενώσεων και θα αναλυθούν εκτενώς στη συνέχεια.

## Αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης

Οι αντιδράσεις **πυρηνόφιλης υποκατάστασης** είναι χαρακτηριστικές για όλα τα οργανικά μόρια που διαθέτουν μια **καλή αποχωρούσα ομάδα**, η οποία μπορεί να **υποκατασταθεί** από μια άλλη ομάδα.

Η κατηγορία αυτή των αντιδράσεων θα μελετηθεί στο κεφάλαιο των **αλκυλαλογονιδίων**, αφού αυτά αποτελούν την πλέον χαρακτηριστική κατηγορία των μορίων αυτών.

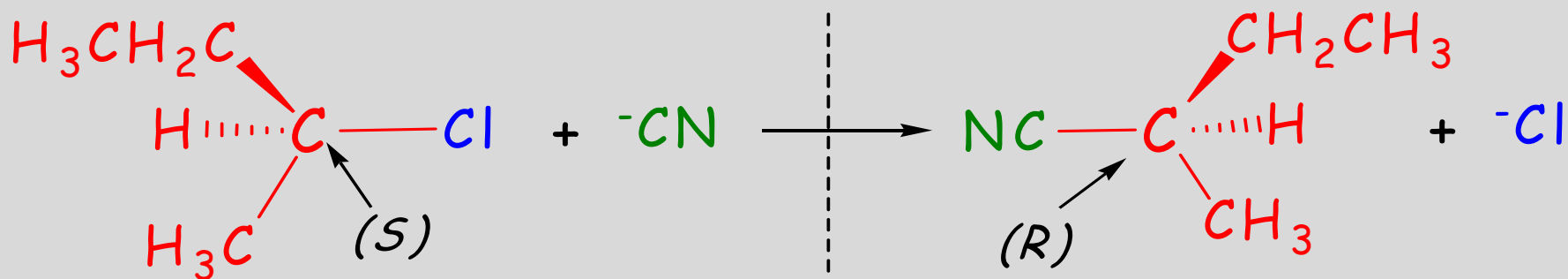
Είναι όμως ευνόητο ότι χρησιμοποιώντας το γενικό συμβολισμό **X** για το πυρηνόφιλο που υποκαθίσταται, εννοούμε ότι μπορεί να είναι είτε **αλογόνο** ή οιαδήποτε άλλη **αποχωρούσα ομάδα** (πχ.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $-\text{OSO}_3\text{R}$  κλπ).



## Μηχανισμός S<sub>N</sub>2

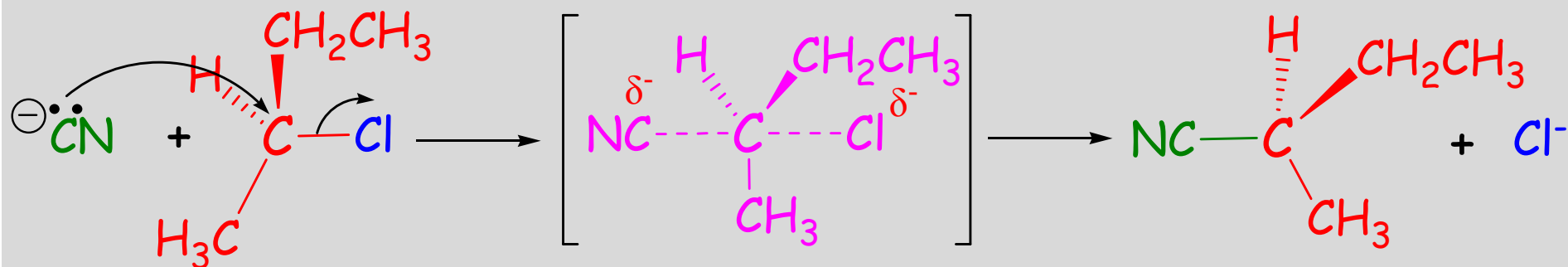
Κάθε τυπική αντίδραση υποκατάστασης που λαμβάνει χώρα με **μηχανισμό S<sub>N</sub>2** έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- ➡ Είναι αντίδραση δευτέρας τάξης, δηλαδή η ταχύτητά της είναι ανάλογη τόσο με τη συγκέντρωση του αντιδρώντος μορίου, όσο και του προσβάλλοντος πυρηνόφιλου (**Ταχύτητα =  $k \cdot [RX] \cdot [Nu]$** ).
- ➡ Εάν το πυρηνόφιλο που υποκαθίσταται (αποχωρεί) έχει δεσμό με ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα, τότε αναστρέφεται η απεικόνιση του άνθρακα αυτού. Για παράδειγμα, στο μόριο που ακολουθεί η υποκατάσταση του χλωρίου με κυάνιο έχει ως αποτέλεσμα και την αναστροφή της απεικόνισης του χειρόμορφου άνθρακα.



Αναλυτικότερα, το πυρηνόφιλο ( $\text{CN}^-$ ) προσβάλλει τον άνθρακα που έχει δεσμό με την αποχωρούσα ομάδα (ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα) από αντιδιαμετρική κατεύθυνση σε σχέση με την αποχωρούσα ομάδα ( $\text{Cl}^-$ ).

Ουσιαστικά μια πυρηνόφιλη υποκατάσταση που λαμβάνει χώρα με  **$\text{S}_{\text{N}}2$  μηχανισμό** πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, αφού ταυτόχρονα σχηματίζεται ο δεσμός  $\text{C}-\text{CN}$  και διασπάται ο δεσμός  $\text{C}-\text{Cl}$ . Στη **μεταβατική κατάσταση** οι δεσμοί αυτοί είναι μεν ομοεπίπεδοι, ευρίσκονται όμως στις αντίθετες πλευρές του άνθρακα.



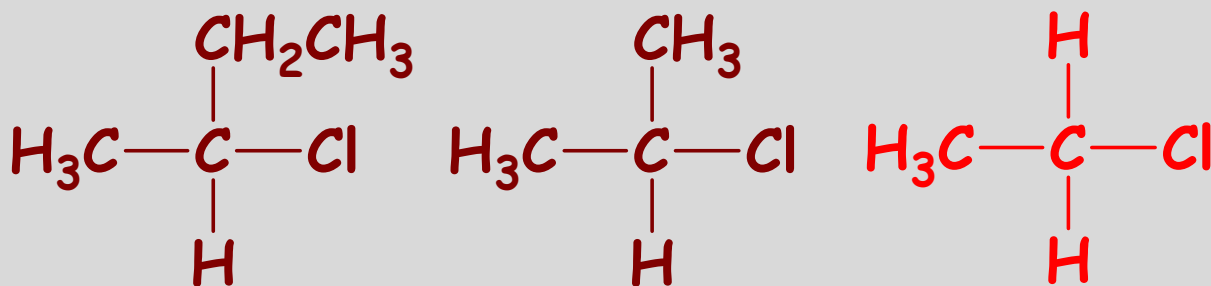
Η όλη αυτή αναστροφή της γεωμετρίας του μορίου μοιάζει πολύ με ανοικτή ομπρέλα που την αναστρέφει ο δυνατός αέρας, είναι δε γνωστή ως αναστροφή κατά **Walden**.

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

## ➡ Το υπόστρωμα

Η ταχύτητα **αυξάνεται** με τη **μείωση του μεγέθους των υποκαταστατών** του άνθρακα που φέρει την αποχωρούσα ομάδα.

Αφού η προσέγγιση του πυρηνόφιλου στον ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα εξαρτάται από το μέγεθος των υποκαταστατών του άνθρακα, είναι λογικό η παρουσία ογκωδών υποκαταστατών να δυσκολεύει την προσέγγιση αυτή. Έτσι, ένα **πρωτοταγές αλκυλαλογονίδιο** δίνει ταχύτερη αντίδραση **S<sub>N</sub>2 υποκατάστασης** σε σύγκριση με ένα αντίστοιχο **δευτεροταγές αλκυλαλογονίδιο**. Αντίθετα, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, ένα **τριτοταγές αλκυλαλογονίδιο** δεν μπορεί να δώσει αντίδραση υποκατάστασης μέσω **S<sub>N</sub>2 μηχανισμού**.



➔  
Αυξανόμενη ταχύτητα S<sub>N</sub>2 υποκατάστασης

## ➡ Το προσβάλλον πυρηνόφιλο

Η ταχύτητα **αυξάνεται** με την **αύξηση του πυρηνόφιλου χαρακτήρα (ή βασικότητας)** της προσβάλλουσας ομάδας

Ο πυρηνόφιλος χαρακτήρας μιας ένωσης είναι κατά προσέγγιση ανάλογος της βασικότητάς της (αφού αντίστοιχα όσο ασθενέστερο είναι ένα οξύ τόσο ισχυρότερη είναι η συζυγής του βάση).

Έτσι η σειρά ισχύος των πυρηνόφιλων είναι  $\text{OH}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{H}_2\text{O}$ , επειδή αντίστοιχα η σειρά ισχύος των αντίστοιχων οξέων είναι  $\text{H}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{COOH} < \text{H}_3\text{O}^+$ .

Για τα στοιχεία της ίδιας σειράς του περιοδικού πίνακα ισχύει ότι η βασικότητα μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους, πχ  $\text{C}^- > \text{N}^- > \text{O}^- > \text{F}^-$ . Για τα στοιχεία της ίδιας στήλης όμως υπεισέρχεται και ο παράγοντας της μεγάλης διαφοράς μεγέθους τους που συνεπάγεται μεγαλύτερη πολωσιμότητα για τα ογκωδέστερα άτομα, με συνέπεια τα στοιχεία με μεγάλο ατομικό βάρος να είναι καλύτερα πυρηνόφιλα.

