S_N1 (ఏక అణుక, న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ) చర్యలు

Content prepared by: Winnie Teja D., Lecturer in Chemistry, GDC(W), Kadapa.

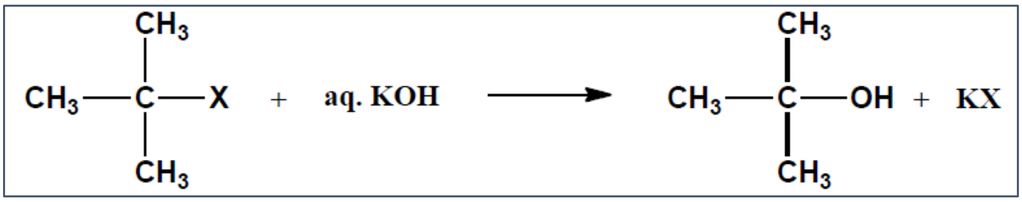
అభ్యసన లక్ష్యాలు:

I. S_N1 (ఏక అణుక, న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ) చర్యా విధానం

II. S_N1, S_N2 చర్యలను ప్రభావితం చేసే అంశాలు

I. S_N1(ఏక అణుక, న్యూక్లియోఫిలిక్ ప్రతిక్షేపణ) చర్యలు

- టెర్షియరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్ (R_3X) లు సాధారణంగా S_N1 చర్యా విధానాన్ని అనుసరిస్తాయి.
- S_N1 చర్య రెండు దశలలో జరుగుతుంది.
- చర్యావేగం ఒకే క్రియాజనకం (టెర్షియరీ ఆల్కైల్ హాలైడ్) గాఢతపై మాత్రమే ఆధారపడి ఉంటుంది.
- చర్యావేగం ప్రథమ క్రమాంక చర్యల చర్యావేగానికి అనుగుణంగా ఉంటుంది.



రేటు $\propto [(CH_3)_3C\text{-}X]$

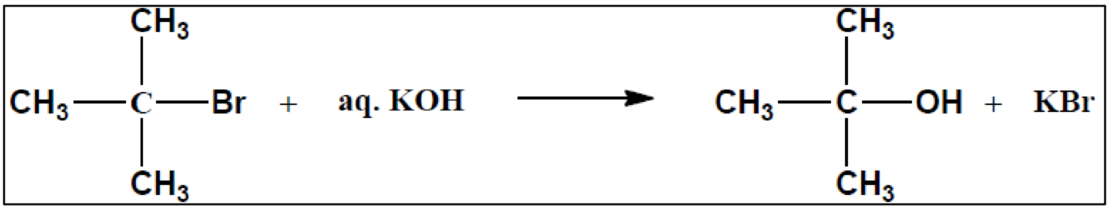
❑ S_N1 చర్యలో ఆల్కైల్ హాలైడ్ ల సాపేక్ష చర్యాశీలత క్రమం

3° ఆల్కైల్ హాలైడ్ $>$ 2° ఆల్కైల్ హాలైడ్ $>$ 1° ఆల్కైల్ హాలైడ్

అధిక చర్యాశీలత ⇩ అల్ప చర్యాశీలత

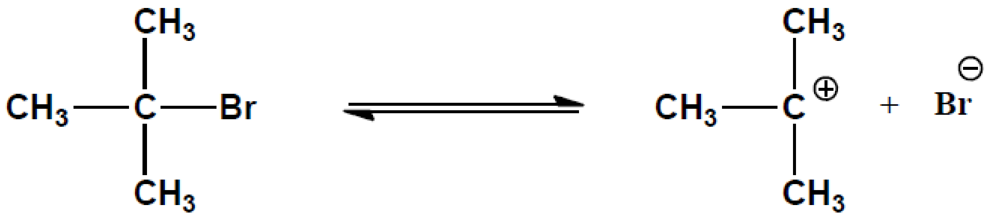
S_N1 చర్యా విధానం

- టెర్షియరీ బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్, KOH జలద్రావణం సమక్షంలో క్షార జలవిశ్లేషణ



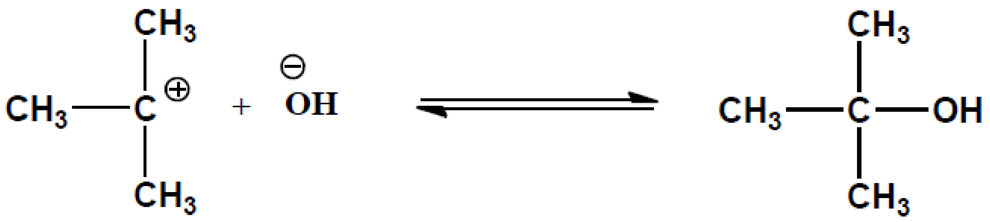
S_N1 చర్య రెండు దశలలో జరుగుతుంది.

