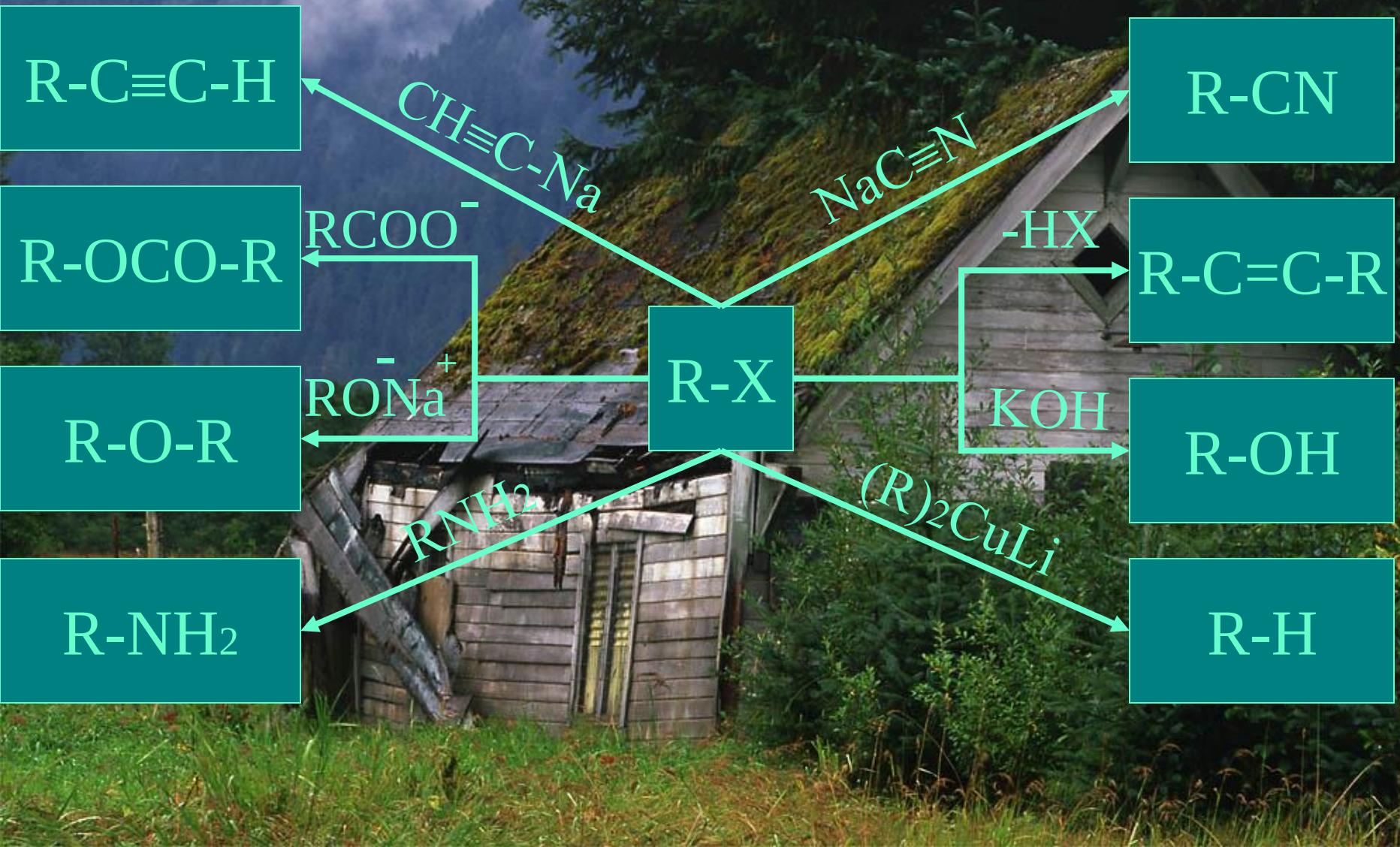
تفاعلات هاليدات الألكيل العضوية

- تخضع المركبات الهاليدية لعدد من التفاعلات مثل تفاعلات :
- 1- الإحلال محل النيوكليوفيلي **Nucleophilic Substitution**
- 2- تفاعلات الإزالة (الحذف). **Nucleophilic Elimination**
- وهذان التفاعلان يتأثران بعوامل عديدة :
- 1- كنوع الهاليد
- 2- ونوع المذيب
- 3- ونوع النيوكليوفيل (أو القاعدة) .

•كما تخضع الهاليدات إلى تفاعلات أخرى ينتج عنها مركبات عضوية معدنية مثل مركبات جرينارد ومركبات الليثيوم والصوديوم .

مركبات الهاليدات

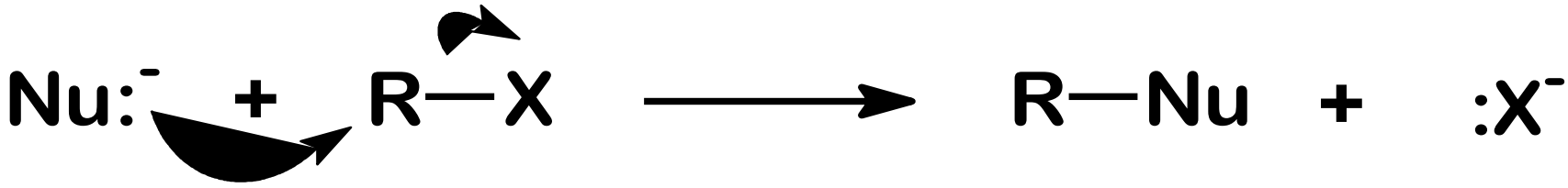
مختصر طرق تفاعلات المركبات الهاليدية



تفاعلات الإحلال(الاستبدال) النيوكليوفيلي

NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION

- تحمل ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين في مركبات الهاليدات شحنة جزئية موجبة تسهل تفاعلها مع الجزيئات الغنية بالإلكترونات (أي الكواشف النيوكليوفيلية)
- حتى ولو كانت تلك الكواشف متعادلة كالأمينات والأمونيا وينتج عن هذا استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة نيوكليوفيلية
- ولهذا السبب تعرف هذه التفاعلات بتفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية كما يتبين من المعادلة التالية:



تفاعلات الإحلال محل (الإستبدال)

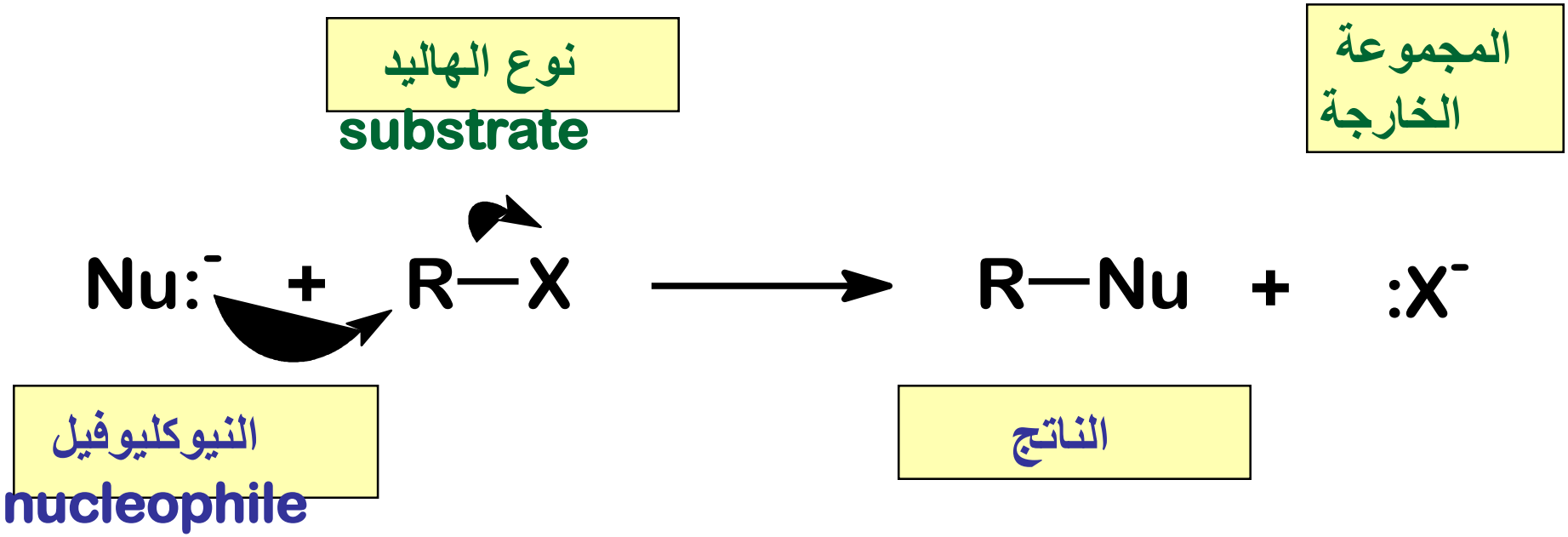
SUBSTITUTION REACTIONS

مجموعة تحل محل مجموعة اخرى

Y تحل محل X (substitution)

Y تستبدل بـ X "displaces"

