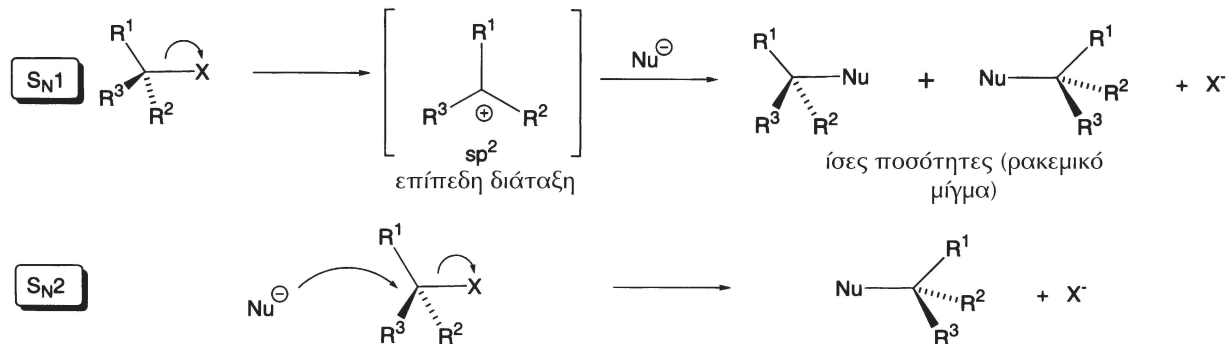


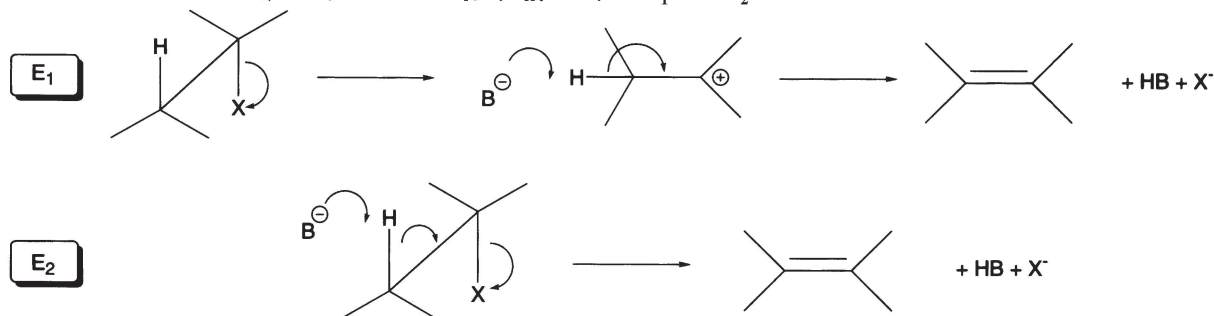
1 Αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης και απόσπασης

Αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης: μηχανισμοί S_N1 και S_N2

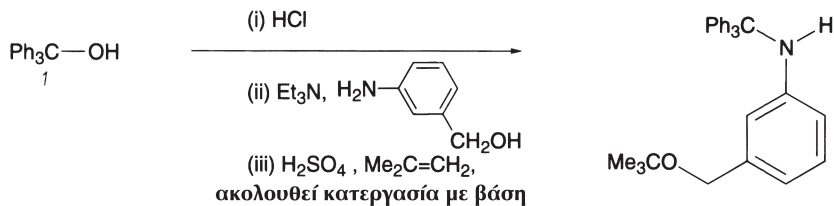


- Ο μηχανισμός S_N1 λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια με σχηματισμό ενός ενδιάμεσου καρβοκατιόντος. Η αντίδραση τύπου S_N1 είναι μονομοριακή. Ο μηχανισμός S_N2 λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο με ταυτόχρονη δημιουργία και λύση δεσμών. Η αντίδραση τύπου S_N2 είναι διμοριακή.
- Η φύση του πυρηνόφιλου αντιδραστήριου και της αποχωρούσας ομάδας, η πολικότητα του διαλύτη καθώς και η δομή του υποστρώματος μπορούν να επηρεάσουν το είδος της υποκατάστασης. Η σταθερότητα των ενδιάμεσων καρβοκατιόντων στις αντιδράσεις τύπου S_N1 είναι πολύ σημαντική και είναι δυνατό να λάβουν χώρα μεταθέσεις.
- Η στεreoχημεία των προϊόντων της αντίδρασης εξαρτάται από την επικράτηση του ενός εκ των δύο μηχανισμών (S_N1 ή S_N2). Στην πρώτη περίπτωση (S_N1) είναι δυνατόν να προκύψει ρακεμικό μίγμα, ενώ στη δεύτερη (S_N2) να λάβει χώρα αναστροφή κατά Walden.
- Οι στεreoχημικοί παράγοντες είναι καθοριστικής σημασίας αντιδράσεις τύπου S_N2 (νεοπεντυλαλογονίδια).
- Ο μηχανισμός των αντιδράσεων τύπου S_N1 μπορεί να επηρεάζεται σημαντικά από τις γειτονικές ομάδες (neighbouring group effect).
- Ειδικές περιπτώσεις:
 - (α) Πυρηνόφιλη αλληλική αντικατάσταση -S_N1' και S_N2'.
 - (β) Αρυλαλογονίδια (PhX) και βινυλαλογονίδια (R₂C=CRX) -αυτές οι ενώσεις γενικά δεν δίνουν προϊόντα πυρηνόφιλης αντικατάστασης.

