1

Alkyl Halides   هاليدات الالكيل $R-X$

R: alkyl
X: halogen, Cl, Br, F, I

Nucleophilic Aliphatic substitution

التعويض الاليفاتي النيوكليوفيلي

- homolytic reactions.   التفاعلات المتجانسة

$A:B \longrightarrow A\cdot + \cdot B$ كسر اصرة

$A\cdot + \cdot B \longrightarrow A:B$ تكوين اصرة

$C\cdot + A:B \longrightarrow C:A + \cdot B$ كسر وتكوين اصرة

في هذه التفاعلات يكون كسر أو تكوين الاصرة بصورة متساوية في الالكترونات

- heterolytic reactions   التفاعلات غير متجانسة

$A:B \longrightarrow A + :B$ كسر اصرة

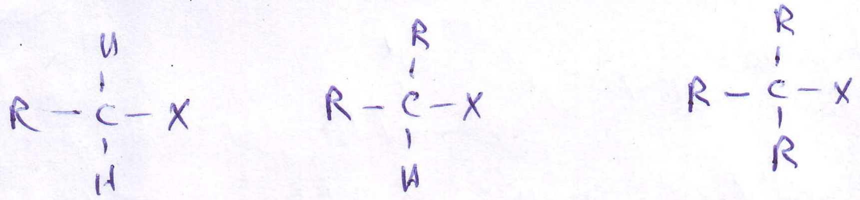
$A + :B \longrightarrow A:B$ تكوين اصرة

$C + A:B \longrightarrow C:A + :B$ كسر وتكوين اصرة

في هذه التفاعلات يكون كسر أو تكوين اصرة بصورة غير متساوية في الالكترونات

- classification and nomenclature

التصنيف والتسمية



primary	secondary	tertiary
(1°)	(2°)	(3°)
هاليد الكيل اولي	هاليد الكيل ثانوي	هاليد الكيل ثالثي

التسمية: هناك تسمية شائعة common names وتسمية دولية نظامية IUPAC

- في التسمية الشائعة نذكر اسم الالكيل ثم اسم الهاليد

Br: bromide
Cl: chloride
F: flouride
I: Iodide

اما في التسمية الدولية ٢ فان الترقيم يكون من جهة التفرع او الهاليد بحيث يأخذ التفرع او الهاليد اقل رقم

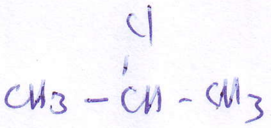
ب) نذكر رقم المجموعة المعوضة او الهاليد ثم الاسم

ج) نذكر اسم سلسلة الالكانات

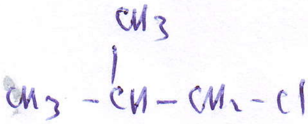
في التسمية الدولية فان اسماء الهاليدات كالتالي :

Br : bromo
Cl : chloro
F : flouro
I : Iodo

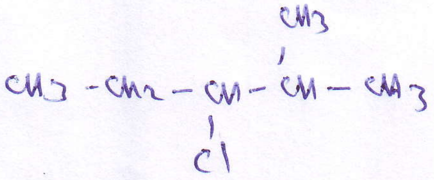
Ex:



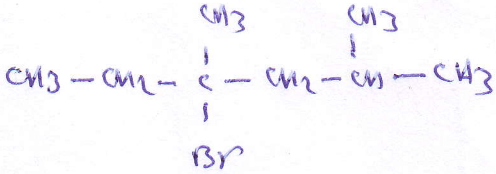
isopropyl chloride (common name)
2-chloropropane (IUPA name)



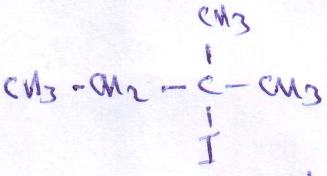
isobutyl chloride
1-chloro-2-methylpropane



3-chloro-2-methylpentane



4-bromo-2,4-dimethylhexane



tert-pentyl iodide
2-Iodo-2-methylbutane

physical propenties

الخواص الفيزياوية

1. بسبب ازدياد الوزن الجزيئي فان هاليدات الالكيل لها درجات غليان اعلى من الالكانات التي لها نفس العدد من ذرات الكاربون

2. هاليدات الالكيل لها قطبية ضعيفة ولذلك فهي لا تذوب في الماء بسبب عدم تكوينها اواصر هيدروجينية ، لكن تذوب في المذيبات الغير قطبية او ضعيفة القطبية

مثل chloroform , ether , benzene
$(CHCl_3)$ R-O-R

٣- هاليدات الالكيل لها كثافة اعلى من الماء

٤- جزيئات هاليدات الالكيل ترتبط فيما بينها بقوى فاندر فالز الضعيفة ولذلك نتوقع لها ان تمتلك درجات غليان او انصهار منخفضة

preparation of alkyl halides

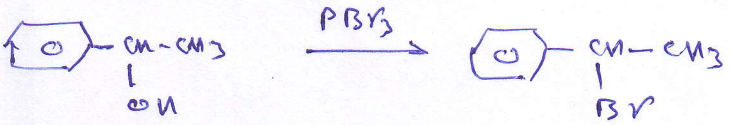
تحضير هاليدات الالكيل

1- From alcohols

$$R-OH \xrightarrow{HX \text{ or } PX_3} R-X$$

Ex.

