



جامعة تكريت  
كلية التربية للبنات  
قسم الكيمياء

## المرحلة الثالثة

الكيمياء العضوية

الفصل السادس

التعويض النيوکلیوفیلی

**NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION**

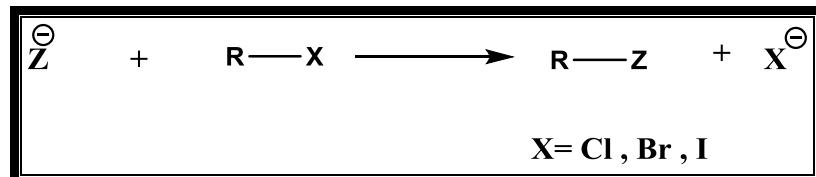
الاستاذ الدكتور

فوزي حميد جمعة

Email:fawzi.99883@tu.edu.iq

## التعويض النيوكليفيلي على ذرة كاربون مشبعة (SP<sup>3</sup>-C) Nucleophilic Substitution

التفاعل العام للتعويض النيوكليفيلي على ذرة كاربون مشبعة يعبر عنه كما يلي :



**صنف العالم انكولد** تفاعلات التعويض النيوكليفيلي على ذرة كاربون مشبعة الى قسمين

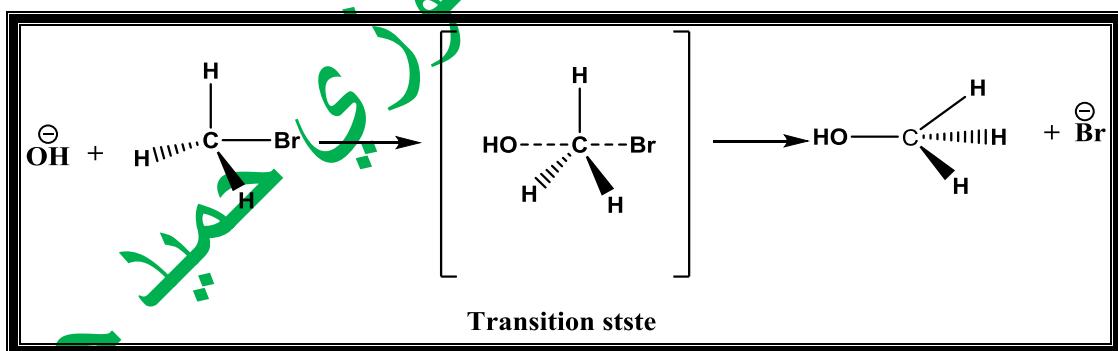
### - ١ - تعويض نيوكلوفي ثانوي الجزيئية S<sub>N</sub>2

#### Substitution Nucleophilic Bimolecular

تكون سرعة التفاعل من المرتبة الثانية لأنها تعتمد على تركيز هاليد الألكيل

$$\text{Rate} = k_2 [\text{RX}] [\text{Nu}^-]$$

ان التحلل المائي لبروميد الميثيل (Bromomethane) في قاعدة مائية يسير التفاعل وفق ميكانيكية S<sub>N</sub>2 حيث يساهم كل من هاليد الألكيل وأيون الهيدروكسيد في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (وهي الخطوة البطيئة) لتعطي حالة انتقالية يصبح فيها أيون الهيدروكسيد مرتبط جزئياً بذرة الكاربون المتفاعلة قبل أن ينفصل أيون البروميد بصورة تامة عنها. ويتبع التفاعل الميكانيكية المقترحة من قبل السير كريستوفر انكولد سنة 1930 من جامعة لندن.

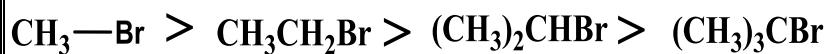


#### Transition state

يحصل انقلاب في الشكل الفراغي للمادة الناتجة بحيث يكون الترتيب الفراغي لها معاكساً تماماً للترتيب الفراغي للمادة المتفاعلة وهذا يعزى الى ان الكاشف المهاجم يهاجم ذرة الكاربون الحاملة للهاليد من **الجهة الخلفية** بسبب التنافر الالكتروني بين الشحنة السالبة **للكاشف المهاجم** والشحنة السالبة **للمجموعة المغادرة** وبالتالي يؤدي الى جعل المسافة بين المهاجم والمجموعة المغادرة اقصى ما يمكن اي على استقامة واحدة

في **الحالة الوسطية للحالة الانتقالية** وبالنتيجة يكون الناتج معاد ترتيبه بشكل معاكس للمادة المتفاعلة.

وتتبع فعالية هاليدات الألکيل تجاه ميكانيكية  $SN^2$  التسلسل الآتي:



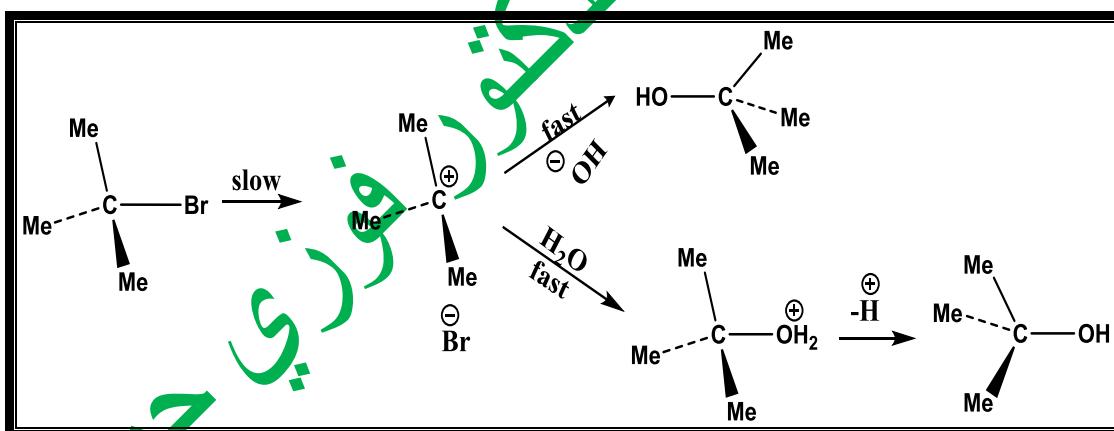
## 2- تعويض نيوکلوفيلي احادي الجزيئية $SN_1$

### Substitution Nucleophilic Unimolecular

تكون سرعة التفاعل من المرتبة الأولى لأنها تعتمد على تركيز هاليد الألکيل فقط

$$\text{Rate} = k_1 [ \text{RX} ]$$

ان التحلل المائي لبروميد البيوتيل الثالثي (*tert*-butylbromide) 2- في وسط قاعدي تتبع سرعة تفاعل ميكانيكية  $SN_1$  مرتبة أولى لأن السرعة لا تعتمد على تركيز النيوكليوفيل  $[\text{OH}^-]$  اي ليس له دور في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (الخطوة البطيئة) بل يحصل تأين بطيء ليكون المزدوج الأيوني  $\text{R}^+\text{Br}^-$  ثم يتبعه هجوم سريع (غير محدد للسرعة) من قبل النيوكليوفيل  $\text{OH}^-$  او المذيب وكما موضح في الميكانيكية الآتية:



ان الطاقة اللازمة لحصول التأين تجهز من طاقة تمذوب energy الأيونات المتكونة وان الأيون الموجب هو أيون الكاريون الموجب المستقر الذي تكون فيه مجاميع المثيل الثلاثة ابعد ما يمكن عن بعضها البعض ويهاجم النيوكليوفيل  $\text{OH}^-$  او المذيب  $\text{H}_2\text{O}$  من كلا الجانبين وتتبع استقرارية هاليدات الألکيل تجاه ميكانيكية  $SN^1$  التسلسل الآتي :



