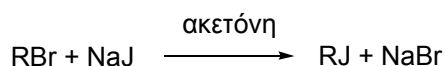
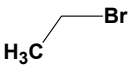
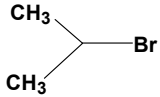
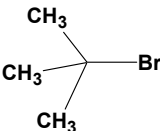


ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΕ ΔΕΥΤΕΡΟΤΑΓΕΙΣ ΚΑΙ ΤΡΙΤΟΤΑΓΕΙΣ ΑΝΘΡΑΚΕΣ.

Κατά τη μελέτη των υποκαταστάσεων σε πρωτοταγείς άνθρακες, που προηγήθηκε, χρησιμοποιήθηκε συχνά ως εργαλείο εξαγωγής συμπερασμάτων η αντίδραση υποκατάστασης από ιόντα ιωδίου σε διαλύτη ακετόνη. Το καλό πυρηνόφιλο I^- και ο σχετικά άπολος διαλύτης ακετόνη έχει βρεθεί ότι αποτελούν ένα τυπικό σύστημα για τη μελέτη αντιδράσεων S_N2 .

Εάν χρησιμοποιηθεί το ίδιο σύστημα για τη συγκριτική μελέτη της υποκατάστασης πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών ατόμων άνθρακα, προκύπτει η σειρά δραστηριότητας :

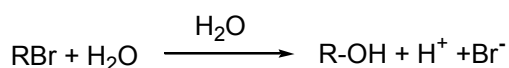


Βρωμίδιο	Σχετική ταχύτητα
CH_3Br	100
	1
	10^{-2}
	$\sim 10^{-3}$

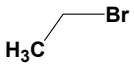
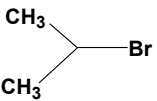
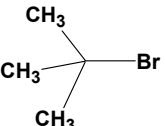
Πίνακας 1. Σχετική δραστηριότητα πρωτο-, δευτερο- και τριτοταγών βρωμιδίων έναντι NaI σε ακετόνη.

Η παρατηρούμενη μείωση της ταχύτητας με την αύξηση της στερεοχημικής παρεμπόδισης θα ήταν και αναμενόμενη. Το νούμερο 10^{-3} για το τριτοταγές βρωμίδιο που προσδιορίστηκε από την ταχύτητα εμφάνισης βρωμιδίου ιόντος στο διάλυμα είναι στην πραγματικότητα πολύ διογκωμένο, αφού βρέθηκε ότι ελευθερώνεται Br^- στο διάλυμα και με άλλο τρόπο, που δεν είναι υποκατάσταση (αντίδραση απόσπασσης HBr).

Εάν χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης το νερό χωρίς την προσθήκη άλλου αντιδραστήριου, τότε η αντίδραση που είναι εφικτή είναι η υδρόλυση προς την αντίστοιχη αλκοόλη, όπου το ρόλο του πυρηνόφιλου έχει το νερό (διαλυτόλυση):



Η σχετική ταχύτητα διαλυτόλυσης σε νερό των βρωμιδίων που μελετήθηκαν προηγουμένως μετρήθηκε με βάση την ταχύτητα εμφάνισης HBr στο διάλυμα και βρέθηκε ότι οδηγεί σε μια κατάταξη δραστηριότητας διαφορετική από την προηγούμενη.

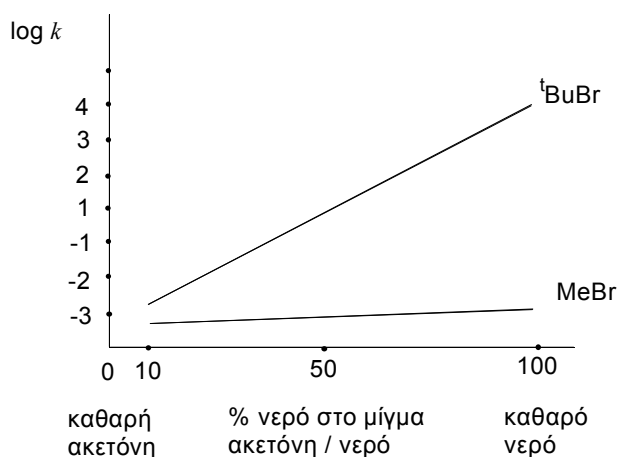
Βρωμίδιο	Σχετική ταχύτητα υδρόλυσης
CH ₃ Br	1
	1
	12
	10 ⁶

Πίνακας 2. Σχετικές ταχύτητες διαλυτόλυσης (H₂O) πρωτο- δευτερο- και τριτοταγών βρωμιδίων.

Μια τέτοια σειρά δραστηριότητας δεν είναι συμβατή με όσα συζητήθηκαν προηγουμένως για τον S_N2 τύπο αντίδρασης.

Για να διαπιστωθεί αν το αίτιο για την παρατηρούμενη αλλαγή συμπεριφοράς είναι το πυρηνόφιλο (H₂O αντί J⁻) ή ο διαλύτης (H₂O αντί ακετόνη) εξετάζεται η υδρόλυση σε διάφορα μίγματα νερού ακετόνης για καθένα από τα βρωμίδια.

