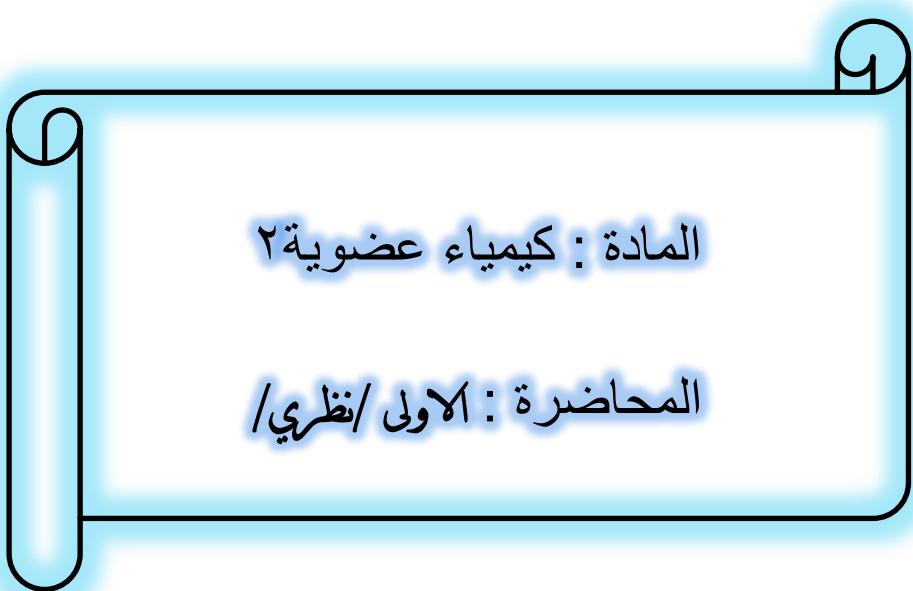




كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية



{{{ A to Z }}}

Facebook Group : A to Z مكتبة



كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية



يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

Alkyl halides هاليدات الألكيل

1. مقدمة :

تعرف المركبات العضوية التي يرتبط فيها الكربون بالهالوجين بالمركبات العضوية الهالوجينية (ألكانات استبدلت فيها بذرة هيدروجين واحدة أو أكثر ذرة هالوجين أو أكثر ، ويشار إلى هاليدات الألكيل في معظم الأحيان باسم هاليدات الألكيل على الرغم من أنها ليست شاردية ، وتملك الصيغة العامة التالية:



.($X = F, Cl, Br$ or I) $R-X$ حيث (

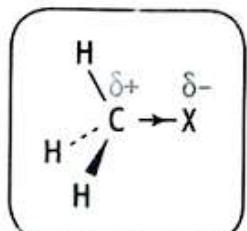
2. الاستخدامات :

تستخدم هاليدات الألكيل :

- كمواد أولية (مذيبات ، مبيدات حشرية ، وفي التبريد والتخدير....)
- مواد أولية أو كواشف في اصطناع مواد عضوية أخرى أكثر تعقيداً .
- تستخدم كمذيبات مقاومة للحرائق

3. بنية هاليدات الألكيل وتشكل الرابطة كربون هالوجين :

يستخدم الكيميائيون عادة الرمز $R-X$ للإشارة إلى هاليدات الألكيل ، حيث R - جذر الألكيلي ما و X ذرة هالوجين (F, Cl, Br, I)



الرابطة كربون-هالوجين مستقطبة.

- تتميز الهالوجينات بأنها ذات كهرسلبية مرتفعة ، كما أنها تحوي في طبقتها الإلكترونية الخارجية سبعة إلكترونات : s^2, p^5 .

وبذلك يمكن وصف الرابطة $C-X$ رابطة مشتركة ، إلا أنها مستقطبة بسبب الكهرسلبية العالية للهالوجينات بالمقارنة مع الكربون ولهذا تكون جزيئات هاليدات الألكيل جزيئات قطبية

- تتشكل الرابطة $C-F$ في فلورو الميتان CH_3F من تداخل المدار $2p_x^3$ من الكربون مع المدار $2p_x$ من الفلور، ويتداخل شبيه بذلك للمدار $2p_x^3$ من الكربون مع كل من المدارات $3p$ و $4p$ و $5p$ من الكلور والبروم واليود على الترتيب بتشكل جزيئات كلورو الميتان وبرومو الميتان وبيودو الميتان .

طاقة الرابطة $k J.mole^{-1}$	طول الرابطة pm	الرابطة
467 الرابطة الأقوى	138.5	 $CH_3 - F$ $2sp^3 - 2p$
346	178.4	$CH_3 - Cl$ $2sp^3 - 3p$
290	192.9	$CH_3 - Br$ $2sp^3 - 4p$
228 الرابطة الأضعف	213.9	 $CH_3 - I$ $2sp^3 - 5p$

- يتزايد طول الرابطة كربون - هالوجين عند الانتقال من الفلور إلى اليود (عل)

- تتناقص قوة الرابطة كربون هالوجين حين الانتقال من الفلور إلى اليود ، ويعود سبب تناقص قوتها إلى أن تداخل المدارات يكون أعلى كفاءة عندما يحدث بين المدارات المتناسبة إلى عدد الكم الرئيس ذاته ، كما تتناقص هذه الكفاءة مع ازدياد الفرق بين أعداد الكم الرئيسة التي تتنمي لها المدارات المتدخلة

4. تصنيف هاليدات الألكيل ونسميتها :

- تصنف هاليدات الألكيل بأولية وثانوية وثالثة .
- تستخدم قواعد التسمية المنهجية IUPAC في تسمية المركبات العضوية الهايوجينية ، حيث تسمى باسم الهيدروكربون المواافق مسبوقة باسم الهايوجين كمتبادل ، وتعرف المركبات العضوية الهايوجينية أحياناً بأسماء شائعة أيضاً ، وهي الموجودة ما بين قوسين ، فيما يلي :

CH ₃ Cl (Methyl chloride) Chloromethane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br (n - propyl bromide) 1 - Bromopropane	{	1° halides هاليدات أولية
تسمية شائعة	تسمية نظامية		هاليدات أولية
I CH ₃ - CH - CH ₃ (Isopropyl iodide) 2- Iodopropane	Cl Cyclopentyl chloride (Cyclopentyl chloride)	{	2° halides هاليدات ثانوية
Chlorocyclopentane	Br		هاليدات ثانوية
CH ₃ CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - C - CH = CH ₂ Br 3-Bromo-3-methyl-1-hexene	CH ₃ CH ₃ - C - CH ₃ Br (tert-Butyl bromide)	{	3° halides هاليدات ثالثية
Chlorocyclopentane	Br		هاليدات ثالثية

من الملاحظ : تكون التسمية على أساس أطول سلسلة كربونية ممكنة longest carbon chain ، وترقم من الطرف الأقرب إلى الرابطة الثانية أو الثالثية (في حال وجودها) ، بينما ترقم من الطرف الأقرب إلى المتبادل (في حال غياب الرابطة المضاعفة وترتبط المتبادلات حسب الأبدية الهايوجينية alkyl or halogen) :



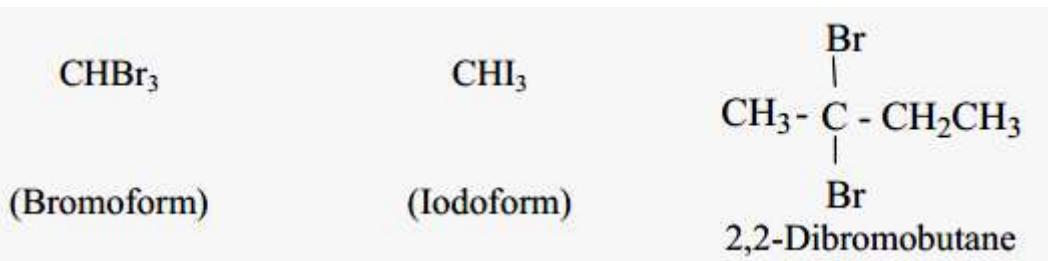
© Thomas - Brooks Cole

5-برومو-4،2-ثنائي ميتيل البوتان

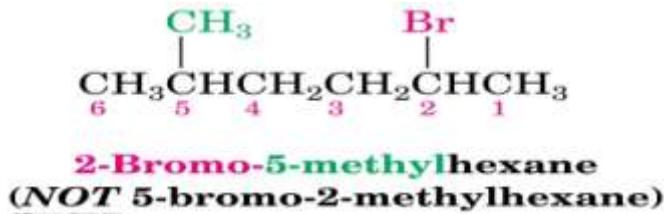
2-برومو-5،4-ثنائي ميتيل البوتان

عند تعدد ذرات الهايوجينات تستخدم المقاطع الدالة على التكرار كما يتضح مما يلي :

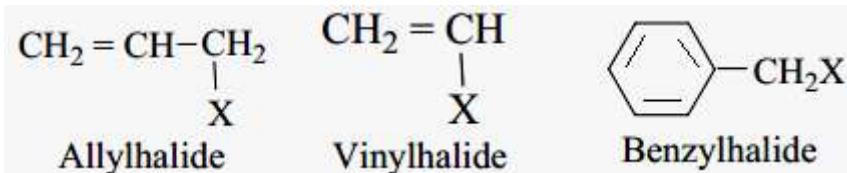
CCl ₄ (Carbontetrachloride) Tetrachloromethane	CHCl ₃ (Chloroform) Trichloromethane	CH ₂ Cl ₂ (Methylene chloride) Dichloromethane
رباعي كلور ميتان (رباعي كلوريد الكربون)	ثلاثي كلورو ميتان (الكلوروفورم)	ثنائي كلورو ميتان (كلوريد ميتان)



