



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : كيمياء عضوية ٢

المحاضرة : الاولى / نظري /

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

10

2025

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:



R-X حيث (X = F, Cl, Br or I).

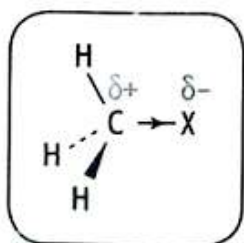
2. الاستخدامات :

تستخدم هاليدات الألكيل :

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

3. بنية هاليدات الألكيل وتشكل الرابطة كربون هالوجين :

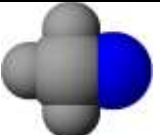
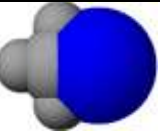
يستخدم الكيميائيون عادة الرمز R-X للإشارة إلى هاليدات الألكيل ، حيث R- جذر ألكيلي ما و X ذرة هالوجين (F , Cl , Br , I)



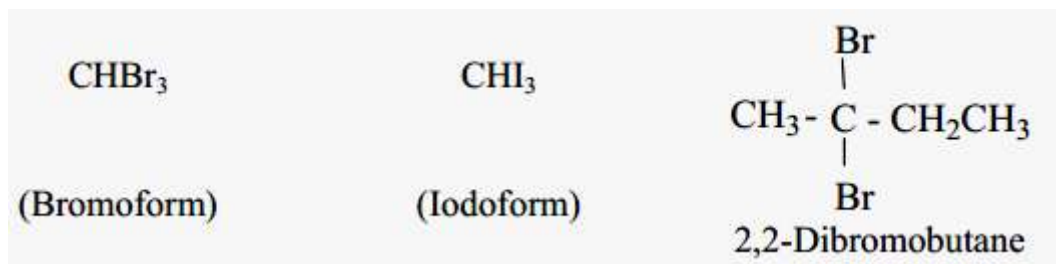
الرابطة كربون-هالوجين مستقطبة.

- 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

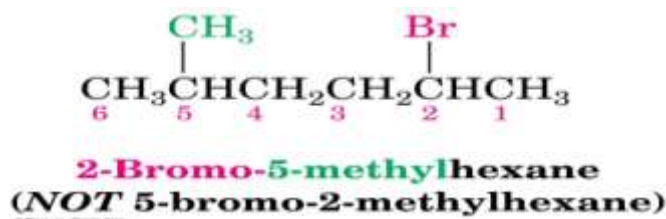
- **تشكل** الرابطة C-F في فلورو الميثان CH_3F من تداخل المدار الهجين $2sp^3$ من الكربون مع المدار $2p_x$ من الفلور ، ويتداخل شبيه بذلك للمدار $2sp^3$ من الكربون مع كل من المدارات $3p$ و $4p$ و $5p$ من الكلور والبروم واليود على الترتيب بتشكيل جزيئات كلورو الميثان وبرومو الميثان ويودو الميثان .

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	 $CH_3 - I$ $2sp^3 - 5p$

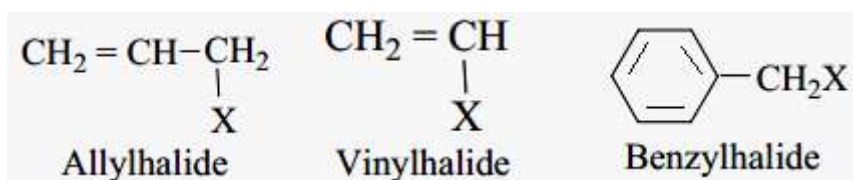
- يتزايد طول الرابطة كربون - هالوجين عند الانتقال من الفلور إلى اليود (علل)
- تتناقص قوة الرابطة كربون هالوجين حين الانتقال من الفلور إلى اليود ، ويعود سبب تناقص قوتها إلى أن تداخل المدارات يكون أعلى كفاءة عندما يحدث بين المدارات المنتسبة إلى عدد الكم الرئيس ذاته ، كما تتناقص هذه الكفاءة مع ازدياد الفرق بين أعداد الكم الرئيسة التي تنتمي لها المدارات المتداخلة



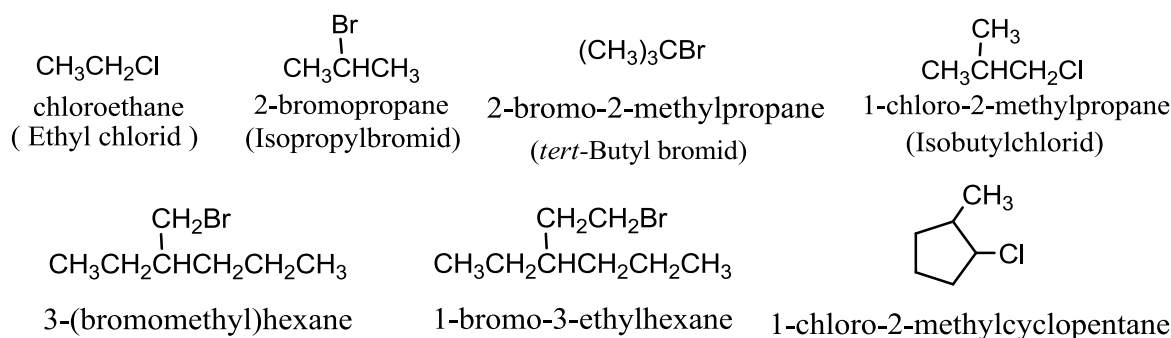
- عند وجود هالوجينات مختلفة فإنه يتم ترقيمها وترتيبها وفقاً للترتيب الهجائي اللاتيني alphabetical order.



- هناك بعض المركبات المعرفة بأسماء خاصة



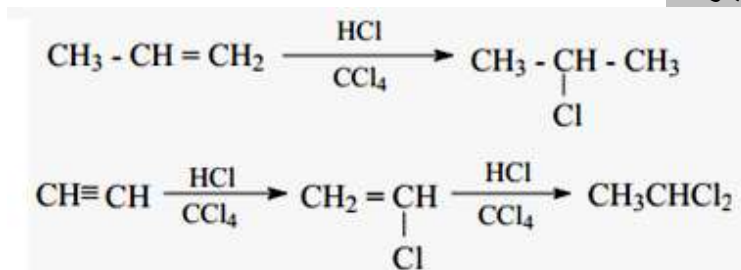
- أمثلة مختلفة

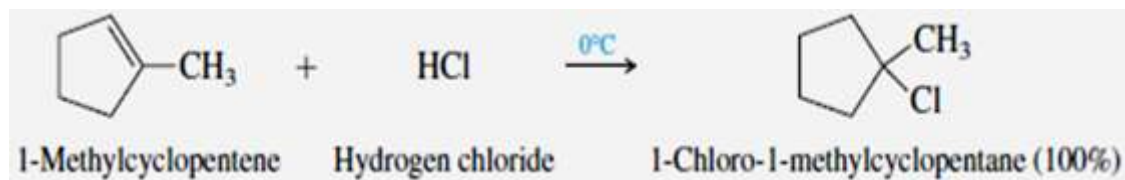


5. تحضير هاليدات الألكيل :

1-5. تحضير هاليدات الألكيل وفق تفاعلات الضم addition reactions بطريقتين :

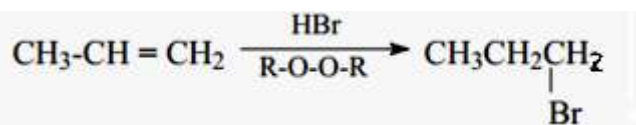
- وفق قاعدة ماركونيكوف :





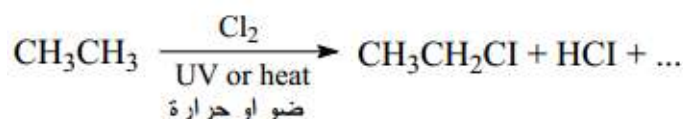
• وفق عكس قاعدة ماركونيكوف :

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

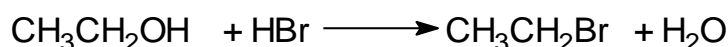


2-5. ويمكن الحصول على هاليدات الألكيل وفق تفاعلات الاستبدال substitution reactions :

• الهلجنة الجذرية للالكانات 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 الكهرسلبية 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 الموافقة) وخاصة المشتقات البرومية واليودية .