Για παράδειγμα στα αλογόνα ισχύει  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ , παρότι η σειρά αυτή είναι αντίθετη με τη σειρά ισχύος των αντίστοιχων υδραλογόνων.

Γενικεύοντας, είναι δυνατόν να λεχθεί ότι όσο ογκωδέστερο είναι ένα στοιχείο τόσο ευκολότερα αυτό πολώνεται με αποτέλεσμα και το αντίστοιχο ανιόν να είναι δραστικότερο.

Η σειρά αυξανόμενης ταχύτητας για μια αντίδραση **S<sub>N</sub>2 υποκατάστασης** για διάφορα πυρηνόφιλα είναι:



Αυξανόμενη ταχύτητα S<sub>N</sub>2 υποκατάστασης



## ➡ Η αποχωρούσα ομάδα

Η ταχύτητα **αυξάνεται** με τη **μείωση του πυρηνόφιλου χαρακτήρα (ή βασικότητας)** της αποχωρούσας ομάδας

Είναι λογικό η σταθερότητα της αποχωρούσας ομάδας (ανιόντος) να είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης υποκατάστασης. Συγκεκριμένα, όσο σταθερότερο είναι ένα ανιόν που αποχωρεί, τόσο καλύτερη αποχωρούσα ομάδα αποτελεί και ευκολότερα πραγματοποιείται η αντίδραση.

Όμως ο βαθμός σταθερότητας ενός ανιόντος είναι αντίστροφος με τη βασικότητά του, με αποτέλεσμα όσο ασθενέστερη βάση είναι ένα ανιόν τόσο καλύτερη αποχωρούσα ομάδα αποτελεί.

Για παράδειγμα, κατά σειρά καλύτερες αποχωρούσες ομάδες είναι  $-I > -Br > -Cl > -F > -OH$ , αφού το ιόν  $I^-$  είναι η ασθενέστερη βάση, ενώ το  $OH^-$  η ισχυρότερη.



Αυξανόμενη ταχύτητα  $S_N2$  υποκατάστασης

## ⇒ Ο διαλύτης

Η ταχύτητα **αυξάνεται** με τη χρησιμοποίηση **πολικών-απρωτικών διαλυτών**

Οι **απρωτικοί πολικοί διαλύτες** αυξάνουν την ταχύτητα μιας  **$S_N2$  υποκατάστασης** σε σχέση με τους αντίστοιχους άπολους διαλύτες, αφού επιδιαλυτώνουν εκλεκτικά τα κατιόντα που είναι ενωμένα με τα προσβάλλοντα πυρηνόφιλα. Έτσι τα τελευταία είναι πλέον «ελεύθερα» (άρα και δραστικότερα) για να πραγματοποιήσουν την αντίδραση.

Για παράδειγμα, εάν η υποκατάσταση γίνεται χρησιμοποιώντας το KI, τότε επιδιαλυτώνεται μόνο το  $K^+$  και όχι το πυρηνόφιλο  $I^-$  (που πραγματοποιεί την υποκατάσταση).

Αντίθετα, η χρήση πρωτικών πολικών διαλυτών επιβραδύνει την αντίδραση, αφού αυτά επιδιαλυτώνουν και το προσβάλλον πυρηνόφιλο μέσω δεσμών υδρογόνου με αποτέλεσμα να μειώνουν τη δραστικότητά του.

## Ταξινόμηση διαλυτών

Οι διαλύτες ταξινομούνται ανάλογα με την:

Πολικότητα τους. Μέγεθος μέτρησης της πολικότητας ενός διαλύτη είναι η **διηλεκτρική σταθερά** ( $\epsilon$ ). Οι **άπολοι διαλύτες** (εξάνιο, πεντάνιο, βενζόλιο, τολουόλιο) έχουν χαμηλή τιμή  $\epsilon$ , ενώ οι **πολικοί διαλύτες** (μεθανόλη, διμεθυλοφορμαμίδιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο, ύδωρ, ακετονιτρίλιο) έχουν υψηλές τιμές  $\epsilon$ .

Ικανότητα τους να δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου. Έτσι, όσοι περιέχουν πολικούς δεσμούς ετεροατόμου με υδρογόνο (π.χ. O—H, N—H) μπορούν να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου (π.χ. ύδωρ, μεθανόλη, αιθυλαμίνη) και ονομάζονται **πρωτικοί διαλύτες**. Αντίθετα όσοι δεν έχουν τη δυνατότητα αυτή (π.χ. βενζόλιο, ακετονιτρίλιο, εξάνιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο) ονομάζονται **απρωτικοί διαλύτες**.

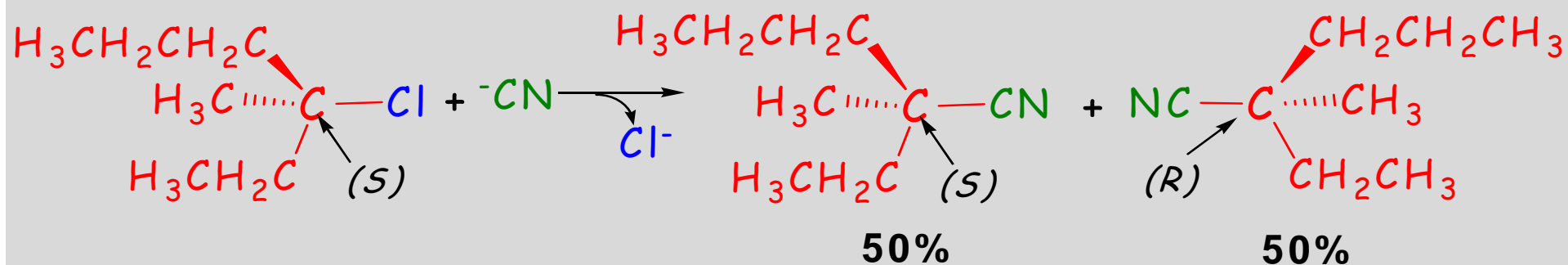
Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να επισημανθεί ότι οι **πολικοί πρωτικοί διαλύτες** επιδιαλυτώνουν εξίσου τα ανιόντα (με δεσμούς υδρογόνου) και τα κατιόντα (μέσω των ηλεκτραρνητικών ετεροατόμων). Αντίθετα οι **πολικοί απρωτικοί διαλύτες** έχουν τη δυνατότητα να επιδιαλυτώνουν μόνο τα κατιόντα (μέσω των ηλεκτραρνητικών ετεροατόμων).

## Μηχανισμός S<sub>N</sub>1

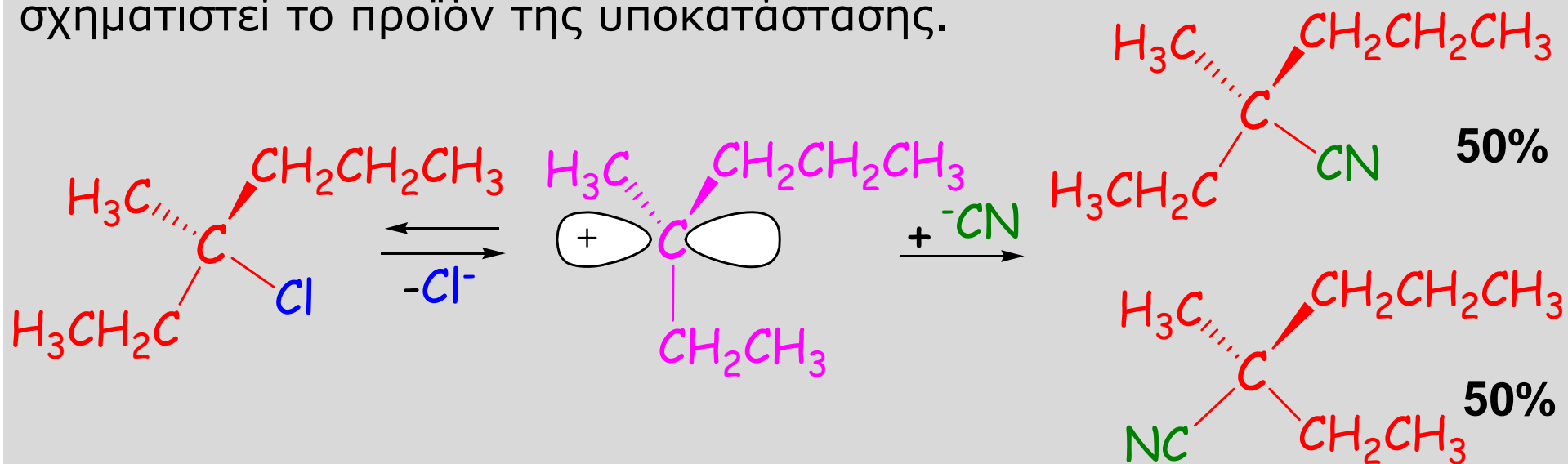
Κάθε τυπική αντίδραση υποκατάστασης που λαμβάνει χώρα με **μηχανισμό S<sub>N</sub>1** έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- ➡ Είναι αντίδραση πρώτης τάξης, δηλαδή η ταχύτητά της εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος μορίου και όχι του προσβάλλοντος πυρηνόφιλου (**Ταχύτητα =  $k \cdot [RX]$** ).
- ➡ Εάν το πυρηνόφιλο που υποκαθίσταται (αποχωρεί) έχει δεσμό με ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα, τότε το προϊόν που σχηματίζεται είναι το ρακεμικό μίγμα των υποκατεστημένων εναντιομερών.

Για παράδειγμα, στο μόριο που ακολουθεί η υποκατάσταση του **χλωρίου** με **κυάνιο** έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ρακεμικού μίγματος δυο εναντιομερών.