اكثر استقراراً

اقل استقراراً

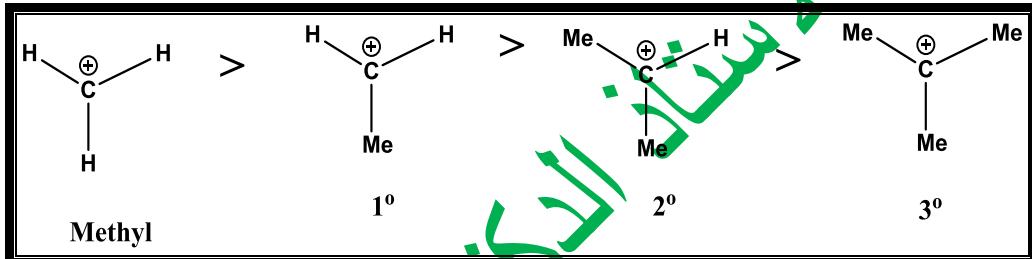
## التأثير الإلكتروني والفراغي على الحالة الانتقالية لتفاعل $S_N2$

## 1- تأثير الحث الإلكتروني Inductive effect

ان تأثير الحث الإلكتروني الدافع لمجاميع الألكيل ( $R$ ) يجعل ذرة الكاربون الحاملة للهاليد ( $X$ ) أكثر سالبية (ذات استقطاب موجب أقل) لذا فإنها تهاجم بصعوبة من قبل  $\text{OH}^-$ .

## 2- التأثير الفراغي Stereo effect

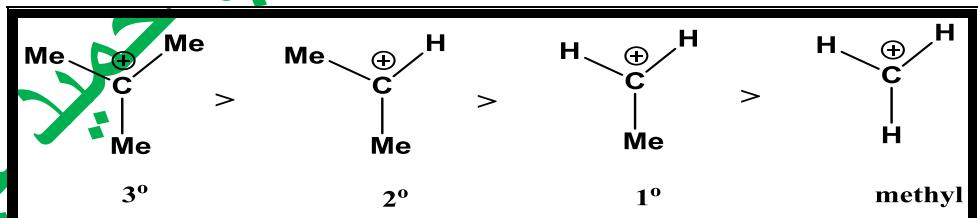
ان مجموعة الهيدروكسيل  $\text{OH}^-$  ستجد صعوبة في الهجوم على ذرة الكربون الحاملة للهاليد بزيادة عدد مجاميع الالكيل المعروضة في ذرة الكربون حيث يحصل زيادة في الازدحام **Crowding** عند الانتقال من الهاليد الأصلي (**اربع مجاميع**) الى الحالة الانتقالية (**خمس مجاميع**) وكلما يزداد حجم المجاميع الاصلية المعروضة يزداد الازدحام في الحالة الانتقالية فتزداد الطاقة فيصبح تكوينها ابطأ وعليه فإن سرعة تفاعل  $\text{S}_{\text{N}}2$  ستقل بالانتقال عبر المسلاسل الآتية :



## الحالة الانتقالية للتفاعل $\text{SN}^1$

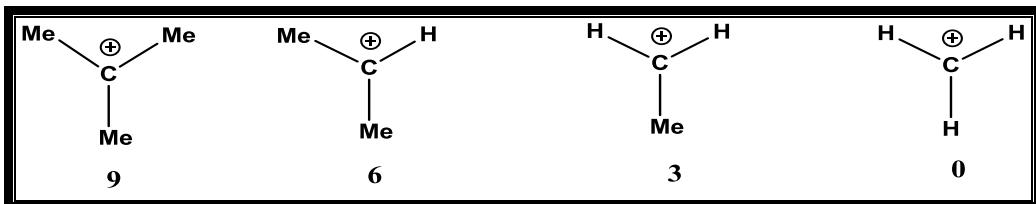
## 1- تأثير الحث الإلكتروني Inductive effect

**يزداد استقرار أيون الكاربون الموجب في المزدوج الأيوني  $R^+Br^-$  بزيادة مجاميع الالكيل من خلال تأثير الحث الدافع وبالتالي تتبع استقرارية أيون الكاربونيوم التسلسل الآتي:**



## 2- تأثير فوق التعاقب Hyperconjugation effect

يحصل تأثير فوق التعاقب عبر ذرات الهيدروجين المتصلة بالكربون الفا ( $\alpha$ -C) بذرة الكربون الموجبة وكما موضح في التراكيب الآتية:



### 3- التأثير الفراغي Stereo effect

يحصل تقليل بالازدحام عند الانتقال من الهايليد الأصلي (اربع مجاميع  $SP^3$ ) إلى أيون الكاربون الموجب (ثلاث مجاميع  $SP^2$ ) ان نسبة التقليل في الازدحام سيؤدي إلى زيادة الحجم ( $H-CH_3$ ) فيزداد استقرار أيون الكاربون الموجب فتزداد سرعة التفاعل

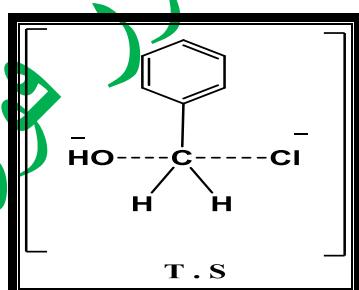
 $S_N1$ 

س: رتب المركبات التالية حسب سرعة تفاعلاها بـ ميكانيكية  $S_N1$

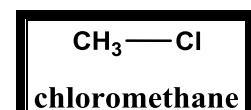
Benzylchloride ، Triphenylchloroemethane ، Diphenylchloridemethane  
تترتب سرعة تفاعلات المركبات اعلاه بـ ميكانيكية  $S_N1$  حسب الترتيب الآتي:



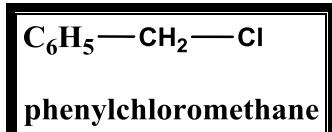
بينما يتفاعل  $C_6H_5CH_2Cl$  اسرع بحوالي 100 مرة من  $CH_3CH_2Cl$  وفقاً لميكانيكية  $S_N2$  والسبب في ذلك هو أن الكاربون الذي تهجهنه  $SP^2$  يستعمل أوربيتال  $P_z$  غير المهيمن في الحالة الانتقالية ليتداخل مع الهيدروكسيد  $OH^-$  والكلوريد  $Cl^-$  ونظام باي ( $\pi$ ) لمجموعة الفنيل فيزداد الاستقرار.



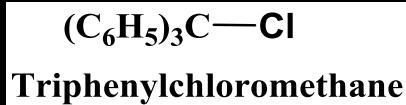
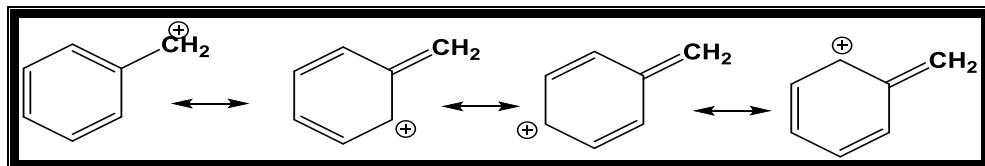
أمثلة :



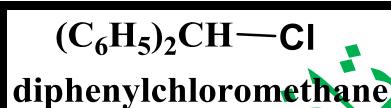
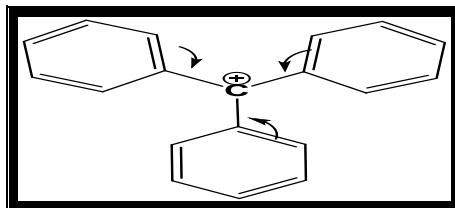
يتبع ميكانيكية  $S_N2$



