

الباب الثامن

هاليدات الألكيل والأريل

obeikandi.com

الباب الثامن

هاليدات الألكيل والأريل

أولاً : هاليدات الألكيل :

هاليدات الألكيل أو كما تسمى أحياناً المشتقات الهالوجينية للألكانات هي عبارة عن ألكانات استبدلت فيها ذرة هيدروجين بذرة هالوجين (F أو Cl أو Br أو I) والصيغة العامة لهذه المركبات $R - X$ وتكون الرابطة التساهمية بين ذرة الكربون وذرة الهيدروجين هي المجموعة الوظيفية .

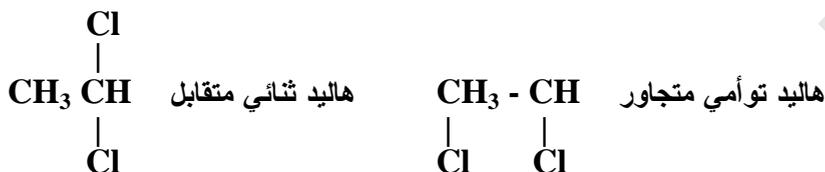
وتنقسم هاليدات الألكيل إلى هاليدات أولية وثنائية وثالثية بحسب نوعية

ذرة الكربون المتصلة بذرة الهالوجين :



وقد تتصل أكثر من ذرة هالوجين واحدة في مركب . فمثلاً قد تتصل

ذرتا هالوجين بذرة كربون واحدة تسمى عندئذ هالوجينات متقابلة ، أما إذا كانتا على ذرتي كربون متجاورتين فتسمى هالوجينات متجاورة :



وتستمد هاليدات الألكيل أهميتها كونها تعتبر مواد أولية لتحضير العديد من المركبات المختلفة ، واستخدامها كمذيبات في الصناعة ولدائن ومبيدات حشرية وغير ذلك .

تسمية هاليدات الألكيل :

التسمية الشائعة :

يذكر اسم مجموعة الألكيل مسبقاً بكلمة تدل على نوع الهالوجين ،
مثال : ميثيل بروميد $\text{CH}_3 \text{ Br}$.

التسمية العلمية :

تتبع قواعد الاتحاد الدولي وذلك باختبار أطول سلسلة كربونية تحتوي على ذرة الهالوجين ، وترقيم السلسلة بحيث تعطي ذرة الكربون التي تحمل ذرة الهالوجين الرقم الأصغر ، ويوضح موقع الهالوجين واسمه وكذلك مواقع وأسماء أية مجموعات أخرى .

أمثلة :

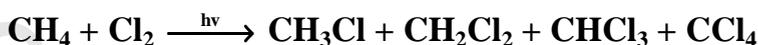
المركب	التسمية الشائعة	التسمية العلمية
$\text{CH}_3 \text{ Br}$	بروميد الميثيل	بروموميثان
$\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ Cl}$	كلوريد الايثيل	كلورو إيثان
$\text{CH}_3 \text{ CHI CH}_3$	يوديد أيسو بروبييل	2 - ايدو بروبان
$\text{CH}_2 \text{ Br CH}_2 \text{ Br}$	بروميد ايثلين	2.1 - ثنائي بروما إيثان
$\text{CH}_3 \text{ CH Br CH}_2 \text{ Br}$	بروميد بروبيلين	2.1 - ثنائي بروموبروبان

طرق تحضير هاليدات الألكيل :

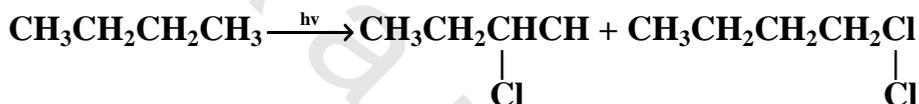
تحضر هاليدات الألكيل بإحدى الطرق التالية :

1- هليجنة الألكانات :

تتفاعل الألكانات مع الكلور أو البروم في وجود الضوء أو الأشعة فوق البنفسجية أو عند درجة حرارة 400° م لتعطي هاليدات الكيل كما يلي :



وتعتبر هذه الطريقة غير عملية في المعامل لصعوبة التحكم في التفاعل كما يكون الناتج مخلوطاً من الألكانات المهلجنة المختلفة .
كما يلي :



بيوتان

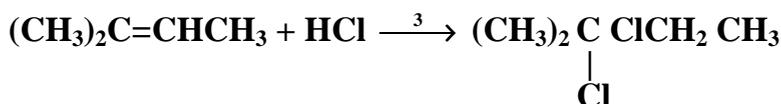
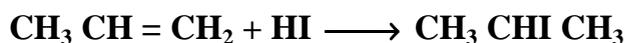
2 - كلورو بيوتان

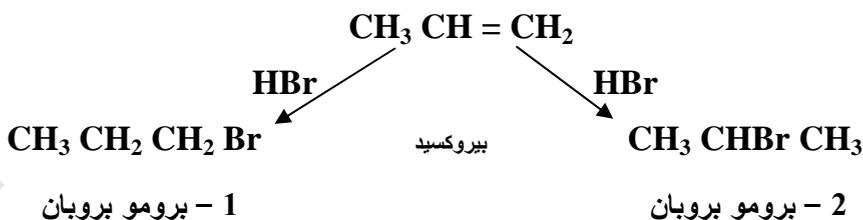
1 - كلورو بيوتان

ويتفاعل البروم بنفس الطريقة ولكن بمعدل أقل ، أما اليود فغير فاعل .

2- إضافة هاليدات الهيدروجين للألكينات :

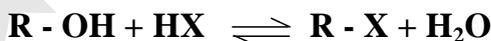
تضاف الأحماض الهالوجينية أو هاليدات الهيدروجين (HCl , HBr , HI) إلى الألكينات لتعطي هاليدات الكيل ، ويتبع التفاعل قاعدة ماركينكوف ما عدا إضافة HBr في وجود البيروكسيدات .





3- تفاعل الكحولات مع أحماض الهالوجين :

يعتبر تفاعل الكحولات مع أحماض الهالوجين من أهم الطرق لتحضير هاليدات الألكيل نظراً لتوافر الكحولات ، والتفاعل العام :

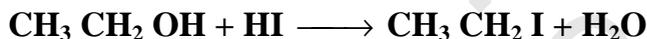


كحول

هاليد الألكيل



ويتم التفاعل بتسخين المتفاعلات في وجود كمية حفزية من حمض الكبريتيك المركز ، ويستخدم HCl في صيغته الغازية وبوجود كمية بسيطة من مسحوق كلوريد الخارصين اللامائي كما في المعادلات التالية :



إيثانول

يودو إيثان



1 - بيوتانول

1 - برومو بيوتان



1 - بروبانول

1 - كلورو بروبان



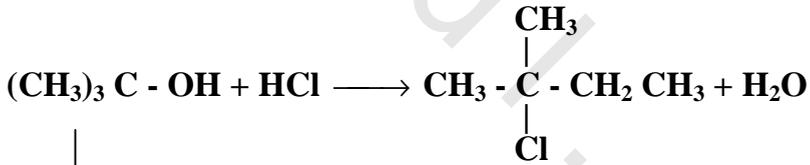
فاعلية الأحماض الهالوجينية :

تجاه الكحولات : نجد أن فاعليتها تكون بالترتيب التالي : $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ أما HF فغير فاعل بوجه عام .

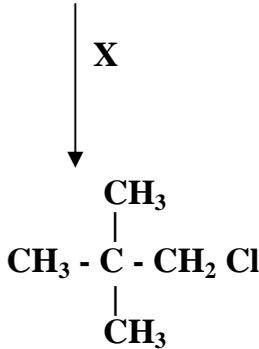
كما أن نشاط أو فاعلية مجموعة الألكيل يعتمد على نوعها فالمجموعة الثلاثية أكثر فاعلية من الثنائية وهذه بدورها أكثر فاعلية من الأولية .

