التفاعلات العضوية
Organic Reactions

٥ـ١ مقدمة:

تتبع جميع التفاعلات الكيميائية، سواء في العضوية الحية أو في المخبر، نفس "القواعد". قد تبدو التفاعلات في العضوية الحية أكثر تعقيداً من التفاعلات في المخبر بسبب حجم الجزيئات الحيوية ومشاركة المحفزات الحيوية المسماة أنزيمات، لكن المبادئ التي تحكم جميع هذه التفاعلات هي نفسها.

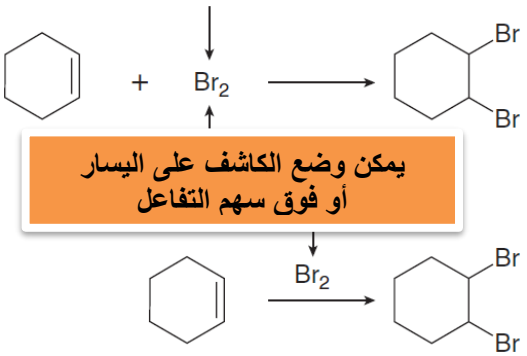
لفهم الكيمياء العضوية والحيوية من المهم معرفة ما يحدث في التفاعلات وكذلك لماذا وكيف تحدث. لماذا تتفاعل بعض المواد مع بعضها البعض معطية مواد جديدة في حين لا تتفاعل مواد أخرى وهو ما سنحاول الاجابة عليه خلال دراسة مقررات الكيمياء العضوية.

سنعتمد، لذلك، على المجموعات الوظيفية عند النظر إلى التفاعلات الكيميائية (النظر إلى المواقع الغنية والفقيرة بالإلكترونات).

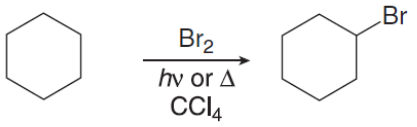
٥ـ٢ كتابة معادلة تفاعل كيميائي:

يفصل سهم ما بين المواد الداخلة (يسار) والمواد الناتجة (يمين) عن التفاعل الكيميائي. وتدعى المادة التي تتفاعل مع المركب العضوي بالكاشف reagent والذي يتم رسمه أحياناً فوق سهم التفاعل لتركيز الانتباه على المادة العضوية الداخلة في التفاعل.

البروم هو الكاشف



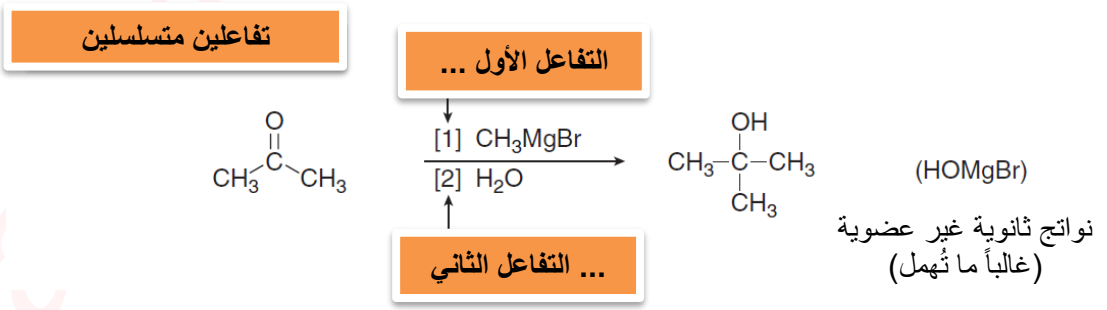
يمكن وضع عوامل أخرى فوق سهم التفاعل



المحلول هو CCl_4
يعبر $h\nu$ عن الحاجة للضوء
يعبر Δ عن الحاجة للحرارة

قد يتم كتابة محلول التفاعل وحرارة التفاعل فوق أو تحت السهم، حيث يشير الشكل "Δ" أو "$h\nu$" إلى أن التفاعل يحتاج إلى حرارة أو ضوء على الترتيب.

تدل الأرقام فوق سهم التفاعل على وجود سلسلة من التفاعلات، ففي حال القيام بتفاعل من عدة خطوات متلاحقة، عندها يمكن كتابة الناتج النهائي دون الحاجة لذكر المركب في المرحلة الوسطية عندها يتم إعطاء أرقام فوق أو تحت سهم التفاعل، حيث يعبر الرقم [١] عن الخطوة الأولى التي تتم في مرحلة مستقلة قبل الخطوة [٢].



نواتج ثانوية غير عضوية
(غالباً ما تُهمل)

ملاحظة: يتم، أحياناً، إهمال النواتج الثانوية by–product للتفاعل والتي يمكن عدم كتابتها لعدم أهميتها.

أنواع الأسهم المستخدمة في التفاعلات الكيميائية

السهم	الأسم	الاستخدام
⟶	سهم تفاعل	يُرسم مابين المواد الداخلة في التفاعل ونواتج التفاعل
⇌	سهم تفاعل مزدوج (سهم توازن)	يُرسم مابين المواد الداخلة في التفاعل ونواتج التفاعل في التفاعلات المتوازنة
⟷	سهم ثنائي الرأس	يُرسم مابين صيغتين (بنيتين) طنينيتين
↷	سهم منحني برأس كامل	يُظهر حركة زوج الكتروني
↶	سهم منحني بنصف رأس	يُظهر حركة الكترون مفرد
⟶×	سهم مع علامة ×	لا يحدث تفاعل
⟹	سهم الإستنباط (سهم مفتوح)	يُرسم للدلالة على التفاعل العكسي أي التفاعل الذي أفضى للحصول على المركب على يسار السهم

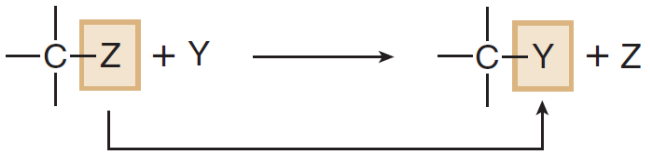
٥-٣ أنواع التفاعلات العضوية:

تخضع المركبات العضوية إلى تفاعلات: حمض–أساس acid–base وتفاعلات أكسدة–إرجاع oxidation–reduction. كما تخضع إلى تفاعلات: استبدال substitution، إضافة addition، حذف elimination، إعادة ترتيب rearrangements.

٥-٣-١ تفاعلات الاستبدال:

الاستبدال هو تفاعل تُستبدل فيه ذرة أو مجموعة من الذرات بذرة أُخرى أو بمجموعة أُخرى من الذرات وتعطي مركبات جديدة.

الصيغة العامة لتفاعلات الاستبدال



[تعبر Z عن ذرة H أو أي ذرة متغايرة أو أي زمرة وظيفية]

تُستبدل الذرة Z بالذرة Y

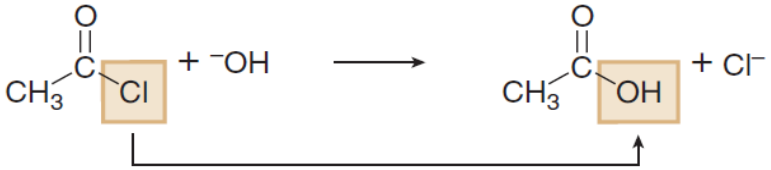
تتضمن تفاعلات الاستبدال فصم رابطة σ وتشكيل رابطة σ أُخرى على نفس ذرة الكربون.

أمثلة

[1]

تُستبدل الذرة I بالذرة Cl

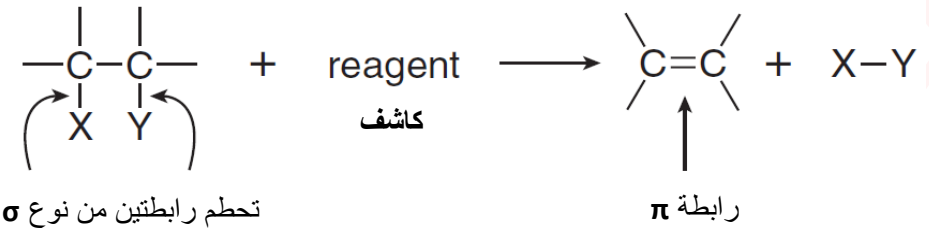
[2]



تُستبدل ذرة Cl بالزمرة OH

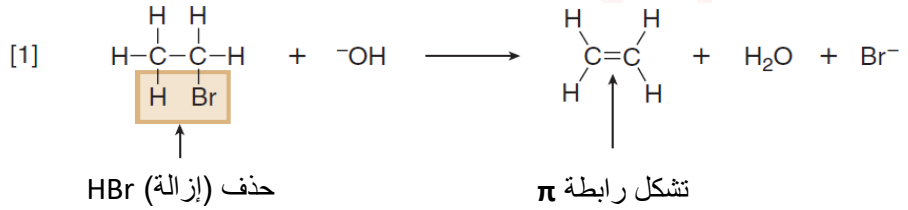
٥-٣-٢ تفاعلات الحذف:

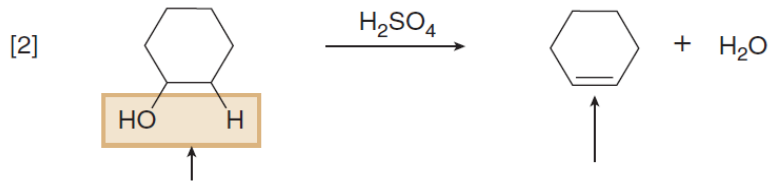
الحذف هو التفاعل الذي يتم فيه إزالة عناصر من المواد المتفاعلة وتتشكل رابطة من نوع π وله الصيغة العامة التالية:

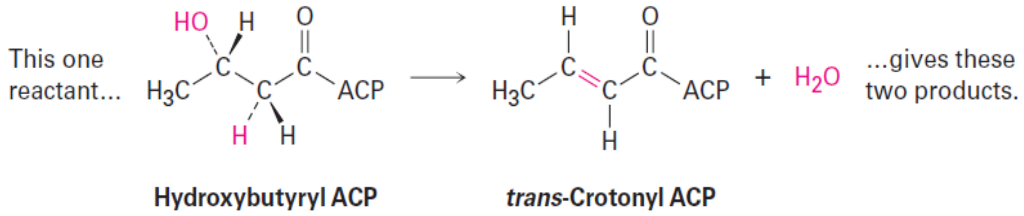


تتضمن تفاعلات الحذف فصم رابطتين σ وتشكيل رابطة π بين ذرتي الـ C المعنيتين.