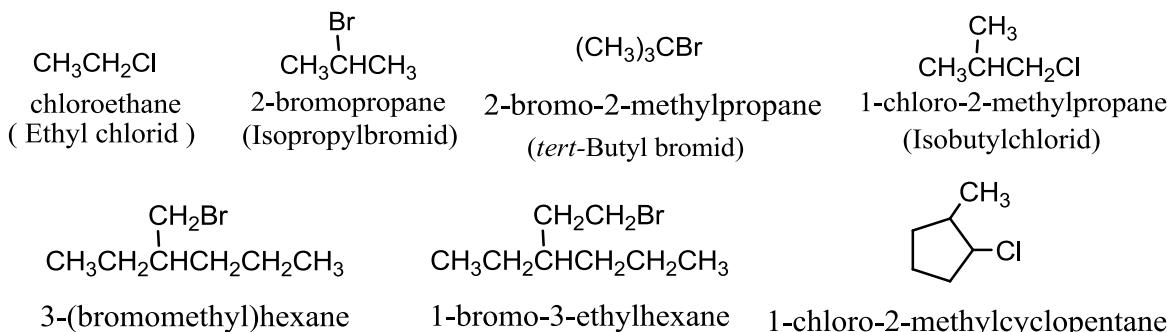
- عند وجود هالوجينات مختلفة فإنه يتم ترتيبها وفقاً للترتيب الهجائي اللاتيني alphabetical order



- هناك بعض المركبات المعرفة بأسماء خاصة



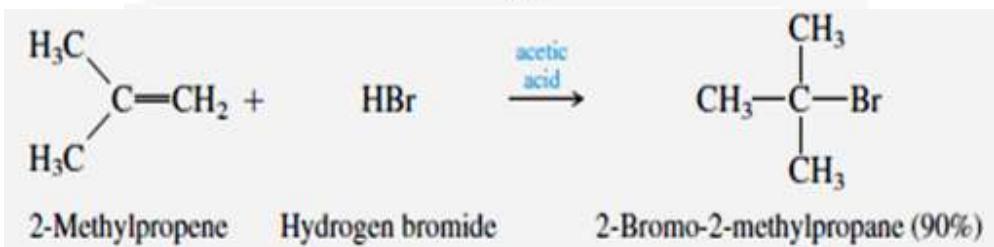
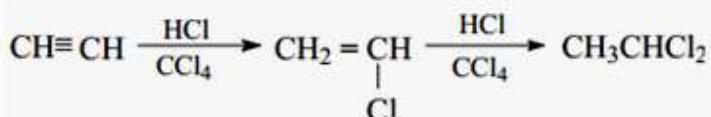
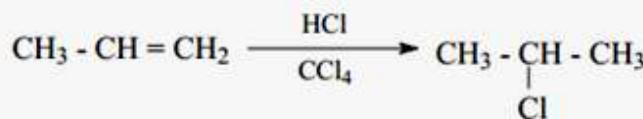
أمثلة مختلفة •

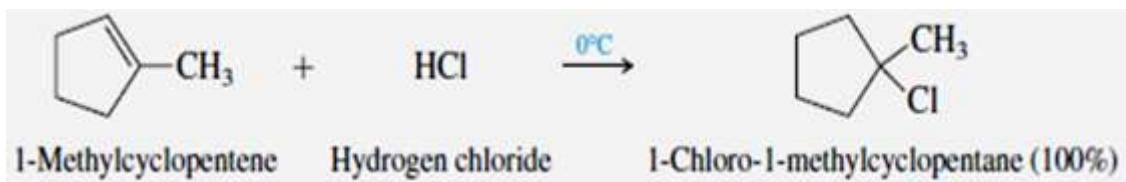


5. تحضير هاليدات الألكيل :

1. تحضير هاليدات الألكيل وفق تفاعلات الضم addition reactions بطرقين :

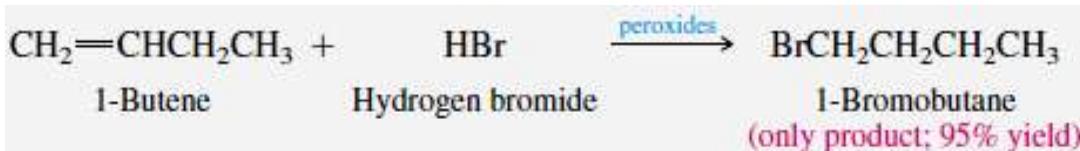
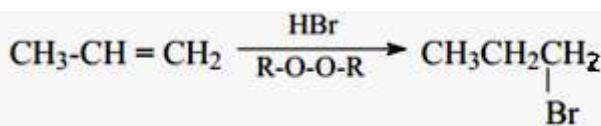
• وفق قاعدة ماركونيكوف :





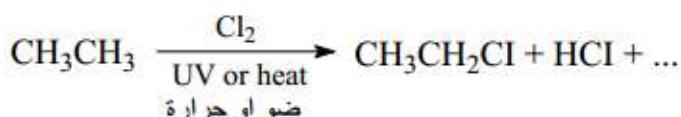
• وفق عكس قاعدة ماركونيكوف :

للحصول على ناتج عكس قاعدة يضاف البيروكسيد أو أي مادة مولدة للجذور الحرة :

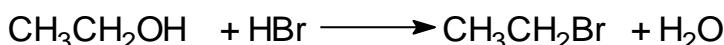


2-5. ويمكن الحصول على هاليدات الألكيل وفق تفاعلات الاستبدال : substitution reactions

• الهمجنة الجذرية لالكانات Radical halogenation of alkanes



• تفاعل الأغوال مع هاليدات الهيدروجين Reaction of alcohols with hydrogen halides



• تفاعل الأغوال مع عدد من الكواشف مثل: SOCl_2 , PCl_3 , PBr_3 (بحث الأغوال)

6. خواص هاليدات الألكيل وأهم استخداماتها :

تعرفنا على أن الرابطة كربون-هالوجين (C-X bond) هي رابطة مستقطبة بسبب الفرق في الكهربائية بين الكربون والهالوجين ، والذي يؤدي ذلك إلى ظهور شحنة جزئية موجبة صغيرة slight positive على الكربون وشحنة جزئية سالبة صغيرة slight negative على الهالوجين . مما يؤدي إلى :

ظهور قوى تجاذب ثنائية قطب-ثنائية قطب (dipole-dipole interaction) ، مما يجعل درجات الغليان والانصهار melting points and boiling points لهذه المركبات أعلى من الالكانات alkanes الموافقة.

تتميز هاليدات الألكيل بأنها ذات كثافة وقرينة انكسار عاليتين (مقارنة مع الفحوم الهيدروجينية المواتقة) وخاصة المشتقات البرومية واليودية .

لا تتحل المشتقات الهالوجينية بالماء ، ولكنها تمتزج مع الفحوم الهيدروجينية بكل النسب ، ولهذا تستخدم بعض المركبات الهالوجينية كمذيبات جيدة لكثير من المركبات العضوية ، هذا وبعد كل من رباعي كلور الكربون CCl_4 وثلاثي كلورو الإيثان $\text{CHCl}_3 = \text{CCl}_2$ من المذيبات الجيدة للبرافينات والدهون والراتنجات والزيوت ، إن أغلب المركبات العضوية الهالوجينية سامة ، حتى وإن كانت بتراكيز ضعيفة ، وقد تسبب تلف الكبد حين التعرض لها لفترات طويلة .

الجدول (1) درجات غليان الألكانات النظامية ومشتقاتها الهالوجينية

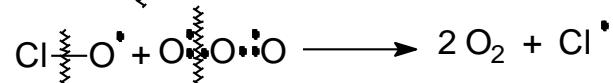
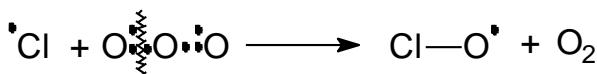
R -	H	F	Cl	Br	I
CH ₃ -	-161.7	-78.4	- 24.2	3.6	42.4
CH ₃ CH ₂ -	- 88.6	- 37.7	12.3	38.4	72.3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	- 42.1	- 2.5	46.6	71.0	102.5
(CH ₃) ₂ CH-	- 42.1	- 9.4	34.8	59.4	89.5
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	- 0.5	32.5	78.4	101.6	130.5

الفريونات واستخدامها وأضرارها :

تدعى المشتقات الفلورية والكلورية للميتان أو الإيتان بالفريونات ، والتي تستخدم كغازات مبعثرة ، وفي التبريد وفي أجهزة تكييف الهواء ، أذ تتصف بأنها : عديمة الرائحة وغير سامة وغير قابلة للاشتعال أو الالتهاب .



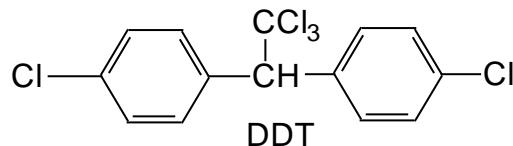
عندما تتحرر الفريونات بعد استخدامها تجد طريقها إلى الجو ، حيث تنتشر ببطء من الطبقات السفلية من الغلاف الجوي إلى الجزء العلوي من الغلاف الجوي (الستراتوسفير) ، وتتجمع هناك . تتفكك هذه الفريونات تدريجياً بتأثير أشعة الشمس (الأشعة مأ فوق البنفسجية) فتعطى ذرات من الكلور (جذور حرة). ويعتقد أن هذه الذرات من الكلور تعمل على تفكيك الأوزون ، ولقد أمكن مثلاً إثبات وجود الفريون - 12 في الطبقات العليا من الغلاف الجوي ، حيث يتفكك بواسطة الطاقة العالية التي ترافق الإشعاعات مأ فوق البنفسجية ($\lambda \leq 227 \text{ nm}$) فيعطي ذرات من الكلور .



تعمل ذرات الكلور المتحررة إذن من الفريون على تفكيك جزيئات الأوزون، وفي التفاعل الثالث تتفكك جزيئات إضافية من الأوزون مع تحرير ذرة من الكلور التي تتبع العملية .