Αναλυτικότερα, κατά την πραγματοποίηση μιας  $S_N1$  αντίδρασης διασπάται ο δεσμός του άνθρακα με την αποχωρούσα ομάδα με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένα **ενδιάμεσο καρβοκατιόν**. Στη συνέχεια το **ενδιάμεσο** αυτό αντιδρά με το **πυρηνόφιλο** για να σχηματιστεί το προϊόν της υποκατάστασης.



Το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο της αντίδρασης είναι η διάσπαση της αρχικής ένωσης, πράγμα που αντανακλάται και στην έκφραση της ταχύτητάς της στην οποία δεν υπεισέρχεται η συγκέντρωση του πυρηνόφιλου.

Τέλος, το **ενδιάμεσο καρβοκατιόν** έχει την ίδια πιθανότητα να προσβληθεί και από τις δυο επιφάνειες, αφού αυτό είναι επίπεδο. Έτσι, στην περίπτωση που ο άνθρακας είναι ασύμμετρος δημιουργείται ένα ισομοριακό μίγμα των δυο εναντιομερών.

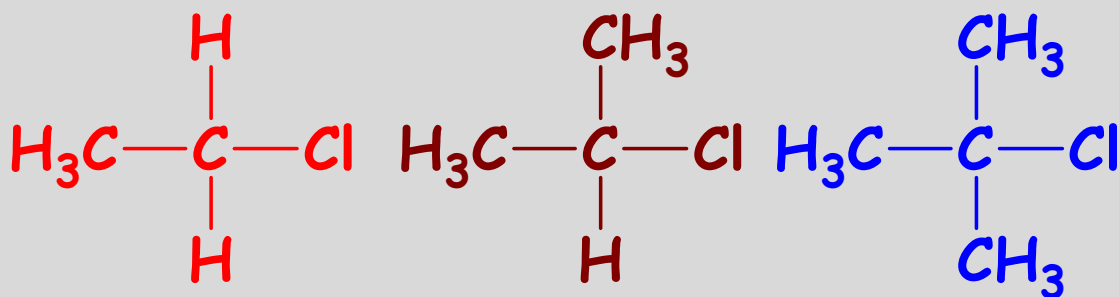
## Χαρακτηριστικά μιας S<sub>N</sub>1 αντίδρασης

### ➡ Το υπόστρωμα

Η ταχύτητα αυξάνεται με τη αύξηση του αριθμού και μεγέθους των υποκαταστατών του άνθρακα που φέρει την αποχωρούσα ομάδα.

Αφού η αντίδραση χωρεί μέσω του σχηματισμού ενός **ενδιάμεσου καρβοκατιόντος**, είναι φυσικό αυτή να διευκολύνεται με την αύξηση της σταθερότητάς του.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι σταθερότερα είναι τα πλέον υποκατεστημένα **καρβοκατιόντα**, οι αντιδράσεις **S<sub>N</sub>1** υποκατάστασης λαμβάνουν χώρα ευκολότερα και ταχύτερα σε **τριτοταγή αλκυλαλογονίδια**, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα **δευτεροταγή** ή **πρωτοταγή** (τα οποία δεν δίνουν S<sub>N</sub>1 αντίδραση υποκατάστασης).



Αυξανόμενη ταχύτητα S<sub>N</sub>1 υποκατάστασης

## ➡ Το προσβάλλον πυρηνόφιλο

Η ταχύτητα **δεν επηρεάζεται** από τον πυρηνόφιλο χαρακτήρα (ή βασικότητα) της προσβάλλουσας ομάδας

Το πυρηνόφιλο συμμετέχει μόνο στο δεύτερο στάδιο μιας **S<sub>N</sub>1** αντίδρασης που είναι και το πλέον ταχύ. Το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο όμως είναι η διάσταση του υποστρώματος στο οποίο δεν συμμετέχει το πυρηνόφιλο, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζει με κανένα τρόπο την ταχύτητά της.



## ➡ Η αποχωρούσα ομάδα

Η ταχύτητα **αυξάνεται** με τη **μείωση του πυρηνόφιλου χαρακτήρα (ή βασικότητας)** της αποχωρούσας ομάδας

Ο ρόλος της αποχωρούσας ομάδας μιας **S<sub>N</sub>1** αντίδρασης είναι ακριβώς ίδιος με αυτόν της αποχωρούσας ομάδας της **S<sub>N</sub>2** αντίδρασης. Έτσι, όσο σταθερότερο είναι ένα ανιόν που αποχωρεί (ασθενέστερη βάση) τόσο καλύτερη αποχωρούσα ομάδα αποτελεί, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ευκολότερα το ενδιάμεσο καρβοκατιόν και να πραγματοποιείται ευκολότερα και ταχύτερα η αντίδραση.

## ⇒ Ο διαλύτης

Η ταχύτητα **αυξάνεται** με τη χρησιμοποίηση **πολικών (πρωτικών ή απρωτικών) διαλυτών**

Ο **πολικοί διαλύτες** αυξάνουν την ταχύτητα μιας **S<sub>N</sub>1 υποκατάστασης** σε σχέση με τους αντίστοιχους άπολους διαλύτες, αφού επιδιαλυτώνουν το ενδιάμεσο καρβοκατιόν διευκολύνοντας το σχηματισμό του.

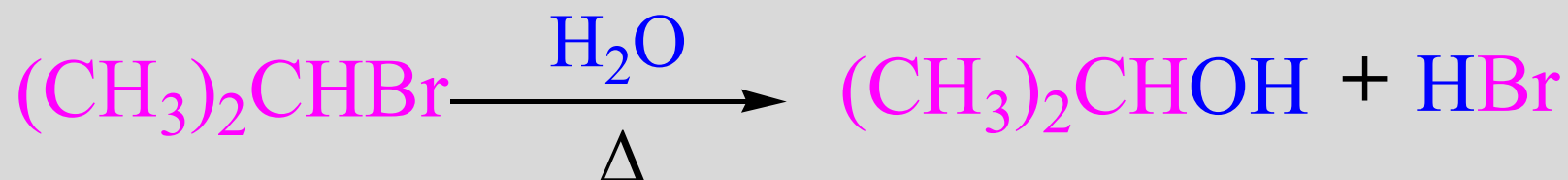
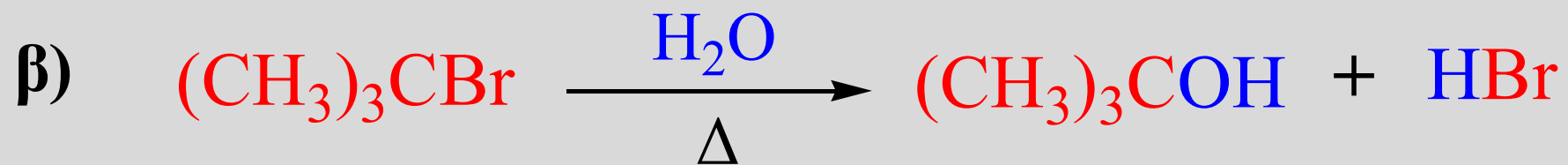
Είναι δε αξιοσημείωτο ότι επειδή η επιδιαλύτωση πραγματοποιείται μόνο μέσω των ηλεκτραρνητικών ατόμων των διαλυτών, δεν παίζει ρόλο ο σχηματισμός ή μη δεσμών υδρογόνου. Έτσι την αντίδραση επιταχύνουν εξίσου και **οι πρωτικοί και οι απρωτικοί πολικοί διαλύτες**.

Στη συνέχεια θα παραθέσουμε ως παράδειγμα τέσσερα ζεύγη αντιδράσεων για τις οποίες θα αναγνωρίσουμε τον μηχανισμό τους και θα προβλέψουμε ποια από αυτές (και γιατί) είναι η ταχύτερη:

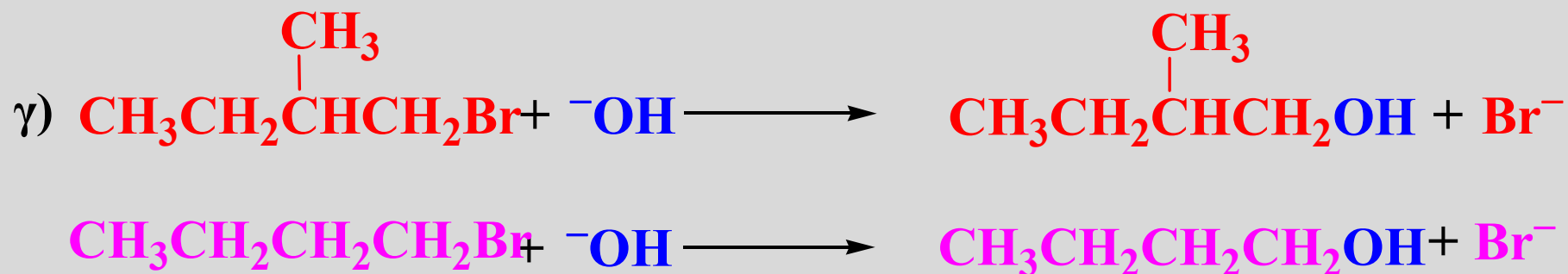


Οι αντιδράσεις αυτές αφορούν **πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια** με συνέπεια να ευνοείται ο **S<sub>N</sub>2 μηχανισμός**. Στην περίπτωση αυτή, όσο πιο σταθερή είναι η αποχωρούσα ομάδα (ως βάση κατά Lewis) τόσο ταχύτερη είναι η αντίδραση.