كما يحدث في بعض الأحيان - ما يسمى " إعادة ترتيب " في الناتج ، حيث نجد أن ذرة الهالوجين لا تكون في نفس الموقع التي كانت تحتله مجموعة الهيدروكسيل في الكحول :

مثال :



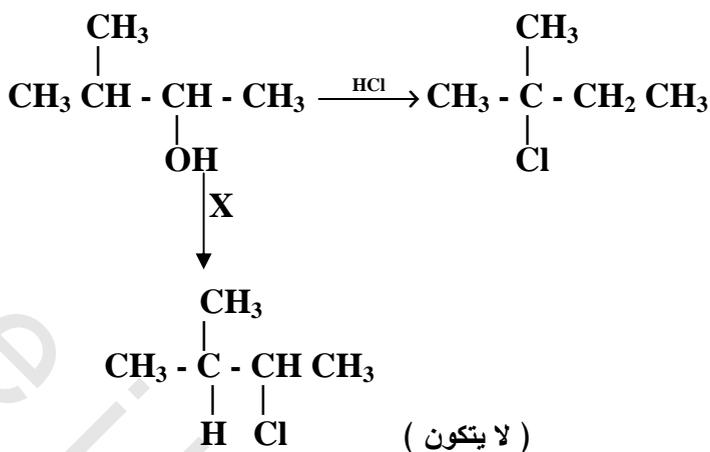
2 - كلورو - 2 - ميثيل بيوتان



1 - كلورو - 2 و 2 - ثنائي ميثيل بروبان

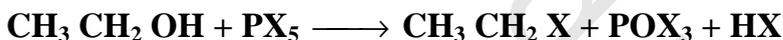
(لا يتكون)

أيضاً :

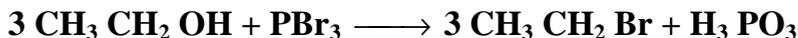


4- من تفاعل هاليدات الفوسفور مع الكحولات :

يستخدم ثالث أو خامس هاليدات الفوسفور مع الكحولات الأولية أو الثنائية لتعطي هاليدات الألكيل المقابلة :

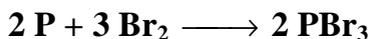


كلورو إيثان



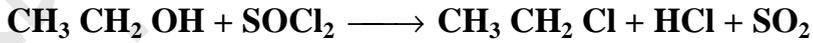
برومو إيثان

وعادة ما يحضر ثالث بروميد وثالث يوديد الفوسفور عند وقت الحاجة وذلك بإضافة البروم أو اليود إلى الفوسفور الأحمر قبل إجراء التفاعل مباشرة .



5- من تفاعل الكحولات مع كلوريد الثيونيل :

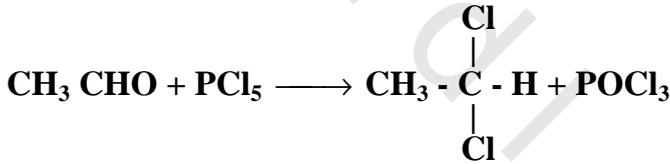
يمكن تحضير كلوريدات الألكيل بطريقة سهلة وذلك بتفاعل الكحولات مع كلوريد الثيونيل حيث تكون النواتج الجانبية غازات يمكن التخلص منها بسهولة :



تحضير الهاليدات الثنائية المتقابلة :

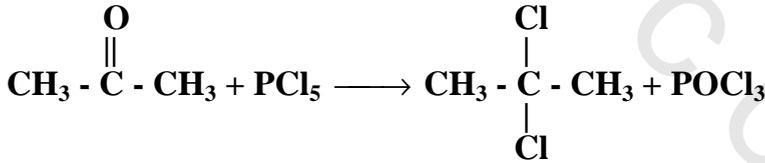
(1) من الألدهيدات والكيونات :

تحضر الهاليدات الثنائية المتقابلة بتفاعل خامس كلوريد (أو بروميد) الفوسفور مع الألدهيدات أو الكيونات :



اسيتالدهيد

1.1 ثنائي كلورو بروبان

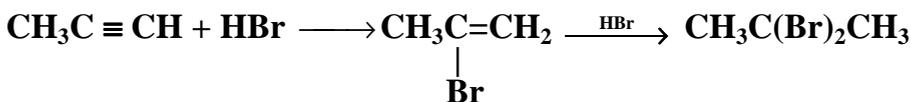


أسيون

2.2 ثنائي كلورو بروبان

(2) من الألكاينات :

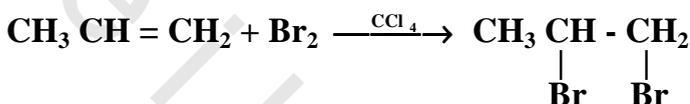
يضاف مولين من هاليدات الهيدروجين إلى الألكاينات بحسب قاعدة ماركينوف لتعطي هاليدات ثنائية متقابلة :



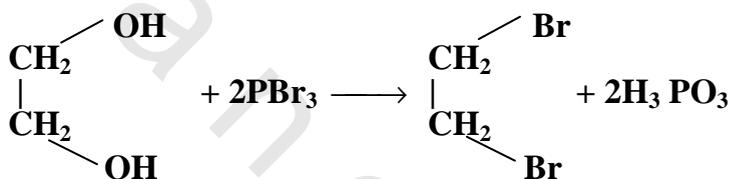
تحضير الهاليدات الثنائية الجوارية :

يحضر هذا النوع من الهاليدات الثنائية بطريقتين :

(1) إضافة الهالوجينات إلى الألكينات :

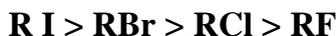


(2) تفاعل الجليكولات مع هاليدات الفوسفور أو هاليدات الهيدروجين :



الخواص الطبيعية لهاليدات الألكيل :

تكون هاليدات الألكيل الأولى غازات ، والأفراد التالية سوائل حتى الكربون الثامنة عشر ، وما تعدى ذلك فمواد صلبة بيضاء ، ولا تذوب هاليدات الألكيل في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية . وترتفع درجات غليانها بازدياد الوزن الجزيئي سواء أكان ذلك بسبب شق الألكيل أو الهالوجين فمثلاً عند تثبيت مجموعة الألكيل نجد أن درجات غليان هاليدات الألكيل تتبع الترتيب التالي :



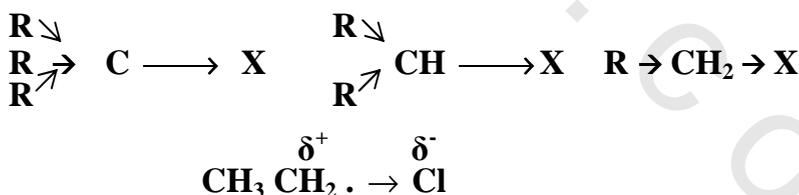
وتتميز كلوريدات ألكيل بأنها أكثر ثباتاً من نظيراتها البروميديات واليوديدات ، والأخيرة أكثرها فاعلية .

وبعكس هاليدات الألكيل ، فإن هاليدات فاينيل وهاليدات اريل غير فاعلة تجاه النيوكليوفيلية بسبب قوة رابطة كربون - هالوجين وتتأفر إلكترونات II مع النيوكليوفيلات المتفاعلة - أما هاليدات اليل فأكثرها فاعلية .

أما الهاليدات الأروماتية فهي عبارة عن زيوت أو مواد صلبة لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية وهي أكثر كثافة من الماء وتزيد درجات غليانها وكثافتها مروراً من الفلور إلى اليود : فلوروبنزين 85° م وكلوروبنزين 32° م وبروموبنزين 56° م ويودبنزين 188° م . وتستخدم الكثير من الهاليدات الأروماتية كمبيدات حشرية .