تستخدم المركبات العضوية متعددة الكلور (مثل الد. د. ت وسداسي كلور حلقي الهكسان والأدرين) كمبيدات حشرية ، بالرغم من أن بعض الدول حرم استخدامها لأن هذه المبيدات تملك تأثيراً ساماً تراكمياً وتساهم مساهمة ملحوظة في تلوث البيئة ، لذا توصي منظمات الصحة العالمية والإقليمية بمنع استخدام هذا النوع من المبيدات .

p- Dichloro diphenyl trichloroethane

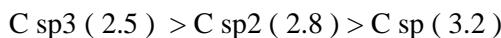
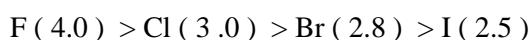


1،1،1. ثلاثي كلورو 2،2،2. ثنائي (بارا . كلورو فينيل) الإيتان " د.د.ت "

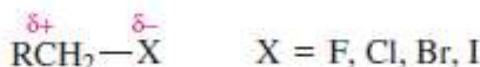
يتصف بوليمر التفلون $F(CF_2)_n$ ؛ عدد ضخم . بمقاومته الشديدة للحرارة والعوامل الكيماوية ، ويمتاز بملمس زلق ، لذا يستخدم أحياناً كطلاء يحمي السطوح ، ويستخدم أيضاً في تغطية أوعية الطبخ من الداخل .

7 . فعالية المركبات العضوية الهايوجينية

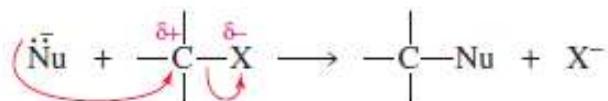
إن معظم الهايوجينات أكثر كهرسلبية من الكربون ذي التهجين sp^3



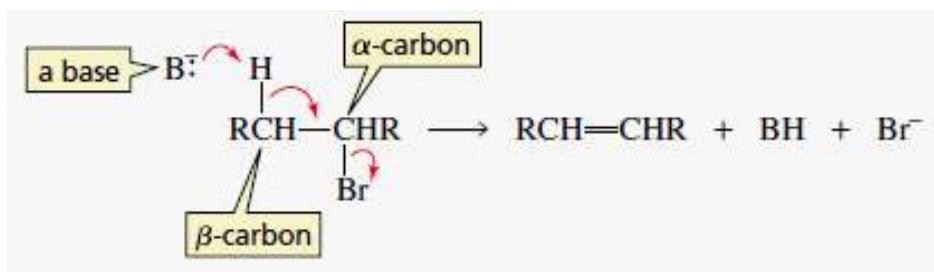
نتيجة لذلك فإن الكثافة الإلكترونية للرابطة المشتركة كربون - هالوجين تنماز إلى جهة الهايوجين ، وينتج عن ذلك عزم ثبائي القطب بحدود 2.2 ديباي. وهذا يؤدي إلى أن تكون ذرة الهايوجين مشحونة بشحنة سالبة جزئية (δ^-) ، بينما ذرة الكربون (α) المرتبط بالهايوجين تحمل شحنة موجبة جزئية (δ^+).



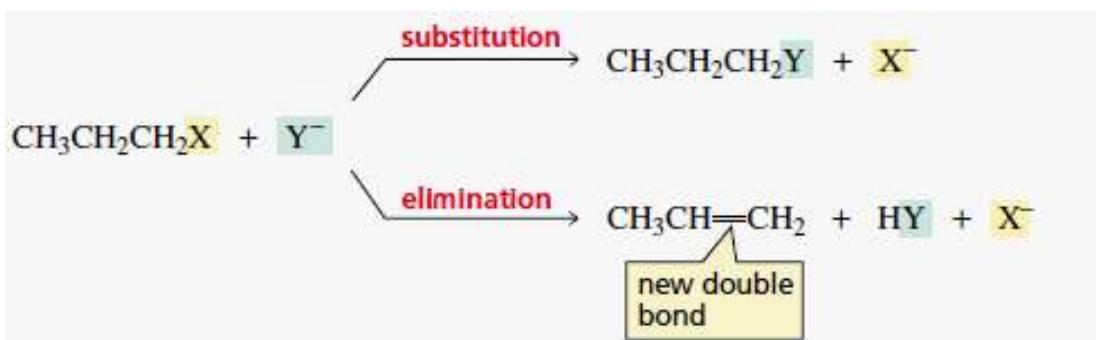
وهذا ما يفسر إمكانية هجوم الكواشف النكليوفيلية (المحبة للنوى) على الكربون الحامل للهايوجين (تبادل نكليوفيلي SN Substitution Nucleophilic).



تسعى ذرة الكربون (α) لتعويض الكثافة الإلكترونية المفقودة ، وذلك بجذب الكثافة الإلكترونية من ذرة الكربون المجاورة (β) ، وبذلك يصبح بالإمكان نزع البروتون β بفعل الأسس وتدعى هذه التفاعلات بتفاعلات الحذف Elimination ، أي أن معظم تفاعلات المركبات العضوية الهايوجينية تصنف ضمن تفاعلات التبادل النكليوفيلي وتفاعلات الحذف النكليوفيلي، وجميعها تحدث بواسطة الأسس :

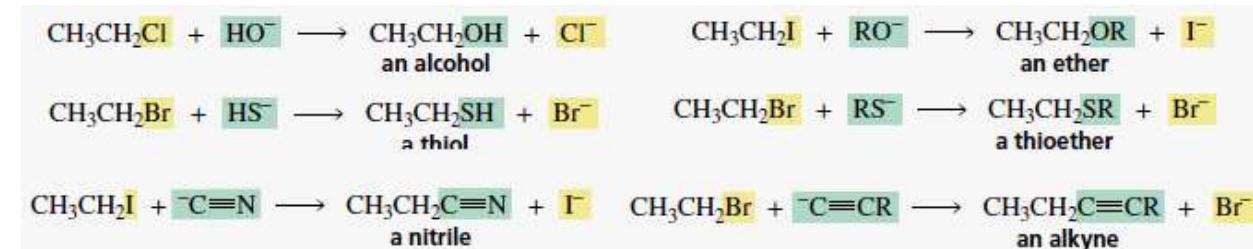


ومجمل تفاعلات المركبات العضوية الهايوجينية هي تنافسية بين التبادل والذف :



1-7. تفاعلات التبادل substitution reactions

تعد تفاعلات التبادل النكليوفيلي عند الكربون المشبع من التفاعلات العضوية المهمة والبسيطة ، وهي تستخدم كثيرة في العمليات الصناعية والمخبرية .



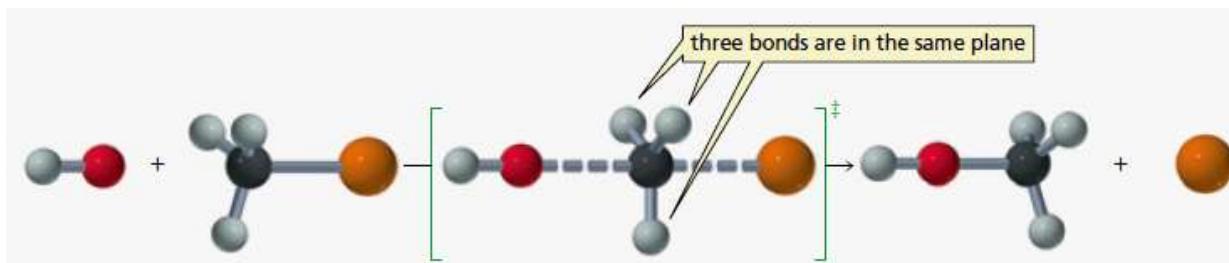
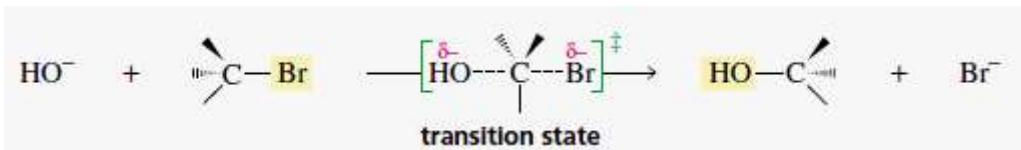
يقدم الكاشف النكليوفيلي في مثل هذه التفاعلات زوجاً من الإلكترونات للرकازة ، ليستخدم في تشكيل الرابطة الجديدة مع ذرة الكربون - α (مركز التفاعل) ، وتنفص المجموعة الراحلة عن ذرة الكربون - α مع الزوج الإلكتروني الرابط . تعتمد آلية هذا التفاعل على جملة من العوامل : الرکازة (الإلكتروفيل) ، والمجموعة الراحلة ، والنكليوفيل ، والمذيب الخ .

