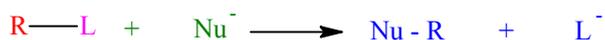


تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي الأليفاتي

Nucleophilic Substitution Reactions

يحدث تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي نتيجة لاستبدال ذرة أو مجموعة من الركيزة R-L وإحلال محلها بذرة أو مجموعة ككاشف نيوكليوفيلي Nu^- وهي تجري بآليتين مختلفتين .



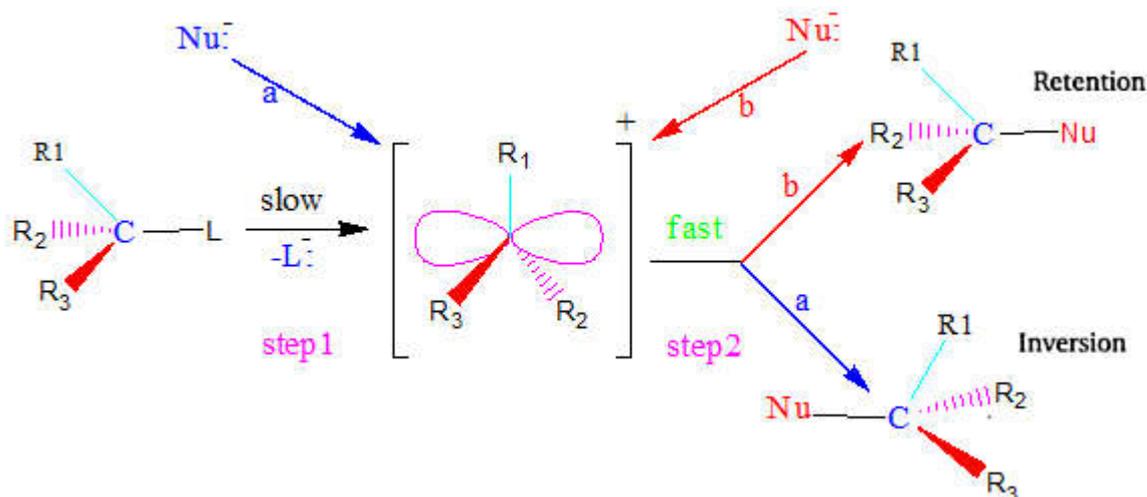
1) ... تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية أحادية الجزيئة S_N1

Unimolecular Nucleophilic Substitution S_N1

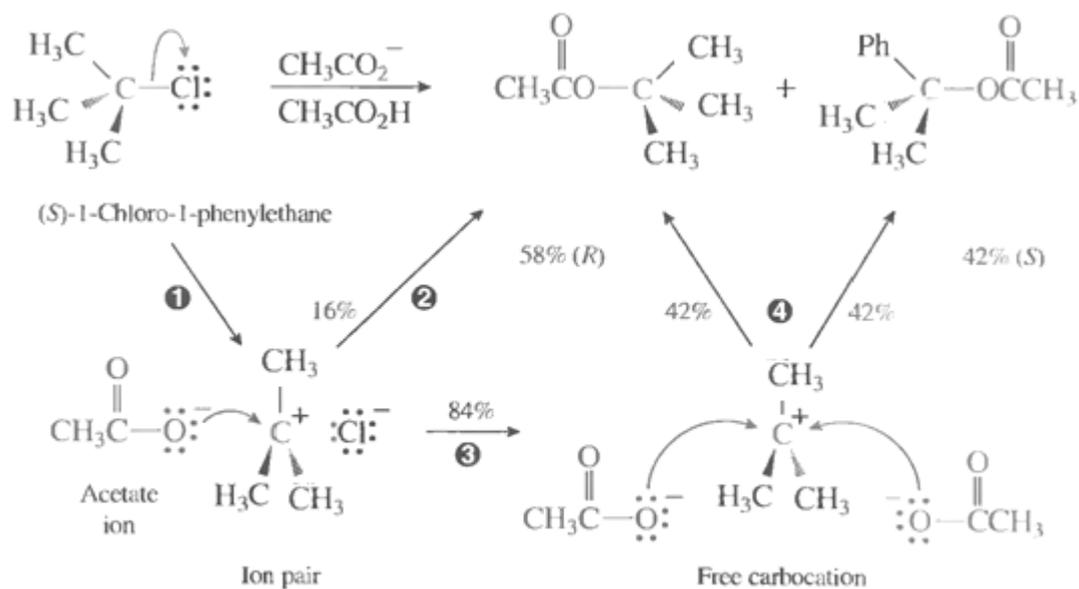
يتم هذا التفاعل على مرحلتين :

1- المرحلة الأولى وهي عبارة عن كسر غير متماثل للرابطة R-L مؤدية الى تكوين كاتيون هذه المرحلة تحدث ببطء وهي المحددة لسرعة التفاعل .

