

هاليدات الالكيل

Alkyl halides

1. مقدمة
2. تسمية هاليدات الالكيل Naming Alkyl Halides
3. الخواص الفيزيائية :Physical Properties
4. البنية Structure
5. الفعالية Reactivity
6. تحضير هاليدات الالكيل Preparations of Alkyl Halides
7. تفاعلات الهاليدات العضوية Reaction of Organic Halides

جامعة
المنارة
MANARA UNIVERSITY

هالپیدات الالکیل

Alkyl halides

مقدمة-1

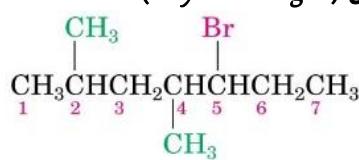
- هاليدات الالكيل هي مركبات عضوية تحتوي على الأقل على رابطة كربون هالوجين -C(X)-، ويمكن أن تحتوي عدة روابط (C-X).
 - وتملك الصيغة العامة التالية: R-X، حيث (X = F, Cl, Br or I).
 - تستخدم كمواد أولية starting materials وكواشف reagents في اصطناع مواد أخرى أكثر تعقيداً (في الاصطناع العضوي)، كما تستخدم كمذيبات مقاومة للحرائق Fire-resistant solvents.

2-تسمية هاليدات الالكيل : Naming Alkyl Halides

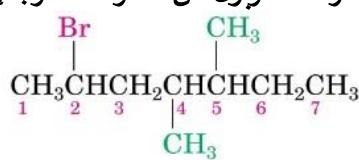
تسى هذه المركبات أما كمشتقة من الجذر الوظيفي (Alkyl halide style)، حيث يذكر اسم الجذر (alkyl or aryl) متبوعاً بكلمة هاليد Halide، أو كمشتقة من الالكانتس alkanes، حيث يعد الهالوجين كمتبادل فنذكر اسم الالكان مسبوقاً باسم الهالوجين (fluoro chloro bromo and iodo) Halogen.

النقط الرسمى Haloalkane style

- ٠٣- تقوم التسمية على أساس أطول سلسلة كربونية ممكنة longest carbon chain ، التي تحتوي الرابطة الثنائية أو الثلاثية في حال وجودها.



5-Bromo-2,4-dimethylheptane



2-Bromo-4,5-dimethylheptane

- عند وجود أكثر من ذرة من نفس الالوجين فإننا نستخدم المقطع الثنائي وثلاثي ورباعي (prefix) (di, tri, tetra) الذي يشير إلى عدد ذرات الالوجين
 - عند وجود هالوجينات مختلفة فإنه يتم ترقيمهما وترتيبهما وفقاً للترتيب الهجائي اللاتيني .alphabetical order



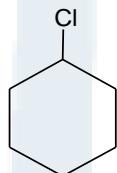
جامعة
المنارة

MANARA UNIVERSITY

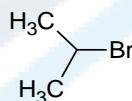


2-Bromo-5-methylhexane
(NOT 5-bromo-2-methylhexane)

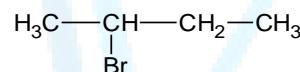
- عند وجود ذرتى هاليد Two Halides أو ذرة هاليد ومجموعة الكيل Alkyl على مسافة متساوية من الطرفين فإننا نبدأ بالترقيم من الطرف الأقرب إلى المتبادل الذي يأتي اسمه أولاً بحسب الترتيب الهجاني اللاتيني.
- **النمط الشائع Alkyl halide style**
- يتم التسمية وفق هذا النمط بوضع اسم الجذر (alkyl, cycloalkyl, aryl) متبعاً باسم الهاليد .(Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide)



Cyclohexyl chloride



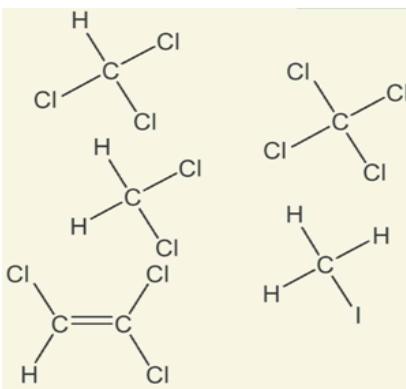
isopropyl bromide



sec.butyl bromide

تملك العديد من هاليدات الالكيل Alkyl Halides تسميات شائعة وتستخدم بشكل واسع.