لا تتحلل المشتقات الهالوجينية بالماء ، ولكنها تمتزج مع الفحوم الهيدروجينية بكل النسب ، ولهذا تستخدم بعض المركبات الهالوجينية كمذيبات جيدة لكثير من المركبات العضوية ، هذا ويعد كل من رباعي كلور الكربون CCl_4 وثلاثي كلورو الإيثان CHCl_3 من المذيبات الجيدة للبرافينات والدهون والراتينجات والزيوت ، إن أغلب المركبات العضوية الهالوجينية سامة ، حتى وإن كانت بتركيز ضعيفة ، وقد تسبب تلف الكبد حين التعرض لها لفترات طويلة .

الجدول (1) درجات غليان الألكانات النظامية ومشتقاتها الهالوجينية

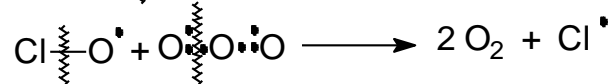
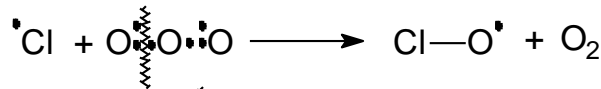
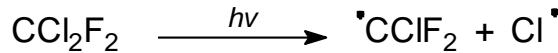
R -	H	F	Cl	Br	I
CH ₃ -	-161.7	-78.4	- 24.2	3.6	42.4
CH ₃ CH ₂ -	- 88.6	- 37.7	12.3	38.4	72.3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	- 42.1	- 2.5	46.6	71.0	102.5
(CH ₃) ₂ CH-	- 42.1	- 9.4	34.8	59.4	89.5
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	- 0.5	32.5	78.4	101.6	130.5

الفريونات واستخدامها وأضرارها :

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

12 . الفريون CCl₂F₂11 . الفريون CCl₃F14 . الفريون CF₄13 . الفريون CClF₃

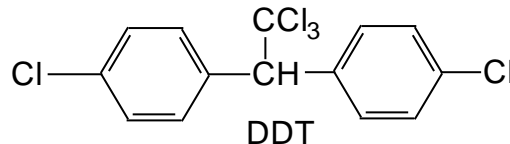
عندما تتحرر الفريونات بعد استخدامها تجد طريقها إلى الجو ، حيث تنتشر ببطء من الطبقات السفلى من الغلاف الجوي إلى الجزء العلوي من الغلاف الجوي (الستراتوسفير) ، وتتجمع هناك . تتفكك هذه الفريونات تدريجياً بتأثير أشعة الشمس (الأشعة مافوق البنفسجية) فتعطي ذرات من الكلور (جذور حرة). ويعتقد أن هذه الذرات من الكلور تعمل على تفكيك الأوزون ، و لقد أمكن مثلاً إثبات وجود الفريون - 12 في الطبقات العليا من الغلاف الجوي ، حيث يتفكك بواسطة الطاقة العالية التي ترافق الإشعاعات مافوق 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 تتابع العملية .

تستخدم المركبات العضوية متعددة الكلور (مثل الـ د. د. ت وسداسي كلور حلقي الهكسان والألدين) كمبيدات حشرية ، بالرغم من أن بعض الدول حرمت استخدامها لأن هذه المبيدات تملك تأثيراً سميّاً 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. ثنائي (بارا .كلورو فينيل) الإيثان " د.د.ت "

يتصف بوليمر التفلون $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ ؛ n عدد ضخم . بمقاومته الشديدة للحرارة والعوامل الكيماوية ، ويمتاز بلمس زلق ، لذا يستخدم أحياناً كطلاء يحمي السطوح ، ويستخدم أيضاً في تغطية أوعية الطبخ من الداخل .

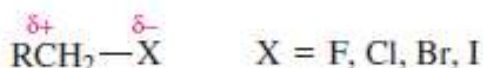
7 . فعالية المركبات العضوية الهالوجينية

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

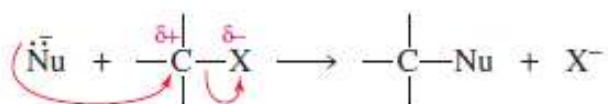
$$F (4.0) > Cl (3.0) > Br (2.8) > I (2.5)$$

$$C sp^3 (2.5) > C sp^2 (2.8) > C sp (3.2)$$

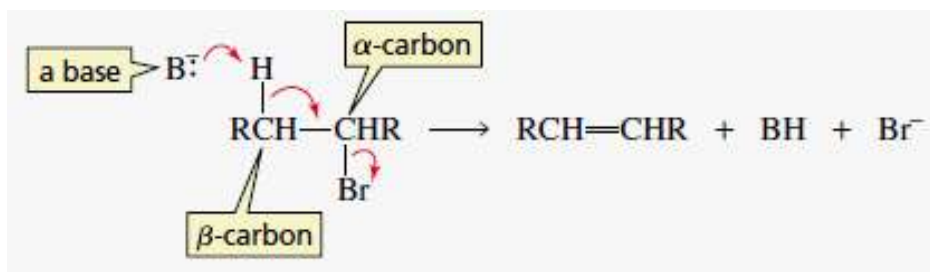
نتيجة لذلك فإن الكثافة الإلكترونية للرابطة المشتركة كربون - هالوجين تتزاح إلى جهة الهالوجين ، وينتج عن ذلك عزم ثنائي القطب بحدود 2.2 ديباي. وهذا يؤدي إلى أن تكون ذرة الهالوجين مشحونة بشحنة سالبة جزئية (δ^-) ، بينما ذرة الكربون (α) المرتبط بالهالوجين تحمل شحنة موجبة جزئية (δ^+) .



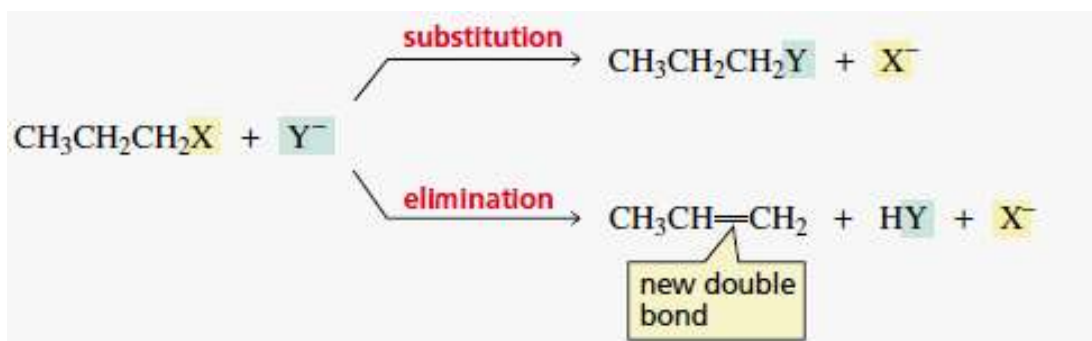
وهذا ما يفسر إمكانية هجوم الكواشف النكليوفيلية (المحبة للنوى) على الكربون الحامل للهالوجين (تبادل نكليوفيلي SN Substitution Nucleophilic) .