أمثلة

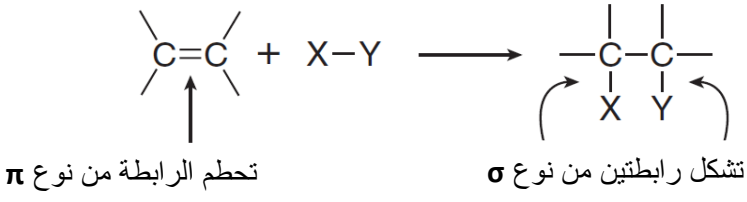






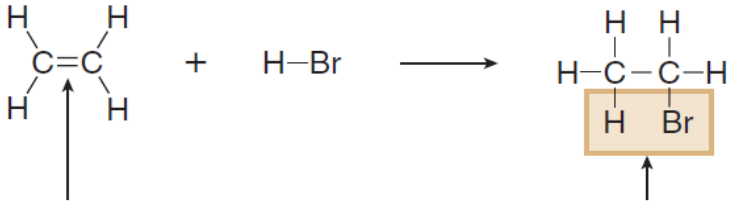
٥-٣-٣ تفاعلات الإضافة:

تفاعل الإضافة هو التفاعل الذي يضاف فيه مركبان لبعضهما وينتج عنهما مركب واحد. لهذه التفاعلات الصيغة العامة التالية:

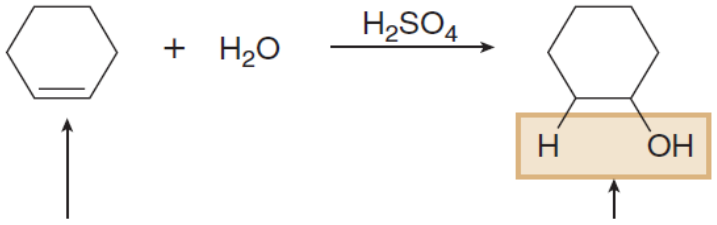


تتضمن تفاعلات الإضافة فصم رابطة π وتشكيل رابطتين σ

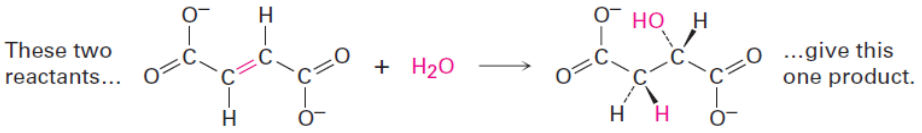
Examples

[1] 

تم فصم هذه الرابطة π إضافة HBr

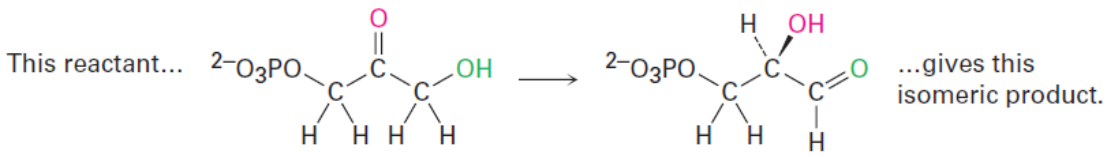
[2] 

تم فصم هذه الرابطة π إضافة H_2O

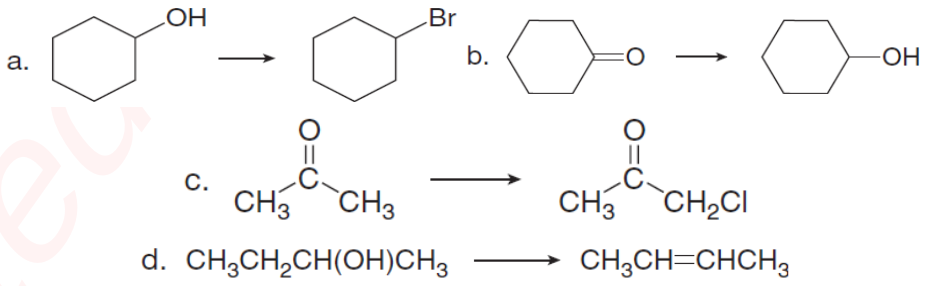


٥-٣-٤ تفاعلات إعادة الترتيب:

تحدث عندما يخضع المركب إلى إعادة ترتيب للروابط والذرات ليعطي مركباً مماكباً له. مثال: تحول مركب دي هيدروكسي أسيتون فوسفات إلى مماكبه البنيوي (غليسرألدهيد ٣-فوسفات) وهي إحدى مراحل تحلل السكر التي تحدث عند استقلاب السكريات في الجسم.



تمرين: صنف التفاعلات التالية حسب نوعها (إضافة، حذف، استبدال، إعادة ترتيب):



(a) $CH_3Br + KOH \rightarrow CH_3OH + KBr$
(b) $CH_3CH_2Br \rightarrow H_2C{=}CH_2 + HBr$
(c) $H_2C{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_3$

الحل:

a هو تفاعل استبدال، b هو تفاعل إضافة، c هو تفاعل استبدال، d هو تفاعل حذف

(a) استبدال (b) حذف (c) إضافة

٥-٤ تشكيل الروابط وكسر الروابط:

تتضمن كل التفاعلات الكيميائية كسر روابط موجودة وتشكيل روابط جديدة ويتم ذلك وفق آلية تعرف باسم بآلية التفاعل reaction mechanism والتي تُعد وصفاً مفصلاً عن كيفية كسر (فصم) وتحطيم الروابط وتشكيل روابط جديدة حيث تتحول المواد الداخلة في التفاعل إلى المركبات الناجمة عنه.

يمكن أن يحدث التفاعل إما بخطوة واحدة أو بخطوتين أو مجموعة خطوات:

يدعى التفاعل الذي يجري وفق **خطوة واحدة** بالتفاعل **المُدمج concerted reaction** وذلك بغض النظر عن عدد الروابط التي كُسِرت أو التي تشكلت. ما يهم هو تحول المركب الداخل في التفاعل بشكل **مباشر directly** إلى المركب الناتج.

يدعى التفاعل الذي يجري على **عدة خطوات** بالتفاعل **متعدد الخطوات stepwise reaction** والذي يتضمن أكثر من خطوة واحدة، حيث تتحول المواد الداخلة في التفاعل إلى مركب وسطي غير ثابت، والذي يُدعى **بالمركب الوسطي النشط reactive intermediate** الذي يتفاعل لتشكيل نواتج التفاعل.

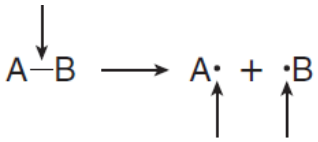
٥-٤-١ فصم الروابط Bond Cleavage:

يتم فصم الروابط الكيميائية وفق آليتين فقط حيث يتم تقسيم الإلكترونات المشكلة للرابطة إما بشكل متساوي أو غير متساوي مابين الذرتين المشكلتين للرابطة.

يدعى فصم الرابطة عن طريق تقاسم الإلكترونات بشكل متساوي ما بين الذرتين على طرفي الرابطة بالحلمهة المتجانسة homolysis أو الفصم المتجانس homolytic cleavage.

الحلمهة المتجانسة
أو الفصم المتجانس

يتم تقاسم هذين الإلكترونين بشكل متساوي

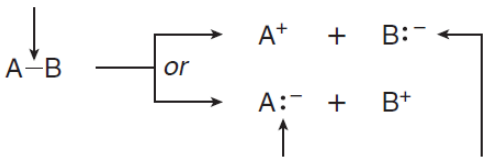


تحصل كل ذرة على الكترون واحد مفرد

يدعى فصم الرابطة عن طريق تقاسم الإلكترونات بشكل غير متساوي ما بين الذرتين على طرفي الرابطة بالحلمهة غير المتجانسة heterolysis أو الفصم غير المتجانس heterolytic cleavage. حيث يمكن أن يحصل إما A أو B على كلا الزوج الإلكتروني، إلا أنه عادة ما تحصل الذرة الأشد كهرسلبية على الزوج الإلكتروني المشكل للرابطة.

الحلمهة غير المتجانسة أو الفصم غير المتجانس

يتم تقاسم هذين الإلكترونين بشكل غير متساوي



تحصل إحدى الذرتين (A أو B) على الزوج الالكتروني

تحتاج عملية فصم الرابطة (بشكل متجانس أو غير متجانس) إلى طاقة، حيث تؤدي إلى تشكل مركبات وسطية نشطة.