- Chloroform
- Carbon tetrachloride
- Methylene chloride
- Methyl iodide
- Trichloroethylene



3-الخواص الفيزيائية :Physical Properties

الرابطة كربون-هالوجين (C-X bond) هي رابطة قطبية بسبب الفرق في الكهرسلبية بين الكربون والهالوجين مما يؤدي إلى ظهور شحنة جزئية موجبة صغيرة slight positive على الكربون وشحنة جزئية سالبة صغيرة على الهالوجين ، وينجم عن ذلك ظهور قوى تجاذب ثنائية قطب-ثنائية قطب dipole-dipole slight negative على درجات الغليان والانصهار (dipole interaction) ، مما يجعل المركبات أعلى من الالكانات alkanes الموافقة.

:Structure 4-البنية

تحتوي المجموعة الوظيفية في هاليدات الالكيل $C-X$ على ذرة كربون ذات تهجين sp^3 (hybridized) مرتبطة بذرة هالوجين برابطة σ bond ().

- يزداد طول الرابطة $C-X$ كلما اتجهنا نحو الأسفل في الجدول الدوري.
- تصبح الرابطة $C-X$ أضعف كلما اتجهنا نحو الأسفل في الجدول الدوري.

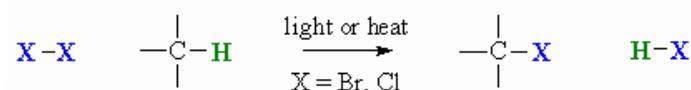
:Reactivity 5-الفعالية

- تعد الهالوجينات (I, Br and I) مجموعات مغادرة جيدة .good leaving groups
- بسبب قطبية الرابطة $C-X$ توجد شحنة موجبة على الكربون، وبالتالي تعد ذرة الكربون الكتروفifieة ، لذا فهي تخضع لهجوم النيوكليوفيلات nucleophiles ، وبالتالي تعطي تفاعلات تبادل نيوكلويوفيلاية S_N2 or S_N1 Nucleophilic reactions
- تستطيع الاسس القوية نزع الهيدروجينات- بيتا (β -hydrogens) ، مما يؤدي إلى حدوث تفاعلات حذف، وذلك وفق الآلية (E1 or E2).
- تتفاعل مع المعادن metals وبشكل خاص مع المغنتزيوم (esp. Mg) في وسط من الايترا الجاف Et_2O لإعطاء مركبات عضوية معدنية organometallic compounds
- :Preparations of Alkyl Halides 6-تحضير هاليدات الالكيل

إن المشتقات الهالوجينية نادرة الوجود في الطبيعة، لذلك يتم الحصول عليها بالاصطناع باستخدام نوعين من التفاعلات: تفاعلات التبادل، وتفاعلات الضم.

:Radical Halogenation of Alkanes 1-الهالجنة الجذرية للالكانات

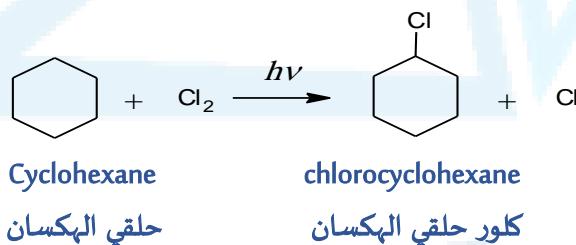
تفاعل الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية مع الهالوجينات Br_2 , Cl_2 بوجود الأشعة فوق البنفسجية معطية مزيجاً من المشتقات الهالوجينية، ويتم التفاعل بالآلية الجذرية. تتم الهالجنة تحت الضغط ودرجات عالية من الحرارة وفق التفاعل العام الآتي:



Reaction type: Radical Substitution



- عند معالجة الألكانات alkanes ($\text{R}-\text{H}$) مع Br_2 or Cl_2 فإنها تخضع لتفاعلات تبادل جذرية radical substitution reaction.
- ترتيب الفعالية النسبية للألكانات alkanes ($\text{R}-\text{H}$) تكون على النحو الآتي:
$$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{methyl}$$
- ترتيب الفعالية للهالوجينات Halogens تكون على النحو الآتي:
$$\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$$
- تعد تفاعلات chlorination and bromination تعد تفاعلات المفيدة في المخبر.
- يتم التفاعل وفق الآلية الجذرية السلسلية radical chain mechanism والتي تتطلب تشكيل intermediates.
- مرحلة الانتهاء termination step تكون قليلة الاحتمال بسبب التراكيز المنخفضة للجذور.
- كما تستطيع الألكانات الحلقة ذات الحلقة الخامسة أو السادسة أن تتفاعل مع الكلور، أو البروم بوجود الأشعة فوق البنفسجية بحسب الآلية الجذرية معطية مشتقات أحادية أو متعددة الهالوجين، مثال على ذلك:

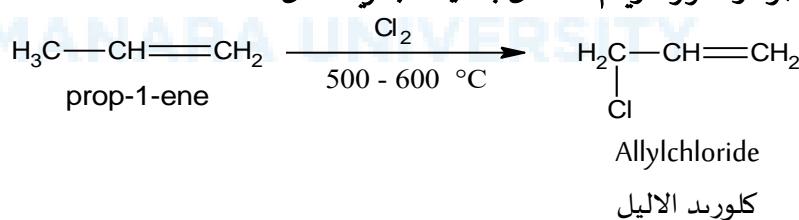


ويمكن أن يستمر الاستبدال لكل ذرات الهيدروجين.

يجري التفاعل بشدة كبيرة، غالباً ما يرافقه انفجار المادة، وتفحمها عند تأثير الفلور، لذلك لا تؤخذ هذه الطريقة لتحضير المشتقات الفلورية، إذ يتفاعل الكلور بصورة أقل، يليه البروم، ولا تحضر المشتقات اليودية بهذه الطريقة أيضاً

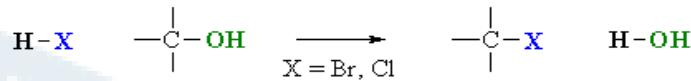
هلجنة الألكنات

يمكن لذرة الهيدروجين أن تحل محل ذرة الهيدروجين الموجودة في الموقع الأليلي، وذلك عند إجراء التفاعل بوجود الضوء والحرارة، ويتم التفاعل بالآلية الجذرية. مثال ذلك:



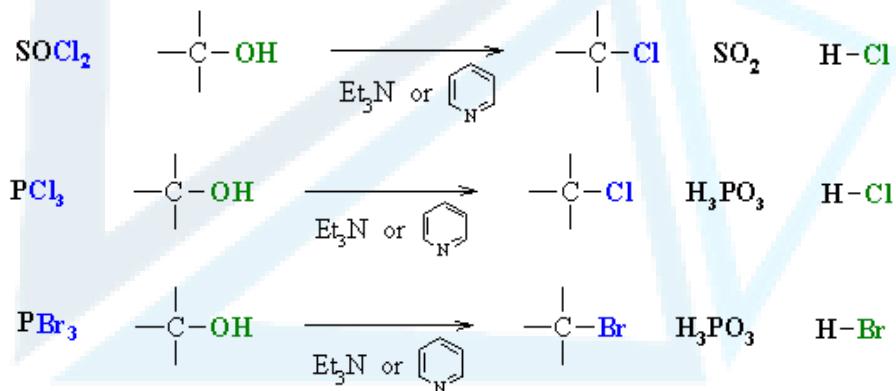
من الأغوال

تفاعل الأغوال مع HCl لتعطي هاليدات الألكيل، إذ تم برتنة الغول أولاً، ثم هاجم شاردة الهاليد ذرة الكربون الفعالة، وينفصل جزء الماء كمجموعة مغادرة جيدة:



تفاعل الأغوال مع كواشف الهاجنـة الأخرى ($SOCl_2, PX_3$)

Reaction of Alcohols with other Halogenating agents ($SOCl_2, PX_3$)



Reaction type: Nucleophilic Substitution (S_N1 or S_N2)

وتفاعل الأغوال مع كلور الثيونيل تفاعلاً سهلاً جداً؛ لأن المركبات الثانوية الناتجة تكون غازية، وتنطلق من المزيج التفاعلي، وهذا يسمح بتنقية المشتق الهاوجيني بسهولة:



من المشتقات الهاوجينية

يمكن استبدال هالوجين بأخر، وذلك بتفاعلات المشتقات الهاوجينية مع هاليدات المعادن:



يعد هذا التفاعل عكوساً، ويمكن إزالته إما باتجاه $X-RCH_2$ ، أو $X'-RCH_2$ ، عن طريق تغيير تركيز شوارد البيردروجين. يستخدم هذا التفاعل عملياً للحصول على المشتقات اليودية، والفلورية، فمثلاً يمكن الحصول على المشتقات الفلورية من المشتقات الكلورية باستخدام فلوريد الأنتموان:



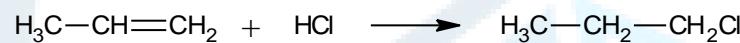
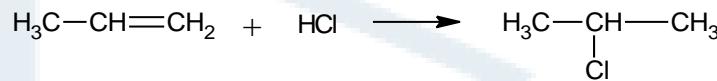