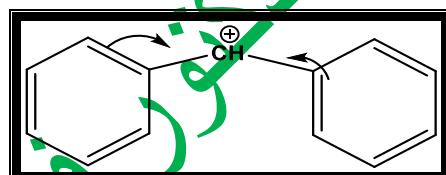
يتبع ميكانيكية  $S_N1$  وليس  $S_N2$  لأنه عندما يتآين يعطي Benzyl cation المستقر بالرنين وكما موضح في الميكانيكية الآتية:



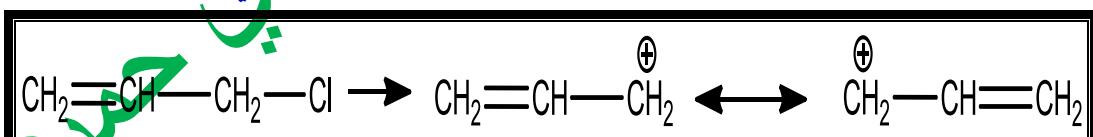
يتبع ميكانيكية  $S_N1$  لأنه عندما يتآين يعطي أيون الكاربونيوم الثالثي المستقر بالرنين عبر انتشار الشحنة الموجبة .



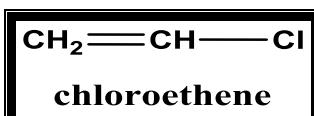
يتبع ميكانيكية  $S_N1$  لأنه عندما يتآين يعطي أيون الكاربونيوم البنزيلي المستقر بالرنين: Benzylcation



تسلك هاليدات الأليل (Allyl halides) ميكانيكية  $S_N1$  والسبب يعود لاستقرار أيون الكاربون الموجب Carbocation باللاموضعية وكما يلى .



بينما لا تسلك هاليدات الفاينيل (Vinyl halides) ميكانيكية  $S_N1$  أو  $S_N2$  ؟

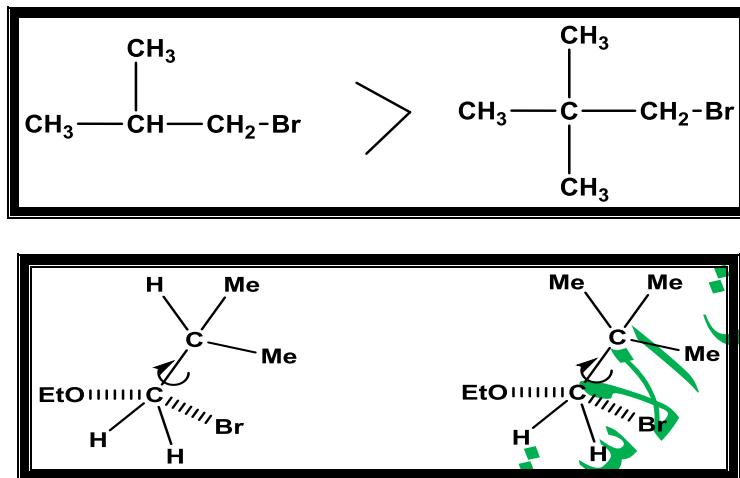


بالنسبة الى ميكانيكية  $S_N1$  ان ذرة الهالوجين في هاليدات الفاينيل مرتبطة بذرة كاربون تهجينها  $SP^2$  لذا يكون المزدوج المكون لاصحة  $C-Cl$  مسحوبا الى ذرة الكاربون وبما ان هذه الاصحة قوية لا تنكسر بسهولة فيقل الميل للتأين وتكوين أزواج أيونية ثنائية القطب .

اما في ميكانيكية  $S_N2$  ان الكترونات الاصرة المزدوجة باي ( $\pi$ ) تمنع اقتراب النيوكلوفي المهاجم كما ان الاصرة المزدوجة لا تساعد في استقرار الحالة الانتقالية . T S .

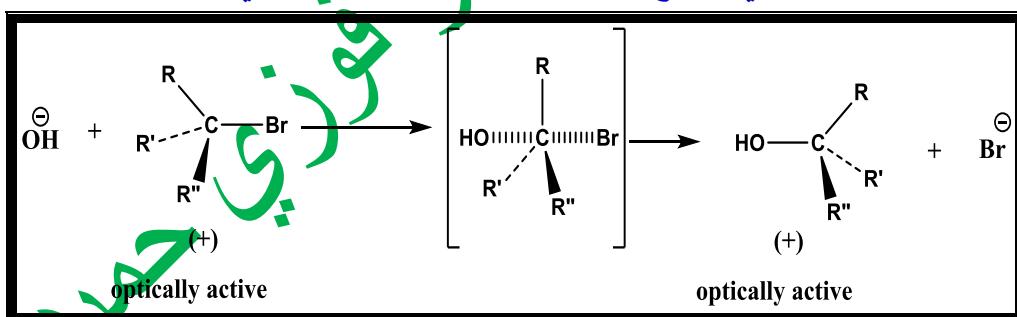
في ميكانيكية  $S_N2$  تقل سرعة تفاعل المركبات حسب الترتيب الآتي:

**1-Bromo-2-methylpropane > 1-Bromo-2,2-dimethylpropane**



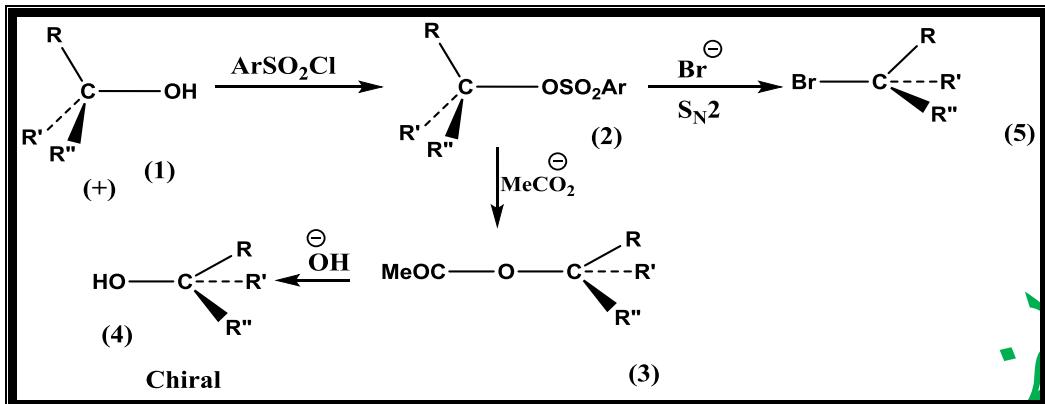
### الكييماء الفراغية لتفاعلات التعويض النيوكلوفي Stereochemistry of $S_N$ Mechanisms

1- ميكانيكية  $S_N2$  انقلاب التوزيع الفراغي :  
ان التحلل المائي لهايلد كيرالي نشط ضوئياً (Optically active) يمر بحالة انتقالية حيث يكون الترتيب الفراغي للناتج معاكساً تماماً للترتيب الفراغي للمادة المتفاعلة:



يهاجم أيون الهيدروكسيد OH<sup>-</sup> المركز الكيرالي Chiral center لهاليد الألكيل ليمر بحالة انتقالية T . S . ليعطي الكحول الذي انقلبت فيه المجاميع الثلاث المتبقية المرتبطة بذرة الكاربون ، وتوصف ذرة الكاربون بأنها مررت بانقلاب في توزيعها الفراغي . (Inversion of configuration)

## تجربة لتعيين واثبات حدوث الانقلاب في التوزيع الفراغي :



يتفاعل الكحول الثالثي الكيرالي (1) مع كلوريد التوسايل **Tosyl chloride** (أ) مع كلوريد التوسايل **Tosyl chloride** (1) مع كلوريد التوسايل **Tosyl chloride** وهذا التفاعل لا يشمل كسر آصرة C-O العائد للکحول ليتكون توسيلات الأستر (2) الذي يجب ان يكون له نفس التوزيع الفراغي للكحول الأصلي .