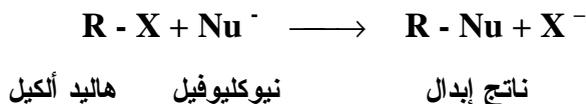
الخواص الكيميائية :

هاليدات الألكيل مركبات شديدة الفاعلية ، يمكن لها أن تتفاعل بالاستبدال أو الحذف أو الاختزال ، كما يمكنها أن تتفاعل مع بعض الفلزات مثل المغنسيوم . ويرجع سبب الفاعلية الشديدة لهذه المركبات لوجود رابطة كربون - هالوجين القطبية كما يلي :



وبناءً على اختلاف السالبة الكهربائية لذرتي الكربون والهالوجين تنشأ شحنة جزئية موجبة على ذرة الكربون وشحنة جزئية سالبة على ذرة الهالوجين ، مما يجعل ذرة الكربون القطبية مهياً للتفاعل مع الكواشف النيو كليوفيلية .

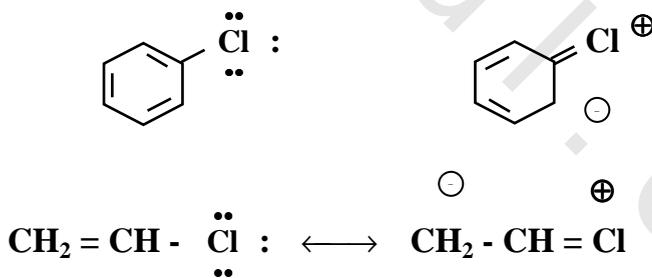
فيحل النيوكليوفيلي محل ذرة الهالوجين التي تغادر بدورها على هيئة أيون سالب كما يلي :



ويسمى التفاعل استبدال نيو كليوفيلي . وتقل فاعلية هاليدات الألكيل من اليوديدات إلى الكلوريدات كما يلي : $\text{RI} > \text{R Br} > \text{R Cl}$.

الفاعلية :

كما تقل الفاعلية بازدياد الوزن الجزيئي لشق الألكيل ، وتزداد الفاعلية بانتقالنا من الهاليدات الأولية إلى الثنائية ثم الثلاثية . أما الهاليدات الأروماتية فتتميز بفاعليتها المنخفضة وذلك بسبب قوة الرابطة بين ذرتي الهالوجين والكربون التي تبدو وكأنها رابطة مزدوجة :

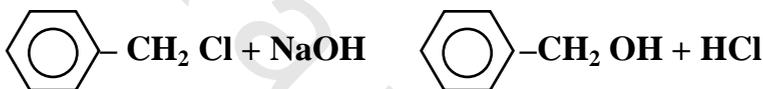
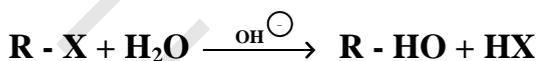


ويرجع انخفاض الهاليدات الأروماتية ذات الكثافة الإلكترونية العالية إلى التنافر الذي يحصل بينها وبين الكواشف النيوكليوفيلية ، لذا نجد الهاليدات الأروماتية لا تتفاعل مع بعض النيوكليوفيلات مثل : NaOH أو NaOCH_3 أو NaCN أو NH_3 . كما يحدث لهاليدات الألكيل ، عند ظروف تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية العادية .

تفاعلات الاستبدال لهاليدات الألكيل :

(1) التحلل :

تتحلل هاليدات الألكيل مائياً وذلك بالتفاعل مع محاليل هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم المائية الخفيفة عند درجة حرارة معتدلة لتزال ذرة الهالوجين وتحل محلها مجموعة الهيدروكسيل وتعطي الكحولات المقابلة كما يلي :



والتفاعل المذكور عبارة عن تفاعل استبدال نيوكليوفيلي ثنائي الجزيئية ويرمز إليه بـ S_N^2 . وتميؤ هاليدات الألكيل في سهولته يتبع الترتيب التالي : ثنائي < ثنائي < أولي .

ويعتبر تميؤ هاليدات الألكيل محدود الفاعلية كون هاليدات الألكيل ذاتها عادة ما تحضر من الكحولات المتوافرة . أما الهاليدات الثنائية المتقابلة فتتحلل لتعطي الدهيدات أو كيتونات على التوالي كما يلي :



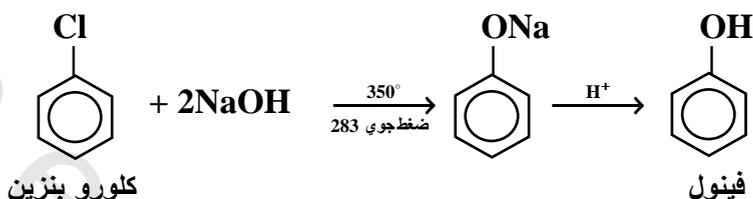
اسيتالدهيد



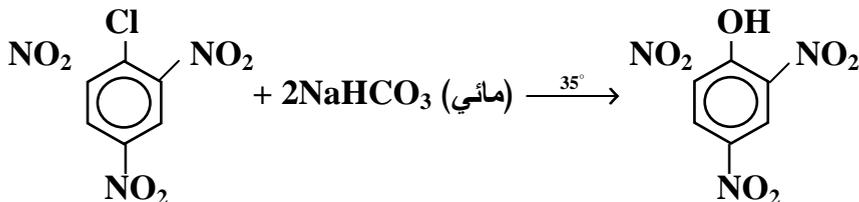
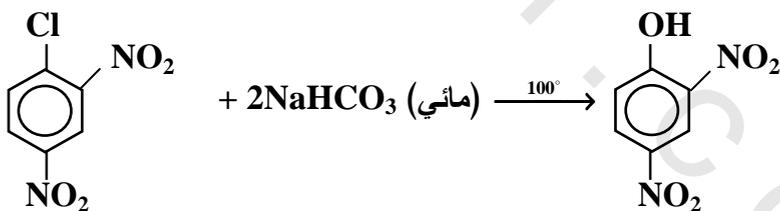
أسيتون

ولا تنتمي الهاليدات الاروماتية إلا عند درجات حرارة مرتفعة وضغط

عال كما يلي :

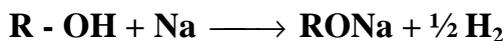


وعند وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل مجموعة نيترو في مواقع أورثو أو بارا لذرة الهالوجين فإن ذلك يسهل من عملية التميؤ وتخفيض درجات الحرارة المطلوبة كما يتضح من التفاعلات التالية :

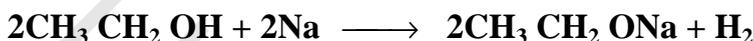


(2) التفاعل مع الكوكسيد الصوديوم :

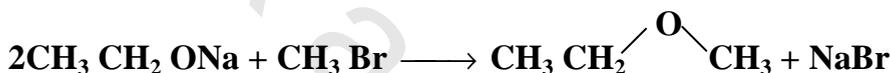
تتفاعل هاليدات الألكيل مع الكوكسيد الصوديوم والذي يحضر من إضافة الصوديوم إلى الكحول ، لتعطي ايثرات ويعرف هذا بتفاعل وليمسون وهو كما يلي :



الكوكسيد الصوديوم

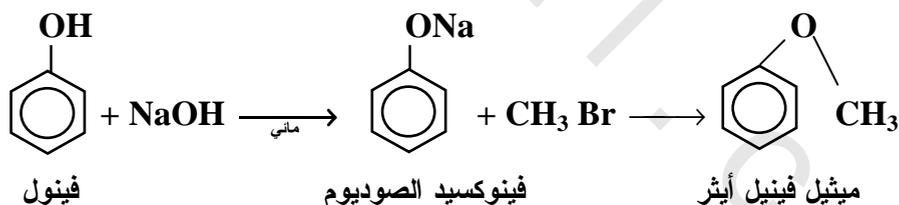


ايثوكسيد الصوديوم



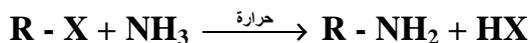
ايثيل ميثيل أيثر

أما الفينولات فتحول بواسطة هيدروكسيد الصوديوم المائي إلى فينوكسيد الصوديوم ثم تتفاعل مع الهاليدات :