Αποτελέσματα τέτοιων μετρήσεων αποδίδονται γραφικά στο παρακάτω διάγραμμα :



Ταχύτητα υδρόλυσης πρωτοταγούς και τριτοταγούς βρωμιδίου σε μίγματα ακετόνης / νερού.

Για το MeBr παρατηρείται μια σχετικά μικρή αύξηση στην ταχύτητα υδρόλυσης με την αύξηση της περιεκτικότητας του μίγματος σε νερό, από 10% σε 100%. Για το tBuBr όμως η αύξηση στην ταχύτητα είναι τεράστια (η κατακόρυφη κλίμακα είναι λογαριθμική).

Τέτοια αύξηση στη δραστηκότητά τους δείχνουν όλα τα τριτοταγή αλογονίδια όταν ο διαλύτης είναι νερό, ανεξάρτητα από το πυρηνόφιλο με το οποίο αντιδρούν.

Είναι φανερό λοιπόν ότι ο διαλύτης συμμετέχει με καθοριστικό τρόπο στις αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης των τριτοταγών υποστρωμάτων.

Ως διαλύτες για τις οργανικές αντιδράσεις χρησιμοποιούνται πολλές υγρές ουσίες με πολύ διαφορετικές δομές και χημικές ιδιότητες, κυρίως όμως χρησιμοποιούνται μικρά οργανικά μόρια, που είναι διαθέσιμα με χαμηλό κόστος. Τα κύρια χαρακτηριστικά που καθορίζουν το ρόλο τους ως διαλύτες είναι η διπολική ροπή του μορίου τους και η παρουσία (ή όχι) στο μόριό τους όξινων υδρογόνων και μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων που μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με την εν διαλύσει ουσία.

Μια συνοπτική κατάταξη των συνηθισμένων διαλυτών είναι η ακόλουθη.

Απρωτικοί διαλύτες	Διηλεκτρική σταθερά	πολικότητα
Διμεθυλοσουλφοξείδιο	47	μεγάλη
Διμεθυλοφορμαμίδιο	38	↑ μικρή
Ακετονιτρίλιο	38	
Νιτρομεθάνιο	36	
Ακετόνη	21	
Πυριδίνη	12	
Τετραϋδροφουράνιο	8	
Χλωροφόρμιο	5	
Διαιθλαιθέρας	4	
Τετραχλωράνθρακας	~2	
Εξάνιο	~2	

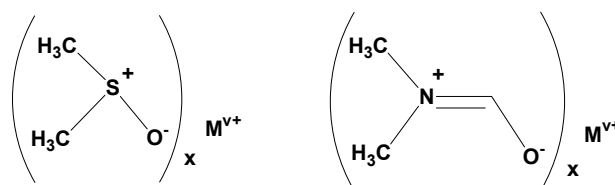
Πρωτικοί διαλύτες	Διηλεκτρική σταθερά	πολικότητα
Νερό	78	↑
Μεθανόλη	32	
Αιθανόλη	24	
tert-Βουτανόλη	12	
Τριφθοροοξεικό οξύ	9	
Οξεικό οξύ	6	

Αντιπροσωπευτικοί διαλύτες για οργανικές αντιδράσεις.

Τα ευκίνητα υδρογόνα (όξινα) στο μόριο του πρωτικού διαλύτη σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων του εν διαλύσει μορίου (δοτικοί δεσμοί H, κυρίως με ανιόντα). Μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων σχηματίζουν αντίστοιχα δεκτικούς δεσμούς με τυχόν όξινα H του εν διαλύσει μορίου, ή σταθεροποιούν μεταλλικά κατιόντα με επιδιαλύτωση -

σύμπλεξη. Η διπολική ροπή στο μόριο του διαλύτη του δίνει την ικανότητα να αλληλεπιδρά ηλεκτροστατικά με φορτισμένα σωματίδια ή άλλα διπολικά μόρια.

Στην παραπάνω κατάταξη είναι φανερή η μοναδικότητα του νερού που συνδυάζει έντονη πολικότητα και ικανότητα τόσο για δοτικούς όσο και δεκτικούς δεσμούς Η. Οι χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες δείχνουν ανάλογα χαρακτηριστικά αλλά σε μικρότερο βαθμό. Τέλος τα απρωτικά διαλυτικά μεγάλης πολικότητας π.χ. DMF (Dimethyl Formamide) και DMSO (Dimethyl Sulfoxide) δε σχηματίζουν δεσμούς Η αλλά σταθεροποιούν με επιδιαύτωση ιόντα, και μάλιστα τα κατιόντα πολύ καλύτερα από τα ανιόντα διότι το αρνητικό άκρο τους είναι λιγότερο παρεμποδισμένο από ότι το θετικό:



M^{v+} = κατιόν μετάλλου

Με αυτή την επιλεκτική επιδιαύτωση του κατιόντος ενός άλατος, το άλας εισέρχεται μεν στο διάλυμα αλλά το ανιόν είναι σχετικά ελεύθερο από μόρια διαλύτη, και άρα δραστικότερο (“γυμνό ανιόν”).

