

**ΠΕΙΡΑΜΑ 2**  
**ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΣΕ ΚΕΚΟΡΕΣΜΕΝΟ**  
**ΑΝΘΡΑΚΑ S<sub>N</sub><sup>2</sup>**

Οι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης σε πρωτοταγή και δευτεροταγή άνθρακα, που φέρει μια αποχωρούσα ομάδα έχουν δύο μηχανιστικά χαρακτηριστικά:

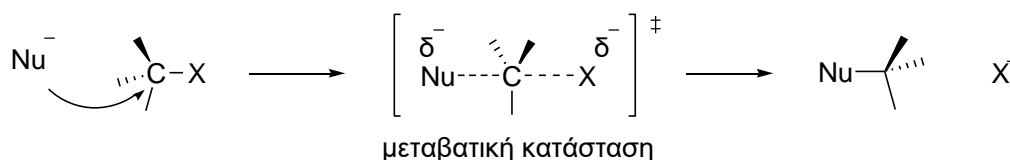
1. Γίνονται με πλήρη αναστροφή της στερεοχημείας στο χειρόμορφο κέντρο άνθρακος.
2. Ακολουθούν κινητική δευτέρας τάξεως με νόμο ταχύτητας.

$$\text{Ταχύτητα} = k[\text{R}_x][\text{Nu}:^-]$$

Ο μηχανισμός της S<sub>N</sub><sup>2</sup> αντίδρασης είναι ο παρακάτω:

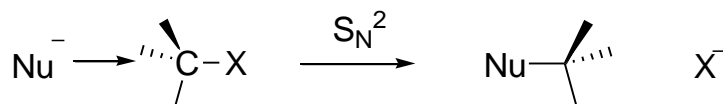
Το πυρηνόφιλο Nu<sup>-</sup> χρησιμοποιεί το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων του για να προσβάλλει το αλκυλοαλογονίδιο 180° μακριά από το αλογόνο. Αυτό οδηγεί σε μια μεταβατική κατάσταση με ένα μερικώς σχηματισμένο δεσμό C-Nu και ένα μερικώς διασπασμένο δεσμό C-X.

Η στερεοχημεία στον άνθρακα αντιστρέφεται όταν ο δεσμός C-Nu σχηματισθεί πλήρως και το αλογόνο αποχωρεί με το ζεύγος ηλεκτρονίων από τον αρχικό δεσμό C-X.



Η αντίδραση συμβαίνει όταν ένα ηλεκτρονιακό ζεύγος του πυρηνόφιλου Nu<sup>-</sup> ωθεί την αποχωρούσα ομάδα X<sup>-</sup> με το δικό της ηλεκτρονιακό ζεύγος. Αυτό μπορεί να συμβεί μέσω μιας μεταβατικής κατάστασης στην οποία ο νέος δεσμός Nu-X είναι μερικά σχηματισμένος, συγχρόνως με τον παλιό δεσμό C-X που είναι μερικά διασπασμένος και στον οποίο το αρνητικό φορτίο μοιράζεται μεταξύ του εισερχόμενου πυρηνόφιλου και της εξερχόμενης αποχωρούσας ομάδας. Η μεταβατική κατάσταση πρέπει να έχει τους απομένοντες 3 δεσμούς σε ένα επίπεδο.

Η αναστροφή της στερεοχημείας μπορεί να παρομοιασθεί με μια ομπρέλα που γυρίζει ανάποδα λόγω του ανέμου:

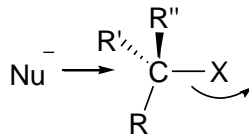
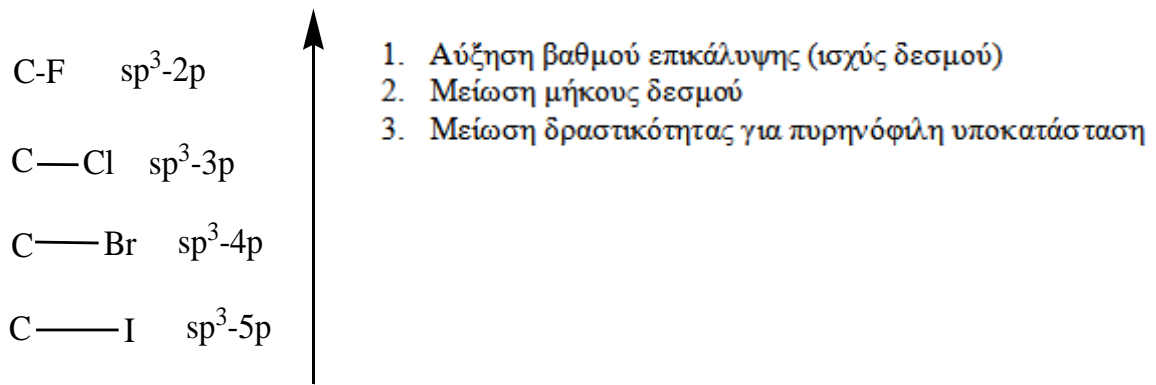