7-2. آلية تفاعل التبادل النكليوفيلي S_N2 Substitution Nucleophilic

وُجِدَ أن حركية تفاعل المشتقات الهالوجينية الأولية والثانوية مع المجموعات النكليوفيلية هي من المرتبة الثانية ، وأن التفاعل ثائي الجزيء . أي أن سرعة إنجاز التفاعل تتعلق بتركيز كل من المشتق الهالوجيني والنكلوفيل المتفاعل :

$$k = \text{سرعة التفاعل} [R-X] [Nu^-]$$

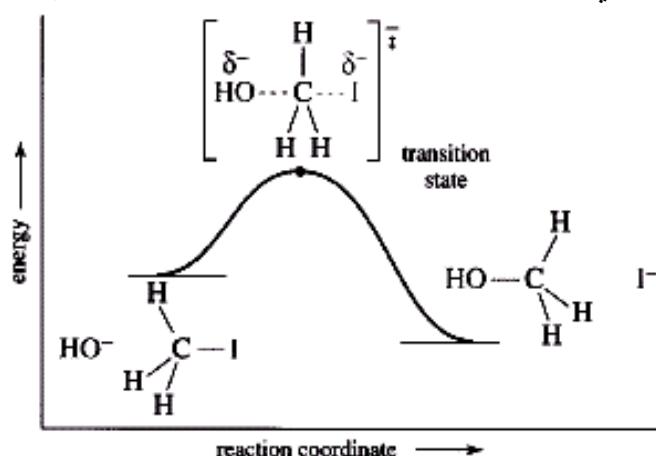
في تفاعل برومو الميتان مع هيدروكسيد الصوديوم يكون تشكل الرابطة C-OH متزامناً مع تفكك الرابطة C-Br ، وبذلك تعلم المجموعة المهاجمة OH^- على إزاحة المجموعة الراحلة Br^- ، وذلك وفق الآية التالية :



إن الكربون مركز التبادل هو كربون مشبع sp^3 ، ولذا لا يستطيع الدخول في هذا النمط من التفاعلات إلا إذا اقترب النكليوفيل (HO^- في مثيلنا) مع زوج الإلكترونات من خلف الرابطة C-Br ليتمكن البروم (المجموعة الراحلة) من المغادرة مع الزوج الإلكتروني الرابط عن الكربون مركز التفاعل . يترافق تدرج تشكل الرابطة الجديدة C-OH بتغير مع روابط المتبادلات الثلاث (ذرات الهيدروجين الثلاث في هذا المثال) ويتزامن مع خروج المجموعة الراحلة . تدعى الحالة التي تصبح فيها المتبادلات الثالثة وذرة الكربون مركز التفاعل في مستوى واحد بالحالة الانتقالية (حيث الزاوية بين كل متبادلتين 120°).

الحالة الانتقالية (transition state) ذات محتوى عالٍ من الطاقة (الشكل 1) ، لهذا يعرف التفاعل في هذه

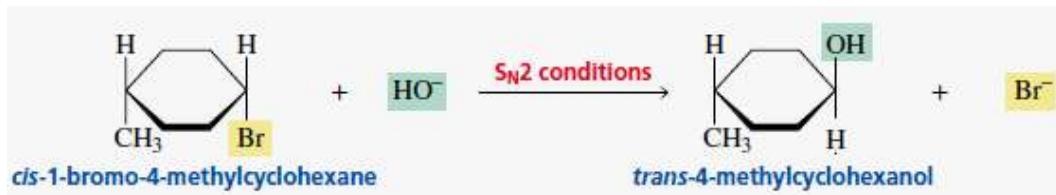
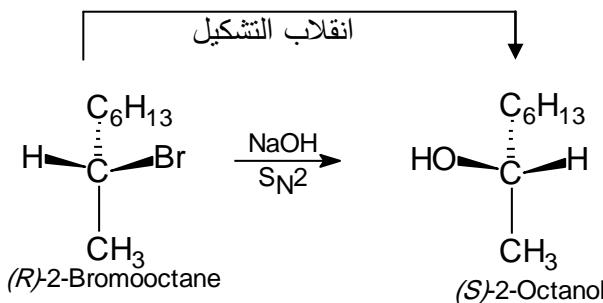
الحالة أنه تبادل نكليوفيلي شائي الجزيء S_N2 : Bimolecular nucleophilic substitution



الشكل (1) منحني تغيرات الطاقة لتفاعل تبادل OH^- مع CH_3-X

تشكل الحالة الانتقالية في التفاعل S_N2 دون وجود مركب وسطي حقيقي ، ولهذا يلاحظ عادة انقلاب التشكيل في حالة حدوثه على ذرة كربون لا متاظرة . كما هو واضح في تفاعل حلمة (R) - 2 - برومو الأوكتان الذي يتحول إلى (S) - الأوكتانول - 2 .

An inversion of configuration



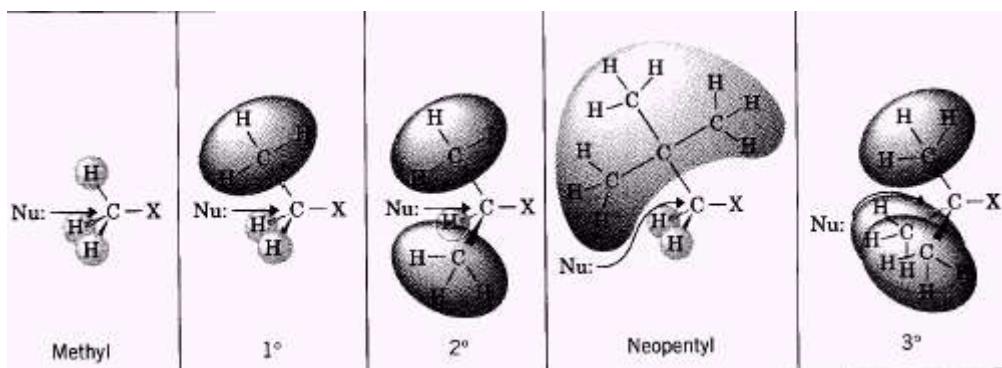
تمرين :

اكتب بطريقة مشابهة لتفاعل السابق ، تفاعل حلمة كل من (S) - 2 - كلور البوتان ، ومقرنون - 1 - كلورو - 3

- ميتييل حلقي البنantan .

خلاصة :

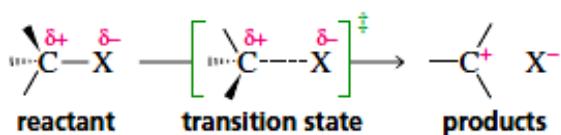
أكدت الدراسات الحركية الخاصة بتفاعلات التبادل النكليوفيلي عند هاليدات الألكيل بأن سرعة التفاعلات ذات المرتبة الثانية S_N2 تتلاقي ب بصورة ملحوظة مع ازدياد عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة بذرة كربون مركز التفاعل (أو حتى بالكربون - β المجاور) ، ويعني ذلك أن تفاعلات S_N2 تتم بصورة أفضل عند ذرات الكربون الأولية فالثانوية ، وأما الثالثية عمليا لا تحدث وفق هذه الآلية (الشكل 2) .

الشكل (2) أثر بنية الركيزة في تفاعلات S_N2

4-3. آلية تفاعل التبادل النكليوفيلي S_N1

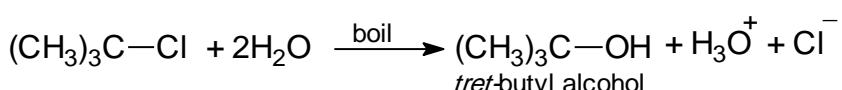
إن للعامل الفراغية للركيزة . إذن . أثراً مهماً في سرعة تفاعلات S_N2 ، ويعود سبب ذلك إلى أن الإعاقة الفراغية سترداد مع اقتراب الكاشف الذي يؤثر تركيزه أيضاً في سرعة التفاعل الإجمالي ، وهكذا تكون الحالة الانتقالية أكثر إعاقة كلما ازداد الازدحام حول الكربون مركز التفاعل ، الشكل (2) .

أي تدخل المشتقات الهايوجينية التي تتمكن من تشكيل شاردة كربونية موجبة مستقرة نوعاً ما بواسطة التشرد (مثل هالوجينات الألكيل الثالثية ، وهالوجينات الأليل ، وهالوجينات البنزيلية) في تفاعلات التبادل النكليوفيلي ، حيث لا يقترب النكليوفيل من الكربون المشبع sp^3 مركز التفاعل إلا بعد رحيل المجموعة الراحلة مع زوج إلكترونات رابطتها مع الكربون :



وبالتالي لا تتعلق سرعة هذه التفاعلات بتركيز النكليوفيل المهاجم .

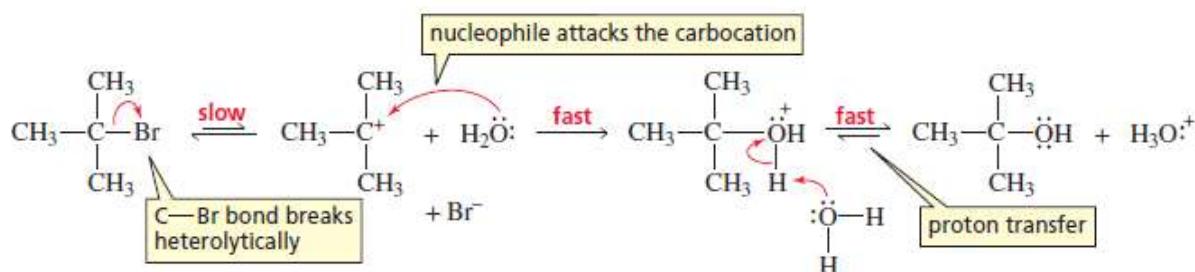
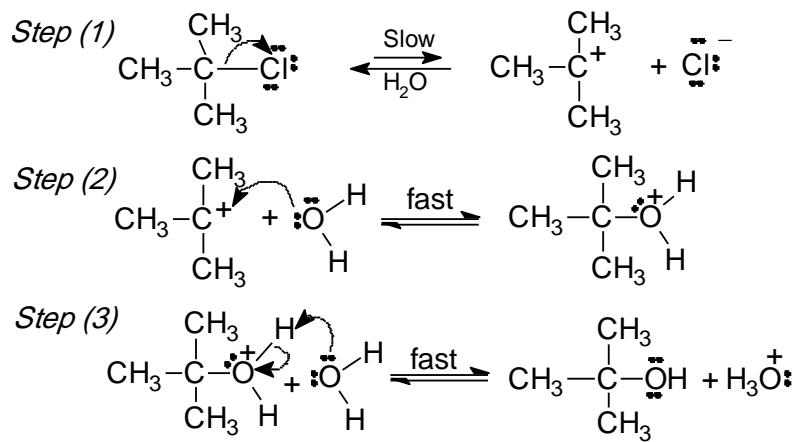
يتشكل مثلاً غول ثالثي البوتيل عندما يغلي محلول كلور ثالثي البوتيل في الماء لبضع دقائق .