- మొదటి దశ – రేటు నిర్ధారక దశ(Rate Determining Step)- ఇది నెమ్మదిగా జరుగుతుంది.టెర్షియరీ బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్ అయనీకరణం చెంది టెర్షియరీ బ్యుటైల్ కార్బోకాటయాన్ ను ఏర్పరుస్తుంది. కార్బోకాటయాన్ S_N1 చర్యా విధానంలో మధ్యగత స్థితి (intermediate).



టెర్షియరీ బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్ టెర్షియరీ బ్యుటైల్ కార్బోకాటయాన్

- రెండో దశలో టెర్షియరీ బ్యుటైల్ కార్బోకాటయాన్ OH^- అయాన్ తో వేగంగా చర్యజరిపి టెర్షియరీ బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్ ఉత్పన్నాన్ని ఏర్పరుస్తుంది.



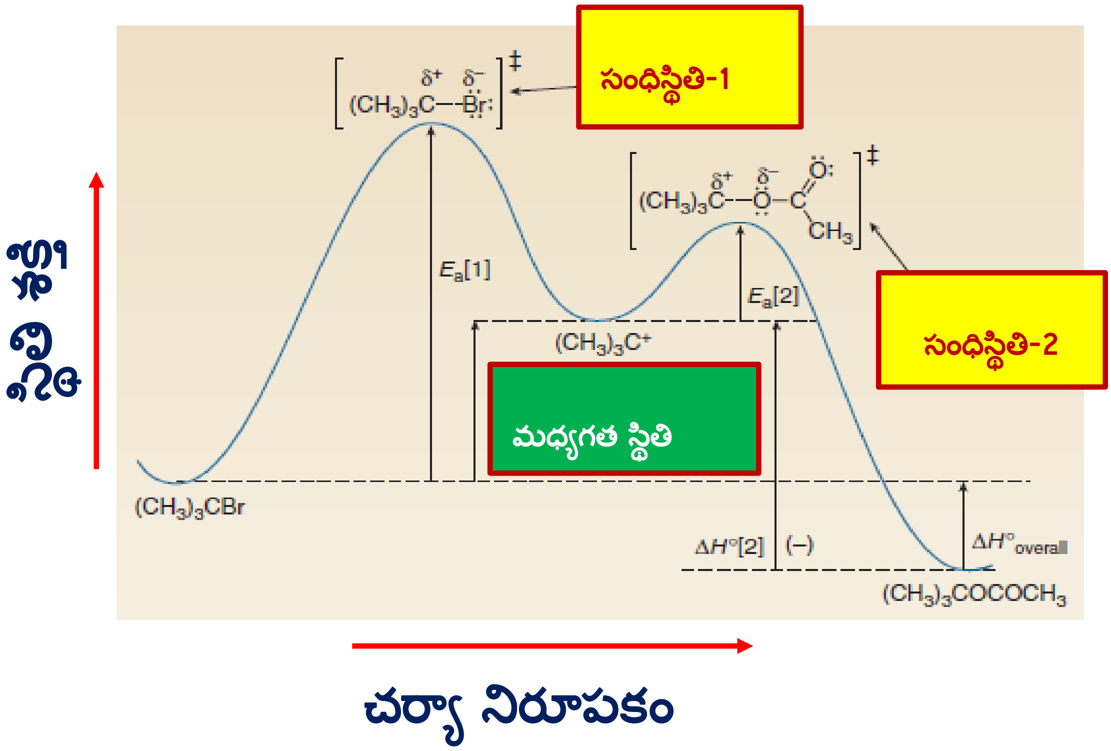
టెర్షియరీ బ్యుటైల్ కార్బోకాటయాన్ టెర్షియరీ బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్

- మొదటి దశలో C-Br బంధవిఛ్ఛిత్తి జరుగుతుంది. బంధవిఛ్ఛిత్తి ఉష్ణ గ్రాహకం కాబట్టి ఈ దశ మెల్లగా జరుగుతుంది. ఈ దశలో క్రియాజనకానికి శక్తి అవసరమవుతుంది.