يتشكل نتيجة الحلمهة المتجانسة مركب وسطي نشط غير مشحون مع الكترون مفرد (جذر حر) في حين تؤدي الحلمهة غير المتجانسة إلى تشكيل مركب وسطي نشط يحمل شحنة (كربوكاتيون أو كربانيون).

الجذور الحرة والكربوكاتيون والكربانيون:

يتشكل عن عملية الفصم ٣ أنواع مختلفة من المركبات الوسطية النشطة.

إن المركب الوسطي الناجم عن الحلمهة المتجانسة والحامل لإلكترون مفرد غير متزاوج يدعى بالجذر الحر radical. لا تحمل الجذور الحرة عادة أي شحنة وهي تدخل في نمط من التفاعلات يعرف بالتفاعلات الجذرية radical reactions.

تعد الجذور الحرة مركبات وسطية في التفاعلات الجذرية

الحلمهة المتجانسة

radical

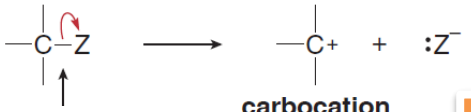
أسهم منحنية بنصفي رأس

تؤدي الحلمهة غير المتجانسة للرابطة C—Z إلى تشكل كربوكاتيون أو كربانيون.

إن منح الزوج الإلكتروني كاملاً إلى الذرة Z يؤدي إلى تشكيل مركب وسطي كربوني يحمل شحنة موجبة يدعى كربوكاتيون carbocation.

إن منح الزوج الإلكتروني كاملاً إلى ذرة الكربون يؤدي إلى تشكل مركب وسطي كربوني يحمل شحنة سالبة يدعى كربانيون carbanion.

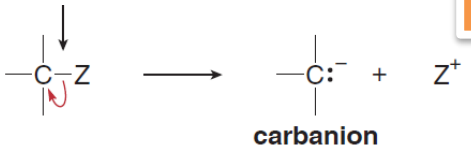
الحلمهة غير المتجانسة



carbocation

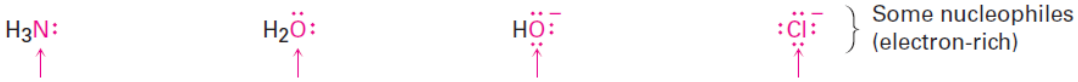
أسهم منحنية ذات رأس كامل

تصادف المركبات الوسطية الشاردية في التفاعلات القطبية



carbanion

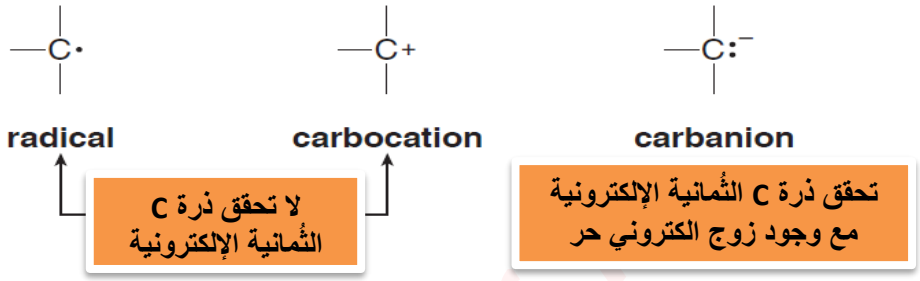
تدعى الكربوكاتيونات بالـ إلكتروفيلات electrophiles أو مُحبات الإلكترونات. كما تدعى الكربانيونات بالـ نكليوفيلات nucleophiles أو مُحبات النوى.



تتواسط الكربوكاتيونات والكربانيونات في التفاعلات القطبية polar reactions، وهي التفاعلات التي يتفاعل فيها الكتروفيل مع نكليوفيل.

تصنف كل من الجذور الحرة والكربوكاتيونات كـ الكتروفيلات وذلك لأنها تحوي على كربون فقير بالإلكترونات.

تصنف الكربانيونات كـ نكليوفيلات لأنها تحتوي على كربون يحمل زوجاً –e حراً.



تمرين:

أي من المركبات التالية يمكن أن تسلك سلوك نكليوفيل وأيها تسلك سلوك الكتروفيل؟

(a) NO_2^+ (b) CN^- (c) CH_3NH_2 (d) $(CH_3)_3S^+$

طريقة الحل:

النكليوفيل يملك موقعاً غنياً بالالكترونات، إما بسبب شحنته السالبة أو لأنه يملك مجموعة وظيفية فيها ذرة تحمل زوجاً حراً من الالكترونات.

الالكتروفيل يملك موقعاً فقيراً بالالكترونات، إما بسبب شحنته الموجبة أو لأنه يملك مجموعة وظيفية فيها ذرة مستقطبة إيجابياً.

الحل:

(a) NO_2^+ (شاردة النترونيوم) الكتروفيل لأنها مشحونة بشحنة موجبة.

(b) $C\equiv N^-$: (شاردة السيانيد) نكليوفيل لأنها مشحونة بشحنة سلبية.

(c) CH_3NH_2 (ميتيل أمين) ممكن أن يسلك سلوك نكليوفيل أو الكتروفيل حسب التفاعل. الزوج الالكتروني الحر على ذرة الآزوت يجعله يسلك سلوك نكليوفيل، بينما الهيدروجين المستقطب إيجابياً في الرابطة N-H يجعله يسلك سلوك الكتروفيل (حمض).

(d) $(CH_3)_3S^+$ (شاردة تري ميتيل سلفونيوم) تسلك سلوك الكتروفيل بسبب شحنتها الموجبة.

٢-٤-٥ تشكيل الروابط Bond Formation:

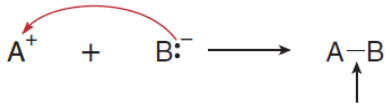
يتم تشكيل الروابط، كما هو الحال بالنسبة لفصم الروابط، وفق طريقتين:

يقوم جذران حران بتقديم الكترون من كل منهما لتشكيل رابطة من الكترونين أو تقوم شاردتان تحملان شحنتين مختلفتين بالارتباط معاً لتشكيل رابطة.

ملاحظة: تؤدي عملية تشكيل الروابط إلى تحرر الطاقة دوماً.

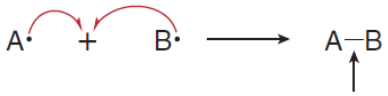
Created in Master PDF Editor

تشكيل رابطة انطلاقاً من شاردتين



يُستحصل على الإلكترونين من ذرة واحدة

تشكيل رابطة انطلاقاً من جذرين حرين



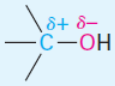
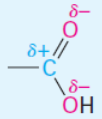
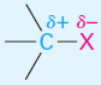
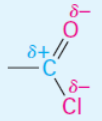
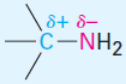
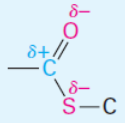
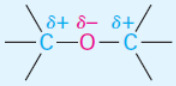
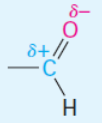
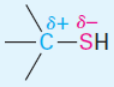
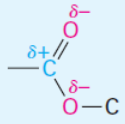
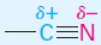
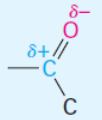
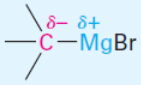
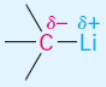
يُستحصل على إلكترون من كل ذرة

٥ـ٥ التفاعلات القطبية:

معظم المركبات العضوية متعادلة الكترونياً فهي لا تملك شحنة سالبة أو موجبة. لكن رأينا أن بعض الروابط داخل هذه المركبات، خاصة الروابط في المجموعات الوظيفية تكون ذات صفات قطبية. إن قطبية الروابط ناتجة عن عدم تناظر توزع الالكترونات في الرابطة وذلك بسبب اختلاف كهرسلبية الذرات المكونة للرابطة.

إن العناصر كالأكسجين والآزوت والفلور والكلور أكثر كهرسلبية من الكربون لذلك يحمل الكربون المرتبط بإحدى هذه الذرات شحنة موجبة جزئية (+δ). بالمقابل تكون المعادن أقل كهرسلبية من الكربون فيحمل الكربون المرتبط بذرة معدنية شحنة سالبة جزئية (-δ).

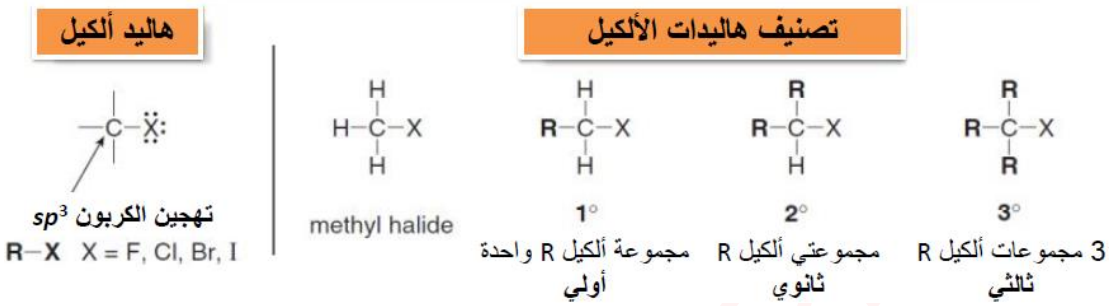
TABLE 6.1 Polarity Patterns in Some Common Functional Groups

Compound type	Functional group structure	Compound type	Functional group structure
Alcohol		Carbonyl	
Alkene	Symmetrical, nonpolar	Carboxylic acid	
Alkyl halide		Carboxylic acid chloride	
Amine		Thioester	
Ether		Aldehyde	
Thiol		Ester	
Nitrile		Ketone	
Grignard reagent			
Alkyllithium			

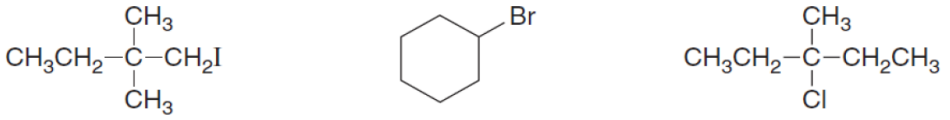
المبدأ الأساسي في التفاعلات العضوية القطبية هو أن المواقع الغنية بالالكترونات تهاجم أو تتفاعل مع المواقع الفقيرة بالالكترونات.