تفاعلات الإحلال محل (الإستبدال)
SUBSTITUTION REACTIONS



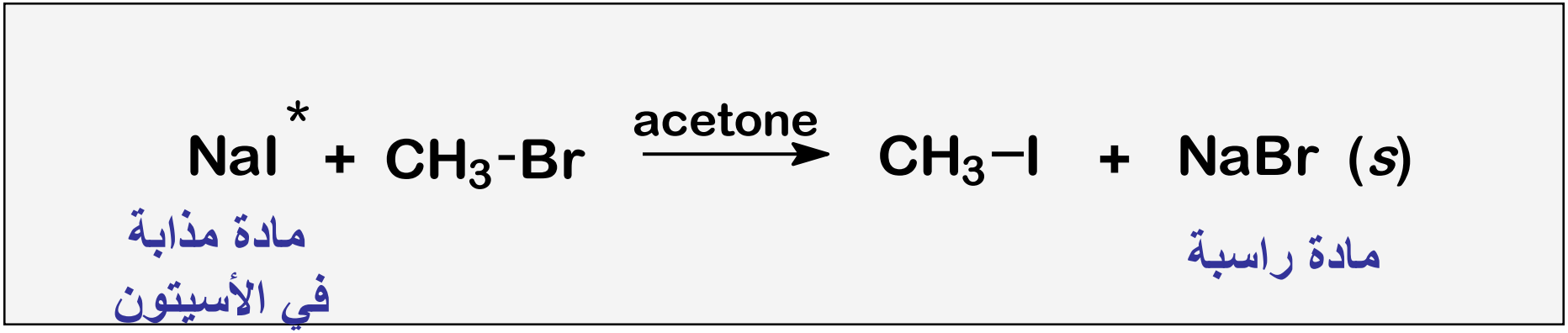
النيوكليوفيل يحل محل المجموعة الخارجة

هذا هو تفاعل الإحلال محل

Nu يحل محل X

EXAMPLES

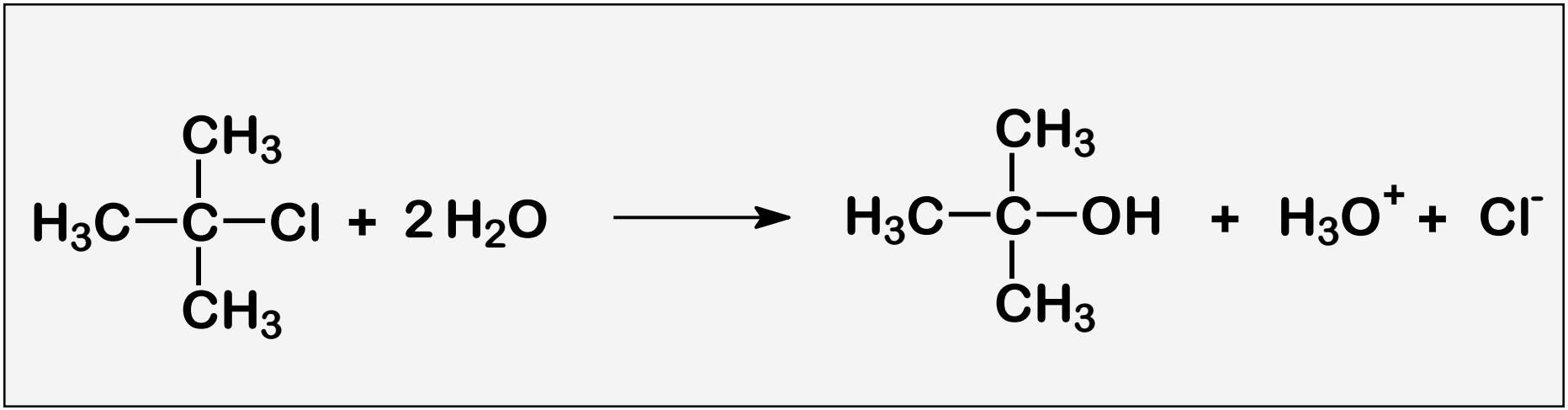
مثال 1



اليود حل محل البروم على ذرة الكربون

* NaI is soluble in acetone, NaCl and NaBr are not

مثال 2



chloro-1.1-dimethyl ethan **1.1-dimethyl ethanol**

اماهة **t-butyl chloride** = *تفاعل الهاليد مع الماء*

الماء يحل محل الكلوريد على ذرة الكربون

تفاعلات الإحلال محل (الإستبدال)
SUBSTITUTION REACTIONS

تفاعلات الإحلال النيوكليوفيلي

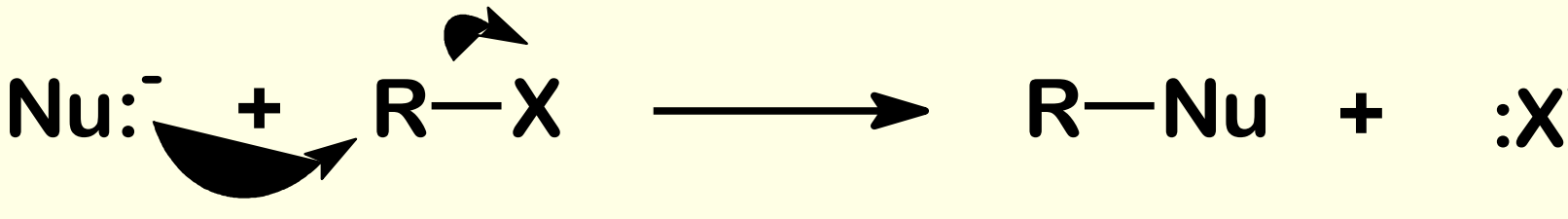
الإحلال على ذرة الكربون

ويمكن مقارنتها مع تفاعلات الحمض والقاعدة

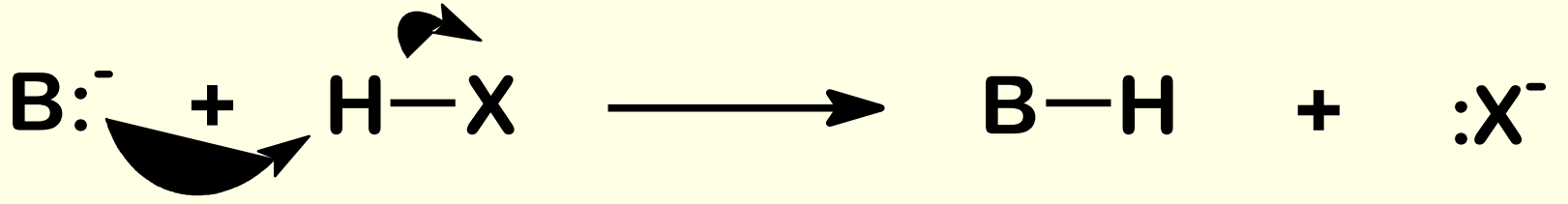
تفاعل الحمص والقاعدة عبارة عن
احلال محل ذرة هيدروجين

قارن بين هذين التفاعلين من حيث تفاعل الإحلال محل

الإحلال على ذرة الكربون

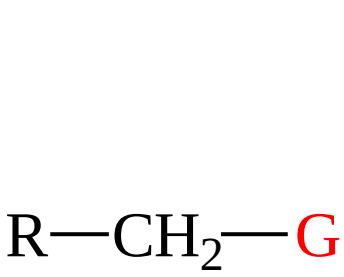
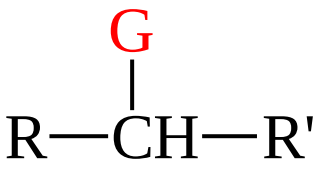
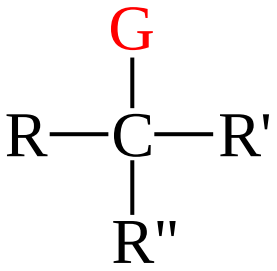


الإحلال على ذرة الهيدروجين



هذه التفاعلات (**NS**) لها العديد من مواد التفاعل
هنا سنركز على الهاليدات

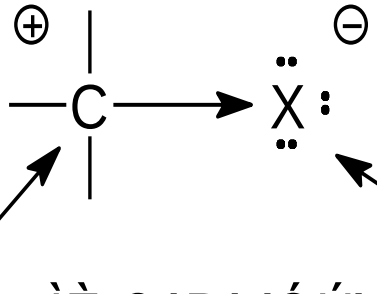
انواع مواد التفاعل الشائعة من الهاليدات
أي اصنافها

R—Cl R—Br R—I			
	اولي (1º)	ثانوي (2º)	ثالثي (3º)

المواد النيوكليوفيلية

النيوكليوفيلات

- كلمة نيوكليوفيل ذات أصول قديمة تعني الميل لمركز موجب في الجزيء العضوي . وفي هاليد الألكيل تكون ذرة الكربون المتصلة بالهالوجين مركزا موجبا، فهذه الذرة تحمل شحنة موجبة جزئية ، لأن الهالوجين عالي السالبية،



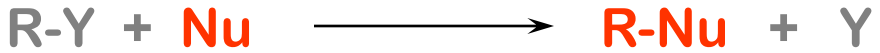
ÇáãÑßÒ Çáãæ ÌÈ ÇáÐí íÓÚì Çáíå Çáäíæßáíæ Ýíá

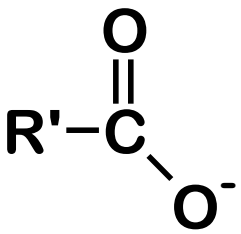
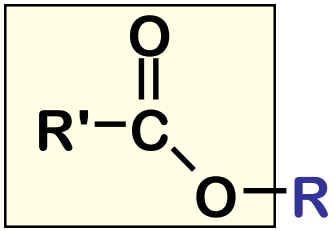
ÇáåÇáæÌíä ÇáÚÇáí ÇáÓÇÈíÉ íÓÈÈ ÇÓÊÞØÇÈ ÑÇÈØÉ c—x

- ويجذب إلكترونات الرابطة نحوه.
- وأي جزيء أو أيون سالب فيه زوج إلكترونات غير رابط يمكن أن يكون نيوكليوفيلا .
- فأيون الهيدروكسيد على سبيل المثال نيوكليوفيل ، ويتفاعل مع الهاليد ليكون الكحول.
- كما في الأمثلة التالية :