- ❑ ధ్రువ ద్రావణులు (polar solvents) S_N1 చర్యావిధానానికి బాగా అనుకూలిస్తాయి. ధ్రువద్రావణి అణువులు, అయనీకరణం వల్ల ఏర్పడిన అయాన్ లను ద్రావణీకృతం చేయడం ద్వారా C —Br బంధవిఛ్ఛిత్తికి సహాయపడతాయి.

S_N1 చర్య శక్తి పార్శ్వ చిత్రం

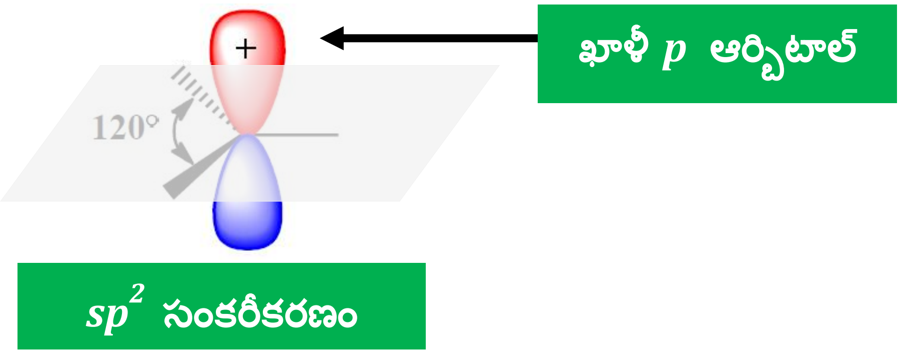
$$(CH_3)_3CBr + CH_3COO^- \longrightarrow (CH_3)_3COCOCH_3 + Br^-$$



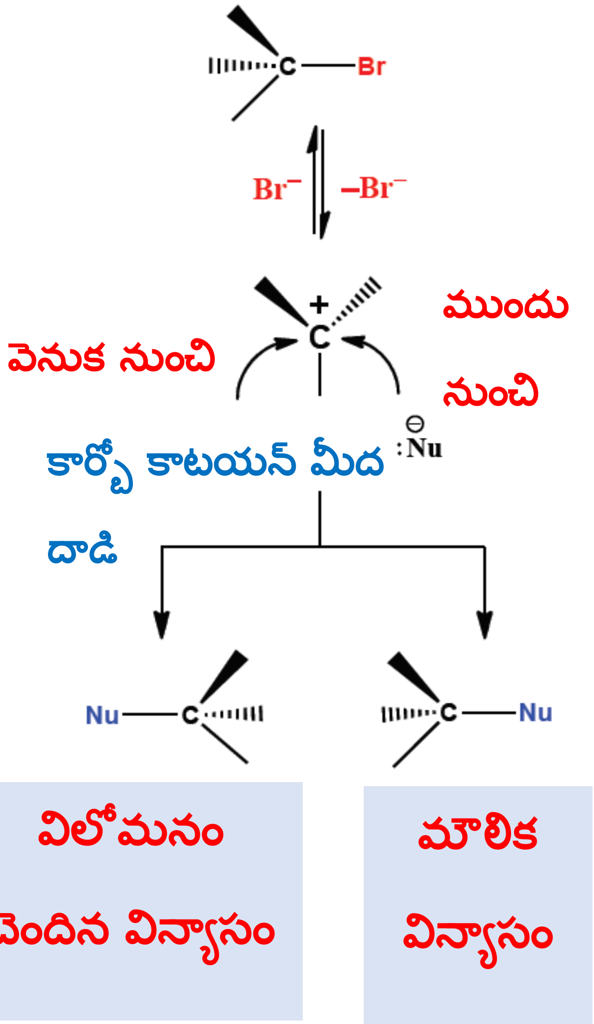
- టెర్షియరీ బ్యుటైల్ బ్రోమైడ్ ఉత్తేజిత శక్తిని ($E_a[1]$) గ్రహించి, మొదటి సంధిస్థితి (TS_1) కి ఉత్తేజితం చెందుతుంది.
- TS_1 త్వరితగతిన వియోగం చెంది, కొంత శక్తిని కోల్పోయి, అస్థిరమయిన టెర్షియరీ బ్యుటైల్ కార్బోకాటయాన్ మధ్యగత స్థితిగా మారుతుంది.
- మధ్యగతస్థితి కొంత శక్తిని ($E_a[2]$) గ్రహించి, రెండో సంధిస్థితి (TS_2)ను ఏర్పరుస్తుంది.
- TS_2 కొంత శక్తిని కోల్పోయి స్థిరమైన ఉత్పన్నం టెర్షియరీ బ్యుటైల్ ఆల్కహాల్ ను ఏర్పరుస్తుంది.