هاليدات الألكيل وتفاعلات الاستبدال النكليوفيلي
Alkyl Halides and Nucleophilic Substitution

تملك هاليدات الألكيل الصيغة العامة التالية $C_nH_{2n+1}X$ وتشتق هذه الصيغة من الألكانات باستبدال ذرة هيدروجين بذرة هالوجين.
تصنف هاليدات الألكيل بحسب الكربون الحامل لذرة الهالوجين وبحسب عدد مجموعات الألكيل المرتبطة بهذا الكربون:



أمثلة:

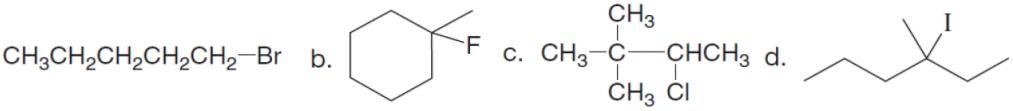


3 مجموعات ألكيل R
ثالثي

مجموعتي ألكيل R
ثانوي

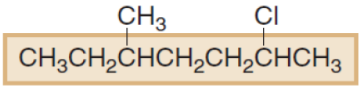
مجموعة ألكيل R واحدة
أولي

تمرين:
صنف كلا من هاليدات الألكيل التالية:

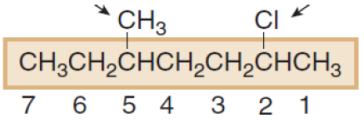


الحل:
a أولي – b ثالثي - c ثانوي - d ثالثي.

التسمية:
تسمى هاليدات الألكيل بحسب تسمية الألكان الموافق وباعتبار ذرة الهالوجين كمتبادل على الألكان ويصبح الاسم "هالو ألكان"



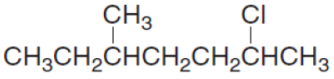
نختار أطول سلسلة كربونية
(تحتوي على 7C أي هبتان)

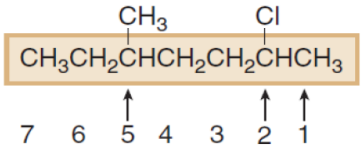


أبجديا **c** قبل **m** وبالتالي يصبح الأسم

2–كلورو–5–متيل–هبتان

2–chloro–5–methylheptane

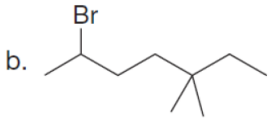


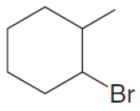


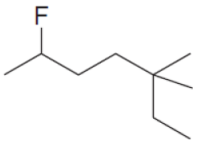
نرقم بحيث تأخذ المتبادلات اصغر الأرقام

تمرين: سم المركبات التالية حسب IUPAC:

a- $(CH_3)_2CHCH(Cl)CH_2CH_3$

b. 

c. 

d. 

a. 3-كلورو-2-متيل-بنتان 3-chloro-2-methylpentane

b. 2-بروموـ-5،5-ثنائي-متيل-هبتان 2-bromo-5-dimethylheptane،5

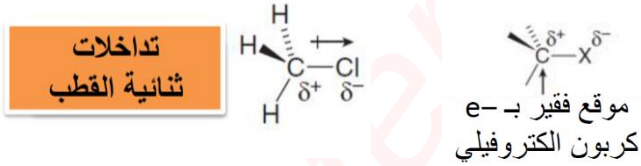
c. 1-بروموـ-2-متيل-حلقي-هكسان 1-bromo-2-methylcyclohexane

d. 2-فلوروـ-5،5-ثنائي-متيل-هبتان 2-fluoro-5-dimethylheptane،5

الخواص الفيزيائية:

تعتبر هاليدات الألكيل مركبات ضعيفة القطبية، فهي تبدي تداخلات ثنائية القطب بسبب قطبية الرابطة C-X إلا أنها غير قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مابين جزيئاتها.

الصيغة العامة



الخاصية	المشاهدات
درجة الغليان bp ودرجة انصهار mp	تملك هاليدات الألكيل bp وmp أعلى من الألكانات الموافقة التي تملك نفس العدد من ذرات C CH_3CH_2Br bp = 39 °C و CH_3CH_3 bp = −89 °C تزداد bp وmp بازدياد حجم الجذر R ازدياد مساحة السطح يرفع من bp و mp ← $CH_3CH_2CH_2Cl$ mp = −123 °C bp = 47 °C و CH_3CH_2Cl mp = −136 °C bp = 12 °C تزداد bp وmp بازدياد حجم الهالوجين X ازدياد قابلية الهالوجين X للإستقطاب يرفع من bp و mp ← CH_3CH_2Br mp = −119 °C bp = 39 °C و CH_3CH_2Cl mp = −136 °C bp = 12 °C
الإنحلالية	تنحل هاليدات الألكيل RX في المحلات العضوية لا تنحل هاليدات الألكيل RX في الماء

تمرين:

رتب المركبات التالية في كل مجموعة بحسب ازدياد درجة الغليان:

a- $CH_3CH_2CH_2F$, $CH_3CH_2CH_2Cl$, $CH_3CH_2CH_2I$

b- $CH_3(CH_2)_5OH$, $CH_3(CH_2)_5Br$, $CH_3(CH_2)_5CH_3$

الحل:

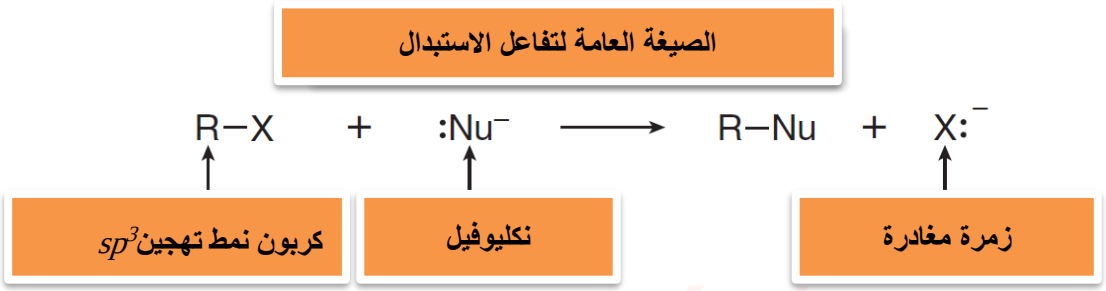
a- إن الجذر R متماثل في جميع المركبات وبالتالي ما يحدد درجة الغليان هو ذرة الهالوجين. المشتق اليودي يملك أكبر حجم وبالتالي أعلى درجة غليان أما الفلور فيملك أصغر حجم هالوجين وبالتالي أقل درجة غليان.

b- تختلف المركبات بالمجموعة الوظيفية، حيث أن الغول قادر على تشكيل روابط HB وبالتالي يملك أعلى درجة غليان، يليه هاليد الألكيل (يشكل روابط DD) أما الألكان فيملك أقل درجة غليان (يملك روابط VDW فقط).

❖ **الصفات العامة لتفاعلات الاستبدال النكليوفيلي:**

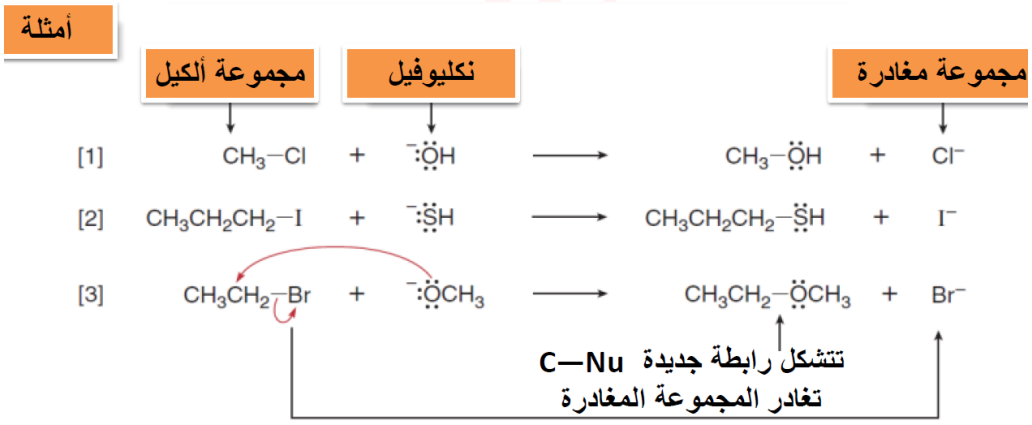
يحتاج تفاعل الاستبدال النكليوفيلي وجود ثلاثة مكونات أساسية هي:

- ✓ كربون مجموعة الألكيل R المرتبط بـ X (المجموعة المغادرة) ذو نمط تهجين sp^3.
- ✓ نكليوفيل Nu^-: والذي يحوي على زوج الكتروني حر أو رابطة نوع π
- ✓ الذرة X أو المجموعة المغادرة القادرة على كسب الكثافة الالكترونية للرابطة C—X.

