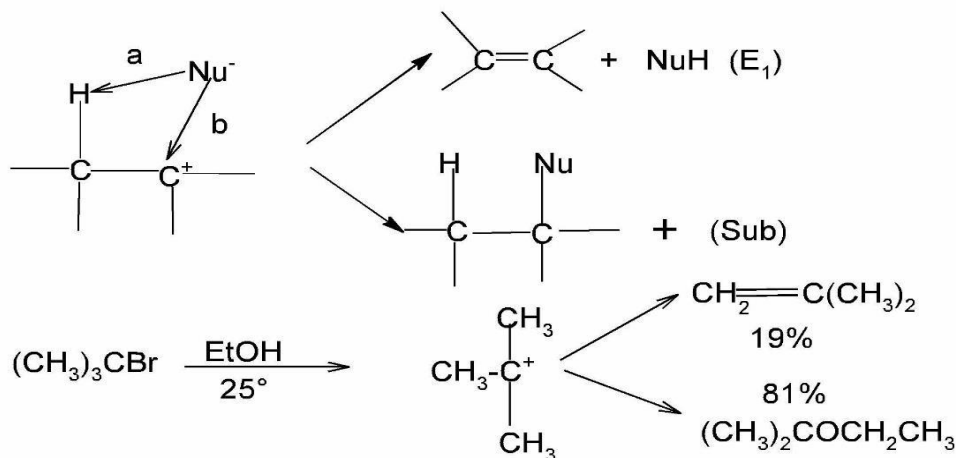
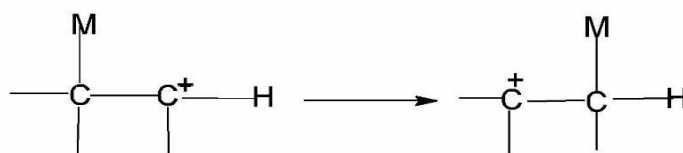


هـ- التفاعلات المنافسة :

ان تفاعلات الاستبدال النيوكلوفية يمكن ان تتبعها تفاعلات جانبية ومعظم هذه التفاعلات المنافسة الأكثر شيوعا هي تفاعلات الانتزاع وإعادة الترتيب وتحدث تفاعلات الحذف عندما يفقد الكربوكاتيون المتكون في تفاعل SN_1 أحد بروتونات بيتا وينتج عن ذلك الكيين ويحدث التنافس بسبب الكاشف النيوكلوفيلي الذي يمكنه ان يهاجم اما ذرة الهيدروجين -بيتا او ذرة الكربون التي رحلت عنها المجموعة المغادرة .

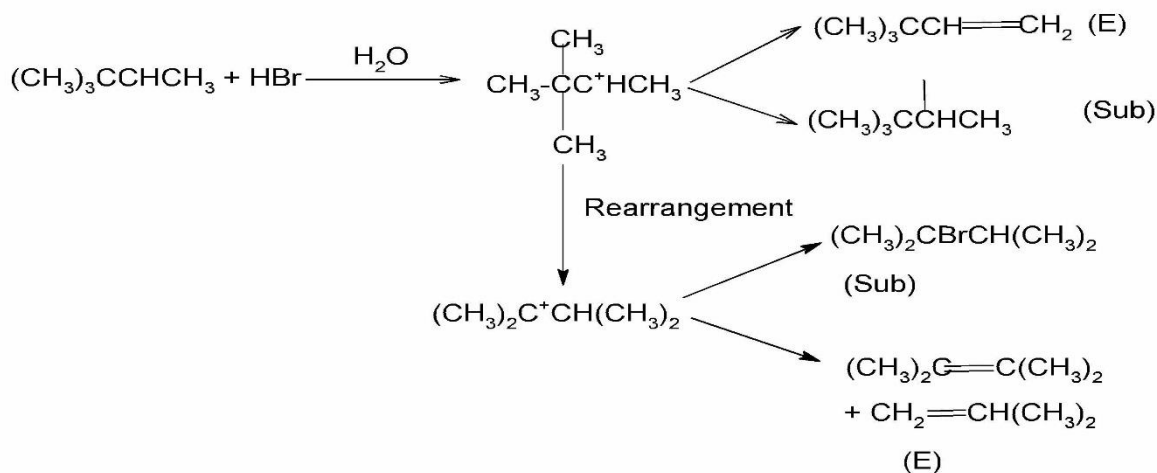


عندما يكون في استطاعة الكربوكاتيون المتشكل ان يعطي كربوكاتون اكثر استقرارا وذلك بانتقال مجموعات مجاورة حينئذ تصبح إعادة الترتيب مسارا منافسا له .