S_N1 చర్య ప్రాదేశిక రసాయన శాస్త్రం

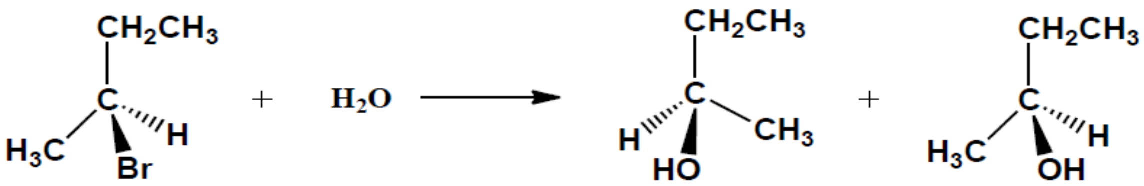
- S_N1 చర్యలలో కార్బో కాటయన్ మధ్యగతస్థితి. కార్బోకాటయన్ లో కార్బన్ కు sp^2 సంకరీకరణ స్థితి, సమతల నిర్మాణం, ధనావేశం ఉంటుంది.



- కార్బన్ మీద ఉన్న మూడు ప్రతిక్షేపకాలు ఒకే తలంలో ఉంటాయి. సంకరీకరణం చెందని ఖాళీ 'p' ఆర్బిటాల్ తలానికి లంబదిశలో ఉంటుంది.



- ❑ కార్బో కాటయన్ మీద న్యూక్లియోఫైల్ ముందు నుంచి గానీ వెనుకనుంచి గానీ దాడి చేయడానికి సమాన సంభావ్యత ఉంది.
- ❑ అసౌష్టవ కార్బన్ కల్గిన ఆల్కైల్ హాలైడ్ S_N1 చర్యలో పాల్గొంటే, ఎనన్షియోమర్ల మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది.
- ❑ అసౌష్టవ ఆల్కైల్ హాలైడ్ పరంగా మౌలిక విన్యాసం కల్గిన ఎనన్షియోమర్- 50%, విలోమనం చెందిన విన్యాసం కల్గిన ఎనన్షియోమర్ -50% రెసిమిక్ మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది.
- ❑ చాలా వరకు S_N1 చర్యలలో అసౌష్టవ కార్బన్ కల్గిన ఆల్కైల్ హాలైడ్ల నుంచి అధిక మోతాదులో విలోమనం చెందిన విన్యాసం కల్గిన ఉత్పన్నం (ఎనన్షియోమర్) ఏర్పడుతుంది. 50 నుంచి 70 శాతం వరకు ఏర్పడే ఉత్పన్నం విలోమనం చెందిన విన్యాసం కలిగి ఉంటుంది.