يتتفاعل الأستر (2) مع النيوكليوفيل **MeCOO-** ليحصل تفاعل تعويض فتزاح خلاه مجموعة **ArSO<sub>2</sub>** وتحل محلها **MeCOO-** اي تكسر الآصرة C-O لذا سيحصل انقلاب في التوزيع الفراغي ليتكون الناتج (3) .

عند اجراء تفاعل التحلل القاعدي للأسيتات **3 → 4** لاتكسر الآصرة \*C-O لذا فالکحول الناتج (+) له نفس التوزيع الفراغي للأسيتات (3) .

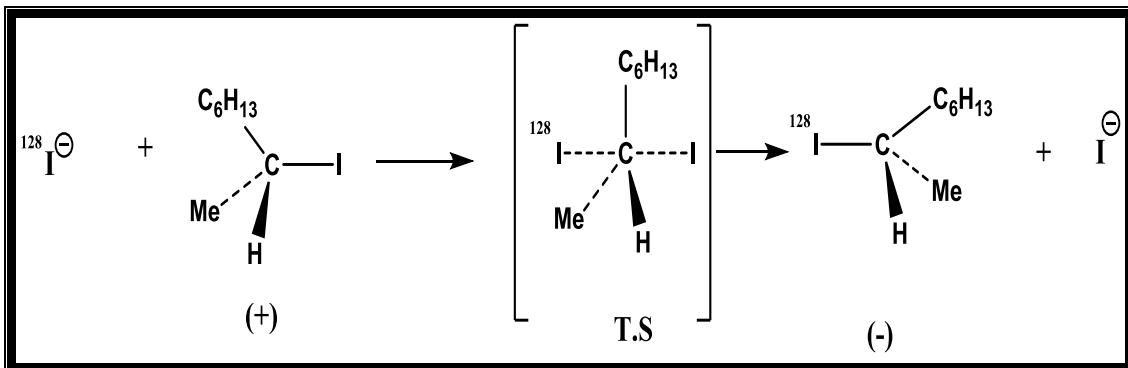
بما ان الكحول (4) هو صورة مرآوية للمادة الأولية (1) اي لها اتجاه تدوير الضوء المستقطب بالاتجاه المعاكس (1) (+) → (4) (-) اذا حصل انقلاب في التوزيع الفراغي .

يتفاعل التوسيلات (2) مع النيوكليوفيل **Br-** ليحصل انقلاب في التوزيع الفراغي للمركب الناتج (5) نستنتج من ذلك :-

ان التوسيلات (2) تتفاعل مع عدد من الأيونات لتعطي انقلاب التوزيع الفراغي في كل حالة (S<sub>N</sub>2) اي مركب البروميد (5) يشبه المركب اسيتات (3) كلامنا له توزيع فراغي معاكس للكحول الكيرالي الأصلي (1) ويسيران وفقا لميكانيكية (S<sub>N</sub>2) التي يصاحبها انقلاب في التوزيع الفراغي **Inversion of configuration**.

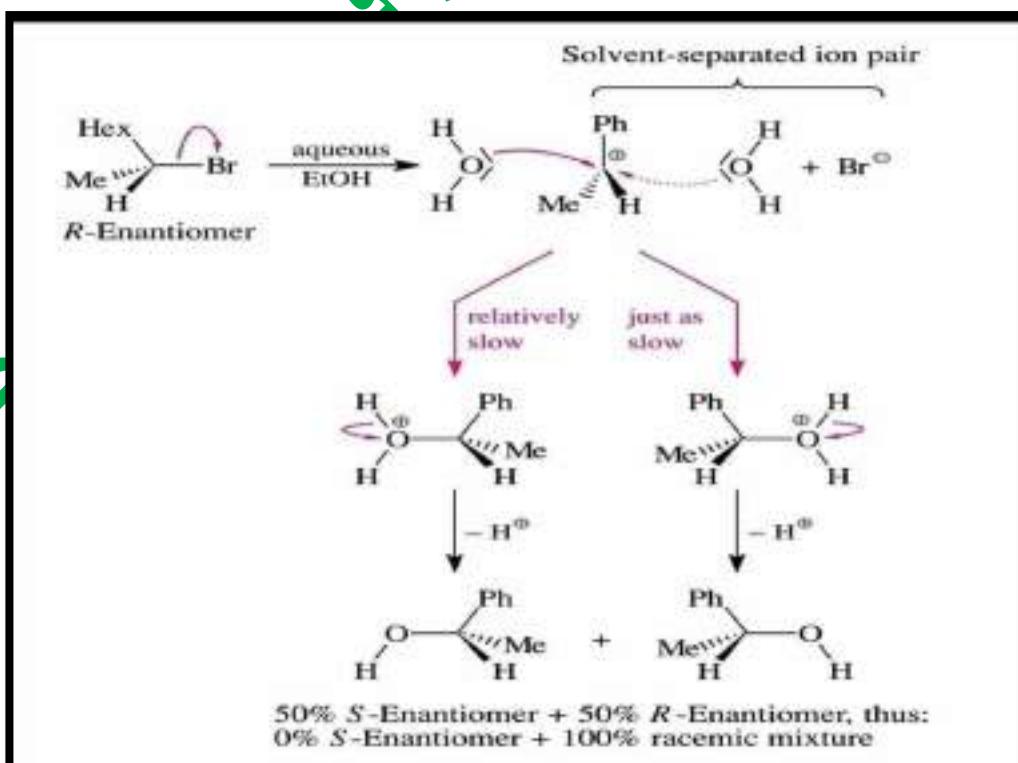
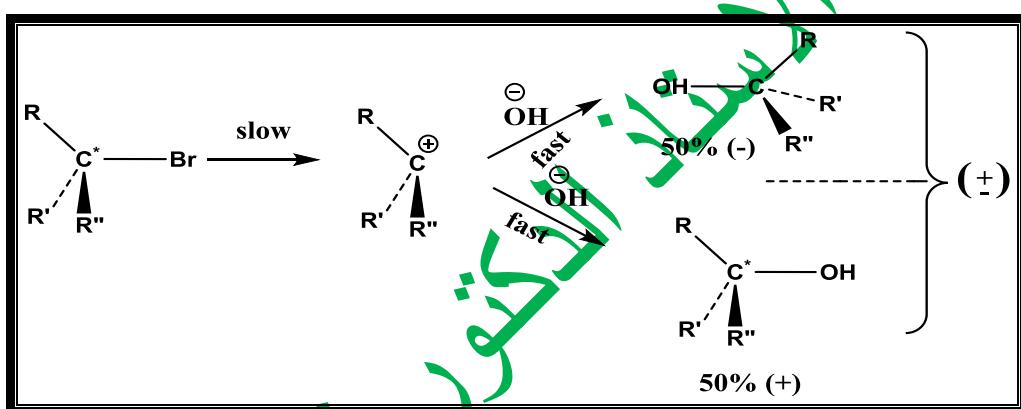
## التجربة العقرية :

هي تجربة لإثبات ان تفاعلات الاستبدال الثانية الجزيئية S<sub>N</sub>2 مصحوبة بانقلاب التوزيع الفراغي حيث يتفاعل هاليد الألكيل النشط ضوئيا تفاعلا استبدال بنفس ايون الهايلد المؤشر نظائريا I<sup>-</sup> (نيوكليوفيل) وكما موضح في التفاعل الاتي:



تم مراقبة التفاعل باستعمال مقطاب Polarmeter و لوحظ ان النشاط الضوئي للمحلول سيتناقص الى الصفر اي الناتج هو راسيمي (Racemic) بسبب انقلاب التوزيع الفراغي للجزئية.