تبين الدراسة التجريبية لهذا التفاعل على أن سرعته تتعلق بتركيز المشتق الهايوجيني فقط

$$k_1 [t - Bu Cl] = \text{سرعة التفاعل}$$

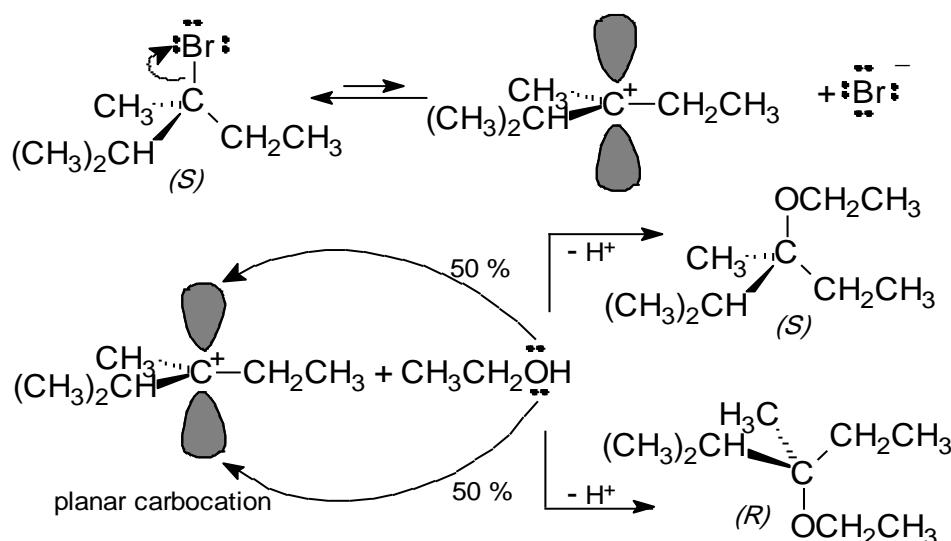
يتم التفاعل هنا على مرحلتين : الأولى وهي الخطوة البطيئة تتضمن فصم الرابطة $C-Cl$ وتشكل الكربوكاتيون ، الذي يتفاعل في المرحلة الثانية مباشرة مع المذيب أو مع أي نكليوفيل موجود بوسطه .



يرمز لآلية التفاعل بـ S_N1 (Unimolecular Nucleophilic Substitution)، وذلك للدلالة على أنها من تفاعلات التبادل النكليوفيلي أحادي الجزيء من المرتبة الأولى ، لأن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي خطوة تشد الركيزة .

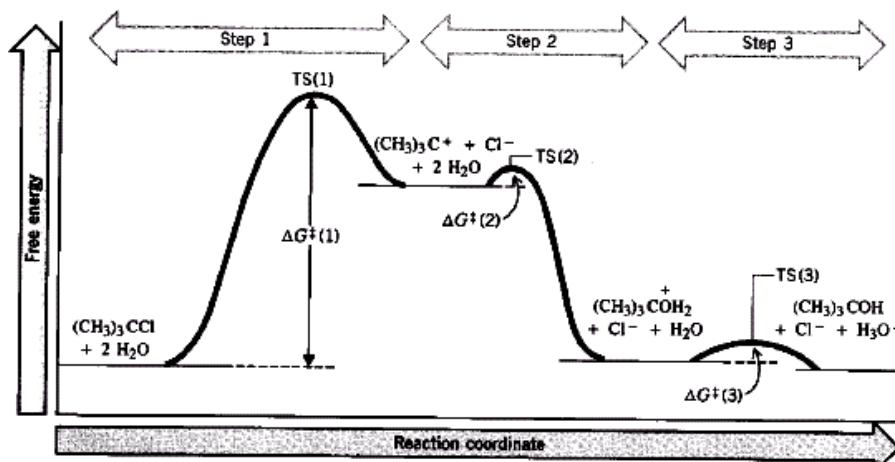
يمكن تمثيل تغير الطاقة في تفاعل التبادل S_N1 بالمنحنى المبين في الشكل (3) حيث يشير التغير البسيط في أعلى هذا المنحنى إلى ثباتية الكربوكاتيون النسبية ، المتشكل في الخطوة البطيئة لتفاعل كلور ثالثي البوتيل (S_N1) . تتضمن المرحلة الانتقالية الأولى إذن التفكك الجزيئي لرابطة المجموعة الراحلة مع الكربون .

تمر المتفاعلات في جميع تفاعلات التبادل النكليوفيلية S_N1 عبر مركب وسيط هو الكربوكاتيون ، وتكون هذه الشاردة الكربونية مستوية من الشكل sp^2 ، ولذا تتوضع المتبادلات الثلاث في الفراغ حول الذرة المركزية في مستوى واحد ، وبحيث تكون الزوايا فيما بينها متساوية (120°) .



يستطيع النكليوفيل المهاجم في الخطوة الثانية من التفاعل S_N1 أن يقترب من الكربوكاتيون من جهة المستوي الذي

يحويه وبالاحتمال نفسه . أي لا يبدي ناتج تفاعل التبادل S_N1 في حالة المركبات الفعالة ضوئياً أية فعالية ضوئية لأنه عبارة عن خليط راسيبي .



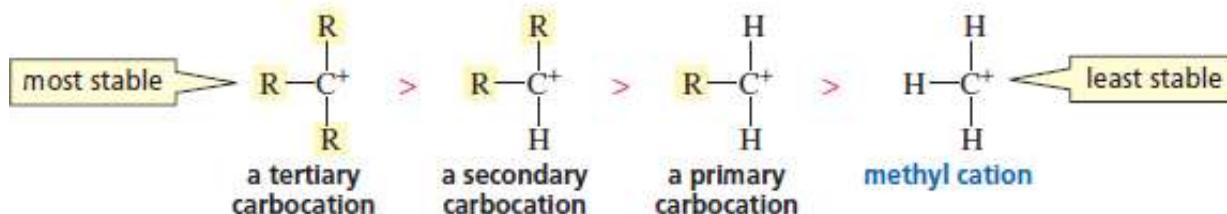
الشكل (3) منحني تغيرات الطاقة لتفاعل كلور ثالثي البوتيل S_N1

وهكذا يقال عن تفاعل التبادل S_N1 إنه يؤدي إلى الرسمة (ما عدا بعض الحالات الخاصة) ، كما هو واضح في تفاعل (S)-3-برومو - 2 ، 3 - ثانئي ميتيل البنتان مع الإيتانول .

من المعروف أن الثباتية النسبية للكربوكاتيونات تتدرج من الكربوكاتيونات الثالثية إلى الثانوية فالأولية:



relative stabilities of carbocations



لذلك لا تتفاعل الهاليدات الألكيلية الأولية وفق S_N1 إطلاقاً، وتعرض فيما يلي ملخصاً لنتائج تفاعلات التبادل النكليوفيلية وفق طبيعة الركازة المتفاولة :

تبادل عبر آلية S_N2	شكل الكربوكاتيون كمركب وسطي في محلول (S_N1)	المجموعة الألكيلية
لا يحدث	شائع	ثالثية
أحياناً	أحياناً	ثانوية
شائع	لا يحدث	أولية
شائع	لا يحدث	ميتيل

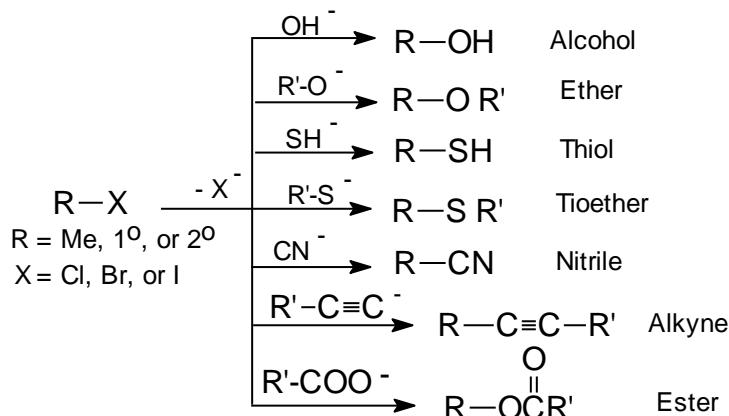
لا تؤثر نوعية النكليوفيل في سرعة تفاعلات التبادل S_N1 ، لأن المرحلة التي تحدد سرعة التفاعل هي مرحلة تشكيل الكاربوكاتيون التي يتبعها ضم النكليوفيل في الخطوة الثانية بسرعة كبيرة .

يلعب المذيب دوراً مهماً في هذا النمط من التفاعلات فالتأثيرات القطبية المتبادلة بين وسط التفاعل ومكونات الجملة التفاعلية تؤثر كثيراً في سرعة التفاعل الإجمالية . تستطيع المذيبات البروتونية أن تتكيف بشكل جيد مع الأجزاء المحسونة ، ولذا تسير تفاعلات S_N1 بشكل أفضل في هذه المذيبات ، تتضاعف مثلاً سرعة حلمة بروم ثالثي البوتيل بحدود 310 مرة عند استخدام الماء عوضاً عن الإيتانول كمذيب .

4-4. استخد ام تفاعلات التبادل النكليوفيلي

تأتي أهمية تفاعل التبادل النكليوفيلي من امكانية استخدام عدد كبير جداً من المجموعات النكليوفيلية التي تستطيع إزاحة المجموعة الراحلة من الركازة ، وهذه النكليوفيلات . بالطبع . هي من أسس لويس .