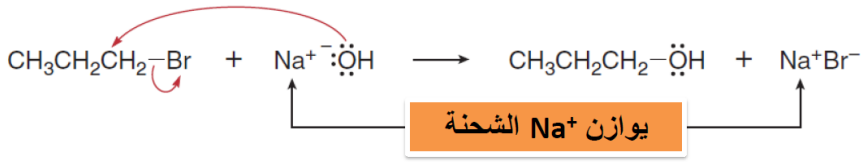


ملاحظة: يعد تفاعل الاستبدال النكليوفيلي تفاعل حمض–أساس بحسب لويس.

إن أفضل المجموعات المغادرة هي: أنيونات الهاليد X^- والماء $(R–OH_2^+)$ ومجموعة N_2 (RN_2^+)

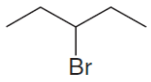
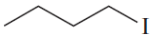


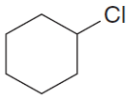
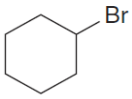
تستخدم النكليوفيلات مثل SH^- أو OH^- على شكل أملاح لـ Na^+ أو Li^+ أو K^+ والتي تعمل على معادلة الشحنة، إلا أن طبيعة وهوية الكاتيون غالباً ما تكون غير مؤثرة على سير التفاعل وبالتالي تهمل ضمن معادلة التفاعل.



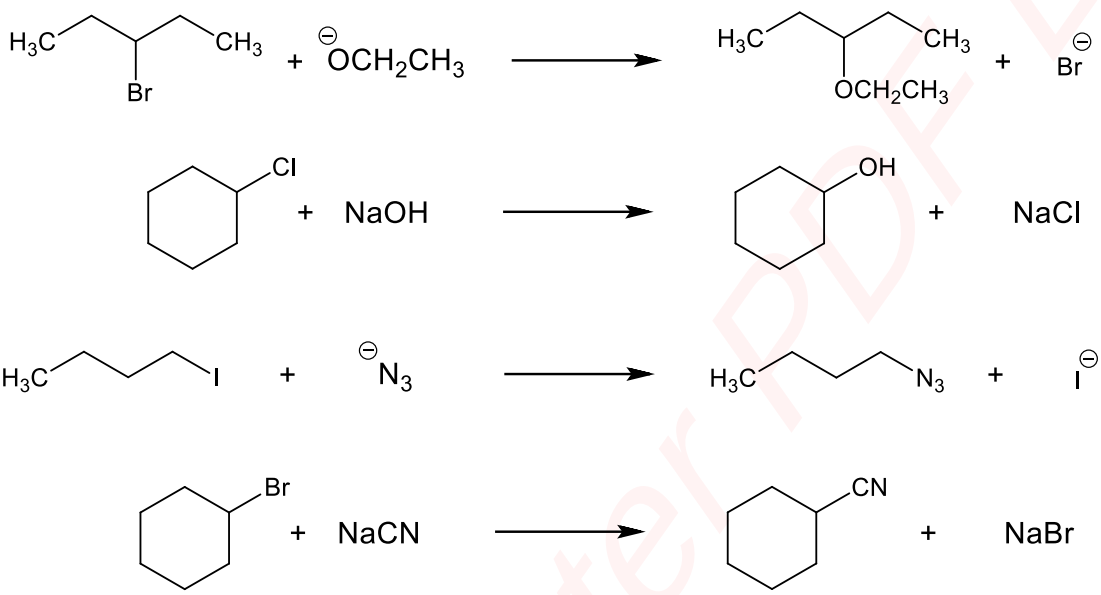
تمرين: حدد كل من النكليوفيل والزمرة المغادرة واكتب ناتج كل من التفاعلات التالية:

(من أجل كتابة أي تفاعل استبدال نكليوفيلي علينا تحديد الكربون (نمط sp^3) المرتبط بالمجموعة المغادرة. كما نحدد النكليوفيل ثم نستبدل المجموعة المغادرة بالنكليوفيل).

a.  + $^{-}OCH_2CH_3$ ⟶ c.  + N_3^- ⟶

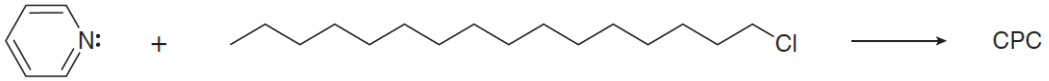
b.  + NaOH ⟶ d.  + NaCN ⟶

الحل:

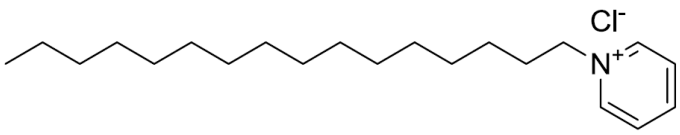


تمرين:

يستخدم مركب cetylpyridinium chloride أو ما يعرف اختصاراً بـ CPC كمطهر في حبوب المص والغسولات الفموية، حيث يتم اصطناعه بواسطة التفاعل التالي، ما هي صيغة CPC؟



الحل:



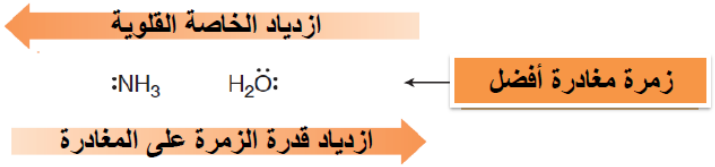
❖ **المجموعة المغادرة:**

كلما زادت ثباتية المجموعة المغادرة X^-: زادت قدرتها على استقبال الزوج الالكتروني. وبالتالي عند مقارنة مجموعتين مغادرتين فإن **المجموعة المغادرة الأفضل هي المجموعة ذات الصفات القلوية الأضعف (الأساس الأضعف).**

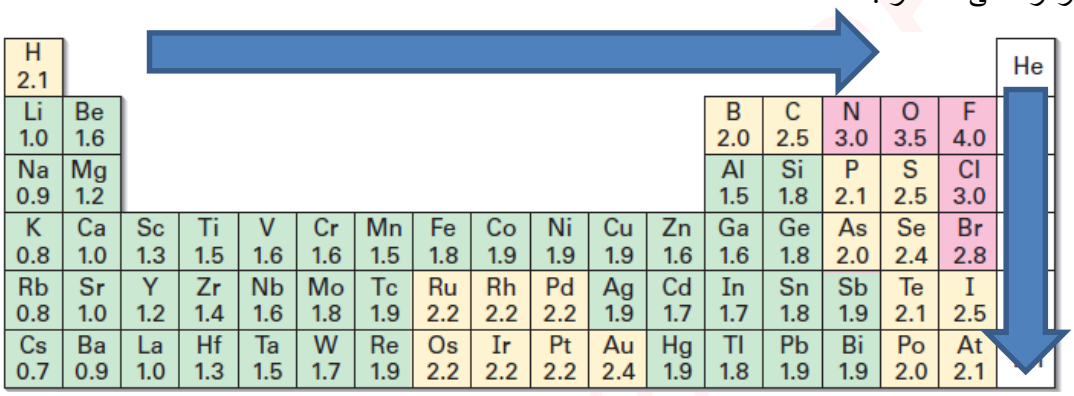
مثلاً إن H_2O كزمرة مغادرة أفضل من OH^- لأن H_2O هو الأساس الأضعف.

Created in Master PDF Editor

بما أن تحديد الحموضة والقلوية يعتمد على الموقع النسبي في الجدول الدوري، فإنه من الممكن تحديد الزمرة المغادرة الأفضل بناء على ذلك، حيث تنقص القلوية في السطر الواحد من اليسار إلى اليمين في الجدول الدوري وبالتالي تزداد قابلية وقدرة الزمرة على المغادرة.



كما تنقص القلوية ضمن العمود الواحد من الأعلى إلى الأسفل في الجدول الدوري وبالتالي تزداد قابلية وقدرة الزمرة على المغادرة.



رسم توضيحي ١: ازدياد قدرة الزمرة على المغادرة.

تعتبر جميع الزمر المغادرة الجيدة أُسساً ضعيفة ذات حموض مرافقة قوية والتي تملك قيم pK_a منخفضة. كما تعتبر جميع الهالوجينات (عدا الفلور F) زمراً مغادرة جيدة لأن حموضها المرافقة شديدة القوة.

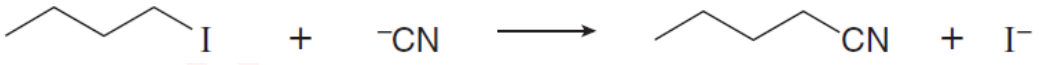
تمرين: أي من الزمر التالية تمثل المجموعة المغادرة الأفضل؟

$$Cl^-, I^- \quad ، \quad NH_3, {}^-NH_2 \quad ، \quad H_2O, H_2S$$

الحل: I^- ، NH_3 ، H_2S

تمرين: أي التفاعلات التالية ممكن الحدوث؟

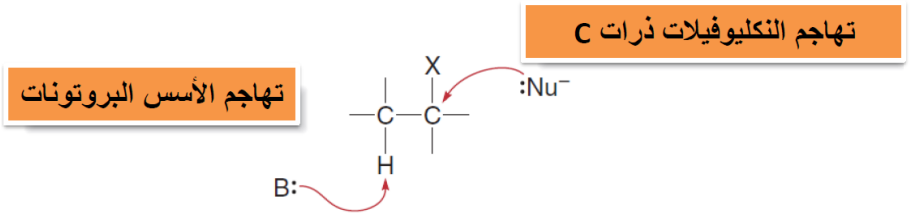
a. $CH_3CH_2{-}NH_2 + Br^- \longrightarrow CH_3CH_2{-}Br + {}^-NH_2$

b. 