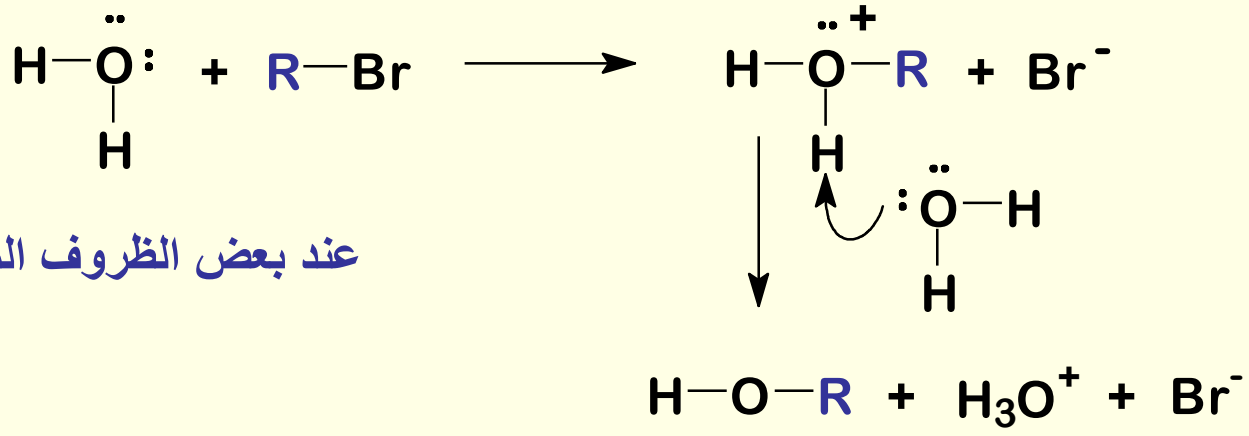
النيوكليوفيلات NUCLEOPHILES

هناك خيارات كثيرة من النيوكليوفيلات حيث تجعل من السهولة لتكوين انواع كثيرة من المركبات العضوية



نيكليوفيل	الناتج	نوع الناتج
Cl^-, Br^-, I^-	R–X	alkyl halides
OH^-	R–OH	alcohols
$R'O^-$	R–O–R'	ethers
$:C\equiv N:^-$	R–C≡N:	nitriles
		esters
$R'-C\equiv C:^-$	R'–C≡C–R	alkynes
SH^-	R–SH	thiols

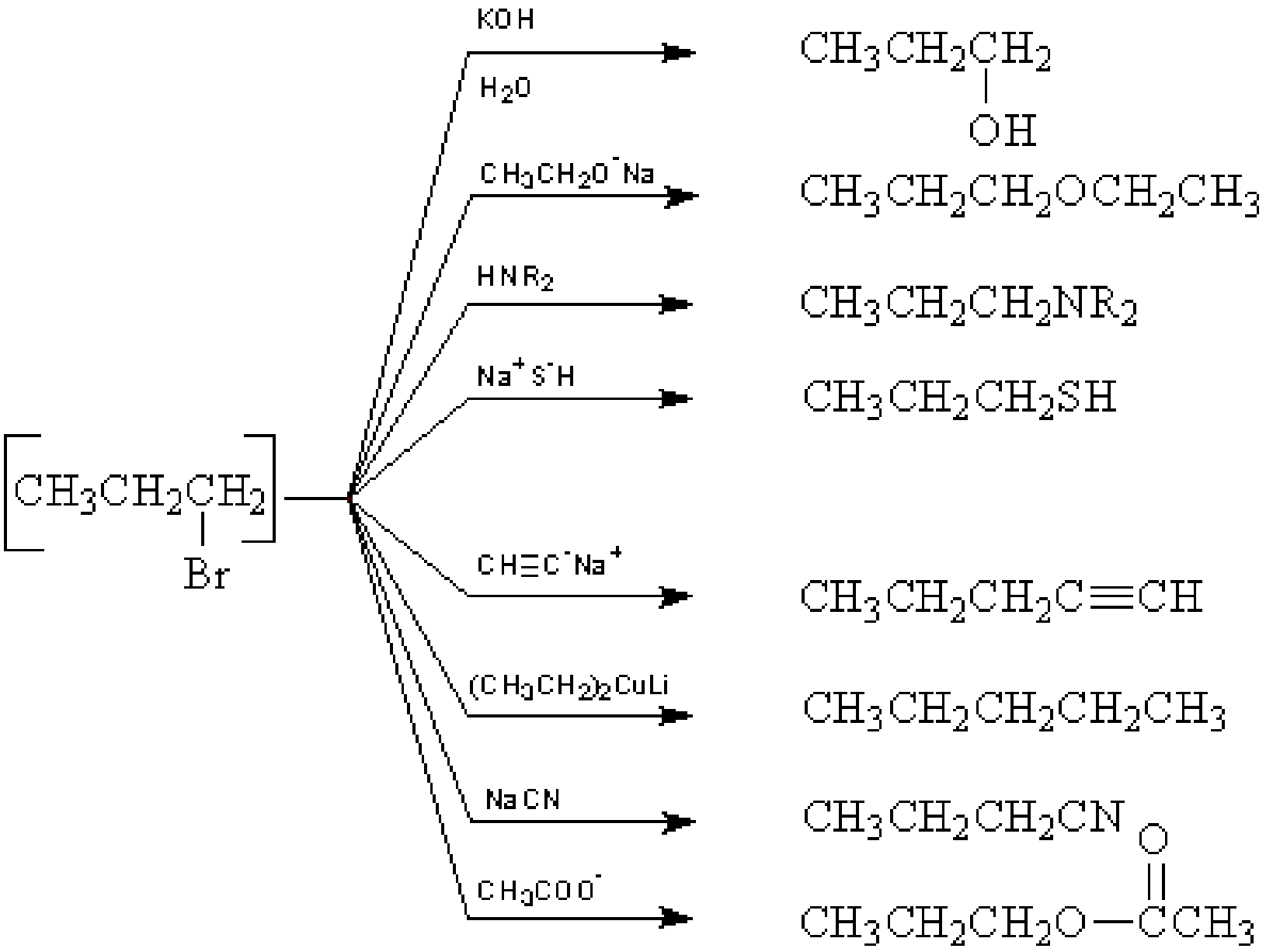
لا يشترط ان يكون النيوكليوفيل متأين (ذو شحنة)



عند بعض الظروف الماء يتفاعل

نيوكليوفيل	الناتج	نوع الناتج
H—O—H	R—O—H	alcohols
R‘—O—H	R‘—O—R	ethers
NH_3	R—NH_2	amines
R'—NH_2	R'—NH—R	amines

باختصار


KOH
H2O
CH3CH2O-Na
HNR2
Na+S-H
CH≡C-Na+
(CH3CH2)2CuLi
NaCN
CH3COO-
CH3CH2CH2Br
CH3CH2CH2OH
CH3CH2CH2OCH2CH3
CH3CH2CH2NR2
CH3CH2CH2SH
CH3CH2CH2C≡CH
CH3CH2CH2CH2CH3
CH3CH2CH2CN
CH3CH2CH2O—C(=O)CH3

التفاعلات المتشابهة

هذه التفاعلات تظهر للعيان انها متشابهة من حيث النوع
ولكنها تفاعلات مختلفة

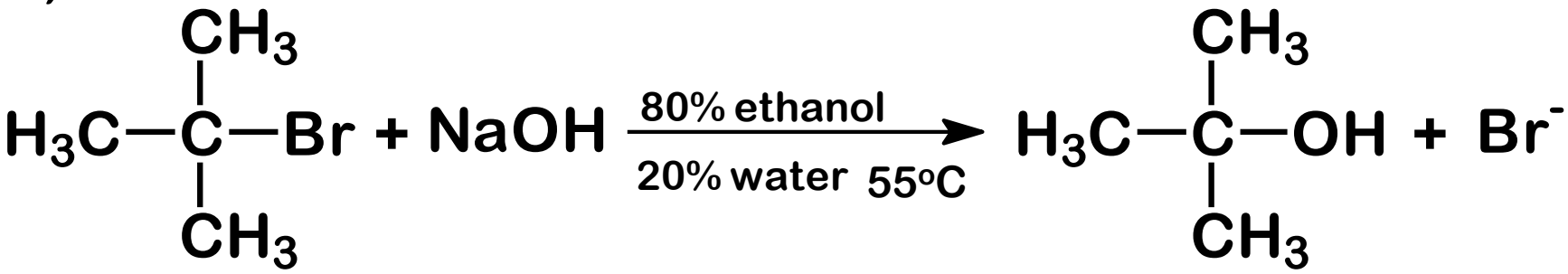
التفاعلات المتشابهة

$$RBr + NaOH \longrightarrow ROH + NaBr$$

1) $$CH_3\text{-}Br + NaOH \xrightarrow[20\%\ water\ \ 55^oC]{80\%\ ethanol} CH_3\text{-}OH + Br^-$$

$$rate = k_2\,[RBr]\,[NaOH]$$

2)

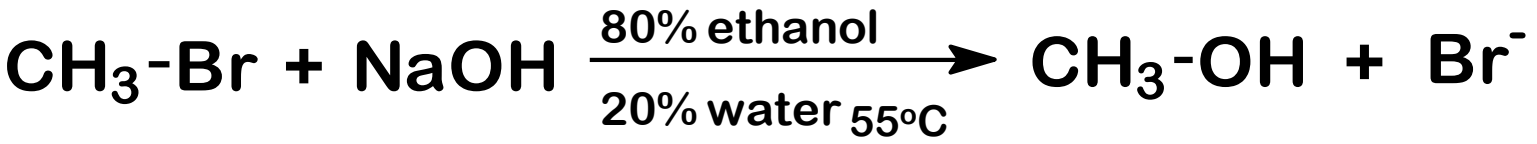


(+ some alkene by E2)

$$rate = k_1\,[RBr]$$

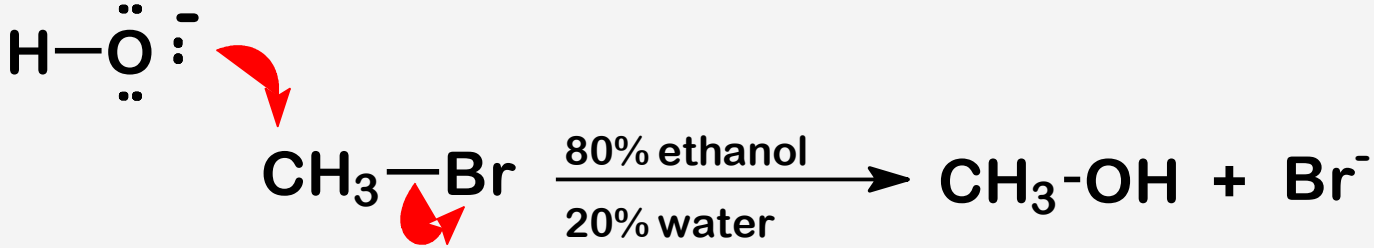
التفاعل الأول

تفاعل S_N2



معدل التفاعل = ثابت التفاعل [تركيز الهاليد] [تركيز هيدروكسيد الصوديوم]