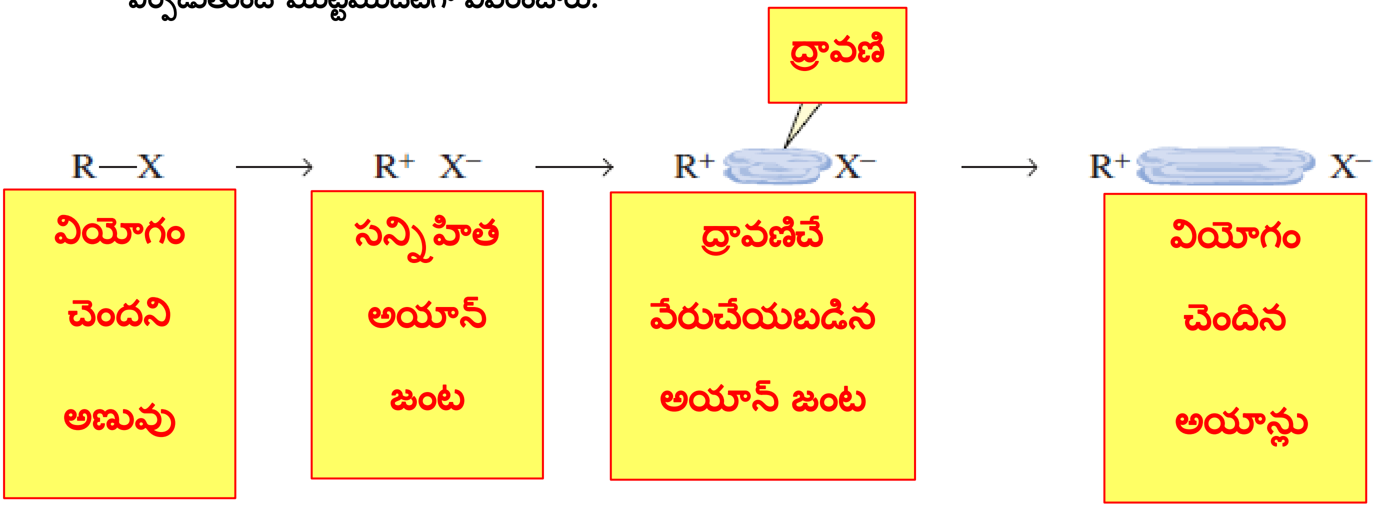


(*S*)-2-బ్రోమోబ్యూటేన్ (*R*)-2-బ్యుటనోల్ (*S*)-2- బ్యుటనోల్

83% 17%

66% విలోమనం చెందిన విన్యాసం కల్గిన ఉత్పన్నం

- ❑ సాల్ విన్స్ టీన్- S_N1 చర్యలలో అధిక మోతాదులో విలోమనం చెందిన విన్యాసం కల్గిన ఉత్పన్నం ఎందుకు ఏర్పడుతుందో మొట్టమొదటిగా వివరించారు.



- ❖ ఆల్కైల్ హాలైడ్ వియోగం చెందినప్పుడు ముందుగా సన్నిహిత అయాన్ జంట ఏర్పడుతుంది.
- ❖ కాటయాన్, ఆనయాన్ మధ్యలో ద్రావణి అణువుల చేరిక వలన ద్రావణిచే వేరుచేయబడిన అయాన్ జంట ఏర్పడుతుంది.
- ❖ ద్రావణిచే వేరుచేయబడిన అయాన్ జంట నుండి పూర్తిగా వియోగం చెందిన అయాన్లు ఏర్పడతాయి.
- ❖ న్యూక్లియోఫైల్ పై నాల్గింటిలో దేని మీద అయిన దాడి చేయవచ్చు.

- న్యూక్లియోఫైల్ పూర్తిగా వియోగం చెందిన కార్బోకాటయన్ మీద దాడి చేస్తే రెసిమిక్ మిశ్రమం ఏర్పడుతుంది.
- న్యూక్లియోఫైల్ సన్నిహిత అయాన్ జంట లేదా ద్రావణిచే వేరుచేయబడిన అయాన్ జంటలో కార్బోకాటయన్ మీద దాడి చేసినప్పుడు ఒక వైపు హాలైడ్ అయాన్ అడ్డుగా ఉండుట వలన విలోమనం చెందిన విన్యాసం కల్గిన ఉత్పన్నం ఏర్పడుతుంది.

II. S_N1, S_N2 చర్యలను ప్రభావితం చేసే అంశాలు

S_N1, S_N2 చర్యల వేగాలను ప్రభావితం చేసే అంశాలు

1. ఆల్కైల్ సమూహ నిర్మాణం (-R)
2. న్యూక్లియోఫైల్ ప్రభావం
3. నిష్క్రమించే ప్రమేయం (X) స్వభావం
4. ద్రావణి స్వభావం

1. ఆల్కైల్ సమూహ(—R) నిర్మాణం:

S_N1 చర్యావేగం కార్బోకాటయన్ స్థిరత్వం మీద ఆధారపడి ఉంటుంది. ప్రేరేపక, అతిసంయుగ్మ, రెజొనెన్స్ ప్రభావం వల్ల ఎలక్ట్రాన్లను విడుదల చేసే సమూహాలు కార్బోకాటయన్ల స్థిరత్వాన్ని పెంచుతాయి.

