



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء عضوية ٣

المحاضرة : الثانية/نظري/تنزيل دكتور

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

8

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

## هاليدات الألكيل Alkyl halides

### ١. مقدمة :

تعرف المركبات العضوية التي يرتبط فيها الكربون بالهالوجين بهالوجينات الألكانات أو بهاليدات الألكيل ( ألكانات استبدلت فيها بذرة هيدروجين واحدة أو أكثر ذرة هالوجين أو أكثر ، وتملك الصيغة العامة التالية:



$R-X$  حيث  $(X = F, Cl, Br \text{ or } I)$ .

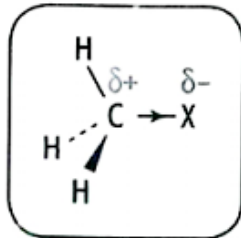
### ٢. الاستخدامات :

تستخدم هاليدات الألكيل :

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

### ٣. 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  $(F, Cl, Br, I)$

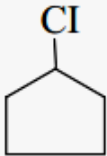


- تتميز الهالوجينات بأنها ذات كهروسلبية مرتفعة ، كما أنها تحوي في طبقتهما الإلكترونية الخارجية سبعة إلكترونات :  $s^2, p^5$  . وبذلك يمكن وصف الرابطة  $C-X$  رابطة مشتركة ، إلا أنها مستقطبة بسبب الكهروسلبية العالية للهالوجينات بالمقارنة مع الكربون ولهذا تكون جزيئات هاليدات الألكيل جزيئات قطبية

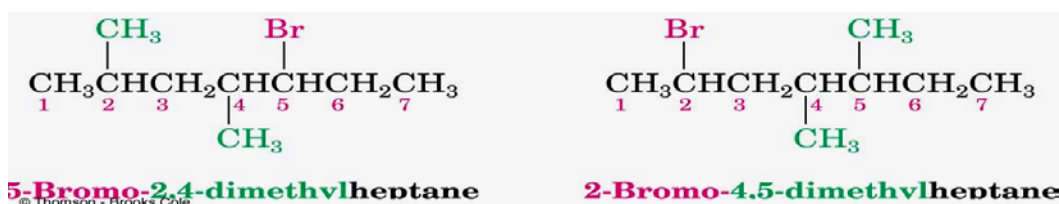
الرابطة كربون-هالوجين مستقطبة.

### ٤. تصنيف هاليدات الألكيل وتسميتها :

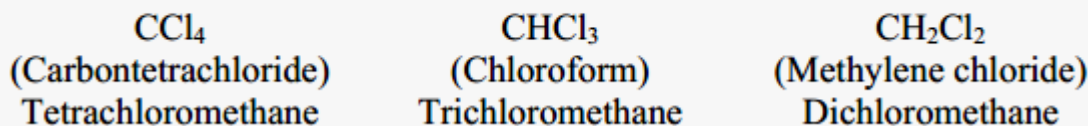
- تصنف هاليدات الألكيل بأولية وثانوية وثالثة .
- تستخدم قواعد التسمية المنهجية IUPAC في تسمية المركبات العضوية الهالوجينية ، حيث تسمى باسم الهيدروكربون الموافق مسبقاً باسم الهالوجين كمتبادل ، وتعرف المركبات العضوية الهالوجينية أحياناً بأسماء شائعة أيضاً ، وهي الموجودة ما بين قوسين، فيما يلي:

	$CH_3Cl$ (Methyl chloride)	$CH_3CH_2CH_2Br$ (n – propyl bromide)	{ 1° halides هاليدات أولية
تسمية شائعة تسمية نظامية	Chloromethane	1 - Bromopropane	
$CH_3 - \overset{\overset{I}{ }}{CH} - CH_3$ (Isopropyl iodide) 2- Iodopropane	 (Cyclopentyl chloride)	{ 2°halides هاليدات ثانوية	
	Chlorocyclopentane		
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{Br}{ }}{C}} - CH = CH_2$ 3-Bromo-3-methyl-1-hexene	$CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{Br}{ }}{C}} - CH_3$ (tert-Butyl bromide)	{ 3° halides هاليدات ثالثة	

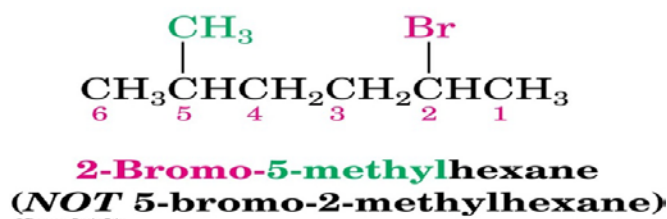
**من الملاحظ :** تكون التسمية على أساس أطول سلسلة كربونية ممكنة longest carbon chain ، وترقم من الطرف الأقرب إلى الرابطة الثنائية أو الثلاثية ( في حال وجودها ) ، بينما ترقم من الطرف الأقرب إلى المتبادل (alkyl or halogen) في حال غياب الرابطة المضاعفة وترتب المتبادلات حسب الأبدية الهجائية :



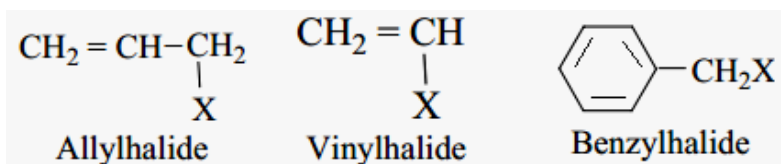
عند تعدد ذرات الهالوجينات تستخدم المقاطع الدالة على التكرار كما يتضح مما يلي :



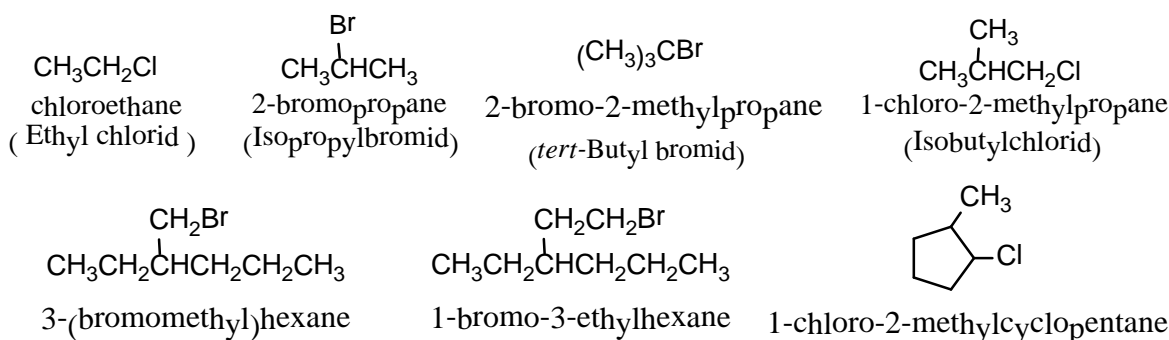
- عند وجود هالوجينات مختلفة فإنه يتم ترقيمها وترتيبها وفقاً للترتيب الهجائي اللاتيني alphabetical order.