$k_2 = 0.022$ liter/mole-sec



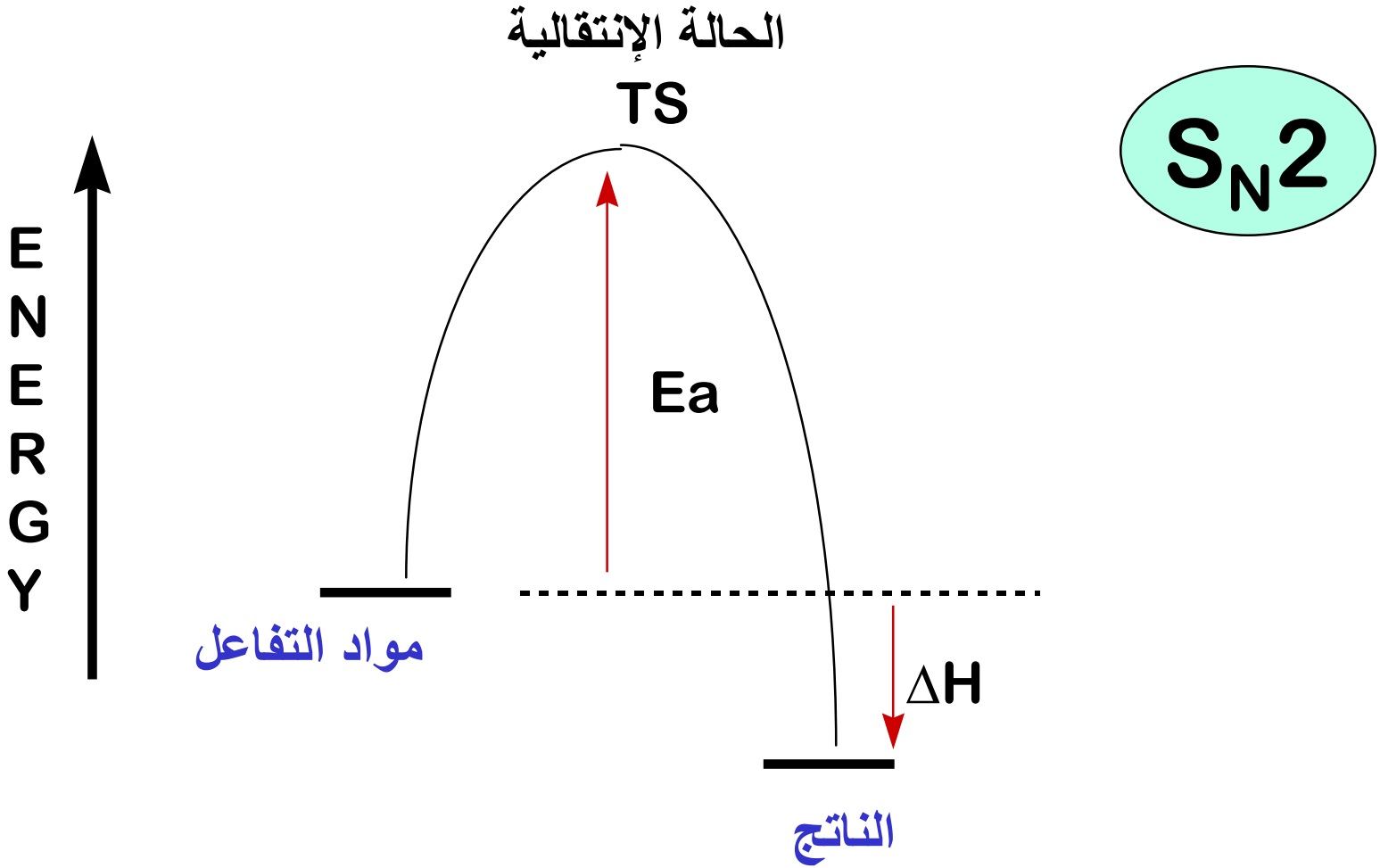
S_N2

S احلال محل

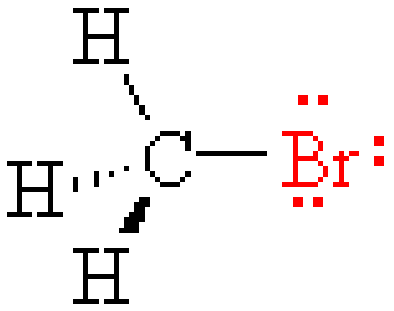
N نيوكليوفيلي

2 ثنائي الجزيئ

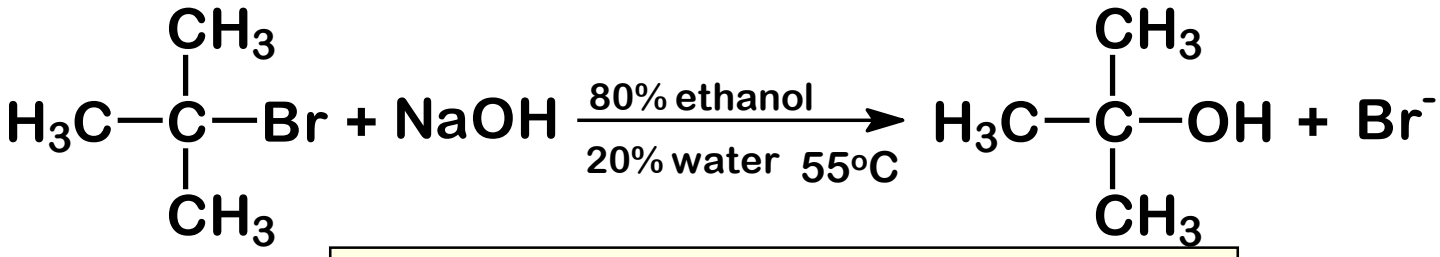
التفاعل موزع على خطوة واحدة



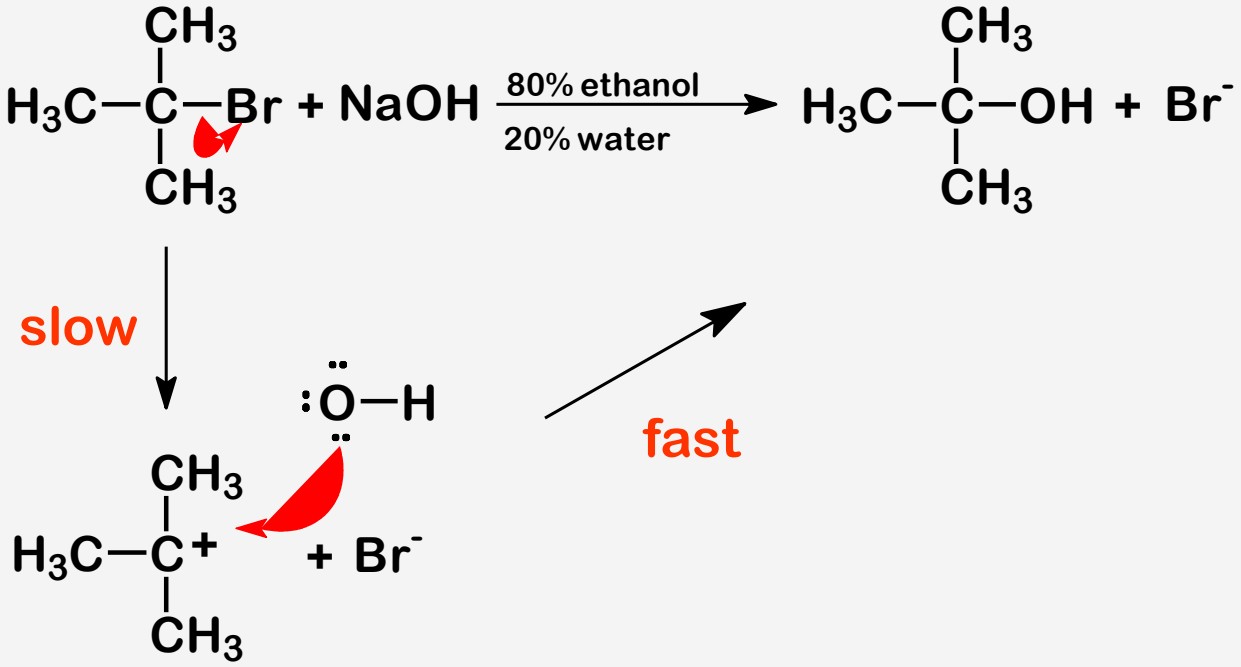
تفاعل S_N2



التفاعل الثاني
تفاعل S_N1



معدل التفاعل = ثابت التفاعل [تركيز الهاليد]