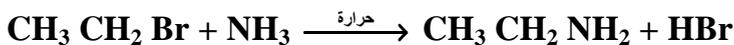


(3) التفاعل مع النشادر والأمينات :

تتفاعل هاليدات الألكيل مع محلول النشادر الكحولي لتعطي أمينات أولية كنتاج رئيسي :

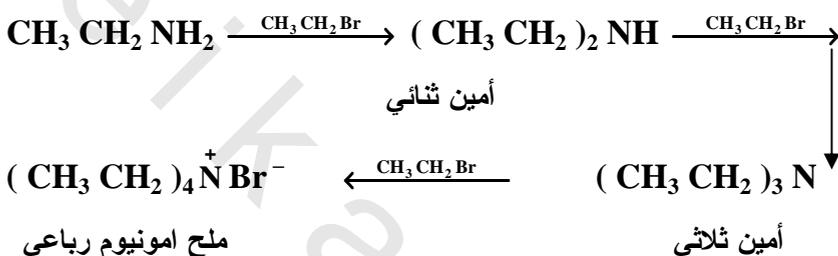


أمين



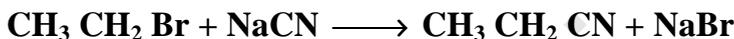
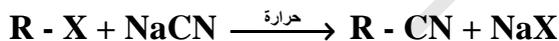
إيثيل أمين

وهناك احتمال تكون مخلوط من النواتج ، نتيجة تفاعل الأمين الأولي الذي تكون في المرحلة الأولى مع المزيد من هاليد ألكيل لتعطي أمينات ثنائية و ثلاثية وأملاح أمونيوم الرباعية كما يتضح مما يلي :



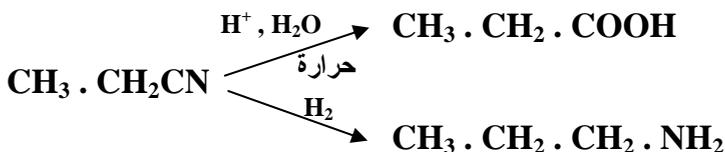
(4) التفاعل مع سيانيد الصوديوم :

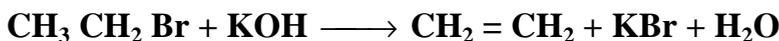
تتفاعل هاليدات الألكيل مع محلول مائي أو كحولي لسيانيد الصوديوم لتعطي سيانيدات ألكيل أو نيتريلات كما يلي :



سيانيد إيثيل

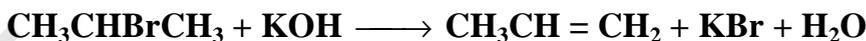
والنيتريلات مواد ذات قيمة صناعية كبيرة حيث تتحلل مائياً لتعطي أحماضاً كربوكسيلية أو تختزل لتعطي أمينات أولية بمردودات جيدة كما يلي :





كحولي

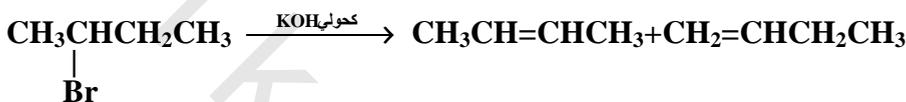
الايثين



كحولي

البروبين

وفي حالة إمكانية تكون أكثر من ألكين واحد ، فإن الناتج الرئيسي يكون الألكين الأكثر تفرعاً كما يلي :

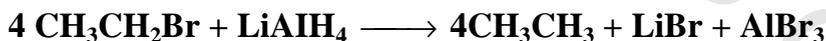
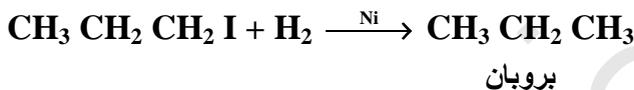


2 - بيوتين
(%80)

1 - بيوتين
(%20)

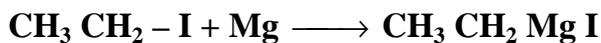
الاختزال :

تختزل هاليدات الألكيل كيميائياً أو حفزياً باستخدام طائفة من الكواشف المختزلة مثل LiAlH_4 أو هيدروجين في وجود النيكل لتعطي ألكانات كما يلي :



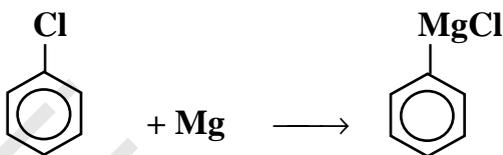
التفاعل مع المغنسيوم :

تتفاعل هاليدات الألكيل مع المغنسيوم في الايثر الجاف لتعطي مركبات تسمى مركبات جرينيارد كما يلي :



(يؤيد ايثيل مغنسيوم) مركب جرينيارد

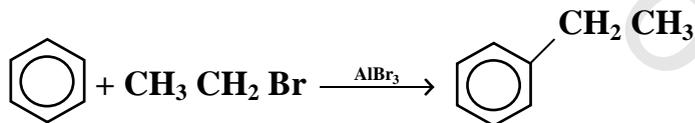
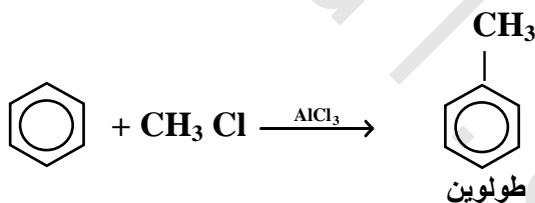
ولمركبات جرينيارد استخدامات صناعية متعددة حيث تتفاعل مع الألدھيدات والكيتونات والاسترات والنيتريلات وغاز CO_2 حسبما سيأتي لاحقاً .



كما تتفاعل هاليدات الأرين مع المغنسيوم بنفس الطريقة .

تفاعل فريدل كرافتس :

تستخدم هاليدات الألكيل لتتفاعل مع البنزين أو المركبات الارماتية الأخرى ، في وجود كلوريد الالومنيوم اللامائي لتعطي الكيالات بنزين كما يلي :

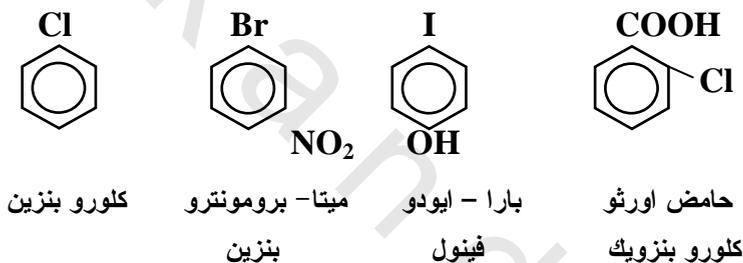


وإدخال مجموعة ألكيل إلى حلقة اروماتية هو ما يطلق عليه بألكلة فريدل كرافتس .