Έτσι, πρέπει να ληφθεί υπόψη πόσο βασική είναι η αποχωρούσα ομάδα ή πόσο όξινη είναι η πρωτονιομένη μορφή της (συζυγές οξύ). Στην περίπτωσή μας το **I<sup>-</sup>** είναι ασθενέστερη βάση από το **Cl<sup>-</sup>** (το HI είναι ισχυρότερο οξύ από το HCl) κατά συνέπεια τα αλκυλο-ιωδίδια αντιδρούν ταχύτερα από τα αλκυλο-χλωρίδια

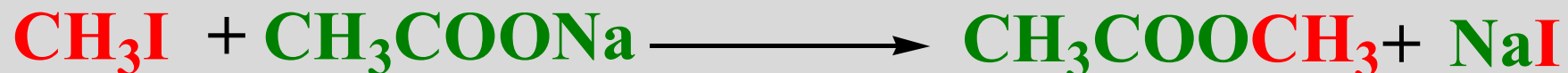
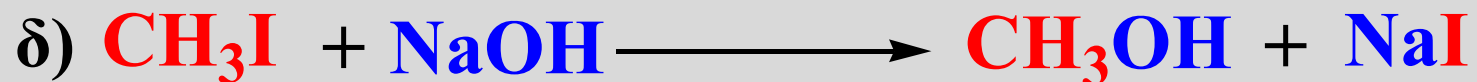


Το ύδωρ είναι ένα ασθενές πυρηνόφιλο και τα **αλκυλαλογονίδια** είναι πολυϋποκατεστημένα, με αποτέλεσμα να ευνοείται ο **S<sub>N</sub>1** μηχανισμός. Επίσης, το **τριπ-βουτυλοβρομίδιο** αντιδρά ταχύτερα μέσω **S<sub>N</sub>1** μηχανισμού από το **ισοπροπυλοβρομίδιο**, επειδή πραγματοποιείται μέσω σχηματισμού **τριτοταγούς καρβοκατιόντος** που είναι **σταθερότερο** από το αντίστοιχο **δευτεροταγές**.



Πρόκειται περί υποκατάστασης **πρωτοταγών αλκυλοβρομιδίων** που χωρούν με **S<sub>N</sub>2** μηχανισμό.

Ταχύτερα θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση του **βρομοβουτανίου**, αφού στην άλλη περίπτωση η **μεθυλο-**διακλάδωση παρεμποδίζει στερεοχημικά την **S<sub>N</sub>2** αντίδραση.

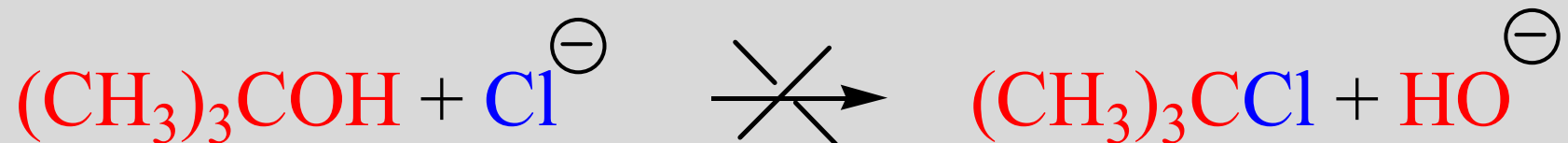


Το **μεθυλοϊωδίδιο** είναι **πρωτοταγές αλκυλαλογονίδιο**, οπότε εξυπακούεται ότι θα αντιδράσει μέσω **S<sub>N</sub>2** μηχανισμού.

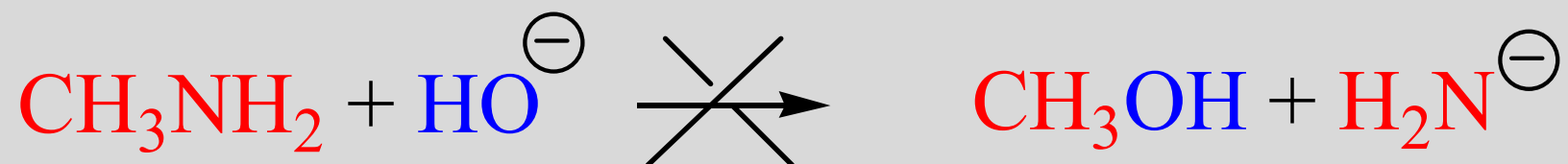
Ταχύτερα θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση παρουσία **NaOH**, αφού το ιόν υδροξειδίου είναι ισχυρότερη βάση από το **οξικό** ανιόν και κατά συνέπεια και καλύτερο **πυρηνόφιλο**.

Επίσης είναι δυνατή η πρόβλεψη για το εάν μια αντίδραση υποκατάστασης είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί ή όχι.

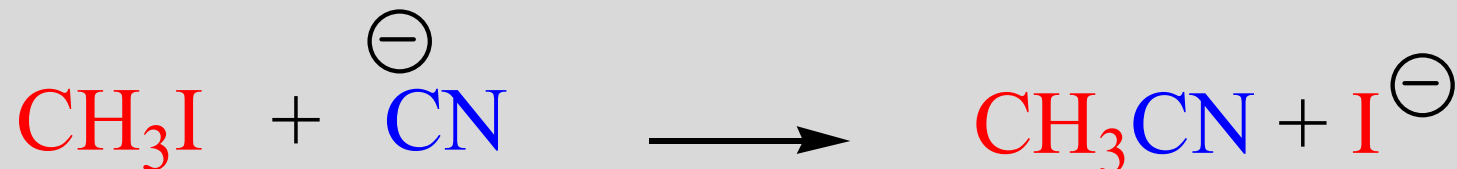
Για παράδειγμα, στη συνέχεια παρατίθενται ποικίλες αντιδράσεις υποκατάστασης και η αντίστοιχη πρόβλεψη για το εάν θα πραγματοποιηθούν:



Η αντίδραση δεν μπορεί να λάβει χώρα επειδή το ανιόν του **υδροξυλίου** είναι ισχυρή βάση με αποτέλεσμα να μην είναι καλή αποχωρούσα ομάδα.



Η αντίδραση δεν μπορεί να λάβει χώρα επειδή το **αμιδικό ανιόν** ( $\text{H}_2\text{N}^-$ ) είναι εξαιρετικά ισχυρή βάση (αφού η αμμωνία είναι εξαιρετικά ασθενές οξύ), με αποτέλεσμα να μην είναι καλή αποχωρούσα ομάδα.



Η αντίδραση λαμβάνει χώρα πολύ εύκολα, αφού το ανιόν του ιωδίου είναι πολύ καλή αποχωρούσα ομάδα.

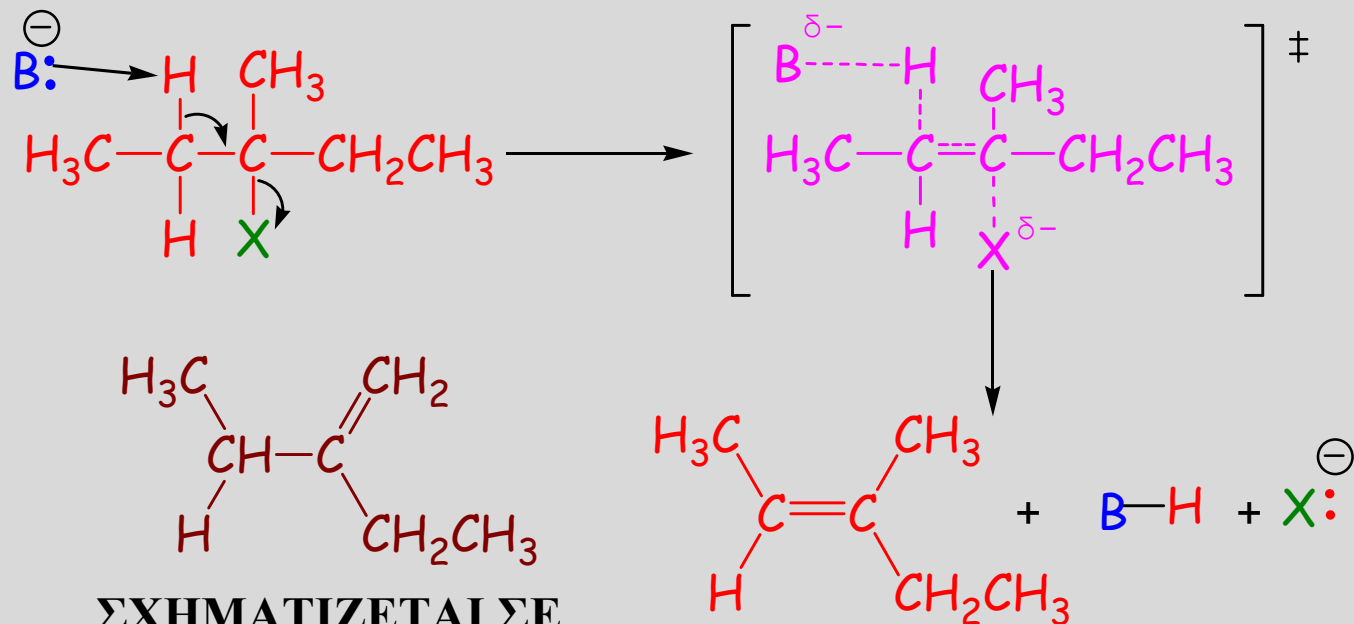


## Αντιδράσεις απόσπασης

### Μηχανισμός E2

Οι αντιδράσεις απόσπασης που λαμβάνουν χώρα με **μηχανισμό E2** είναι δευτέρας τάξης, (δηλαδή αντίστοιχες των υποκαταστάσεων με μηχανισμό **S<sub>N</sub>2**). Έτσι, η ταχύτητά τους είναι ανάλογη με τις συγκεντρώσεις του αντιδρώντος μορίου και της χρησιμοποιούμενης βάσης (**Ταχύτητα = k · [RX] · [Βάση]**).