Η μεγάλη λοιπόν δραστικότητα των τριτοταγών αλογονιδίων σε διαλύτη νερό, αλλά και γενικότερα σε πολικούς διαλύτες, πρέπει να σημαίνει σταθεροποίηση της MK πολύ μεγαλύτερη από την ενδεχόμενη σταθεροποίηση του αρχικού αντιδρώντος, και επειδή οι πολικοί διαλύτες αλληλεπιδρούν εντονότερα με φορτισμένα παρά με αφόρτιστα μόρια, θα πρέπει η MK να είναι φορτισμένη ή τουλάχιστον έντονα πολωμένη.

1. Η εξίσωση ταχύτητας στην αντίδραση πυρηνόφιλης υποκατάστασης τριτοταγών αλογονιδίων

Παρακολουθώντας την ταχύτητα κατανάλωσης του τριτοταγούς αλογονιδίου σε διάφορες συγκεντρώσεις του ίδιου και για διάφορες συγκεντρώσεις πυρηνόφιλου βρέθηκε ότι η ταχύτητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αλογονιδίου μόνο, και ότι είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του πυρηνόφιλου και κατά συνέπεια από το είδος του.

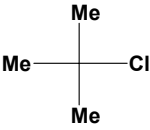
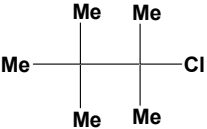
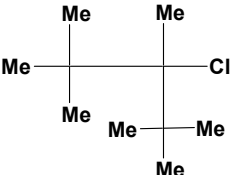
Είναι δυνατό δηλαδή να προστεθεί ένα διαφορετικό πυρηνόφιλο στο χώρο της αντίδρασης και να αλλάξει έτσι το προϊόν χωρίς να μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης.

ταχύτητα = σταθ x (tert-βρωμίδιο)

Οι αντιδράσεις λοιπόν αυτού το είδους δείχνουν κινητική πρώτης τάξεως (μονομοριακές) και συνεπώς πρέπει μηχανιστικά να διαφέρουν από τις αντιδράσεις τύπου S_N2 των πρωτοταγών αλογονιδίων κατά το ότι η MK δεν πρέπει να περιέχει το πυρηνόφιλο.

2. Στερεοχημικά φαινόμενα παρεμπόδισης.

Η συγκριτική μελέτη διαλυτόλυσης διαφόρων πολυυποκατεστημένων χλωριδίων έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα για διαλυτόλυση σε μίγμα αιθανόλη : νερό 80:20.

Χλωρίδιο	Σχετική ταχύτητα διαλυτόλυσης
	1
	20
	530

Πίνακας 3. Δραστικότητα παρεμποδισμένων τριτοταγών χλωριδίων.

Από τον πίνακα 3 φαίνεται ότι αύξηση του στερεοχημικού συνωστισμού κοντά στη λειτουργική ομάδα αυξάνει τη δραστικότητα σε συνθήκες διαλυτόλυσης.

Συνεπώς η MK σταθεροποιείται σε σχέση με την αρχική δομή άρα είναι λιγότερο συνωστισμένη απ' ό,τι η αρχική (φαινόμενο στερεοχημικής επιτάχυνσης, αντίστροφο από τη στερεοχημική παρεμπόδιση που παρατηρήθηκε στους S_N2 μηχανισμούς).

Παρατηρείται δηλαδή χαλάρωση της στερεοχημικής τάσης κατά τη μετάβαση από αντιδρών σε MK.

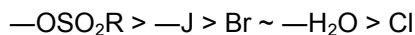
3. Επαγωγικά φαινόμενα.

Μελέτη τριτοταγών παραγώγων με ηλεκτραρνητικούς υποκαταστάτες σε άμεση γεινίαση με τη λειτουργική ομάδα δείχνει ότι τέτοιοι υποκαταστάτες μειώνουν την ταχύτητα υποκατάστασης και μάλιστα σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ό,τι παρατηρήθηκε στις ανάλογες περιπτώσεις για πρωτοταγή λειτουργική ομάδα.

Συνεπάγεται ότι η MK αποσταθεροποιείται από την ύπαρξη δεκτών ηλεκτρονικής πυκνότητας και άρα πρέπει να έχει χαρακτήρα κατιόντος.

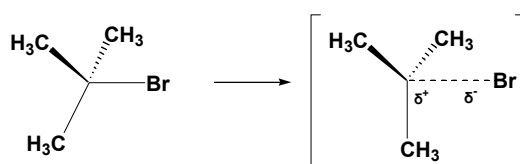
4. Αποχωρούσα ομάδα

Η σειρά ευκολίας με την οποία αποχωρούν οι διάφορες ομάδες βρέθηκε ότι είναι η ίδια με τη σειρά που παρατηρήθηκε στα πρωτοταγή υποστρώματα δηλαδή



Οι καλύτερα αποχωρούσες ομάδες είναι και οι ασθενέστερες βάσεις και συνεπώς η MK πρέπει να περιέχει την αποχωρούσα ομάδα και μάλιστα αυτή πρέπει ήδη να έχει αποκτήσει έντονο χαρακτήρα ανιόντος.

