

4- المتغيرات في تفاعلات الاستبدال النيوكلويفيلي (SN₂·SN₁) :

في تفاعلات الاستبدال النيوكلويفيلي على ذرة الكربون المشبعة هناك عوامل كثيرة تتحكم وتؤثر في تحديد نسب النواتج وآلية التفاعل ، وهذه العوامل يمكن ان تكون خاصة بالكاشف او المتفاعل او بالوسط الذي يجرى فيه التفاعل و أهمها .

أ- المجموعة المغادرة :

في كلا النوعين من الآلية (SN₂·SN₁) نجد أن المجموعة المغادرة ترحل ومعها الكتروناتاها الرابطة ومن هذا المبدأ نقول عموما إن المجموعة المغادرة الأفضل هي المجموعة التي تستوعب الكترونات الرابطة الأيونية الأصلية بطريقة أفضل.

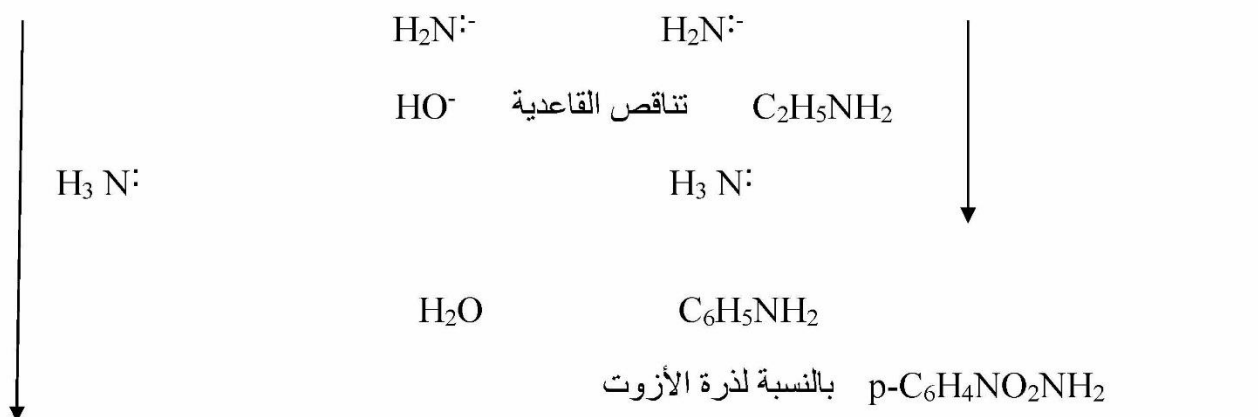
المجموعة المغادرة الأفضل هي القواعد المرافقة للأحماض القوية وأكثر المجموعة المغادرة أهمية هي القواعد التي لها قيم pK_a أقل من 5 كما هو موضح في الجدول (1) .

الجدول (1) : يعطي العلاقة بين قيم pK_a وقوة المجموعة المغادرة

قوة المجموعة المغادرة	pK _a للحمض القرين	المجموعة المغادرة
مجموعات مغادرة جيدة	pK _a < 0	I ⁻
مجموعات مغادرة جيدة	pK _a < 0	Br ⁻
مجموعات مغادرة جيدة	pK _a < 0	H ₂ O
مجموعات مغادرة جيدة	pK _a < 0	(CH ₃) ₂ S
مجموعات مغادرة جيدة	pK _a < 0	Cl ⁻
مجموعات مغادرة جيدة	0,2	CF ₃ CO ₂ ⁻
مجموعات مغادرة جيدة	2	H ₂ PO ₄ ⁻
مجموعات مغادرة جيدة	4,8	CH ₃ CO ₂ ⁻
مجموعات مغادرة متوسطة	9,1	CN ⁻
مجموعات مغادرة متوسطة	9,2	NH ₃
مجموعات مغادرة متوسطة	10	C ₆ H ₅ O ⁻
مجموعات مغادرة متوسطة	10	RNH ₂ -R ₃ N
مجموعات مغادرة متوسطة	10,6	C ₂ H ₅ S ⁻
مجموعات مغادرة ضعيفة	15,7	OH ⁻
مجموعات مغادرة ضعيفة	15	CH ₃ O ⁻
مجموعات مغادرة ضعيفة جدا	36	NH ₃ ⁻
مجموعات مغادرة ضعيفة جدا	49	CH ₃ ⁻

ب- الكواشف النيوكوفيلية :

نقول عموما ان الكواشف النيوكوفيلية لا تؤثر في آلية التفاعل بالنسبة لتفاعلات التي تتم بآلية SN_1 وعلى العكس من ذلك فان آلية SN_2 تتطلب اشتراك الكاشف النيوكوفيلي لأنه يحل محل المجموعة المغادرة ، ولذلك فان قدرة الكواشف النيوكوفيلية تكون جيدة اي مانحات جيدة للألكترونات هي قواعد لويس ومن هنا يمكن القول بان القاعدية و قدرة الكاشف النيوكوفيلي مترابطة .