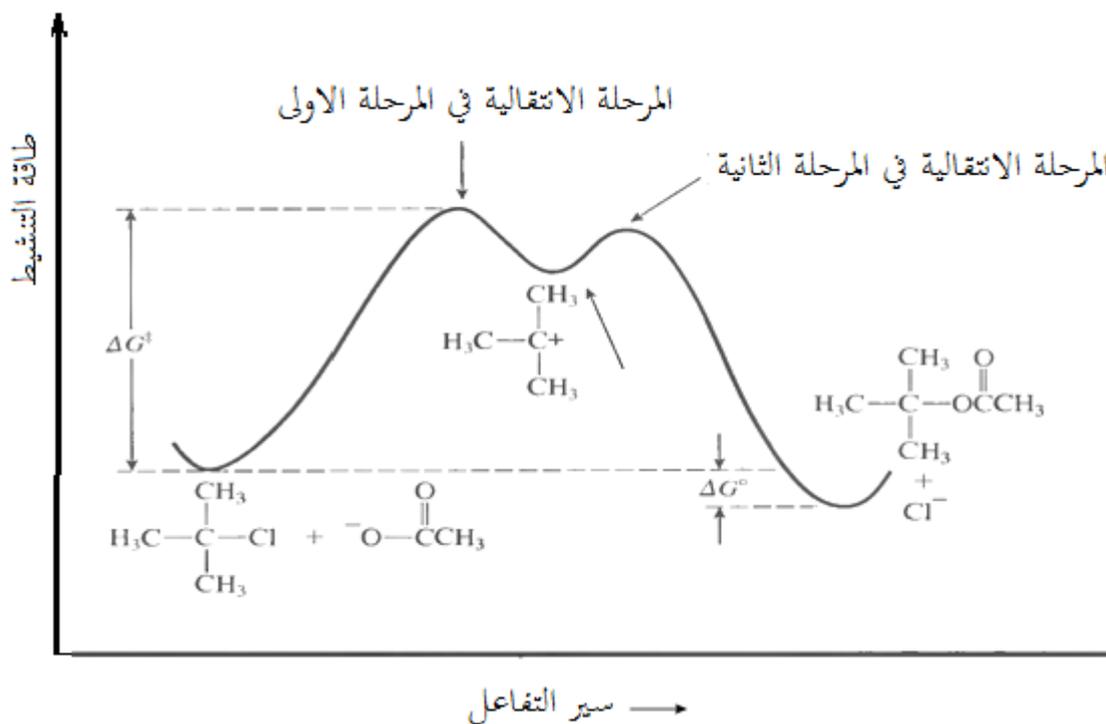
2- المرحلة الثانية التي تحدث بسرعة حيث يهاجم الكاشف النيوكليوفيلي الكاتيون المتشكل في المرحلة الأولى من الناحيتين الخلفية والأمامية بمعدل واحد في المرحلة الثانية مشكلا مخلوطا راسميا وفق المخطط التالي :



مثال 1



يعطى مخطط الطاقة لتفاعل S_N1 للتفاعل الأخير بالشكل التالي:



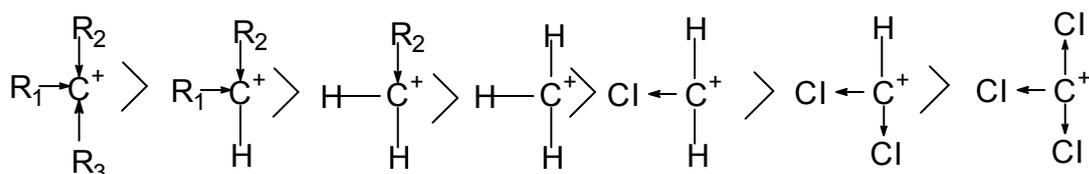
يلاحظ من منحى الطاقة إن المرحلة الانتقالية لتكوين الكاتيون لها طاقة أعلى من المرحلة الثانية ولذلك فإنها تعتبر المرحلة المحددة لسرعة التفاعل الكلي والتي يعبر عنها بالعلاقة: $v = k[R][L]$ حيث لا تعتمد على تركيز النيوكليوفيل بل على تركيز الركيزة فقط ولذا يقال عنها أنها أحادية الجزئية ويرمز لها بالرمز S_N1 .

العوامل المؤثرة على تفاعلات S_N1

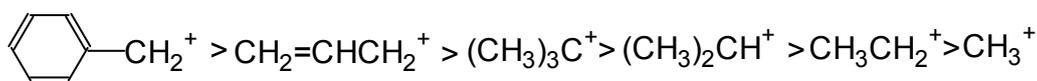
1... تأثير المستبدلات على سرعة تفاعل S_N1