الحل: يمكن للتفاعل b أن يحدث أما التفاعل a فغير ممكن الحدوث.

❖ **النكليوفيل:**

إن كل من النكليوفيل $Nu:^-$ والقلوي (الأساس) B: متشابهان بنيوياً حيث أن كلاهما يحملان زوجاً الكترونياً أو رابطة π لكنهما يختلفان في نقطة هجومهما (على ماذا يهجمان). حيث تهجم الأسس على البروتونات، في حين يهاجم النكليوفيل موقعاً إلكتروفيلياً أي موقعاً فقيراً بالإلكترونات (غالباً ما يكون ذرة كربون).



ملاحظة: تدل كلمة قلوي أو أساس على أسس برونشتد–لوري، في حين يدل التعبير نكليوفيل على أسس لويس والتي تتفاعل مع الإلكتروفيلات ماعدا البروتونات.

- **مقارنة الخاصة النكليوفيلية مقابل الخاصة القلوية:**

عادة يمكن أن نقبل أن الأساس القوي هو نكليوفيل قوي إلا أن حجم النكليوفيل والإعاقة الفراغية يمكنها أن تغير هذه الخاصية.

بالنسبة لنكليوفيلين يملكان نفس الذرة ذات الخواص النكليوفيلية، فإن الأساس الأقوى هو النكليوفيل الأقوى. فمثلاً عند مقارنة نكليوفيلية OH^- وCH_3COO^- نجد الذرتين هما O، لذلك نقارن الحموض المرافقة (H_2O وCH_3COOH). إن حمض الخل أشد حموضة من الماء، أي أساسه المرافق أضعف، أي OH^- هي النكليوفيل الأقوى.

يعتبر النكليوفيل المشحون سلباً أقوى نكليوفيلية من حمضه المرافق. فمثلاً OH^- أشد قلوية وأشد نكليوفيلية من حمضه المرافق H_2O.

تزداد الخاصة النكليوفيلية ضمن الجدول الدوري من اليمين إلى اليسار وذلك بسبب ازدياد الخاصة القلوية.

تمرين: حدد النكليوفيل الأقوى ضمن أزواج المركبات التالية: NH_3،$^-NH_2$ - CH_3^-، HO^- - CH_3NH_2، CH_3OH - CH_3COO^-،$CH_3CH_2O^-$

الحل: $^-NH_2$ ، CH_3^- ، CH_3NH_2 ، $CH_3CH_2O^-$

- **تأثير الإعاقة الفراغية على الخاصة النكليوفيلية:**

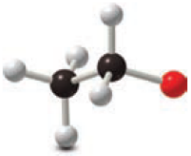
تنشأ الإعاقة الفراغية بسبب أنه لا يمكن لذرتين أن تحتلا نفس الموضع الفراغي. لنتذكر سابقاً أن الإجهاد الفراغي ينشأ عند وجود مجموعات كبيرة الحجم الفراغي قرب بعضها البعض، وهذا يؤدي إلى إزدياد في طاقة الجزيء. لا تتبع الخاصة النكليوفيلية الخاصة القلوية عند ازدياد حجم الجزيء وظهور الإعاقة الفراغية كعامل مهم، حيث تقلل الإعاقة الفراغية من تفاعلية المركب. أي أن الإعاقة الفراغية تؤدي إلى إنقاص الخاصة النكليوفيلية nucleophilicity دون التأثير على الخاصة القلوية basicity.

بما أن القلويات تتفاعل وتهاجم البروتونات صغيرة الحجم وسهلة المنال، وبالتالي لا تتأثر القلويات بالإعاقة الفراغية. في حين يجب على النكليوفيلات أن تهاجم الكربون رباعي الوجوه والمزدحم بأربع مجموعات حوله، وبالتالي تؤدي المجموعات الوظيفية الضخمة إلى إنقاص التفاعلية.

تدعى القلويات ذات الإعاقة الفراغية بالقلويات (الأسس) غير النكليوفيلية.

مثال:

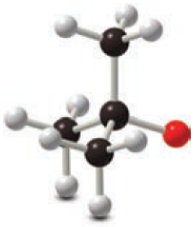
Created in Master PDF Editor



= $CH_3CH_2-\ddot{O}:^-$

ايتوكسيد
النكليوفيل الأقوى

$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\ddot{O}:^-$ =



ثالثي–بوتوكسيد
القلوي الأقوى

٣ زمر CH_3 تُعيق فراغياً ذرة O
مما يجعل من المركب **النكليوفيل الأضعف**

على الرغم من أن قيم الـpK_a تشير إلى أن ثالثي–بوتوكسيد هو أساس أقوى من الإيتوكسيد ethoxide ($CH_3CH_2O^-$)، فإن الإيتوكسيد هو النكليوفيل الأقوى. ويفسر ذلك بأن زمر CH_3 الثلاثة حول ذرة O لثالثي–بوتوكسيد *tert*–butoxide ($(CH_3)_3CO^-$) تؤدي إلى نشوء إعاقة فراغية تمنعه من الهجوم على ذرة C رباعية التكافؤ.

❖ **الآليات الممكنة لتفاعل الإستبدال النكليوفيلي:**

يتم فصم رابطة نوع σ بين C—X وتتشكل رابطة أُخرى نوع σ بين C—Nu.

التفاعل الكلي

$$R-X + :Nu^- \longrightarrow R-Nu + X:^-$$

تتحطم هذه الرابطة σ — تتشكل هذه الرابطة σ

يوجد ثلاثة احتمالات لترتيب فصم الرابطة C - X وتشكل الرابطة C - Nu مما يعني إمكانية حدوث تفاعل الاستبدال النكليوفيلي وفق ثلاث آليات:

- الآلية الأولى (***خطوة واحدة***):

تتحطم الرابطة C—X وتتشكل رابطة جديدة C—Nu في نفس الوقت أي التفاعل يتم بخطوة واحدة. تعتمد سرعة التفاعل على تركيز كل من المواد المتفاعلة والنكليوفيل معاً (يعتمد التفاعل على تركيز كلا المادتين) وبالتالي يكون التفاعل هو تفاعل من المرتبة الثانية.

آلية من خطوة واحدة

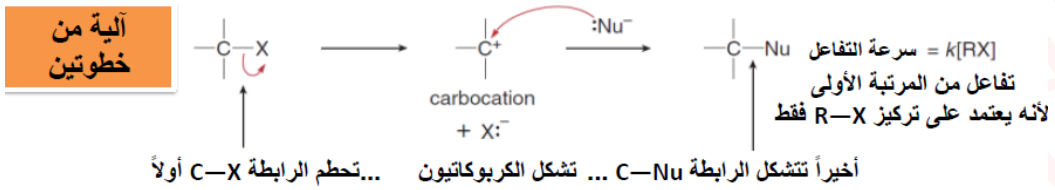
سرعة التفاعل = $k[RX][:Nu^-]$
تفاعل من المرتبة الثانية
لأنه يعتمد على تركيز مادتي التفاعل

تحطم الرابطة C—X ... بنفس توقيت ... تشكل الرابطة C—Nu

- الآلية الثانية (***خطوتين***):

الخطوة الأولى تتحطم الرابطة C—X ويتشكل الكربوكاتيون وفي الخطوة الثانية يهاجم النكليوفيل الكربوكاتيون المتشكل ليشكل رابطة جديدة C—Nu. أي يتم التفاعل وفق خطوتين لكن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي الخطوة الأولى أي يعتمد التفاعل على تركيز المواد المتفاعلة فقط ولا أهمية لتركيز النكليوفيل وبالتالي يكون التفاعل هو تفاعل من المرتبة الأولى.

ملاحظة: تزداد سرعة هذا التفاعل بازدياد ثباتية الكربوكاتيون المتشكل من الخطوة ١



إن تفاعل الاستبدال النكليوفيلي يرمز له عادة بالرمز S_N (Nucleophilic Substitution) متبوعاً برقم يدل على مرتبة التفاعل (وليس عدد خطوات التفاعل).

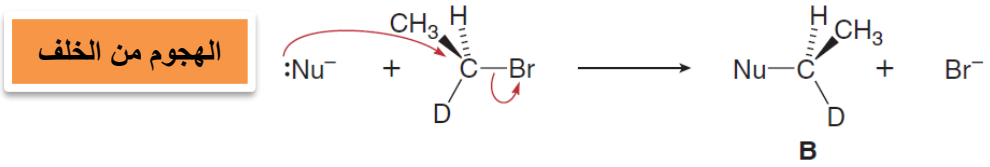
تفاعل S_N1 يدل على أن التفاعل من المرتبة الأولى وسرعة التفاعل تتعلق بتركيز مادة واحدة فقط (المادة المتفاعلة فقط [R—X]).

تفاعل S_N2 يدل على أن التفاعل من المرتبة الثانية وسرعة التفاعل تتعلق بتركيز مادتين (المادة المتفاعلة—R X] والنكليوفيل [Nu^-:]). يتم تفاعل S_N1 على مرحلتين (خطوتين) ويتم تفاعل S_N2 على مرحلة واحدة (خطوة واحدة).

❖ الكيمياء الفراغية وانقلاب التشكيل في تفاعلات S_N2:

يهاجم دوماً النكليوفيل من الجهة الخلفية للزمرة المغادرة، وبالتالي في حال كانت ذرة الكربون الحاملة للزمرة المغادرة مركزاً مولداً للتخايل عندها يحصل ما يعرف بإنقلاب التشكيل inversion of configuration.

