

@iranianchemist

واکنش جانشینی هسته دوستی (نوکلئوفیلی)

واکنش جانشینی نوکلئوفیلی یکی از مهمترین واکنشهای شیمی آلی است که بسیاری از ترکیبات آلی مهم، با این روش سنتز می . جانشینی نوکلئوفیلی، ابزار کار در سنتز شیمی آلی است و هرگاه که موضوع تعویض یک گروه عاملی با گروه عاملی دیگر مطرح شود، از این روش استفاده می . این واکنش جزو واکنشهای گسست ناجور است، یعنی در اثر شکستن یا تشکیل پیوند، جفت الکترون، روی یکی از اجزا است. این واکنش، در محلول انجام می حلال نقش مهمی در انجام آن دارد و با توجه به ساختار واکنش دهنده‌ها از طریق دو مکانیسم پیش می .

تعاریف اولیه

ترکیبی که واکنش جانشینی روی آن انجام می
ویژگی حضور گروه ترک کننده در آن شناخته می

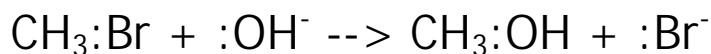
گروه ترک کننده

گروهی که از کربن جدا شده، جفت الکترون را با خود می
که معمولا باز ضعیفی است.

واکنش‌های نوکلئوفیل

واکنش‌های بازی پُر الکترون که تمایل دارند به هسته کربن
حمله کنند. هنگامیکه این حمله به جانشینی می
واکنش را جانشینی هسته دوستی (نوکلئوفیل) می
ترکیباتی مانند آلکیل هالیدها که دارای یک گروه ترک کننده
خوب با خصلت بازی ضعیف مانند یون هالید هستند، در حضور

یک هسته دوست قوی واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی را انجام می‌دهند. بعنوان مثال در واکنش



گروه برمید ترک کننده، زوج الکترون مشترک با کربن را با خود می‌برد و یون هیدروکسید، زوج الکترون مورد نیاز برای اتصا کربن را با خود می‌.

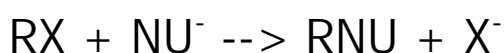
مکانیسم واکنش جانشینی هسته دوستی

واکنش جانشینی هسته دوستی از طریق دو مکانیسم پیش می‌.

1) واکنش جانشینی نوکلئوفیلی دو مولکولی یا درجه

(S_N2)²

واکنش S_N2 با واکنش کلی



که در آن RX⁻ نوکلئوفیل است نشان داده میشود. در این واکنش، سرعت به غلظت سوبسترا و نوکلئوفیل وابسته است و مرحله تعیین کننده سرعت، شامل



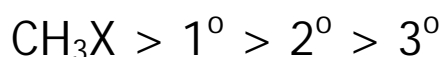
واکنشهای S_N2 در یک مرحله صورت می‌گیرند و نوکلئوفیل از قسمت مثبت مولکول برخلاف جهت گروه ترک کننده حمله می‌کند و واکنش با وارونگی کامل پیکربندی است. سوبسترای مورد استفاده فعال نوری باشد محصول نیز فعال نوری خواهد بود. این واکنشها فضا گزین و فضا ویژه هستند.

مکانیسم واکنشهای جانشینی نوکلئوفیلی یک مولکولی (S_N2)

واکنش S_N2

ممانعت فضایی

در واکنش S_N2 چون در مرحله تعیین کننده سرعت، نوکلئوفیل به سوبسترا حمله می‌کند، هر چه ممانعت فضایی اطراف کربن حامل گروه ترک کننده کمتر باشد، واکنش سریعتر انجام می‌گیرد. بعنوان مثال در آلکیل هالیدها، ترتیب واکنش‌پذیری در واکنش S_N2 این صورت است (نوع کربن):



با بیشتر شدن تراکم در اطراف کربن حامل گروه ترک کننده، قسمت پشت مولکول یعنی جایی که حمله صورت می‌گیرد، غیر قابل دسترس می‌شود. این تراکم بالا بویژه در حالت گذار، بر اثر برهم‌کنش‌های بین گروه‌های مختلف، باعث بالا آمدن انرژی حالت گذار و پایین آمدن سرعت واکنش می‌شود.