تعتمد فعالية النكليوفيل على جاهزية زوج الإلكترونات وعلى البنية الإجمالية للكاشف ، يبين المخطط التالي تفاعل بعض المجموعات النكليوفيلية مع الهايليدات العضوية الأولية والثانوية ونواتج تفاعلاتها .



تمرين : اكتب الصيغة البنوية لكل منتج في حال $R = (CH_3)_2CH$ أو $R = CH_3$

4-5.. العوامل المؤثرة في تفاعلات التبادل النكليوفيلي

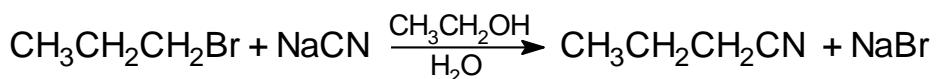
يؤثر كثير من العوامل: الركازة، النكليوفيل، المذيب، الشروط التفاعلية من حرارة وتركيز .. الخ. في سير تفاعلات التبادل النكليوفيلي عند الكربون المشبع.

أ- الركازة : تبين الدراسات الحركية الخاصة بتفاعلات التبادل النكليوفيلي أن ثابت سرعة التفاعلات ذات المرتبة الثانية S_N2 تتناقص بصورة ملحوظة مع ازدياد عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة بкарбون مركز التفاعل (أو حتى بالكربون . β المجاور) الفقرة 4-3 (الجدول 3)

- ب - **النكليوفيل وتأثيرات المذيب** : تؤثر قطبية المذيب في تفاعلات التبادل النكليوفيلي ، نتيجة لوجود شوارد مشحونة (النكليوفيل أو المنتجات) خلال مراحل التفاعل ، ويوضح هذا التأثير بشكل عام في الحالات التالية :
- إذا كانت المتفاعلات معتدلة تكون الحالة الانتقالية مشحونة ، وهكذا تعمل زيادة قطبية المذيب على تسريع حدوث التفاعل .
 - إذا كانت الركازة غير مشحونة وكان الكاشف مشحوناً يحدث توزع للشحنة في الحالة الانتقالية ، ويؤدي نقصان قطبية المذيب إلى زيادة سرعة التفاعل .
 - تكون سرعة تفاعلات التبادل S_N2 أكبر في المذيبات غير القطبية عندما تكون الركازة مشحونة ويكون الكاشف مشحوناً أيضاً .

يعتبر الميتابول والإيتانول وأيضاً الأسيتونتريل CH_3CN ، وثنائي ميتييل الفورم أميد $HCON(CH_3)_2$ (DMF) ، وثنائي ميتييل سلفوكسيد (DMSO) CH_3SOCH_3 والأسيتون CH_3COCH_3 من المذيبات الجيدة لهذا النمط من التفاعلات لأن قابلية انحلال كثير من الركازات العضوية والأملاح اللاعضوية فيها جيدة، ويمكن في بعض الأحيان إضافة قليل من

الماء إلى وسط التفاعل بهدف زيادة احلالية الأملاح اللاعضوية المستخدمة كعامل ازاحة .



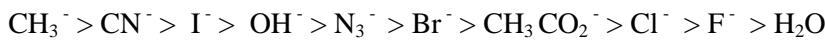
تلعب طبيعة النكليوفيل دوراً كبيراً في سرعة تفاعل التبادل S_N2 لأنّه يساهِم في إزاحة المجموعة الراحلة ، فكلما كانت نكليوفيلية النكليوفيل جيدة كانت سرعة التفاعل أكبر .

من الممكن أن نتوقع أن النكليوفيلات الجيدة هي المجموعات جيدة العطاء الإلكتروني ، ويعني هذا أنها من أسس لويس الجيدة . ولذلك يمكننا إيجاد علاقة بين أساسية الكواشف ودرجة نكليوفيليتها (حبه للنوى) ، فكلما كان الكاشف أكثر أساسية كلما كان حبه للنوى (نكليوفيليته) أكبر ، إن هذه العلاقة بين نكليوفيلية الكاشف وأساسيته مفيدة ولكنها ليست صحيحة دائماً .

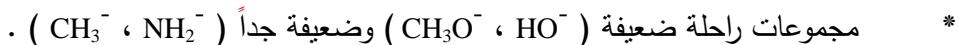
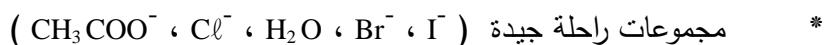
تكون إلكترونات الذرات الكبيرة موزعة على حجوم أكبر من حجوم توزيعها في الذرات الصغيرة . أي تكون إلكترونات الذرات الكبيرة أضعف ارتباطاً مع نوى ذراتها من الحالة التي تكون فيها صغيرة . وهكذا نجد أن الإلكترونات أكثر استقطاباً في الذرات ذات الحجم الكبير (أكثر نكليوفيلية) من الذرات ذات الحجم الصغير (أقل نكليوفيلية) . في تفاعل يود الميتيل مع النكليوفيلات التالية في الميتانول كمحذب ، تتغير درجة النكليوفيلية كما يلي :



بشكل عام يمكن ترتيب فعالية النكليوفيلات في المذيبات البروتونية (الأغوال والماء) :



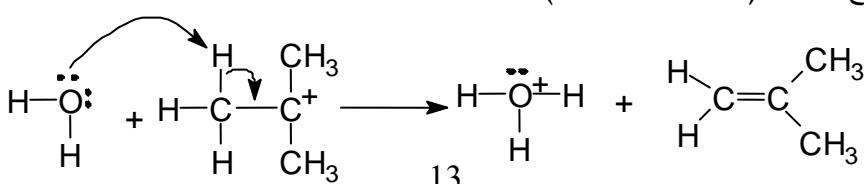
ج - المجموعة الراحلة : في جميع تفاعلات التبادل النكليوفيلي تأخذ المجموعة الراحلة معها زوج إلكترونات الرابطة التي تقصم ، ولهذا تكون هذه المجموعات مجموعات راحلة جيدة كلما استطاعت التكيف أكثر مع الزوج الإلكتروني هذا . يمكن ترتيب أهم المجموعات الراحلة المتكررة وفق تناقص درجة رحيل كل منها في تفاعلات التبادل النكليوفيلي على النحو التالي :



4-6. تفاعلات الحذف Elimination

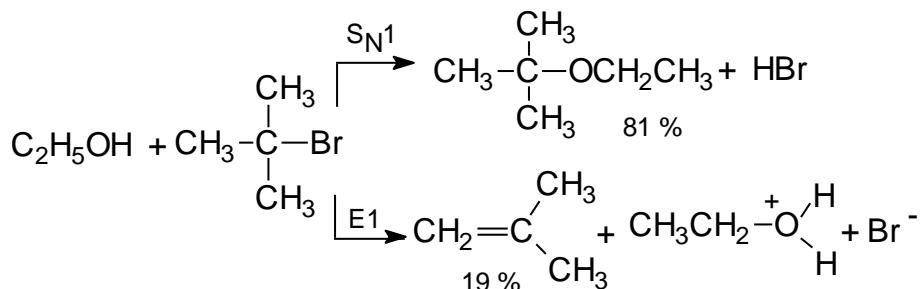
تصحب تفاعلات التبادل النكليوفيلي في بعض الأحيان بعض التفاعلات الجانبية ، ومن أكثر التفاعلات حدوثاً في هذا المجال تفاعلات الحذف .

تحدث تفاعلات الحذف بعدما تتشكل الشاردة الكربونية الموجبة في تفاعلات التبادل S_N1 ، فقد يحدث أحياناً أن تتضمن الخطوة الثانية فقدان بروتون من الموقع β عوضاً عن ضم النكليوفيل المهاجم ، فيؤدي ذلك إلى تشكيل الألكن المقابل إلى جانب ناتج التبادل (تفاعل حذف E1) .



β α

يتفاعل بروم ثالثي البوتيل في الإيتانول ، فيعطي 81% ثالثي بوتيل إيتيل الإيتير (ناتج تبادل) و 19% من 2- ميتيل البروبولن (ناتج حذف) .

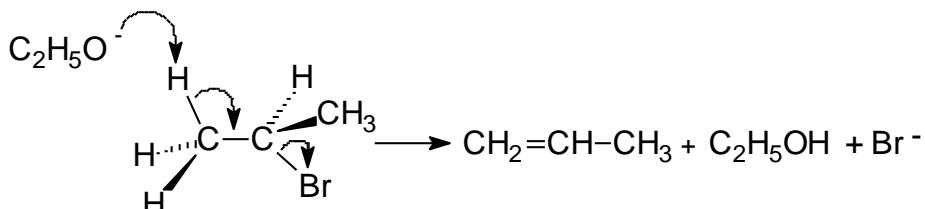
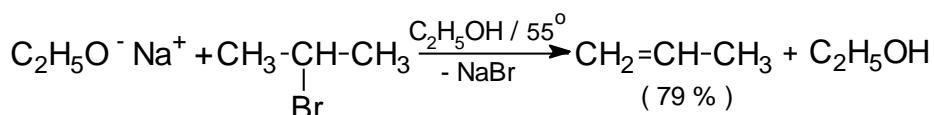


عندما يتمكن الكريوكاتيون المتشكل في الخطوة الأولى في بعض الحالات الخاصة ، من التحول إلى شكل آخر أكثر ثباتية نتيجة هجرة إحدى الزمر من موقع إلى آخر يلاحظ أن تفاعل إعادة الترتيب هو الطريق الأكثر منافسة ، وهذا يعطى الكاريوكاتيون المعاد ترتيبه أيضاً ناتج تبادل وناتج حذف .

