

1. Konkurencyjność wewnętrzna:  $S_N2$  vs  $S_N1$

| Czynnik                 | $S_N1$                                                            | $S_N2$                                                           |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Mechanizm               | Dwustopniowy: najpierw powstaje karbokation                       | Jednostopniowy: nukleofil atakuje równocześnie z odejściem grupy |
| Rodzaj substratu        | (3°) halogenki – stabilny karbokation                             | (1°), metylowe – małe przeszkody steryczne                       |
| Nukleofil               | Słaby, bo nie uczestniczy w etapie decydującym o szybkości        | Silny, musi szybko zaatakować                                    |
| Rozpuszczalnik          | Polarne protonowe (np. $H_2O$ , etanol) – stabilizują karbokation | Polarne aprotone (np. aceton, DMSO) – nie stabilizują nukleofila |
| Grupa odchodząca        | Dobra (łatwo odchodzi)                                            | Również dobra                                                    |
| Przeszkody steryczne    | Niskie znaczenie                                                  | Kluczowe – reakcja wymaga dostępu do centrum elektrofilowego     |
| Produkt stereochemiczny | Racemizacja (mieszanina enancjomerów)                             | Inwersja konfiguracji (inwersja Waldena)                         |

Kiedy która dominuje?

- $S_N1$ : substraty 3°, słaby nukleofil, polarne PROTONOWE rozpuszczalniki
- $S_N2$ : substraty 1°, silny nukleofil, polarne APROTONOWE rozpuszczalniki

2.  $E1$  vs  $E2$

| Czynnik                 | $E1$                                                           | $E2$                                                                                 |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Mechanizm               | Dwustopniowy (jak $S_N1$ ) – karbokation po odejściu grupy     | Jednostopniowy – zasada odbiera proton równocześnie z odejściem grupy                |
| Substrat                | (3°), stabilny karbokation                                     | Od 3° do 1°, najczęściej 2° i 3°                                                     |
| Zasada                  | Słaba (bo etap decydujący to odłączenie grupy)                 | Silna, często objętościowo duża (np. $t-BuOK$ )                                      |
| Rozpuszczalnik          | Polarne protonowe                                              | Dowolny, ale często aprotone lub alkohol                                             |
| Konkurs z $E2$          | Reakcja $E1$ typowa dla słabszych zasad i wysokiej temperatury | Reakcja $E2$ preferowana przez silne zasady i wysoką temperaturę                     |
| Produkt stereochemiczny | Mieszanina izomerów Zaitseva i Hoffmanna                       | Głównie Zaitsev, ale zależy od zasady i substratu (bulky zasady → produkt Hoffmanna) |



3. Konkurencyjność między reakcjami  $S_N2/S_N1$  vs  $E1/E2$

| Czynnik                              | $S_N1/S_N2$                                                     | $E1/E2$                                                        |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Temperatura                          | Niższa temperatura faworyzuje substytucję                       | Wyższa faworyzuje eliminację (entropia)                        |
| Rodzaj nukleofila/związku zasadowego | Silny nukleofil<br>(np. $I^-$ , $CN^-$ ) → substytucja          | Silna zasada<br>(np. $O^-$ , $t-BuOK$ ) → eliminacja           |
| Substrat                             | $1^\circ$ faworyzuje $S_N2$ ,<br>$3^\circ$ – $E1/E2$ lub $S_N1$ | $3^\circ$ często eliminuje – steryczne utrudnienia substytucji |
| Rozpuszczalnik                       | Polarny protonowy → $S_N1/E1$                                   | Aprotonowy → $S_N2/E2$                                         |
| Warunki eksperymentalne              | Zimno + dobry nukleofil → $S_N$                                 | Ciepło + zasada → eliminacja                                   |