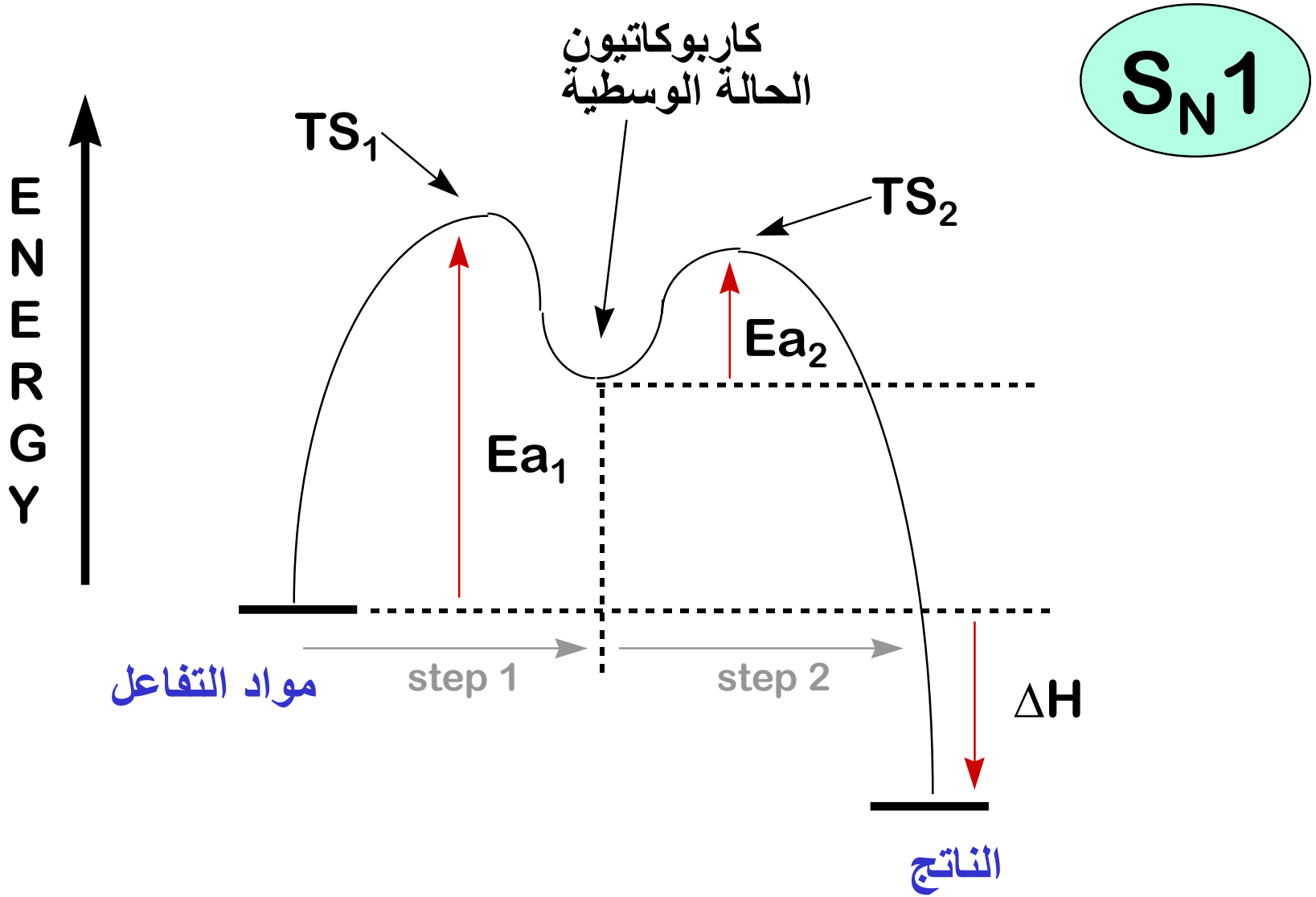
S_N1

الإحلال محل S

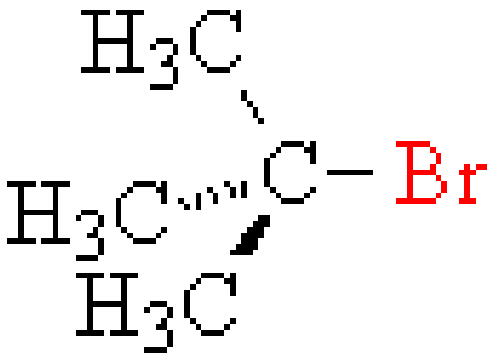
النيوكليوفيلي N

أحادي الجزيئ 1

تفاعل من خطوتين



S_N1 تفاعل



مراجعة سريعة لتفاعلي الإحلال
محل

S_N1 / S_N2

من السابق

$$RBr + NaOH \longrightarrow ROH + NaBr$$

تفاعلين متشابهين
معدل التفاعلات مختلف

1) الحالة الأولى

$$CH_3\text{-}Br + NaOH \xrightarrow[20\%\ water\ \ 55^oC]{80\%\ ethanol} CH_3\text{-}OH + Br^-$$

هاليد أولي
primary

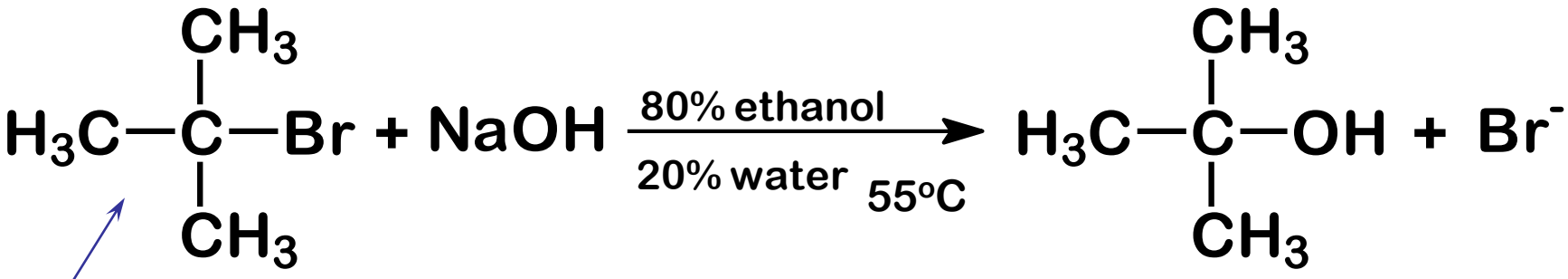
S_N2

معدل التفاعل = ثابت التفاعل [تركيز الهاليد] [تركيز هيدروكسيد الصوديوم]

$$rate = k_2\,[RBr]\,[NaOH]$$

من السابق

2) الحالة الثانية



هاليد ثالثي
.tertiary

S_N1

معدل التفاعل = ثابت التفاعل [تركيز الهاليد]

$$rate = k_1 [RBr]$$

QUESTION

S_N1	S_N2
$rate = k_1 [RBr]$	$rate = k_2 [RBr] [NaOH]$

هل هذا الاختلاف ملحوظ ام هو اختلاف رياضي ؟

لقد وجد عملياً ان ::

المركبات الهاليدات الأولية (primary 1) تتفاعل بطريقة S_N2
و معدل تفاعل من الدرجة الثانية

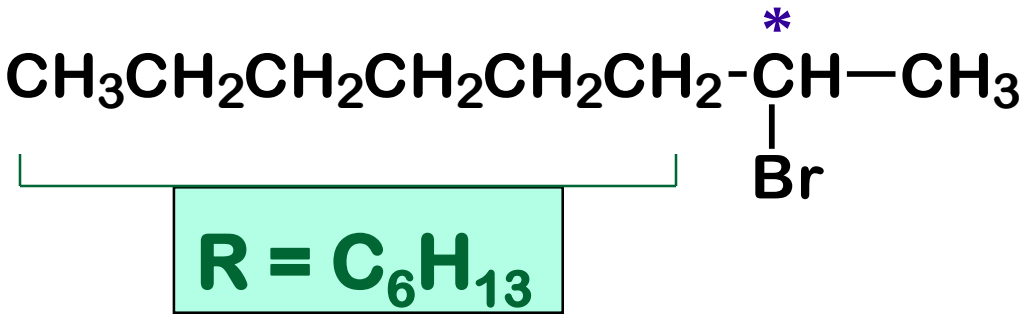
المركبات الهاليدية الثالثية (tertiary 3) تتفاعل بطريقة S_N1
ومعدل تفاعل من الدرجة الأولى.

2-BROMOOCTANE

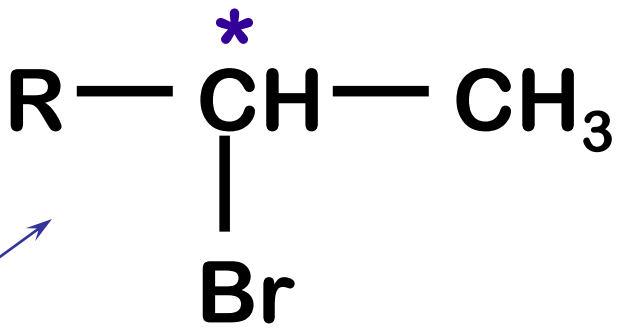
دراسة الكيمياء الفراغية

Let’s use an optically-active compound.