- هناك بعض المركبات المعرفة بأسماء خاصة



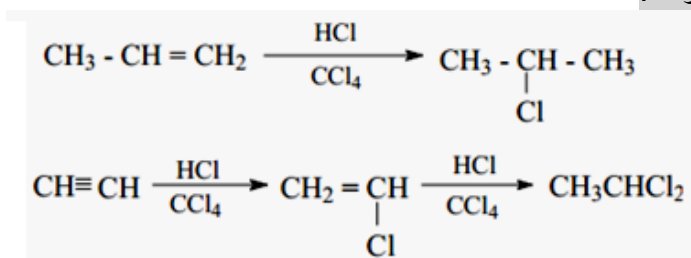
- أمثلة مختلفة

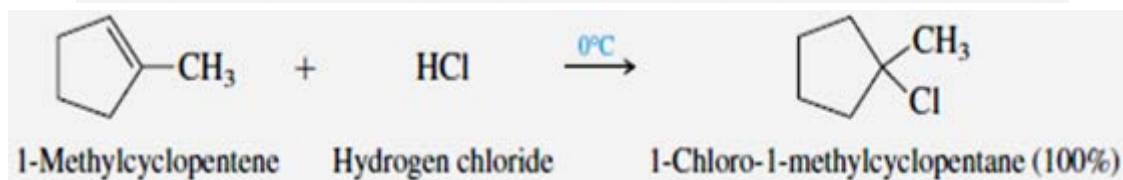
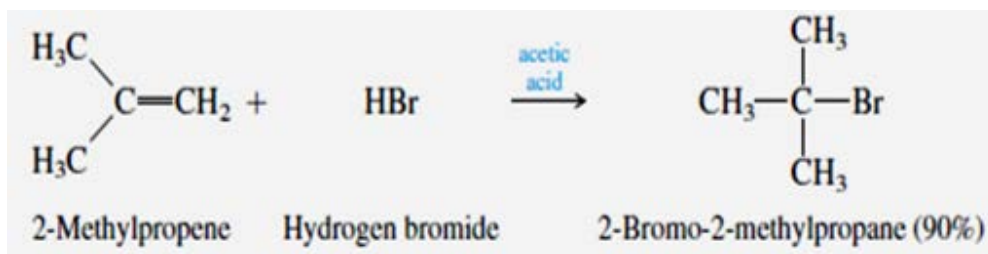


## ٥. تحضير هاليدات الألكيل :

٥-١. تحضير هاليدات الألكيل وفق تفاعلات الضم addition reactions بطريقتين :

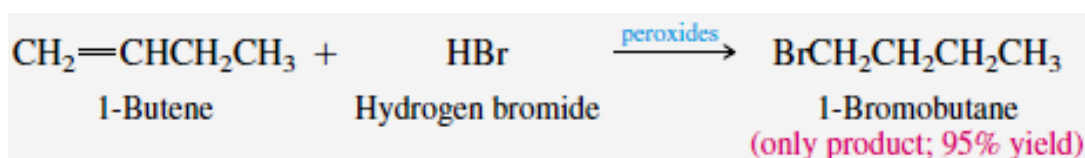
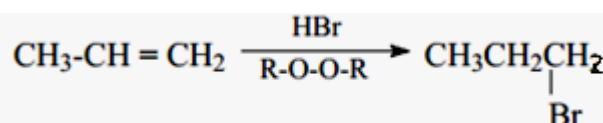
- وفق قاعدة ماركونيكوف :





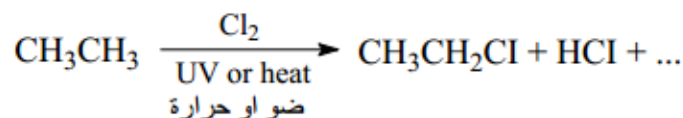
• وفق عكس قاعدة ماركونيكوف :

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

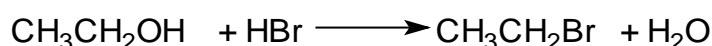


٢-٥. ويمكن الحصول على هاليدات الألكيل وفق تفاعلات الاستبدال substitution reactions :

• الهلجنة الجذرية للألكانات Radical halogenation of alkanes :



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



• تفاعل الأغوال مع عدد من الكواشف مثل:  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  ( بحث الأغوال )

## ٦ . فعالية المركبات العضوية الهالوجينية

إن معظم الهالوجينات أكثر كهرسلبية من الكربون ذي التهجين  $\text{sp}^3$

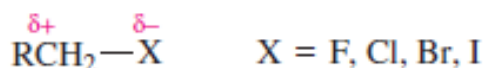
$$\text{F} (4.0) > \text{Cl} (3.0) > \text{Br} (2.8) > \text{I} (2.5)$$

$$\text{C sp} (3.2) < \text{C sp}^2 (2.8) < \text{C sp}^3 (2.5)$$

نتيجة لذلك فإن الكثافة الإلكترونية للرابطة المشتركة كربون - هالوجين تتزاح إلى جهة الهالوجين ، وينتج عن

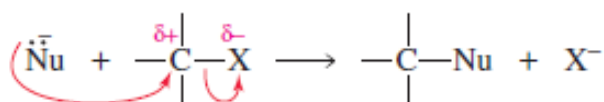
ذلك عزم ثنائي القطب بحدود ٢.٢ ديباي. وهذا يؤدي إلى أن تكون ذرة الهالوجين مشحونة بشحنة سالبة جزئية ( $\delta^-$ ) ،

بينما ذرة الكربون ( $\alpha$ ) المرتبط بالهالوجين تحمل شحنة موجبة جزئية ( $\delta^+$ ).