Μια τυπική αντίδραση απόσπασης με **μηχανισμό E2** λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο μέσω σχηματισμού, στη μεταβατική κατάσταση, ενός μη απομονώσιμου ενδιάμεσου. Στο τελευταίο πραγματοποιείται ταυτόχρονα η απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου του υποστρώματος (από τη βάση), ο σχηματισμός του διπλού δεσμού και η αποβολή της αποχωρούσας ομάδας, σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:



**ΣΧΗΜΑΤΙΖΕΤΑΙ ΣΕ  
ΠΟΛΥ ΜΙΚΡΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ**

Είναι αξιοσημείωτο ότι στην αντίδραση αυτή η **μεταβατική κατάσταση** έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού, που τελικά οδηγεί στο σχηματισμό ενός **αλκενίου**. Επειδή η σταθερότητα ενός αλκενίου έχει σχέση με τον βαθμό υποκατάστασης του διπλού δεσμού (τα πλέον υποκατεστημένα είναι τα σταθερότερα), είναι λογικό ότι στις περιπτώσεις που είναι δυνατό να σχηματισθούν δύο ισομερή αλκένια, σε μεγαλύτερο ποσοστό σχηματίζεται το περισσότερο **υποκατεστημένο**, που σχηματίζεται και ταχύτερα (χαμηλότερη ενέργεια μεταβατικής κατάστασης, δηλαδή σταθερότερη μεταβατική κατάσταση). Αυτό είναι γνωστό ως **κανόνας του Ζάϊτσεφ**.

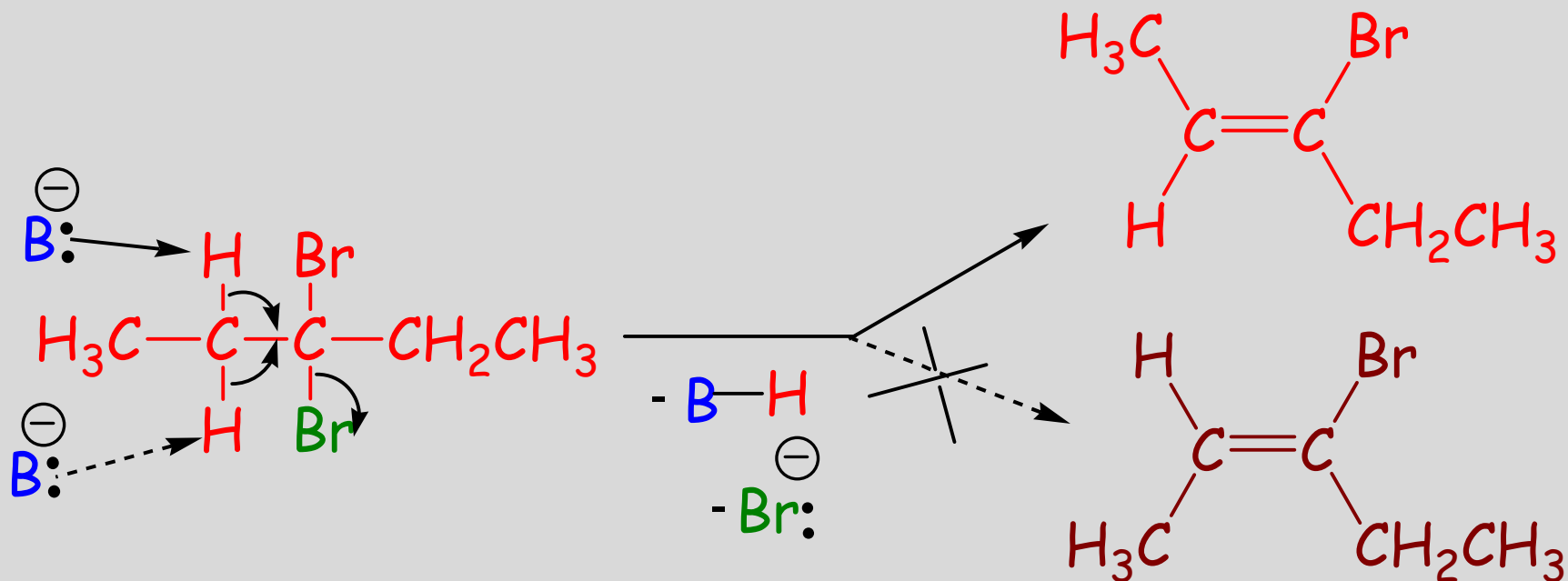
## Χαρακτηριστικά της E2 απόσπασης

### ➡ Στερεοχημεία

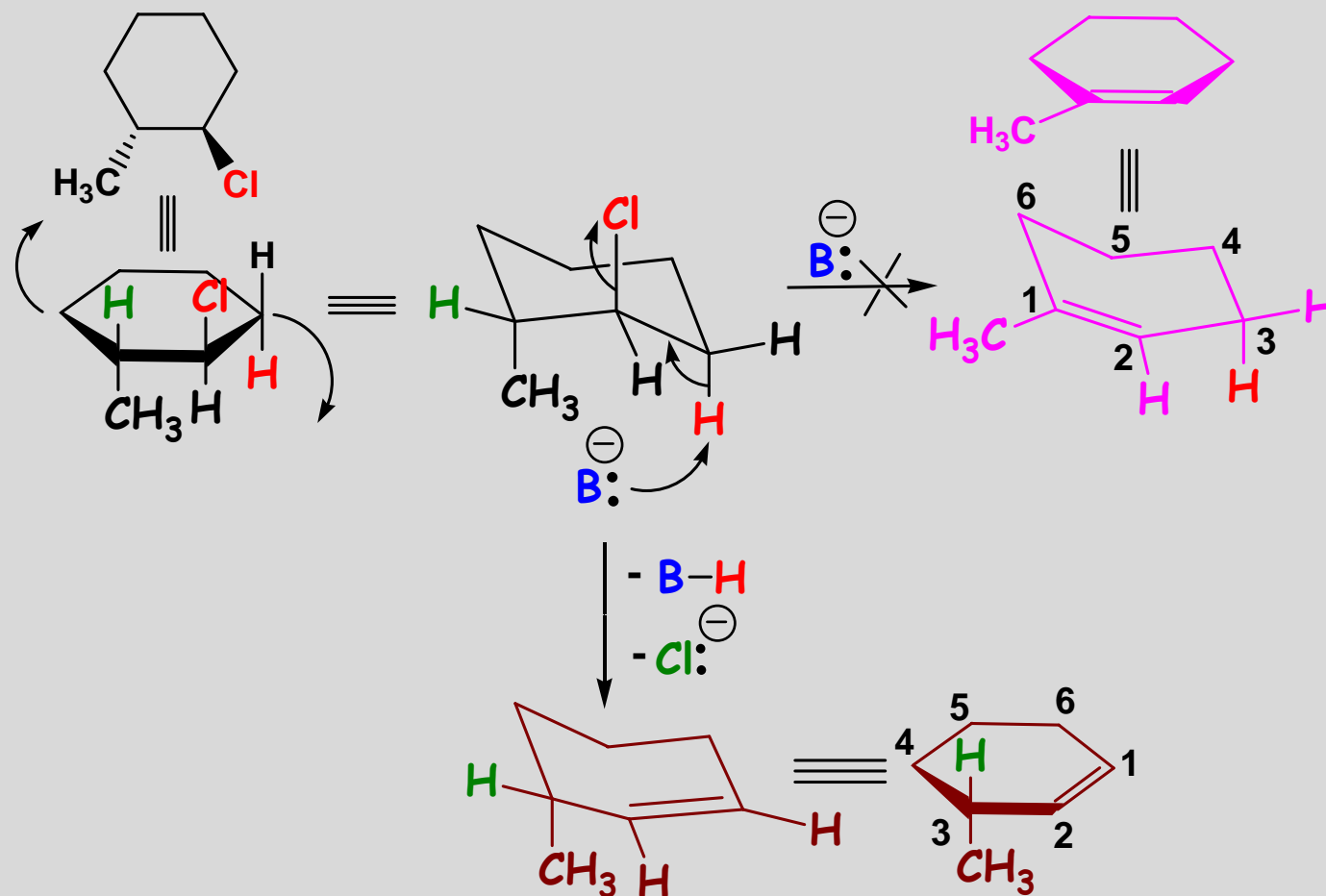
Η απόσπαση E2 πραγματοποιείται μόνο όταν η **αποχωρούσα ομάδα** και το **υδρογόνο** είναι σε **διαμόρφωση αντι**.

Σύμφωνα με το μηχανισμό της **απόσπασης E2** που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο σχήμα, το ενδιάμεσο που σχηματίζεται στη **μεταβατική κατάσταση** υπαγορεύει η αποχωρούσα ομάδα να βρίσκεται **πάντα** στην αντίθετη πλευρά του μορίου σε σχέση με το άτομο υδρογόνου που αποσπά η βάση.

Για παράδειγμα, η αντίδραση απόσπασης του **3,3-διβρομοπεντανίου** οδηγεί αποκλειστικά στο σχηματισμό του **(Z)-3-βρομο-2-πεντενίου** (απόσπαση **αντι**). Αντίθετα δεν σχηματίζεται καθόλου το **(E)-3-βρομο-2-πεντένιο** που είναι το προϊόν της **συν** απόσπασης.