ثانياً : هاليدات الأريل :

تركيب هاليدات الأريل :

تسمى المركبات المحتوية على هالوجين متصل مباشرة إلى حلقة اروماتية بهاليدات الأريل ، هذه المركبات لها الصيغة العامة $I, Br, Cl, F = X, ArX$ أما Ar فيمكن أن تكون فينيل - ، فينيل معوض وحتى النفثيل . وفيما يلي بعض من هاليدات الأريل :



ويجب أن نلاحظ أنه لا يمكن عد أي مركب يحتوي على هالوجين وحلقة اروماتية من ضمن هاليدات الأريل ، فمثلاً كلوريد البنزيل يعد من المركبات التي تعامل على أساس هاليدات ألكيل وذلك لأن ذرة الكلور متصلة بكاربون اليفاتية وليست اروماتية وإنه ببساطة يعد هاليد ألكيل معوض .

ومن المعلوم أن التفاعل المميز لهاليدات الألكيل هو تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي ، إلا أننا سنجد أن مركبات هاليدات الأريل غير فعالة نسبياً تجاه هذا النوع من التفاعل ، إلا في حالة وجود بعض المجاميع على الحلقة الاروماتية التي ستزيد من فعاليتها .

الخواص الفيزيائية :

لهاليدات الأريل خواص فيزيائية مشابهة لهاليدات الألكيل ، إلا إذا احتوت على مجاميع وظيفية خاصة تؤثر في خواصها الفيزيائية ، فمثلاً هاليدات الأريل تذوب في المذيبات العضوية ولكن لا تذوب في الماء ، وأن لها درجات غليان متقاربة مع هاليدات الألكيل .

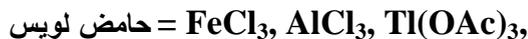
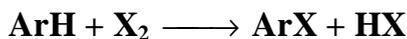
فمثلاً كلورو بنزين له درجة غليان مقاربة جداً لدرجة غليان كلوريد الهكسيل العادي ، إلا أن درجات انصهار وغليان المتماثلات أورثو - وميتا - بارا لثنائي هالوبنزين قد تختلف

ويرجع سبب ذلك إلى المجال البلوري للجزيئة ، فللمتماثل بارا تركيب أكثر انتظاماً من المتماثلين أورثو وميتا ولذلك فإنه سيحتاج إلى طاقة أعلى من الاثنين لكي ينصهر .

تحضير مركبات هاليدات الأريل :

هلجنة المركبات الأروماتية :

من الممكن كلورة أو برومة المركبات الأروماتية من خلال تفاعلها مع الكلور أو البروم بوجود عامل مساعد وغالباً يستخدم الحديد لهذا الغرض وكما في المعادلة العامة التالية :



ويعتقد أن العامل المساعد في هذا التفاعل ليس عنصر الحديد لكنه الكميات القليلة المتكونة من كلوريد أو بروميد الحديد ، وعلى هذا الأساس فلقد وجد أنه يمكن إجراء الهلجنة باستخدام حوامض لويس وكمثال كلوريد أو بروميد الحديد أو كلوريد الألومنيوم .

أما بالنسبة للمركبات الأروماتية النشطة تجاه تفاعلات التعويض الالكتروفيلي الأروماتي مثل الفينولات أو الأمينات فإنه وجد أنه من الممكن هلجنتها وبدون الحاجة إلى أي عامل مساعد .

والحقيقة أن مثل هذه التفاعلات يمكن إجراؤها مع محلول مخفف للكlor أو البروم في الماء وحتى أنه لا يمكن إيقاف التفاعل مع الأمينات ما لم تستبدل جميع ذرات الهيدروجين الواقعة في مواقع أورثو وبارا بالنسبة لمجموعة الأمينو .

إلا أنه يمكن إيقاف التفاعل مع الفينولات بعد استبدال الهيدروجين في الموقع بارا . أما بالنسبة للفور واليود فإن الأول فعال جداً أما الأخير فإنه قليل الفعالية . بالنسبة للفور فقد استخدم ClO_3F كعامل لفورة الفينولات من خلال التفاعل الموضح في المعادلة التالية :

تحضير يوديدات الأريل :

وجد أن إحدى أحسن الطرق المهمة لإدخال ذرة يود في الحلقات الأروماتية تكمن في تفاعل أملاح الديازونيوم الأريلية مع أيونات الأيوديد . ويعتقد أن الهجوم الحقيقي لا يحدث من خلال أيون اليود السالب (I^-) .

بل أن هذا الأيون سيتأكسد إلى اليود بأحد عوامل الأكسدة المتوفرة في محيط التفاعل (حمض النتروز أو أيون الديازونيوم) والذي سيتحول في المحلول الحاوي على I^- إلى I_3^- ، ويعتقد أن هذا الأيون هو العامل المهاجم ، تم توقع ذلك من خلال استخلاص أملاح من النوع $ArN_2^+I_3^-$ والتي تتحول عند حفظها إلى ArI .

تحضير فلوريدات الأريل :



يسمى تفاعل تحول أملاح الديازونيوم إلى فلورو أريل بتفاعل شيمان والذي يعد واحداً من أحسن الطرق لإدخال ذرة فلور في الحلقات اروماتية .

ويجرى التفاعل وبسهولة من خلال أملاح فلوروبورات والتي تحضر ببساطة بإجراء عملية الدسترة اعتيادياً ثم يضاف محلول مائي لواحد من المركبات التالية :

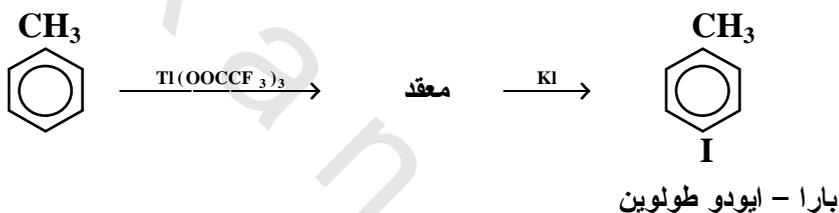
فلورو بورات الصوديوم ، فلورو بورات الامونيوم أو HBF_4 . سيتكون نتيجة لذلك راسب جراء تكون الملح والذي يمكن عزله وتجفيفه بعد ذلك يكمل التفاعل من خلال تسخين الملح في الحالة الجافة .

باستخدام مركبات أريل ثاليوم :

من الممكن تحضير يوديدات الأريل فقط من خلال معاملة مركبات أريل ثاليوم مع يوديد البوتاسيوم أو أي يوديد . وتوضح

الأمثلة التالية كيف أن استخدام هذه العوامل سيؤدي إلى توجيه الايودنة إلى مواقع خاصة ، وتعد هذه الميزة من إحدى الميزات المهمة لاستخدام هذه المركبات وكما يلي :

تحدث التاليلة عند موقع بارا بالنسبة لمجاميع H_3CO -, Cl -, R - ، ويرجع ذلك إلى الحجم الكبير للالكتروفيل ، ثلاثي فلورو اسيتات الثاليوم ، بينما تحدث عند موقع أورثو بالنسبة لمجاميع COOH - , COOCH_3 , CH_2OCH_3 - ويرجع ذلك إلى تفضيل تكون المعقد مع هذه المجاميع وكما في الأمثلة التالية :



تفاعلات هاليدات الأريل :

ولقد وجد إن هاليدات الأريل هي أقل فعالية من هاليدات الألكيل تجاه تفاعلات التعويض النيوكليوفيلي ، وأن فعاليتها تزداد كلما ازدادت المجاميع الساحبة للالكترونات في مواقع أورثو وبارا - بالنسبة للهالوجين .

وعلى هذا الأساس يجب قبل البدء بدراسة تفاعلات هاليدات الأريل تجاه العوامل العديدة والخاصة بوجود الهالوجين التطرق إلى تراكيب هاليدات الأريل ومقارنتها مع مثيلاتها غير الفعالة هاليدات الفانيل .

الفعالية الضعيفة لهاليدات الأريل والفانيل :

وللكشف عن هاليدات الألكيل فإنه يكشف عن الهالوجين من خلال ترسيبه بوجود أيون الفضة على شكل هاليدات الفضة غير الذائب وهذا يتم عن طريق غليان هاليد الألكيل مع محلول نترات الفضة الكحولي .