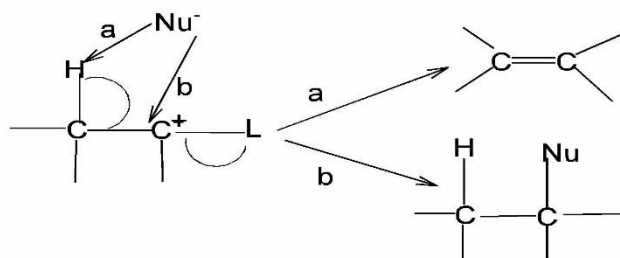
وبتالي فان الكربوكاتيون الجديد بعد إعادة الترتيب يمكن أن يعطي نواتج استبدال وانتزاع وبذلك يصبح في الإمكان أن تحدث عمليات مختلفة أثناء نفس العملية .

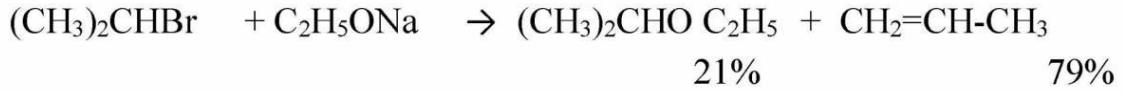
مثال:



ملاحظة :

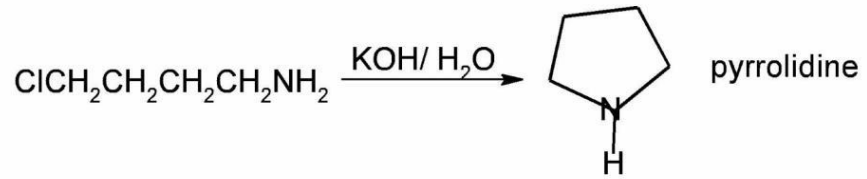
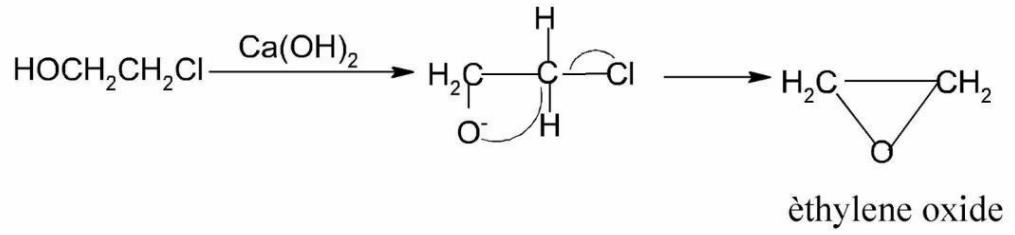
إعادة الترتيب لا تشكل تفاعل منافسا في تفاعلات SN_2 ولكن الحذف ثنائي الجزئية يمكن ان يكون مسارا بديلا مهما ، وتفاعلات الحذف تكون شائعة عندما يكون الكاشف النيوكلوفيلي قاعدة قوية يمكنه ان تنزع ذرة هيدروجين- بيتا أثناء رحيل المجموعة المغادرة .