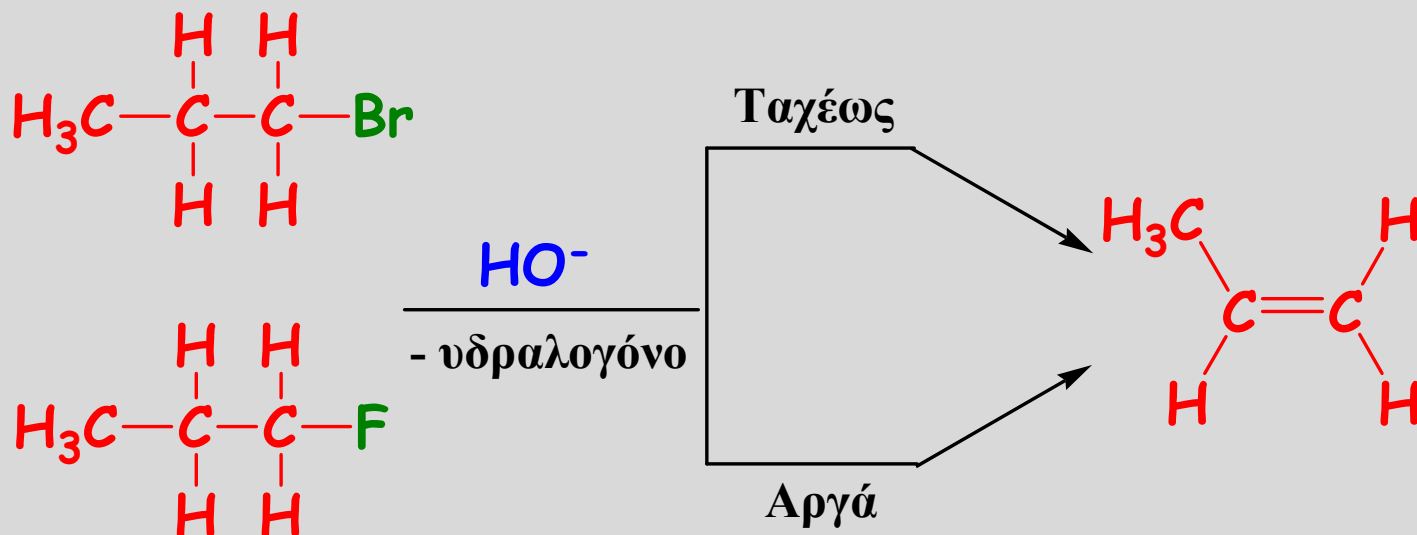
Ένα άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αντίδραση απόσπασης υδροχλωρίου στο *trans*-1-μεθυλο-2-χλωροκυκλοεξάνιο κατά το οποίο σχηματίζεται αποκλειστικά το **3-μεθυλο-κυκλοεξένιο** (προϊόν **αντι απόσπασης**) και καθόλου το προϊόν της **συν απόσπασης 1-μεθυλο-κυκλοεξένιο** που ως τριϋποκατεστημένο θα ήταν το σταθερότερο.



## ➡ Η αποχωρούσα ομάδα

Η ταχύτητα **αυξάνεται** με τη **μείωση του πυρηνόφιλου χαρακτήρα (ή βασικότητας)** της αποχωρούσας ομάδας

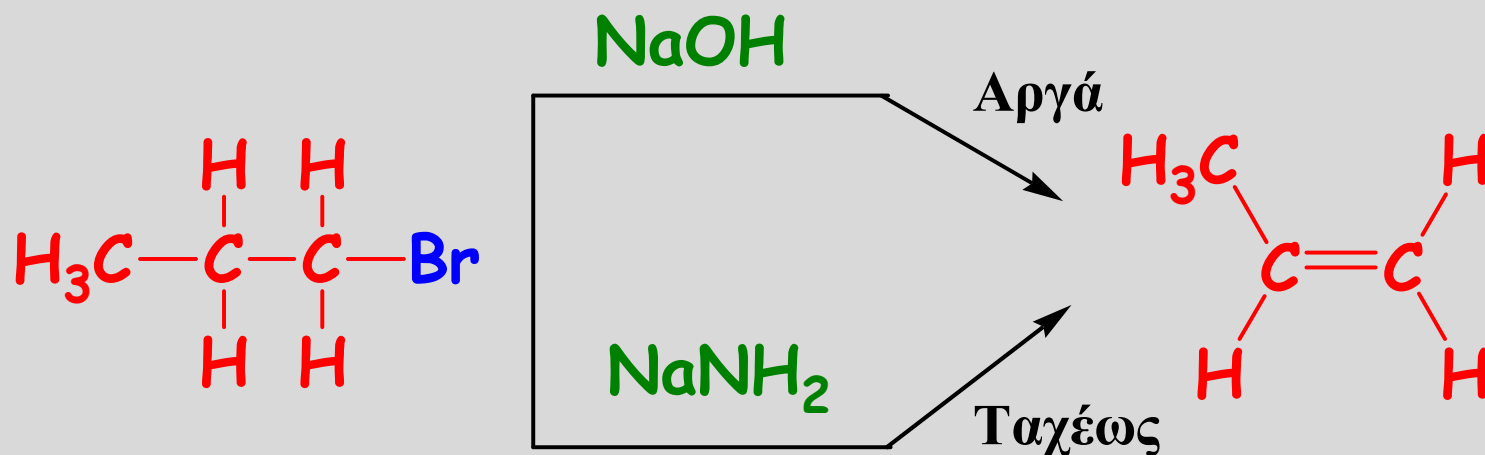
Ο ρόλος της αποχωρούσας ομάδας σε μια αντίδραση **E2 απόσπαση** είναι ο ίδιος ακριβώς με αυτόν της αποχωρούσας ομάδας στις αντιδράσεις υποκατάστασης. Δηλαδή, όσο σταθερότερο είναι ένα ανιόν που αποχωρεί (ασθενέστερη βάση) τόσο ευκολότερα και ταχύτερα πραγματοποιείται η αντίδραση. Για παράδειγμα το 1-προπυλοβρομίδιο δίνει ταχύτερα αντίδραση απόσπασης σε σύγκριση με το 1-προπυλοφθορίδιο. Βέβαια το προϊόν απόσπασης και στις δυο περιπτώσεις είναι το **προπένιο**.



## ➡ Ισχύς της χρησιμοποιούμενης βάσης

Η ταχύτητα **αυξάνεται** ανάλογα με την **ισχύ της βάσης** που χρησιμοποιείται.

Είναι λογικό ότι σε μια αντίδραση απόσπασης, όσο ισχυρότερη είναι η χρησιμοποιούμενη βάση, τόσο ευκολότερα αποσπά πρωτόνιο από το υπόστρωμα και πραγματοποιείται ευκολότερα/ταχύτερα η αντίδραση. Για παράδειγμα το 1-προπυλοβρομίδιο αντιδρά ταχύτερα όταν ως βάση χρησιμοποιείται το **NaNH<sub>2</sub>** σε σύγκριση με το **NaOH**, αφού το ανιόν H<sub>2</sub>N<sup>-</sup> είναι ισχυρότερη βάση από το HO<sup>-</sup>. Βέβαια το προϊόν απόσπασης και στις δυο περιπτώσεις είναι το **προπένιο**.



## ➡ Το υπόστρωμα

Η ταχύτητα μιας απόσπασης με μηχανισμό E2 δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από την υποκατάσταση του υποστρώματος, αρκεί να είναι επαρκώς ισχυρή η βάση που χρησιμοποιείται.

Γενικά μια αντίδραση απόσπασης με **μηχανισμό E2** πραγματοποιείται με ευκολία σε όλων των ειδών τα υποστρώματα, αρκεί η βάση που χρησιμοποιείται να είναι επαρκώς ισχυρή.

Είναι επίσης χαρακτηριστικό ότι η αντίδραση αυτή είναι ανταγωνιστική της υποκατάστασης με **S<sub>N</sub>2 μηχανισμό**. Έτσι τα μονοϋποκατεστημένα αλκυλαλογονίδια δίνουν κυρίως προϊόντα υποκατάστασης (και ένα μικρό ποσοστό προϊόντων απόσπασης). Βέβαια το ποσοστό των προϊόντων απόσπασης αυξάνεται με την παρουσία ογκωδών υποκαταστατών στους γειτονικούς άνθρακες που δυσκολεύουν την προσέγγιση του πυρηνόφιλου.

Αντίστοιχα αποτελέσματα θα παρατηρηθούν και στην περίπτωση των διϋποκατεστημένων αλκυλαλογονιδίων, εδώ όμως το ποσοστό του προϊόντος της απόσπασης θα είναι πολύ μεγαλύτερο.

Τέλος, τα **τριϋποκατεστημένα αλκυλαλογονίδια** δίνουν μόνο προϊόντα απόσπασης.