### Racemization mechanism ميكانيكية S<sub>N</sub>1 الراسيمية



**الخطوة الأولى:**

يتكون أيون الكاربون الموجب المستوي في الخطوة البطيئة المحددة ل معدل السرعة.

**الخطوة الثانية :**

يهاجم النيوكلوفي  $\text{HO}^-$  او المذيب  $\text{H}_2\text{O}$  الخطوة السريعة وبصورة متساوية ( $\pm$ ) من كلا جانبي الكاربون الموجب المستوي لي تكون مزيج 50 : 50 لمكونين احدهما له نفس التوزيع الفراغي للمادة الأولية والثاني له عكس التوزيع الفراغي للمادة الأولية ، اي يحصل راسيمية (Racemization) والناتج غير نشط ضوئيا. وتعتمد نسبة الناتجين ( الانقلاب ولاحتفاظ) على ما يلي :

- 1- شكل الهايلد / اي نسبة استقرار أيون الكاربون الموجب الذي ينشأ عنه .
- 2- المذيب / اي قابلته كنيوكلوفي.

يزداد استقرار الراسيمية كلما يزداد استقرار أيون الكاربون الموجب ويزداد مقدار الانقلاب في التوزيع الفراغي (Inversion of configuration) كلما كان المذيب أكثر نيوكلوفيلاوية ويتبع التأين المحدد سرعة تفاعل  $\text{S}_{\text{N}}1$  الترتيب الآتي :

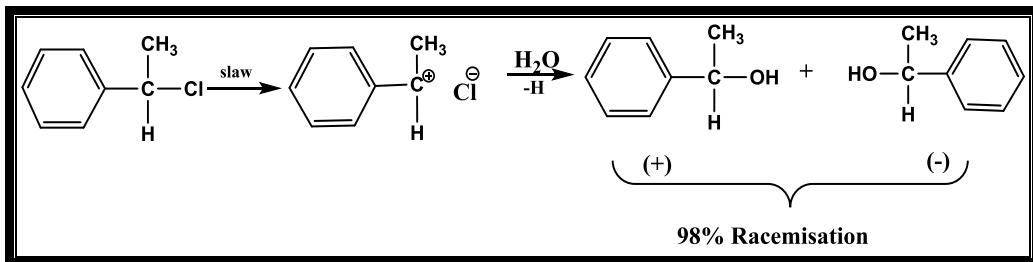


- 1-مزدوج أيوني متقارب تكون فيه الأيونات المتندوبة متقاربة جداً لبعضها ولا تفصلها جزيئات المذيب
- 1-مزدوج أيوني منفصلة تماماً وكل منها متندوب لوحده -2

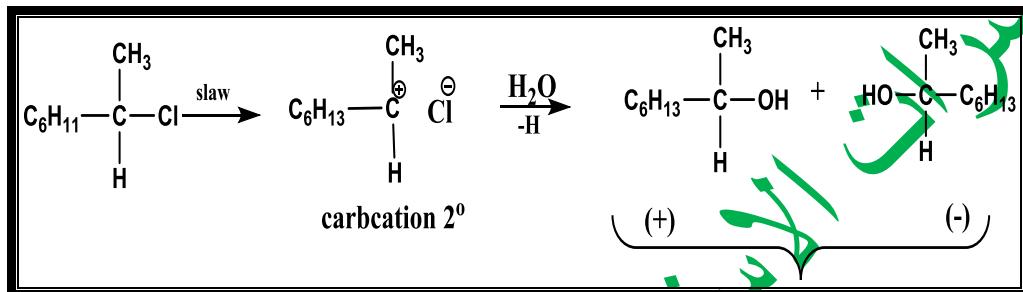
- 2- الهجوم على  $\text{R}^+$  من قبل جزيئات المذيب يؤدي الى انقلاب لكونه محمياً من قبل أيون البروميد اي الجانب الخلفي يحصل ولا يحصل على الجانب الأمامي
- 2- الهجوم على  $\text{R}^+$  من كلا الجانبين وهو سهل فيزداد مزيج راسيمي وتزداد الراسيمية كلما تطول حياة  $\text{R}^+$

ان التحلل المذببى (المذوب) **Solvolytic** للمركب النشط ضوئيا  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHMeCl}$  يعطي ناتج راسيمي بنسبة 98% بينما يعطي (+) ناتج راسيمي 34% .

ان تكون أيون الكاربون الموجب من نوع البنزيل **Benzyl** المستقر باللاموضعية يؤدي الى زيادة استقرارية الأيون الموجب ويطول عمره ويبقى لفترة أطول فتزداد فرصة الهجوم النيوكلوفي وتنزداد نسبة الراسيمية .

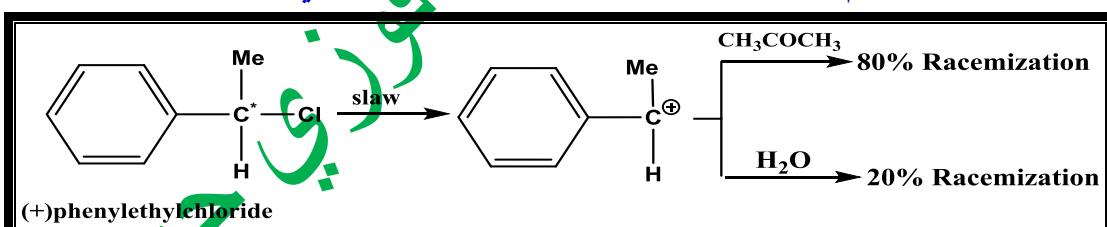


ان تكون أيون الكاربون الموجب الثانوي الأقل استقراراً مقارنة بالبنزيلي يقتل استقرار الأيون الموجب Carbocation ويقصر عمره ويبقى فترة قصيرة فتقل فرصه الهجوم النيوكليوفيلي فتقل نسبة الراسيمية .



يؤدي التحلل المذبي Solvolysis للمركب النشط Phenylmethylchloride إلى نسبة راسيمية مقدارها 80% في الأسيتون و 20% في الماء لماذا؟