بالنسبة لذرة الأكسجين $^-C_2H_5O$

HO^-

$C_6H_5O^-$

H_2O

H_2N-NH_2

لتنافس في البحث عن النواة

ملاحظة :

علاقة القدرة في البحث عن النواة مع القاعدية التي تشاهد عادة في ذرات العائلة الواحدة في الجدول الدوري .

تناقص القاعدية

المجموعة V

المجموعة VI

المجموعة VII

R_3P	RS^-	I^-
R_3N	RO^-	Br^-
		Cl^-
		F^-

التناقص في القوة النيوكلوфильية

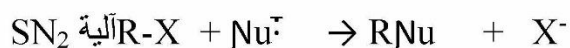
ج- موضع الاستبدال :

استعملت نتائج الكيمياء الحركية لسرعات التفاعل الاستبدالية النيوكلوфильية وبمقارنة سرعة التفاعلات التحلل بالمذيب الدرجة الاولى (SN_1) توضح انه عند الأنتقال من المتفاعلات الأولية الى الثلاثية فان سرعة التفاعل تزيد بمعدل 10^6 أما تفاعلات (SN_2) فانها تنقص باكثر من 10^6 عندما تزيد مجموعات الألكيل المتصلة بالذرة التي يقع عليها الاستبدال والجدول (2) يلخص ذلك .



R	K_1
CH_3-	1
CH_3CH_2-	1
$(CH_3)_2CH-$	12
$(CH_3)_3C-$	$1,6 \times 10^6$

الجدول (2) : يعطي موضع الأستبدال ومعدل سرعة التفاعل .



R	K_2

CH ₃ -	30
CH ₃ CH ₂ -	1
R CH ₂ CH ₂ -	0,4
(CH ₃) ₂ CH-	2×10 ⁻³
(CH ₃) ₃ C-	1×10 ⁻³
(CH ₃) ₃ CH ₂ -	1×10 ⁻⁵

الجدول (3) : يوضح أفضلية الاستبدال لدى ذرة الكربون الثلاثية

تبين النتائج الموجودة في الجدول (2) و(3) ان تفاعلات SN₁ تكون مفضلة عند ذرة كربون ثالثة وتفاعلات SN₂ تكون مفضلة لدى ذرة الكربون الأولية وفي الحقيقة فان التركيب الفراغي للجزئي المتفاعل حول موضع الأستبدال هو العامل الرئيسي في تحديد آلية التفاعل .

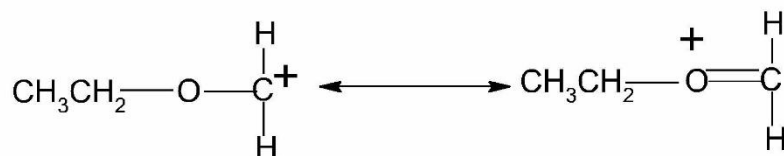
فتفاعلات SN₁ تتطلب تكوين كاربوكاتيون ذو تهجين Sp² الذي يتحكم في التفاعل، وعرفنا أن الكاربوكاتيون الثلاثي أكثر استقرار من الأولي وهذا راجع الى ما تقوم به المجاميع الألكيلية في استقرار الشحنة الموجبة .ومنه نستطيع القول كذلك ان مجموعات الأريل أفضل من مجموعات الألكيل في استقرار الكاربوكاتيون والجدول التالي يوضح ذلك في تفاعل SN₁ لتحلل بالأيثانول لمجموعات مختلفة .



R	K ₁
CH ₃ CH ₂ -	1,2×10 ⁻⁴
CH ₂ =CH-CH ₂ -	0,04
C ₆ H ₅ CH-	0,08
C ₆ H ₅ C(CH ₃)H-	1
(CH ₃) ₃ C-	1
(C ₆ H ₅) ₂ CH-	300
(C ₆ H ₅) ₃ C-	3×10 ⁶
CH ₃ CH ₂ -OCH ₂ -	>10 ⁹

الجدول (4) : يوضح أفضلية الاستبدال لدى استقرار الكابوكاتيون

يلاحظ من الجدول ان المكب الأخير اثيل ايتز كلورومثيل يتحلل مائيا بمعدل سرعة مرتفع جدا على الرغم من أنه يعطي كابوكتيون أولي وسبب في ذلك يعود كليا إلى زيادة استقرار الكابوكتيون نتيجة أزواج الألكترونات الموجودة على الأكسجين المعروفة بعملية الرنين .