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 E (Elimination) ، أي أن معظم تفاعلات المركبات العضوية الهالوجينية تصنف ضمن تفاعلات التبادل النكليوفيلي وتفاعلات الحذف النكليوفيلي، وجميعها تحدث بواسطة الأسس :

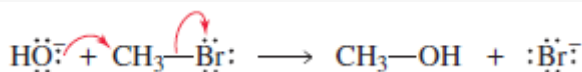
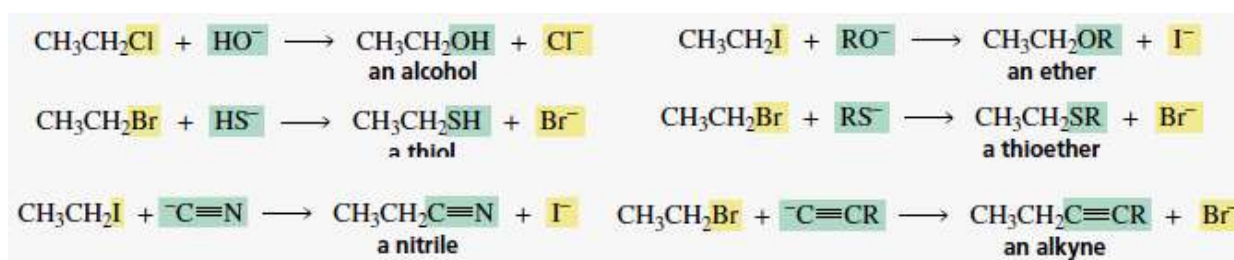


ومجمل تفاعلات المركبات العضوية الهالوجينية هي تنافسية بين التبادل والحذف :



1-7. تفاعلات التبادل substitution reactions

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

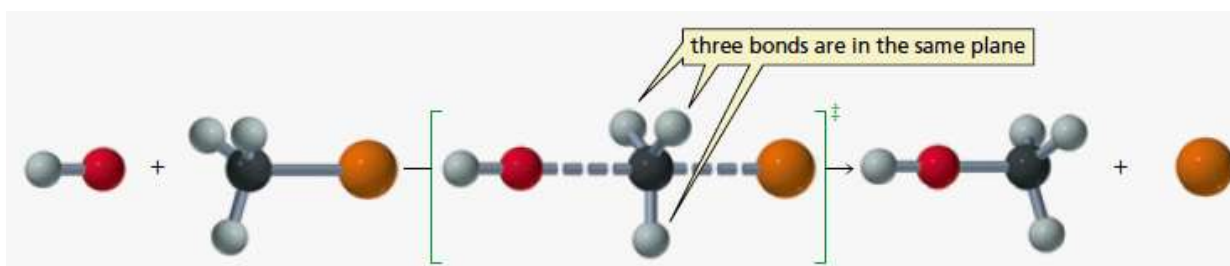
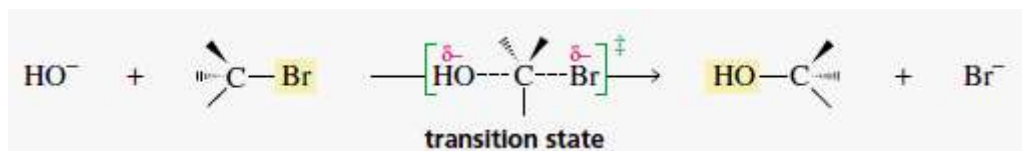


يقدم الكاشف النكليوفيلي في مثل هذه التفاعلات زوجاً من الإلكترونات للركازة ، ليستخدم في تشكيل الرابطة الجديدة مع ذرة الكربون - α (مركز التفاعل) ، وتتفصم المجموعة الراحلة عن ذرة الكربون - α مع الزوج الإلكتروني الرابط. تعتمد آلية هذا التفاعل على جملة من العوامل : الركازة (الإلكتروفيل) ، والمجموعة الراحلة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

2-7. آلية تفاعل التبادل النكليوفيلي S_N2 Substitution Nucleophilic

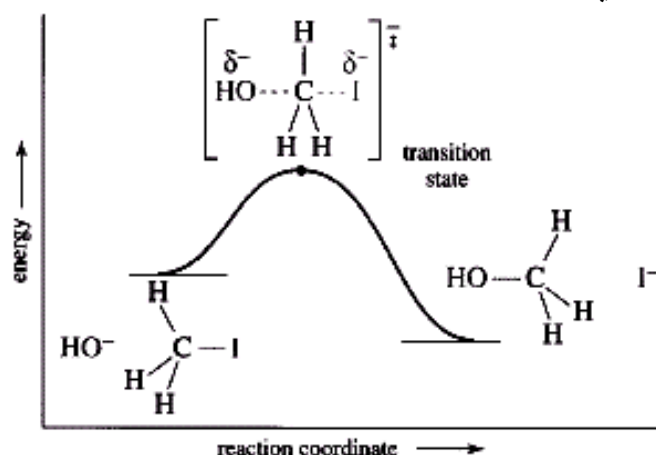
وجد أن حركية تفاعل المشتقات الهالوجينية الأولية والثانوية مع المجموعات النكليوفيلية هي من المرتبة الثانية ، وأن التفاعل ثنائي الجزيء . أي أن سرعة إنجاز التفاعل تتعلق بتركيز كل من المشتق الهالوجيني والنكليوفيل المتفاعل : $k [\text{R}-\text{X}] [\text{Nu}^-]$ = سرعة التفاعل

في تفاعل برومو الميثان مع هيدروكسيد الصوديوم يكون تشكل الرابطة C-OH متزامناً مع تفكك الرابطة C-Br ، وبذلك تعمل المجموعة المهاجمة OH^- على إزاحة المجموعة الراحلة Br^- ، وذلك وفق الآلية 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 مثالنا) 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 بتنافر مع روابط المتبادلات الثلاث (ذرات الهيدروجين الثلاث في هذا المثال) ويتزامن مع خروج المجموعة الراحلة . تدعى الحالة التي تصبح فيها المتبادلات الثلاثة وذرة الكربون مركز التفاعل في مستوي واحد بالحالة الانتقالية (حيث الزاوية بين كل متبادلين 120°).

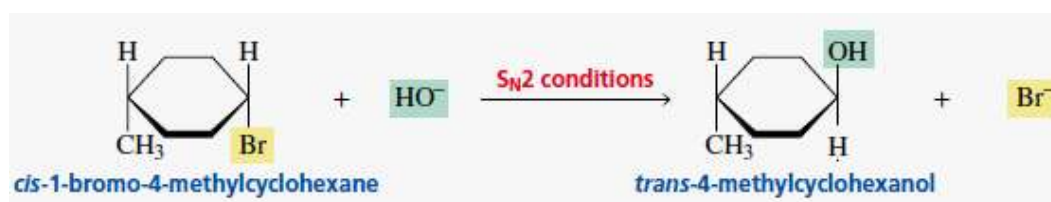
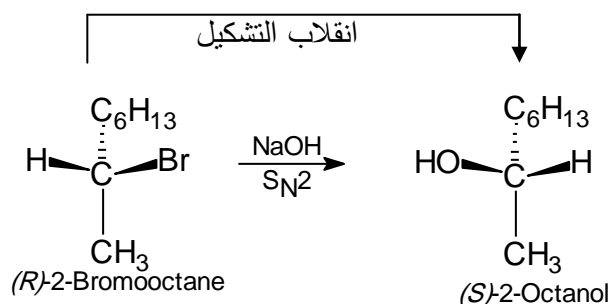
الحالة الانتقالية (transition state) ذات محتوى عالٍ من الطاقة (الشكل 1) ، لهذا يعرف التفاعل في هذه الحالة أنه تبادل نكليوفيلي ثنائي الجزيء S_N2 : Bimolecular nucleophilic substitution .