Dichloro-difluoromethane

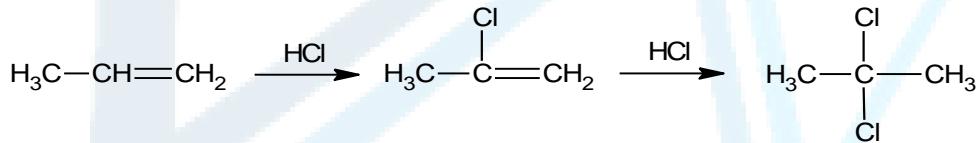
الفريون-12

من ضم هاليدات الهيدروجين إلى الألكنات والألكينات

يؤدي ضم هاليدات الهيدروجين إلى الألكنات إلى الحصول على المشتقات أحادية الهالوجين، ويكون الضم إما شاردياً وفق قاعدة ماركونيكوف (Markovnikov's rule)، أو جذرية وفق قاعدة كاراش:

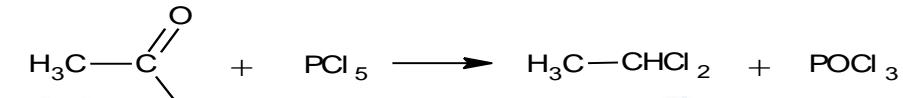


وتحتاج الألكينات ضم جزيئتين من هاليدات الهايدروجين، لتعطي المشتقات ثنائية الهايوجين التوأمية، ويتم الضم وفق قاعدة ماركوفنيكوف:



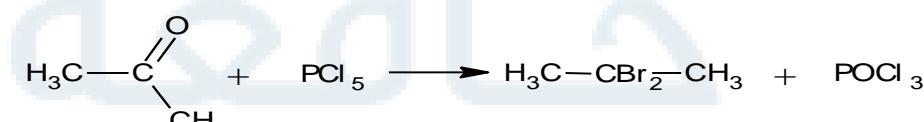
من الألدهيدات والكيتونات

يؤدي فعّال هاليدات الفوسفور الخامسة في الألدهيد والكيتونات إلى الحصول على المشتقات ثنائية الهايلد التوأمية:



acetaldehyde

1,1-dichloroethane

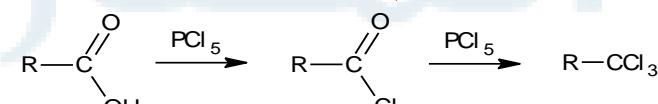


acetone

2,3-dibromopropane

من الحموض الكربوكسيلية

تحول الحموض الكربوكسيلي تحت تأثير PCl_5 إلى كلوريدات الحموض (مركبات كلور أستيل)، والتي تعطي عند تسخينها تحت الضغط المشتقات ثلاثية المallowin:



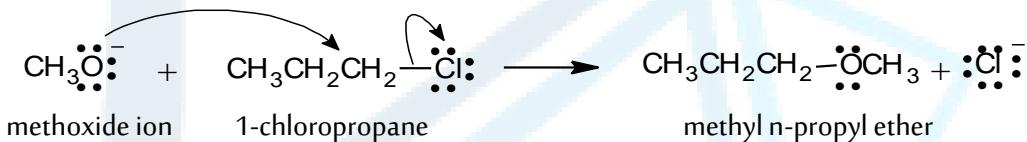


7- تفاعلات الهايليدات العضوية

تنتج فعالة المشتقات الهايلوجينية إنتاجاً جوهرياً من الأضطرابات التي تحدثها كهرسلبية الهايلوجين. فالرابطة $C-X$ مستقطبة استقطاباً شديداً، فيجد الكربون نفسه في عجز إلكتروني حاملاً لشحنة موجبة δ^+ ، ومعرضاً لهجوم الكواشف النيوكليوفيلية (الشفوفة بالنوى). كما تخضع الروابط $H-C$ المجاورة للهايلوجين، فتكون مهيأة للانفصال محرة الشاردة H^+ (بفعل أساس مثل).

1- تفاعلات الاستبدال Substitution Reactions

تتمتع ذرة الكربون المرتبطة بالهايلوجين في هايليدات الألكيل بشحنة جزئية موجبة، لذلك فهي مركز للهجوم من قبل شاردة سالبة، أو طرف غني بالإلكترونات في مداره الخارجي، ونتيجة ذلك، يحصل تفاعل استبدال (substitution)، إذ تحل ذرة أو مجموعة محل أخرى:



في تفاعلات الاستبدال التي تتم على هايليدات الألكيل، تدعى شاردة الهايليد X المجموعة المغادرة (leaving group)، وتعد شاردة الهايليد مجموعة مغادرة جيدة؛ لأنها أساس ضعيف، إذ أن الأساس القوية، مثل OH^- هيمجموعات مغادرة رديئة.