يعرف هذا الانقلاب بانقلاب فالدن Walden inversion نسبة إلى الكيميائي اللاتيني باول فالدن Paul Walden الذي اكتشف هذه الآلية عام ١٨٩٦م.



يتم إحلال Nu محل Br على الجانب المقابل للجزيء

❖ تأثير الزمر R على تفاعلات S_N2:

تنقص سرعة تفاعل S_N2 بازدياد عدد الزمر R على ذرة C الحاملة للزمرة المغادرة.

$CH_3—X$	$RCH_2—X$	$R_2CH—X$	$R_3C—X$
methyl	1°	2°	3°

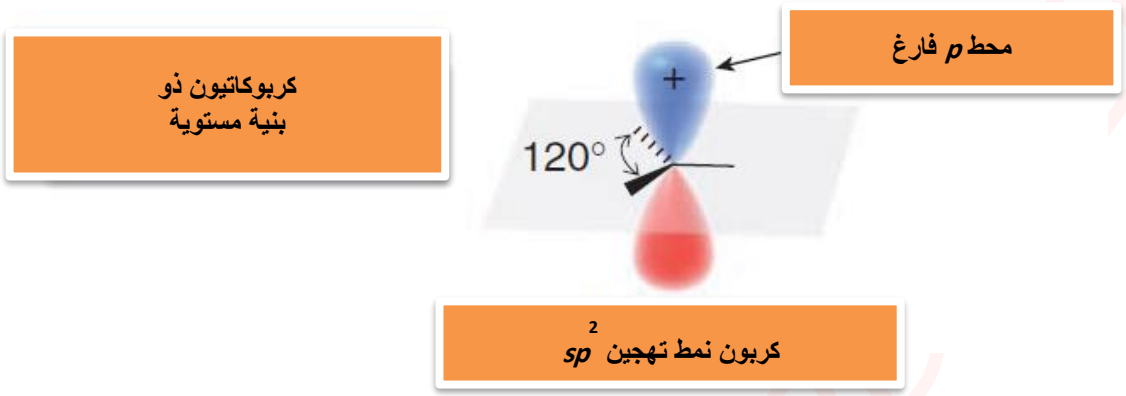
ازدياد سرعة تفاعلات S_N2

بالنتيجة: تخضع زمر المتيل وهاليدات الألكيل الأولية ١° بسهولة إلى تفاعلات S_N2 في حين تخضع هاليدات الألكيل الثانوية ٢° بشكل أبطأ إلى تفاعلات S_N2 كما لا تخضع هاليدات الألكيل الثالثية ٣° أبداً إلى تفاعلات S_N2.

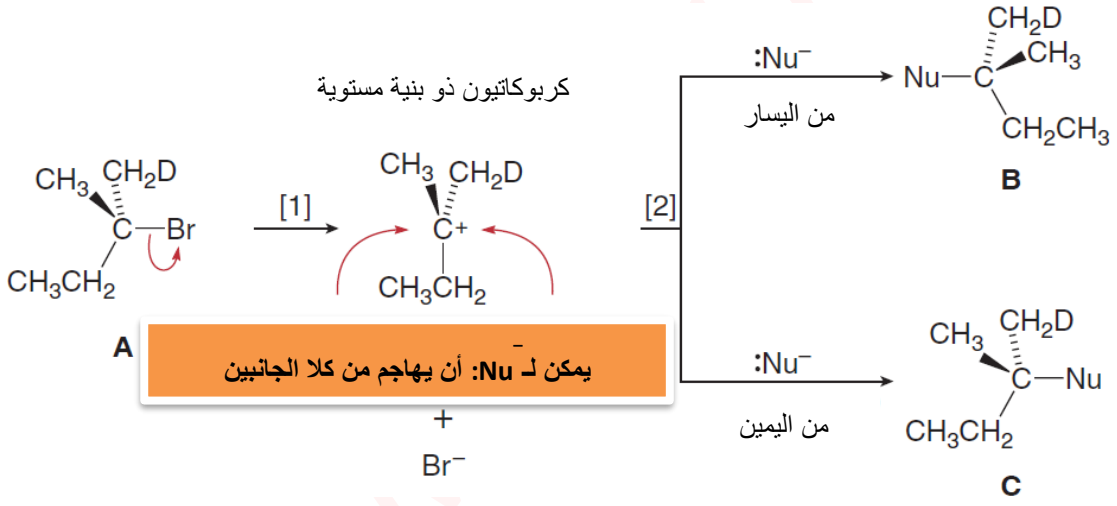
يفسر ذلك بأن زيادة عدد الزمر R على ذرة C الحاملة للزمرة المغادرة يزيد من الازدحام حول ذرة C مما يقلل من سرعة تفاعلات S_N2. أي يكون تفاعل S_N2 أسرع في غياب الإعاقة الفراغية.

❖ الكيمياء الفراغية لتفاعل S_N1:

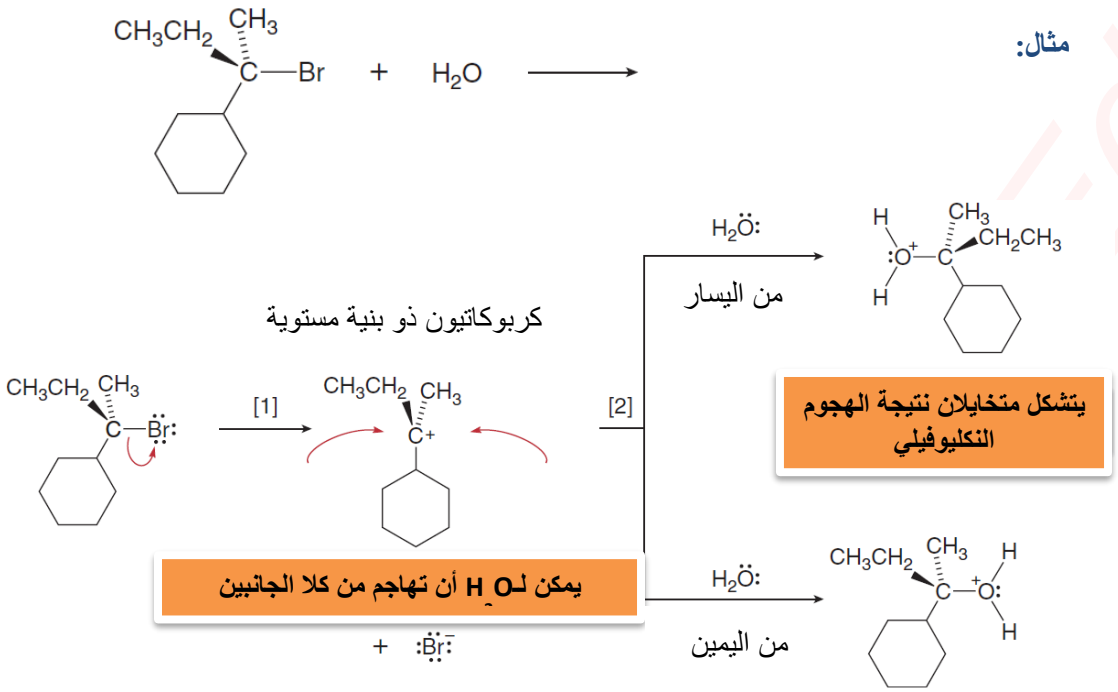
بداية يجب التذكير أن الكربوكاتيون (الذي يملك ٣ مجموعات حول ذرة C) ذو نمط تهجين sp^2 كما أنه ذو تشكيل فراغي مستوي، كما أنه يملك محط p فارغ وعمودي على مستوي المركب.



في حال ارتبطت الزمرة المغادرة مع ذرة C غير متناظرة، عندها نحصل على مزيج راسيمي (كمية متساوية من متخايلين) ناجم عن تفاعل مركب واحد.

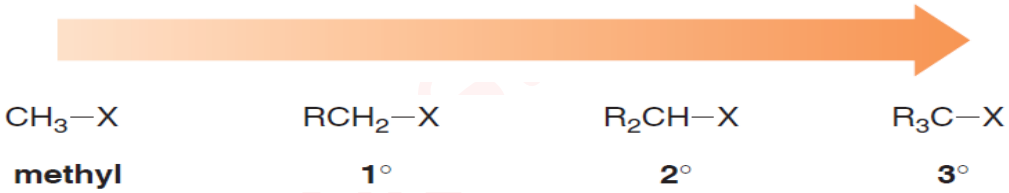


مثال:



❖ **تأثير الزمر R على تفاعلات S_N1:**

تزداد سرعة تفاعل S_N1 بازدياد عدد الزمر R على ذرة C في الكربوكاتيون الحاملة للزمرة المغادرة.



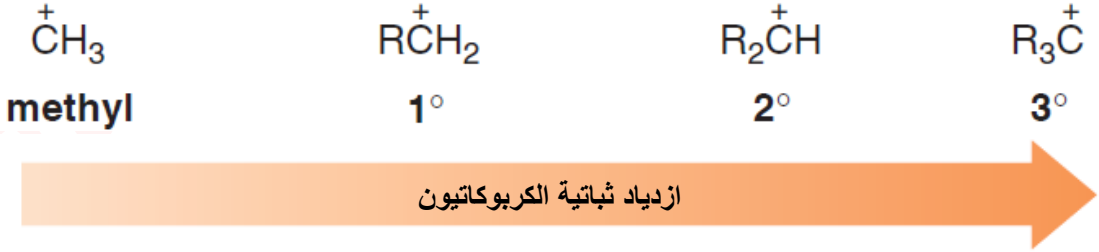
ازدياد سرعة تفاعلات S_N1

بالنتيجة: لا تخضع زمر المتيل وهاليدات الألكيل الأولية ١° أبداً إلى تفاعلات S_N1 في حين تخضع هاليدات الألكيل الثانوية ٢° بشكل بطيء إلى تفاعلات S_N1 كما تخضع هاليدات الألكيل الثالثية ٣° بسرعة إلى تفاعلات S_N1.