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

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

An inversion of configuration

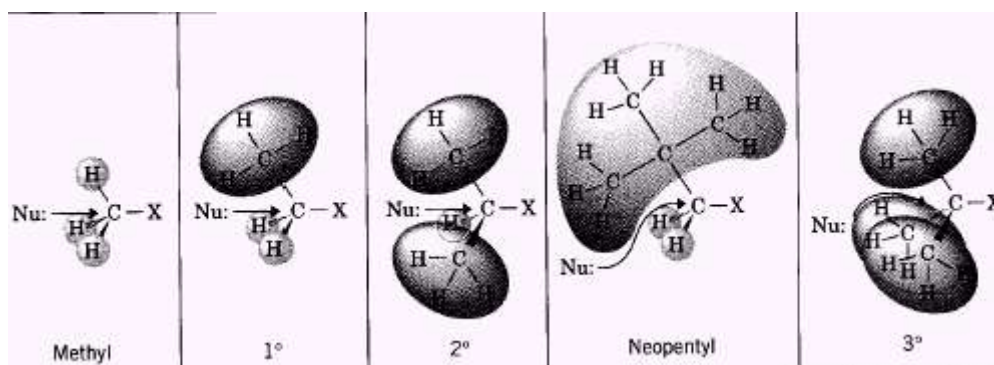


تمرين :

اكتب بطريقة مشابهة للتفاعل السابق ، تفاعل حمضة كل من (S) -2- كلور البوتان ، ومقرون -1 - كلورو -3 - ميتيل حلقي البنتان .

خلاصة :

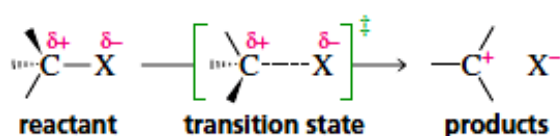
أكدت الدراسات الحركية الخاصة بتفاعلات التبادل النكليوفيلي عند هاليدات الألكيل بأن سرعة التفاعلات ذات المرتبة الثانية S_N2 تتناقص بصورة ملحوظة مع ازدياد عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة بكربون مركز التفاعل (أو حتى بالكربون β - المجاور) ، ويعني ذلك أن تفاعلات S_N2 تتم بصورة أفضل عند ذرات الكربون الأولية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

الشكل (2) أثر بنية الركازة في تفاعلات S_N2

3-4. آلية تفاعل التبادل النكليوفيلي S_N1

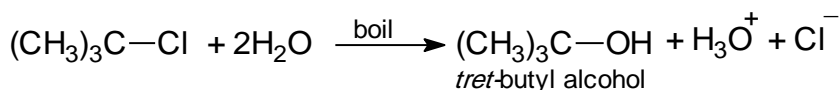
إن للعوامل الفراغية للركازة . إذن . أثراً مهماً في سرعة تفاعلات S_N2 ، ويعود سبب ذلك إلى أن الإعاقة الفراغية ستزداد مع اقتراب الكاشف الذي يؤثر تركيزه أيضاً في سرعة التفاعل الإجمالي، وهكذا تكون الحالة الانتقالية أكثر إعاقة كلما ازداد الازدحام حول الكربون مركز التفاعل ، الشكل (2).

أي تدخل المشتقات الهالوجينية التي تتمكن من تشكيل شاردة كربونية موجبة مستقرة نوعاً ما بواسطة التشرد (مثل هالوجينات الألكيل الثلاثية ، وهالوجينات الأليل ، والهالوجينات البنزلية) 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 .

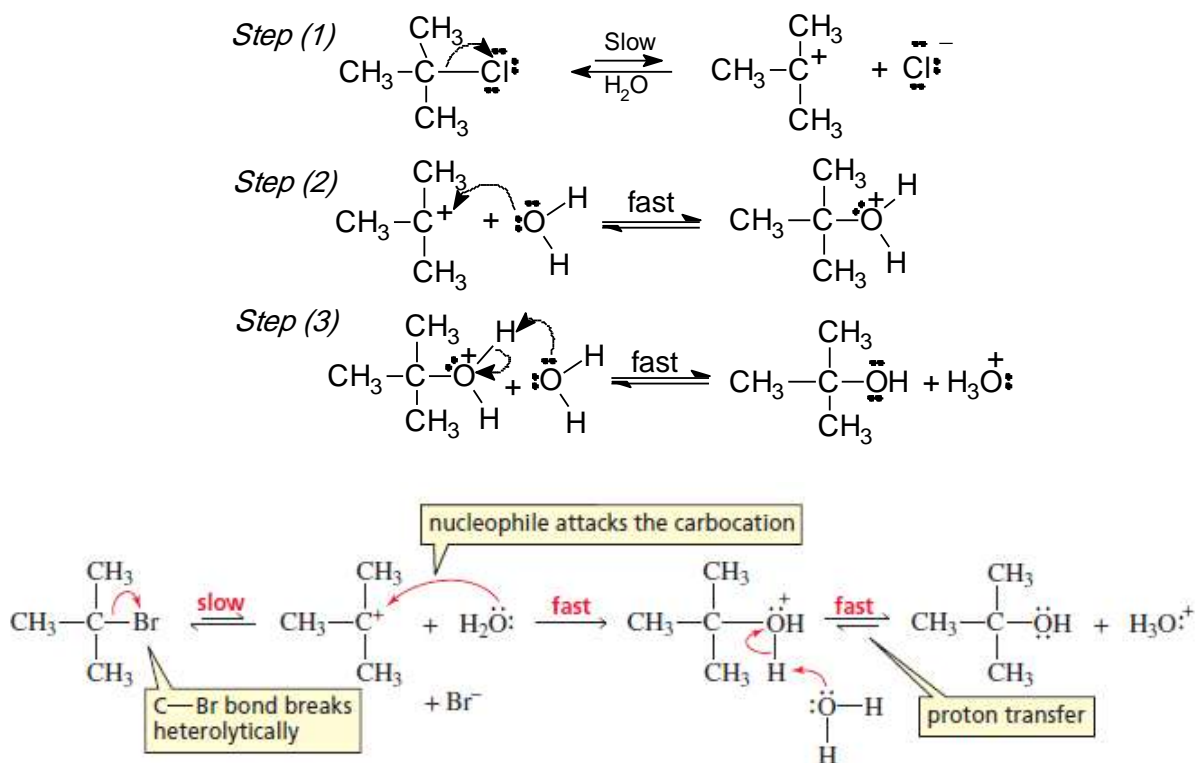
يتشكل مثلاً غول ثالثي البوتيل عندما يغلي محلول كلور ثالثي البوتيل في الماء لبضع دقائق .