Ο μηχανισμός αυτός προτάθηκε από τους Hughes και Ingold και εξηγεί και τη δευτέρας τάξεως κινητική για τις S<sub>N</sub><sup>2</sup> αντιδράσεις. Η αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο και είναι διμοριακή. Δύο μόρια (πυρηνόφιλο και αλκυλοαλογονίδιο) συμμετέχουν στο στάδιο του οποίου η ταχύτητα μετράται.

Η αντίδραση μιας αντίδρασης S<sub>N</sub><sup>2</sup> επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες:

**1. Φύση υποστρώματος:** Εάν στο υπόστρωμα υπάρχουν ογκώδεις υποκαταστάτες, τότε 1) το άτομο του άνθρακα είναι στερεοχημικά παρεμποδισμένο και δύσκολα προσβάλλεται από ένα πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, 2) η μεταβατική κατάσταση είναι υψηλότερης ενέργειας διότι έχουν αυξηθεί η ηλεκτρονιακές απόσεις, 3) έχει μειωθεί το δ<sup>+</sup> του άνθρακα λόγω του I<sup>+</sup> των αλκυλίων και προσβάλλεται δύσκολα από το πυρηνόφιλο.

Ο δεσμός C-X δεν πρέπει να είναι πολύ ισχυρός (μικρή επικάλυψη) για να μπορεί να διασπαστεί εύκολα, π.χ. C-I.



όπου

R = R' = R'' = H,  
R = R' = R'' = άλκυλο

γρήγορη αντίδραση  
αργή αντίδραση

Γι' αυτό το μεθυλοαλογονίδια είναι τα πιο δραστηκά για S<sub>N</sub><sup>2</sup> αντιδράσεις και ακολουθούν τα μη υποκατεστημένα πρωτοταγή υποστρώματα: CH<sub>3</sub>X > RCH<sub>2</sub>X > R<sub>2</sub>CHX > R<sub>3</sub>CX με ίδιο αλογόνο.

**Επίδραση της παρουσίας υποκαταστατών στην ταχύτητα μιας S<sub>N</sub><sup>2</sup> αντίδρασης**

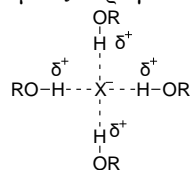
$$\text{R-Br} \xrightarrow[\text{25}^\circ\text{C}]{\text{acetone, I}^\ominus} \text{R-I} + \text{Br}^\ominus$$

Effect of α-Substituents		Effect of β-Substituents	
Structure	Relative rate*	Structure	Relative rate*
H <sub>3</sub> C-Br	145		1
	1		0.8
	0.008		0.04
	Negligible		0.00001

\*All rates are relative to the rate of reaction between ethyl bromide and iodide in acetone at 25°C.



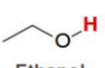

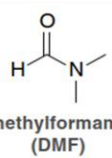
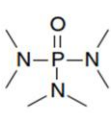

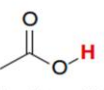

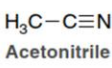
(Από Klein 4η έκδοση)

2. **Το είδος του διαλύτη:** Οι πρωτικοί διαλύτες επιβραδύνουν την S<sub>N</sub><sup>2</sup> διότι ελαττώνουν την δραστηκότητα πολλών πυρηνόφιλων με δεσμούς υδρογόνου.

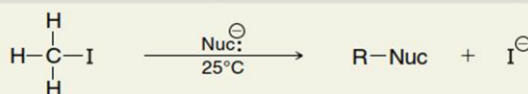


Επιδιαλυτώμενο ανιόν με ελαττώμενη πυρηνοφιλικότητα

Πολικοί απρωτικοί διαλύτες συχνά χρησιμοποιούνται για την αύξηση της ταχύτητας σε S<sub>N</sub><sup>2</sup> αντιδράσεις π.χ. CH<sub>3</sub>CN, DMF, DMSO, HMPA.