وأنة يمكن في بعض الأحيان تصنيف هاليد البروميد على أنه ثالثي ، أليلي ، أو بنزيلي وذلك لأن هذه الأنواع تعطي الراسب بصورة مباشرة ، أما البروميدات الأولية والثانوية فإنها تحتاج عادة إلى فترة زمنية أطول لتكوين الراسب .

أما هاليدات الأريل فإنه وجد أنها لا تعطي أي راسب عند معاملتها مع محلول نترات الفضة الكحولي حتى ولو غليت لعدة أيام ، ولقد وجد كذلك أن هاليدات الأريل . وهاليدات الفانيل الاعتياديتين لا يتفاعلان مع أي من الكواشف النيوكليوفيلية التي يمكن وبسهولة لهاليدات الألكيل معاناتها لتكوين مركبات عضوية مختلفة مهمة .

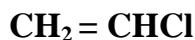
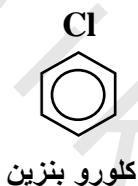
وعلى هذا الأساس يمكن القول أن هاليدات الأريل وهاليدات الفانيل غير فعالة تجاه العوامل النيوكليوفيلية ، إلا أنه يجب التوقف عند هذا الحد لكي نستطلع سبب عدم الفعالية وللإجابة عن ذلك فإنه من الواجب دراسة تركيب هذه الهاليدات ومقارنتها مع تركيب هاليدات الألكيل .

تركيب هاليدات الأريل والفانيل :

من الملاحظ أن تراكييب هاليدات الأريل والفانيل يشتركان في أن ذرة الهالوجين في كلا المركبين تتصل بمركز غير مشبع (sp^2) وفي

هذا يختلفان عن هاليدات الألكيل التي تتصل فيها ذرة الهالوجين إلى مركز مشبع (sp^3) .

فمثلاً في كلورو بنزين وكلوريد فاينيل يتضح أن ذرة الكلور متصلة إلى ذرة كربون ثلاثية (sp^2) بينما كلوريد البنزيل وكلوريد الأليل فإن ذرات الكلور تتصل بذرات كاربون هرمية رباعية (sp^3) . كما يلي :



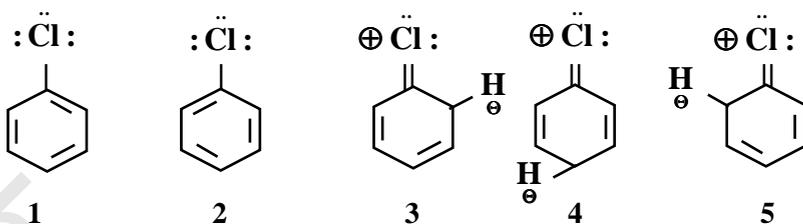
كلوريد فاينيل



كلوريد أليل

ويرجع سبب قلة فعالية هاليدات الأريل والفاينيل تجاه تفاعلات الإزاحة النيوكليوفيلية إلى عاملين مختلفين أولهما عدم تمركز الالكترونات أي انتشارها من خلال ظاهرة الرنين والثاني الاختلاف في طاقات الرابطة σ بسبب اختلاف تهجين ذرة الكربون .

ولنعد إلى التراكيب ثنائية فإننا يمكننا ملاحظة أن الكلورو بنزين هو ليس هجيناً تركيبياً كيكولي المعروفين (1 و 2) فقط بل أنه هجين أيضاً لثلاثة تراكيب (3 ، 4 ، 5) فيهما تكون ذرة الكلور حاملة لشحنة موجبة ومرتبطة إلى ذرة الكربون برابطة مزدوجة وإنه توجد شحنات سالبة في مواقع اورثو وبارا - بالنسبة للهالوجين وكما يلي :



كذلك فإن لكلوريد فاينيل تركيبين هجينين أولهما الاعتيادي (6)
والآخر فيه تكون ذرة الكلور حاملة لشحنة موجبة ومرتبطة بذرة الكربون
برابطة مزدوجة وأن ذرة الكربون رقم 2 حاملة لشحنة سالبة (7) ، هذا
التركيب يشبه في خواصه التراكيب الهجينية للكلورو بنزين (3 ، 4 ، 5) .



وهذه التراكيب الهجينية مثل 3 ، 4 ، 5 ، 7 توضح أن ذرة الكلور
مرتبطة بذرة الكربون برابطة تنشأ من مساهمة لأكثر من زوج من
الالكترونات ، يعني أنها أقوى من أن تكون رابطة منفردة نقية .

وبعني أن هذه التراكيب مستقرة بالرنين وأن هذا النوع من
الاستقرارية سيزيد طاقة التنشيط لتفاعل الإزاحة وبالتالي يبطئ التفاعل ،
وعليه فأن تفاعل مثل هذه المركبات بتفاعلات تتضمن إزاحة ذرة هالوجين
سيكون أبطأ من تفاعلات هاليدات الألكيل مثل كلوريد البنزول مثلاً والذي لا
يمكن فيه كتابة تراكيب هجينية عدا تلك الخاصة بتراكيب كيكولي (8،9) .



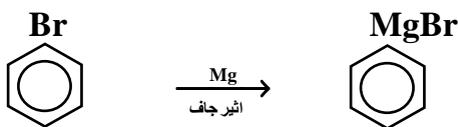
والتعليل الآخر لقلة الفعالية يمكن أن يرجع إلى الاختلاف في نوع ذرات الكربون المتصل بها الهالوجين . ففي هاليدات الألكيل مثل كلوريد البنزيل وكلوريد الأليل فأن ذرة الكربون الحاملة للهالوجين تنشأ من مدارات sp^3 المهجنة .

بينما في كلورو بنزين وكلوريد الفايثيل فهي ناشئة عن مدارات sp^2 المهجنة وبالتالي فهي أقصر وأقوى وعليه فإنها تحتاج إلى ظروف أكثر قوة لكي تتفاعل بالمقارنة مع هاليدات الألكيل .

من الأدلة التي تؤيد صحة التوقعات المسببة لقلة الفعالية هي طول الرابطة المفقود وجد بأن طول رابطة $C - Cl$ في كلوريد الفايثيل وكلورو بنزين هي 1.69 أ مقارنة بطول رابطة $C - Cl$ في العديد من كلوريدات الألكيل والتي تتراوح بين 1.77 - 1.80 أ بالمثل فإن رابطة $C - Br$ في برومو بنزين وبروميدي فايثيل هي 1.86 أ مقارنة بطول رابطة $C - Br$ في العديد من بروميدات الألكيل والتي تتراوح بين 1.91 - 1.92 أ .

تكوين كواشف جرينيارد :

من الممكن تحضير كواشف جرينيارد من بروميدات أو يوديدات الأريل مع فلز المغنيسيوم وكما في المعادلة التالية . أما بالنسبة لمشتقات الكلور فإنها تحتاج إلى ظروف خاصة كونها غير فعالة نسبياً ما لم تضاف مع هاليدات أكثر فعالية .



بروميدي فينيل مغنيسيوم

وعادة يستخدم لهذا الغرض 2,1 - ثنائي بروموإيثان ، والذي لا يؤثر في التفاعل من خلال تحوله إلى الإيثان وتوليد سطح فعال للمغنسيوم الذي يتفاعل مع كلوريدات الأريل . علماً أن لتحضير كواشف كرينيارد من هاليدات الأريل أو أي هاليدات فإنه يجب إجراء التفاعل في ظروف جافة وخالية من ثاني أكسيد الكربون .