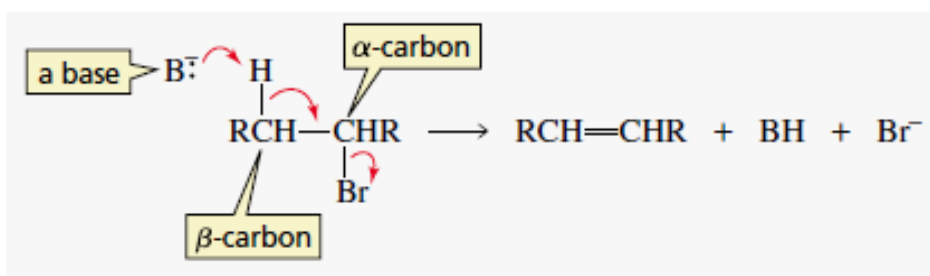


وهذا ما يفسر إمكانية هجوم الكواشف النكليوفيلية (المحبة للنوى) على الكربون الحامل للهالوجين

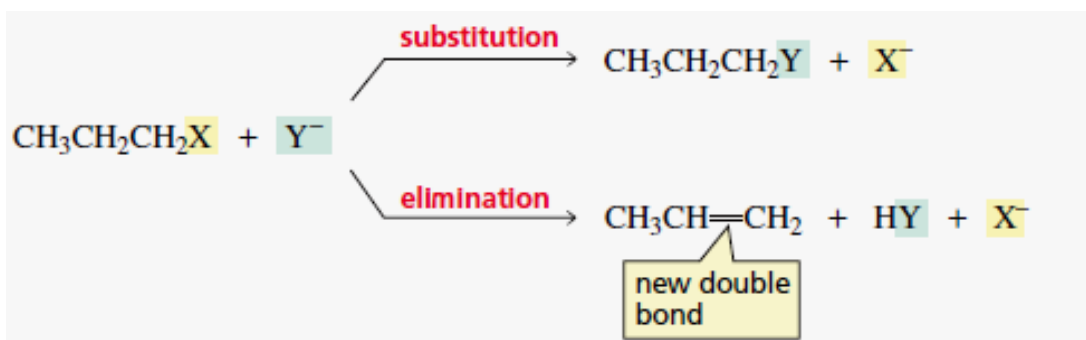
(تبادل نكليوفيلي SN Substitution Nucleophilic).



تسعى ذرة الكربون ( $\alpha$ ) لتعويض الكثافة الإلكترونية المفقودة ، وذلك بجذب الكثافة الإلكترونية من ذرة الكربون المجاورة ( $\beta$ ) ، وبذلك يصبح بالإمكان نزع البروتون  $\beta$  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 :

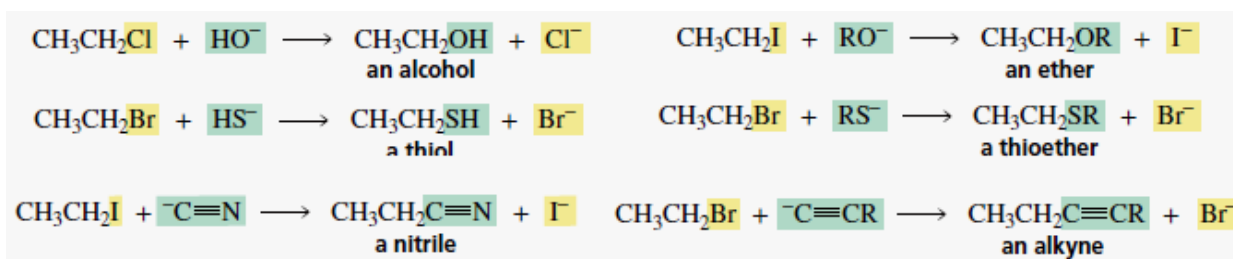


ومجمل تفاعلات المركبات العضوية الهالوجينية هي تنافسية بين التبادل والحذف :



## ٦-١. 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  $\alpha$  (مركز التفاعل) ، وتتفصم المجموعة الراحلة عن ذرة الكربون  $\alpha$  مع الزوج الإلكتروني الرابط. تعتمد آلية هذا التفاعل على جملة من العوامل : الركازة (الإلكتروفيل) ، والمجموعة الراحلة ، والنكليوفيل ،

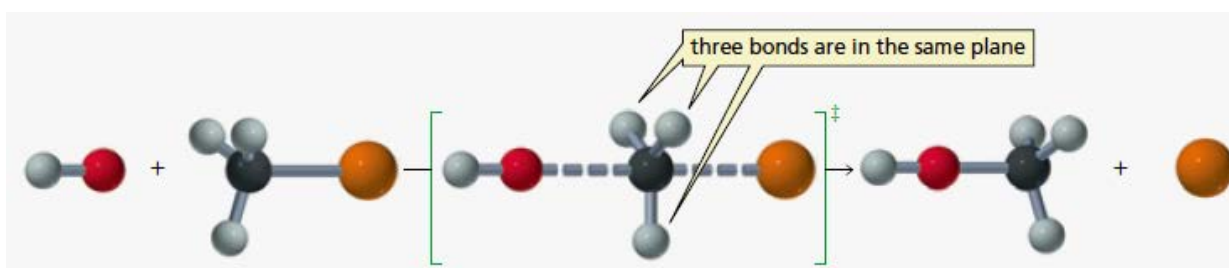
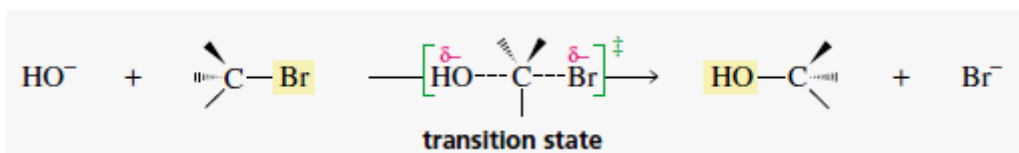
والمذيب .... الخ .

٢-٦. 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 :

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

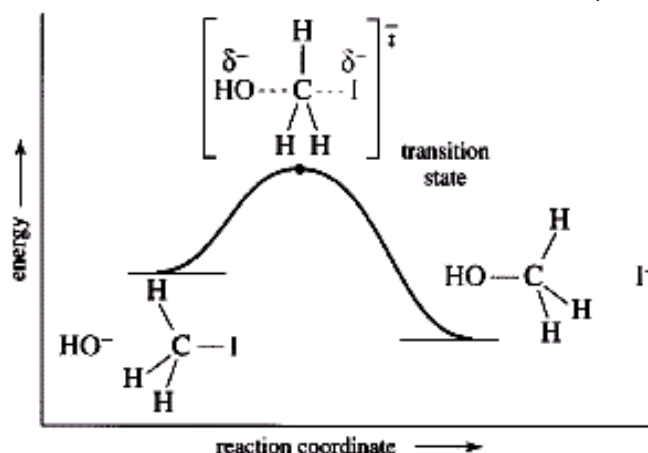
في تفاعل برومو الميثان مع هيدروكسيد الصوديوم يكون تشكل الرابطة C-OH متزامناً مع تفكك الرابطة C-Br ، وبذلك تعمل المجموعة المهاجمة  $\text{OH}^-$  على إزاحة المجموعة الراحلة  $\text{Br}^-$  ، وذلك وفق الآلية التالية:



إن الكربون مركز التبادل هو كربون مشبع  $sp^3$  ، ولذا لا يستطيع الدخول في هذا النمط من التفاعلات إلا إذا اقترب النكليوفيل (  $\text{HO}^-$  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 بتناثر 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  $120^\circ$  ).