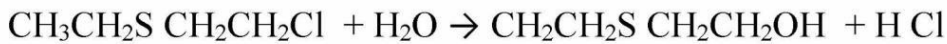


د- مشاركة المجموعات المجاورة :

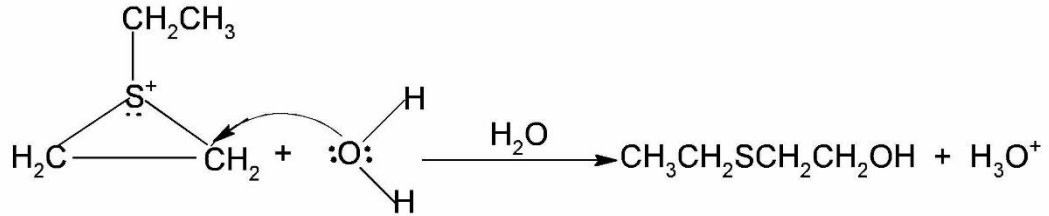
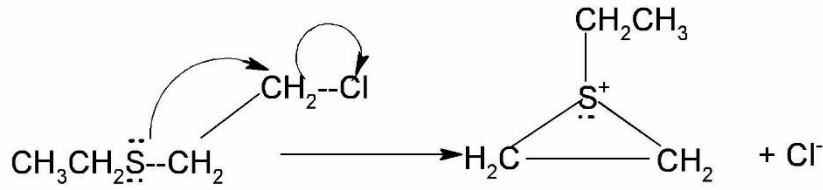
منذ البداية درسنا فقط تفاعلات الاستبدال النيوكلوфильي على ذرة الكربون المشبعة التي يكون فيها الكاشف النيوكلوфильي و المتفاعل (الباحث عن الالكترونات) مركبين مختلفين لكن تفاعلات الاستبدال النيوكلوфильي يمكن ايضا ان تكون عملية داخل جزيئة واحدة و ذلك عندما يكون الكاشف النيوكلوфильي و المجموعة المغادرة موجودين في نفس الجزيئة وهذه بعض الأمثلة التي تحضر بها المركبات الحلقية .



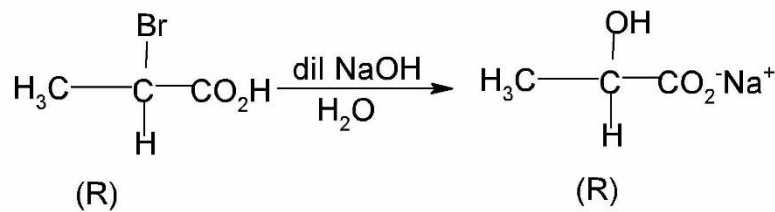
التفاعلات التي تحدث داخل الجزيئة الواحدة يكون عادة اسرع بكثير من التفاعلات المناظرة بين الكاشف النيوكلوфильي و المتفاعل ففي حالة تكوين حلقة خماسية يكون تفاعل الاستبدال النيوكلوфильي اسرع بحوالي 10^4-10^6 . اما في حالة تكون الحلقات الثلاثية فيكون التفاعل اسرع بحوالي 10^2-10^3 . تظهر تفاعلات الاستبدال النيوكلوфильي داخل الجزيئة الواحدة من خلال الكيمياء الحركية هذا المثال المتمثل في التحلل المائي لمركب كبريتيد بيتا – كلورو ثنائي اثيل بمقدار $10^3 \times 4$ مرة اسرع من التحلل المائي لمكب I- كلورو هكسان .



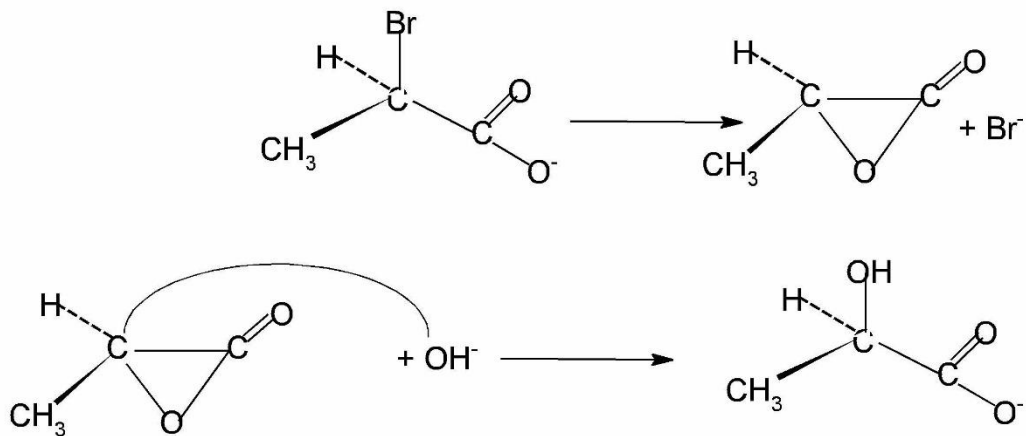
من هذا المثال يصبح واضحا ان ذرة الكبريت هي السبب في هذه الزيادة الكبيرة في المعدل بمعنى ان التفاعل الأول يتم عن طريق مركب بيني هو ملح سلفونيوم الحلقي الذي يتم عن طريق الاستبدال النيوكلوфильي داخل الجزيئة الواحدة ثم يتفاعل مع الماء في عملية استبدال النيوكلوфильي فاتح الحلقة ليعطي الناتج النهائي و المعدل النهائي (الإجمالي) هو معدل تكوين الحلقة الثلاثية مثل هذا الدور الذي تقوم به احدى الذرت في نفس الجزئي يعرف بأسم مشاركة المجموعة المجاورة .