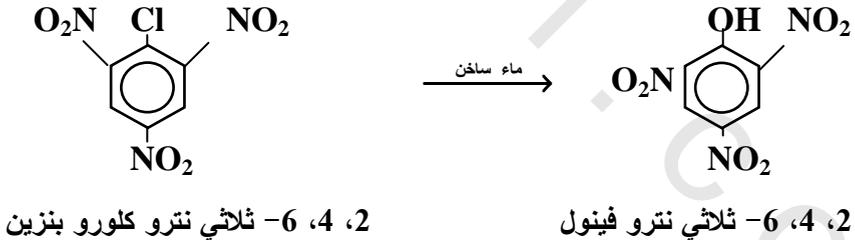
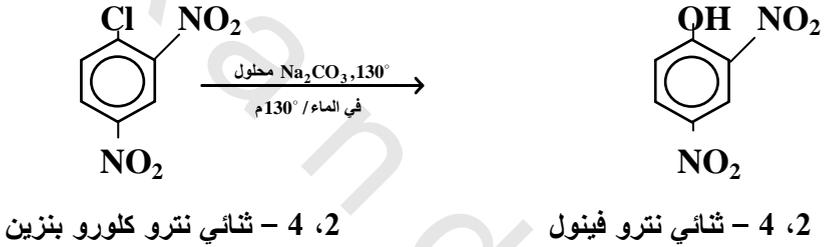
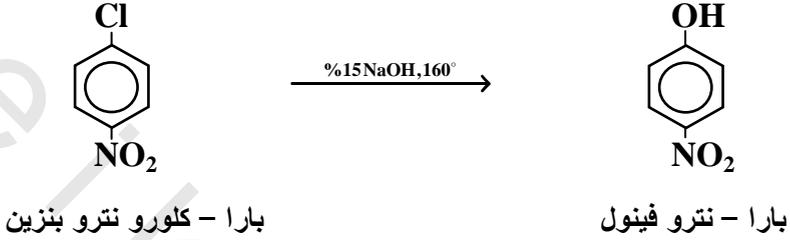
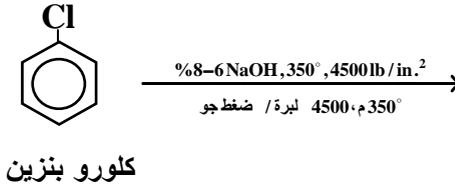
وبالنسبة لتحضير هاليدات أريل مغنسيوم فإنه يجب الحذر من وجود بعض المجموع والتي لا يمكن تحضير الكاشف في وجودها . فمثلاً وجود المجموع التالية NH_2 , OH , COOH و SO_3H القابلة على إعطاء بروتون سيحلل كاشف كرينيارد .

كذلك فإن وجود مجموعة كربونيل (ألدهيد أو كيتون ، أو استر) أو وجود مجموعة CN سيحدث إضافات ضمن الجزيئات وبالتالي لا يتكون كاشف كرينيارد ، أما وجود مجموعة NO_2 فسيؤكد كاشف كرينيارد .

التعويض النيوكليوفيلي الأروماتي :

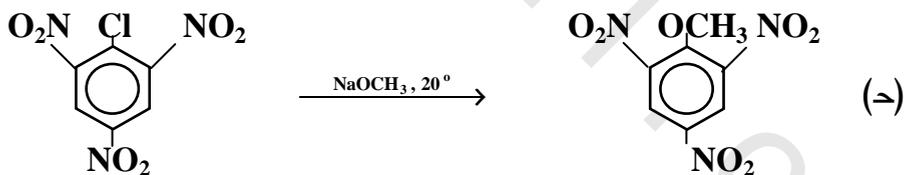
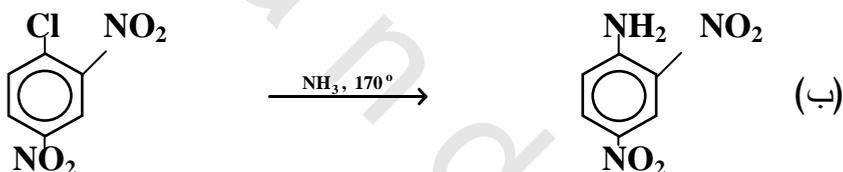
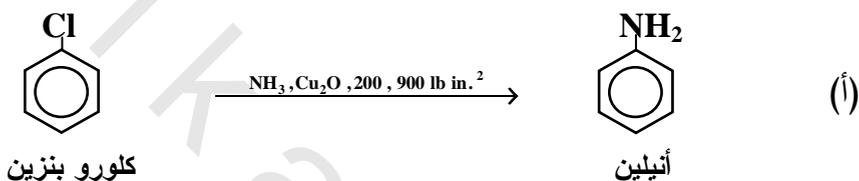
الإزاحة ثنائية الجزئية :

علمنا مما سبق أن هاليدات الأريل هي قليلة الفعالية مقارنة بهاليدات الألكيل تجاه العوامل النيوكليوفيلية مثل OH^- , OR^- , NH_3 , CN^- وأن هذه الفعالية تزداد تدريجياً بازدياد المجموع السالبة للإلكترونات في مواقع أورثو - وبارا - بالنسبة لذرة الهالوجين وكما توضح المعادلات التالية :



ويلاحظ من المعادلات المذكورة أن الكلورو بنزين يحتاج إلى ظروف قاسية جداً لكي تتراح ذرة هالوجينية ، بينما في 2 ، 4 ، 6 - ثلاثي نتروبنزين فإنه من الممكن استبدال ذرة الهالوجين باستخدام قاعدة ضعيفة جداً وهي الماء .

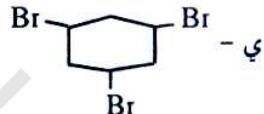
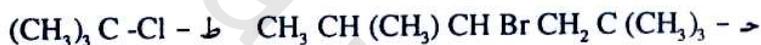
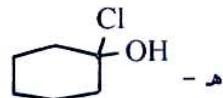
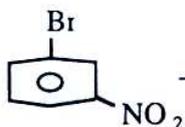
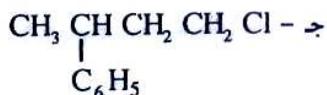
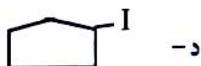
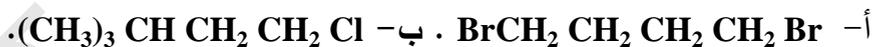
كذلك فإنه يمكن إجراء تفاعلات استبدالية بعوامل نيوكليوفيلية أخرى غير OH^- وفيها ظهر أيضاً أن المجاميع الساحبة للإلكترونات في المواقع المذكورة تزيد من سهولة التفاعل فمثلاً يتفاعل الكلورو أو البروموبنزين مع الأمونيا تحت ظروف قاسية جداً المعادلة (أ)، بينما وجود مجاميع نترو في مواقع أورثو وبارا يجعل التفاعل أكثر سهولة معادلتي (ب) و (د) .



وبصورة عامة يمكن القول أن جميع المجاميع الساحبة للإلكترونات مثل COR ، CHO ، COOH ، SO_3H ، CN ، $\text{N}^+(\text{CH}_3)$ لها تأثير مشابه لتأثير مجموعة النترو وأن وجود أي من هذه المجاميع في مواقع أورثو - وبارا - فسوف يزيد من سهولة التفاعل المذكور . ومن جهة أخرى فالمجاميع الدافعة للإلكترونات لها تأثير عكس ذلك أي أنها ستزيد من عدم الفعالية (تقلل الفعالية) حسب قدرتها على إعطاء الإلكترونات .

" الأسئلة "

(1) أكتب أسماء المركبات التالية :



(2) ارسم الصيغ للمركبات التالية :

أ - 1 - كلورو - 2 - فينيل إيثان .

ب - 4 - كلورو - 4 - ميثيل - 2 - بنتين .

ج - 2,1 - ثنائي برومو - 3 - كلورو بروبان .