الحالة الانتقالية ( transition state ) ذات محتوى عالٍ من الطاقة ( الشكل ١ ) ، لهذا يعرف التفاعل في هذه

الحالة أنه تبادل نكليوفيلي ثنائي الجزيء  $S_N2$  : Bimolecular nucleophilic substitution .

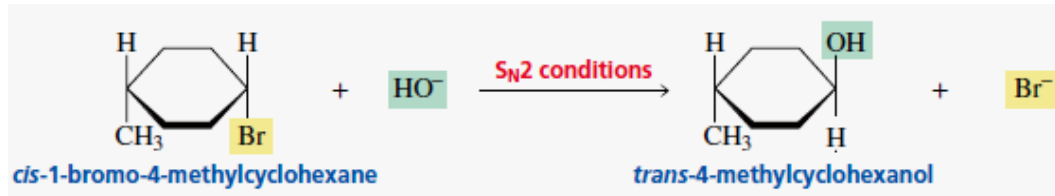
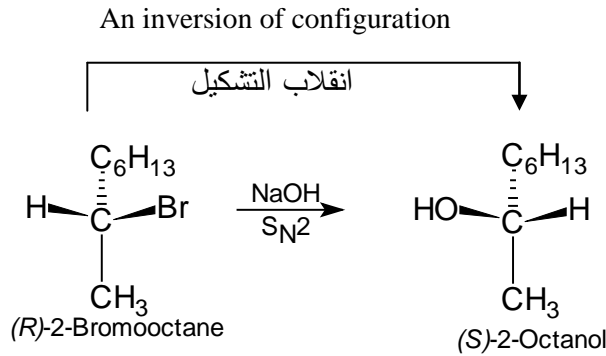


الشكل ( ١ ) منحنى تغيرات الطاقة لتفاعل تبادل  $\text{OH}^-$  مع  $\text{CH}_3 - \text{X}$

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) -٢- برومو الأوكتان الذي يتحول إلى



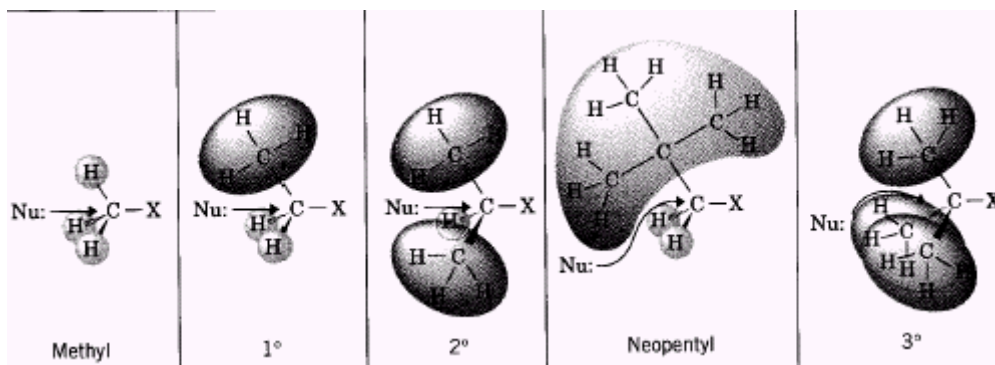
## (S) - الأوكتانول - ٢.

**تمرين :**

اكتب بطريقة مشابهة للتفاعل السابق ، تفاعل حمضة كل من (S) - ٢- كلور البوتان ، ومقرون - ١ - كلورو ٣ - ميتيل حلقي البنات .

**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 بكاربون مركز التفاعل ( أو حتى بالكربون  $\beta$  - المجاور ) ، ويعني ذلك أن تفاعلات  $S_N2$  تتم بصورة أفضل عند ذرات الكربون الأولية والثانوية ، وأما الثالثية عمليا لا تحدث وفق هذه الآلية ( الشكل ٢ ) .



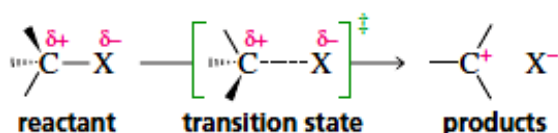
الشكل ( ٢ ) أثر بنية الركازة في تفاعلات  $S_N2$

**٣-٦. 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 (٢).

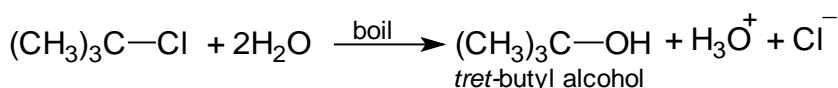
أي تدخل المشتقات الهالوجينية التي تتمكن من تشكيل شاردة كربونية موجبة مستقرة نوعاً ما بواسطة التشرد (مثل هالوجينات الألكيل الثالثية ، وهالوجينات الأليل ، والهالوجينات البنزلية ) في تفاعلات التبادل النكليوفيلي ، حيث لا

يقترّب 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 .