تفاوت شوارد الهايليد في فعاليتها كمجموعة مغادرة، ففي الوقت الذي فيه شاردة اليود أسهل استبدالاً في يوديد الميتيل، تعد شاردة البروم، ثم شاردة الكلور أقل قابلية للاستبدال؛ لأن F^- هي أساس أقوى من بقية شوارد الهايلوجينات الأخرى، وهي ليست مجموعة مغادرة جيدة. يمكن ترتيب هايليد الألكيل حسب فعاليتها كما يأتي:



والذرة أو المجموعة المهاجمة لهاليد الألكيل تدعى **نيوكليوفيل** (nucleophile) (محبة للنواة)، ويرمز لها عادة بالرمز Nu . وبشكل عام، يهاجم الكاشف النيوكليوفيلي الموقع الموجب الفقير بالإلكترونات، وبالتالي فهو أساس لويس، ومعظم النيوكليوفيلات، كما سبق وبيننا، هي شوارد سالبة (ذرات أومجموعات)، أو معتدلة تحتوي على زوج إلكتروني حر، أو أكثر، يمكن أن يستعمل لتشكيل رابطة بسيطة σ ، ويسمى التفاعل حينها الاستبدال النيوكليوفيلي Nucleophilic substitution.

وعموماً، يمكن ترتيب الكواشف النيوكليوفيلية حسب قوتها (مقاسة في محلول بروتوني كالماء، أو الكحول) وفق ما يأتي:



العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل:

1- تأثير الجذر - R-(Effect of -R)

في تفاعل S_N1 تكون الخطوة الأولى هي فقدان المجموعة المغادرة (leaving group, LG) وتشكل كاربوكاتيون وسطي وهي الخطوة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل ، وبالتالي كلما كان الا carbocation أكثر ثباتاً كلما ازدادت سرعة التفاعل.



2- تأثير المجموعة المغادرة - LG :

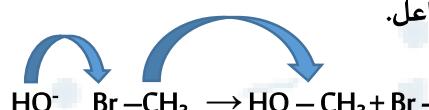
يتم التفاعل بسرعة أكبر كلما كانت المجموعة المغادرة أفضل. وأفضل المجموعات المغادرة هي المجموعات الأقل أساسية والمجموعات الثابتة.

3- تأثير النيوكلويوفيل الداخلي : Nu-

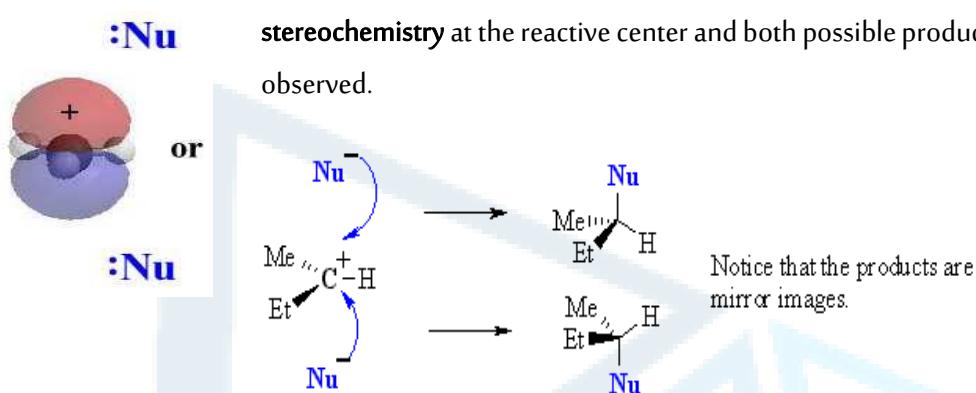
باعتبار أن الخطوة الأولى في تفاعل S_N1 هي فصم للرابطة C-LG مع تشكيل كاربوكاتيون الوسطي وهي الخطوة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل وهذه الخطوة تتم بدون تدخل النيوكلويوفيل ، لذلك لا يكون لنيوكلويوفيل تأثير على سرعة التفاعل S_N1 .

4- الفراغية الكيميائية Stereochemistry:

يملك الكاربوكاتيون الوسطي المتشكل في التفاعل S_N1 بنية مستوية (planar carbocation) ، وبالتالي يمكن أن يخضع لهجوم النيوكلويوفيل من أي جهة من طرف المستوى (من الأعلى أو الأسفل) ، أي لا يوجد تأثير للعلاقة الفراغية على سرعة التفاعل.