Πρωτικοί Διαλύτες			Απρωτικοί Διαλύτες		
 Water	 Methanol	 Ethanol	 Acetone	 Dimethylformamide (DMF)	 Hexamethylphosphoramide (HMPA)
 Ammonia	 Acetic acid		 Dimethylsulfoxide (DMSO)	 Acetonitrile	

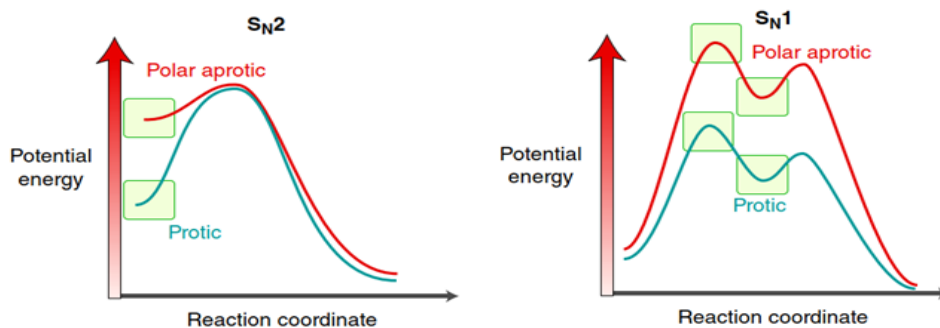
### Επίδραση διαλυτών στην ταχύτητα μιας S<sub>N</sub>2 αντίδρασης



Nucleophile	Relative rate in MeOH* (protic solvent)	Relative rate in DMF* (polar aprotic solvent)	Increase in rate (due to polar aprotic solvent)
I <sup>⊖</sup>	43**	6,500**	× 150
Br <sup>⊖</sup>	1	21,000	× 21,000
Cl <sup>⊖</sup>	0.04	41,000	× 1,030,000
F <sup>⊖</sup>	0.0006	49,000	× 82,000,000

\* All rates are relative to the rate of reaction between methyl iodide and bromide at 25°C.

\*\* Rate of reaction is measured by using an isotope of iodine and then tracking its location.



(Από Klein 4η έκδοση)

**3. Η φύση του πυρηνόφιλου:** Οτιδήποτε ουδέτερο άτομο ή αρνητικά φορτισμένο ιόν μπορεί να δράσει σαν πυρηνόφιλο, εφόσον διαθέτει ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων. Η δραστηριότητα διαφόρων πυρηνόφιλων διαφέρει και έχει μεγάλη σημασία ο διαλύτης στον οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση. Χωρίς να είναι απόλυτα επακριβείς οι εξηγήσεις, μπορούν να αναφερθούν διάφοροι λόγοι:

- η πυρηνοφιλία μπορεί χονδρικά να παραλληλισθεί με τη βασικότητα. Δεδομένου ότι πυρηνοφιλία είναι ένα μέτρο της τάσης μιας βάσης κατά Lewis να συνδεθεί με ένα άτομο άνθρακος στην S<sub>N</sub><sup>2</sup> αντίδραση και βασικότητα είναι ένα μέτρο της τάσης μιας βάσης για ένα πρωτόνιο, είναι εύκολο να συσχετισθούν αυτά τα δυο είδη συμπεριφοράς.
- η πυρηνοφιλία συνήθως αυξάνει όσο προχωράμε προς τα κάτω σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα. Έτσι HS<sup>-</sup> είναι πιο πυρηνόφιλο από το HO<sup>-</sup> ενώ στα αλογονίδια η σειρά δραστηριότητας είναι: I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>, σε πρωτικό πολικό διαλύτη. Ενώ στην αέρια φάση ισχύει το αντίθετο.

Ισχυρά πυρηνόφιλα		Ασθενή πυρηνόφιλα		
$\text{I}^-$ $\text{Br}^-$ $\text{Cl}^-$ $\text{HS}^-$ $\text{HO}^-$ $\text{RS}^-$ $\text{RO}^-$ $\text{:N}\equiv\text{C}^-$		$\text{H}_2\text{O}$ $\text{ROH}$		
	Ισχυρή Βάση Ασθενές πυρηνόφιλο	Ισχυρή Βάση Ισχυρό πυρηνόφιλο	Ασθενή Βάση Ισχυρό πυρηνόφιλο	Ασθενή Βάση Ασθενές πυρηνόφιλο
1°	E2	E2	S <sub>N</sub> 2	<del>S<sub>N</sub>2</del>
2°	E2	E2	S <sub>N</sub> 2	<del>S<sub>N</sub>2</del>
3°	E2	E2	S <sub>N</sub> 1	S <sub>N</sub> 1 E1

(Από Klein 4η έκδοση)

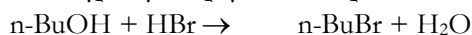
**4. Η φύση της αποχωρούσας ομάδας.** Καλύτερες αποχωρούσες ομάδες είναι αυτές που έχουν ασθενή δεσμό με τον άνθρακα, π.χ. C-I, καθώς και αυτές που μπορούν να σταθεροποιήσουν το αρνητικό φορτίο συνήθως με δομές συντονισμού (ή μεγαλύτερο μέγεθος στοιχείων ίδιας ομάδας). Δεδομένου ότι η σταθερότητα του ανιόντος σχετίζεται με την βασικότητα, μπορούμε να πούμε ότι οι καλύτερες αποχωρούσες ομάδες θα είναι οι ασθενέστερες βάσεις. Σημειώστε ότι οι ασθενέστερες βάσεις, που είναι οι πιο δραστηκές σαν αποχωρούσες ομάδες, είναι ανιόντα που προέρχονται από τα ισχυρότερα οξέα.