ఆల్కైల్ హాలైడ్లలో S_N1చర్యావేగం క్రమం (కార్బోకాటయన్ ల సాపేక్ష స్థిరత్వ క్రమం)

బెంజైల్, ఎలైల్ > టెర్షియరీ > సెకండరీ > ప్రైమరీ > మిథైల్ కార్బోకాటయన్

క్రియాశీల కార్బన్ చుట్టూ ప్రాదేశిక అవరోధం పెరుగుతున్న కొద్దీ S_N2 చర్యాశీలత తగ్గుతుంది.

ఆల్కైల్ హాలైడ్ లలో S_N2 చర్యావేగ క్రమం: మిథైల్ > ప్రైమరీ > సెకండరీ > టెర్షియరీ హాలైడ్

2. న్యూక్లియోఫైల్ ప్రభావం:

S_N1 చర్య: చర్యారేటు న్యూక్లియోఫైల్ గాఢత లేదా స్వభావం మీద ఆధారపడదు- రేటు నిర్ధారణ దశలో న్యూక్లియోఫైల్ పాల్గొనదు.

S_N2 చర్య: చర్యారేటు న్యూక్లియోఫైల్ గాఢత మరియు స్వభావం మీద ఆధారపడుతుంది. న్యూక్లియోఫైల్ గాఢత పెంచితే చర్యారేటు పెరుగుతుంది.

- బలమైన న్యూక్లియోఫిలిక్ కారకాలు సమర్థవంతంగా చర్యాశీల కార్బన్ నుంచి హాలైడ్ అయాన్ ను తొలగించడం ద్వారా చర్యావేగాన్ని పెంచుతాయి.

కొన్ని న్యూక్లియోఫైల్ ల న్యూక్లియోఫిలిసిటీ క్రమం:

$CN^- > I^- > OR^- > OH^- > C_6H_5O^- > Cl^- > CH_3COO^- > H_2O > F^-$

3. నిష్క్రమించే ప్రమేయ (X) స్వభావం:

S_N1, S_N2 చర్యా వేగాలను నిష్క్రమించే ప్రమేయ స్వభావం ప్రభావితం చేస్తుంది-చర్యానిర్ధారణ దశలో నిష్క్రమించే ప్రమేయం తొలగింపబడుతుంది. నిష్క్రమణ తరువాత బలహీన క్షారాలు- మంచి నిష్క్రమణ సమూహాలు. హాలోజన్లలో, అయొడైడ్ అయాన్ బలహీన క్షారం, కావున మంచి నిష్క్రమణ సమూహం.

$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

ఆల్కైల్ హాలైడ్ చర్యావేగ క్రమం: **RI > RBr > RCl > RF**

4. ద్రావణి స్వభావం:

S_N1 చర్య: పోలార్ ప్రోటిక్ ద్రావణిలు (ఉదాహరణ: నీరు, ఇథనోల్)

- కార్బోకాటయన్ ఏర్పడే రేటును పెంచుతాయి. కార్బోకాటయన్ ఏర్పాటుకు దోహదపడే సంధిస్థితికి స్థిరత్వాన్ని ఇస్తాయి. చర్యావేగాన్ని పెంచుతాయి.
- నీరు మంచి పోలార్ ప్రోటిక్ ద్రావణి- అయనీకరణాన్ని ప్రోత్సహిస్తుంది. నీరు-మిథనోల్ లేదా నీరు-ఇథనోల్ ద్రావణి మిశ్రమాన్ని S_N1 చర్యలో ఉపయోగిస్తారు.