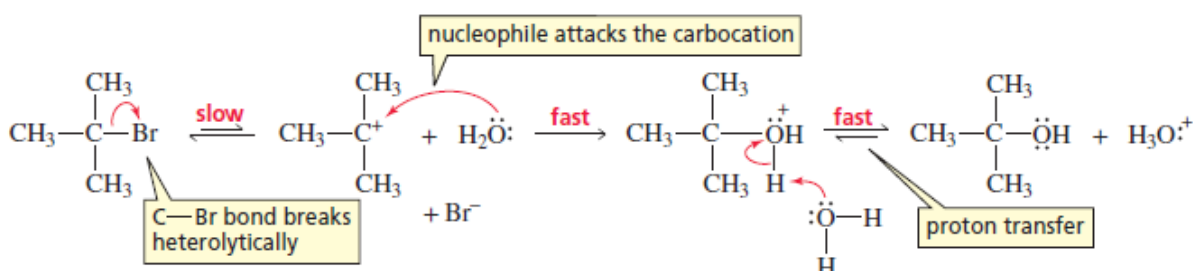
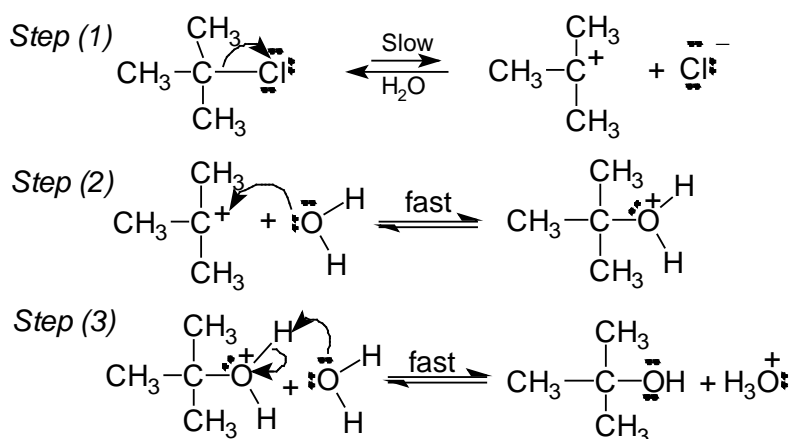
يتشكل مثلاً غول ثالثي البوتيل عندما يغلي محلول كلور ثالثي البوتيل في الماء لبضع دقائق .



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 فسم الرابطة  $C-Cl$  وتشكل الكربوكاتيون ، الذي يتفاعل في المرحلة الثانية مباشرة مع المذيب أو مع أي نكليوفيل موجود بوسطه.



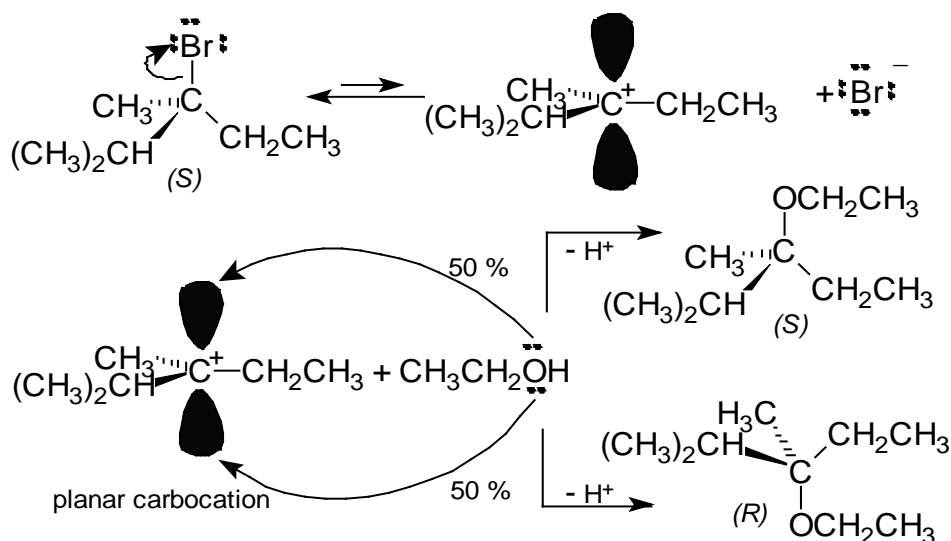
يرمز لآلية التفاعل بـ  $S_N1$  (Unimolecular Nucleophilic Substitution)، وذلك للدلالة على أنها من تفاعلات التبادل النكليوفيلي أحادي الجزيء من المرتبة الأولى ، لأن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي خطوة تشرد الركازة .

يمكن تمثيل تغير الطاقة في تفاعل التبادل  $S_N1$  بالمنحنى المبين في الشكل ( ٣ ) حيث يشير النقطة البسيط في أعلى هذا المنحنى إلى ثباتية الكربوكاتيون النسبية ، المنشكل في الخطوة البطيئة لتفاعل كلور ثالثي البوتيل (  $S_N1$  ) . تتضمن المرحلة الانتقالية الأولى إذن التفكك الجزيئي لرابطة المجموعة الراحلة مع الكربون .

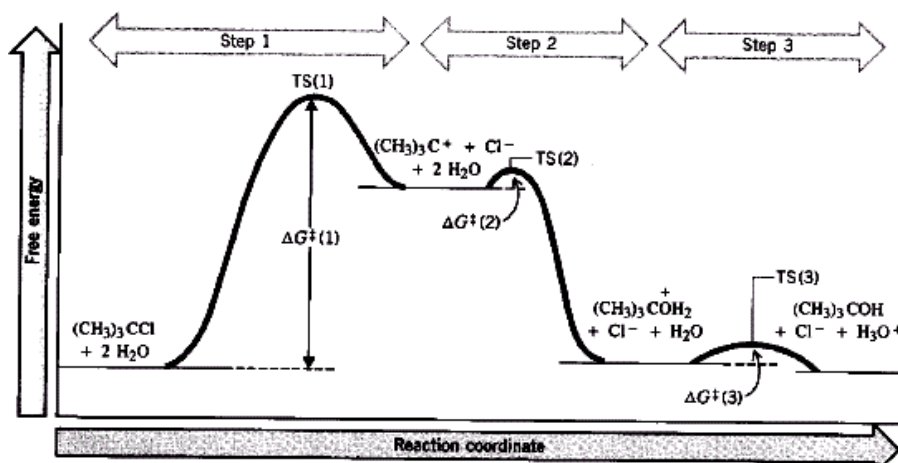
تمر المتفاعلات في جميع تفاعلات التبادل النكليوفيلية  $S_N1$  عبر مركب وسطي هو الكربوكاتيون ، وتكون هذه



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 ( $120^\circ$ ) .



يستطيع النكليوفيل المهاجم في الخطوة الثانية من التفاعل  $S_N1$  أن يقترب من الكربوكاتيون من جهتي المستوي الذي يحويه وبإحتمال نفسه . أي لا يبدي ناتج تفاعل التبادل  $S_N1$  في حالة المركبات الفعالة ضوئياً أية فعالية ضوئية لأنه عبارة عن خليط راسيمي.