ΠΙΝΑΚΑΣ: Συσχέτιση αποχωρούσας ομάδας με βασικότητα. Τα ανιόντα ισχυρών οξέων είναι καλές αποχωρούσες ομάδες στην S<sub>N</sub><sup>2</sup> αντίδραση.

Αποχωρούσα ομάδα	pK <sub>a</sub> συζυγούς οξέος	Σχετική δραστηκότητα
Παρατολουολοσουλφονυλο-*	-6,5	60.000
I <sup>-</sup>	-9,5	30.000
Br <sup>-</sup>	-9,0	10.000
Cl <sup>-</sup>	-7,0	200
F <sup>-</sup>	3,2	1
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,8	~0
HO <sup>-</sup>	15,7	~0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	16	~0
H <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	35	~0

## ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ η-ΒΟΥΤΥΛΟΒΡΩΜΙΔΙΟΥ

Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης πειράματος: 4 ώρες



Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.ζ. (°C)	σ.τ. (°C)	d
n-BuOH	74,12	6,0 ml	65,5	117,7	-90	0,810
NaBr	102,90	10 g	97,18		755	3,210
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98%	98,08	15 ml σε 15 ml H <sub>2</sub> O	276			1,840
n-BuBr	137,03			100-104	-112	1,276

1. Αρχικά φτιάχνεται παγίδα για το HBr:

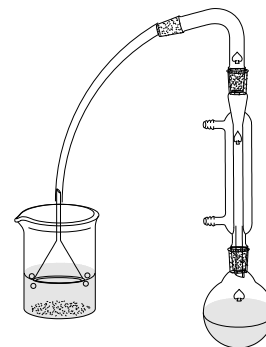
Σε ποτήρι των 400 ml προσθέτουμε 120 ml NaOH 5% w/v και συμπληρώνουμε νερό βρύσης σχεδόν μέχρι να γεμίσει

2. Σε σφαιρική φιάλη (με μαγνητάκι) των 100 ml προσθέτουμε:

α. 10 gr NaBr (υπάρχει στον χώρο των ζυγαριών) και

β. 6 ml n-βουτανόλης (με 10αρι ογκομετρικό από τον απαγωγό 9)

3. Στην συνέχεια προστίθενται 35 ml δ/τος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 76,5% w/v. Η προσθήκη γίνεται αργά (ίσως ζεσταθεί)



4. Κατόπιν η σφαιρική πιάνεται από τον λαιμό με κλάμπ και τοποθετείται σε ελαιόλουτρο (αφού πρώτα σκουπισθεί καλά με χαρτί), και στην συνέχεια προσαρμόζεται ψυκτήρας. Στην κορυφή του ψυκτήρα συνδέεται η παγίδα με λάστιχο που καταλήγει σε χωνί (να μπαίνει το χωνί κάθετα και λίγο μόνο κάτω από την επιφάνεια ώστε να μην κάνει αναρρόφηση)

Η θέρμανση τοποθετείται στο 4 αρχικά ενώ η ανάδευση είναι ήπια για την αποφυγή απωλειών από το HBr

5. Μετά από 1 hr περίπου (οι εστίες στο 2) σταματά η θέρμανση και η σφαιρική απομακρύνεται από το ελαιόλουτρο (σηκώνεται) ώστε να κρυώσει. Αναμονή 10 λεπτών. Στο διάστημα αυτό σκουπίζεται η σφαιρική αρχικά με χαρτί και στην συνέχεια με ακετόνη για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων λαδιού.

Στην επιφάνεια του μίγματος αντίδρασης παρατηρείται να υπάρχει ένα κίτρινο στρώμα που είναι το βουτυλοβρωμίδιο



6. Μετά το πέρας του δεκαλέπτου αποσυνδέεται η παγίδα και εκπλένεται με το διάλυμα του NaOH.

Αποσύρεται και ο ψυκτήρας ο οποίος επίσης εκπλένεται με το διάλυμα του NaOH

7. Στην συνέχεια το μίγμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης που περιέχει 80 ml νερό.