تقدم الكيمياء الفراغية تدعيماً آخر لمبدأ مشاركة المجموعة المجاورة فعندما يتفاعل حامض الفا - برومو بروبانويك النشط ضوئياً مع هيدوكسيد الصوديوم المائي ينتج لآكتان الصوديوم النشط ضوئياً فالتفاعل يتم مع الاحتفاظ بالتشكيل حول ذرة الكربون الغير متماثلة .



كما يمكن تفسير الكيمياء الفراغية الغير متوقعة عن طريق خطوتين انقلابيتين اولاً بحدث احلال داخلي جزئي للبروميد بواسطة ايون الكربوكسيلات ويؤدي الى الفا لاكتون غير مستقر ثم يتبع ذلك التحلل المائي لمركب اللاكتون فيعطي الناتج التالي .



تطبيقات تفاعلات الاستبدال النيوكوفيلي على ذرة الكربون المشبعة:

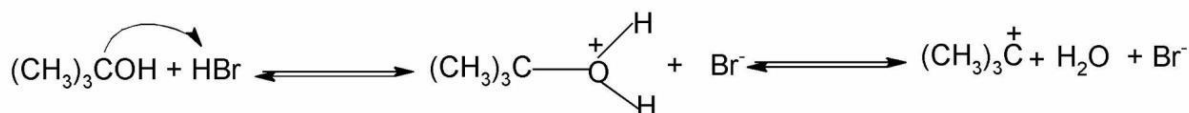
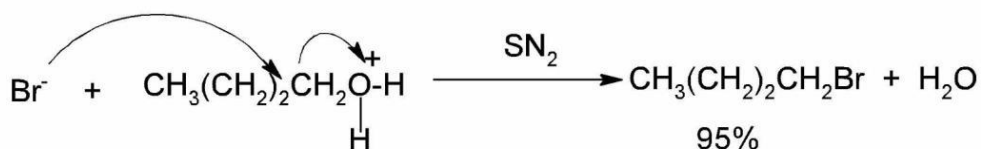
(1) - الهاليدات ككواشف نيوكوفيلية (الهالوكانات) :

الهاليدات (ايونات الهالوجين السالبة) كثيرا ما تستخدم في تحويل المواد المتفاعلة إلى بينيات أكثر فاعلية في التخليق ، فمثلا غالبا ما تحول الكحولات إلى هالوكانات ثم يجرى استبدال ايون الهاليد في تفاعل باحث عن النواة بعد ذلك كتالي .



(أ) - الهالوكانات من الكحولات:

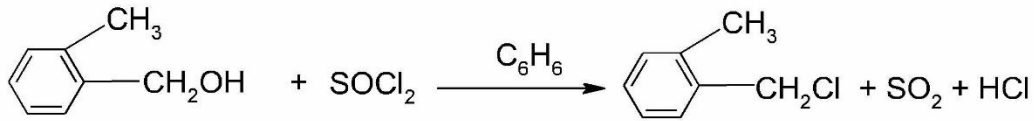
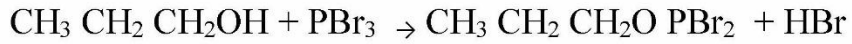
يعتبر بروميد الهيدروجين عامل ممتاز لتحويل الكحولات الى برومو الكانات والخطوة الأولى في التفاعل هي البرتنة بالحامض القوي على اثرها يتم تحويل مجموعة الهيدروكسيل من الكحول الى مجموعة مغادرة جيدة على شكل ماء يتبع ذلك الاستبدال بالبروميد الذي يتم بألية (SN₂ أو SN₁) تبعا لتركيب الكحول المستعمل .