Effect of Substituents on the Rate of the S_N1 Reaction

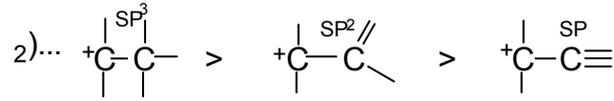
توفر الجوامع حول الذرة الحاملة للمجموعة المغادرة وخاصة المانحة للكثافة الإلكترونية تعمل على تركيز الشحنة الموجبة حول هذه الذرة وبالتالي الاستقطاب الجيد للرابطة $R-L$ ومنه ثبات الكاتيون المتشكل , أما الجوامع السالبة للكثافة الإلكترونية فتؤدي إلى صعوبة استقطاب هذه الرابطة ومنه عدم ثبات الكاتيون . ترتب الكاتيونات الثابتة على النحو التالي :



ويفسر كل مما سبق أن ظاهرة الحث الإيجابي ($+I$) تلعب دورا كبيرا في تثبيت الكاتيون المتشكل أثناء تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي , أما الحث السلبي فهي تعمل على العكس , كما أن الرنين يؤثر على سرعة تفاعل S_N1 حيث أن كلوريد الأليل و كلوريد البنزيل يجريان بتفاعل S_N1 وبشكل جيد لأن الرنين يؤدي إلى تثبيت الكاتيون المتكون رغم أن ذرة الكربون المجاورة للذرة الحاملة للشحنة الموجبة تعمل على عدم استقرار وثبات كاتيون الأليل و البنزيل كذلك ظاهرة فوق الاقتران تعمل على تثبيت الكاتيونات .



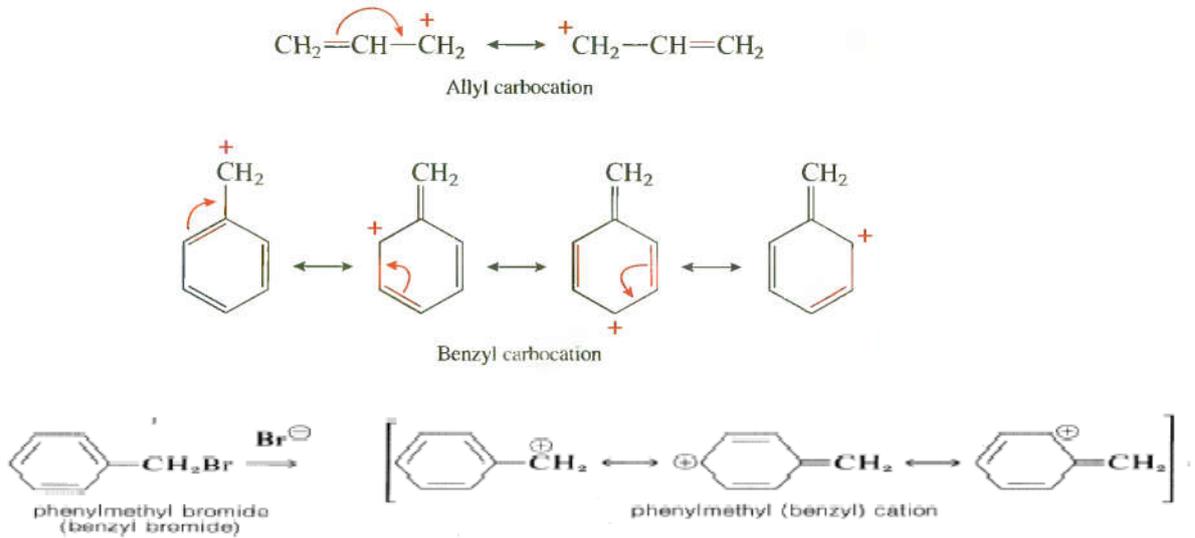
وترتب حالة الذرات المهجنة على النحو التالي :



يوضح الجدول أدناه السرعة النسبية لتفاعل S_N1 لبعض المركبات المنتقاة

اسم المركب	الصيغة	السرعة النسبية
Isopropyl chloride	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{Cl}$	1
t-Butyl chloride	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$	$1 \cdot 10^5$
Allyl chloride	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{Cl}$	3
Benzyl chloride	PhCH_2-Cl	30
Diphenylmethyl chloride	$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{Cl}$	$1 \cdot 10^4$
Diphenylmethyl chloride	$\text{Ph}_3\text{C}-\text{Cl}$	$1 \cdot 10^{10}$

يلاحظ من خلال الجدول أعلاه أن نسبة سرعة تفاعل S_N1 تكون مرتفعة في حالة المركبات الأخيرة والسبب في ذلك يعود إلى ظاهرة الرنين التي تجعل الكاتيون المتشكل في المرحلة الأولى أكثر استقراراً كما يوضح المخطط التالي:

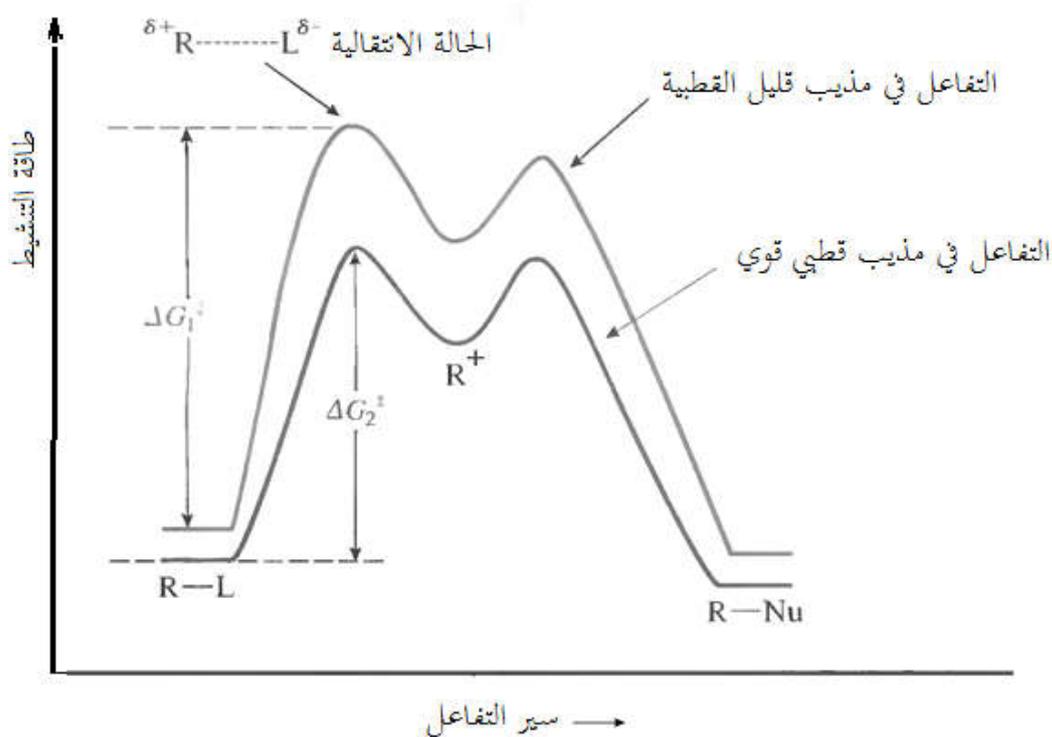


2... تأثير المذيبات على سرعة تفاعل S_N1 Effect of Solvent

تؤدي زيادة قطبية المذيب إلى زيادة سرعة تفاعل S_N1 حسب الجدول أدناه.

الركيزة R-Br	محلول كحولي 60% عند 55°C	محلول مائي عند درجة 50°C
CH_3-Br	2.08	1.05
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br}$	1.00	1.00
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{Br}$	1.78	11.6
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$	$2.4 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5$

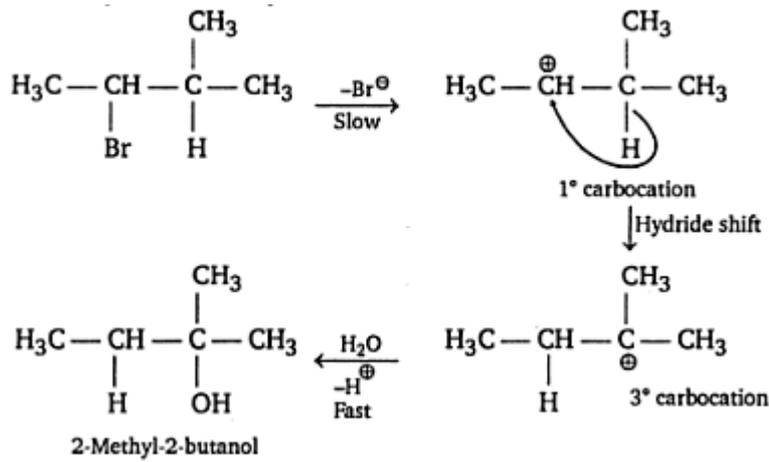
يلاحظ من الجدول السابق انه في حالة تفاعل ايزوبروبيل بروميد في وسط مائي ذو القطبية العالية فإن سرعة التفاعل تزداد بآلية S_N1 لأن المذيبات القطبية تؤدي إلى الاستقطاب الجيد للرابطة $R-L$ كما يوضح الشكل التالي:



من بين المذيبات القطبية البروتونية Polar protic solvents والمساعدة على سرعة تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي احادي الجزئية CF_3COOH ; H_2O ; CH_3OH ; CH_3COOH ; CH_3CH_2OH , أما المذيبات القطبية غير البروتونية aprotic solvents فهي تستعمل عادة في تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي ثنائي الجزئية ومنها CH_3SOCH_3 ; $(CH_3)_2NCHO$; CH_3COCH_3 حيث النيوكليوفيل نشطا في هذه المذيبات من المذيبات البروتونية القطبية