2-BROMOOCTANE



abbreviation

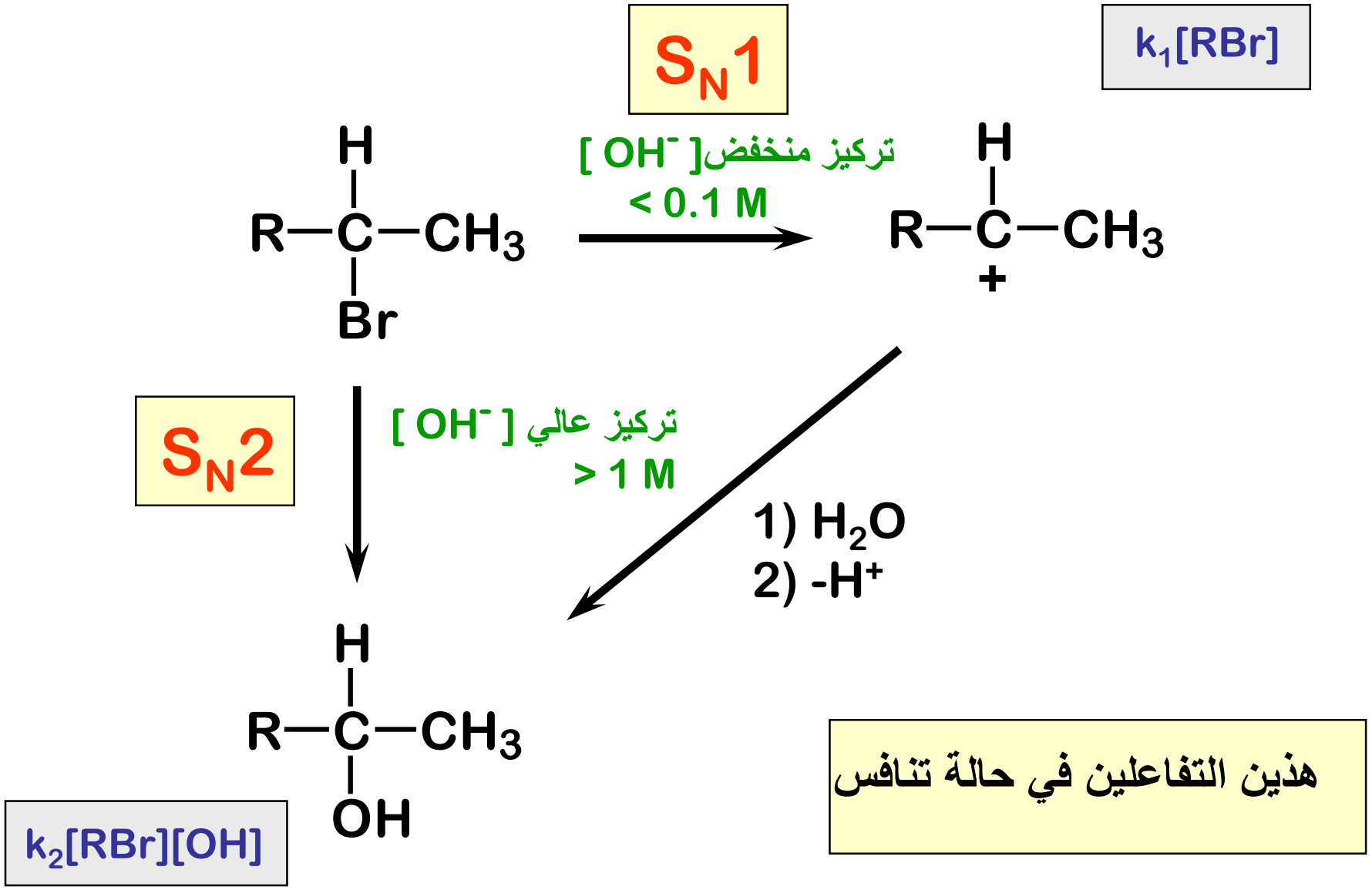


مركب كيرالي

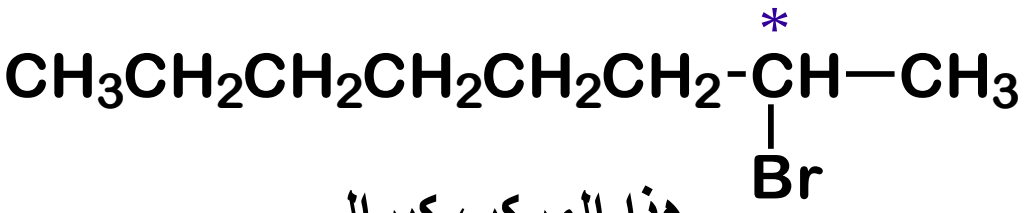
ثانوي

يمكن ان يتفاعل بكل من
S_N1 and S_N2

اختلاف معدلات التفاعل في حالة اختلاف درجة تركيز القاعدة



الناتج من ناحية الكيمياء الفراغية



هذا المركب كيرالي

2-Bromooctane

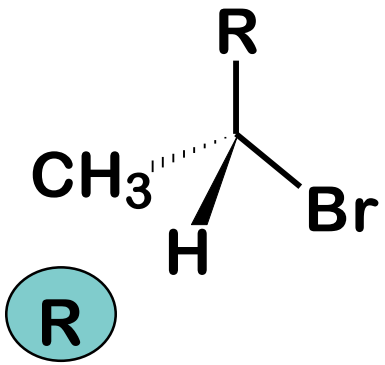
هل نتائج التفاعل لتكوين المركب متشابهة للتفاعلين من الناحية الفراغية ؟

S_N1 and S_N2 ?

التغير في الكيمياء الفراغية

R-(-)-2-bromooctane

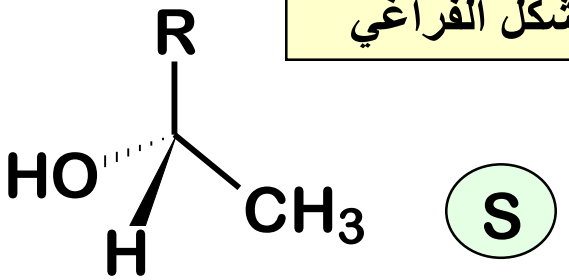
$[\alpha]_D = -36.0^o$



S_N2 conditions

تركيز عالي [OH-]

انقلاب كامل
في الشكل الفراغي

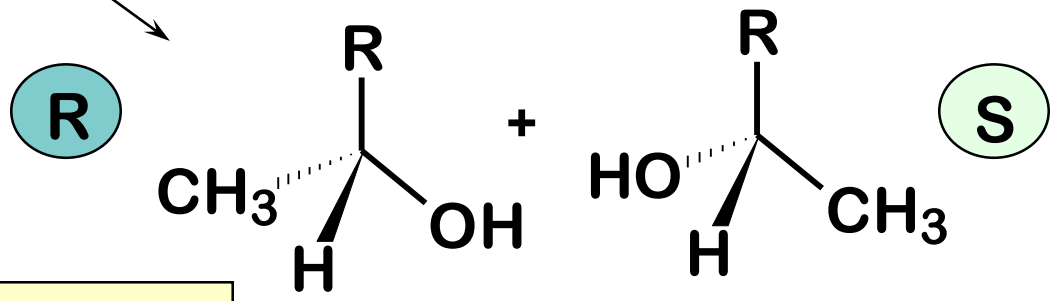


S-(+)-2-octanol

$[\alpha]_D = +10.3^o$

S_N1 conditions

تركيز منخفض [OH-]