أما في حالة استعمال حامض HCl فيستعان بحامض لويس مثل ZnCl₂ .

أما هم $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-Zn}^+\text{Cl}_2^-$
 الطرق في تحويل مجموعة الهيروكسيل (OH) إلى هاليد هو استعمال كلوريد الثايونيل SOCl_2 أو
 هاليدات الفسفور مثل $\text{PBr}_3, \text{PCl}_3, \text{PI}_3$.

مثال :

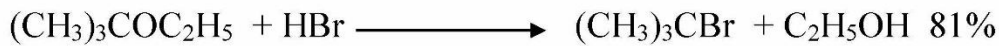


(2)- الأكسجين و الكبريت ككاشفين نيوكلوфильين (الكحولات – الأثيرات- الكبريتيدات):

المركبات التي تقوم فيها ذرة الأكسجين و الكبريت ككاشف نيوكلوфильي تعتبر من أهم الكواشف في الكيمياء العضوية وعند استعمالها للاستبدال النيوكلوфильي عند ذرة الكربون المشبعة فانها تمهد الطريق إلى إنتاج الأثيرات و الكحولات و الكبريتيدات والكيمياء الصناعية الأخرى .

(أ)- الاستبدال بالكحولات :

عندما يكون الكاشف النيوكلوфильي في تفاعلات الاستبدال النيوكلوфильي كحولا فان الناتج سوف يكون أثير .



رغم إن تكوين الأثيرات يتم بصورة مرضية في الظروف العادية فان استخدام باحث عن النواة اكثر فاعلية يكون عادة افضل والكحولات حامضية بما فيه الكفاية لكي تعطي بسهولة الألكوكسيد المقابل وذلك عند معاملتها بفلز الصوديوم أو قاعدة قوية وتفاعل الكوكسيد مع الهالوكان الذي يعرف بتفاعل (تخليق) وليامسون Williamson.



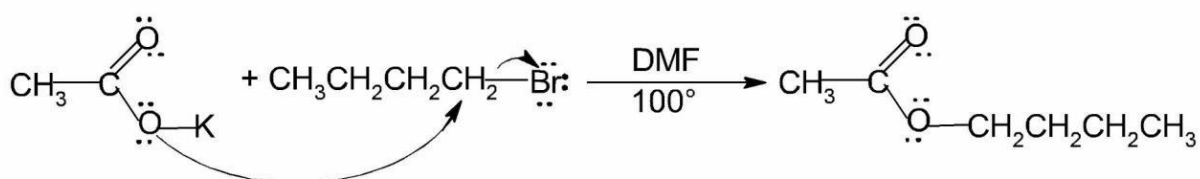
70%

من الممكن أن يشكل تفاعل الانتزاع مسارا منافسا قويا في هذه التفاعلات وذلك لأن أيون اوكسيد قاعدة قوية كما انه باحث جيد عن النواة (نيوكلوфиль). فاستبدال مفضل عندما تتفاعل الكحولات الأولية مع

مستبدلات الأولية ، ولكن استعمال كواشف نيوكوفيلية ثلاثية أو متفاعلات ثلاثية تؤدي إلى زيادة كميات الألكين .