الشكل ( ٣ ) منحنى تغيرات الطاقة لتفاعل كلور ثالثي البوتيل  $S_N1$

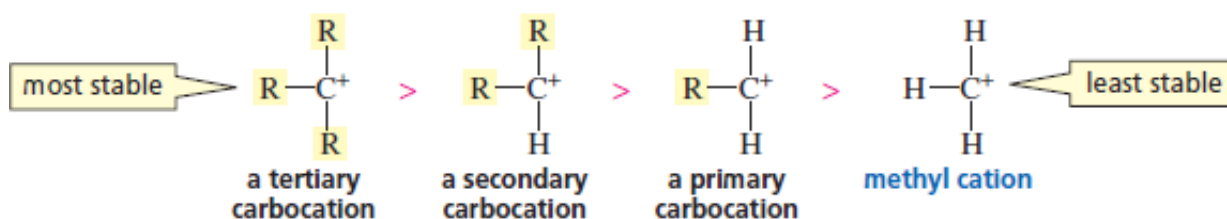
وهكذا يقال عن تفاعل التبادل  $S_N1$  إنه يؤدي إلى الرسمزة ( ما عدا بعض الحالات الخاصة ) ، كما هو واضح

في تفاعل (S) - ٣- برومو - ٢ ، ٣ - ثنائي ميثيل البنتنان 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 حلقة بروم ثالثي البوتيل بحدود ٣١٠ مرة عند استخدام الماء عوضاً عن الإيثانول كمذيب .

## ٦-٤ . العوامل المؤثرة في تفاعلات التبادل النكليوفيلي

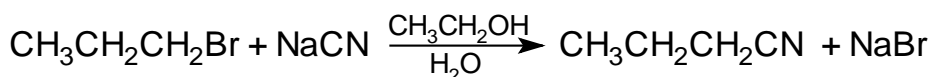
يؤثر كثير من العوامل: الركازة، النكليوفيل، المذيب، الشروط التفاعلية من حرارة وتركيز ..الخ. في سير تفاعلات التبادل النكليوفيلي عند الكربون المشبع.

أ- **الركازة** : تبين الدراسات الحركية الخاصة بتفاعلات التبادل النكليوفيلي أن ثابت سرعة تفاعلات ذات المرتبة الثانية  $S_N2$  تتناقص بصورة ملحوظة مع ازدياد عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة بكربون مركز التفاعل ( أو حتى بالكربون .  $\beta$  المجاور ) الفقرة ٤-٣ ( الجدول ٣ )

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 .

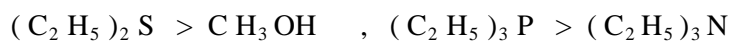
يعتبر الميثانول والإيثانول وأيضاً الأسيتونتريل  $CH_3CN$ ، وثنائي ميثيل الفورم أميد  $(DMF) HCON(CH_3)_2$  ، وثنائي ميثيل سلفوكسيد  $(DMSO) CH_3SOCH_3$  والأسيتون  $CH_3COCH_3$  من المذيبات الجيدة لهذا النمط من التفاعلات لأن قابلية انحلال كثير من الركازات العضوية والأملاح اللاعضوية فيها جيدة، ويمكن في بعض الأحيان إضافة قليل من الماء إلى وسط التفاعل بهدف زيادة انحلالية الأملاح اللاعضوية المستخدمة كعامل ازاحة .



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 .

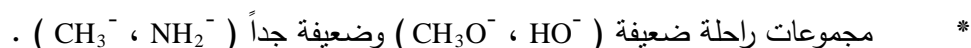
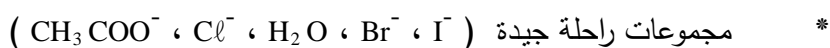
تكون إلكترونات الذرات الكبيرة موزعة على حجوم أكبر من حجوم توزيعها في الذرات الصغيرة . أي تكون إلكترونات الذرات الكبيرة أضعف ارتباطاً مع نوى ذراتها من الحالة التي تكون فيها صغيرة . وهكذا نجد أن الإلكترونات أكثر استقطاباً في الذرات ذات الحجم الكبير ( أكثر نكليوفيلية ) من الذرات ذات الحجم الصغير ( أقل نكليوفيلية). 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 ) :



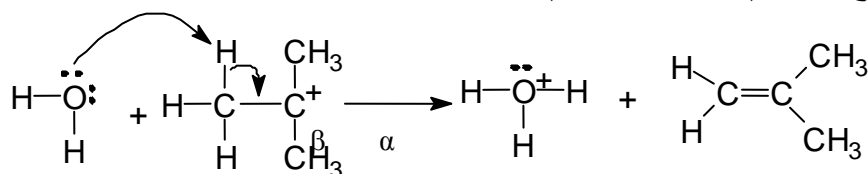
**ج - المجموعة الراحلة :** في جميع تفاعلات التبادل النكليوفيلي تأخذ المجموعة الراحلة معها زوج إلكترونات الرابطة التي تقسم ، ولهذا تكون هذه المجموعات مجموعات راحلة جيدة كلما استطاعت التكيف أكثر مع الزوج الإلكتروني هذا . يمكن ترتيب أهم المجموعات الراحلة المنكررة وفق تناقص درجة رحيل كل منها في تفاعلات التبادل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



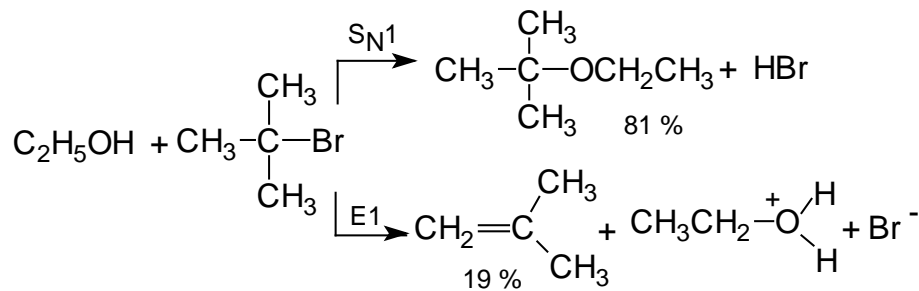
## ٧ . تفاعلات الحذف Elimination

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  $\beta$  عوضاً عن ضم النكليوفيل المهاجم ، فيؤدي ذلك إلى تشكل الألكن المقابل إلى جانب ناتج التبادل ( تفاعل حذف  $\text{E1}$  ) .



يتفاعل بروم ثالثي البوتيل في الإيثانول ، فيعطي ٨١% ثالثي بوتيل إيثيل الايتير ( ناتج تبادل ) و ١٩% من ٢- ميثيل البروبيلن ( ناتج حذف ) .