Αντιδράσεις απόσπασης: μηχανισμοί E₁ και E₂



- Ο μηχανισμός E₁ λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια με σχηματισμό ενός ενδιάμεσου καρβοκατιόντος. Η αντίδραση τύπου E₁ είναι μονομοριακή. Ο μηχανισμός E₂ λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο με ταυτόχρονη δημιουργία και λύση δεσμών. Η αντίδραση τύπου E₂ είναι διμοριακή.
- Οι κανόνες Saytzev και Hofmann μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της θέσης του σχηματιζόμενου διπλού δεσμού. Η στεreoχημεία στις αντιδράσεις απόσπασης είναι κατά προτίμηση "αντι-περιεπίπεδη" (antiperiplanar) και όχι "συν-περιεπίπεδη" (synperiplanar) λόγω της ευνοϊκότερης αλληλεπικάλυψης των μοριακών τροχιακών.
- Η απόσπαση και η υποκατάσταση είναι συχνά ανταγωνιστικές αντιδράσεις.



Προσδιορίστε τις ηλεκτρονιόφιλες/πυρηνόφιλες και τις όξινες/βασικές θέσεις όλων των αντιδρώντων και αριθμήστε τα ίδια άτομα στα αντιδρώντα και τα προϊόντα

Προσδιορίστε τις πιο δραστικές θέσεις, αν υπάρχουν περισσότερες από μία

Θυμηθείτε τις αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις των χαρακτηριστικών ομάδων και, λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες της αντίδρασης, καθορίστε ποια αντίδραση θα γίνει πρώτη

Ολοκληρώστε το μηχανισμό που οδηγεί στο ενδιαμέσο προϊόν

Επαναλάβετε τα προηγούμενα τέσσερα βήματα...

Αναγνωρίστε ότι αυτό δεν είναι το τελικό προϊόν, αλλά σχετίζεται στενά με αυτό

Γράψτε τη δομή του τελικού προϊόντος

Οι αλκοόλες είναι πυρηνόφιλες ενώσεις καθώς και βάσεις, αφού το οξυγόνο διαθέτει μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων. Το HCl είναι ισχυρό οξύ και ιονίζεται πλήρως ($pK_a = -7$).

Οι αρωματικοί δακτύλιοι μπορούν να πρωτονιωθούν, αλλά η υδροξυομάδα της ένωσης Ph_3COH είναι το περισσότερο βασικό και πυρηνόφιλο κέντρο.

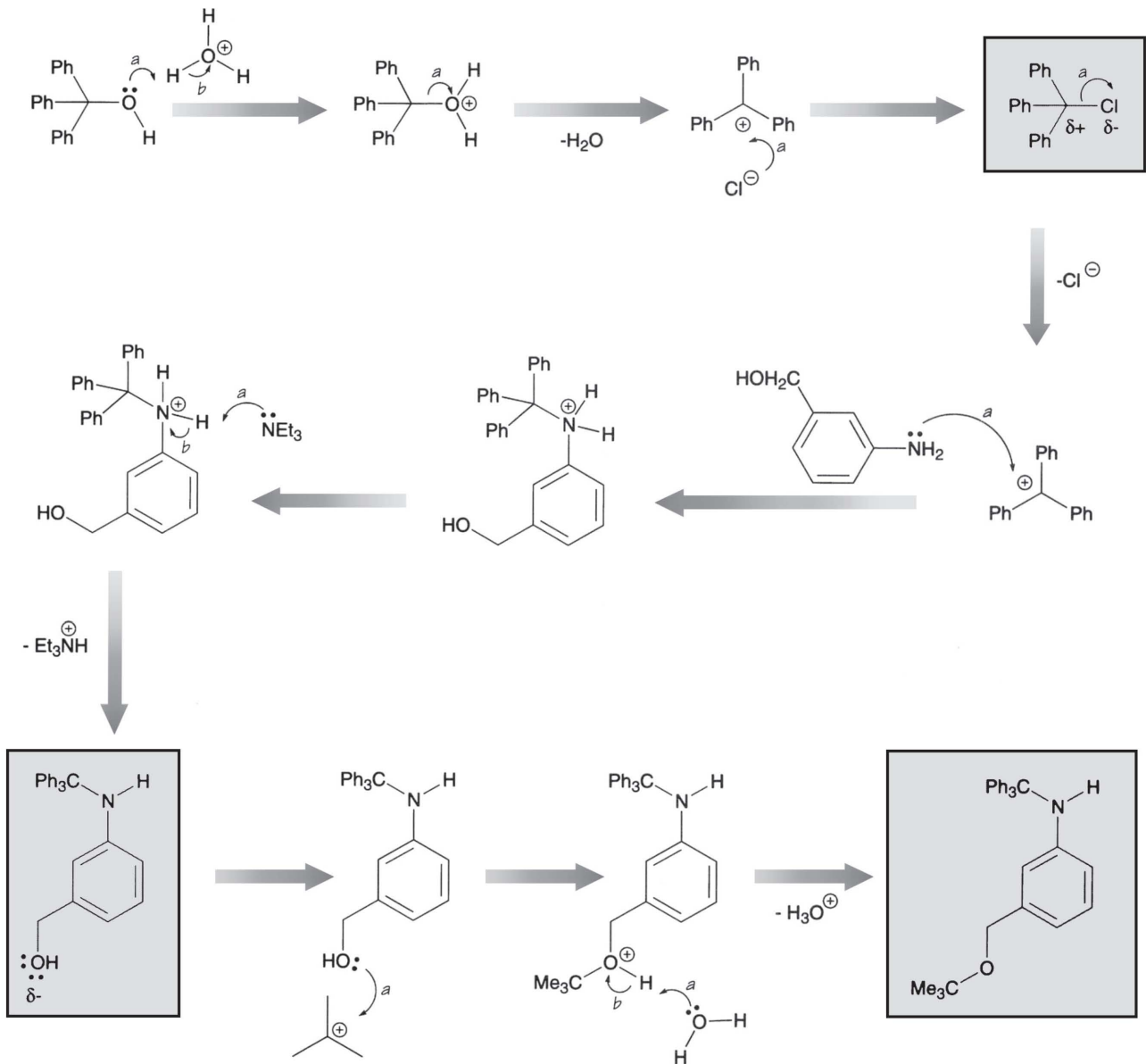
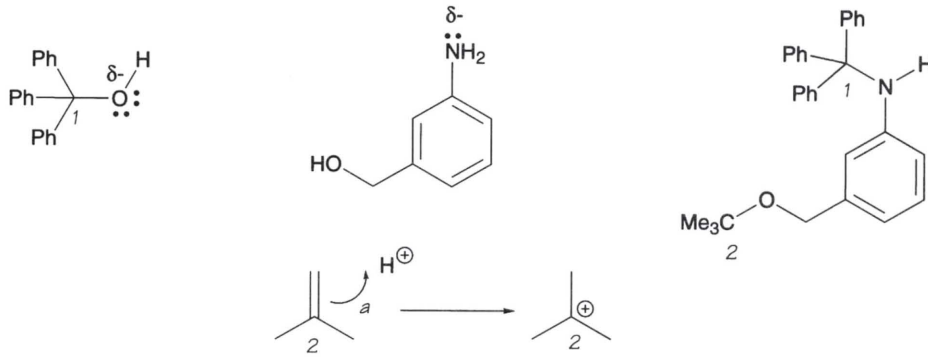
Οι αλκοόλες πρωτονιώνονται εύκολα από ισχυρά οξέα, με αποτέλεσμα τη μετατροπή του υδροξυλίου σε μια καλή αποχωρούσα ομάδα, ένα ιόν οξωνίου, που αποχωρεί με τη μορφή νερού.

Με την απομάκρυνση ενός μορίου νερού, προκύπτει ένα σταθερό λόγω συντονισμού τριφαινυλομεθυλο-κατιόν, το οποίο συνδέεται με ένα ιόν χλωρίου.

* Το τριφαινυλομεθυλοχλωρίδιο δίνει εύκολα αντιδράσεις υποκατάστασης τύπου S_N1 με την αποχώρηση μιας καλής αποχωρούσας ομάδας (ιόν χλωρίου). Το σχηματιζόμενο καρβοκατιόν αντιδρά με την πλέον πυρηνόφιλη ομάδα του αντιδραστήριου 3-αμινοβενζυλαλκοόλη, δηλαδή την αμινομάδα. Ακολουθεί μια σειρά μεταφορών πρωτονίων που οδηγεί στο προϊόν.

* Σε έντονα όξινες συνθήκες (παρουσία H_2SO_4), το ισοβουτένιο πρωτονιώνεται (προσθήκη Markovnikov) και δίνει το t -βουτυλοκατιόν· αυτό συνδέεται με το οξυγόνο της υδροξυλομάδας και δίνει τον αιθέρα στην πρωτονιωμένη του μορφή.

Με αποπρωτονίωση αυτού του κατιόντος **οξωνίου** λαμβάνεται ο αιθέρας ως τελικό προϊόν.

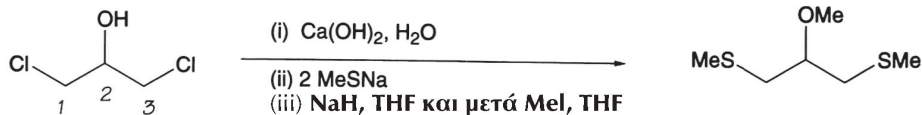


Περίληψη: Σε αυτήν την ερώτηση υπάρχουν πολλά παραδείγματα αντιδράσεων πυρηνόφιλης υποκατάστασης (S_N1).



Τώρα προσπαθήστε να απαντήσετε στις ερωτήσεις 1.8 και 1.9 στο τέλος αυτού του Κεφαλαίου.

1.2



Προσδιορίστε τις ηλεκτρονιόφιλες/πυρηνόφιλες και τις όξινες/βασικές θέσεις όλων των αντιδρώντων και αριθμήστε τα ίδια άτομα στα αντιδρώντα και τα προϊόντα

Προσδιορίστε τις πιο δραστικές θέσεις, αν υπάρχουν περισσότερες από μία

Θυμηθείτε τις αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις των χαρακτηριστικών ομάδων και, λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες της αντίδρασης, καθορίστε ποια αντίδραση θα γίνει πρώτη

Ολοκληρώστε το μηχανισμό που οδηγεί στο ενδιάμεσο προϊόν

Επαναλάβετε τα προηγούμενα τέσσερα βήματα...

Αναγνωρίστε ότι αυτό δεν είναι το τελικό προϊόν, αλλά σχετίζεται στενά με αυτό

Γράψτε τη δομή του τελικού προϊόντος

Τα αλκυλοχλωρίδια είναι καλά ηλεκτρονιόφιλα (το ιόν χλωρίου είναι καλή αποχωρούσα ομάδα και η ηλεκτραρνητικότητα του πολώνει το δεσμό C-Cl). Οι αλκοόλες είναι πυρηνόφιλα αντιδραστήρια καθώς και ασθενή οξέα. Το υδροξείδιο του ασβεστίου είναι ασθενής βάση.

Στις βασικές συνθήκες της αντίδρασης, η αλκοόλη αποπρωτονιώνεται και σχηματίζεται ένα ιόν αλκοξειδίου, το οποίο είναι πολύ πυρηνόφιλο.