ملاحظة: الآلية معاكسة تماماً لآلية تفاعل S_N2.

❖ **ثباتية الكربوكاتيون:**

تصنف الكربوكاتيونات على أنها أولية ١°، ثانوية ٢°، ثالثية ٣°، وذلك بحسب عدد الزمر R. كما تزداد ثباتية الكربوكاتيون بازدياد عدد الزمر R المرتبطة على ذرة C الحاملة لـ(+).

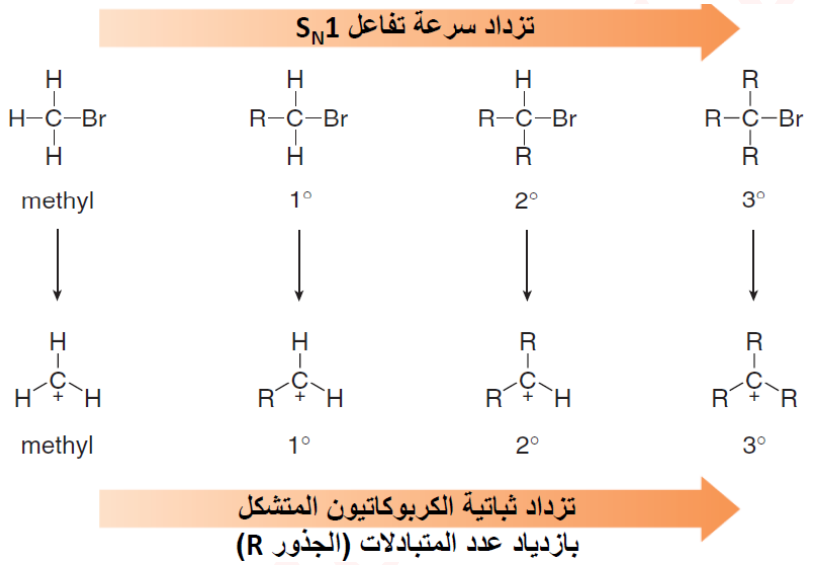


ازدياد ثباتية الكربوكاتيون

- **التأثير التحريضي Inductive Effects:**

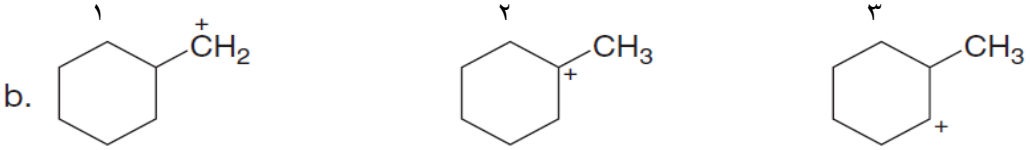
إن التأثيرات التحريضية هي التأثيرات الإلكترونية التي تحدث عبر الروابط σ. تعلمنا سابقاً (عند تحديد الحموضة) أن الذرات الكهرسلبية تعمل على تثبيت الشحنة السالبة على ذرة C من خلال التاثير التحريضي الساحب للإلكترونات electron withdrawing inductive effect.

تعتبر المجموعات الألكيلية R مجموعات مانحة للإلكترونات والتي تعمل على تثبيت الشحنة الموجبة على ذرة C في الكربوكاتيونات.



تمرين: رتب الكربوكاتيونات التالية بحسب ازدياد ثباتيتها؟

a. $(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_2CH_3$ $(CH_3)_2CHCH_2\overset{+}{C}H_2$ $(CH_3)_2CH\overset{+}{C}HCH_3$

b. 

- **الحل:**

a. ٢ ثم ٣ ثم ١

b. ١ ثم ٣ ثم ٢

تمرين: ماذا يحدث لسرعة التفاعل S_N1 وS_N2 في كل من الحالات التالية:

a. زيادة تركيز [R—X] ٣ أضعاف مع بقاء تركيز [$:Nu^-$] نفسه

b. مضاعفة تراكيز [R—X] و[$:Nu^-$] ٣ مرات

c. انقاص تركيز [R—X] للنصف مع بقاء تركيز [$:Nu^-$] نفسه

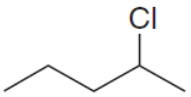
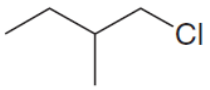
d. مضاعفة تركيز [$:Nu^-$]

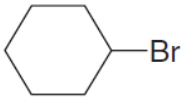
ملاحظة: تذكر أن سرعة التفاعل في حالة تفاعلات S_N1 تتعلق بهاليد الألكيل فقط وتعطى بالعلاقة $k[RX]$ = *سرعة التفاعل* كما أن سرعة التفاعل في حالة تفاعلات S_N2 تتعلق بكل من هاليد الألكيل والنكليوفيل تعطى بالعلاقة $k[RX][:Nu^-]$ = *سرعة التفاعل*

الحل:

a. تزداد السرعة بمقدار ٣ أضعاف لتفاعل S_N1 وتزداد السرعة بمقدار ٣ أضعاف لتفاعل S_N2.
b. تزداد السرعة بمقدار ٣ أضعاف لتفاعل S_N1 وتزداد السرعة بمقدار ٩ أضعاف لتفاعل S_N2
c. تنقص السرعة للنصف لتفاعل S_N1 تنقص السرعة للنصف لتفاعل S_N2.
d. لا تتغير سرعة التفاعل S_N1 وتتضاعف سرعة التفاعل S_N2 .

تمرين: أي من أزواج المركبات التالية يخضع بشكل أسرع لتفاعلات S_N2؟

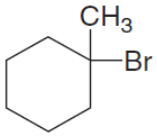
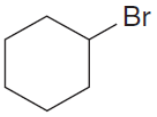
a. CH_3CH_2-Cl **أو** CH_3-Cl b.  **أو** 

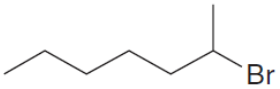
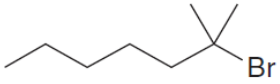
c.  **أو**

الحل:

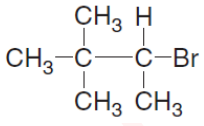
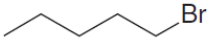
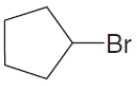
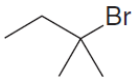
a. كلور–ميتان (متيل) يتفاعل بشكل أسرع من كلور–أيتان (C أولي 1°).
b. ١–كلورو–٢–متيل–بوتان (C أولي 1°) يتفاعل بشكل أسرع من ٢–كلورو–بنتان (C ثانوي 2°).
c. بروموحلقي–هكسان (C ثانوي 2°) يتفاعل بشكل أسرع من ١–برومو–١–متيل–حلقي–هكسان (C ثالثي 3°).

تمرين: أي من أزواج المركبات التالية يخضع بشكل أسرع لتفاعلات S_N1؟

a. $(CH_3)_3CBr$ **أو** $(CH_3)_3CCH_2Br$ c.  **أو** 

b.  **أو** 

تمرين: ما هي الآلية المفترضة لتفاعل الاستبدال لكل من هاليدات الألكيل التالية؟

a.  b.  c.  d. 

الحل:

a. هاليد ألكيل ثانوي يمكن أن يخضع لآلية S_N1 أو S_N2
b. هاليد ألكيل أولي يخضع لآلية S_N2
c. هاليد ألكيل ثانوي يمكن أن يخضع لآلية S_N1 أو S_N2
d. هاليد ألكيل ثالثي يخضع لآلية S_N1

Created with Master PDF Editor

ميزات تفاعل S_N1

الخواص	الميزات
الحرائك	تفاعل من المرتبة ***الأولى*** *سرعة التفاعل* = $k[RX]$
الآلية	***خطوتان*** الخطوة الأولى هي فصم الرابطة R—X وهي المحددة لسرعة التفاعل لا يؤثر نوع وتركيز النكليوفيل على سرعة التفاعل
خواص المجموعات الألكيلية R	كلما زاد عدد الجذور R على C الحامل للزمرة X تزداد سرعة التفاعل CH_3-X (methyl) — RCH_2-X (1°) — R_2CH-X (2°) — R_3C-X (3°) ازدياد سرعة التفاعل نمط S_N1
الكيمياء الفراغية	يتشكل كربوكاتيون وسطي ذو بنية مستوية تحدث رسمزة في حال وجود مركز مولد للتخايل

ميزات تفاعل S_N2

الخواص	الميزات
الحرائك	تفاعل من المرتبة ***الثانية*** *سرعة التفاعل* = $k[RX][:Nu^-]$
الآلية	***خطوة واحدة*** تتعلق سرعة التفاعل بتركيزي كل من هاليد الألكيل والنكليوفيل
خواص المجموعات الألكيلية R	تتفاعل الهاليدات ***الأقل اعاقة فراغية*** بشكل اسرع CH_3-X (methyl) — RCH_2-X (1°) — R_2CH-X (2°) — R_3C-X (3°) ازدياد سرعة التفاعل نمط S_N2
الكيمياء الفراغية	يهاجم النكليوفيل من الخلف يحدث إنقلاب في التشكيل في حال وجود مركز مولد للتخايل