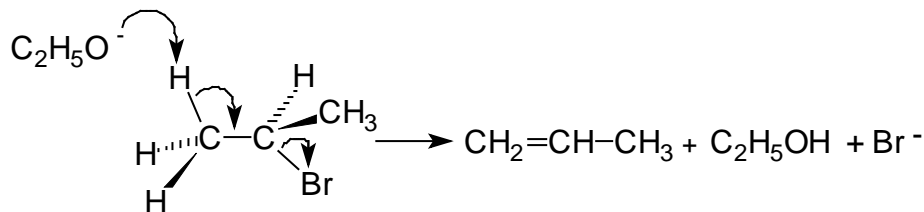
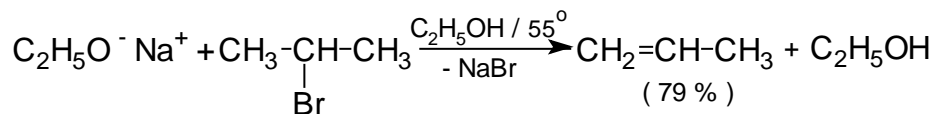


عندما يتمكن الكربوكاتيون المتشكل في الخطوة الأولى في بعض الحالات الخاصة ، من التحول إلى شكل آخر أكثر ثباتية نتيجة هجرة إحدى الزمر من موقع إلى آخر يلاحظ أن تفاعل إعادة الترتيب هو الطريق الأكثر منافسة ، وهكذا يعطي الكربوكاتيون المعاد ترتيبه أيضاً ناتج تبادل وناتج حذف .

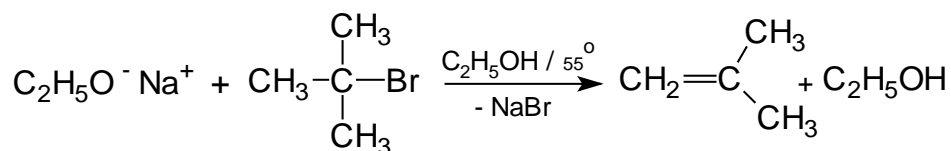
لا تظهر تفاعلات إعادة الترتيب مع تفاعلات التبادل  $\text{S}_{\text{N}}2$  ، إلا إنها كثيراً ما تترافق مع تفاعلات الحذف ثنائي الجزيء  $\text{E}2$  . وتلاحظ تفاعلات الحذف هذه غالباً عندما يكون النكليوفيل عبارة عن أساس قوي مثل :



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

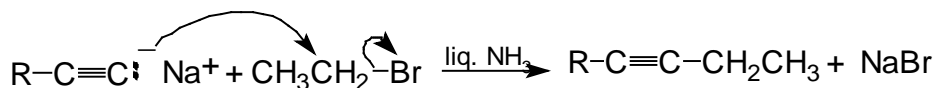
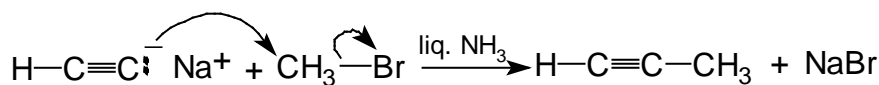
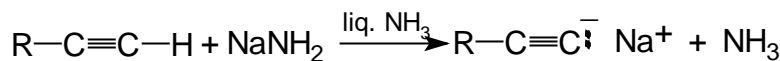
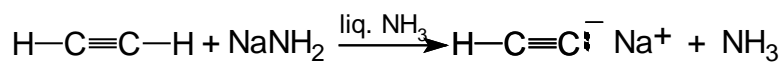


يؤدي اختيار مذيب قطبي ودرجة حرارة منخفضة وأساس ضعيف مع المشتقات الهالوجينية الثلاثية إلى حدوث تفاعل  $\text{S}_{\text{N}}1$  ، وأما إذا كنا نرغب أن يحدث تفاعل حذف فيجب أن نختار أساساً قوياً ومذيباً أقل قطبية ( غول مثلاً ) ودرجة حرارة مرتفعة .



## ٨. تطبيقات التبادل النكليوفيلي

تستخدم الأسيتيليدات المعدنية ( الكينيدات الصوديوم ) ، لإطالة السلسلة الكربونية ذرتي كربون أو أكثر ، والتي تحضر من تفاعل ألكين ١ مع أساس قوي مثل أميد الصوديوم ، فالهيدروجين الطرفي في الألكينات -١ هو هيدروجين حمضي ، ( بحث الألكينات ) .

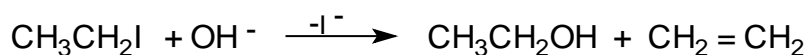


Sodium alkynide

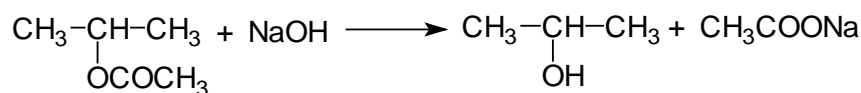
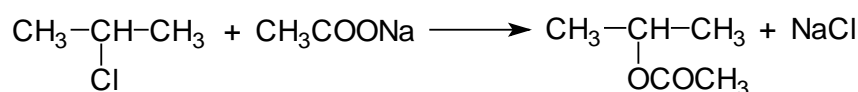
**تمرين :** اكتب معادلات التفاعلات اللازم إنجازها لتحضير الديكانون - ٥ من الأستيلين و ١ - يود البوتان

- . استكمالاً لـ **تفاعلات الحذف**

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

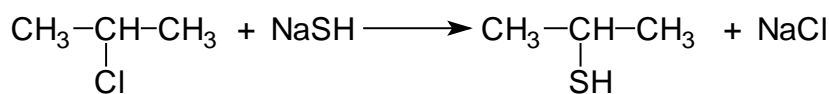


لتجنب حدوث تفاعلات الحذف النكليوفيلية (بسبب الصفة الأساسية لـ  $\text{OH}^-$ ) والتي تقود إلى تشكل الألكينات الموافقة ، تحضر أولاً الخلّات الموافقة للغول المطلوب ، ومن ثم تتم حلمهة هذه الخلّات ، كما يبين المثال التالي :



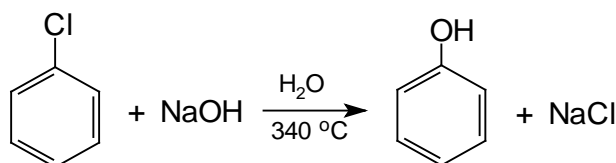
ايزو البروبانول

كما يعطي فعل  $\text{NaSH}$  (كبريت الصوديوم الحمضي) ، التثول الموافق :



ايزو بروبان التثول

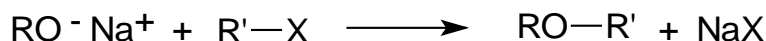
أما حلمهة المشتقات الهالوجينية العطرية فلا تتم إلا في شروط قاسية . ولا يتحول كلور البنزن إلى الفينول إلا في درجة مرتفعة من الحرارة وباستخدام المحاليل المركزة لهيدروكسيد الصوديوم وتحت الضغط :



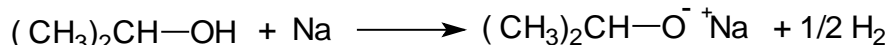
هذا التفاعل في الواقع تفاعل حذف نكليوفيلي يتبعه ضم لجزيء المحل المستخدم ولهذا التفاعل أهمية تقنية كبيرة في صناعة الفينول.