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

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

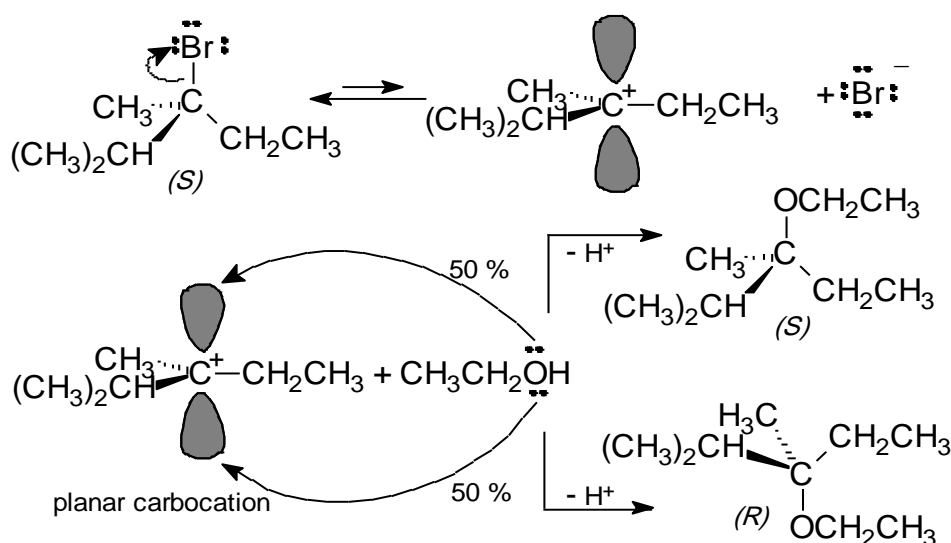
يتم التفاعل هنا على مرحلتين : الأولى وهي الخطوة البطيئة تتضمن فصم الرابطة C-Cl وتشكل الكربوكاتيون ، الذي يتفاعل في المرحلة الثانية مباشرة مع المذيب أو مع أي نكليوفيل موجود بوسطه.



يرمز لآلية التفاعل بـ $\text{S}_{\text{N}}1$ (Unimolecular Nucleophilic Substitution)، وذلك للدلالة على أنها من تفاعلات التبادل النكليوفيلي أحادي الجزيء من المرتبة الأولى، لأن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي خطوة تشرد الركازة.

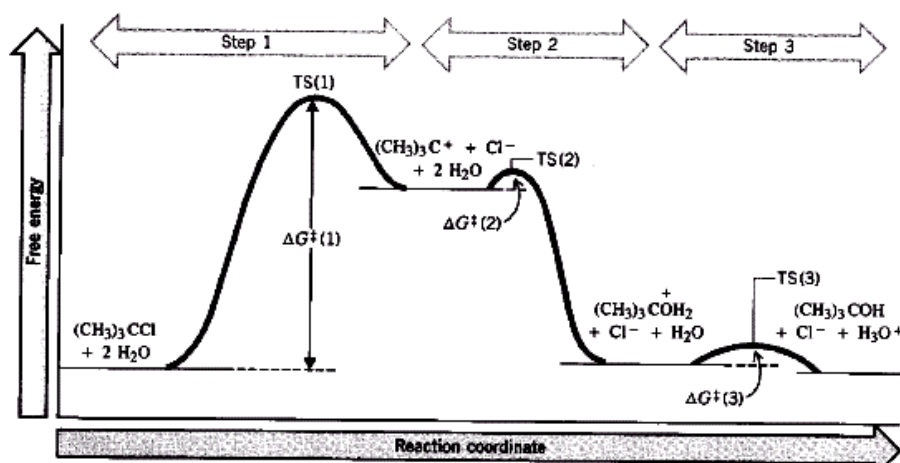
يمكن تمثيل تغير الطاقة في تفاعل التبادل $\text{S}_{\text{N}}1$ بالمنحني المبين في الشكل (3) حيث يشير النقعر البسيط في أعلى هذا المنحني إلى ثباتية الكاربوكاتيون النسبية، المتشكل في الخطوة البطيئة لتفاعل كلور ثنائي البوتيل ($\text{S}_{\text{N}}1$). تتضمن المرحلة الانتقالية الأولى إذن التفكك الجزيئي لرابطة المجموعة الراحلة مع الكربون.

تمر المتفاعلات في جميع تفاعلات التبادل النكليوفيلية $\text{S}_{\text{N}}1$ عبر مركب وسطي هو الكاربوكاتيون، وتكون هذه الشاردة الكربونية مستوية من الشكل sp^2 ، ولذا تتوضع المتبادلات الثلاث في الفراغ حول الذرة المركزية في مستوي واحد، وبحيث تكون الزوايا فيما بينها متساوية (120°).



يستطيع النكليوفيل المهاجم في الخطوة الثانية من التفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ أن يقترب من الكاربوكاتيون من جهتي المستوي الذي

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



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

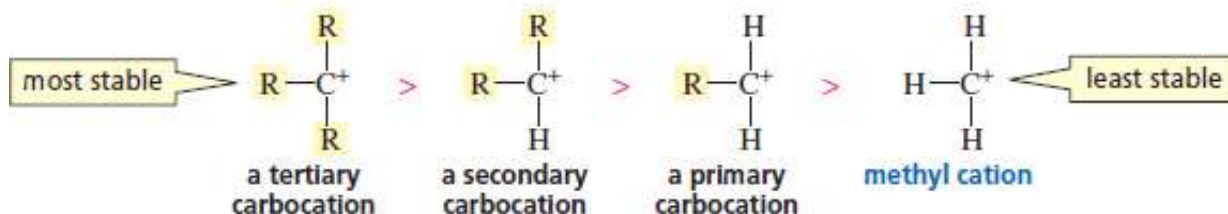
وهكذا يقال عن تفاعل التبادل S_N1 إنه يؤدي إلى الرسمزة (ما عدا بعض الحالات الخاصة) ، كما هو واضح

في تفاعل (S) -3- برومو -2، 3- ثنائي ميتيل البنتن مع الإيثانول .

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، ونعرض فيما يلي ملخصاً لنتائج تفاعلات التبادل النكليوفيلية وفق طبيعة الركازة المتفاعلة :

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

لا تؤثر نوعية النكليوفيل في سرعة تفاعلات التبادل S_N1 ، لأن المرحلة التي تحدد سرعة التفاعل هي مرحلة تشكل

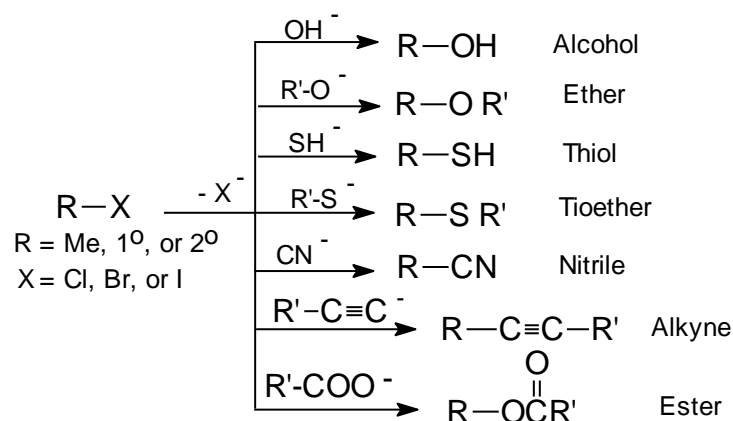
الكربوكاتيون التي يتبعها ضم النكليوفيل في الخطوة الثانية بسرعة كبيرة .

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 المشحونة ، 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 الإيثانول كمذيب .

4-4. استخدام تفاعلات التبادل النكليوفيلي

تأتي أهمية تفاعل التبادل النكليوفيلي من إمكانية 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 الهاليدات العضوية الأولية والثانوية ونواتج تفاعلاتها .



تمرين : اكتب الصيغة البنوية لكل منتج في حال $R = \text{CH}_3$ أو $R = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$

5-4.. 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.