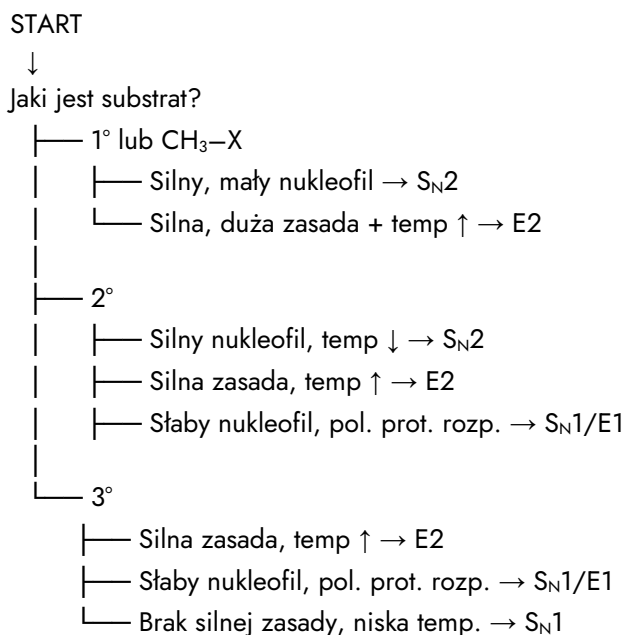
Przykład: 2-bromobutan

| Warunki reakcji                            | Mechanizm dominujący | Produkt                                  |
|--------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------|
| Brak silnej zasady, etanol, temp. pokojowa | $S_N1$               | Racemat butan-2-ol                       |
| $CH_3O^-$ w metanolu, niska temp.          | $S_N2$               | Jedna konfiguracja butan-2-ol (inwersja) |
| Etanol + wysoka temperatura                | $E1$                 | 2-buten (mieszanina izomerów)            |
| $t-BuOK$ w DMSO, wysoka temperatura        | $E2$                 | Produkt Hoffmanna (1-buten)              |

| Sytuacja                                                                                    | Preferowana reakcja                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Substrat $3^\circ$ , słaby nukleofil, niski poziom zasady, polarny protonowy rozpuszczalnik | $S_N1$ lub $E1$<br>(temperatura decyduje)           |
| Substrat $1^\circ$ , silny nukleofil, polarny aprotonowy rozpuszczalnik                     | $S_N2$                                              |
| Substrat $2^\circ$ lub $3^\circ$ , silna, objętościowo duża zasada, wysoka temp.            | $E2$                                                |
| Substrat $2^\circ$ , konkurencja między $S_N2$ a $E2$                                       | Zależy od proporcji zasady/nukleofila i temperatury |



4. Schemat decyzyjny:



5. Graficzne porównanie S<sub>N</sub>1 vs S<sub>N</sub>2:

| Kryterium        | S <sub>N</sub> 1                  | S <sub>N</sub> 2                               |
|------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|
| Mechanizm        | Dwustopniowy (karbokation)        | Jednostopniowy                                 |
| Szybkość reakcji | Zależna od substratu              | Zależna od substratu i nukleofila              |
| Substrat         | 3° > 2° (1° nie)                  | CH <sub>3</sub> -X > 1° > 2°                   |
| Nukleofil        | Słaby (np. H <sub>2</sub> O, ROH) | Silny (np. OH <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> ) |
| Rozpuszczalnik   | Polarny protonowy                 | Polarny aprotowy                               |
| Produkt stereo   | Racemizacja                       | Inwersja konfiguracji                          |

6. Graficzne porównanie E1 vs E2:

| Kryterium        | E1                                 | E2                                           |
|------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|
| Mechanizm        | Dwustopniowy (karbokation)         | Jednostopniowy                               |
| Substrat         | 3° > 2°                            | 3° ≥ 2° > 1°                                 |
| Zasada           | Słaba (np. H <sub>2</sub> O, EtOH) | Silna (np. O <sup>-</sup> , t-BuOK)          |
| Rozpuszczalnik   | Polarny protonowy                  | Dowolny, ale często aprotowy                 |
| Produkt          | Reguła Zajcewa (często mieszanina) | Zajcew lub Hoffmann (w zależności od zasady) |
| Stereo wymagania | Brak                               | Anty-periplanarność                          |



7. Tabela decyzyjna – warunki a dominująca reakcja

| Substrat | Nukleofil/Zasada | Temperatura | Dominująca reakcja  |
|----------|------------------|-------------|---------------------|
| 1°       | Silny nukleofil  | Niska       | S <sub>N</sub> 2    |
| 1°       | Silna zasada     | Wysoka      | E2                  |
| 2°       | Silny nukleofil  | Niska       | S <sub>N</sub> 2    |
| 2°       | Silna zasada     | Wysoka      | E2                  |
| 2°       | Słaby nukleofil  | Wysoka      | E1/S <sub>N</sub> 1 |
| 3°       | Silna zasada     | Wysoka      | E2                  |
| 3°       | Słaby nukleofil  | Niska       | S <sub>N</sub> 1    |

8. Przykład konkurencyjności: 2-bromobutan + różne warunki

| Reagent & Warunki            | Mechanizm             | Produkt główny                |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| NaOEt / EtOH / temp. niska   | S <sub>N</sub> 2      | Butan-2-ol (inwersja)         |
| EtOH / brak zasady / temp. ↑ | S <sub>N</sub> 1 + E1 | Mieszanina alkoholu i alkenów |
| t-BuOK / DMSO / temp. ↑      | E2                    | 1-buten (produkt Hoffmanna)   |