اعادة الترتيب في تفاعل S_N1 Rearrangement in S_N1 reaction

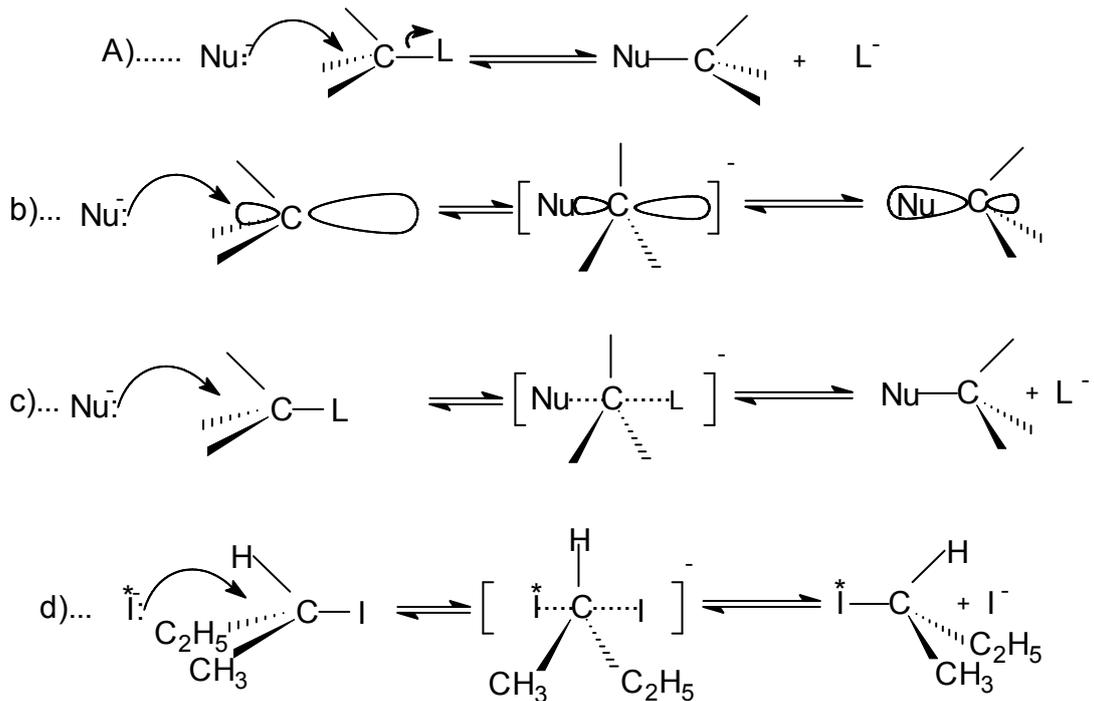
اثناء خروج المجموعة المغادرة من الركيزة في التفاعل ادناه كاتيون ثانوي هذا الاخير تحدث له هجرة لذرة الهيدروجين مشكلة كاتيون ثالثي وهو أكثر استقرارا ومنه هجوم النيوكليوفيل على هذا الاخير مشكلا ناتجا للتفاعل



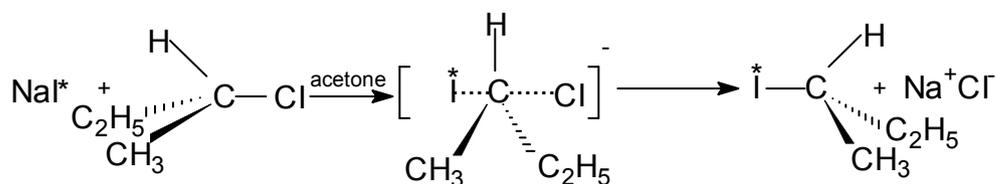
(ب) ... تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية ثنائية الجزيئة S_N2

Bimolecular Nucleophilic Substitution S_N2

تجري تفاعلات الاستبدال هذه بهجوم الكاشف النيوكليوفيلي Nu^- على ذرة الكربون المرتبطة مع المجموعة المغادرة $C-L$ من الناحية الخلفية ورحيل هذه المجموعة المغادرة L^- مع الزوج الإلكتروني لها، حيث أن هذه الخطوات تحدث متزامنة أي في وقت واحد مع انقلاب في هيئة الجزيئي. والشكل أدناه يوضح الطرق المختلفة لآلية تفاعلات S_N2



تجري هذه التفاعلات بهجوم النيوكليوفيل الخلفي للمجموعة المغادرة وتكوين المعقد المنشط الذي سرعان ما يتفكك متحولاً إلى ناتج التفاعل ، هذه التفاعلات متزامنة وعادة ما تكون عكوسة وذلك في حالة تشابه المجموعة المغادرة والنيوكليوفيل ، إلا أنه يمكن أن تكون غير عكوسة كما في حالة المثال أدناه وذلك لعدم تفكك كلوريد الصوديوم في الأسيتون



