

| | |
|---|----------------------------------|
| التربية للعلوم الصرفة | الكلية |
| الكيمياء | القسم |
| Organic Chemistry | المادة باللغة الانجليزية |
| الكيمياء العضوية | المادة باللغة العربية |
| الثالثة | المرحلة الدراسية |
| د. محمد غنام مخلف | اسم التدريسي |
| Electronic and spatial effects on the transition state | عنوان المحاضرة باللغة الانجليزية |
| التأثير الالكتروني والتأثير الفراغي على الحالة الانتقالية | عنوان المحاضرة باللغة العربية |
| المحاضرة الثانية عشر | رقم المحاضرة |
| <i>Organic Chemistry</i> 6ed , William H. Brown, Christopher S. Foote, Brent L. Iverson, Eric V. Anslyn, Bruce M. Novak, 2012 | المصادر والمراجع |
| <i>Organic Chemistry</i> 3ed , Janice Gorzynski Smith, 2011 | |
| <i>Organic Chemistry"</i> by Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren | |



التأثير الإلكتروني والتأثير الفراغي على الحالة الانتقالية

Electronic and spatial effects on the transition state

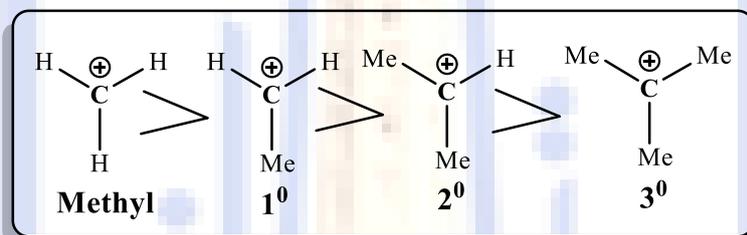
أولاً: الحالة الانتقالية لميكانيكية التفاعل ثنائية الجزيئة S_N2 :

1- تأثير الكروني:

يلعب التأثير الإلكتروني دوراً مهماً في سرعة التفاعل حيث أن التأثير الإلكتروني الدافع للإلكترونات الذي يحدث من خلال المجاميع المعوضة على ذرة الكربون الحاملة للمجموعة المغادرة ومن أمثلتها مجاميع الألكيل (R) حيث تعمل هذه المجاميع على جعل ذرة الكربون الحاملة للمجموعة المغادرة أكثر سالبية، أي تكون ذات استقطاب موجب أقل وهذا يعمل على صعوبة هجوم النيوكليوفيل وبالتالي فإنها تقلل من سرعة التفاعل.

2- التأثير الفراغي:

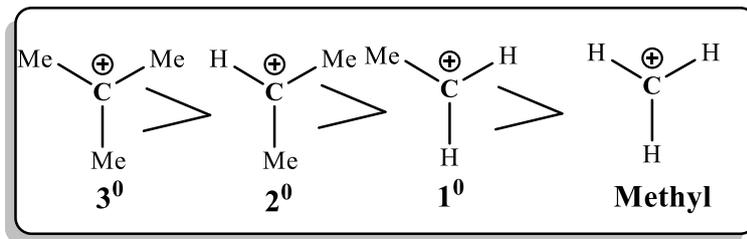
أن وجود مجاميع معوضة على ذرة الكربون الحاملة للمجموعة المغادرة يسبب إعاقة فراغية وبالتالي سوف تحدث صعوبة مهاجمة النيوكليوفيل وبشكل متزايد، وتزداد هذه الصعوبة بزيادة المجاميع المعوضة ومن هذه المجاميع هي مجاميع الألكيل، حيث أن زيادة عددها على ذرة الكربون الحاملة للمجموعة الفراغية تؤدي إلى حدوث إعاقة فراغية للنيوكليوفيل، حيث يحدث زيادة في الازدحام عند الانتقال من هاليد الألكيل الأصلي والذي تكون فيه ذرة الكربون الحاملة للمجموعة المغادرة مرتبطة بأربع مجاميع فقط إلى الحالة الانتقالية والتي تكون فيها ذرة الكربون الحاملة للمجموعة المغادرة مرتبطة بخمس مجاميع، حيث كلما يزداد حجم المجاميع المعوضة (Me) كلما زاد الازدحام أي ازدادت الإعاقة الفراغية وبالتالي سوف تزداد الطاقة ويصبح تكوينها أبطأ مما تؤدي إلى تقليل سرعة تفاعل S_N2 ونقل عن طريق الانتقال عبر السلسلة الآتية:



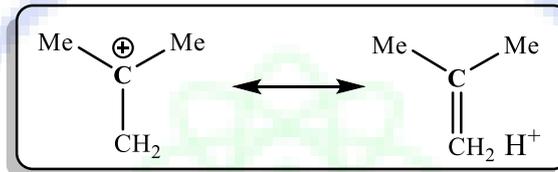
ثانياً: الحالة الانتقالية لميكانيكية التفاعل أحادية الجزيئة S_N1 :

1- التأثير الإلكتروني:

بما أن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي تكوين أيون الكربون الموجب، لذلك فإن العوامل التي تعمل على زيادة استقراره أيون الكربون الموجب سوف تعمل على زيادة سرعة التفاعل، ومن هذه العوامل هو الحث الإلكتروني، حيث أن وجود المجاميع الدافعة للإلكترونات مرتبطة بذرة الكربون الحاملة للمجموعة المغادرة سوف تعمل على استقراره أيون الكربون المتكون وبالتالي فإن التفاعل سوف يحتاج إلى طاقة تنشيط أقل وبالتالي سوف تزداد سرعة التفاعل وكما موضح أدناه:



كذلك ظاهرة فوق التعاقب تعمل على زيادة سرعة التفاعل وكما تم ذكرها في أعلاه, حيث تعمل هذه الظاهرة على زيادة الاستقرار وبالتالي الزيادة في سرعة التفاعل:



كذلك عامل الرنين يعمل على زيادة سرعة التفاعل, اما في حالة وجود مجاميع ساحبة فان سرعة التفاعل سوف تقل, وذلك لانها تعمل على تقليل استقرارية ايون الكربون الموجب.

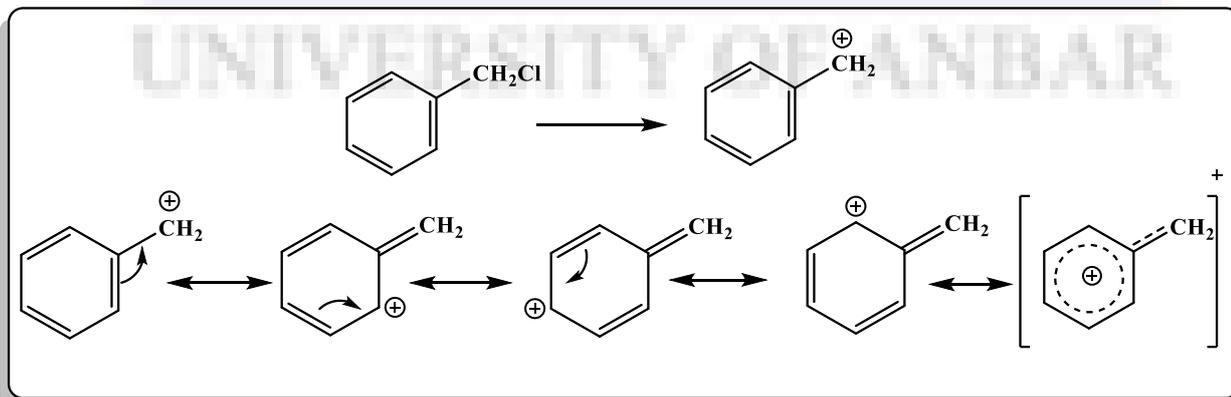
2- التأثير الفراغي:

ان الخطوة المحددة لسرعة التفاعل في ميكانيكية S_N1 هي تأين هاليد الالكيل والحصول على ايون الكربون الموجب وبهذا يحصل تقليل في الإعاقة الفراغية وذلك عند الانتقال من هاليد الالكيل الأصلي والذي تكون فيه ذرة الكربون الحاملة للمجموعة المغادرة مرتبطة بأربع مجاميع ذات الشكل الفراغي الهرمي رباعي السطوح ذات تهجين Sp^3 في هذه الخطوة التي نحصل من خلالها على ايون الكربون الموجب الذي تكون فيه ذرة الكربون ثلاثية التآصر ذات الشكل الفراغي المستوي ذو التهجين Sp^2 , حيث تكون المجاميع الثلاثة هي ابعد ما يمكن عن بعضها في ايون الكربون الموجب المستوي, وان تقلل الإعاقة الفراغية سوف يزداد بزيادة الحجم (Me), وبهذا فان سرعة التفاعل سوف تزداد.

ومن الأمثلة على هذه التأثيرات ما يأتي:

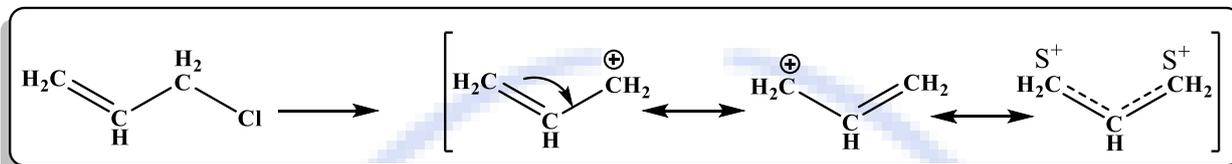
المركب Methyl Chloride (CH_3Cl) يسلك ميكانيكية S_N2 , اما المركب Phenyl Chloro Methane ($PhCH_2Cl$) يسلك ميكانيكية S_N1 .

وذلك لان المركب ($PhCH_2Cl$) عند تأينه يعطي ايون الكربون الموجب الذي سوف يستقر من خلال انتشار الشحنة الموجبة من خلال عامل الرنين وكما موضح ادناه:



كذلك الحال للمركبين (Ph_3CCl , Ph_2CHCl) فأنهما يسلكان ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$, وذلك لانهما يعطيان ايون كاربون موجب ويكون مستقر من خلال عامل الرنين الذي يعمل على انتشار الشحنة الموجبة.

كذلك تسلك هاليدات الاليل ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$ ومثال ذلك المركب 3-Chloropropen, وهذا يعود الى استقرارية ايون الكاربون الموجب من خلال لا موضعية الشحنة الموجبة وكما موضح ادناه:



اما هاليدات الفاينيل مثال ذلك Chloro Ethene ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$) فأنها لا تسلك ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$ or $\text{S}_{\text{N}}2$ وهذا يعود الى ان في ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$ ان ذرة الهالوجين مرتبطة بذرة كاربون ذات تهجين Sp^2 لذلك يكون المزدوج الالكتروني المكون للاصره C-Cl مسحوبا اكثر الى ذرة الكاربون وبهذا فان الاصره سوف تكون قوية ولا تنكسر بسهولة ويقل الميل للتأين وتكوين ازواج ايونية ثنائية القطب, اما في ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}2$ فان الكترونات الاصره الثنائية π تمنع من اقتراب النيوكليوفيل المهاجم, وان الاصره الثنائية لا تساعد في استقرار الحالة الانتقالية, ومما تقدم نلاحظ ان سرعة تفاعلات $\text{S}_{\text{N}}1$ or $\text{S}_{\text{N}}2$ سوف تقل بزيادة الصفة S.

كذلك يتم ملاحظة التأثير العوامل الفراغية على مسار التفاعل عندما يكون التعويض عند الموقع β وحسب هاليدات الالكيل الآتية:

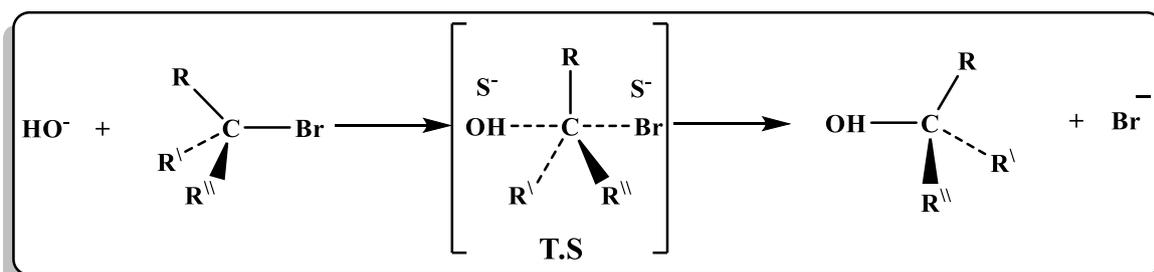
| MeCH_2Br | $\text{MeCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ | $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ | $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Br}$ |
|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1.0 | 2.8×10^{-1} | 3×10^{-2} | 4.2×10^{-6} |

نلاحظ في أعلاه نسب سرعة تفاعلات ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}2$ مع النيوكليوفيل EtO^- , حيث نلاحظ اختلاف في التأثير الالكتروني لمجاميع المثل عبر ذرتي كاربون مشبعتين هو قليل جدا وعليه فان سبب الاختلاف هذا في السرعة هو تأثير فراغي وذلك بسبب الإعاقة الفراغية التي تسببها المحاميع المعوضة وبالتالي يصعب على النيوكليوفيل مهاجمة ذرة الكاربون الحاملة للمجموعة المغادرة وبالتالي زيادة الازدحام في الحالة الانتقالية.

الكيمياء الفراغية لتفاعلات التعويض النيوكليوفيلي

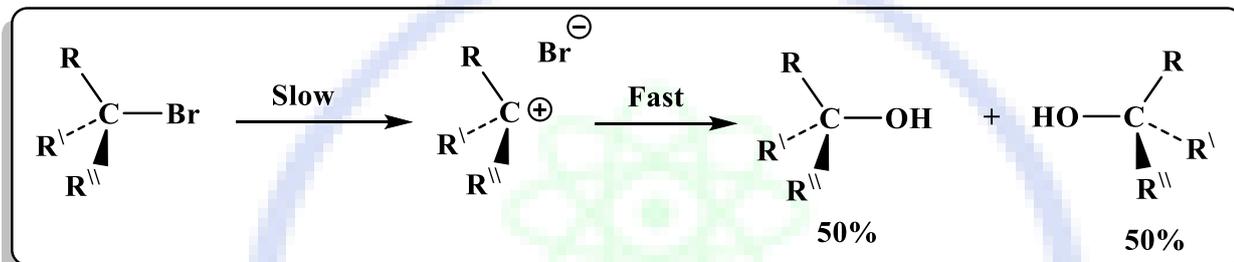
1- ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}2$ (انقلاب الشكل الفراغي):

مثال ذلك التحلل المائي لهاليد الكيل كيرالي (نشط ضوئيا) ومن المعروف بان المركب الكيرالي هو الذي لاينطبق على صورته في المرآه وكما موضح ادناه:



يهاجم النيوكليوفيل OH^- المركز الكيرالي لهاليد الالكيل ليمر بحالة انتقالية معطيا بذلك الكحول الذي حدث له انقلاب فيه لمجاميع الالكيل الثلاث والتي تكون مرتبطة بذرة الكربون التي حدث لها انقلاب في الهيئة الفراغية لها.

2- ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}1$ (الرأسيمة) :