د - أورثو ثنائي برومو بنزين . هـ - كلوريد اليل .

و - بروميد الفانيل . ز - يوديد البنزيل .

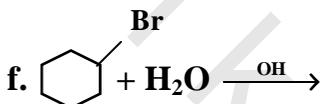
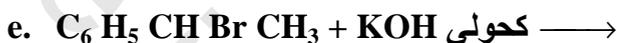
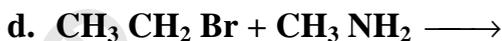
(3) اكتب الناتج (أو النواتج) واسمه عند تفاعل 1- برومو بيوتان مع

الكواشف التالية :

أ - هيدروكسيد الصوديوم المائي . ب - سيانيد الصوديوم .

- ج- حمض الكبريتيك المركز البارد . د- غاز الأمونيا .
هـ- المغنسيوم / أيثر . و- أنيلين . ز- ايثوكسيد الصوديوم .
- (4) ما الكواشف العضوية وغير العضوية المطلوبة لتحويل 1- برومو بيوتان إلى : أ- 1 - بيوتانول . ب - نيتريل بنتان .
ج- بيوتيل أمين . د- بيوتيل ميثيل أيثر .
- (5) ارسم بناء المدارات الجزيئية لجزئ كلورو ميثان ، وضح نوعية تهجين كل مدار ، والزوايا في الجزئ .
- (6) وضح كيفية تحويل يودو إيثان إلى :
أ- بيوتان . ب - إيثين . ج- ثنائي إيثيل أيثر .
د- إيثانول . هـ- أسيتات الإيثيل .
- (7) وضح طريقة إتمام التحويلات التالية :
أ- طولوين إلى كحول بنزيل .
ب - 2 - برومو بروبان إلى 1 - برومو بروبان .
ج- إيثيل بنزين إلى 2,1 - ثنائي برم - 1 فينيل إيثان .
د- كلورو إيثان إلى سيانو إيثان .
هـ- سايكلو هكسان إلى كلورو سايكلو هكسان .
و- بروباين إلى 2,2 - ثنائي يودو بروبان .
ز- فينول إلى انيزول (ميثيل فينيل أيثر) .
- (8) وضح طريقة تحويل يروميد إيثيل إلى :
أ- إيثيل بنزين . ب - حمض البروبانويك . ج- أسيتات الإيثيل .

9) أكمل التفاعلات التالية برسم النواتج وأكتب أسمائها :



10) وضح بالمعادلات كيف يمكنك مختبرياً تحويل البروموبنزين إلى كل من

المركبات التالية ، مستخدماً أيّاً من العوامل الأليفاتية وغير العضوية

شرط أن تذكرها وظروف التفاعل عند كل خطوة .

أ- بارا - برومو نترو بنزين .

ب- حامض بارا برومو بنزين سلفونيك .

ج- بارا - برومو طولوين . د- 2 - فينيل - 2 - بروبانول .

هـ- 2 ، 4 - ثنائي نترو فينول . و- حامض البنزويك .

ز- أنيلين . ح- كحول بنزيلي .

11) أعط تراكيب وأسماء المركبات العضوية الناتجة من كل من التفاعلات التالية :

- أ- بروميد فنيل مغنيسيوم + هكسانون حلقي .
ب- بروميد بارا - برومو البنزيلي + أمونيا (ماء) .
ج- بارا - برومو طولوين + مول واحد من Br_2 بوجود الضوء أو الحرارة .
د- أورثو - برومو انيسول + $\text{K}^+\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ بوجود ثنائي ايثيل أمين .
هـ- بارا - كلورو طولوين + برمونات البوتاسيوم وتسخين .

12) اذكر أسماء وتراكيب المواد العضوية الناتجة من تفاعل 2 ، 4 - ثنائي نترو كلورو بنزين مع كل من المواد التالية . وضح ميكانيكية أحداها .
أ- ميثوكسيد الصوديوم والتسخين .
ب- هيدرازين وحرارة .
ج- يوديد الصوديوم .

13) أعط لتراكيب الرنينية للأنيونات الكربونات والتي تتكون من خلال تفاعل هيدروكسيد الصوديوم وأورثو - كلورو طولوين .

14) وضح ميكانيكية كل من الملاحظات التالية :

أ- لا يتفاعل 2 ، 6 - ثنائي ميثيل كلورو بنزين مع أميد البوتاسيوم في الأمونيا السائلة .

ب- يعاني الفلورو بنزين الموسوم بالديوتيريوم في الموقعين الثاني والسادس من استبدال سريع للديوتيريوم بالهيدروجين عند معاملته مع أميد البوتاسيوم في الأمونيا السائلة إلا إنه لا يعطي الانيلين .

15) عند تفاعل أورثو - كلورو طولوين مع أميد البوتاسيوم في الأمونيا السائلة فإنه يتكون خليط من أورثو - وميتا طولويدين ، ولم يتم ملاحظة

تكون أي من المتماثل بارا ، بينما التفاعل المماثل لبارا - كلورو طولوين أعطى خليطاً من الميتا - والبارا - طولويدين ولم يتم الاستدلال على تكون المتماثل أورثو - طولويدين إطلاقاً . أما تفاعل ميتا - كلورو طولوين مع نفس العامل فإنه يعطي المتماثلات الثلاثة للطولويدين وضح هذه الملاحظات بالمعادلات (ذاكراً جميع التراكيب الوسطية في كل تفاعل) . ومعللاً سبب هذه الملاحظات .

16) وضح بالمعادلات كيف يمكنك تحضير كل من المركبات التالية مبتدئاً من المواد المؤشرة اذكر جميع ما تحتاجه من عوامل أو ظروف لإجراء التفاعلات .

- أ- حامض - بارا - فلورو بنزويك من البنزويك .
- ب- ميتا - ثنائي برومو بنزين من البنزين .
- ج- بارا - برومو أنيلين من البنزين .
- د- بنزوات ميتا - نثرو بنزيل من الطولوين .

17) اكتب الصيغة التركيبية للمركب الذي تعتقد بأن المواصفات التالية تنطبق عليه .

- أ- مركب هاليد أريل يتفاعل مع يوديد الصوديوم في الأسيتون لكنه لا يتفاعل مع محلول نترات الفضة المائي .
- ب- بروميد أريل لا يمكنه التفاعل من خلال ميكانيكية الإزاحة بالإضافة.

18) وضح بالخطوات العملية كيف يمكنك تحويل البنزين أو الطولوين إلى كل من المركبات التالية شرط أن تذكر ما تحتاجه من مواد كيميائية وظروف لإجراء هذه التفاعلات .

- أ- 2 ، 4 - ثنائي نيترو أنيلين . ب- حامض بارا - برومو بنزويك .
ج- بارا - نيترو كلورو بنزين . د- 3 ، 4 - ثنائي برومو نيتروبنزين .
هـ- ميتا - أيودو طولوين .

19) كيف يمكنك تحليل (بالمعادلات والميكانيكية) كل من الحقائق التالية .

أ- عند معاملة بارا - أيودو طولوين مع هيدروكسيد الصوديوم المذاب في الماء وعند درجة 340° م (تحت ظروف خاصة) فإنه يتكون خليط مما يلي :

51% بارا - كريسول + 49% - ميتا - كريسول ، بينما عند إجراء التفاعل عند 250° م فإن التفاعل يكون أبطأ ويعطي بارا - كريسول فقط .

ب- عند معاملة حامض أورثو كلورو بنزويك مع أميد الصوديوم / الأمونيا بوجود اسيتو نتريل (CH_3CN) فإنه يتكون 70% من $\text{m-HOOC C}_6\text{H}_4 \text{CH}_2\text{CN}$ ومن 10 - 20% خليط متكون من حوامض أورثو - وميتا امينو - بنزويك وبنسبة 1 : 2 على التوالي .