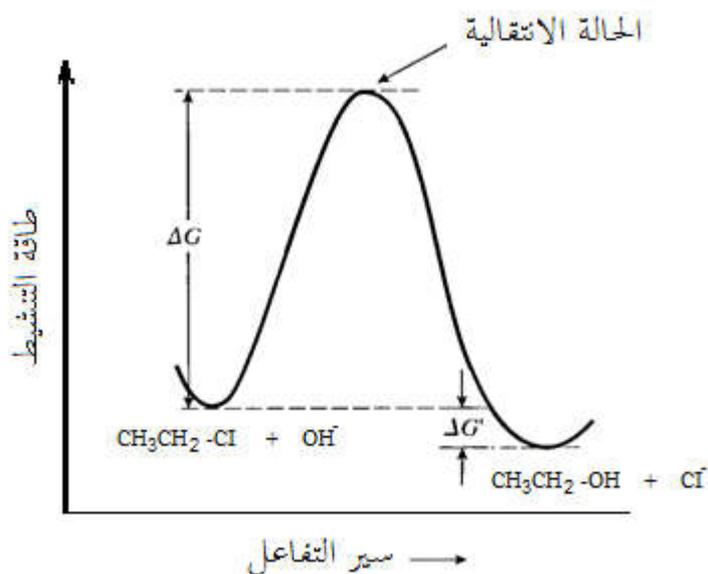
ولكي نفهم آلية هذا التفاعل لابد من معرفة

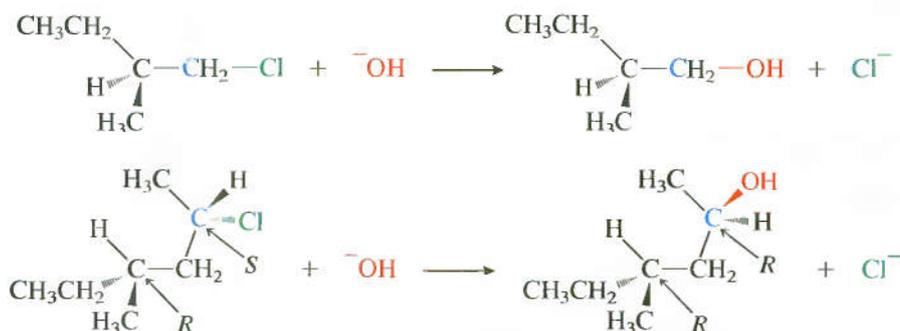
1- حركة التفاعل

نلاحظ من الشكل أدناه أن مرحلة ظهور النواتج توافقت المرحلة المحددة لسرعة التفاعل هذا يعني أن التفاعل يجري على مرحلة واحدة أي متزامنة وان سرعة التفاعل تعتمد على تركيز الركيزة وتركيز النيوكليوفيل أي على التركيزين ولذا يقال عنها بأنها تفاعلات ثنائية الجزيئة ويرمز لها $\text{S}_{\text{N}}2$ و يعبر

عن سرعة التفاعل بالعلاقة : $V = k [\text{RL}][\text{Nu}]$

حيث V سرعة التفاعل k ثابت سرعة التفاعل $[\text{RL}]$ و $[\text{Nu}]$ التركيز المولاري للركيزة والنيوكليوفيل .

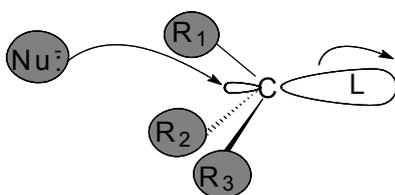




(ب) ... تأثير المستبدلات على سرعة تفاعل S_N2

Effect of Substituents on the rate of the S_N2 reaction

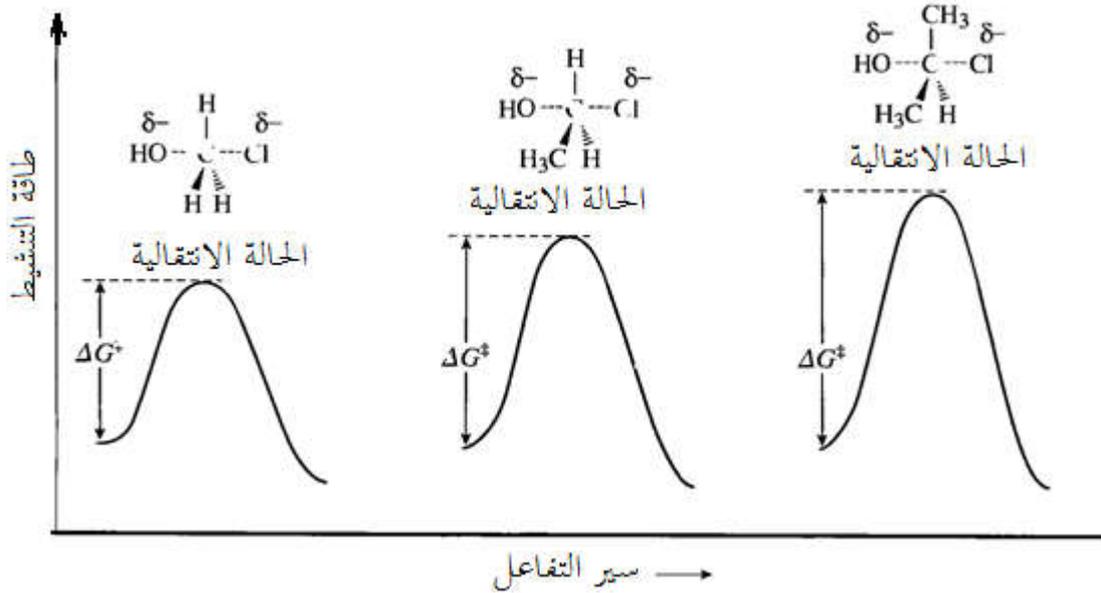
تجري تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية ثنائية الجزئية S_N2 بشكل أسرع في حالة الذرة المهجنة sp^3 وتكون ذرة أولية حيث أن هجوم النيوكليوفيل Nu^- من الناحية الخلفية للذرة الحاملة للمجموعة المغادرة $C-L$ تعيقه الجوامع ذات الحجم الكبير (الإعاقة الفراغية) كما في الشكل أدناه والجدول أسفله يوضح تأثير الجوامع الألكيلية على سرعة تفاعل S_N2