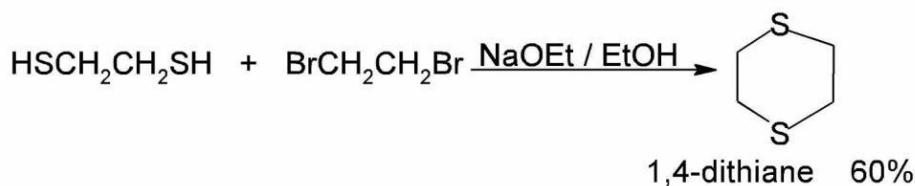
(ب)- الاستبدال بالكربوكسلات :

تحضر الأسترات عادة عن طريق الاستبدال النيوكوفيلي باحلال كحول على ذرة كربون الكربونيل للأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها وهذه الطريقة عن استرة الكحول و الكلة ذرة الاكسجين لمخ الكربوكسيلات طريق اخر للأسترات .

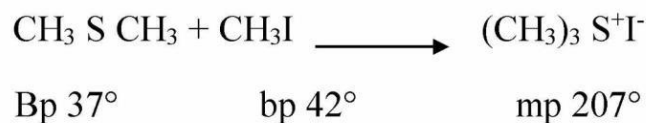


(ج)- الاستبدال بكواشف كبريتية (نيوكوفيلية)

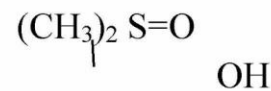
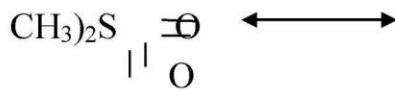
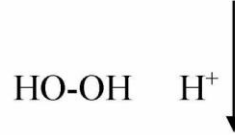
تعتبر الثيولات RSH و الكبريتيدات RSR/ كواشف نيوكوفيلية لها تأثيرها في الكيمياء العضوية الاستبدال النيوكوفيلي على ذرة الكربون المشبعة و هناك تفاعل مناظر لتخليق وليامسون تحضر به RSR/ .



تفاعل الكبريتيدات مع الهالوكانات لتكون أملاح سلفونيوم المعروفة بانها اجسام صلبة لا رائحة لها ذات درجات انصهار عالية تختلف من المتفاعلات التي تؤدي الى تكوينها .



يمكن كذلك للكبريتيدات ان تتأكسد بفوق الأكاسيد وعند الأكسدة الأولى تنتج مركبات سلفوكسيد و في الأكسدة الثانية تتكون مركبات سلفون .



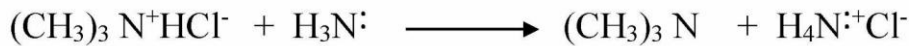
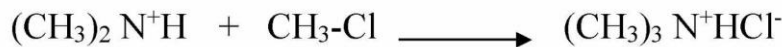
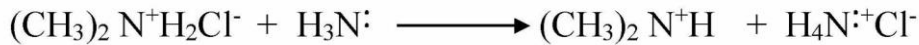
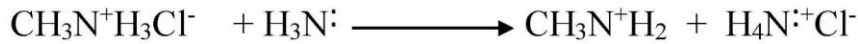
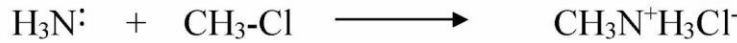
النتروجين (3 Dimethylsulfone) - النتروجين

و الفسفور ككاشفين نيوكلفيليين :

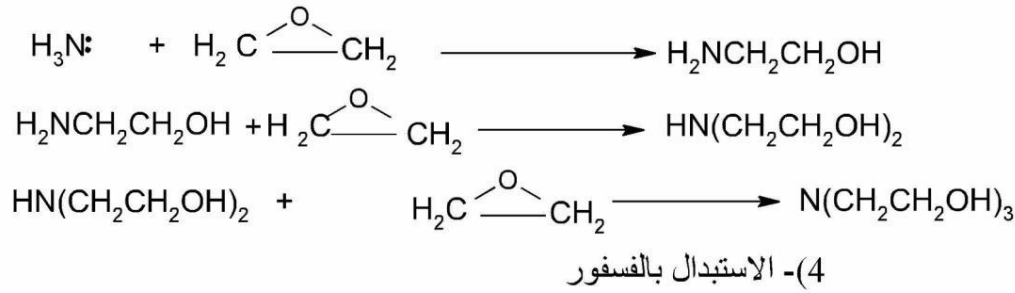
لقد عرفنا ان الامونيا NH_3 والامينات RNH_2 و مركبات الفسفور R_3P هي عبارة عن كواشف نيوكلوفيلية لانها عبارة عن قواعد لويس لامتلاكها زوج من الألكترونات الغير رابط على ذرة الازوت او الفسفور على التوالي وسوف نرى ان كثير من التفاعلات الامينات تنطوي على الاستبدال النيوكلوفيلي على ذرة الكربون المشبعة .