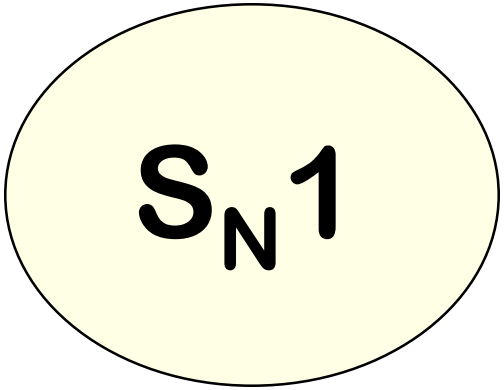
مركبين راسميين

أنداد

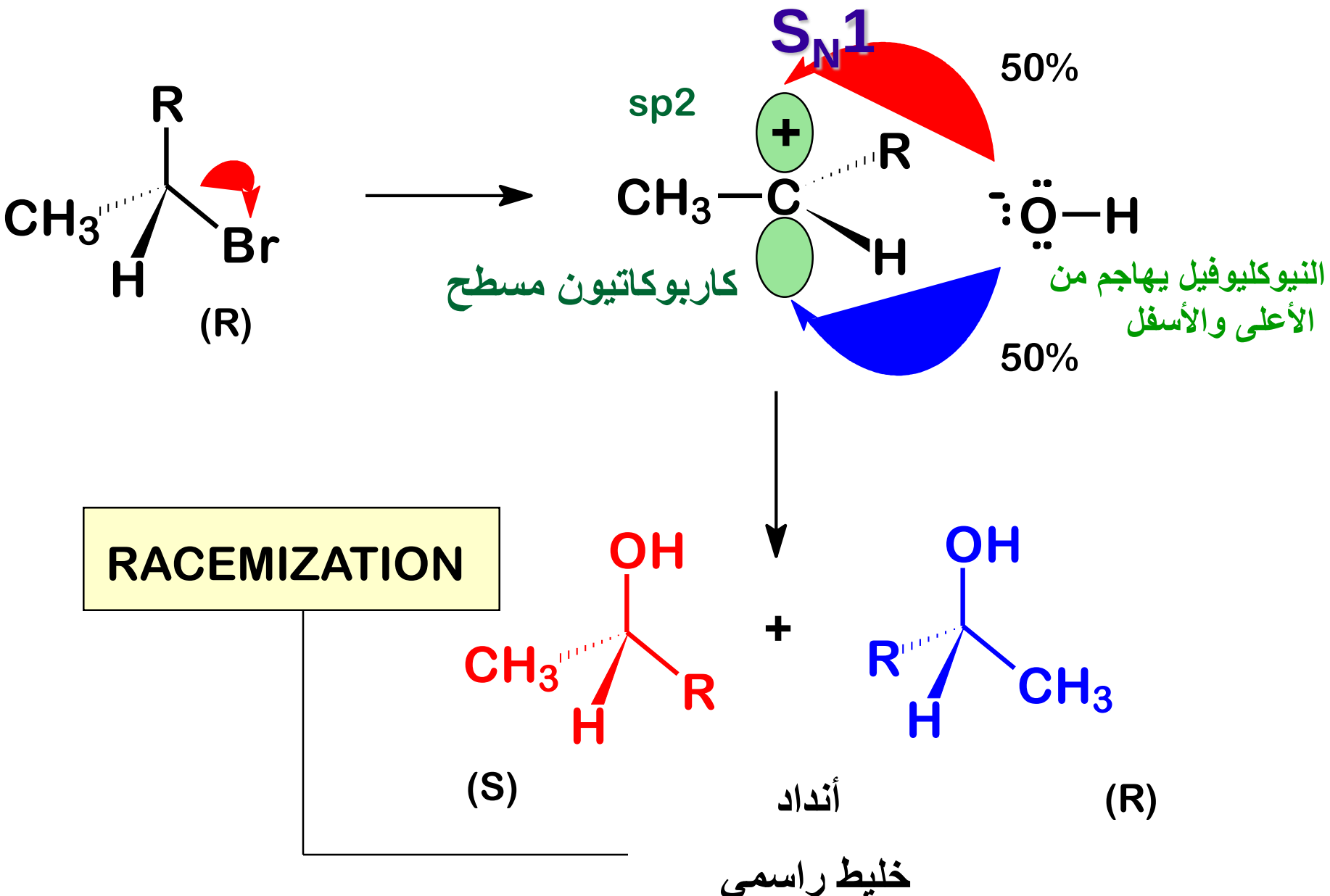
خليط راسمي

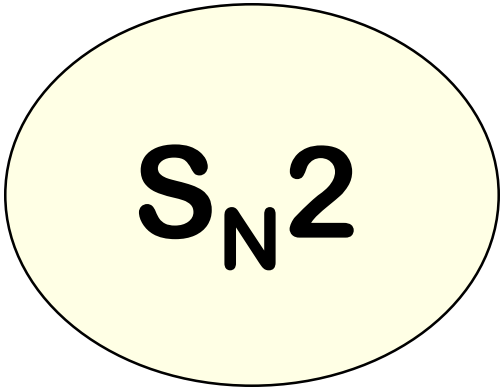
$[\alpha]_D = 0^o$

ميكانيكيات التفاعل


S_N1

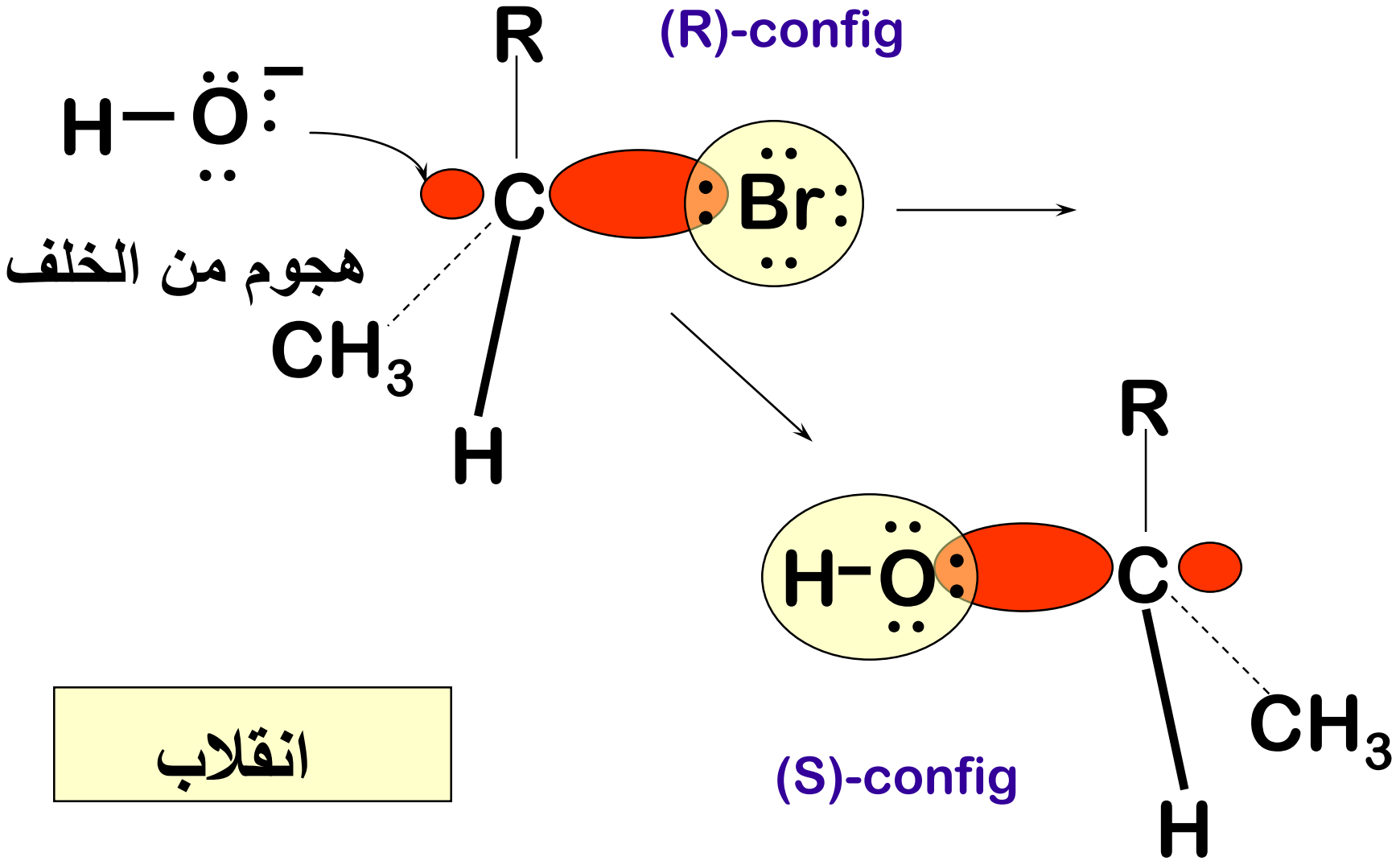
ميكانيكية تفاعل




S_N2

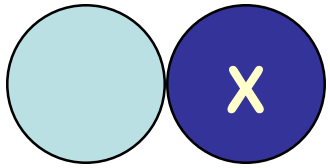
ميكانيكية تفاعل S_N2

هجوم نيكليوفيلي

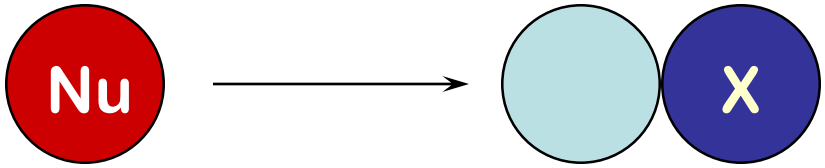


انقلاب

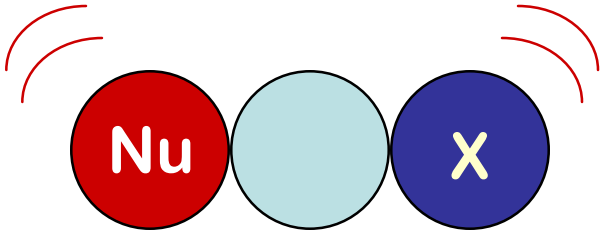
1) two balls at rest and touching



2) forceful shot directly on axis

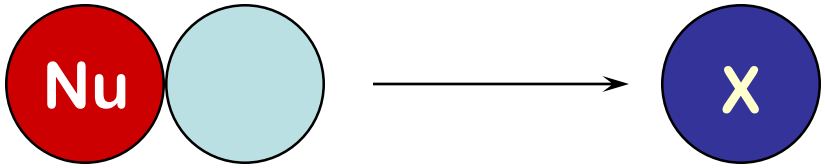


Similar in concept to an attack from the back forcing the nucleophile to leave.