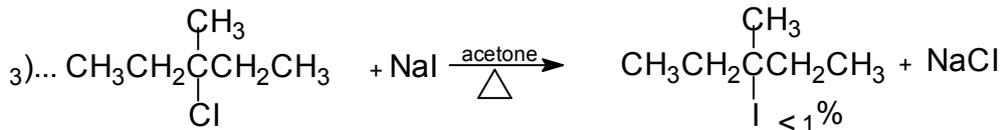
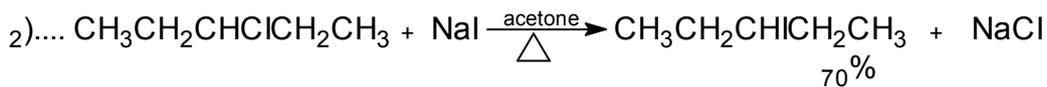
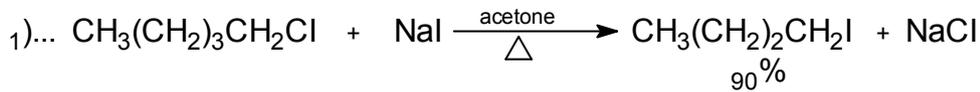
يوضح الجدول أدناه السرعة النسبية لتفاعل S_N2 .

اسم المركب	الصيغة	السرعة النسبية
Methyl chloride	CH_3-Cl	30
Ethyl chloride	CH_3CH_2-Cl	1
Propyl chloride	$CH_3CH_2CH_2-Cl$	0.4
Butyl chloride	$CH_3(CH_2)_3-Cl$	0.4
Isopropyl chloride	$(CH_3)_2CH-Cl$	0.025
t-Butyl chloride	$(CH_3)_3C-Cl$	0
Neopentyl chloride	$(CH_3)_3CH_2-Cl$	10^{-5}
Allyl chloride	$CH_2=CHCH_2-Cl$	40
Benzyl chloride	$PhCH_2-Cl$	120
Chloacetone	CH_3COCH_2-Cl	10^5

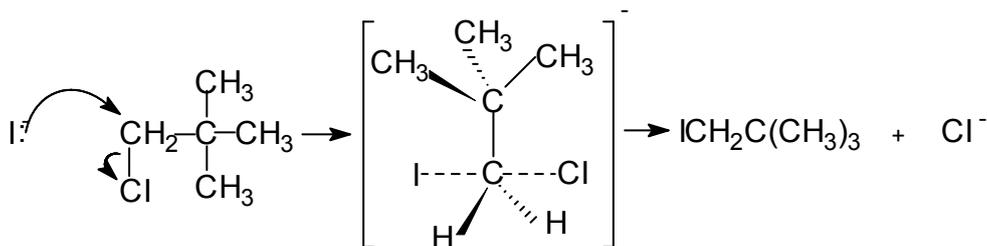
يوضح المخطط أدناه طاقة التنشيط لبعض الركائز حسب تفاعل S_N2



يلاحظ مما سبق وحسب التفاعلات أدناه أن سرعة تفاعل S_N2 تكون ذات مردودية جيدة في حالة الركيزة الأولية (1) ومتوسطة في الركيزة الثانوية (2) أما في حالة الركيزة الثالثية فهي تجري ببطء شديد (3) وأحيانا لا يحدث تفاعل .



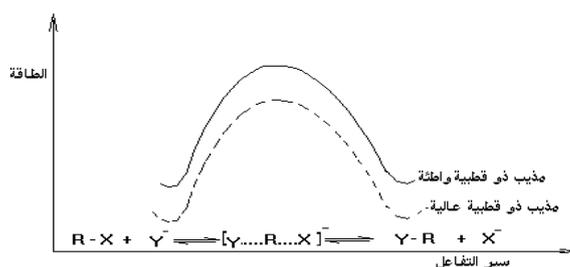
ويستثنى من الركائز السابقة الركيزة النيوبنتيلية RCH_2- التي تجري بتفاعلات S_N2 غير أن سرعة التفاعل تكون بطيئة جدا ويعود ذلك إلى الإعاقة الفراغية حسب التفاعل أدناه .