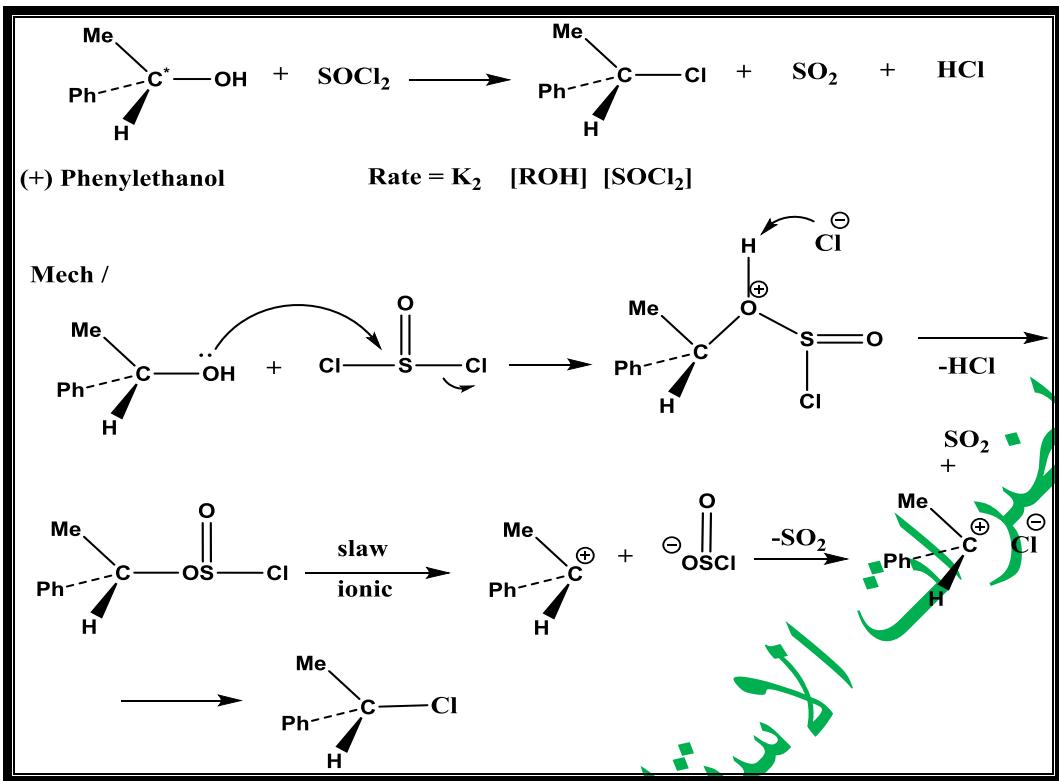
يعد الماء نيوكلوفييل أقوى من الأسيتون وكلما كان المذيب أكثر نيوكليفيلية كلما يقصر عمر  $R^+$  ويبقى لفترة قصيرة فتقل فرصه الهجوم النيوكليوفيلي وبذلك تقل نسبة الراسيمية عند استخدام الماء كمذيب مقارنة بالأسيتون وكما يلي :



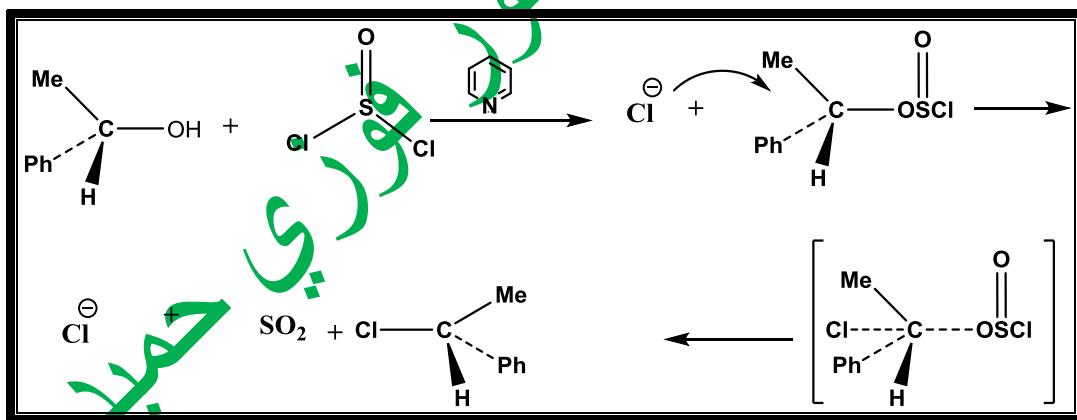
### ميكانيكية التعويض النيوكليوفيلي الداخلي

#### Substitution Nucleophilic Internal Mechanism $S_N^i$

هي تفاعل تعويض نيوكلوفيلي داخلي (ضمني) اي إبقاء التوزيع الفراغي Retention of configuration تحصل تفاعلات  $S_N^i$  مع إبقاء على التوزيع الفراغي ، اي المادة المتفاعلة والناتج لها نفس التوزيع الفراغي ويعتمد معدل سرعة التفاعل على تراكيز المواد المتفاعلة . مثل تفاعل الكحول مع كلوريد الثايونيل وكما في المعادلة الآتية:



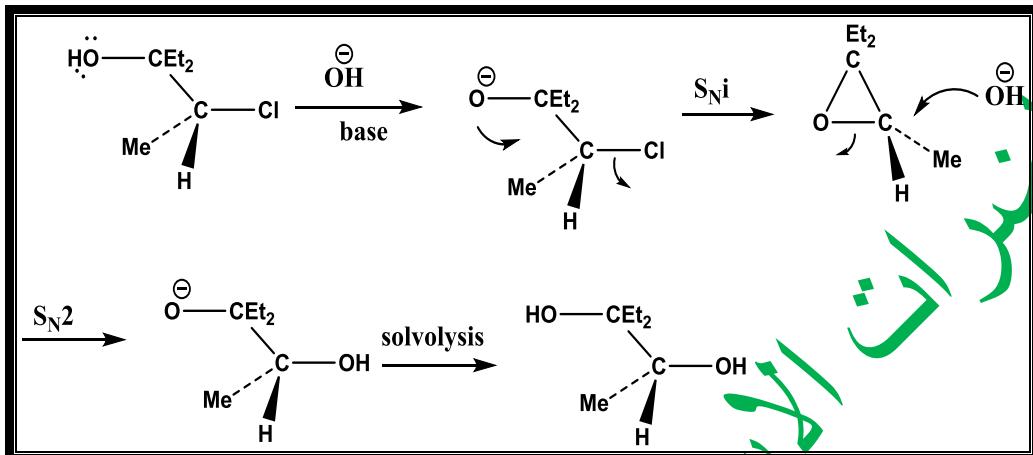
س: يتفاعل كلوريد الثايونيل  $\text{SOCl}_2$  مع الكحول  $\text{ROH}$  بوجود البريدين ليعطي الناتج مع انقلاب في التوزيع الفراغي (عمل ذلك).



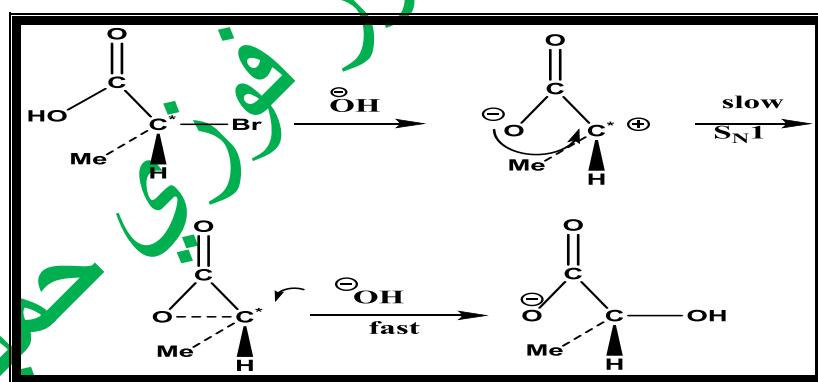
بسبب تفاعل حامض كلوريد الهيدروجين  $\text{HCl}$  الناتج من هيدروجين الكحول  $\text{ROH}$  وكلوريد الثايونيل  $\text{SOCl}_2$  مع البريدين ليعطي ملح البريدينيوم  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{HCl}^-$  ونظراً لكون ايون الكلوريد  $\text{Cl}^-$  نيوكلويوفييل فعال فإنه يهاجم مركب الكيل كلورو سلفات من الخلف بتفاعل  $\text{S}_{\text{N}}2$  انتيادي في يؤدي إلى انقلاب التوزيع الفراغي وهذه هي ميكانيكية  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

اشتراك المجموعة المجاورة (الإبقاء على التوزيع الفراغي ) في تفاعلات التعويض  
النيوكليوفيلي Participation of neighboring group in  $\text{S}_{\text{N}}$

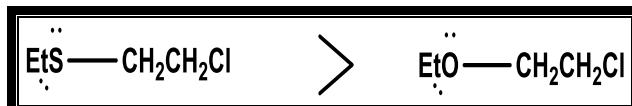
ان وجود ذرة او مجموعة قريبة من **الكاربون المهاجمة** تمتلك **مزدوج الكتروني** لتشارك به اي تحجب الجانب الخلقي لذرة الكاربون (التي يحصل فيها الاستبدال) من هجوم **الكافش النيوكلوفيلي** لذا سيحصل الهجوم من **الجانب الأمامي** فقط فيؤدي الى إبقاء التوزيع الفراغي مثل **التحلل المائي القاعدي** للمركب النشط ضوئياً يؤدي الى تكوين مركب له نفس التوزيع الفراغي .