Όλες οι παραπάνω παρατηρήσεις ενσωματώνονται στην ακόλουθη εικόνα για τη MK.

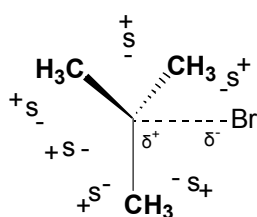


MK

Στην προτεινόμενη MK ο άνθρακας έχει υιοθετήσει sp^2 υβριδισμό με τρεις συνεπίπεδους υποκαταστάτες, ενώ ο δεσμός με την αποχωρούσα ομάδα έχει επιμηκυνθεί με ετερόλυση η οποία δημιουργεί θετικό φορτίο στον άνθρακα ενώ δημιουργεί ταυτόχρονα το ανιόν της αποχωρούσας ομάδας Br^- .

Στην τριγωνική αυτή διάταξη τους οι υποκαταστάτες έχουν αυξησει τις μεταξύ τους αποστάσεις, όπως απαιτεί η παρατήρηση του φαινομένου της στερεοχημικής επιτάχυνσης.

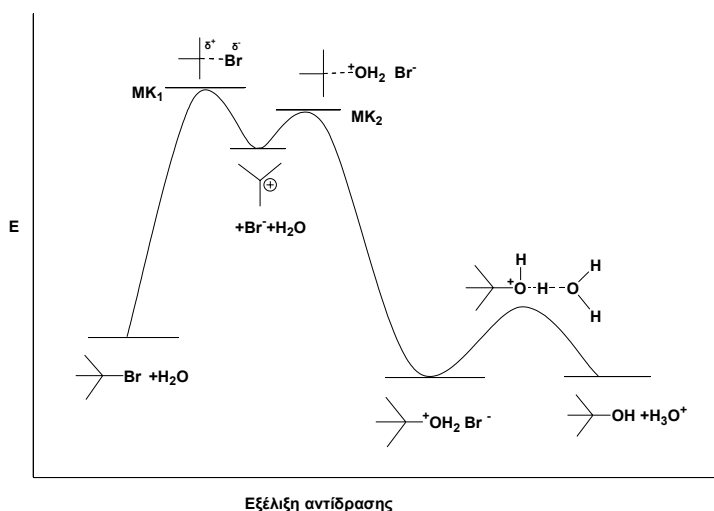
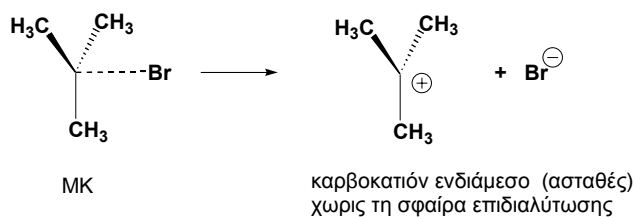
Το θετικό φορτίο που έχει αναπτυχθεί στον άνθρακα σταθεροποιείται με επιδιάλυτωση από τα δίπολα του διαλύτη ιδιαίτερα από την ελεύθερη πλευρά της MK, στην άλλη πλευρά από αυτή της αποχωρούσας ομάδας.



s=δίπολικό μόριο διαλύτη

Είναι προφανές ότι μια MK, όπως η παραπάνω, όπου δε συμμετέχει το πυρηνόφιλο, εξυπονεί την ύπαρξη μιας δεύτερης MK (στην οποία θα περιέχεται αναγκαστικά το πυρηνόφιλο) καθώς και ένα ενδιάμεσο προϊόν μεταξύ αυτών των δυο MK.

Το ενδιάμεσο αυτό είναι το λογικό τελικό αποτέλεσμα της διεργασίας επιμήκυνσης του δεσμού C—αποχωρούσα : η δημιουργία ενός καρβοκατιόντος.

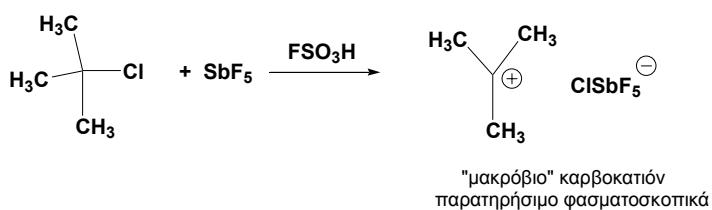


Πλήρες ενεργειακό διάγραμμα υδρόλυσης του $^t\text{Bu}-\text{Br}$.

Το καρβοκατιόν σχηματίζεται μέσω της πρώτης MK (η οποία και καθορίζει την ταχύτητα σχηματισμού του) και καταναλώνεται μέσω της δεύτερης MK, χαμηλότερης στάθμης από την πρώτη η οποία λέγεται και MK προϊόντος. Η όλη μετατροπή ολοκληρώνεται με μια ταχεία (χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης) μεταφορά πρωτονίου από την πρωτονιωμένη αλκοόλη που είναι το άμεσο προϊόν στο διαλύτη (σχηματισμός υδρόνιου κατιόντος, σταθερότερου από το αλκυλοξόνιο κατιόν).