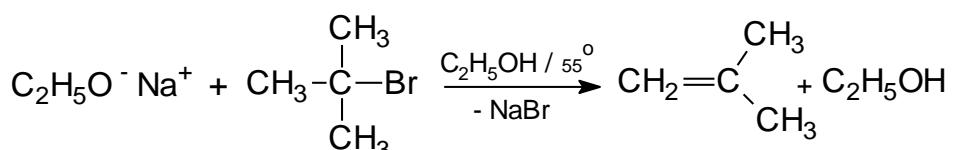
لا ظهر تفاعلات إعادة الترتيب مع تفاعلات التبادل S_N^2 ، إلا إنها كثيرة ما ترافق مع تفاعلات الحذف الثنائي الجزيء E2 . وتلاحظ تفاعلات الحذف هذه غالباً عندما يكون النكليوفيل عبارة عن أساس قوي مثل :



يستطيع انتزاع الهيدروجين . β بسرعة قريبة من سرعة رحيل المجموعة الراحلة (تفاعلات حذف E2).



يؤدي اختيار مذيب قطبي ودرجة حرارة منخفضة وأساس ضعيف مع المشتقات الهالوجينية الثالثية إلى حدوث تفاعل S_N1 ، وأما إذا كانت نرغبة أن يحدث تفاعل حذف فيجب أن نختار أساساً قوياً ومذيباً أقل قطبية (غول مثلاً) ودرجة حرارة مرتفعة .



5 . المركبات المعدنية العضوية

تدعى المركبات التي تحوي روابط كربون . معدن بالمركبات المعدنية العضوية ، وتعتمد طبيعة الرابطة كربون . معدن بصورة أساسية على المعدن ذاته ، وعلى طبيعة المجموعة الألكيلية المرتبطة بالكربون إلى حد ما . تتغير الطبيعة

الترابطية لمثل هذه الروابط فهي إما أن تكون قريبة إلى الرابطة الشاردية أو قريبة من الرابطة المشتركة.



تظهر الدراسات المختلفة أن الصفة الشاردية للرابطة $M-C$ تتغير بحسب نوع المعدن المرتبط بالمجموعة العضوية (الجدول 4).

الجدول (4) الصفة الشاردية للرابطة كربون . معدن

$C-K$	51	$C-Mg$	35	$C-Sn$	12
$C-Na$	47	$C-Al$	22	$C-Pb$	12
$C-Li$	43	$C-Zn$	18	$C-Hg$	9
$C-Ca$	43	$C-Cd$	15		

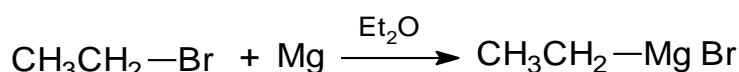
تكون المركبات المعدنية العضوية عموماً ذات فعالية كيميائية شديدة، وتزداد هذه الفعالية كلما ازدادت الصفة الشاردية للرابطة $M-C$. تتفاعل المركبات العضوية الصوديومية أو البوتاسيومية (ذات الصفة الشاردية المرتفعة) مع الماء بصورة انفجارية ، وتشتعل في الهواء تقليباً . تكون هذه المركبات فعالة جداً بحيث لا يمكن التحكم في تفاعلاتها ، ولذلك تكون غير مناسبة من الناحية العملية .



يتفاعل الصوديوم أو الليتيوم بسهولة مع معظم المشتقات الهايوجينية ، وتشكل المركبات المعدنية العضوية الناتجة شديدة الفعالية عادة ، ولذا سرعان ما تتفاعل هذه النواتج مع المركبات الهايوجينية المتفاعلة أو حتى مع المذيب ، وذلك فور تشكيلها .

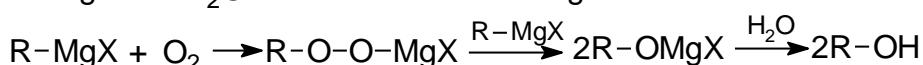
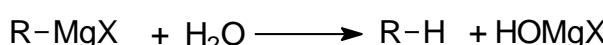


تستطيع المشتقات الهايوجينية $R-X$ التفاعل بهدوء مع المغنتيزيوم Mg في الإيتير كمذيب ، وتشكل نواتج تسمى بکواشف غرينيار ويرمز لها بالصيغة العامة $RMgX$. من الممكن استخدام هذه الكواشف بعد ذلك (وبينجي بالطبع حفظها في مذيب خاص بعيداً عن الأكسجين والرطوبة) لأجل تفاعلات لاحقة عديدة ومتعددة ، وهي ذات أهمية كبيرة في الاصطناع العضوي . تستخدم في معظم الأحيان مشتقات البروم لتحضير كواشف غرينيار .

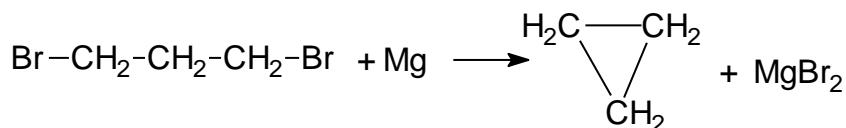


بروم مغنتيزيوم الإيتيل

يجري التفاعل بشكل عام في الإيتيرات الجافة كمذيب ، وفي جو من الغاز الخامل (الأزوت) وباستخدام أوعية زجاجية جافة تماماً ، وذلك لتجنب تفكك المركب العضوي المغنتيزومي بالأكسجين أو بغاز الكربون (CO_2) أو الماء .

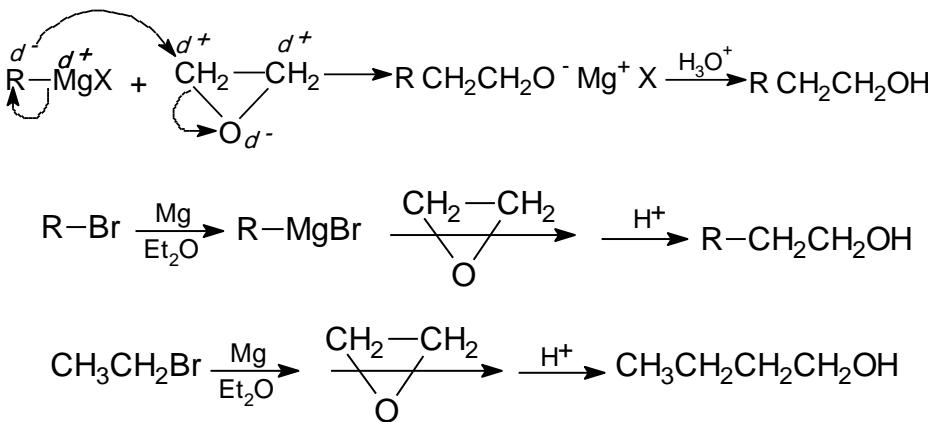


لا تشكل المشتقات الهايوجينية ثنائية الهايوجين المتجاوحة كواشف غرينيار ، لأنها تتفاعل مع المغنتيزيوم ، فتعطي الألkan أو الألkan الحافي .

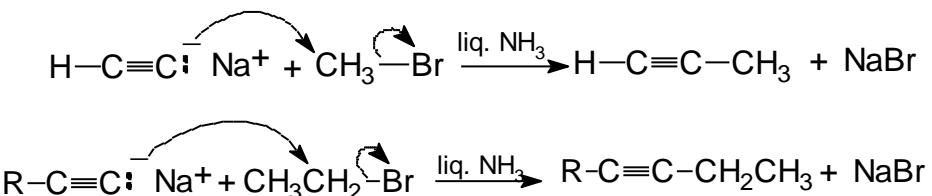
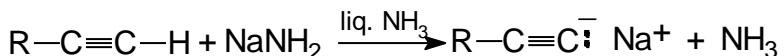
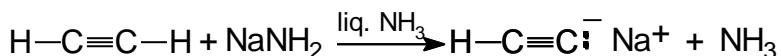


يتفاعل الزنك مع هالوجينات الألكيل فتشكل مركبات عضوية للزنك تشبه كواشف غرينبيار ، وستخدم الكواشف العضوية للزنك في بعض الأحيان خلال عمليات الاصطناع العضوي . لا يمكن تحضير هذه المشتقات في حالة المركبات العضوية ثنائية الهاوجين ، حيث يتم نزع الهاوجين **واغلاق** السلسلة .

تفاعل الكواشف المعدنية العضوية مع الإيبوكسيدات ، ففتح الحلقة الإيبوكسيدية، وتشكل بعد الحلمهة كحولاً، فمثلاً أوكسيد الإيتلن مع كواشف غرينبيار .



تستخدم الأسيتيليدات المعدنية (الكينيدات الصوديوم) ، لإطالة السلسلة الكربونية ذرتى كربون أو أكثر ، والتي تحضر من تفاعل ألكين 1. مع أساس قوي مثل أميد الصوديوم ، فالهيدروجين الطرفي في الألكينات - 1 هو هيدروجين حمضي ، (بحث الألكينات) .



Sodium alkynide

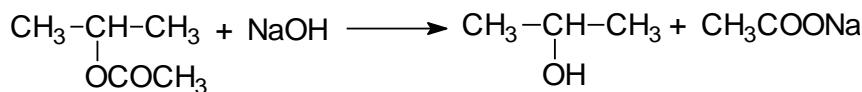
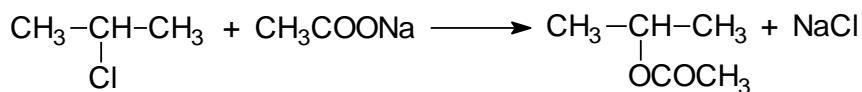
تمرين : اكتب معادلات التفاعلات اللازم إنجازها لتحضير الديكانون - 5 من الأستيلين و 1 - يود البوتان

6- تشكيل الأغوال والتبيؤات

تفاعل المشتقات الهاوجينية الألكيلية بسهولة مع هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم وتعطي جنباً إلى جنب الأغوال الموافقة (تفاعل تبادل) والألكنات الموافقة (تفاعل حذف) :

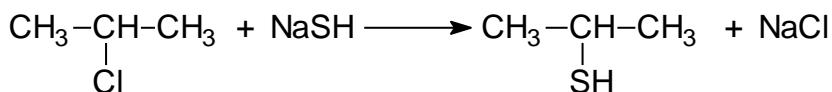


لتجنب حدوث تفاعلات الحذف النكليوفيلية (بسبب الصفة الأساسية لـ OH^-) والتي تؤدي إلى تشكيل الألكنات الموافقة ، تحضر أولاً الخلات الموافقة للغول المطلوب ، ومن ثم تتم حلمة هذه الخلات ، كما يبين المثال التالي:



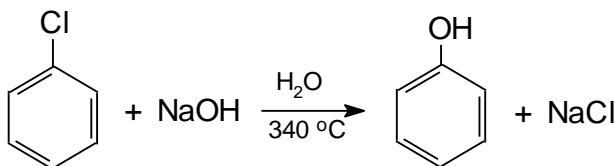
إيزو البروبانول

كما يعطي فعل NaSH (كبريت الصوديوم الحمضي) ، التيول الموافق :



إيزو بروبان التيول

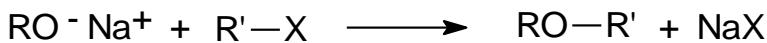
أما حلمة المشتقات الهالوجنية العطرية فلا تتم إلا في شروط قاسية . ولا يتحول كلور البنزن إلى الفينول إلا في درجة مرتفعة من الحرارة وباستخدام المحاليل المركزية لهيدروكسيد الصوديوم وتحت الضغط :



هذا التفاعل في الواقع تفاعل حذف نيكليوفيلي يتبعه ضم لجزيء المحل المستخدم ولهذا التفاعل أهمية تقنية كبيرة في صناعة الفينول .

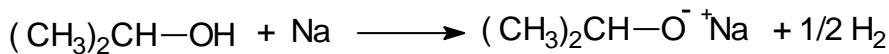
7 - تشكيل الإيتيرات (تفاعل ويليامسون Williamson)

يقود تفاعل هالوجين الألكيل أو هالوجين الأريل مع الكوكسيدات أو فينوكسيدات المعادن القلوية (Na عادة أو K أو Ag) فتشكل الإيتيرات الأليفاتية أو العطرية أو المختلفة (الأليفاتية - العطرية) وفق التالي :

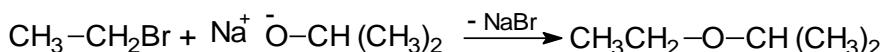


($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{OSO}_2\text{R}'', \text{OSO}_3\text{R}''$)

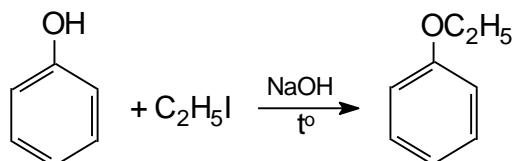
حيث تحضر الألكوكسيدات من تفاعل الأغوال الأليفاتية (حموضتها ضعيفة) مع الصوديوم المعدني أو البوتاسيوم المعدني أو أساس قوي مثل ($\text{NaH}, \text{NaNH}_2$) :



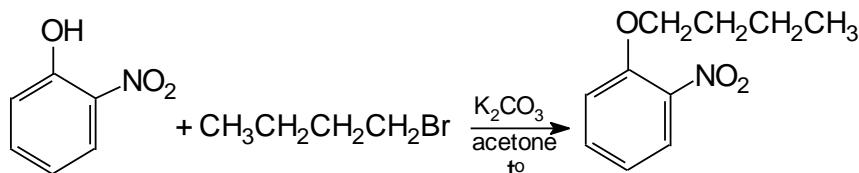
ويتفاعل مثلاً بروم الإيتيل مع إيزو بروبوكسيد الصوديوم وفق المعادلة :



ويتفاعل الفينول (أكثر حموضة من الأغوال) مع يود الإيتيل في وسط قلوي (NaOH, KOH) معطياً إيتيل فينيل الإيتير (إيتوكسي الإيتير) وفق المعادلة :

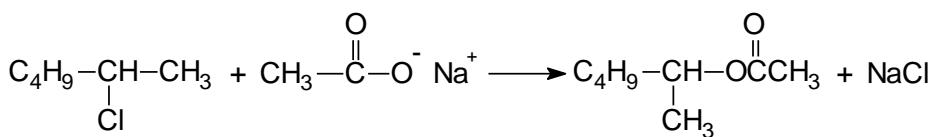


ويزداد هذا التفاعل سهولة عند حضور زمر ساحبة للإلكترونات (NO_2 أو COCH_3 أو CN ... إلخ) في الموضع أورتو وبارا بالنسبة للزمرة الهيدروكسيلية OH - عند الفينول ، (بحث البنزن) :



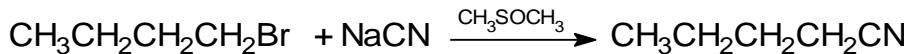
8- . تشكيل الإسترات والنتريلات

تتشكل الإسترات بتفاعل مركبات هالوجين الألكيل مع أملاح الصوديوم أو الفضة للحموض الكربوكسيلية ، فمثلاً تتفاعل خلات الفضة مع 2 - كلور الهكسان مشكلة خلات - 2 - الهكسيل :

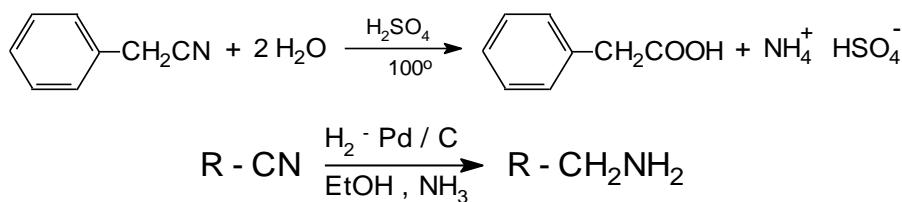


خلات 2 - الهكسيل

بينما يؤدي تفاعل أملاح السيان القلوية (سيان الصوديوم وسيان البوتاسيوم) مع المشتقات الهالوجينية إلى تشكيل النتريلات الموقفة :

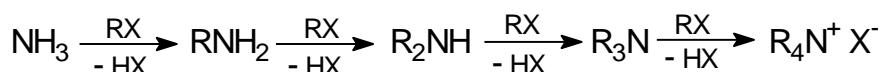


بعد هذا التفاعل تفاعلاً صناعياً هاماً إذ تؤدي حلمة النتريل إلى تشكيل الحمض الكربوكسيلي الموقف ، وكذلك تؤدي هدرجة النتريلات التحفيزية إلى تشكيل الأمينات الموقفة :

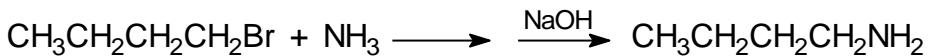
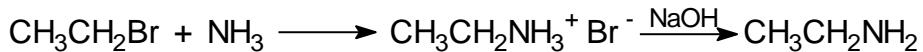


9- . تشكيل الأمينات

يسمح فعل النشادر أو الأمينات في المشتقات أحادية الهالوجين الأليفاتية بالحصول بسهولة على الأمينات الموقفة (تفاعل هوفمان Hofmann) ويمكن تمثيل التفاعل بالمخطط التالي :



و عند تحضير الأمينات الأولية صناعياً من تفاعل النشادر مع هاليدات الألكيل ، ينبغي استخدام زيادة من النشادر لكسح HX المتشكل وأيضاً للتقليل من الألكلة الإضافية (ويمكن استخدام NaOH أيضاً) :



وإذا لم يستخدم النشادر بكميات كبيرة في هذا التفاعل (أو هيدروكسيد الصوديوم) يلاحظ شكل مزيج من الأمينات

أسئلة وتمارين

1 - اكتب الصيغ البنوية لكل من المركبات التالية :

- أ) 3. بروم . 2 ، 5. ثائي ميتيل الهكسان .
- ب) 4 ، 5. ثائي بروم . 2. كلور . 2. ميتيل الهبتان .
- ج) 2. بروم . 3 . ميتيل البوتان .

2 - أعط مثلاً نموذجياً لمركب عضوي هالوجيني يحوي أربع ذرات كربون ، ويستطيع الدخول في تفاعل تبادل $\text{S}_{\text{N}}2$. ارسم منحني الطاقة لهذا التفاعل .

3 . أعط مثلاً نموذجياً لمركب عضوي هالوجيني يحوي سبع ذرات كربون ، ويستطيع الدخول في تفاعل تبادل $\text{S}_{\text{N}}1$ مع أساس ضعيف . ارسم منحني الطاقة لهذا التفاعل .

4 - أعط تفسيراً لكل من الملاحظات التجريبية التالية :

آ) إذا عولج (+)-2-برومو البنتان بواسطة يود الصوديوم في الأسيتون تختفي الفعالية الضوئية تدريجياً.
ب) عندما يعالج (R)-1-فينيل-1-بروم البوتان بحمض الخل عند درجة عالية من الحرارة ، يكون التشكيل الفراغي للخلات الناتجة مختلفاً عن ذلك الذي ينتج عن التفاعل حين ينجز في الأسيتون مع خلات الصوديوم .

5 - اذكر شروط إنجاز تفاعل غرينيلار، موضحاً أهمية هذه الشروط بالمعادلات، ولماذا تستخدم في معظم الأحيان مشتقات البروم لهذه التفاعلات ؟

6 - بين بالمعادلات كيف يمكن تحضير المركبات التالية ، من المركبات المشار إليها ، موضحاً الشروط التفاعلية ما أمكنك ذلك :

- أ) 1. يود البروبان من البروبولن . ب) الإيتانول من الإيثان .
- ج) الهكسين . 3 من الاستيلين . د) الهكسن . 3 من الاستيلين .
- ه) الهكسان من الاستيلين . ه) البوتانول . 1 من الإيثان .