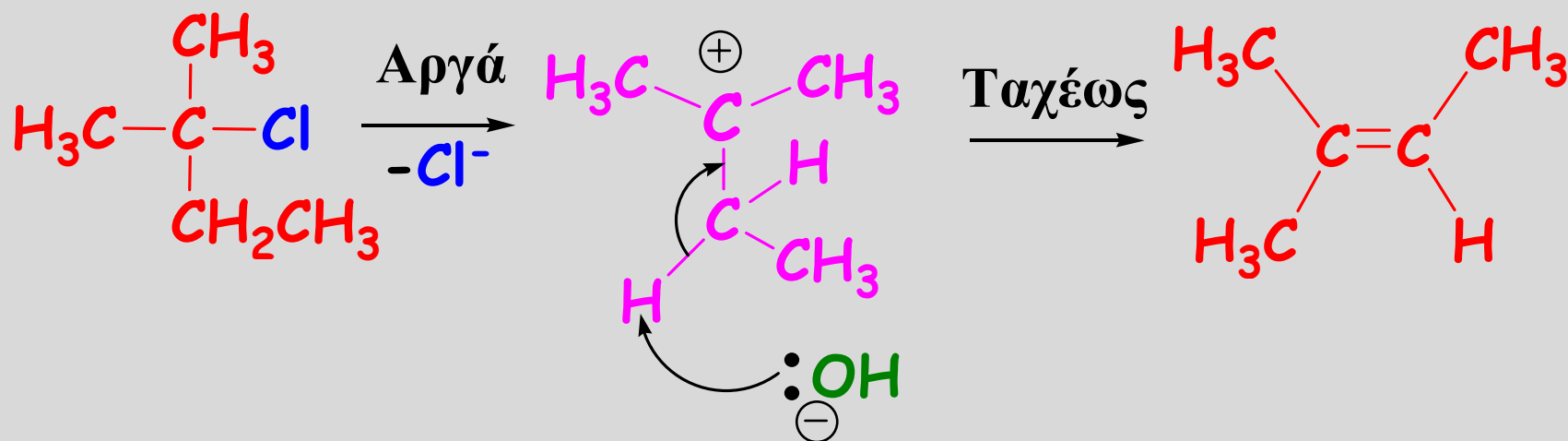
## Μηχανισμός E1

Οι αντιδράσεις απόσπασης που λαμβάνουν χώρα με **μηχανισμό E1** είναι πρώτης τάξης, (δηλαδή αντίστοιχες των υποκαταστάσεων με **μηχανισμό S<sub>N</sub>1**). Έτσι, η ταχύτητά τους εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος μορίου και όχι από αυτήν της χρησιμοποιούμενης βάσης (**Ταχύτητα = k · [RX]**).

Ο μηχανισμός για τη πραγματοποίηση μιας **E1** αντίδρασης αφορά τη διάσπαση του δεσμού της αποχωρούσας ομάδας με τον άνθρακα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός **ενδιάμεσου καρβοκατιόντος**. Στη συνέχεια η βάση αποσπά ένα πρωτόνιο από το **καρβοκατιόν** αυτό, με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένας διπλός δεσμός (**αλκένιο**).

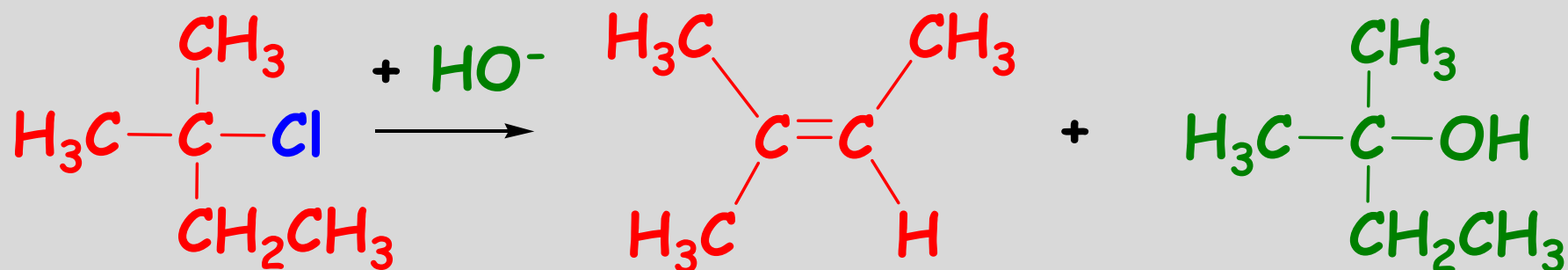
Ο σχηματισμός του **καρβοκατιόντος** είναι το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο, αφού στη συνέχεια η απόσπαση του πρωτονίου από τη βάση είναι ταχύτερη. Έτσι, ο **μηχανισμός E1** παρατηρείται σχεδόν αποκλειστικά στα **τριτοταγή αλκυλαλογονίδια** που παρέχουν τα σταθερότερα καρβοκατιόντα.

Για παράδειγμα, το **2-μεθυλο-2-χλωροβουτάνιο** υφίσταται διάσπαση του δεσμού C—Cl σχηματίζοντας το αντίστοιχο τριτοταγές **ενδιάμεσο καρβοκατιόν**. Στη συνέχεια, η ισχυρή βάση αποσπά ένα πρωτόνιο για να δώσει ως προϊόν το **2-μεθυλο-2-βουτένιο**.



Είναι αξιοσημείωτο ότι και στη περίπτωση αυτή θα σχηματιστεί ο πλέον υποκατεστημένος (σταθερότερος) διπλός δεσμός και όχι το **2-μεθυλο-1-βουτένιο** που είναι το άλλο πιθανό προϊόν **E1** απόσπασης που έχει όμως λιγότερο υποκατεστημένο τον διπλό δεσμό.

Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ιδιαίτερα ότι οι μηχανισμοί **απόσπασης** και υποκατάστασης **S<sub>N</sub>1** είναι ανταγωνιστικοί, αφού και οι δυο αναφέρονται στην απόσπαση της αποχωρούσας ομάδας και το σχηματισμό του ίδιου ενδιάμεσου καρβοκατιόντος. Έτσι, όταν σχηματιστεί το τελευταίο είναι δυνατόν να δώσει είτε αντίδραση υποκατάστασης ή απόσπασης. Ποια από τις δυο αντιδράσεις θα επικρατήσει εξαρτάται πλέον από τις συνθήκες της εκάστοτε αντίδρασης (ισχύς βάσης, συγκέντρωση προσβάλλοντος πυρηνόφιλου κλπ). Για παράδειγμα, υπό θέρμανση το **2-μεθυλο-2-χλωροβουτάνιο** του προηγούμενου παραδείγματος δίνει εξίσου προϊόν **απόσπασης** και **υποκατάστασης**.



Είναι βέβαια ευνόητο ότι χρήση ισχυρότερης βάσης θα ευνοούσε το σχηματισμό του προϊόντος της απόσπασης, ενώ αντίθετα ασθενέστερη βάση θα οδηγούσε στο σχηματισμό του προϊόντος υποκατάστασης.

## Επιλογή μηχανισμού υποκατάστασης ή απόσπασης σε αλκυλαλογονίδια

Η επιτυχής πρόβλεψη του μηχανισμού για την υποκατάσταση ή απόσπαση ενός αλκυλαλογονιδίου είναι αποτέλεσμα κριτικής επεξεργασίας όλων των παραμέτρων που εκτέθηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Έτσι, ως κρίσιμες παράμετροι θα πρέπει να συνεκτιμηθούν το υπόστρωμα (αλκυλαλογονίδιο), η αποχωρούσα ομάδα (αλογόνο), το προσβάλλον πυρηνόφιλο και ο διαλύτης.

Στη συνέχεια παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας με τα χαρακτηριστικά που ευνοούν είτε την αντίδραση απόσπασης ή της υποκατάστασης και με ποιο μηχανισμό πραγματοποιείται.

Θα πρέπει όμως να σημειωθεί στα αλκυλαλογονίδια σπάνια παρατηρείται η απόσπαση E1, αφού τα μόρια αυτά αντιδρούν με μηχανισμό E1 μόνο σε ασθενή βάση και πολύ χαμηλή συγκέντρωση. Στις συνθήκες όμως αυτές συνήθως αντιδρά ο διαλύτης με S<sub>N</sub>1 μηχανισμό.

Εάν αυξηθεί η ισχύς της βάσης και η συγκέντρωση, τότε ευνοείται ο E2 μηχανισμός.

Συγκριτικός πίνακας χαρακτηριστικών των μηχανισμών E2 και S<sub>N</sub>2

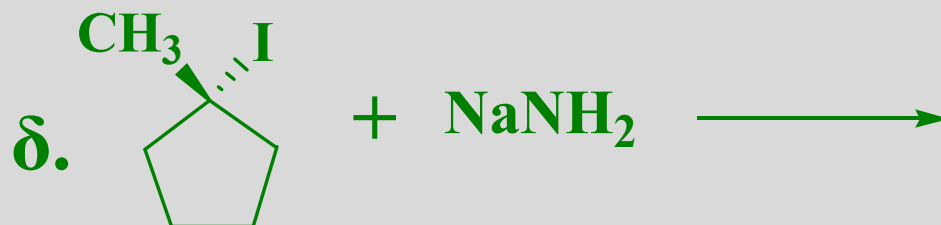
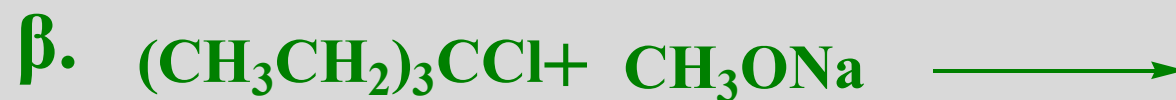
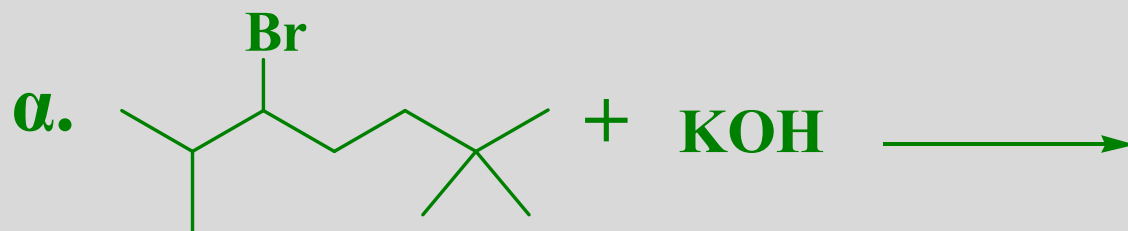
	Ευνοείται η E2	Ευνοείται η S <sub>N</sub> 2
Βαθμός Υποκατάστασης	3° > 2° > 1°	1° > 2° > 3°
Προσβάλλον πυρηνόφιλο	Ισχυρή ογκώδης βάση κατά Brønsted	Ισχυρό πυρηνόφιλο
Θερμοκρασία	Υψηλή	Χαμηλή
Πολικότητα διαλύτη	Μικρή	Μεγάλη
Αποχωρούσα ομάδα	I > Br > Cl > F	I > Br > Cl > F