Η σφαιρική εκπλένεται με 2x15 ml νερό τα οποία επίσης μεταφέρονται στο ποτήρι



8. Κατόπιν το ποτήρι ψύχεται σε υδατόλουτρο που περιέχει λίγο πάγο.  
Η ψύξη γίνεται γιατί πρόκειται να ακολουθήσει εκχύλιση με  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  που έχει χαμηλό σημείο βρασμού

9. Στην συνέχεια το περιεχόμενο του ποτηριού μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη. Προστίθενται  $2 \times 20 \text{ ml}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (σύνολο 40), αρχικά στην σφαιρική μετά στο ποτήρι και κατόπιν στην διαχωριστική. Γίνεται ανακίνηση και διαχωρισμός. Στο επάνω μέρος βρίσκεται η υδατική φάση που περιέχει το θειικό οξύ, ιόντα και ένα μικρό μέρος βουτανόλης. Στο κάτω μέρος βρίσκεται η οργανική φάση που περιέχει το βουτυλοβρωμίδιο και ένα μεγάλο μέρος βουτανόλης που δεν έχει αντιδράσει.

**Χρειάζεται προσοχή στον διαχωρισμό** γιατί η παρουσία του θειικού οξέος αυξάνει την πυκνότητα του νερού. Πιθανόν να χρειαστεί να προστεθεί επιπλέον νερό.

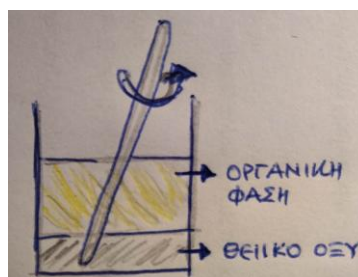
10. Συλλέγεται η οργανική φάση σε ποτήρι των 400 ml.

Η υδατική παραμένει στην διαχωριστική όπου προστίθενται επιπλέον 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Ανακίνηση – διαχωρισμός.

Οι οργανικές φάσεις συνενώνονται στο ποτήρι ζέσης ενώ η υδατική αποβάλλεται στην λεκάνη με τα απόβλητα.

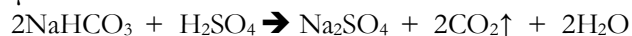
11. Κατόπιν προστίθενται στο ποτήρι 15 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  76,5% w/v. Σκοπός είναι να πρωτονιωθεί η βουτανόλη και να περάσει στην υδατική φάση.  
Σχηματίζονται δύο στοιβάδες.  
Το μίγμα αναδεύεται με υάλινη ράβδο για 5 min παρατηρώντας εάν το φαινόμενο είναι ενδόθερμο ή εξώθερμο



12. Στην συνέχεια το μίγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη **ΜΟΝΟ** για **ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ** και όχι ανακίνηση. Απομακρύνεται η κάτω φάση που είναι το θειικό οξύ στα απόβλητα (αποχύνεται με προσοχή)

13. **Ακολουθούν 2 εκχυλίσεις καθαρισμού** όπου η οργανική φάση εκχυλίζεται **2 φορές από 25 ml νερού**. Κάθε φορά η πάνω φάση που είναι η υδατική πάει στη λεκάνη. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνεται η πρωτονιωμένη  $\text{BuOH}_2^+$ , διάφορα άλατα και μέρος του οξέος.

14. Κατόπιν η οργανική φάση μεταφέρεται σε ποτήρι όπου προστίθενται **30 ml  $\text{NaHCO}_3$  10% w/v** για την απομάκρυνση του  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ήπια ανάδευση για 5 min, παρατήρηση έλυσης φυσαλίδων



15. Το περιεχόμενο του ποτηριού μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη μόνο για διαχωρισμό. Απομακρύνεται η υδατική φάση στα απόβλητα (**με προσοχή γιατί ήδη περιέχει θειικό οξύ**) και η οργανική φάση εκχυλίζεται μία ακόμα φορά με **30 ml  $\text{H}_2\text{O}$** .

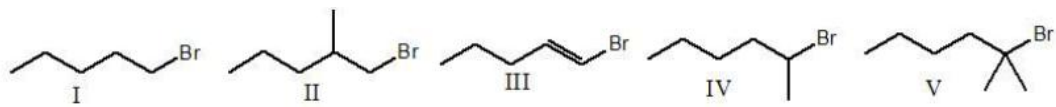


16. **Ξήρανση** Η οργανική φάση μεταφέρεται με προσοχή (να μην περάσει νερό από την χοάνη) σε κωνική των 250 ml όπου προστίθενται 7 gr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Η κωνική κλείνει με αλουμινόχαρτο και αφήνεται στην απαγωγό προς ξήρανση για 5 min