In an S_N1 , the nucleophile attacks the planar carbocation. Since there is an equally probability of attack on either face there will be a **loss of stereochemistry** at the reactive center and both possible products will be observed.



الأليفة S_N2 (Mechanism)

إن S_N2 هو تبادل نيوكلويوفيلى ثنائي الجزيء bimolecular:

- تعطى عبارة سرعة التفاعل بالعلاقة: $\text{rate} = k [\text{Nu}][\text{R-LG}]$

- يتم هذا التفاعل في خطوة وحيدة يشترك فيها كل من النيوكلويوفيل Nu والركازة substrate [R-LG]

العوامل المؤثرة على سرعة التفاعل:

1- تأثير الجذر - R- (Effect of R-)

يتم تفاعل S_N2 في خطوة وحيدة يشترك فيها كل من النيوكلويوفيل Nu والركازة substrate [R-LG] وبالتالي تزداد الإعاقبة الفراغية بالانتقال من الركازة إلى الحالة الانتقالية transition state (تكون رباعية التساند في الركازة بينما تصبح خماسية التساند في الحالة الانتقالية)، لذلك فإن methyl and 1° alcohols تتفاعل مع HX بسرعة أكبر وفق الآليّة S_N2



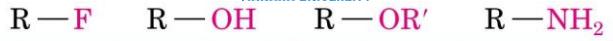
2- تأثير المجموعة المغادرة - LG -

كما هو الحال في تفاعل S_N1 يتم التفاعل بسرعة أكبر وفق الآليّة S_N2 كلما كانت المجموعة المغادرة أفضل. كما ذكرنا سابقاً إن أفضل المجموعات المغادرة هي المجموعات الأقل أساسية والمجموعات الثابتة.



جامعة
المنارة

MANARA UNIVERSITY



These compounds do not undergo $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions.

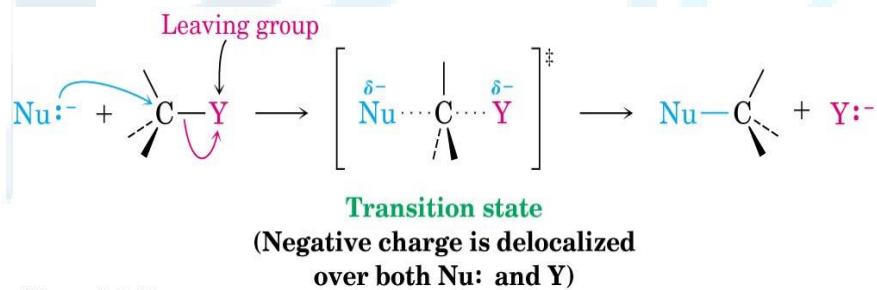
© Thomson - Brooks Cole

3- تأثير النيوكليوفيل الداخل : Nu^-

باعتبار أن التفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ يتم في خطوة وحيدة يشترك فيها كل من النيوكليوفيل Nu^- والرکازة $\text{R}-\text{LG}$ ، فهو يؤثر على سرعة التفاعل . لذلك يكون للنيوكليوفيل تأثير كبير على سرعة التفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$.

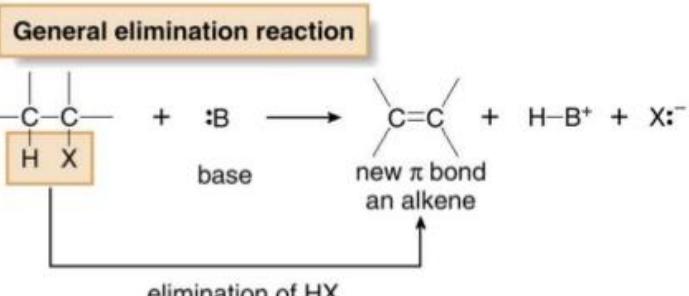
4- الفراغية الكيميائية: Stereochemistry

يتم هجوم النيوكليوفيل غالباً على ذرة الكربون الالكتروفيلية من الجهة المقابلة لتوضع الزمرة النيوكليوفيلية المغادرة LG^- ، لذلك غالباً ماتترافق تفاعلات التبادل $\text{S}_{\text{N}}2$ مع انقلاب تشكيل ذرة الكربون مركز التبادل. of configuration



تفاعلات الحذف :Elimination reactions

إن تفاعلات الانزعاج مثلها مثل تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي، فهي تحدث مع مجموعات فعالة أخرى بالإضافة إلى هاليدات الألكيل:



Leaving groups

OH, OR, N_2^+ , N_3^- , H_2O^+ , NR_3^+ and SR_2^+

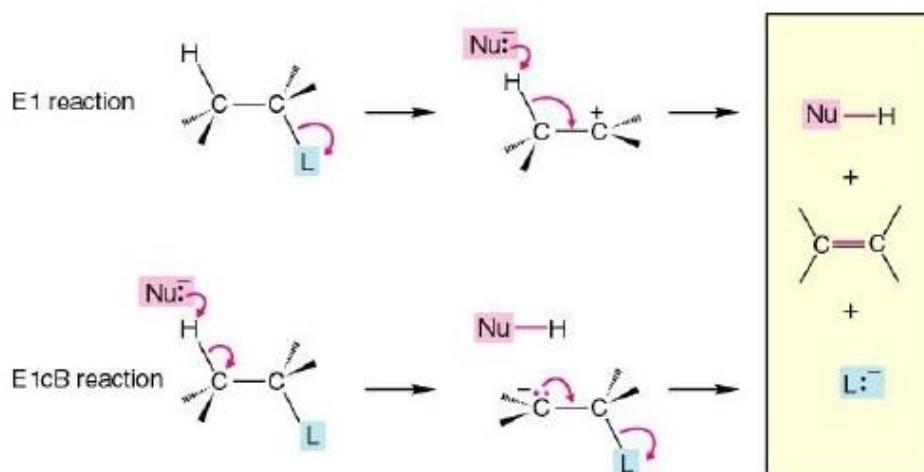
وتخضع تفاعلات الحذف - مثلها كتفاعلات الاستبدال النيوكلويوفيلي - لميكانيكيتين مختلفتين: انتزاع أحادي الجزيء، ويرمز له بالرمز E_1 ، وانتزاع ثنائي الجزيء، ويرمز له بالرمز E_2 . كما أن العوامل المؤثرة في توجيه التفاعل إلى E_1 و E_2 هي تقريباً العوامل المؤثرة في توجيه التفاعل S_N1 و S_N2 نفسها.

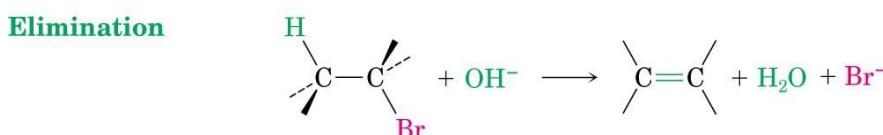
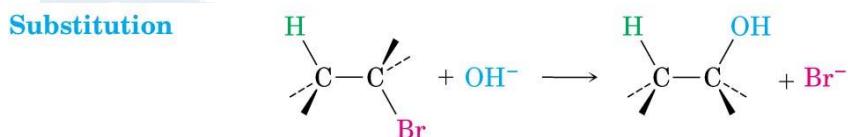
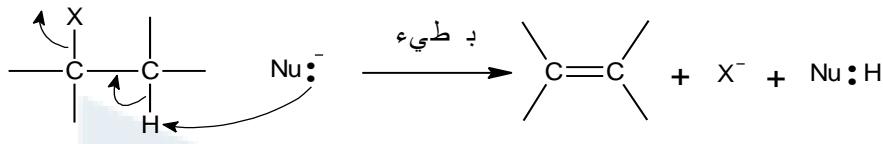
فمثلاً نجد أن E_1 تم مع الهاليدات الثالثية في محليل ذات تراكيز قاعدية ضعيفة. ويجب أن لا يغيب عن البال أن تفاعلات الحذف ، وكذلك تفاعلات الاستبدال النيوكلويوفيلي تم بوساطة كواشف قاعدية، لذلك فإن ثمة منافسة بين تفاعلات الاستبدال والحذف تعتمد على عدة عوامل، مثل قوة الكاشف (النيوكلويوفيلي)، وشروط التفاعل.

خلاصة Summary :