- . **تسوية الأثيرات (تدعيم هيكلي لزمه Williamson)**

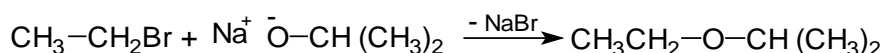
يقود تفاعل هالوجين الألكيل أو هالوجين الأريل مع الكوكسيدات أو فينوكسيدات المعادن القلوية ( Na عادة أو K أو Ag ) فتنشكّل الإثيرات الأليفاتية أو العطرية أو المختلفة ( الأليفاتية - العطرية ) وفق التالي :



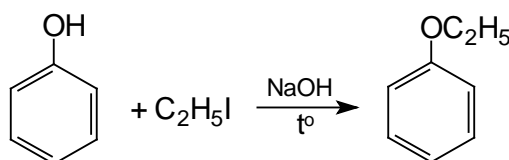
حيث تحضر الألكوكسيدات من تفاعل الأغوال الأليفاتية (حموضتها ضعيفة) مع الصوديوم المعدني أو البوتاسيوم المعدني أو أساس قوي مثل ( NaH , NaNH<sub>2</sub> ):



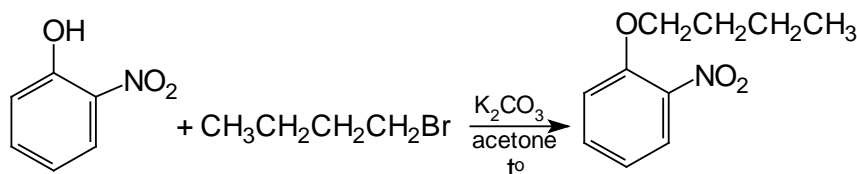
ويتفاعل مثلاً بروم الإيتيل مع إيزو بروبوكسيد الصوديوم وفق المعادلة :



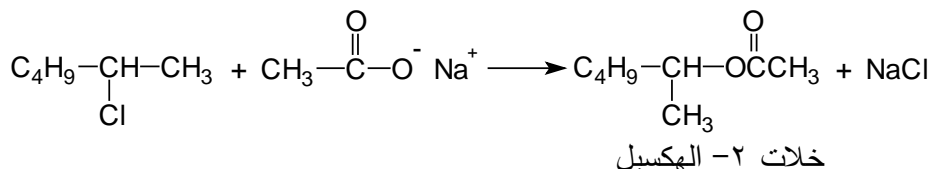
ويتفاعل الفينول ( أكثر حموضة من الأغوال ) مع يود الإيتيل في وسط قلوي ( NaOH , KOH ) معطياً إيتيل فينيل الايتر ( إيتوكسي الايتر ) وفق المعادلة :



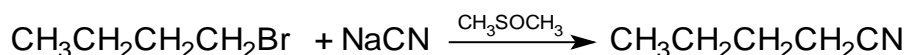
ويزداد هذا التفاعل سهولة عند حضور زمر ساحبة للإلكترونات ( NO<sub>2</sub> أو CN أو COCH<sub>3</sub>... إلخ ) في المواقع أورثو وبارا بالنسبة للزمرة الهيدروكسيلية -OH عند الفينول ، ( بحث البنزن ) :

- . **تسوية الأثيرات (تدعيم هيكلي لزمه)**

تنشكّل الإسترات بتفاعل مركبات هالوجين الألكيل مع أملاح الصوديوم أو الفضة للحموض الكربوكسيلية ، فمثلاً تتفاعل خلات الفضة مع ٢ - كلور الهكسان مشكلة خلات ٢ - الهكسيل :

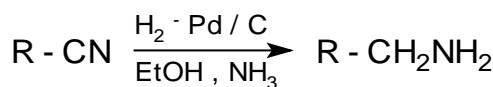
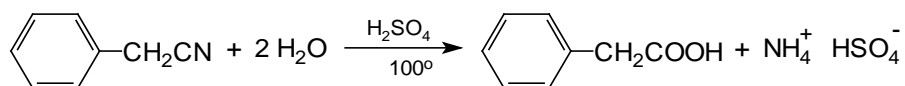


بينما يؤدي تفاعل أملاح السيان القلوية ( سيان الصوديوم وسيان البوتاسيوم ) مع المشتقات الهالوجينية إلى تشكيل النتريلات الموافقة :



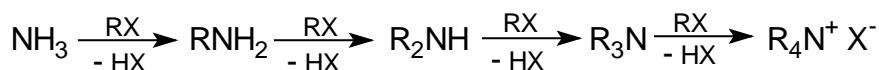
يعد هذا التفاعل تفاعلاً صناعياً هاماً إذ تؤدي حمهة النتريل إلى تشكيل الحمض الكربوكسيلي الموافق ، وكذلك

تؤدي هدرجة النتريلات التحفيزية إلى تشكيل الأمينات الموافقة :

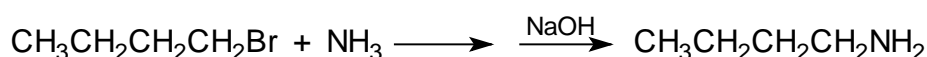
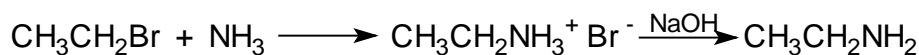


### - . تسويقي الأهمية

يسمح فعل النشادر أو الأمينات في المشتقات أحادية الهالوجين الأليفاتية بالحصول بسهولة على الأمينات الموافقة ( تفاعل هوفمان Hofmann ) ويمكن تمثيل 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 الأكلّة الإضافية ( ويمكن استخدام NaOH أيضاً ) :



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





مكتبة أ إلى ز