ج... تأثير المذيب على سرعة تفاعل S_N2

تؤدي قطبية المذيب الى انخفاض سرعة الاستبدال النيوكليوفيلي ولأجل فهم هذه الحقيقة لابد من معرفة تأثير المذيب على كل من المواد الأولية حيث أن الشحنة السالبة تكون مركزة بشكل تام على الأيون , أما في حالة المعقد المنشط فإنها تكون موزعة بين المجموعة المغادرة والنيوكليوفيل وبالتالي تأثير المذيب على المواد الأولية والمعقد المنشط يكون غير متساوي ومنه نستنتج أن زيادة قطبية المذيب تؤدي الى تثبيط النيوكليوفيل و المعقد المنشط بشكل اقل منه في حالة المواد الأولية والناتج وبالتالي زيادة طاقة التنشيط ومنه قلة سرعة تفاعل S_N2 والشكل أدناه يوضح تأثير المذيب على سرعة تفاعل

S_N2



بشكل عام يمكن القول انه كلما كانت قيمة العزل الكهربائي للمذيب عالية كلما كانت القطبية عالية كلما قلت سرعة تفاعلات S_N2 يتحول 1,3 - ثنائي كلور بروبان الى 1,3 - ثنائي سيانوبروبان حسب تفاعل S_N2 في وسط DMSO بسرعة 1000 مرة أكبر منه في حالة وسط الإيثانول المماه .



د... تأثير المجموعة المغادرة

يتأثر معدل سرعة تفاعل استبدال S_N2 بطبيعة المجموعة المغادرة حيث يزداد معدل السرعة كلما ضعفت قاعدية المجموعة المغادرة المكونة لأيون أو جزيئي ثابت . ومن بين الجوامع سهولة المغادرة



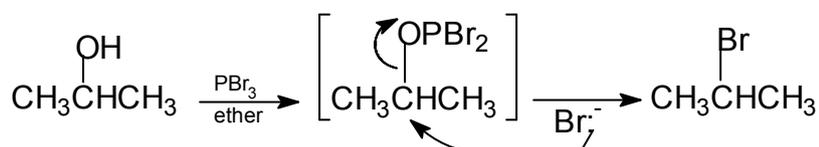
أما الجوامع ذات القاعدية القوية فهي مجاميع صعبة المغادرة OH⁻ ; NH₂⁻ ; RO⁻ ; R₂N⁻ ; CH₃⁻

H- والجدول أدناه يوضح تأثير المجموعة المغادرة على المعدل النسبي لسرعة تفاعل S_N2

يوضح الجدول أدناه سهولة وسرعة المجموعة المغادرة الجيدة.

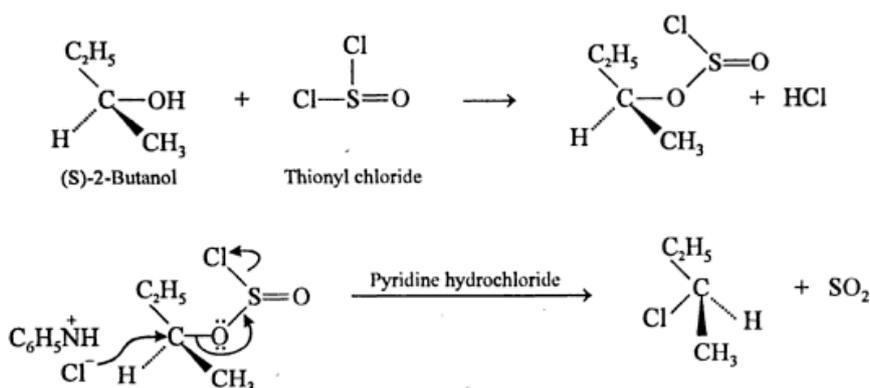
المجموعة المغادرة	نسبة سرعة التفاعل
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$	60000
$-\text{I}^-$	30000
$-\text{Br}^-$	10000
$-\text{Cl}^-$	200
$-\text{F}^-$	1
$-\text{CH}_3\text{COO}^-$	0
$-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$	0
$-\text{NH}_2$	0
$-\text{HO}^-$	0

نلاحظ في التفاعل أدناه أن البروم مجموعة مغادرة جيدة مقارنة مع ذرة الكلور .



تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي الداخلي S_{NI} Substitution nucleophilic internal

يؤدي تفاعل (S)-2-بيوتانول مع ثيونيل كلوريد في وجود هيدروكلوريد بيريدين إلى تكوين (R)-2-كلورو بنتان وانقلاب في الهيئة لأن هذا التفاعل يحدث داخليا كما يوضح المخطط أدناه



في حالة عدم وجود هيدروكلوريد بيريدين فإنه يحدث تفاعل داخلي مع الاحتفاظ بنفس التشكيل كما توضح آلية التفاعل أدناه