د- تأثير المذيب :

منذ البداية كانت لنا فكرة ان تفاعلات الاستبدال النيوكوفيلية هي تفاعلات عضوية غير متجانسة بمعنى انها تتم عبر تفاعلات ناشئة عن كسر وبناء روابط أيونية او تساهمية وتتم في مذيبات سوى كانت هذه المذيبات قطبية او غير قطبية ومنها يلاحظ ان دور المذيب سوف يكون له أهمية من الناحية الفيزيائية و الكيميائية لتفاعلات الاستبدال النيوكوفيلي سوى التي تتم عن طريق آلية (SN₂ > SN₁) وسوف نهتم لدور المذيب من الناحية الكيميائية ونطلق من المبدأ العام للمذيب في الحالة السائلة و الذي سوف يحل الكاشف و المتفاعل شريطة ان يكونا متفقين مع قطبية او عدم قطبية المذيب التي تقاس بثابت العزل ε في الدرجة 25 C° ، و عليه تقسم المذيبات في الكيمياء العضوية الى ثلاث أنواع رئيسية .

(1)- مذيب غير قطبي او قليل القطبية وهي التي يكون فيها ثابت العزل مقارب الى الصفر ومن الأمثلة على ذلك CCl₄, C₆H₆, C₆H₁₂, nC₅H₁₂

(2)- مذيب قطبي يحتوي على بروتون متصل بالأكسجين (بذرة ذات كهروسالبية عالية) مثل الماء و الميثانول و حامض الفورميك وتمتاز هذه المذيبات بثابت عزل ε مرتفع يصل في الماء 80 دباي .

(3)- مذيب قطبي لا يحتوي على بروتون (ذرات هيدروجين) لا يمكن ان يكون روابط هيدروجينية مثل DMSO, DMF و الجدول (5) يوضح ذلك .

الجدول (5) : يعطي بعض قيم ثابت العزل ε في الدرجة 25°

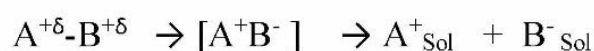
ثابت العزل ε دباي	مذيب غير بروتوني	ثابت العزل ε دباي	مذيب بروتوني قطبي
45	(CH ₃) ₂ SO	80	H ₂ O
38	CH ₃ CN	59	HCO ₂ H
37	HCON(CH ₃) ₂	33	CH ₃ OH

CH ₃ CH ₂ OH	24	[(CH ₃) ₂ N] ₃ PO	30
(CH ₃) ₂ CHOH	18	(CH ₃) ₂ CO	23
(CH ₃) ₃ COH	11	C ₄ H ₈ O	7
CH ₃ COOH	6	C ₂ H ₅ O C ₂ H ₅	4

هذه بعض الأمثلة عن دور المذيب في تفاعلات الاستبدال النيوكلوфильي .

(1)- دور المذيب في تفاعلات SN₁

التفاعلات التي تسير بآلية SN₁ تعتبر افضل بكثير في المذيبات القطبية لان تكوين الكاربوكاتيون هو الخطوة المتحكمة في التفاعل .



كمثال على ذلك معدلات التحلل بالمذيب ل((CH₃)₃CB_r) تزيد بمقدار 10³ عند تغير المذيب من EtOH إلى H₂O والجدول (6) يعطي تغير المعدلات النسبية للتحلل بالمذيب لبروميد بيوتيل الثالثي بتغير قطبية المذيب اعتبار الإيثانول اختياريا مساوي الوحدة .

الجدول (6) : يعطي تغير المعدلات النسبية وعلاقتها بقطبية المذيب

المذيب	المعدل النسبي
100% H ₂ O	1200
50% H ₂ O -50% EtOH	60
40% H ₂ O -60% EtOH	29
20% H ₂ O -80% EtOH	10
100% EtOH	1

(1)- دور المذيب في تفاعلات SN₂

قطبية المذيب لها تأثير على التفاعلات التي تتبع آلية SN₂ وهناك ثلاث انواع معروفة تتوقف على الشحنة في حالة الآلية SN₂ .

(1)- اذا كان المتفاعل والكاشف متعادلا فان الشحنة تثبتت في الحالة الانتقالية وتناقص قطبية المذيب يساعد على التفاعل .

(2)- عندما تكون كل المواد الداخلة في التفاعل متعادلة تتكون الشحنة في الحالة الانتقالية فالمذيب الأكثر قطبية يساعد على التفاعل .

(3)- عندما يكون كل من المذيب و المتفاعل عليه شحنة حسابية فان الشحنة تضيع و النقص في قطبية المذيب يساعد في هذه الحالة