نوکلئوفیل

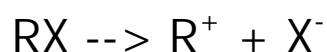
چون سرعت واکنش به سرعت سوبسترا و نوکلئوفیل وابسته است، افزایش غلظت در هر یک از آنها باعث بیشتر شدن

سرعت واکنش می . معمولا باز قوی، هسته دوست قوی تر و باز ضعیف، گروه ترک کننده بهتری است.

2) واکنشهای جانشینی نوکلئوفیلی یک مولکولی

(S_N1)

در این واکنشها ابتدا سوبسترا به آهستگی تفکیک می یک کربوکاتیون ایجاد می کند و سپس نوکلئوفیل به کربوکاتیون حمله کرده، با آن پیوند ایجاد می کند که این مرحله بسیار سریع است.



در این واکنش سرعت واکنش فقط به غلظت سوبسترا بستگی دارد و مرحله تعیین کننده سرعت تشکیل کربوکاتیون . در این واکنش، بعلت ایجاد کربوکاتیون مسطح (هیبرید

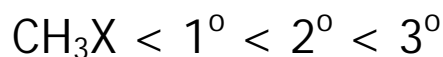
(sp^2)، نوکلئوفیل می‌تواند به راحتی از هر دو طرف به کربوکاتیون حمله کند، بنابراین محصول واکنش زمانی که اتم کربنی که مورد حمله قرار گرفته نامتقارن باشد مخلوطی از انانتیومرها خواهد بود و یک محصول راسمیک حاصل خواهد . همچنین چون کربوکاتیون ایجاد میشود در برخی مولکولها ممکن است نوآرایی شده و کربو کاتیون جابجا شود و محصولی دیگری تولید شود.

مکانیسم واکنشهای جانشینی نوکلئوفیلی یک مولکولی (S_N1)

S_N1

نوع کربوکاتیون

چون تشکیل کربوکاتیون، مرحله تعیین کننده سرعت است، هرچه کربوکاتیون ایجاد شده پایدارتر باشد، سریعتر تشکیل شده، در نتیجه سرعت واکنش افزایش می‌یابد. ترتیب پایداری کربوکاتیونها به این :



آلیل یا بنزیل یا یون های پایدار شده به وسیله رزونانس نیز در حد کربوکاتیون نوع سوم پایدارند

گروه ترک کننده

چون در مرحله تعیین کننده سرعت، گروه ترک کننده جدا می شود و هر چه ترک کننده باز ضعیف تر باشد ترک کننده بهتری خواهد .

نوکلئوفیل

چون نوکلئوفیل در مرحله تعیین کننده سرعت دخالتی ندارد، قدرت نوکلئوفیل در واکنشهای $\text{S}_{\text{N}}1$ مهم نیست و معمولا از نوکلئوفیل های ضعیف استفاده می . بعلت تشکیل کربوکاتیون در این واکنش امکان نوآرایی کربوکاتیون و ایجاد کربوکاتیون های پایدارتر وجود دار .

اثر حلال در واکنشهای S_N1 S_N2

در یک واکنش S_N1 ، چون تفکیک پیوند $C - X$ صورت می‌گیرد، بنابراین حلالهای پروتیک مانند آب و الکل که یونهای مثبت و منفی را حلال‌پوش کرده، باعث تفکیک پیوندها می‌شوند. حلالهای مناسبی هستند. اما در واکنش S_N2 حلالهای آپروتیک قطبی مانند CH_3OH که می‌توانند کاتیون را حلال کنند و در نتیجه نوکلئوفیل که بار منفی دارد، بدون مزاحمت راحتی به سوپسترا حمله می‌کند.

مقایسه کلی واکنشهای S_N1 S_N2

S_N1

S_N2

واکنش درجه

واکنش درجه دوم

=KRX

=KRXNU

مخلوطی از وارونگی و حفظ پیکربندی

وارونگی کامل پیکربندی

فضا گزین و فضا ویژه

نوآرایی

حلالهای پروتیک

حلالهای آپروتیک

@iranianchemist