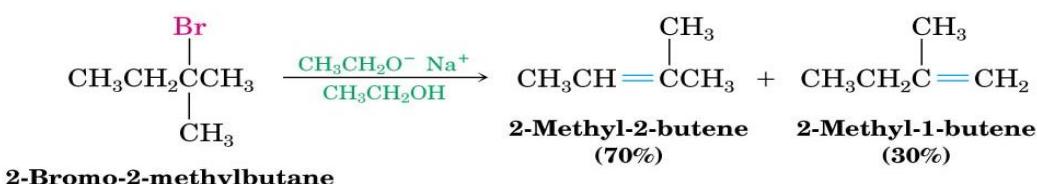
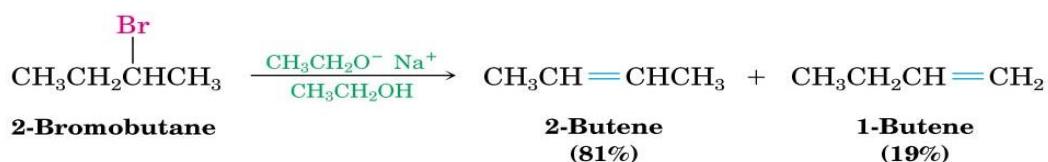
- تعطي هاليدات الألكيل تفاعلات حذف إلى جانب تفاعلات التبادل وهي معاكسة لتفاعلات الضم Generates an alkenes Opposite of addition
- تنافس تفاعلات الحذف تفاعلات التبادل وتؤدي إلى انقاص المردود وخاصة من تفاعلات S_N1 .

الميكانيكية الأولى (E_1):





يخضع تفاعل الحذف إلى قاعدة زايتسف Zaitsev's Rule والتي تنص على أنه عند حذف الحمض HX من هاليدات الألكيل فإنه يتشكل المركب الأكثر ثباتاً (أي يكون الناتج هو الأوليفين الذي يتوافر على ذري كربون الرابطة المضاعفة فيه أكبر عدد منمجموعات الألكيلية، تكون هي الأكبر في الغالب، وذلك لأن هذا الأوليفين أكثر ثباتاً من الأوليفين الذي يتوافر على ذري كربون الرابطة المضاعفة فيه أقل عدد من المجموعات الألكيلية. وبذلك يكون الناتج وفقاً لقاعدة زايتسف Saytzeff، نسبةً إلى العالم الذي لاحظ هذه النتيجة.

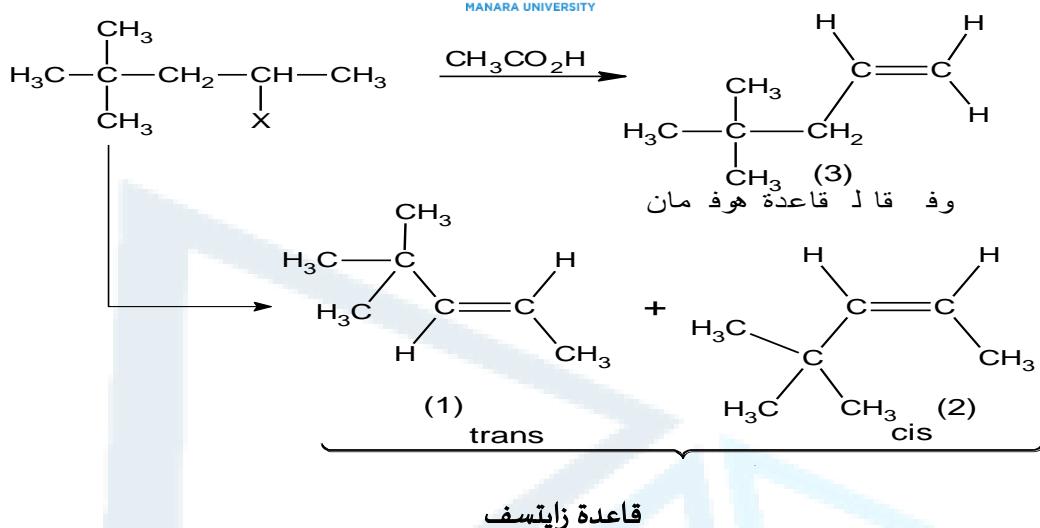


إلا أنه أحياناً نتيجة لعوامل فراغية (صعوبة وصول القاعدة إلى البروتون القابل للانزماع)، أو عوامل إلكترونية (تعتمد على الصفة الإلكترونية للحالة الانتقالية)، فإنه تتكون نسب أعلى من الأوليفين الذي يتوافر على ذرة كربون الرابطة المضاعفة فيه أقل عدد من المجموعات الألكيلية، وهذا يطبع قاعدة Hofmann، نسبة إلى العالم الذي لاحظ هذه النتيجة. وسوف لن نتطرق هنا لشرح هذه العوامل، وسنكتفي بذكر المثالين الآتيين:



جامعة
المنارة

HANARA UNIVERSITY



أهم تفاعلات استبدال $\text{S}_{\text{N}}2$ هاليدات الألكيل الأولية والثانوية

$\text{S}_{\text{N}}2$ reactions of primary and secondary alkyl halides
(e.g. $\text{R}-\text{Br}$)