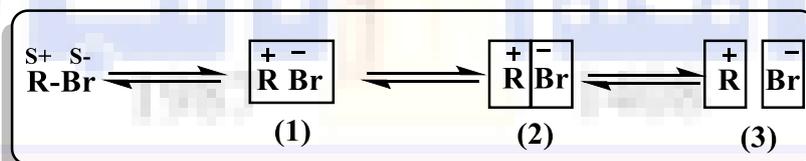


من خلال الميكانيكية أعلاه نلاحظ ان الخطوة الأولى يتكون فيها ايون الكربون الموجب والذي يكون ذات شكل مستوي وتعتبر هي الخطوة البطيئة والتي تعتبر الخطوة المحددة لسرعة التفاعل, اما في الخطوة الثانية فان النيوكليوفيل OH^- او المذيب H_2O سوف يهاجم وبصورة متساوية ومن كلا الجانبين لايون الكربون الموجب ذات الشكل المستوي مكوناً بذلك مزيج بنسبة 50:50 لمكونين احدهما له نفس الهيئة الفراغية للمادة الأولية والثاني له عكس الهيئة الفراغية للمادة الأولية وبذلك يتم الحصول على الرأسيمة وان الناتج يكون غير فعال بصريا , أي تحدث في هذه الميكانيكية انقلاب في الشكل الفراغي واحتفاظ بالشكل الفراغي وتعتمد في ذلك على كل مما يأتي:

- 1- شكل الهاليد: أي نسبة استقرار ايون الكربون الموجب الي ينشأ عنه.
- 2- المذيب: أي قابليته كنيوكليوفيل.

حيث تزداد الرأسيمة بزيادة استقراره ايون الكربون الموجب , بينما يزداد مقدار الانقلاب في الشكل الفراغي كلما كان المذيب اكثر نيوكليوفيلية.

وكما هو معروف فان سرعة التفاعل في ميكانيكية التعويض أحادية الجزئية $\text{S}_{\text{N}}1$ تزداد في المذيبات القطبية, حيث يمكن ان يتبع التأين المحدد لسرعة التفاعل الترتيب الآتي:



- (1) هو مزدوج ايوني متقارب وتكون فيه الايونات المتذبذبة متقاربة جدا من بعضها بحيث لا تفصلها جزيئات المذيب.
- (2) هو مزدوج ايوني مفصول من خلال المذيب.
- (3) هي مزدوجات ايونية منفصلة تماما وكل منهما متذبذب لوحده..

ان الهجوم على R^+ من قبل جزيئات المذيب مثل H_2O في تفاعل تحلل مذيبي في الحالة (1) يؤدي الى انقلاب وذلك بسبب الحماية من قبل ايون البروميدي, أي ان الهجوم يحصل على الجانب الخلفي ولا يحصل على الجانب الامامي, ولكن الهجوم الحاصل من الجانبين على R^+ يعطي مزيج الرأسيمة وهذا ما يحدث في الحالة (2) وكذلك الحالة (3), حيث يكون الهجوم سهل فيزداد احتمال تكون المزيج الرأسيمة وتزداد

وهذا يعود الى ان المذيب (الماء) يعتبر نيوكليوفيل قوي بالمقارنة مع الاسيتون, حيث كلما كان المذيب اكثر نيوكليوفيلية كلما قصر عمر R^+ ويبقى لفترة قصيرة (أي يكون اقل استقرار) وبذلك تزداد فرصة هجوم النيوكليوفيل (التحلل المذيبي S_N1) وبذلك تقل نسبة الراضيمية.

يمكن تلخيص الاختلاف في ميكانيكات التفاعل أحادية وثنائية الجزيئة كما في الجدول ادناه:

| ت | S_N1 | S_N1 |
|----|---|--|
| 1 | تتبع حركية المرتبة الثانية | تتبع حركية المرتبة الأولى |
| 2 | تحدث بخطوتين | تحدث بخطوة واحدة |
| 3 | يعتمد معدل التفاعل على تركيز كل من هاليد الالكيل والنيوكليوفيل. | تعتمد سرعة التفاعل على تركيز هاليد الالكيل فقط |
| 4 | يهاجم النيوكليوفيل من الخلف حصريًا. | يمكن للنيوكليوفيل أن يهاجم من أي جانب، لكن الناتج من الهجوم الخلفي هو الذي يسود. |
| 5 | لا يحدث | يحدث إعادة ترتيب لايون الكارون الموجب |
| 6 | تترتب سرعة تفاعل هاليدات الالكيل بالترتيب الاتي: $CH_3X > 1^0 > 2^0 > 3^0$. | تترتب سرعة تفاعل هاليدات الالكيل بالترتيب الاتي: $3^0 > 2^0 > 1^0 CH_3X$ |
| 7 | الإعاقة الفراغية تؤثر بشكل رئيسي على معدل سرعة التفاعل. | التأثيرات الإلكترونية تؤثر بشكل رئيسي على معدل سرعة التفاعل. |
| 8 | يحدث انقلاب في الشكل الفراغي | يتم الحصول على مزيج رايسيمي |
| 9 | تفضل النيوكليوفيلات القوية (الكوكسيد) | تفضل النيوكليوفيلات المعتدلة (الكحول والماء) |
| 10 | تزداد سرعة التفاعل في المذيبات القطبية اللابروتونية | تزداد سرعة التفاعل في المذيبات القطبية البروتونية |