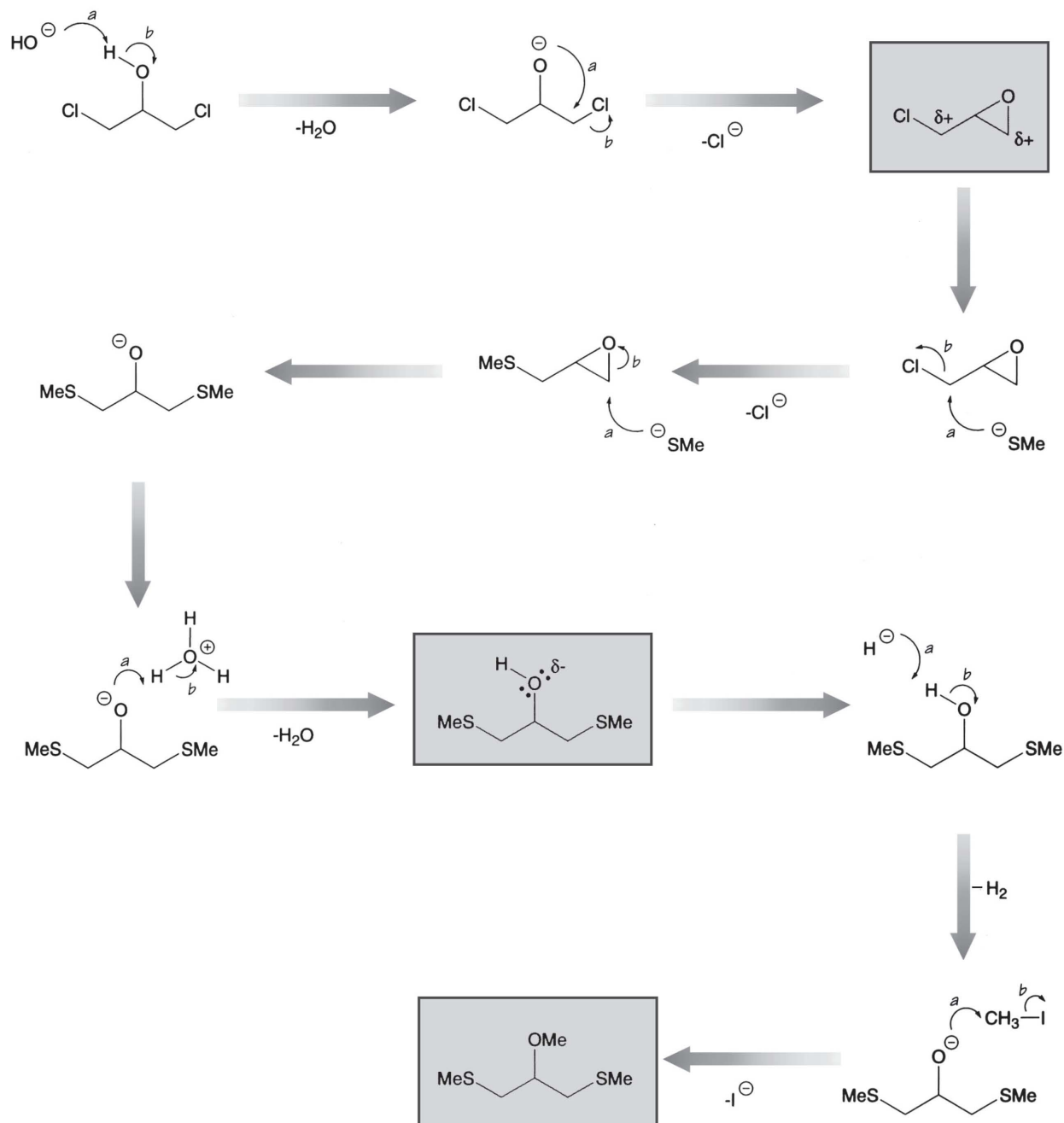
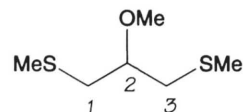
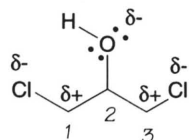
Τα αλκυλαλογονίδια υφίστανται εύκολα αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης με αλκοξείδια, με αποτέλεσμα το σχηματισμό αιθέρων (**σύνθεση αιθέρων κατά Williamson**).

Το αλκοξείδιο υφίσταται ενδομοριακή **πυρηνόφιλη υποκατάσταση** προς σχηματισμό ενός εποξειδίου.

* Το ανιόν MeS^- είναι ένα καλό πυρηνόφιλο αντιδραστήριο και προσβάλλει τόσο το δεσμό C-Cl όσο και το εποξείδιο (που διαθέτει δύο ηλεκτρονιόφιλες θέσεις) στη λιγότερο παρεμποδισμένη θέση. Έτσι, λαμβάνεται το αναμενόμενο αλκοξείδιο, το οποίο υφίσταται πρωτονίωση κατά την κατεργασία της αντίδρασης.

* Το υδρίδιο του νατρίου είναι καλή βάση που αποπρωτονιώνει την αλκοόλη. Ακολουθεί αλκυλίωση από το MeI με μηχανισμό πυρηνόφιλης υποκατάστασης και λαμβάνεται ο αιθέρας ως τελικό προϊόν.

Δεν ισχύει στο συγκεκριμένο παράδειγμα.



Περίληψη: Σε αυτήν την ερώτηση υπάρχουν πολλά παραδείγματα αντιδράσεων πυρηνόφιλης υποκατάστασης (S_N2).



Τώρα προσπαθήστε να απαντήσετε στις ερωτήσεις 1.10 και 1.11 στο τέλος αυτού του Κεφαλαίου.