Τα καρβοκατιόντα είναι μια ασταθής μορφή σύνταξης του άνθρακα με τρεις υποκαταστάτες τριγωνικής γεωμετρίας, και τροχιακό υβριδισμό sp^2 , με έξι δεσμικά ηλεκτρόνια σε τρία σ τροχιακά και ένα κενό p τροχιακό. Είναι ένα κέντρο ελλειμματικό σε ηλεκτρόνια, δηλαδή οξύ Lewis.

Τα καρβοκατιόντα είναι γενικά πολύ δραστικά έναντι βάσεων Lewis ακόμα και των πλέον ασθενών και έτσι έχουν μικρό χρόνο ζωής σε συνήθεις συνθήκες. Εάν όμως ληφθεί πρόνοια να απουσιάζουν εντελώς οι βάσεις Lewis από το χώρο της αντίδρασης τότε διατηρούνται για πολύ μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα αρκετά ώστε να μελετηθούν φασματοσκοπικά αλλά και με άλλους τρόπους.

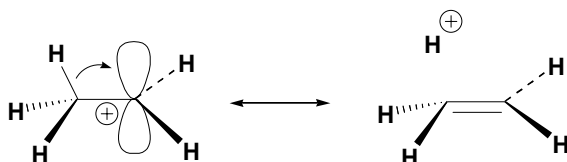


Π.χ. Σε διαλύτη φθοροσουλφονικό οξύ (ισχυρότατο οξύ και ασθενέστατο πυρηνόφιλο) είναι δυνατόν να παραχθούν και να συντηρηθούν σε χαμηλή θερμοκρασία φθοροαντιμονικά καρβόνια άλατα, όπως το παραπάνω.

Αντίστοιχες προσπάθειες δημιουργίας κατιόντων από πρωτοταγείς άνθρακες έδειξαν ότι πρωτοταγή καρβοκατιόντα δεν είναι δυνατόν να παραχθούν και να μελετηθούν με τον ίδιο τρόπο. Δευτεροταγή καρβοκατιόντα δείχνουν ενδιάμεση σταθερότητα.

Ωστε είναι φανερό ότι ο βαθμός υποκατάστασης του άνθρακα έχει μεγάλη επίδραση στην ικανότητα αυτού του άνθρακα να φέρει θετικό φορτίο.

Η εξήγηση που προσφέρεται είναι το υπερσυζυγιακό φαινόμενο το οποίο είναι η προσφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από σ δεσμούς μέσω πλευρικής επικάλυψης με γειτονικά κενά p τροχιακά, και συνακόλουθα η διασπορά του ελλείμματος της ηλεκτρονικής πυκνότητας σε μεγαλύτερο χώρο (ακριβέστερα η μερική εξουδετέρωση του θετικού φορτίου με συνεισφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από γειτονικούς δεσμούς).



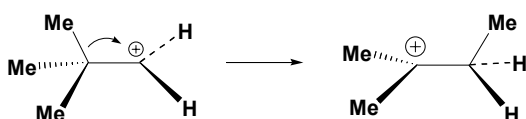
Το υπερσυζυγιακό φαινόμενο εκφράζεται με ακραίες υβριδικές δομές που εμφανίζουν ένα πρωτόνιο χωρίς δεσμό με το υπόλοιπο μόριο και κατά τούτο είναι ασυνήθιστες δομές.

Παρ' όλα αυτά εννοούνται ακριβώς όπως και οποιαδήποτε άλλη έκφραση συντονισμού.

Προϊδεάζουν δηλαδή για ένα συγκεκριμένο τρόπο εκδήλωσης της δραστηριότητας του μορίου.

Π.χ. ο παραπάνω συντονισμός προδιαγράφει την χαρακτηριστική αντίδραση αποπρωτονίωσης καρβοκατιόντος από την α-θέση με ταυτόχρονο σχηματισμό διπλού δεσμού, μια αντίδραση απόσπασης (E) που θα εξετάσουμε σε ακόλουθο κεφάλαιο.

Μια ανάλογη υβριδική δομή για σ δεσμό C—C της α-θέσης προϊδεάζει για την αντίδραση μετάθεσης Wagner – Meerwein, που περιλαμβάνει μετακίνηση αλκυλίου προς γειτονικό καρβοκατιόν.



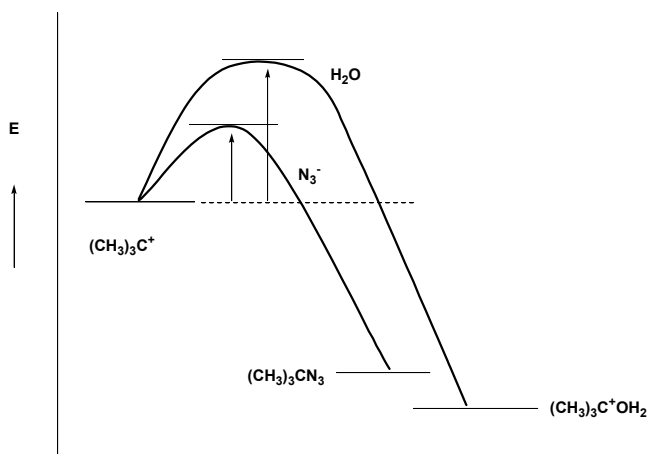
Το υποθετικό CH_3^+ προφανώς στερείται σ δεσμών σε β θέση που θα πρόσφεραν τέτοια σταθεροποίηση. Το αιθυλοκατιόν έχει τρεις τέτοιους δεσμούς και το τριτοταγές βουτυλοκατιόν εννέα, που προσφέρουν αρκετή σταθεροποίηση ώστε τα τριτοταγή καρβοκατιόντα να εμφανίζονται ως ασταθή ενδιάμεσα σε μηχανισμούς αντιδράσεων.