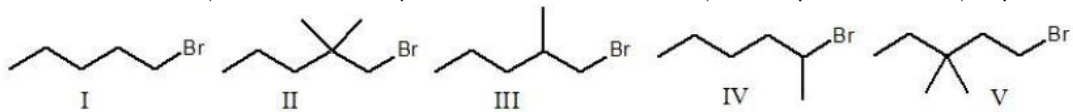
17. **Διήθηση** Σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη των 100 ml διηθείται η οργανική φάση. Η κωνική και ο ηθμός εκπλένονται με 5 ml καθαρό διχλωρομεθάνιο. Αποστάζεται το  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το εναπομείναν n-BuBr μεταφέρεται σε δοχείο που γράφει: «n-BuBr από φοιτητές»

## ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

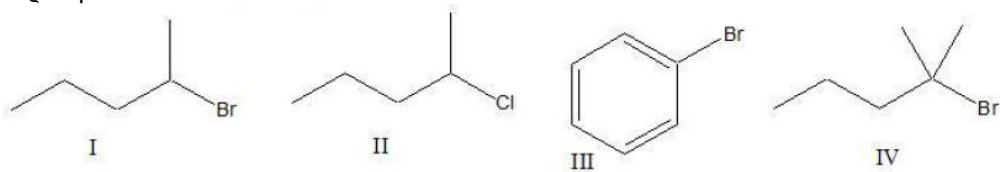
1. Ποιος (ή ποιοί) ο ρόλος χρησιμοποίησης του πυκνού  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
2. Ποιο αντιδραστήριο σε καθένα από τα ακόλουθα ζεύγη είναι πιο πυρηνόφιλο; Εξηγήστε την επιλογή σας.
  - α.  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$  και  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
  - β.  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$  και  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ :
  - γ.  $\text{HO}^-$  και  $\text{HS}^-$  (σε πολικό πρωτικό διαλύτη)
3. Να κατατάξετε τις παρακάτω οργανικές ενώσεις με αυξανόμενο χαρακτήρα για  $\text{S}_\text{N}^2$  αντίδραση, σε ίδιο διαλύτη και με ίδιο πυρηνόφιλο:
  - α.  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}$        $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$        $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$
  - β.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHBrCH}_3$        $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$        $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$
  - γ.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$        $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTos}$        $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
4. Ποια από κάθε ζεύγος αντιδράσεων θα περιμένατε να προχωρεί γρηγορότερα;
  - α. Η  $\text{S}_\text{N}^2$  αντικατάσταση με Ιωδίδιο σε  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ή σε  $\text{CH}_3\text{-OTos}$
  - β. Η  $\text{S}_\text{N}^2$  αντικατάσταση με οξικό ανιόν σε βρωμοαιθάνιο ή βρωμοκυκλοεξάνιο.
5. Να γίνει κατάταξη όλων των ισομερών με  $\text{MT} = \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  κατά σειρά αυξανόμενης δραστηριότητας για  $\text{S}_\text{N}^2$  αντίδραση με ίδιο πυρηνόφιλο, ίδιο διαλύτη και θερμοκρασία, με αιτιολόγηση.
6. Να κατατάξετε τις παρακάτω ενώσεις κατά αυξανόμενη σειρά δραστηριότητας για  $\text{S}_\text{N}^2$  αντίδραση, με ίδιο πυρηνόφιλο, διαλύτη και θερμοκρασία.  
 $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ , με αιτιολόγηση.
7. Εξηγήστε εάν είναι σωστές οι παρακάτω φράσεις:
  - I. Η ισχυρότερη βάση είναι πάντα και καλύτερο πυρηνόφιλο:
  - II. Οι αποχωρούσες ομάδες δεν είναι απαραίτητα αρνητικά φορτισμένες:
  - III. Τα πυρηνόφιλα δεν είναι απαραίτητα αρνητικά φορτισμένα:
  - IV. Καλύτερο πυρηνόφιλο για  $\text{S}_\text{N}2$  αντιδράσεις είναι η  $\text{NH}_3$  σε σχέση με το  $\text{H}_2\text{O}$
  - V. Καλύτερη αποχωρούσα ομάδα είναι το  $\text{F}^-$  σχέση με το  $\text{H}_2\text{O}$
8. Ποιά από τις ακόλουθες ενώσεις θα αντιδράσει πιο γρήγορα με  $\text{OH}^-$  μέσω  $\text{S}_\text{N}2$  μηχανισμού;
  - α)  $\text{CH}_3\text{Br}$  ή  $\text{CH}_3\text{I}$
  - β)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  με διαλύτη αιθανόλη ή  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  με διαλύτη DMSO
  - γ)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  ή  $\text{CH}_3\text{Cl}$
  - δ)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$  ή  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$
9. Πως θα επηρεάσουν οι ακόλουθες αλλαγές την ταχύτητα της αντίδρασης της αιθανόλης με 2-ιωδο- 2-μέθυλο- βουτάνιο:
  - α) Τριπλασιασμός της συγκέντρωσης του αλκυλαλογονιδίου.
  - β) Μείωση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο μισό.
10. Ποια ομάδα πειραματικών συνθηκών θα ευνοούσε μία  $\text{S}_\text{N}2$  αντίδραση στο 2-βρωμο- 3-μεθυλο-βουτάνιο;
  - α) ασθενές πυρηνόφιλο σε πρωτικό διαλύτη
  - β) ασθενές πυρηνόφιλο σε απρωτικό διαλύτη
  - γ) ισχυρό πυρηνόφιλο σε πρωτικό διαλύτη
  - δ) ισχυρό πυρηνόφιλο σε απρωτικό διαλύτη
11. Ποιο από τα παρακάτω αλκυλαλογονίδια θα αντιδράσει γρηγορότερα σε μία  $\text{S}_\text{N}2$  αντίδραση;