كذلك يمكن توضيح اهم الفروق بين النيوكليوفيلية والقاعدية كما في الجدول ادناه:

| ت | النيوكليوفيلية: Nu | القاعدية: B |
|---|--|--|
| 1 | إعطاء مزدوج الكتروني الى ذرة ناقصة للاكترونات وغالبا ما تكون كاربون | إعطاء مزدوج الكتروني الى ذرة هيدروجين |
| 2 | تؤثر عليها التأثيرات الفراغية كثيرا | تؤثر عليها التأثيرات الفراغية قليلاً |
| 3 | يوجد نوعين منها: أ- نيوكليوفيلات قوية وهي التي يكون مزدوجها الالكتروني غير مشغول ومنها H_2O, NH_3 . ب- النيوكليوفيلات الضعيفة وفيها يكون مزدوجها الالكتروني مشغول ومنها $Ph-NH_2, Ph-OCH_3$. | يوجد نوعين من القواعد: أ-قواعد صلبة وتكون فيها الذرة الواهبة ذات كهروسالبية عالية واستقطاب قليل وبذلك يصعب اكسدتها مثل OH^-, OR^-, R_3N . ب-القواعد اللينة وهي التي تكون فيها الذرة الواهبة ذات كهروسالبية واطنة واستقطاب عالي وبالتالي يسهل اكسدتها مثل RS^-, I^-, SCN^- , وبذلك تزداد نيوكليوفيلتها |
| 4 | عند تغير النيوكليوفيل فان الميكانيكية سوف تتغير فالازاحة S_N1 مع $H_2O, EtOH$ سوف تصبح S_N2 مع OH^-, EtO^- | كلما كانت القاعدة اقوى كلما كانت النيوكليوفيلية اقوى أيضا: $EtO^- > PhO^- > MeCO_2^- > NO_3^-$ |
| 5 | تتأثر بحجم الذرة المهاجمة في النيوكليوفيلية | |

| | | |
|--|--|---|
| | $RS^- > RO^-$, $I^- > Br^- > Cl^-$ فالحجم والكهروسالبية يتحكمان بالاستقطاب, وان زيادة الحجم سوف يعمل على تقليل جذب النواة للالكترونات الخارجية, وبذلك يزداد استقطاب هذه الالكترونات وتزداد نيوكليوفيليتها وقدرتها على الارتباط من مسافات متباعدة | |
| | كلما يزداد حجم ايون النيوكليوفيل كلما تقل طاقة التمدوب أي يسهل تحوله الى نيوكليوفيل فعال غير متدوب. | 6 |

علل/ يكون I⁻ نيوكليوفيل جيد بالمقارنة مع F⁻؟

الجواب/ وذلك لان ايون اليوديد (I⁻) كبير الحجم عالي الاستقطاب وقليل التمدوب, حيث كلما يزداد حجم الايون السالب سوف يقل من قوة جذب النواة للالكترونات الخارجية, وبذلك تزداد قابلية هذه الالكترونات على الاستقطاب مؤديه الى الارتباط بالمسافات البعيدة, وتقل طاقة التمدوب ولا يميل لتكوين أواصر هيدروجينية مع المذيب, وبذلك يصبح نيوكليوفيل فعال, اما ايون الفلوريد (F⁻) فانه صغير الحجم وصعب الاستقطاب وكثير التمدوب, وبهذا يميل للتاصر الهيدروجيني مع المذيب القطبي.