Ο τύπος αντίδρασης που αναλύθηκε πιο πάνω ονομάζεται μονομοριακή πυρηνόφιλη υποκατάσταση $\text{S}_{\text{N}}1$ και παρατηρείται πάντα όταν υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού σταθερού καρβοκατιόντος.

Η δεύτερη MK (MK προϊόντος) είναι πάντα χαμηλότερης στάθμης από την πρώτη που παράγει το καρβοκατιόν και έτσι η καθ' αυτό αντίδραση υποκατάστασης (σχηματισμού

δεσμού με το πυρηνόφιλο) δεν έχει επίδραση στην ταχύτητα κατανάλωσης του υποστρώματος.

Έτσι π.χ. σε νερό το *t*-βουτυλο κατιόν αντιδρά γρήγορα και παράγει *t*-βουτανόλη και οξύ. Εάν το νερό περιέχει εν διάλυση ένα πολύ καλό πυρηνόφιλο, όπως το αζίδιο ιόν, N_3^- , τότε αυτό ανταγωνίζεται με το νερό για τη δέσμευση του κατιόντος, και το κύριο προϊόν είναι πλέον το αζίδιο και όχι η αλκοόλη, αλλά το αρχικό τριτοταγές αλογονίδιο εξακολουθεί να καταναλώνεται με την ίδια ταχύτητα.

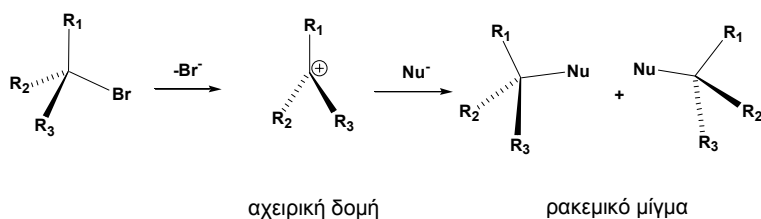


Στάδιο καθορισμού προϊόντων του S_N1 μηχανισμού.

5. Στερεοχημεία των υποκαταστάσεων μέσω καρβοκατιόντος.

Από την εξέταση μεγάλου αριθμού ενώσεων που έχουν ένα χειρικό κέντρο ενωμένο με μια καλή αποχωρούσα ομάδα προέκυψε ότι κατά τις αντιδράσεις υποκατάστασης χάνεται η στερεοχημική ταυτότητα του κέντρου αυτού (ρακεμίσωση).

Σε αρκετές περιπτώσεις παρατηρείται πλήρης ρακεμίσωση και το προϊόν είναι ισομοριακό μίγμα των δυο εναντιομερών δομών. Σε κάποιες άλλες παρατηρείται μερική ρακεμίσωση και εν μέρει αναστροφή της στερεοχημείας. Η καλύτερη δυνατή ερμηνεία τέτοιων παρατηρήσεων γίνεται με την παραδοχή ενός επιπέδου (αχειρικού) ενδιάμεσου καρβοκατιόντος.



Η εξουδετέρωση του επιπέδου καρβοκατιόντος με την πρόσδεση του πυρηνόφιλου υποκαταστάτη (μη χειρικός) θα γίνει με ίση πιθανότητα από τη μια ή την άλλη πλευρά του ώστε να προκύψει ρακεμικό μίγμα.

Οι περιπτώσεις μερικής μόνο ρακεμίσωσης μπορούν σε πρώτη προσέγγιση να ερμηνευθούν ως εξής:

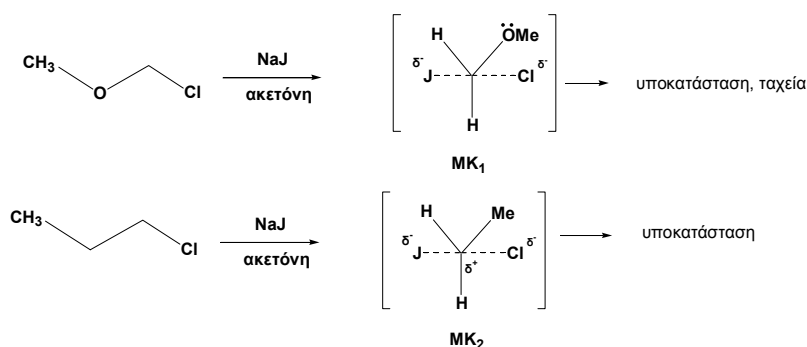
Η πρόσδεση του πυρηνόφιλου (εάν είναι πολύ καλό πυρηνόφιλο π.χ. θειολικό ανιόν, RS^-) αρχίζει να γίνεται ενόσω δεν έχει απομακρυνθεί πλήρως η αποχωρούσα ομάδα η οποία με την παρουσία της παρεμποδίζει την προσέγγιση από την πλευρά της και άρα η πρόσδεση του πυρηνόφιλου γίνεται κατά προτίμηση από την άλλη πλευρά (ομοιότητα με S_N2) αλλά όχι αποκλειστικά.