S_N2 చర్య: i. పోలార్ ప్రోటిక్ ద్రావణిలు

- న్యూక్లియోఫైల్ ను హైడ్రోజన్ బంధాల ద్వారా బంధిస్తాయి. చర్యారేటును తగ్గిస్తాయి.
- హాలైడ్ అయాన్ల న్యూక్లియోఫిలిసిటీ క్రమం: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

(అల్ప పరిమాణాన్ని కలిగిన F^- ఎక్కువగా ద్రావణీకరణం చెందుతుంది)

ii. పోలార్ ప్రోటిక్ ద్రావణిలు (ఉదాహరణ: DMF, DMSO)

- న్యూక్లియోఫైల్ ను హైడ్రోజన్ బంధాల ద్వారా బంధించవు. చర్యారేటును పెంచుతాయి.
- హాలైడ్ అయాన్ల న్యూక్లియోఫిలిసిటీ క్రమం: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

S_N1, S_N2 చర్యల మధ్య భేదాలు

S_N1 చర్య	S_N2 చర్య
1.ఇవి ఏక అణుక చర్యలు	1.ఇవి ద్వి అణుక చర్యలు.
2.చర్యాశీల కార్బన్ పరమాణువుపై న్యూక్లియోఫైల్ దాడి రెండువైపుల నుంచి జరుగుతుంది. కానీ వెనుకవైపు నుంచి దాడి జరిగే శాతం అధికంగా ఉంటుంది.	2.న్యూక్లియోఫైల్ దాడి వెనుక వైపు నుంచి మాత్రమే జరుగుతుంది.
3.ధ్రువణభ్రామక ఆల్కైల్ హాలైడ్ లో పాక్షికంగా రెసిమీకరణం జరుగుతుంది.	3.వాల్డెన్ విలోమనం జరుగుతుంది
4. న్యూక్లియోఫైల్ అల్పగాఢత చర్యావిధానాన్ని ప్రోత్సహిస్తుంది.	4. న్యూక్లియోఫైల్ అధిక గాఢత చర్యావిధానాన్ని ప్రోత్సహిస్తుంది.
5.ఎలక్ట్రానిక్ అంశాలు చర్యావేగాన్ని ప్రభావితం చేస్తాయి.	5.ప్రాదేశిక అవరోధం చర్యావేగాన్ని తగ్గిస్తుంది.
6. H_2O, NH_3 లాంటి బలహీనమైన న్యూక్లియోఫైల్ లు ఈ చర్యావిధానానికి అనుకూలంగా ఉంటాయి.	6. ఆల్కాక్సైడ్, అయొడైడ్ లాంటి బలమైన న్యూక్లియోఫైల్ లు చర్యావిధానానికి అనుకూలంగా ఉంటాయి.

S_N1 చర్య	S_N2 చర్య
7. ద్రావణి ధ్రువణతతో చర్యా వేగం పెరుగుతుంది.	7. ద్రావణి ధ్రువణత పెరుగుతున్న కొద్దీ, చర్యా వేగం తగ్గుతుంది.
8. ఆల్కైల్ హాలైడ్లలో చర్యాశీలక్రమం బెంజైల్, అలైల్ > టెర్షియరీ > సెకండరీ > ప్రైమరీ > మిథైల్ హాలైడ్లు	8. ఆల్కైల్ హాలైడ్లలో చర్యాశీలక్రమం మిథైల్ > ప్రైమరీ > సెకండరీ > టెర్షియరీ హాలైడ్లు

***

References:

1. Organic Reaction mechanisms VK Ahluwalia & Rakesh Kumar Parashar

2. Organic chemistry by IL Finar Vol –II

For additional information refer to the following books:

1. Organic chemistry (English, Paperback, 10th edition) by TW Graham Solomons, John Wiley and Sons Ltd.
2. Organic chemistry (English, Paperback, 7th edition) by Paula Y Bruice, Pearson Education.
3. Organic chemistry (English, Paperback, 3rd edition) by Janice Gorzynski Smith, McGraw-Hill
1. Organic chemistry (English, Paperback, 2nd edition) by Jonathan Clayden, Nick Greeves and Stuart Warren, Oxford University Press.

Web Links:

1. https://en.wikipedia.org/wiki/SN1_reaction
2. https://byjus.com/chemistry/sn1-reaction-mechanism/
3. http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch08/ch8-2.html
4. https://byjus.com/chemistry/difference-between-sn1-and-sn2/
5. https://chem.libretexts.org/Courses/Purdue/Purdue_Chem_26100%3A_Organic_Chemistry_I_(Wenthold)/Chapter_06%3A_Alkyl_Halides._Nucleophilic_Substitution_and_Elimination/6.07_Factors_Affecting_SN1_Reactions