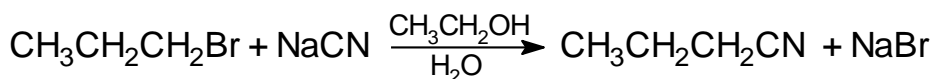
أ- **الركازة :** تبين الدراسات الحركية الخاصة بتفاعلات التبادل النكليوفيلي أن ثابته سرعة التفاعلات ذات المرتبة الثانية S_N2 تتناقص بصورة ملحوظة مع ازدياد عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة بكربون مركز التفاعل (أو حتى بالكربون β المجاور) الفقرة 3-4 (الجدول 3)

ب - **النكليوفيل وتأثيرات المذيب :** تؤثر قطبية المذيب في تفاعلات التبادل النكليوفيلي ، نتيجة لوجود شوارد مشحونة (النكليوفيل أو المنتجات) خلال مراحل التفاعل ، ويتضح هذا التأثير بشكل عام في الحالات التالية :

- إذا كانت التفاعلات معتدلة تكون الحالة الانتقالية مشحونة ، وهكذا تعمل زيادة قطبية المذيب على تسريع حدوث التفاعل .
- إذا كانت الركازة غير مشحونة وكان الكاشف مشحوناً يحدث توزيع 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 الميثانول والإيثانول وأيضاً الأسيتونتريل CH_3CN ، وثنائي ميثيل الفورم أميد $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (DMF) ، وثنائي ميثيل 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 انحلالية الأملاح اللاعضوية المستخدمة كعامل إزاحة .



تلعب طبيعة النكليوفيل دوراً كبيراً في سرعة تفاعل التبادل $\text{S}_{\text{N}}2$ لأنه يساهم 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 (حبها للنوى) ، فكلما كان الكاشف أكثر أساسية كلما كان حبه للنوى (نكليوفيليته) أكبر ، إن هذه العلاقة بين نكليوفيلية الكاشف وأساسيته مفيدة ولكنها ليست صحيحة دائماً .

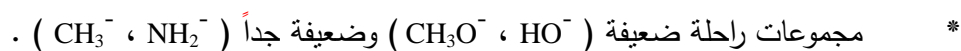
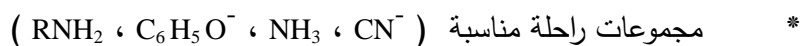
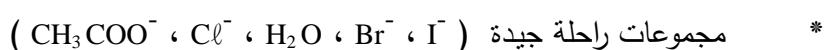
تكون إلكترونات الذرات الكبيرة موزعة على حجوم أكبر من حجوم توزيعها في الذرات الصغيرة . أي تكون إلكترونات الذرات الكبيرة أضعف ارتباطاً مع نوى ذراتها من الحالة التي تكون فيها صغيرة . وهكذا نجد أن الإلكترونات أكثر استقطاباً في الذرات ذات الحجم الكبير (أكثر نكليوفيلية) من الذرات ذات الحجم الصغير (أقل نكليوفيلية).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



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



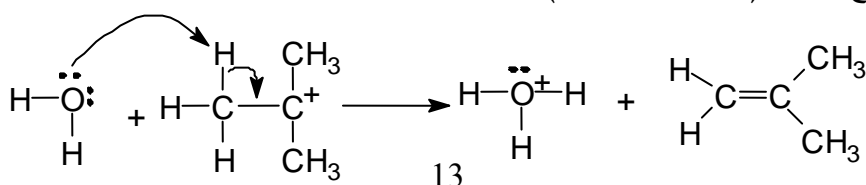
ج - المجموعة الراحلة : في جميع تفاعلات التبادل النكليوفيلي تأخذ المجموعة الراحلة معها زوج إلكترونات الرابطة التي تقسم ، ولهذا تكون هذه المجموعات مجموعات راحلة جيدة كلما استطاعت التكيف أكثر مع الزوج الإلكتروني هذا . يمكن ترتيب أهم المجموعات الراحلة المتكررة وفق تناقص درجة رحيل كل منها في تفاعلات التبادل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



4-6. تفاعلات الحذف Elimination

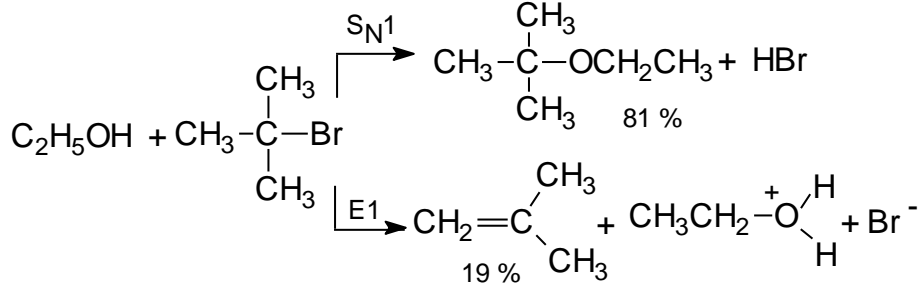
تصحب تفاعلات التبادل النكليوفيلي في بعض الأحيان بعض التفاعلات الجانبية ، ومن أكثر التفاعلات حدوثاً في هذا المجال تفاعلات الحذف.

تحدث تفاعلات الحذف بعدما تتشكل الشاردة الكربونية الموجبة في تفاعلات التبادل $\text{S}_{\text{N}}1$ ، فقد يحدث أحياناً أن تتضمن الخطوة الثانية فقدان بروتون من الموقع β عوضاً عن ضم النكليوفيل المهاجم ، فيؤدي ذلك إلى تشكل الألكين المقابل إلى جانب ناتج التبادل (تفاعل حذف E1) .



$\beta \quad \alpha$

يتفاعل بروم ثالثي البوتيل في الإيثانول ، فيعطي 81% ثالثي بوتيل إيثيل الايتير (ناتج تبادل) و 19% من 2- ميتيل البروبيلن (ناتج حذف) .

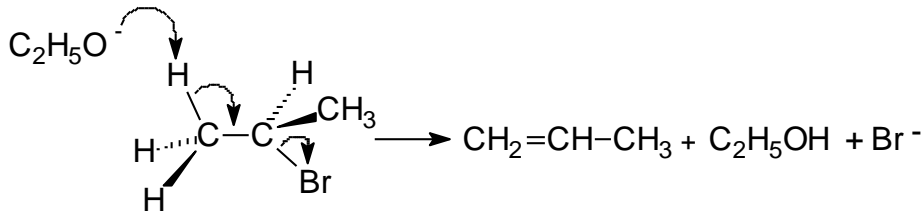
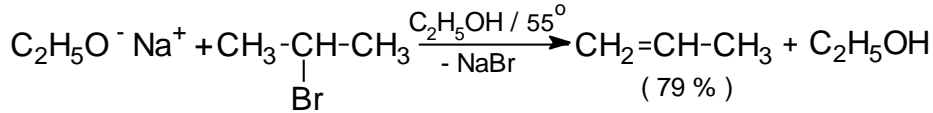


عندما يتمكن الكربوكاتيون المتشكل في الخطوة الأولى في بعض الحالات الخاصة ، من التحول إلى شكل آخر أكثر ثباتية نتيجة هجرة إحدى الزمر من موقع إلى آخر يلاحظ أن تفاعل إعادة الترتيب هو الطريق الأكثر منافسة ، وهكذا يعطي الكربوكاتيون المعاد ترتيبه أيضاً ناتج تبادل وناتج حذف .