6. Πρωτοταγή καρβοκατιόντα.

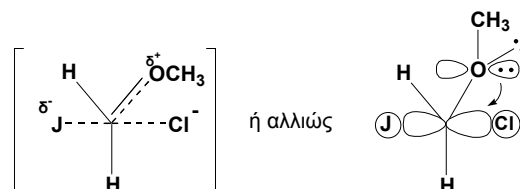
Προηγουμένως εξετάστηκαν οι πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις σε ενώσεις με σκελετό αλκανίου και διαπιστώθηκε η σταθεροποιητική επίδραση των αλκυλοϋποκαταστατών επί ενός καρβοκατιόντος.

Σταθεροποίηση όμως ενός καρβοκατιόντος και άρα εμφάνισή του ως ενδιάμεσου σε μηχανισμούς υποκατάστασης μπορεί να γίνει και από άλλες ομάδες και μάλιστα πολύ πιο αποτελεσματικά :

Το μεθοξυμεθυλοχλωρίδιο αντιδρά με ιόντα ιωδίου σε διάλυμα ακετόνης (τυπικές συνθήκες S_N2) πολλές χιλιάδες φορές ταχύτερα από το κανονικό προπυλοχλωρίδιο, το οποίο είναι δομικά παραπλήσιο.

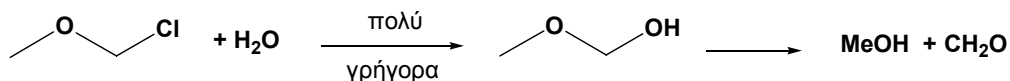
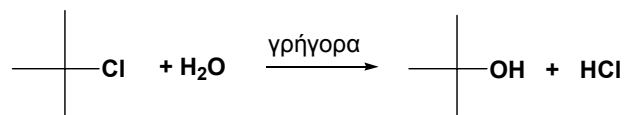


Η μεγάλη ομοιότητα των δυο μορίων στην αρχική τους κατάσταση (αφόρτιστη) επιτρέπει την παραδοχή ότι βρίσκονται σε συγκρίσιμες ενεργειακές στάθμες και άρα η πολύ αυξημένη δραστηριότητα του αιθερικού παραγωγού πρέπει να αποδοθεί στη σταθεροποίηση της MK_1 μέσω της οποίας συντελείται η αντίδραση. Τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων του οξυγόνου σταθεροποιούν το θετικό φορτίο που αναπτύσσεται στο γειτονικό κεντρικό άνθρακα της MK_1



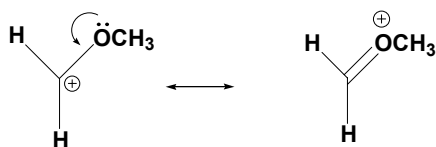
Εάν θεωρηθεί δε ότι το άτομο οξυγόνου έχει τριγωνικό υβριδισμό τότε η τροχιακή εικόνα είναι όπως φαίνεται παραπάνω, όπου με πλευρική επικάλυψη μεταφέρεται πυκνότητα στον άνθρακα και ο δεσμός C—O αποκτά χαρακτήρα διπλού δεσμού.

Σε τυπικές συνθήκες μονομοριακής υποκατάστασης S_N1 , το μεθοξυμεθυλοχλωρίδιο αντιδρά κατά πολλές τάξεις μεγέθους ταχύτερα από το τριτοταγές $^t\text{BuCl}$.

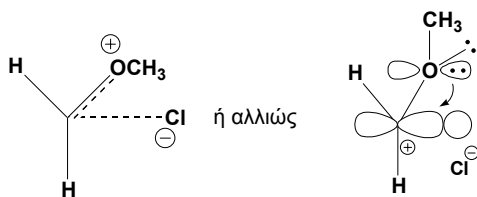


Η αντίδραση δηλαδή συντελείται με σχηματισμό ενδιάμεσου καρβοκατιόντος το οποίο όμως είναι τυπικά πρωτοταγές στην προκειμένη περίπτωση.