(أ) - الاستبدال بالامونيا

يحضر أمين مثيل تجاريا بتفاعل الامونيا مع كلوريد ميثيل و من الضروري وجود وفرة من الامونيا لكي تتحد مع حامض الكلوريك (HCl) المنطلق من التفاعل للتقليل من أي الكنة ثنائية للامين وإذا لم تستخدم وفرة من الامونيا في التفاعل فانه يتكون خليط من الأمينات الأولية والثانوية والثلاثية وفي كل خطوة من خطوات التفاعل فان ملح الامونيا (غير ثابت) يتحول إلى أمين (كاشف نيوكلوفيلي) و ذلك بتفاعله مع كمية مكافئة من الامونيا .



يمكن استعمال الامونيا لفتح الايوكسيدات مكونة بذلك امين كحولي كما هو الحال عند فتح oxirane مكون أمين أيثانول ذو أهمية صناعية .



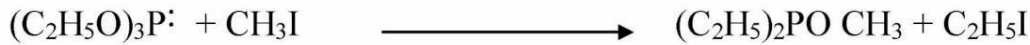
تعتبر الفوسينات و الفوسفينات ثلاثية التناسق كواشف نيوكوفيلية جيدة لها فعاليات تشبه تلك التي لليوديدات او البروميدات و على خلاف الامينات فان المركبات العضوية الفسفورية ليست قاعدية في الأوساط المائية ويمكن الكلة المركبات بسهولة لتعطي املاح الفوسونيوم المستخدمة في تفاعل فيتينخ . Witting



Triphenylphosphite

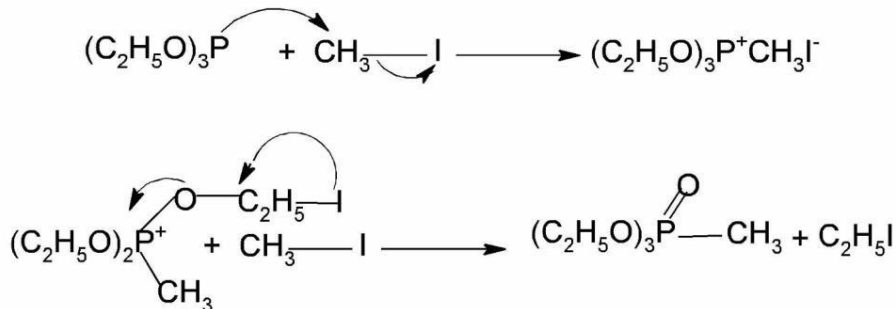
Phosphonium iodide

عند الكلة فوسفيت الالكيل (افضل من فوسفيت اريل) فانه ينتج فوسفينات وليس ملح فوسفونيوم اذ يحدث تغير في البنية الجزيئية اثناء التفاعل .



Diethylmethanephsonate

أما آلية التفاعل :



الجدول (7) : مقارنة بين SN_1 و SN_2 من خلال ما تم وصفه سابقا .

	SN_1	SN_2
الآلية	خطوتان	خطوة واحدة
الحركية	الدرجة الأولى	الدرجة الثانية
قوة الكاشف	غير مهمة الاستقرارية الرنينية	المتحكممة في درجة التزامم الفراغي غير ملائم
تركيب ذرة الكربون المشبعة	اولية > ثانوية >> ثالثة	ثالثة >> ثانوية > اولية > CH_3
تأثير المذيب	المذيبات القطبية تساعد التفاعل	المذيب ذو الترابط يعوق الكاشف
الكيمياء الفراغية	التغير الراسيمي و الانقلاب	انقلاب
ظروف التفاعل	عادة حامضية	عادة قاعدية
التفاعلات المنافسة	الانتزاع وإعادة الترتيب	الانتزاع