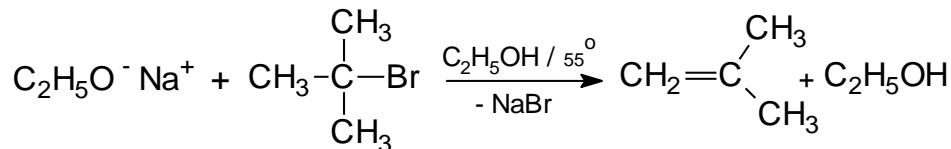
لا تظهر تفاعلات إعادة الترتيب مع تفاعلات التبادل $\text{S}_{\text{N}}2$ ، إلا إنها كثيراً ما تترافق مع تفاعلات الحذف ثنائي الجزيء $\text{E}2$. وتلاحظ تفاعلات الحذف هذه غالباً عندما يكون النكليوفيل عبارة عن أساس قوي مثل :



يستطيع انتزاع الهيدروجين . β بسرعة قريبة من سرعة رحيل المجموعة الراحلة (تفاعلات حذف $\text{E}2$).



يؤدي اختيار مذيب قطبي ودرجة حرارة منخفضة وأساس ضعيف مع المشتقات الهالوجينية الثلاثية إلى حدوث تفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ ، وأما إذا كنا نرغب 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 .



تُظهر الدراسات المختلفة أن الصفة الشاردية للرابطة $C-M$ 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		

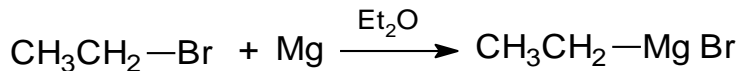
تكون المركبات المعدنية العضوية عموماً ذات فعالية كيميائية شديدة، وتزداد هذه الفعالية كلما ازدادت الصفة الشاردية للرابطة $C-M$. تتفاعل المركبات العضوية الصوديومية أو البوتاسيومية (ذات الصفة الشاردية المرتفعة) مع الماء بصورة انفجارية ، وتشتعل في الهواء تلقائياً . تكون هذه المركبات فعالة جداً بحيث لا يمكن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



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

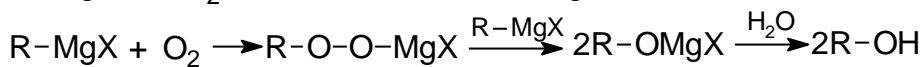
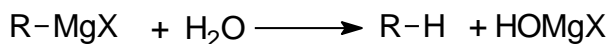


تستطيع المشتقات الهالوجينية $R-X$ التفاعل بهدوء مع المغنيزيوم Mg في الإيثر كمذيب ، وتشكل نواتج تسمى بكواشف غرينيارد ويرمز لها بالصيغة العامة $RMgX$. من الممكن استخدام هذه الكواشف بعد ذلك (وينبغي بالطبع حفظها في مذيب خاص بعيداً عن الأكسجين والرطوبة) لأجل تفاعلات لاحقة عديدة ومتنوعة ، وهي ذات أهمية كبيرة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

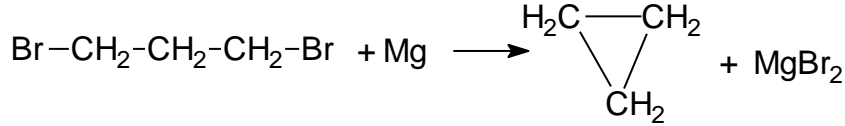
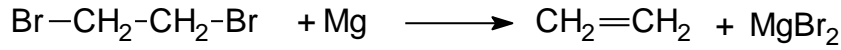


بروم مغنيزيوم الإيثيل

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

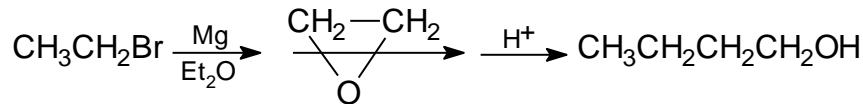
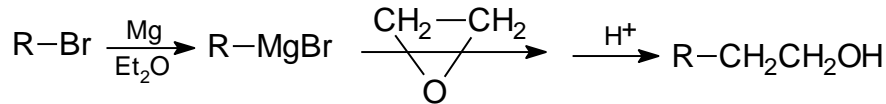
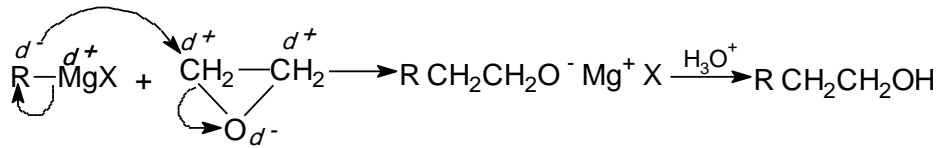


لا تشكل المشتقات الهالوجينية ثنائية الهالوجين المتجاورة كواشف غرينيارد ، لأنها تتفاعل مع المغنيزيوم ، فتعطي الألكن أو الألكان الحلقي .

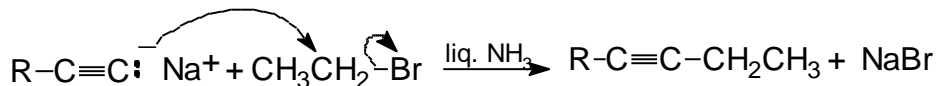
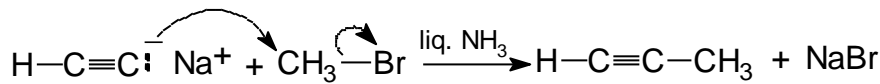
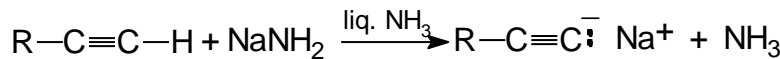
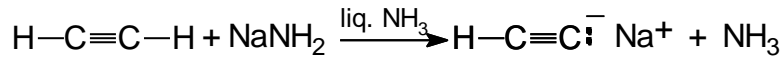


يتفاعل الزنك مع هالوجينات الألكيل فتتشكل مركبات عضوية للزنك تشبه كواشف غرينيارد ، وتستخدم الكواشف العضوية للزنك في بعض الأحيان خلال عمليات الاصطناع العضوي . لا يمكن تحضير هذه المشتقات في حالة المركبات العضوية ثنائية الهالوجين ، حيث يتم نزع الهالوجين وإغلاق السلسلة .

تتفاعل الكواشف المعدنية العضوية مع الإيبوكسيدات ، فتفتح الحلقة الإيبوكسيدية، وتشكل بعد الحلمة كحولاً، فمثلاً أوكسيد الإيثان مع كواشف غرينيارد .



تستخدم الأسيتاليدات المعدنية (الكينيدات الصوديوم) ، لإطالة السلسلة الكربونية ذرتي 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) .