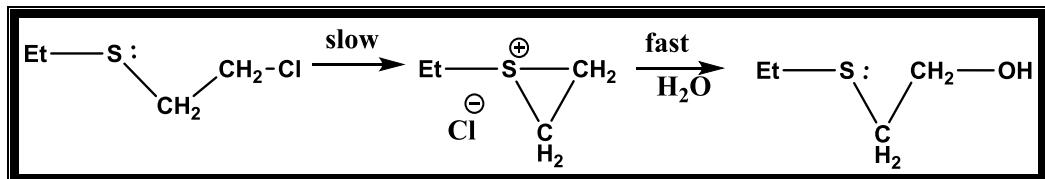


كما ان التحلل المائي لأنيون **2-Bromopropanoate anion** باستعمال تركيز  $[HO^-]$  حيث تشارك المجموعة المجاورة (ذرة الأوكسجين) في التحلل المائي المتفاعل وان سرعة التفاعل لا تعتمد على تركيز  $[HO^-]$ .

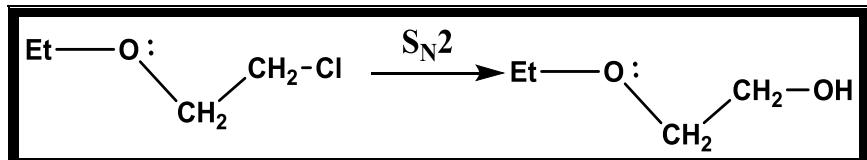


يتحلل المركب  $EtSCH_2CH_2Cl$  مائياً بقدر  $10^4$  أسرع من  $EtOCH_2CH_2Cl$  بسبب مساهمة المجموعة المجاورة (ذرة الكبريت) التي تهب المزدوج الإلكتروني بسهولة الى ذرة الكاربون الحاملة للهاليد .

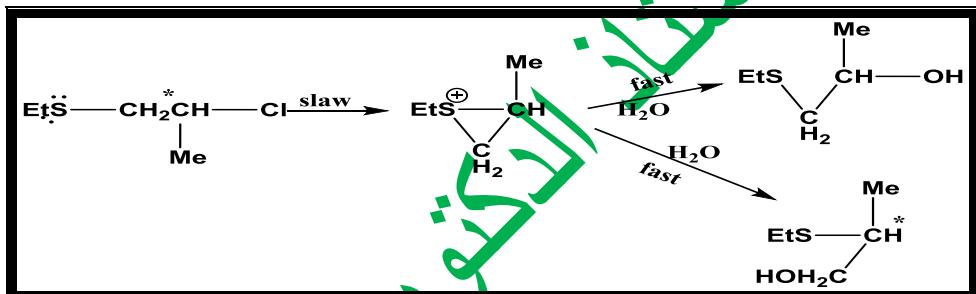




اما المجموعة المجاورة (ذرة الأكسجين) التي لها كهروسالبية عالية بحيث لا تعطي المزدوج الإلكتروني لذا فالتحلل المائي يحصل بوساطة نيوكليفيل خارجي ( $S_N2$ ). (S<sub>N</sub>2).

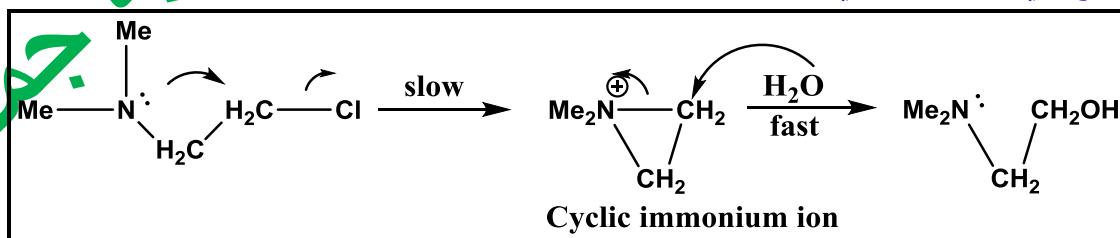


ان التحلل المائي للمركب النشط ضوئيا  $EtSCH_2CHMeCl$  يعطي ناتجين مختلفين. بسبب مساهمة المجموعة المجاورة (ذرة الكبريت) التي تهب المزدوج الإلكتروني بسهولة الى ذرة الكربون الحاملة للهاليد. كما يعتمد الناتج أيضا على موقع هجوم جزيئة الماء على ذرة الكربون الكيرالية وكما موضح في التفاعل الاتي:



**اشتراك المجموعة المجاورة (ذرة N) :**

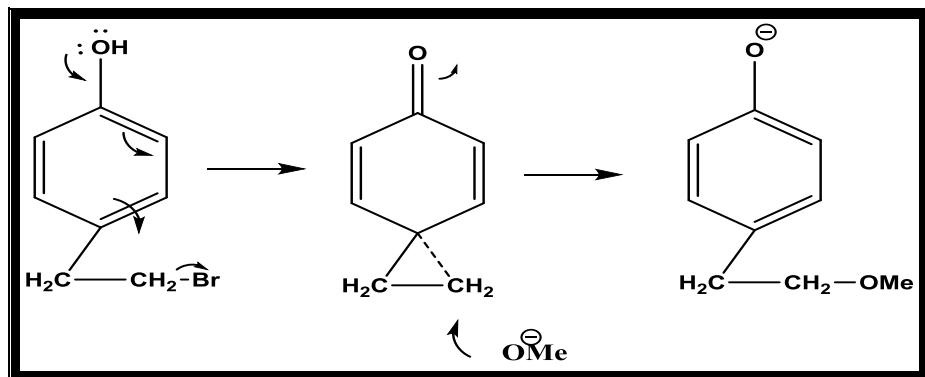
التحلل المائي للمركب  $Me_2NCH_2CH_2Cl$  يعطي الكحول الأميني. بسبب مساهمة المجموعة المجاورة (ذرة النيتروجين) التي تهب المزدوج الإلكتروني بسهولة الى ذرة الكربون الحاملة للهاليد. كما ان معدل سرعة التفاعل ابطأ بكثير مما هو في مركب الكبريت بسبب الاستقرار العالي للوسطي (أيون الأمونيوم الحلقي). وكما موضح في التفاعل الاتي:



**اشتراك المجموعة المجاورة (نظام الأوربيتال باي ( $\pi$ ) لحلقة البنزين).**

بسبب مساهمة المجموعة المجاورة (الاصرة المزدوجة) التي تهب المزدوج الإلكتروني بسهولة الى ذرة الكربون الحاملة للهاليد. هذا تفاعل تحلل منيبي ( $MeOH$  او  $H_2O$ )

ويتضح تأثير المجموعة المجاورة نظام باي ( $\pi$ ) لحل البنزين ليكون الوسطي الجسري المستقر باللاموضعية وكما موضح في التفاعل الآتي:



**تأثير المحاميع الداخلة والمغادرة** **Effect leaving and entering groups**

**Entering group:** 1 – المجموعة الداخلة

ان النيوكليوفيل ( $\text{Nu}$ ) في ميكانيكية  $S_N1$  لا تأثير له على معدل سرعة التفاعل لأن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل تعتمد على تركيز هاليد الألكيل فقط وكما يلي:

$$\text{Rate} = K_1 [\text{RX}]$$

في ميكانيكية  $S_N2$  يسرع التفاعل كثيرا كلما كان الكافش النيوكليوفيلي أكثر نيوكلويوفيلية

$$\text{Rate} = K_2 [\text{RX}] [\text{Nu}]$$

**ما الفرق بين القاعدية والنيوكليوفيل ؟**

**القاعدية : B**

1- إعطاء المزدوج الإلكتروني إلى ذرة الهيدروجين

2- تتأثر بالتأثيرات الفراغية قليلاً

3- يوجد نوعين من القواعد :

a- القواعد الصلدة **hard bases** هي التي تكون فيها الذرة الواهبة ذات كهروسالبية عالية واستقطاب قليل ويصعب أكسدتها مثل  $\text{OR}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{R}_3\text{N}^-$ ,

b- القواعد اللينة **soft bases** هي التي تكون فيها الذرة الواهبة ذات

**النيوكليوفيلية : Nu**

1- إعطاء مزدوج الكتروني إلى ذرة أخرى ناقصة الكترونياً غالباً ما تكون الكاربون

2- تتأثر بالتأثيرات الفراغية كثيراً

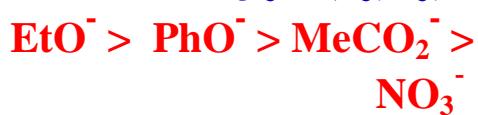
3- يوجد نوعين من النيوكليوفيلات :

a- نيوكلويوفيلات قوية وهي التي مزدوجها الإلكتروني غير مشغول مثل:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

b- نيوكلويوفيلات ضعيفة هي التي مزدوجها الإلكتروني مشغول مثل

كهروسالبية واطنة واستقطاب عالي  
 $\text{SCN}^-$  ويسهل أكسدتها مثل  $\text{RS}, \Gamma, \text{Cl}$   
 - ولكونها قاعدة لينة لذلك تزداد  
 نيوكلوفيليتها

4- كلما كانت القاعدة أقوى كلما  
 النيوكليوفييل أقوى



$\text{Ph-OCH}_3$  و  $\text{Ph-NH}_2$

4- عند تغير النيوكليوفييل ستتغير  
 الميكانيكية فالازاحة  $\text{S}_{\text{N}}1$  مع  $\text{EtOH}$ ,  $\text{S}_{\text{N}}2$  مع  $\text{CO}_3^-, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{EtO}^- \text{ HO}^-$  مع  $\text{S}_{\text{N}}2$

5- تتأثر النيوكليوفيلية بحجم الذرة  
 المهاجمة في النيوكليوفييل  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$   
 فالحجم والكهروسالبية يتحكمان  
 بالاستقطاب فكلما يزداد حجم الذرة سينتقل  
 جذب النواة للإلكترونات الخارجية  
 فتزداد نيوكلوفيليتها وقدرتها على  
 الارتباط من مسافات نواتية متباينة.

6- كلما يزداد حجم النيوكليوفييل كلما  
 تقل طاقة التمذوب اي يسهل تحوله الى  
 نيوكلوفييل فعال غير متذوب

يعد ايون اليوديد  $\text{I}^-$  نيوكلوفييل أفضل بكثير من  $\text{F}^-$

لأن ايون اليوديد كبير الحجم عالي الاستقطاب وقليل التمذوب وكلما يزداد حجم  
 الأيون السالب يقل جذب النواة للإلكترونات الخارجية فتزداد قابلية هذه الإلكترونات على  
 الاستقطاب مؤدياً للارتباط بالمسافات البعيدة وتقل طاقة التمذوب ولا يميل لتكوين أواصر  
 هيدروجينية مع المذيب لذا يصبح نيوكلوفييل فعال. أما ايون الفلوريد صغير الحجم صعب  
 الاستقطاب وكثير التمذوب اي يميل للتآثر الهيدروجيني مع المذيب الهيدروكسيلي لذا  
 يصبح نيوكلوفييل ضعيف.

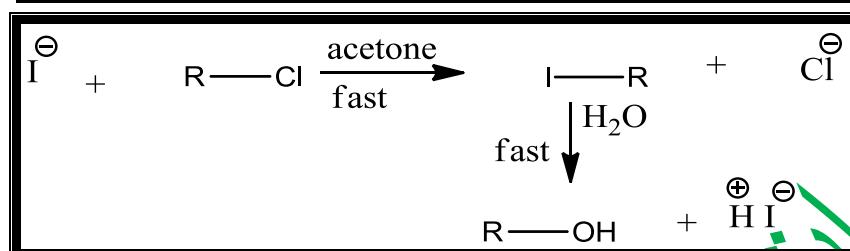
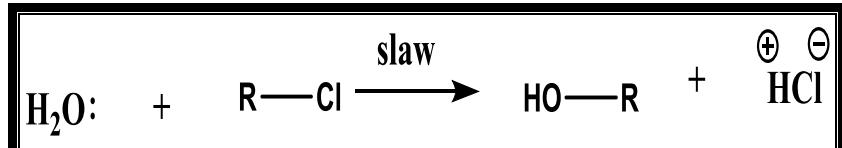
## 2- المجموعة المغادرة Leaving group

في الميكانيكية  $\text{S}_{\text{N}}2$  ترتيب فعالية الهايدرات حسب الترتيب الآتي :

$\text{R}-\text{I}$	$>$	$\text{R}-\text{Br}$	$>$	$\text{R}-\text{Cl}$	$>$	$\text{R}-\text{F}$
53		35		17		9

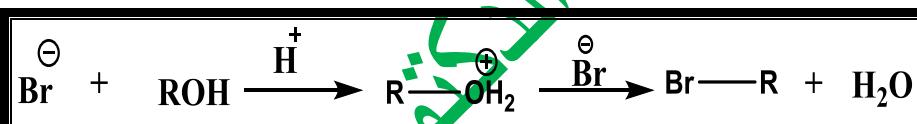
ولأن ايون اليود له استقطابية عالية لذا فهو مجموعة داخلة ومغادرة جيدة.

ان تفاعل الماء مع هاليد الألكيل بطيء وصعب لأن الماء نيوكليفيلي ضعيف لذا يجب ان نحوال ايون الكلوريد  $\text{Cl}^-$  الى مجموعة مغادرة جيدة وذلك باستبدال الكلور باليود وكما موضح في التفاعلات الآتية:



محضر

**التعويض النيوكليفيلي المحفز بالحمض (Nucleophilic acid catalysis)**  
 تكون ازاحة المجموعة المغادرة أصعب كلما كانت القاعدة أقوى وأصلد لذا فالمحاجم  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{OR}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NMe}_3^-$  المرتبطة بالكربون بذرات صغيرة ذات كهروسائلبية عالية واستقطابية قليلة صعبة المغادرة لذا يجب ان نحوالها الى محاجم مغادرة سهلة بالبرتنة مثل لجعل القاعدة القوية قاعدة ضعيفة لتنمية يسهل ازاحتها وكما يلي:



**إزاحات نيوكلوفيلي أخرى Another  $S_N$**   
 تفاعلات التعويض النيوكليفيلي  $S_N$  على ذرة كربون مشبعة يشمل انيونات نيوكليفيلية مثل الهيدروكسيد  $\text{OH}^-$  او فصائل متعادلة مثل الماء  $\text{H}_2\text{O}$  تهاجم جزيئات هاليدات الألكيل وكما في التفاعلات الآتية:

