

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

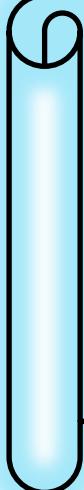
السنة : الثالثة



٩

المادة : كيمياء عضوية ٣

المحاضرة : الثانية/نظري/شنيل دكتور



{{{ A to Z مكتبة }}}}

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

٨

Alkyl halides هاليدات الألكيل

١. مقدمة :

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



. ($X = F, Cl, Br$ or I) حيث $R-X$

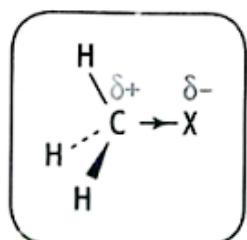
٢. الاستخدامات :

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

٣. بنية هاليدات الألكيل وتشكل الرابطة كربون هالوجين :

يستخدم الكيميائيون عادة الرمز $R-X$ للإشارة إلى هاليدات الألكيل ، حيث R -جزر الكيلي 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

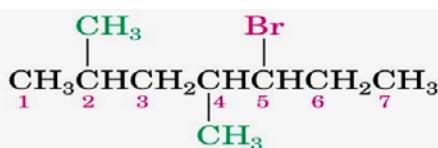
٤. تصنیف هاليدات الألكيل وتسمیتها :

• تصنیف هاليدات الألكيل بأولية وثانوية وثالثة .

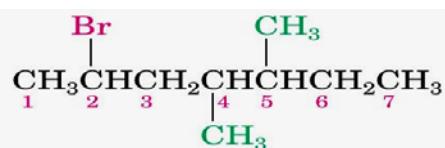
• تستخدم قواعد التسمیة المنهجیة IUPAC في تسمیة المركبات العضویة الهالوجینیة ، حيث تسمی باسم الهیدروکربون المماض مسبوقة باسم الهالوجین كمتبدل ، وتعزز المركبات العضویة الهالوجینیة أحياناً بأسماء شائعة أيضاً ، وهي الموجودة ما بين قوسین ، فيما يلي:

<p>تسمیة شائعة</p> <p>CH_3Cl (Methyl chloride)</p> <p>تسمیة نظامیة</p> <p>Chloromethane</p>	<p>$CH_3CH_2CH_2Br$ (n - propyl bromide)</p> <p>1 - Bromopropane</p>	<p style="text-align: right;">1° halides</p> <p>هاليدات أولية</p>
<p>$CH_3 - CH - CH_3$ (Isopropyl iodide)</p> <p>2- Iodopropane</p>	<p style="text-align: center;">Cl</p> <p>(Cyclopentyl chloride)</p>	<p style="text-align: right;">2° halides</p> <p>هاليدات ثانوية</p>
<p>$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C - CH = CH_2$ 3-Bromo-3-methyl-1-hexene</p>	<p style="text-align: center;">CH_3</p> <p>Chlorocyclopentane</p>	<p style="text-align: right;">3° halides</p> <p>هاليدات ثالثية</p>
<p>Br</p> <p>(tert-Butyl bromide)</p>		

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 (alkyl or halogen) في حال غياب الرابطة المضاعفة وترتيب المتبادل حسب الأبidiy الهاجيّة :

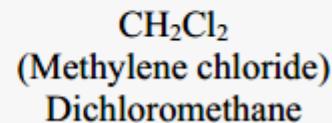
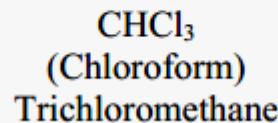
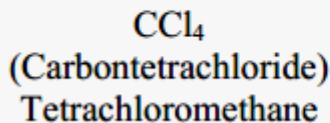


5-Bromo-2,4-dimethylheptane



2-Bromo-4,5-dimethylheptane

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

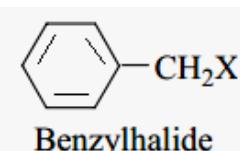
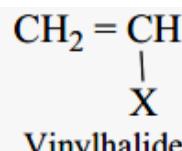
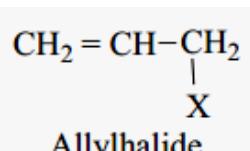


- عند وجود هالوجينات مختلفة فإنه يتم ترقيمها وترتيبها وفقاً للترتيب الهاجيّي اللاتيني alphabetical order .

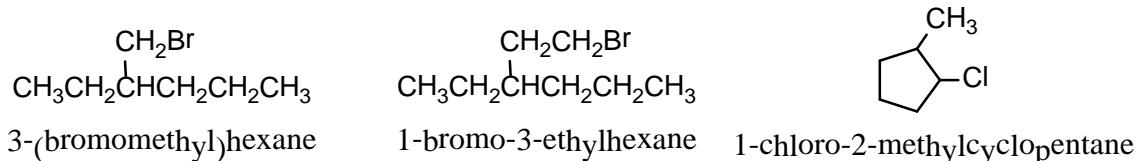
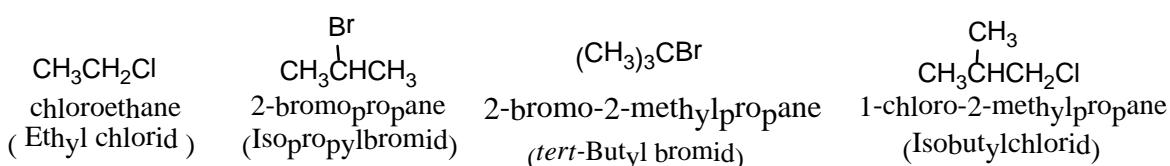


2-Bromo-5-methylhexane
(NOT 5-bromo-2-methylhexane)

- هناك بعض المركبات المعرفة بأسماء خاصة



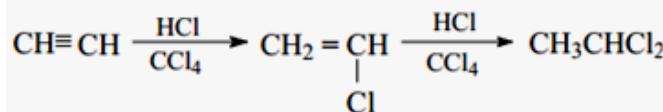
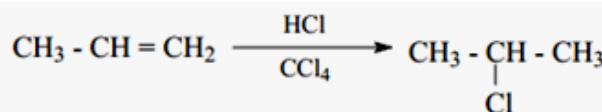
- أمثلة مختلفة

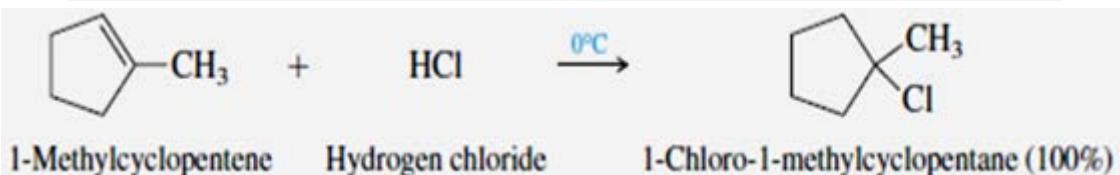
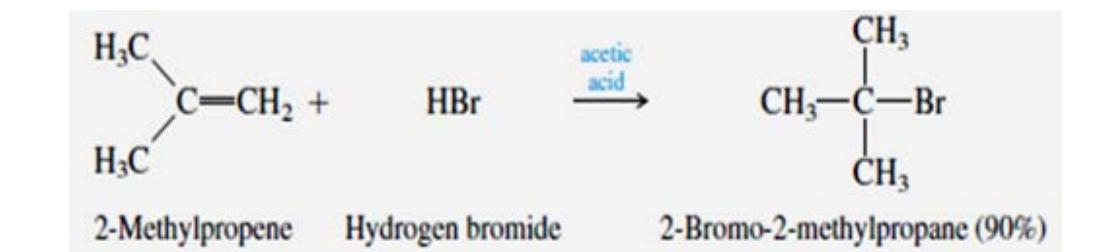


٥. تحضير هاليدات الألكيل :

- ١-٥. تحضر هاليدات الألكيل وفق تفاعلات الضم addition reactions بطرقين :

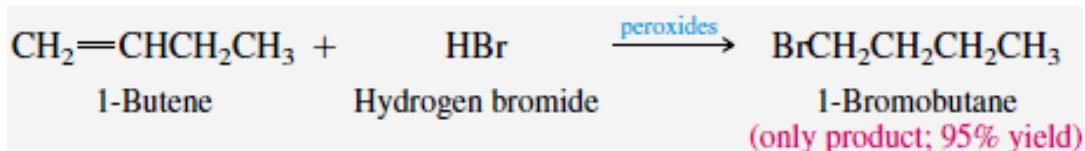
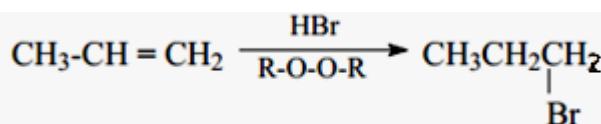
- وفق قاعدة ماركونيكوف :





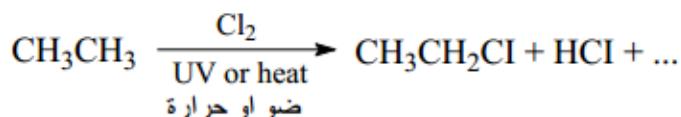
• وفق عكس قاعدة ماركونيكوف :

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

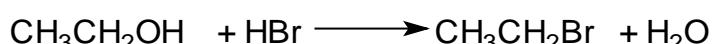


٢-٥ . ويمكن الحصول على هاليدات الألكيل وفق تفاعلات الاستبدال : substitution reactions

• الهاجنة الجذرية للإلكانات : Radical halogenation of alkanes



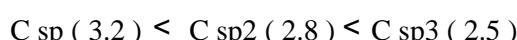
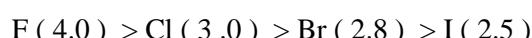
• تفاعل الأغوال مع هاليدات الهيدروجين Reaction of alcohols with hydrogen halides



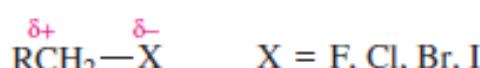
• تفاعل الأغوال مع عدد من الكواشف مثل: $\text{SOCl}_2, \text{PCl}_3, \text{PBr}_3$ (بحث الأغوال)

٦ . فعالية المركبات العضوية الهايوجينية

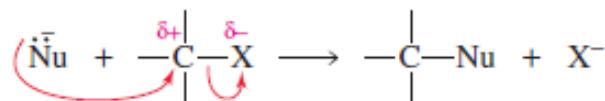
إن معظم الهايوجينات أكثر كهرسلبية من الكربون ذي التهجين sp^3



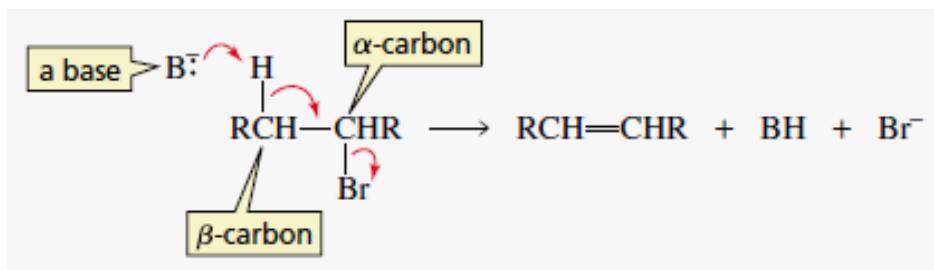
نتيجة لذلك فإن الكثافة الإلكترونية للرابطة المشتركة كربون - هالوجين تتراوح إلى جهة الهايوجين ، وينتج عن ذلك عزم ثالثي القطب بحدود ٢٠.٢ ديباي. وهذا يؤدي إلى أن ذرة الهايوجين مشحونة بشحنة سالبة جزئية (δ^-) ، بينما ذرة الكربون (α) المرتبط بالهايوجين تحمل شحنة موجبة جزئية (δ^+).



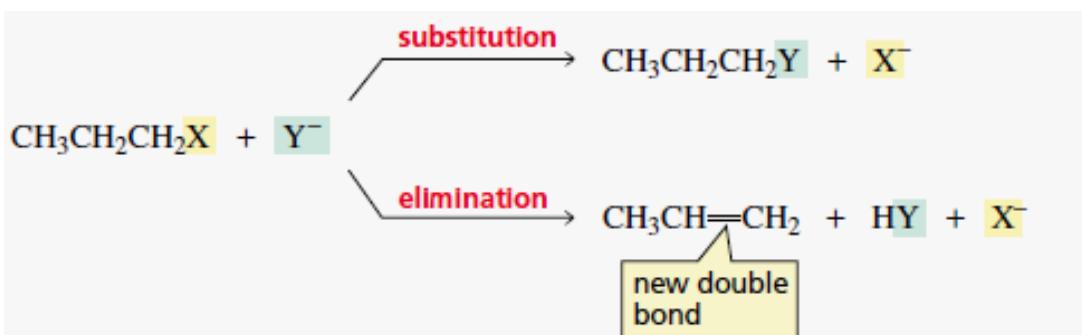
وهذا ما يفسر إمكانية هجوم الكاشف النكليوفيلي (المحبة للنوى) على الكربون الحامل للهالوجين (تبادل نكليوفيلي SN Substitution Nucleophilic) .



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 ، أي أن معظم تفاعلات المركبات العضوية الهايوجينية تصنف ضمن تفاعلات التبادل النكليوفيلي وتفاعلات الحذف النكليوفيلي ، وجميعها تحدث بواسطة الأسس :

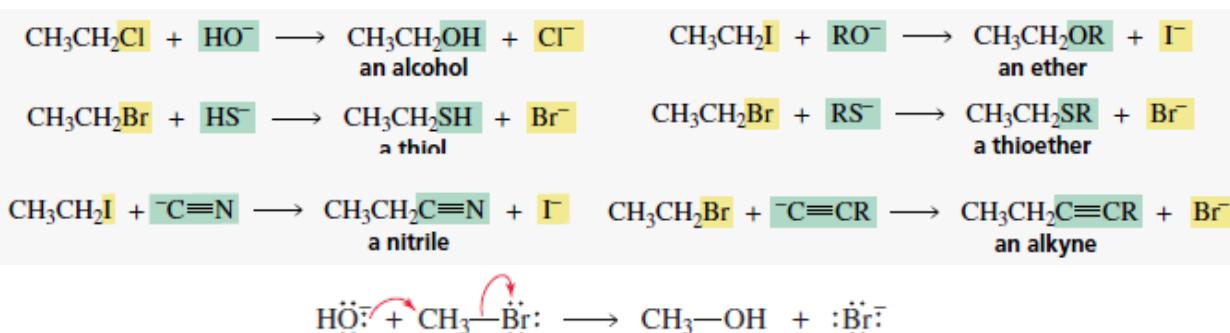


ومجمل تفاعلات المركبات العضوية الهايوجينية هي تنافسية بين التبادل والحذف :



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 للرکازة ، ليستخدم في تشكيل الرابطة الجديدة مع ذرة الكربون - α (مركز التفاعل) ، وتنقص المجموعة الراحلة عن ذرة الكربون - α مع الزوج الإلكتروني الرابط . تعتمد آلية هذا التفاعل على جملة من العوامل : الرکازة (الإلكتروفيل) ، والمجموعة الراحلة ، والنكليوفيل ،

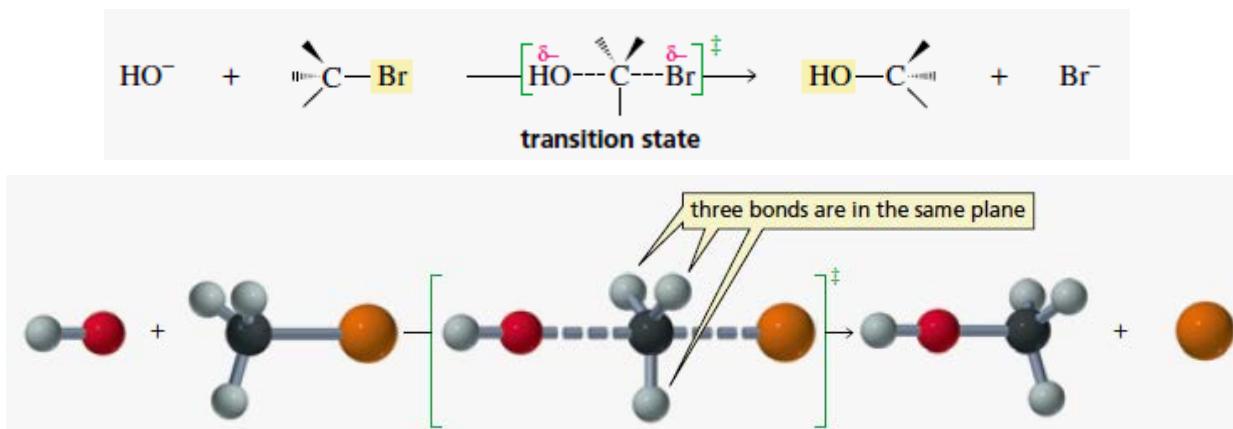
والمذيب ...الخ .

٦-٢. 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 ثانٍ الجزيء . أي أن سرعة إنجاز التفاعل تتعلق بتركيز كل من المثبت الهالوجيني والنكلوفيل المتفاعل :

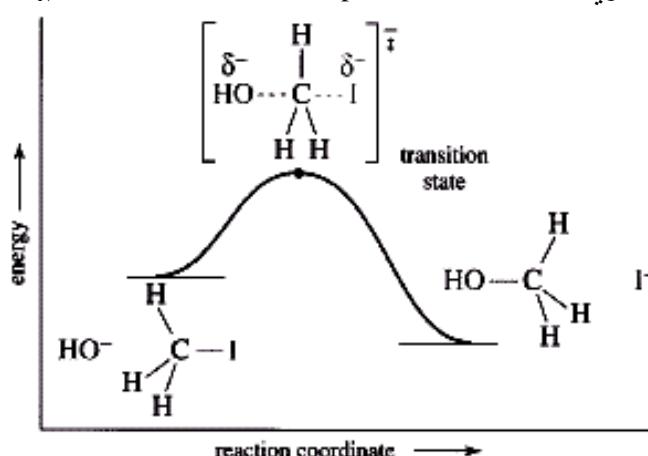
$$k = \text{سرعة التفاعل} [R - X] [Nu^-]$$

في تفاعل بروموميتان مع هيدروكسيد الصوديوم يكون تشكيل الرابطة $C-OH$ متزامناً مع تفكك الرابطة $C-Br$ ، وبذلك تعمل 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 ($-OH$ 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 تشكيل الرابطة الجديدة $C-OH$ بتناور 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 مستوى واحد بالحالة الانتقالية (حيث الزاوية بين كل متبادلين 120°) .

الحالة الانتقالية (transition state) ذات محتوى عالٍ من الطاقة (الشكل ١) ، لهذا يعرف التفاعل في هذه الحالة أنه تبادل نكليوفيلي ثانٍ الجزيء S_N2 : Bimolecular nucleophilic substitution .

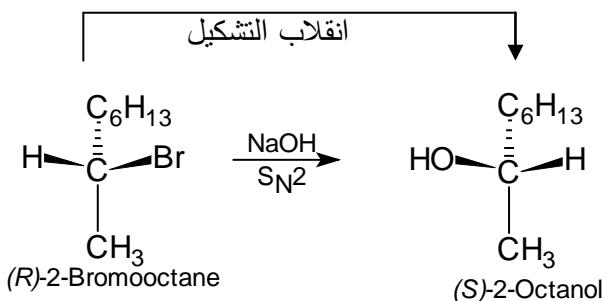


الشكل (١) منحني تغيرات الطاقة لتفاعل تبادل $-OH$ مع CH_3-Br

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)-٢-برومو الأوكتان الذي يتحول إلى

٢- الأوكتانول - (S)

An inversion of configuration

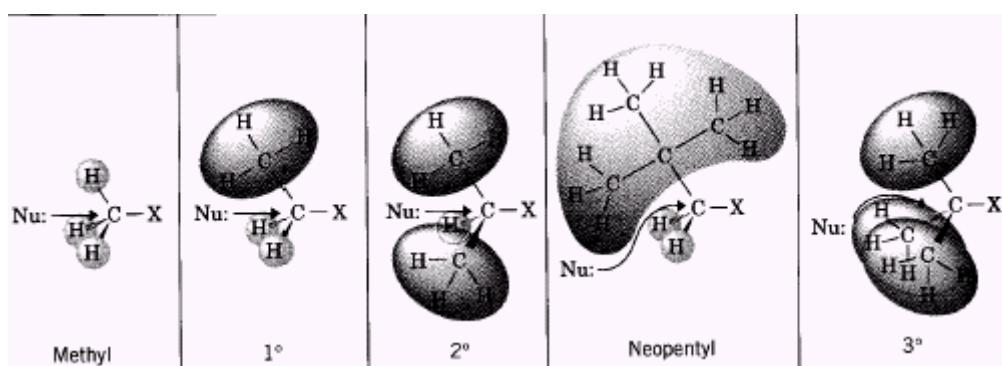


تمرين :

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

خلاصة :

أكدت الدراسات الحركية الخاصة بتفاعلات التبادل النوكليوفيلي عند هاليدات الألكيل بأن سرعة التفاعلات ذات المرتبة الثانية S_N2 تتراقص بصورة ملحوظة مع ازدياد عدد المجموعات الألكيلية المرتبطة بكربيون مركز التفاعل (أو حتى بالكريون - 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 ٢) .

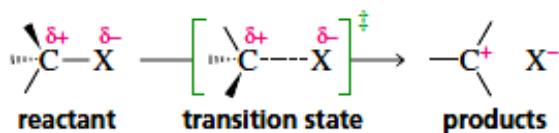
الشكل (٢) أثر بنية الراكزة في تفاعلات S_N2

٦-٣. آلية تفاعل التبادل النوكليوفيلي S_N1

إن للعامل الفراغية للرکازة . إذن . أثراً مهماً في سرعة تفاعلات S_N1 ، ويعود سبب ذلك إلى أن الإعاقه الفراغية سترداد مع اقتراب الكاشف الذي يؤثر تركيزه أيضاً في سرعة التفاعل الإجمالي ، وهكذا تكون الحالة الانتقالية أكثر إعاقه كلما ازداد الازدحام حول الكريون مركز التفاعل ، الشكل (٢) .

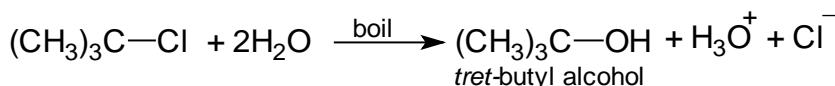
أي تدخل المشتقات الهايوجينية التي تتمكن من تشكيل شاردة كربونية موجبة مستقرة نوعاً ما بواسطة التشرد (مثل هالوجينات الألكيل الثالثية ، وهالوجينات الأليل ، والهايوجينات البنزيلية) في تفاعلات التبادل النوكليوفيلي ، حيث لا

يقترب النكليوفيل من الكربون المنشب sp^3 مركز التفاعل إلا بعد رحيل المجموعة الراحلة مع زوج إلكترونات رابطها مع الكربون :



وبالتالي لا تتعلق سرعة هذه التفاعلات بتركيز النكليوفيل المهاجم .

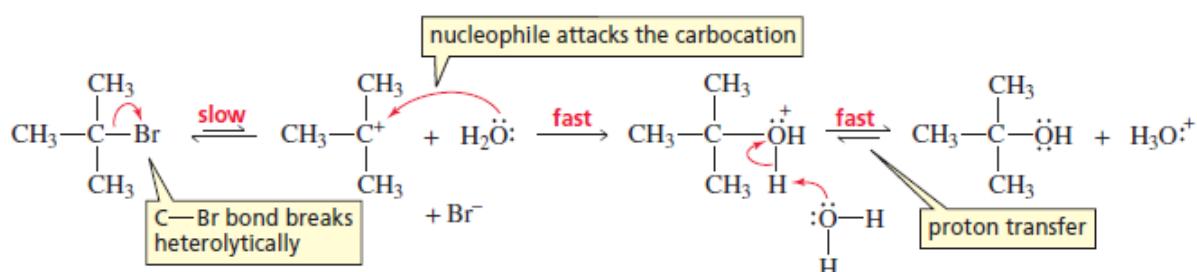
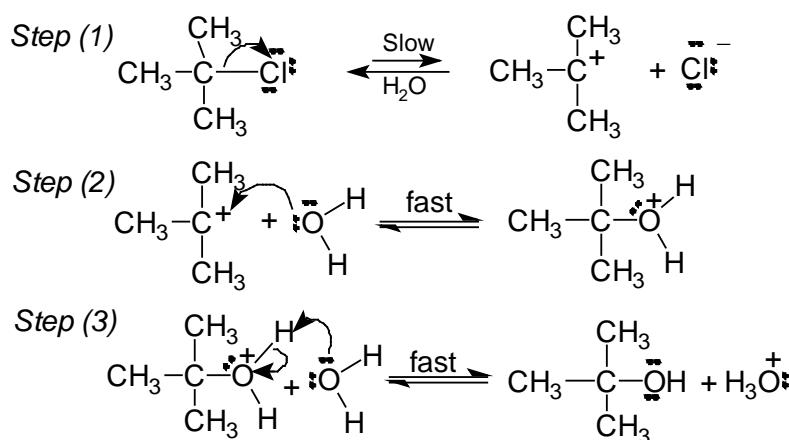
يتشكل مثلاً غول ثالثي البوتيل عندما يغلي محلول كلور ثالثي البوتيل في الماء لبضع دقائق .



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

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

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

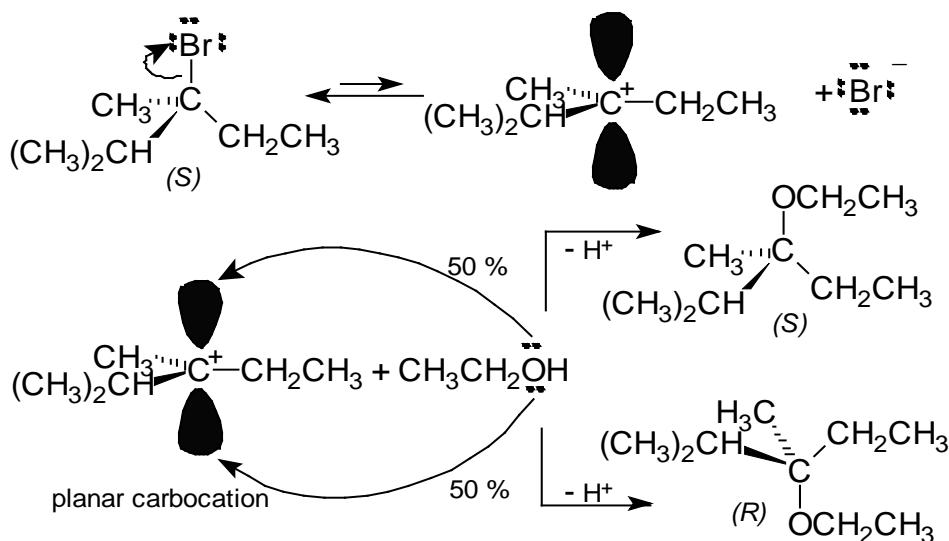


يرمز لآلية التفاعل بـ S_N1 (Unimolecular Nucleophilic Substitution) ، وذلك للدلالة على أنها من تفاعلات التبادل النكليوفيلي أحادي الجزيء من المرتبة الأولى ، لأن الخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي خطوة تشرد الركازة .

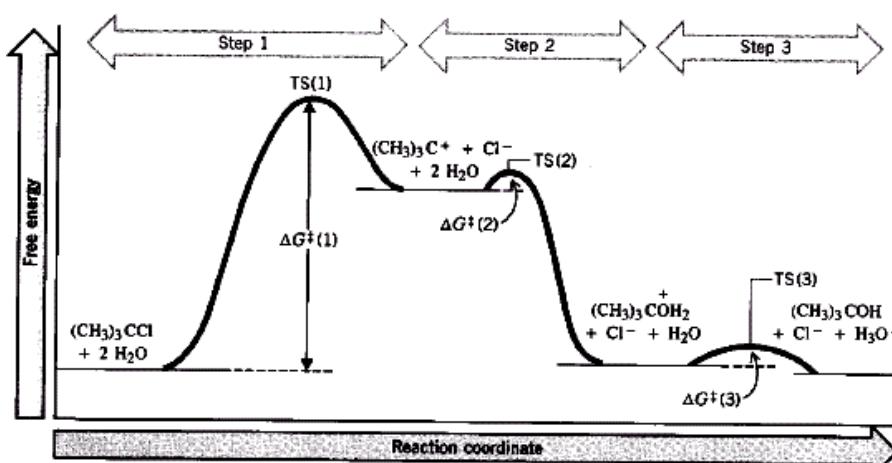
يمكن تمثيل تغير الطاقة في تفاعل التبادل S_N1 بالمنحنى المبين في الشكل (٣) حيث يشير التغير البسيط في أعلى هذا المنحني إلى ثباتية الكربوكاتيون النسبية ، المنشك في الخطوة البطيئة لتفاعل كلور ثالثي البوتيل (S_N1) . تتضمن المرحلة الانتقالية الأولى إذن التفكك الجزيئي لرابطة المجموعة الراحلة مع الكربون .

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 (١٢٠°) .

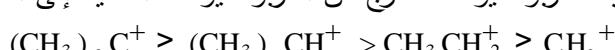


يستطيع النوكليوفيل المهاجم في الخطوة الثانية من التفاعل S_N1 أن يقترب من الكربوكاتيون من جهتي المستوى الذي يحويه وبالاحتمال نفسه . أي لا يبدي ناتج تفاعل التبادل S_N1 في حالة المركبات الفعالة ضوئياً أية فعالية ضوئية لأنه عبارة عن خليط راسيمي.

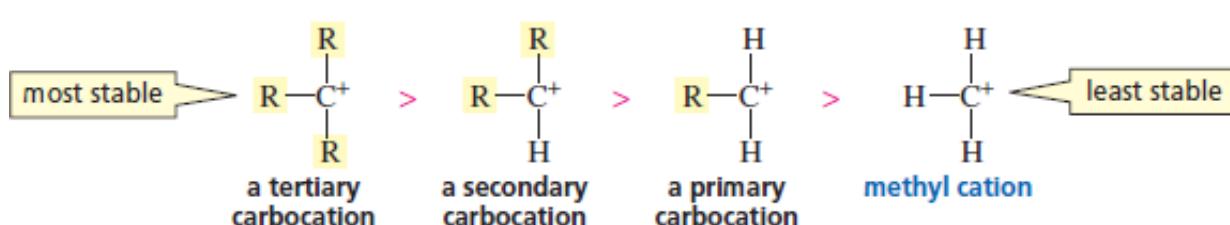


الشكل (٣) منحني تغيرات الطاقة لتفاعل كلور ثالثي البوتيل S_N1 وهذا يقال عن تفاعل التبادل S_N1 إنه يؤدي إلى الرسمة (ما عدا بعض الحالات الخاصة) ، كما هو واضح في تفاعل (S)-٣-برومو - ٢، ٣ - ثالثي ميتيل البنтан مع الإيتانول .

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



relative stabilities of carbocations



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

التبادل عبر آلية S_N2	شكل الكربوكاتيون كمركب وسطي في محلول (S_N1)	المجموعة الأكيلية
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 شكل 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 المشحونة ، ولذا تسير تفاعلات S_N1 بشكل أفضل في هذه المذيبات ، تتضاعف مثلاً سرعة حلمة بروم ثالثي البوتيل بحدود ٣١٠ مرة عند استخدام الماء عوضاً عن الإيتانول 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 ثابتة سرعة التفاعلات ذات المرتبة الثانية S_N2 تتلاقي ب بصورة ملحوظة مع ارتفاع عدد المجموعات الأكيلية المرتبطة بكرбون مركز التفاعل (أو حتى بالكربون . β المجاور) الفقرة ٣-٤ (الجدول ٣)

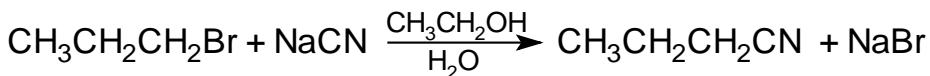
ب- النكليوفيل وتأثيرات المذيب : تؤثر قطبية المذيب في تفاعلات التبادل النكليوفيلي ، نتيجة لوجود شوارد مشحونة (النكليوفيل أو المنتجات) خلال مراحل التفاعل ، ويتبين هذا التأثير بشكل عام في الحالات التالية :

- 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 الميتانول والإيتانول وأيضاً الأسيتونتريل CH_3CN ، وثنائي ميتيل الفورم أميد (DMF) $(HCON(CH_3)_2$ ، وثنائي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) CH_3SOCH_3 والأسيتون CH_3COCH_3 من المذيبات الجيدة لهذا النمط من التفاعلات لأن قابلية احلال 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 .



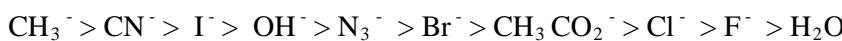
تلعب طبيعة النكليوفيل دوراً كبيراً في سرعة تفاعل التبادل $\text{S}_{\text{N}}2$ لأنها يساهم في إزاحة المجموعة الراحلة ، فكلما كانت نكليوفيلية النكليوفيل جيدة كانت سرعة التفاعل أكبر .

من الممكن أن تتوقع 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 الإلكترونات الذرات الكبيرة موزعة على حجوم أكبر من حجوم توزيعها في الذرات الصغيرة . أي تكون الإلكترونات 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 الميتييل مع النكليوفيلات التالية في الميتابول كمذيب ، تغير 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 الإلكترونات 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 :

* مجموعات راحلة جيدة (CH_3COO^- ، Cl^- ، H_2O ، Br^-)

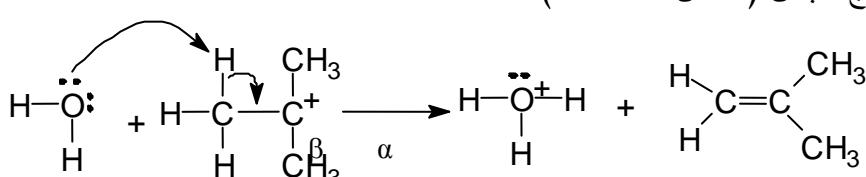
* مجموعات راحلة مناسبة (RNH_2 ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ، NH_3^- ، CN^-)

* مجموعات راحلة ضعيفة (CH_3^- ، HO^- ، NH_2^-) وضعيفة جداً (CH_3O^-)

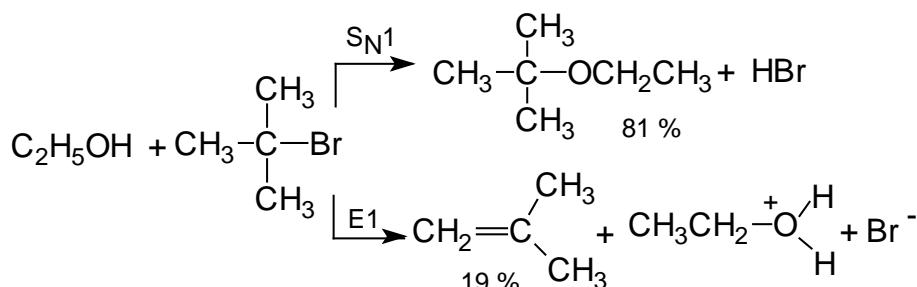
٧ . تفاعلات الحذف Elimination

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 β عوضاً عن ضم النكليوفيل المهاجم ، فيؤدي ذلك إلى تشكيل الألken المقابل إلى جانب ناتج التبادل (تفاعل حذف E1) .



يتفاعل بروم ثالثي البوتيل في الإيتانول ، فيعطي 81% ثالثي بوتيل إيتيل الإيتير (ناتج تبادل) و 19% من ٢- ميتيل البروبولن (ناتج حذف) .

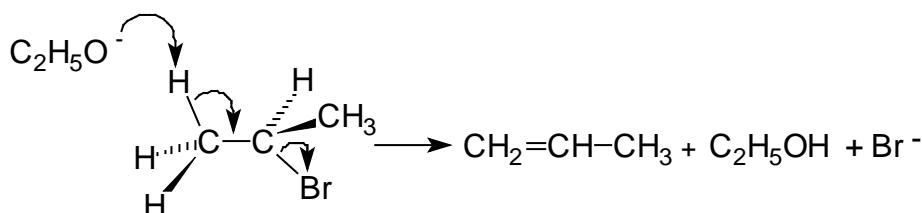
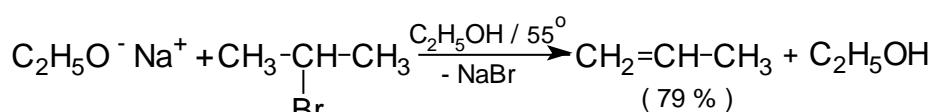


عندما يتمكن الكربوكاتيون المتشكل في الخطوة الأولى في بعض الحالات الخاصة ، من التحول إلى شكل آخر أكثر ثباتية نتيجة هجرة إحدى الزمر من موقع إلى آخر يلاحظ أن تفاعل إعادة الترتيب هو الطريق الأكثر منافسة ، وهذا يعطي الكاربوكاتيون المعاد ترتيبه أيضاً ناتج تبادل وناتج حذف .

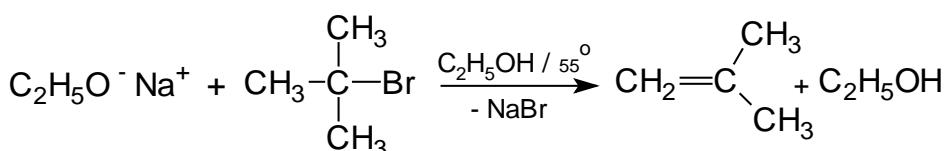
لا تظهر تفاعلات إعادة الترتيب مع تفاعلات التبادل $\text{S}_{\text{N}}2$ ، إلا إنها كثيراً ما تترافق مع تفاعلات الحذف الثاني الجزيء E2 . وتلاحظ تفاعلات الحذف هذه غالباً عندما يكون النكليوفيل عبارة عن أساس قوي مثل :



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

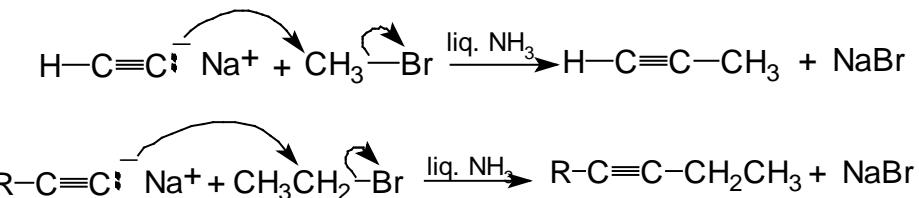
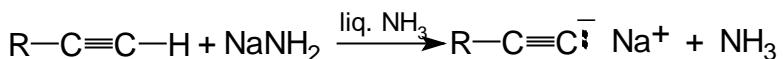
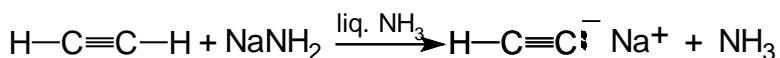


يؤدي اختيار مذيب قطبي ودرجة حرارة منخفضة وأساس ضعيف مع المشتقات الهايوجينية الثالثية إلى حدوث تفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ ، وأما إذا كنا نرغب أن يحدث تفاعل حذف فيجب أن نختار أساساً قوياً ومذيناً أقل قطبية (غول مثلاً) ودرجة حرارة مرتفعة .



٨. تطبيقات التبادل النكليوفيلي

تستخدم الأسيتيلات 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

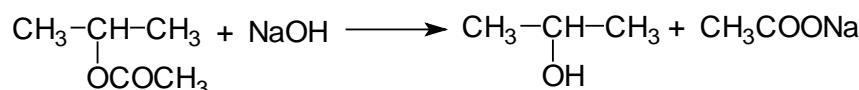
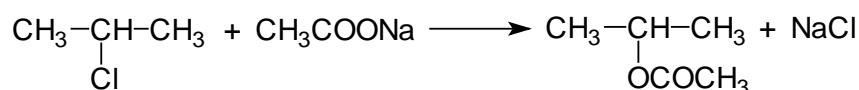
تمرين : اكتب معادلات التفاعلات اللازم إنجازها لتحضير الديكانون - 5 من الأستيلين و 1 - يود البوتان

٤. تفاعلات حذف الهالوجين

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

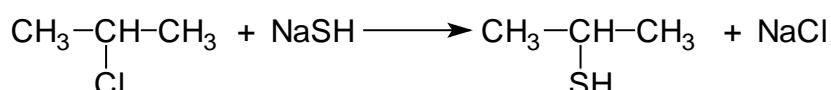


لتجنب حدوث تفاعلات الحذف النكليوفيلية (بسبب الصفة الأساسية لـ OH^-) والتي تقود إلى تشكيل الألكنات المواتقة ، تحضر أولاً الخلات المواتقة للغول المطلوب ، ومن ثم تتم حلمة هذه الخلات ، كما يبين المثال التالي:



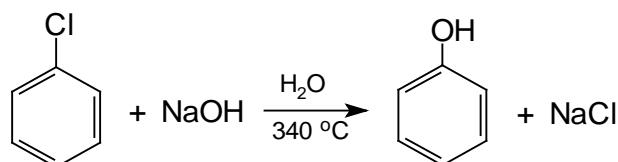
أيزو البروبانول

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



أيزو بروبيان التيول

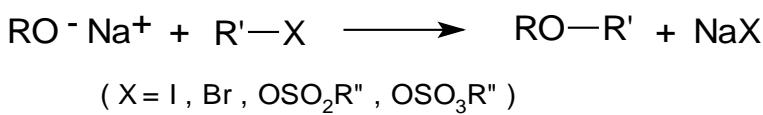
أما حلمة المشتقات الهالوجينية العطرية فلا تتم إلا في شروط قاسية . ولا يتحول كلور البنزن إلى الفينول إلا في درجة مرتفعة من الحرارة وباستخدام المحاليل المركزة لبيدروكسيد الصوديوم وتحت الضغط :



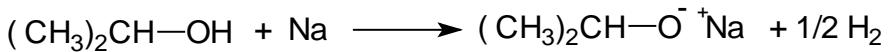
هذا التفاعل في الواقع تفاعل حذف نيكليوفيلي يتبعه ضم لجزيء المحل المستخدم ولهذا التفاعل أهمية تقنية كبيرة في صناعة الفينول .

- تسلق لزيفة (Williamson)

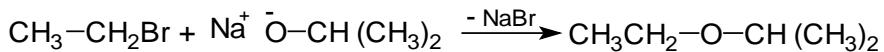
يقود تفاعل هالوجين الألكيل أو هالوجين الأريل مع الكوكسيدات أو فينوكسيدات المعادن القلوية (Na عادة أو K أو Ag) فتشكل الإيترات الأليفاتية أو العطرية أو المختلفة (الأليفاتية - العطرية) وفق التالي :



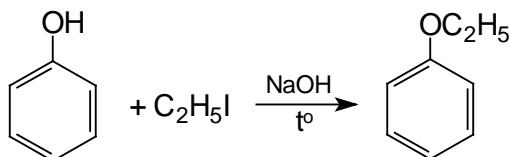
حيث تحضر الألكوكسيدات من تفاعل الأغوال الأليفاتية (حموضتها ضعيفة) مع الصوديوم المعدني أو البوتاسيوم المعدني أو أساس قوي مثل (NaH, NaNH₂) :



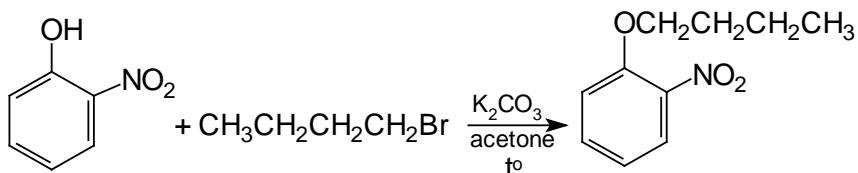
ويتفاعل مثلاً بروم الإتيل مع إيزو بروبيوكسيد الصوديوم وفق المعادلة :



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

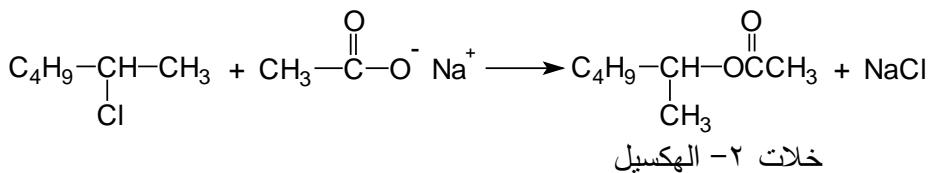


ويزداد هذا التفاعل سهولة عند حضور زمر ساحبة للإلكترونات (NO₂ أو COCH₃ أو CN ... إلخ) في الموضع أورتو وبارا بالنسبة للزمرة الهيدروكسيلية OH - عند الفينول ، (بحث البنز) :

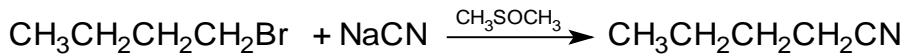


- تسلق لزيفة فعمة فيلا

تشكل الإسترات بتفاعل مركبات هالوجين الألكيل مع أملاح الصوديوم أو الفضة للحموض الكربوكسيلية ، فمثلاً تتفاعل خلات الفضة مع ٢ - كلور الهاكسان مشكلة خلات - ٢ - الهاكسيل :

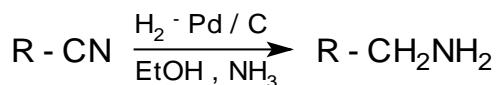
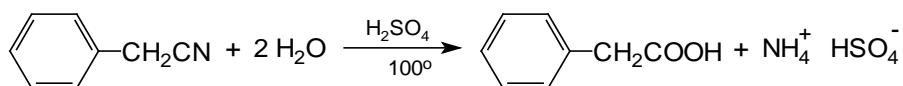


بينما يؤدي تفاعل أملاح السيان القلوية (سيان الصوديوم وسيان البوتاسيوم) مع المشتقات الهالوجينية إلى تشكيل النتريلات الموقفة :



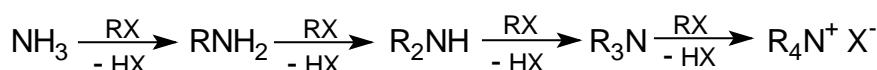
يعد هذا التفاعل تفاعلاً صناعياً هاماً إذ تؤدي حلمة النتريل إلى تشكيل الحمض الكربوكسيلي الموقف ، وكذلك

تؤدي هدرجة التحفيزية إلى تشكيل الأمينات المموافقة :

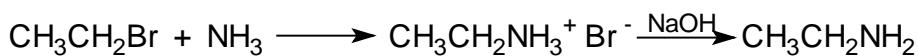


- تشكيل الأمينات المموافقة

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



وعند تحضير الأمينات الأولية صناعياً من تفاعل النشادر مع هاليدات الأكيل، ينبغي استخدام زيادة من النشادر لكسح HX المتشكل وأيضاً للقليل من الألكلة الإضافية (ويمكن استخدام NaOH أيضاً) :



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



مكتبة
A to Z