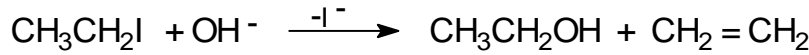


Sodium alkynide

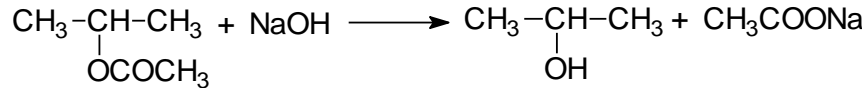
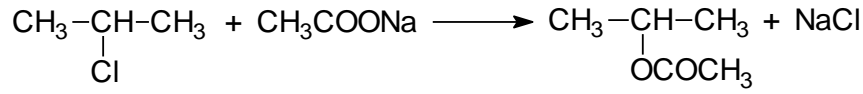
تمرين : اكتب معادلات التفاعلات اللازمة لإنجازها لتحضير الديكانون - 5 من الأستيلين و 1 - يود البوتان

6- . تشكيل الأغوال والتبيلات

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

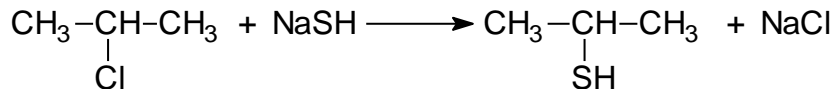


لتجنب حدوث تفاعلات الحذف النيكلوفيلية (بسبب الصفة الأساسية لـ OH^-) والتي تقود إلى تشكل الألكينات الموافقة ، تحضر أولاً الخلات الموافقة للغول المطلوب ، ومن ثم تتم حلمهة هذه الخلات ، كما يبين المثال التالي:



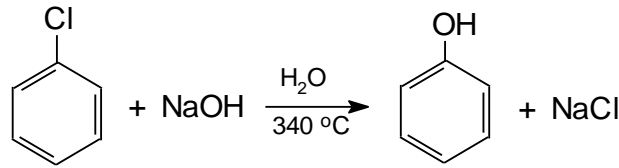
ايزو البروبانول

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



ايزو بروبان التثول

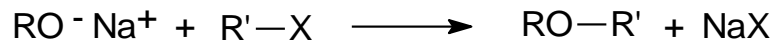
أما حلمهة المشتقات الهالوجينية العطرية فلا تتم إلا في شروط قاسية . ولا يتحول كلور البنزن إلى الفينول إلا في درجة مرتفعة من الحرارة وباستخدام المحاليل المركزة لهيدروكسيد الصوديوم وتحت الضغط :



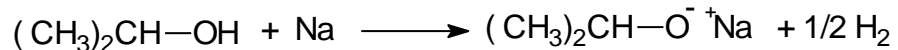
هذا التفاعل في الواقع تفاعل حذف نيكلوفيلي يتبعه ضم لجزيء المحل المستخدم ولهذا التفاعل أهمية تقنية كبيرة في صناعة الفينول.

7- . تشكيل الإيتيرات (تفاعل ويليامسون Williamson)

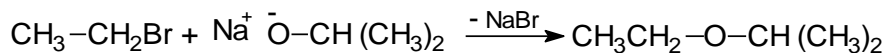
يقود تفاعل هالوجين الألكيل أو هالوجين الأريل مع الكوكسيدات أو فينوكسيدات المعادن القلوية (Na عادة أو K أو Ag) فنتشكل الإيتيرات الأليفاتية أو العطرية أو المختلفة (الأليفاتية - العطرية) وفق التالي :



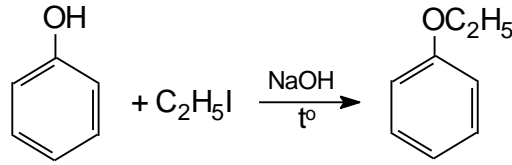
حيث تحضر الألكوكسيدات من تفاعل الأغوال الأليفاتية (حموضتها ضعيفة) مع الصوديوم المعدني أو البوتاسيوم المعدني أو أساس قوي مثل (NaH , NaNH_2):



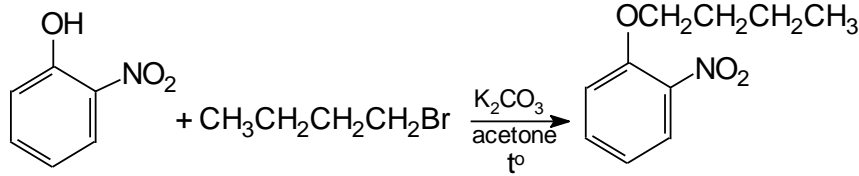
ويتفاعل مثلاً بروم الإيتيل مع إيزو بروبيوكسيد الصوديوم وفق المعادلة :



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

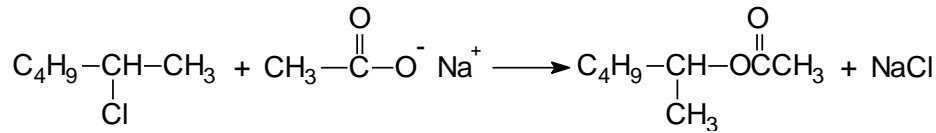


ويزداد هذا التفاعل سهولة عند حضور زمر ساحبة للإلكترونات (NO_2 أو CN أو $\text{COCH}_3 \dots$ إلخ) في المواقع أورثو وبارا بالنسبة للزمرة الهيدروكسيلية OH - عند الفينول ، (بحث البنزن) :



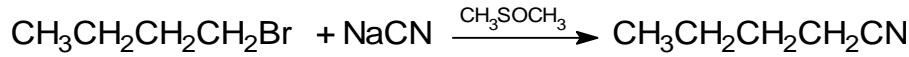
8- . تشكيل الإسترات والنتريلات

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 :

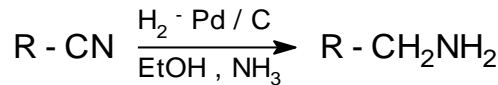
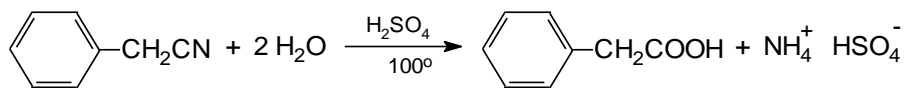


خلات 2- الهكسيل

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

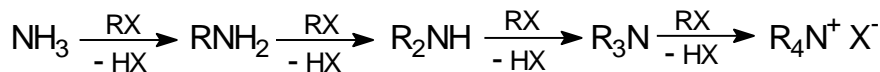


يعد هذا التفاعل تفاعلاً صناعياً هاماً إذ تؤدي حمضة النتريل إلى تشكيل الحمض الكربوكسيلي الموافق ، وكذلك تؤدي هدرجة النتريلات التحفيزية إلى تشكيل الأمينات الموافقة :

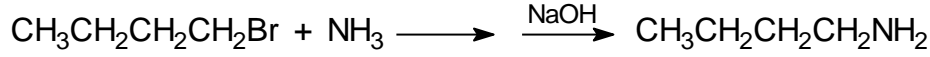
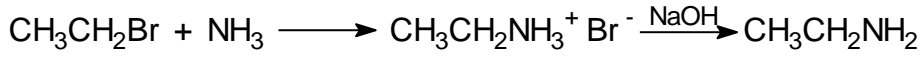


9- . تشكيل الأمينات

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



وعند 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 تشكل مزيج من الأمينات

أسئلة وتمارين

- 1 - اكتب الصيغ البنوية لكل من المركبات التالية :
 أ (3. بروم . 2 ، 5. ثنائي ميثيل الهكسان .
 ب (4 ، 5. ثنائي بروم . 2. كلور . 2. ميثيل الهبتان .
 ج (2. بروم . 3. ميثيل البوتان .
- 2 - أعط مثلاً نموذجياً لمركب عضوي هالوجيني يحوي أربع ذرات كربون ، ويستطيع الدخول في تفاعل تبادل $\text{S}_{\text{N}}2$. ارسم منحنى 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 منحنى الطاقة لهذا التفاعل .
- 4 - أعط تفسيراً لكل من الملاحظات التجريبية التالية :
 أ (إذا عولج (+) -2- برومو البنزان 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 للخلاات الناتجة مختلفاً عن ذلك الذي ينتج عن التفاعل حين ينجز في الأسيتون مع خلاات الصوديوم .
- 5 - اذكر شروط إنجاز تفاعل غرينيارد ، 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 البروبيل . ب (الإيثانول من الإيثيل .
 ج (الهكسين . 3 من الاستيلين . د (الهكسن . 3 من الاستيلين .
 هـ (الهكسان من الاستيلين . هـ (البوتانول . 1 من الإيثيل .