Το κατιόν αυτό πρέπει να οφείλει τη σταθερότητά του στην επίδραση και πάλι του α-ατόμου οξυγόνου το οποίο απορροφά ένα μεγάλο μέρος του θετικού φορτίου του άνθρακα:

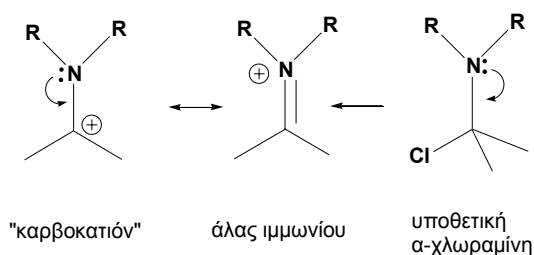


Σταθεροποίηση αλκοξυκαρβοκατιόντος



Σταθεροποίηση ΜΚ που οδηγεί σε αλκοξυκαρβοκατιόν

Ανάλογη σταθεροποίηση γειτονικών θετικών φορτίων επιτελεί και το άτομο αζώτου και μάλιστα τόσο αποτελεσματικά, ώστε αντίστοιχες δομές συχνά είναι σταθερά και απομονώσιμα

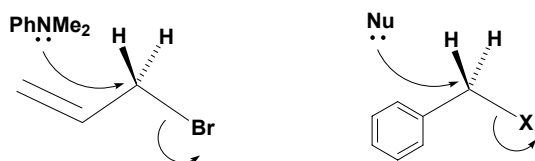


άλατα (άλατα ιμμωνίου) τα οποία θεωρούνται παράγωγα καρβονυλικών ενώσεων. Αντιστοίχως οι α-αλογονοαμίνες θεωρείται ότι είναι εξαιρετικά ασταθείς (δραστικές) ενώσεις για να απομονωθούν.

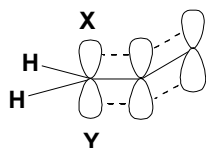
Εκτός από τα μονήρη ζεύγη των N και O, και ακόρεστα συστήματα (π-δότες) μπορούν να αλληλεπιδράσουν και να σταθεροποιήσουν γειτονικά θετικά φορτία σε άνθρακα.

Έτσι, μπορεί να δικαιολογηθεί η γνωστή αυξημένη δραστηριότητα αλλυλικών και βενζυλικών παραγώγων σε S_N2 αντιδράσεις, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες κορεσμένες αλειφατικές

ενώσεις. Π.χ. η διμεθυλανιλίνη αλκυλιώνεται από αλλυλοβρωμίδιο 10^2 φορές ταχύτερα απ' ό τι με αιθυλοβρωμίδιο και τα βενζυλοαλογονίδια αντιδρούν ακόμα ταχύτερα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αιθυλοπαράγωγα

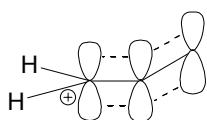


Και στις δυο προηγούμενες περιπτώσεις η σταθεροποίηση αποδίδεται στην πλευρική επικάλυψη των p-τροχιακών του ακόρεστου υποκαταστάτη με το παράλληλο προς αυτό τροχιακό (με p χαρακτήρα) που σχηματίζει τους μερικούς δεσμούς με πυρηνόφιλο (Y) και αποχωρούσα ομάδα (X).

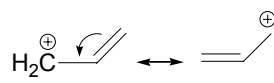


Σταθεροποίηση MK_{SN2} σε α-ακόρεστα συστήματα

Ένα τέτοιο μοντέλο βεβαίως υπονοεί ότι η πυρηνόφιλη προσέγγιση γίνεται ορθογωνικά (ή περίπου) προς το επίπεδο που ορίζει το ακόρεστο σύστημα και οι υποκαταστάτες του. Το μοντέλο επίσης υποδεικνύει ότι η ίδια ίσως και καλύτερη σταθεροποίηση θα επιτευχθεί εάν το π-σύστημα επικαλύπτεται με το αναπτυσσόμενο κενό p-τροχιακό ενός καρβοκατιόντος. Και πράγματι είναι γνωστό ότι αλλυλο-, βενζυλο- και άλλα παρόμοια αλογονίδια αντιδρούν ταχύτατα και σε συνθήκες S_N1 , μέσω καρβοκατιόντος.



τροχιακή εικόνα



οριακές δομές Lewis

Σταθεροποίηση με απεντοπισμό του αλλυλοκατιόντος (πρωτοταγές)

Πρόβλημα 1

Εξηγήστε γιατί ο 2,4-δινιτροφαινυλοβρωμομεθυλαιθέρας είναι πολύ αδρανής σε S_N υποκατάσταση σε αντίθεση με τον αιθυλοβρωμομεθυλαιθέρα.

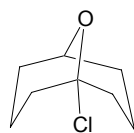
Πρόβλημα 2

Εξηγήστε γιατί οι α -χλωροαλκυλεστέρες υδρολύονται με τους συνήθεις μηχανισμούς υδρόλυσης εστέρων (προσβολή στο $C=O$) χωρίς να συμμετέχει (αρχικά τουλάχιστον) το αλογόνο.

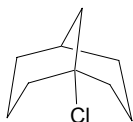
Πρόβλημα 3

Εξηγήστε γιατί ο δικυκλικός α -χλωροαιθέρας που εικονίζεται είναι λιγότερο δραστήσιος από το δομικά παρόμοιο χλωρίδιο.

Υπόδειξη : Τα τροχιακά έχουν σχήμα και κατεύθυνση στο χώρο, και αλληλεπιδρούν τόσο καλύτερα όσο καλύτερα μπορούν να επικαλυφθούν.



α -χλωροαιθέρας



χλωρίδιο