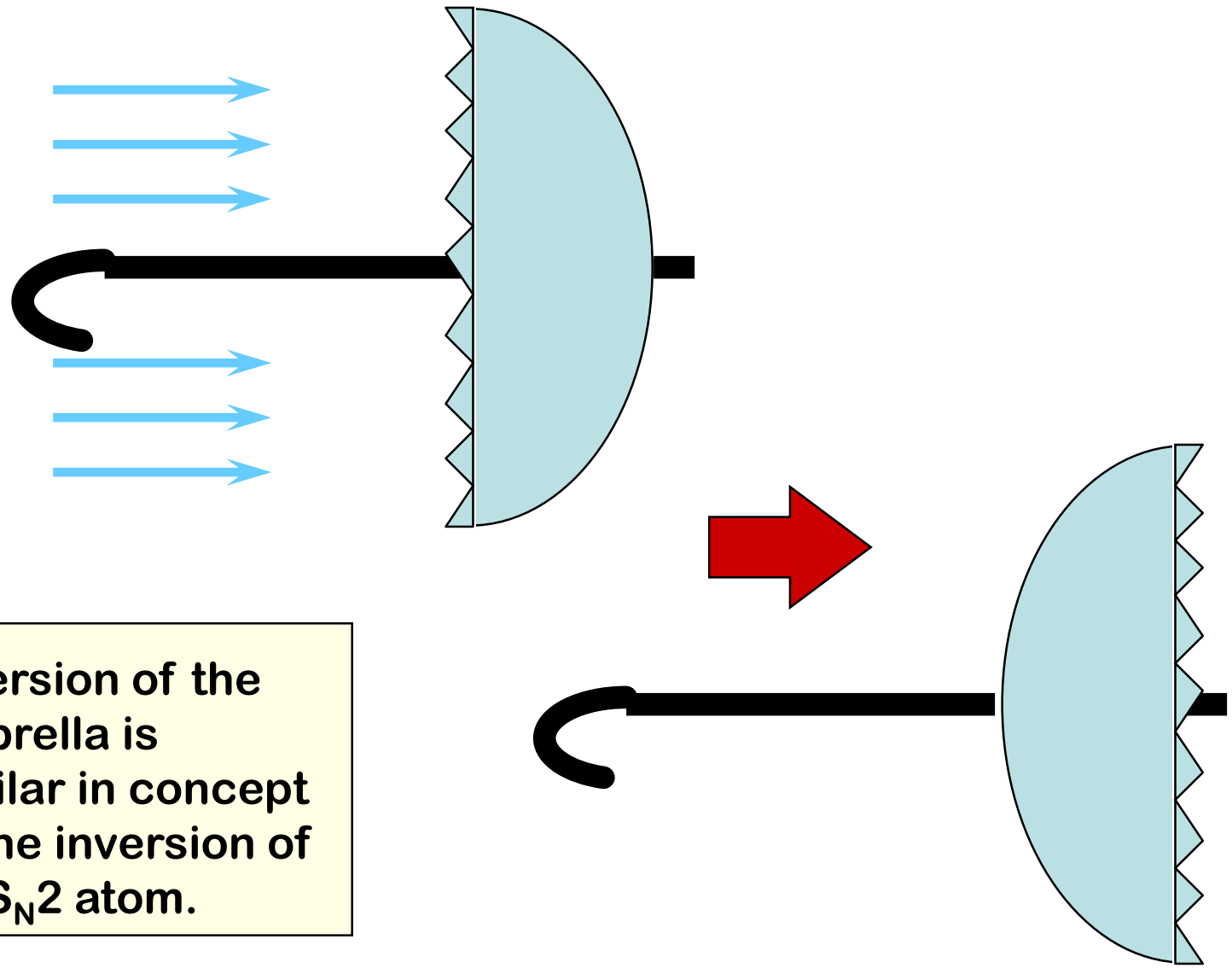


3) straight-on collision

4) momentum transfer

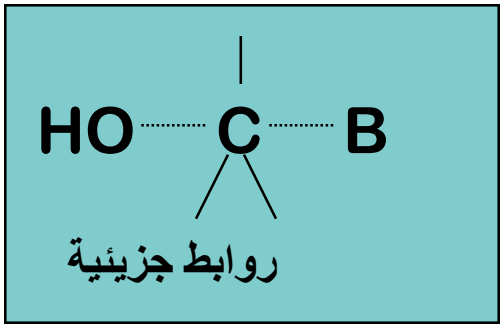


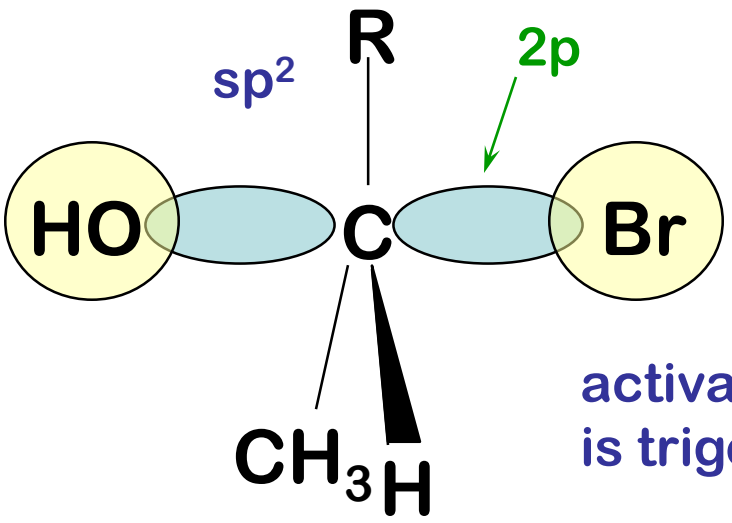
انقلاب المظلة بهبوب الريح



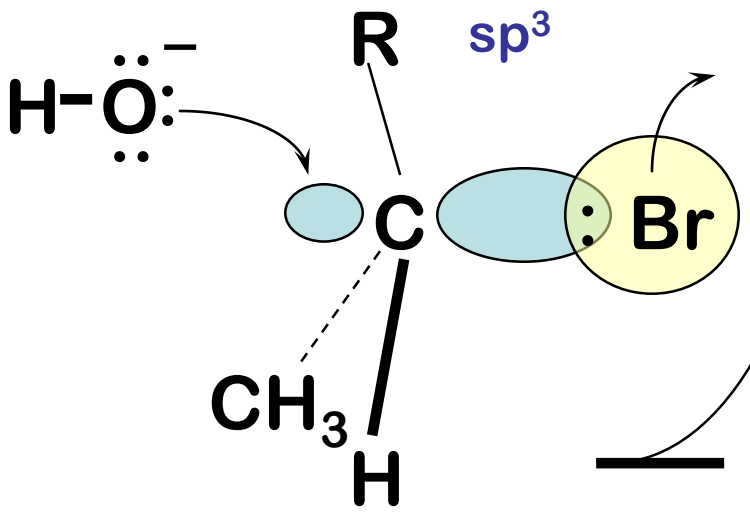
Inversion of the umbrella is similar in concept to the inversion of an S_N2 atom.

عملية الإنقلاب

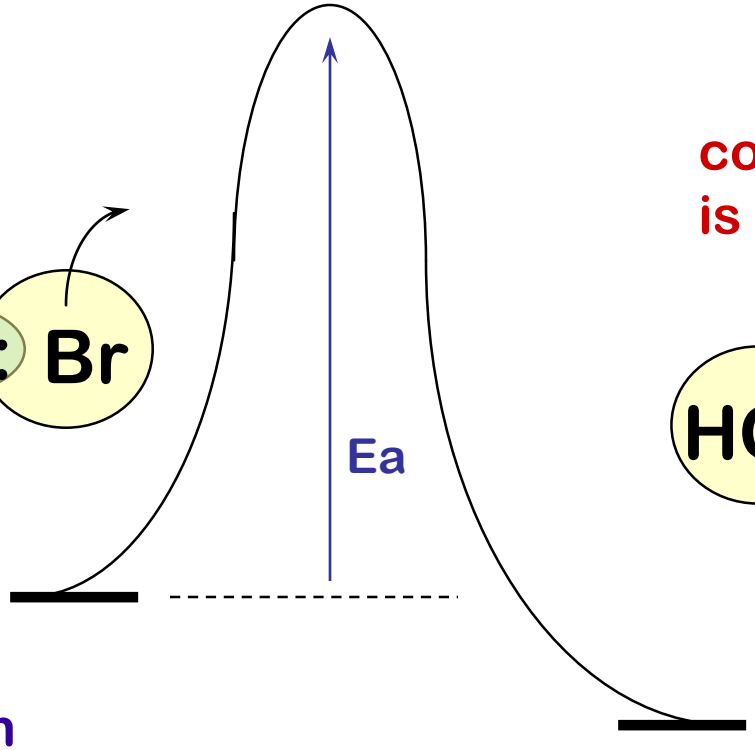




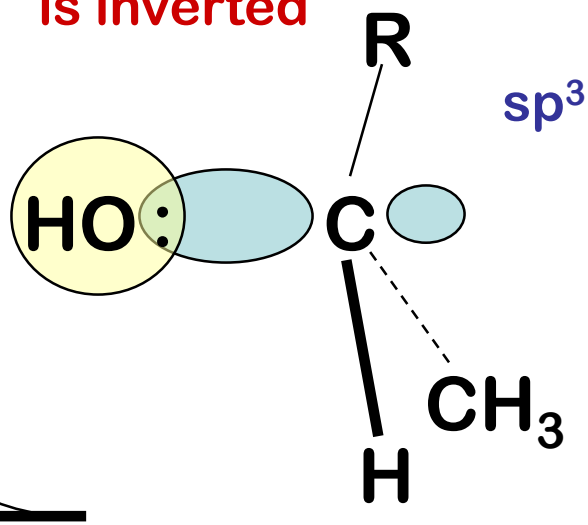
activated complex
is trigonal planar (sp^2)



(R)-configuration



configuration
is inverted

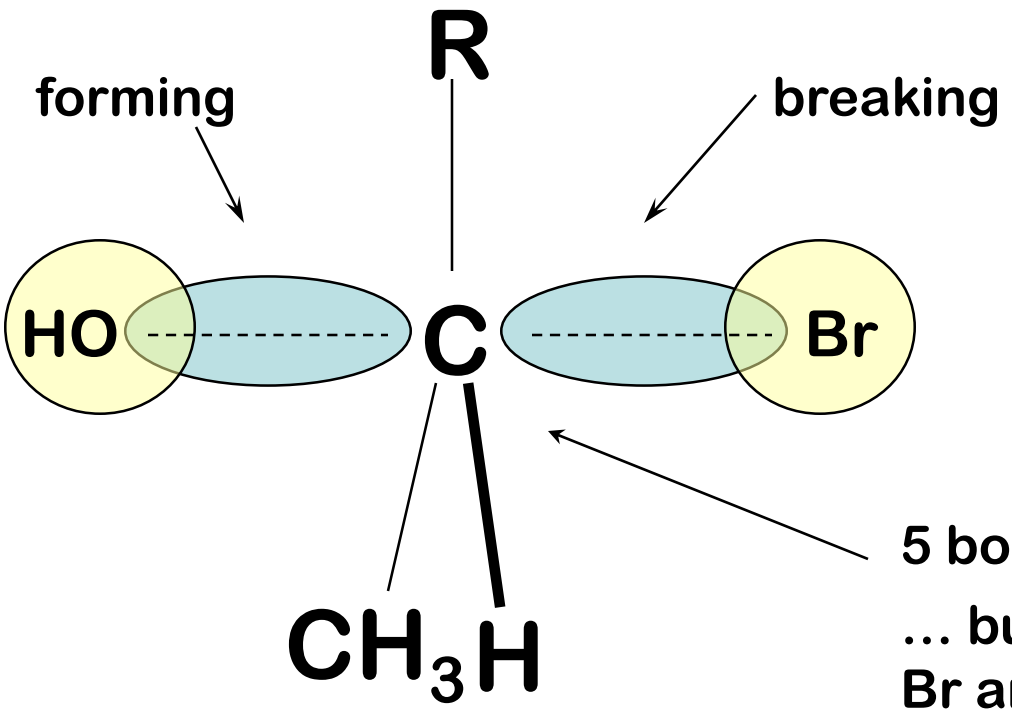


(S)-configuration

المعقد النشط في S_N2

النقطة المحددة للتفاعل

trigonal planar (sp^2)



5 bonds to Carbon

… but the bonds to Br and OH are only half-formed and are not full bonds.

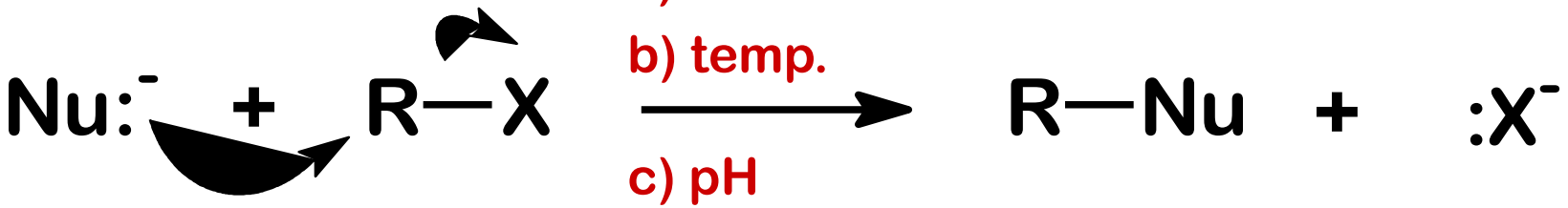
مركب غير مستقر

MANY PARAMETERS INFLUENCE NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION

تفاعل الإحلال محل

العوامل المؤثرة في تفاعلات كل من **SN1 and SN2**

بعض المتغيرات:



a) structure
b) atom used
c) concentration
d) base strength
e) solubility
f) size

a) structure of R, stereochemistry
b) concentration
c) bond strength

a) bond strength

a) nature of X
b) atom used
c) base strength