Συγκριτικός πίνακας χαρακτηριστικών των μηχανισμών E2 και S<sub>N</sub>1

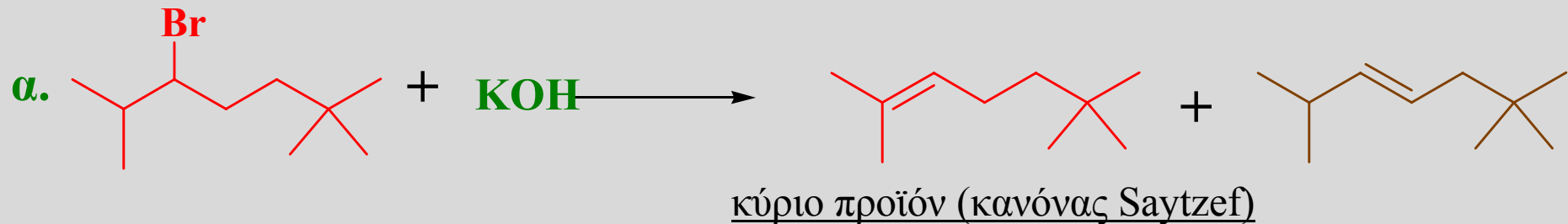
	Ευνοείται η E2	Ευνοείται η S <sub>N</sub> 1
Βαθμός Υποκατάστασης	3° > 2° > 1°	3° >> 2° > 1°
Προσβάλλον αντιδραστήριο	Ισχυρή βάση	Ασθενής βάση
Συγκέντρωση	Υψηλή	Χαμηλή
Αποχωρούσα ομάδα	I > Br > Cl >> F	I > Br > Cl >> F

## Άσκηση

Συμπληρώστε τις παρακάτω αντιδράσεις:

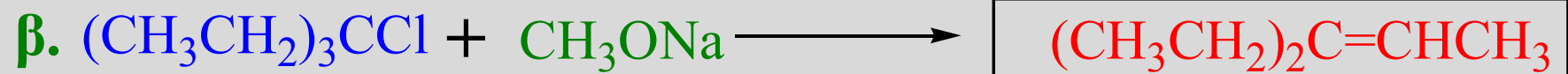


## Απάντηση



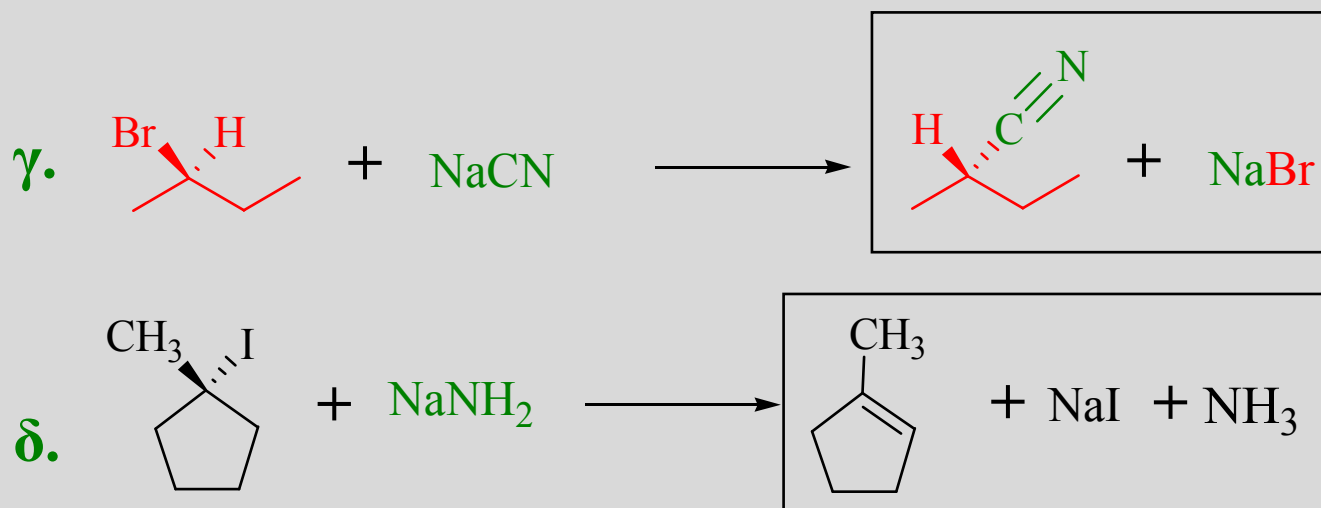
Πρόκειται για αντιδράσεις αφυδραλογόνωσης **αλκυλαλογονιδίων** με επίδραση **ισχυρής βάσης**:

Στην πρώτη αντίδραση από το **δευτεροταγές αλκυλοβρομίδιο** θα σχηματιστεί κατά κύριο λόγο το **τριποκατεστημένο αλκένιο** (περισσότερο υποκατεστημένο) και σε μικρότερο ποσοστό το **διποκατεστημένο** (κανόνας του Ζαϊτσέφ).



Στη δεύτερη αντίδραση το **τριτοταγές αλκυλοχλωρίδιο** αντιδρά με μια πολύ ισχυρή βάση, οπότε ευνοείται το προϊόν της απόσπασης. Στην δε συγκεκριμένη περίπτωση θα σχηματιστεί μόνο το **τριποκατεστημένο αλκένιο**, αφού αποτελεί το μοναδικό προϊόν απόσπασης που μπορεί να σχηματιστεί.



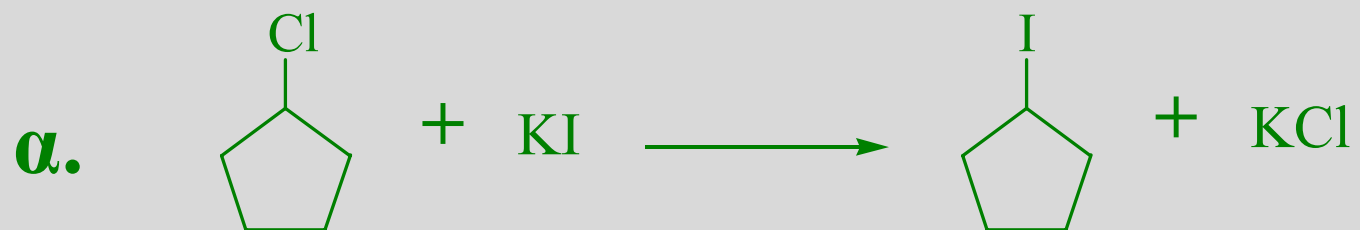


Η πρώτη αντίδραση αφορά την υποκατάσταση του δευτεροταγούς ατόμου βρομίου με κυανομάδα που θα πραγματοποιηθεί μέσω **S<sub>N</sub>2 μηχανισμού** και παράλληλη αναστροφή της στερεοχημικής δομής.

Η δεύτερη αντίδραση αφορά αντίδραση τριτοταγούς αλκυλοϊωδιδίου με πολύ ισχυρή βάση. Έτσι θα γίνει αντίδραση **απόσπασης** υδροϊωδίου με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ως κύριο προϊόν το περισσότερο υποκατεστημένο (τριυποκατεστημένο) αλκένιο.

## Άσκηση

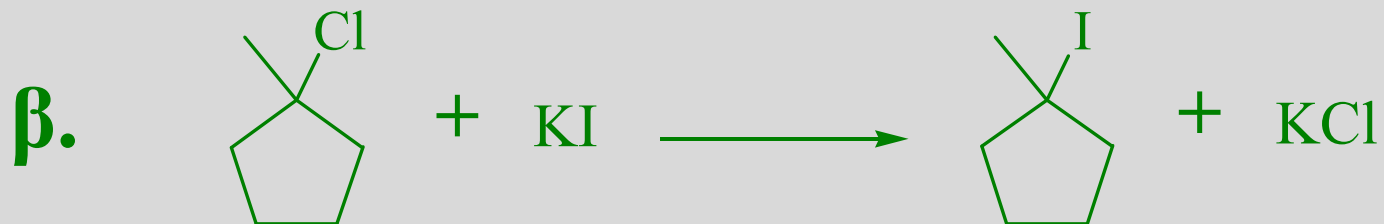
Σε ποιο διαλύτη και γιατί ευνοείται η καθεμία από τις παρακάτω αντιδράσεις:



## Απάντηση



Το αλογονίδιο είναι δευτεροταγές, έτσι ευνοείται ο **S<sub>N</sub>2 μηχανισμός**, με συνέπεια να είναι ταχύτερη η αντίδραση σε πολικούς και απρωτικούς διαλύτες, πχ το ακετονιτρίλιο και το διμεθυλοσουλφοξείδιο.



Το αλογονίδιο είναι τριτοταγές άρα η αντίδραση πραγματοποιείται μέσω **S<sub>N</sub>1 μηχανισμού**. Ο διαλύτης της αντίδρασης πρέπει να είναι πολικός και πρωτικός ώστε να επιταχύνει την αντίδραση, τέτοιος διαλύτης είναι η αιθανόλη, το νερό κλπ.