12. Ποιο από τα παρακάτω αλκυλαλογονίδια είναι ουσιαστικά αδρανές σε μία  $S_N2$  αντίδραση;



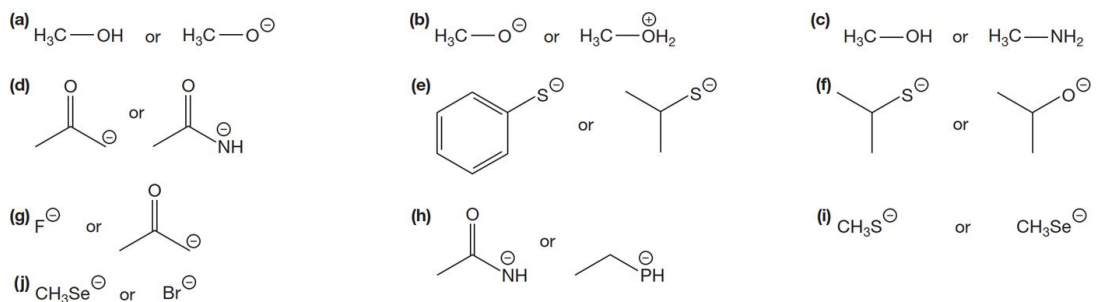
13. Κατατάξετε τις ακόλουθες ενώσεις από την περισσότερο στην λιγότερο δραστική σε μία  $S_N1$  αντίδραση:



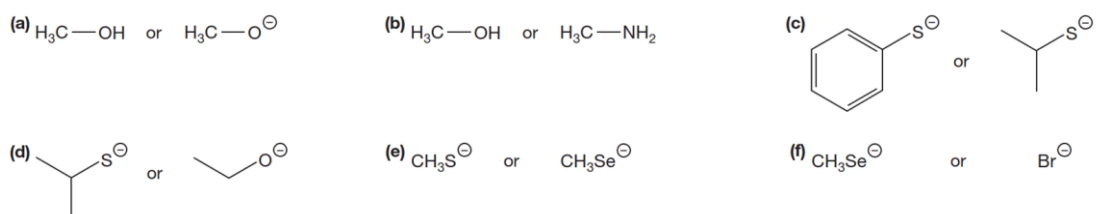
14. Ποιο αλκυλαλογονίδιο από τα παρακάτω ζεύγη περιμένετε να είναι περισσότερο δραστικό σε  $S_N2$  μηχανισμό -εξηγήστε:



15. Ποιο αντιδραστήριο σε καθένα από τα ακόλουθα ζεύγη είναι πιο πυρηνόφιλο σε μη πρωτικό διαλύτη

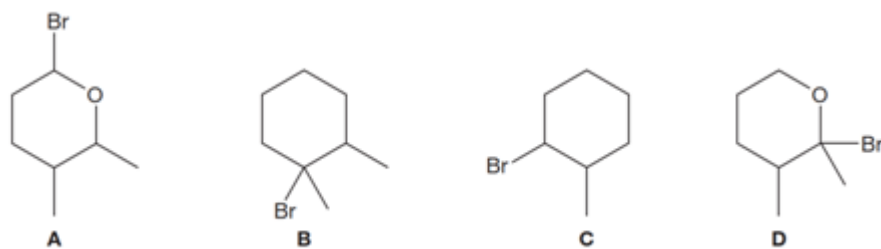


16. Ποιο αντιδραστήριο σε καθένα από τα ακόλουθα ζεύγη είναι πιο πυρηνόφιλο σε αιθανόλη



17. Ταξινομήστε τα παρακάτω υποστρώματα από το πιο αργό στο πιο γρήγορο για αντίδραση  $S_N1$ .

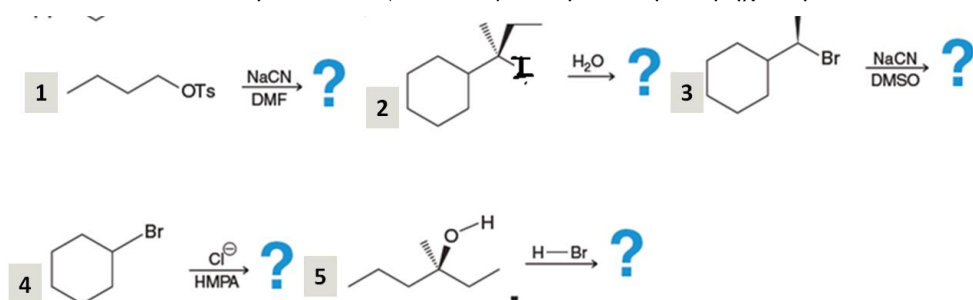




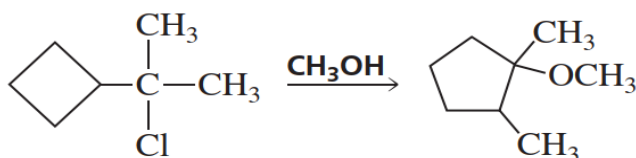
18. Αν έχετε στην διάθεσης σας πυκνό θειικό οξύ 98% w/w με πυκνότητα  $d=1,89 \text{ gr/ml}$  πως θα φτιάξετε διάλυμα θειικού οξέος 75% w/v;

19. Γιατί μετά το πέρας της θέρμανσης το μίγμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης που περιέχει 80 ml νερό και γιατί συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου

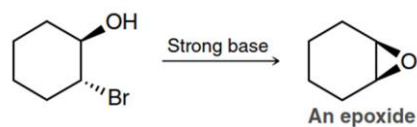
20. Επιλέξτε αν οι επόμενες αντιδράσεις θα γίνουν με  $S_N1$  ή  $S_N2$  μηχανισμό



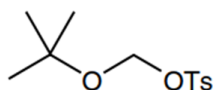
21. Προτείνεται μηχανισμό για την παρακάτω αντίδραση



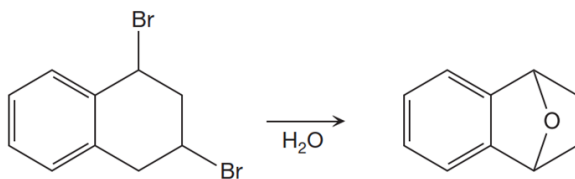
22. Κατά την αντίδραση με ισχυρή βάση η (1R,2R)-2-βρώμο-κύκλοεξανόλη, σχηματίζεται ένα εποξειδίο. Προτείνεται έναν μηχανισμό που να το δικαιολογεί.



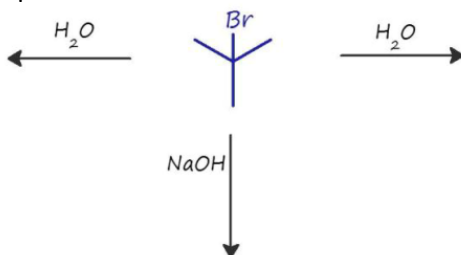
23. Η παρακάτω ένωση είναι πολύ δραστήκη σε μηχανισμό  $S_N1$ . Εξηγήστε γιατί συμβαίνει αυτό μια και είναι Α ταγές υπόστρωμα



23. Προτείνεται ένα μηχανισμό για την παρακάτω μετατροπή η οποία λαμβάνει χώρα σε συνθήκες που ευνοούν μηχανισμό  $S_N1$ .



**24.** Η ένωση 2-βρωμο- 2-μεθυλο- προπάνιο μπορεί να αντιδράσει με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς απόσπασης και ένα μηχανισμό υποκατάστασης. Συμπληρώστε τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων και εξηγήστε την επιλογή του μηχανισμού. Γιατί η ένωση αυτή δεν μπορεί να αντιδράσει μέσω SN2 μηχανισμού;



**25.** Για ποιο λόγο προστίθεται κατά την φάση της επεξεργασίας του μίγματος της αντίδρασης όξινο ανθρακικό νάτριο; Πώς ακριβώς γίνεται; Να γράψετε την χημική αντίδραση!!

**26.** Κατά την αντίδραση 4 ml κ-βουτανόλης με 6 gr βρωμιούχου νατρίου παρουσία θειικού οξέος παράγονται 3,59 gr κ-βουτυλοβρωμιδίου. Προσδιορίστε την απόδοση εάν έχετε 20% απώλειες κατά την επεξεργασία.