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{or } NaBr,\ H_2SO_4 \text{ heat}]{HBr} CH_3CH_2CH_2Br$$



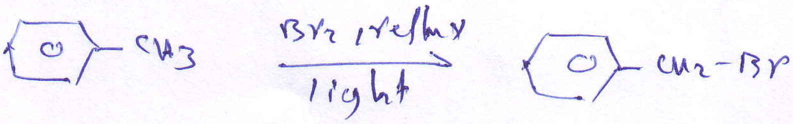
$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{P + I_2} CH_3CH_2-I$$

2- Halogenation of certain hydrocarbons

$$R-H \xrightarrow{X_2} R-X + HX$$

Ex.

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3 \xrightarrow[\text{or light}]{Cl_2,\ heat} CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-Cl$$



3- Addition of hydrogen halides to alkenes

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \xrightarrow{HX} -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{X}{C}}-$$

الاضافة حسب قاعدة ماركونيكوف

Ex.

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_3$$

4- Addition of halogenes to alkenes and alkynes

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \xrightarrow{X_2} -\underset{X}{\overset{|}{C}}-\underset{X}{\overset{|}{C}}-$$

$$-C\equiv C- \xrightarrow{2X_2} -\underset{X}{\overset{X}{C}}-\underset{X}{\overset{X}{C}}-$$

5- Halide exchange

$$R-X + I^{\ominus} \xrightarrow{acetone} R-I + X^{\ominus}$$

- Reactions. Nucleophilic aliphatic substitution

تفاعلات هاليدات الالكيل ، التعويض الاليفاتي النيوكليوفيلي

$$CH_3:Br + :OH^{\ominus} \longrightarrow CH_3:OH + :Br^{\ominus}$$

في هذا التفاعل حصل تعويض مجموعة (OH) بدله (Br) ، ويعتبر هذا التفاعل هو تفاعل heterolytic (غير متجانس)

$$HO^{\ominus} + \overset{\oplus}{C}H_3-Br \longrightarrow HO-CH_3 + Br^{\ominus}$$

هنا تعتبر $HO^{\ominus}$ نيوكليوفيل ، ولذلك تفاعلات هاليدات الالكيل تسمى تفاعلات التعويض النيوكليوفيلي .

- التفاعل العام يكون ،

alkyl group

$$R:W + :Z \longrightarrow R:Z + :W^{\ominus}$$

substrate (المادة الاساس) — Nucleophile — leaving group مجموعة مغادرة

- ان النيوكليوفيل هو قاعدة قوية ، اما المجموعة المغادرة فهو قاعدة ضعيفة

REACTIONS OF ALKYL HALIDES

1. Nucleophilic substitution

$R{:}X + {:}Z$	$\longrightarrow$	$R{:}Z \quad + {:}X^-$	
$R{:}X + {:}OH^-$	$\longrightarrow$	$R{:}OH + {:}X^-$	Alcohol
$+ H_2O$	$\longrightarrow$	$R{:}OH$	Alcohol
$+ {:}OR'^-$	$\longrightarrow$	$R{:}OR'$	Ether (Williamson synthesis, Sec. 17.5)
$+ {^-}{:}C{\equiv}CR'$	$\longrightarrow$	$R{:}C{\equiv}CR'$	Alkyne (Sec. 8.12)
$+ \overset{\delta-}{R'}{-}\overset{\delta+}{M}$	$\longrightarrow$	$R{:}R'$	Alkane (coupling, Sec. 3.17)
$+ {:}I^-$	$\longrightarrow$	$R{:}I$	Alkyl iodide
$+ {:}CN^-$	$\longrightarrow$	$R{:}CN$	Nitrile (Sec. 18.8)
$+ R'COO{:}^-$	$\longrightarrow$	$R'COO{:}R$	Ester
$+ {:}NH_3$	$\longrightarrow$	$R{:}NH_2$	Primary amine (Sec. 22.10)
$+ {:}NH_2R'$	$\longrightarrow$	$R{:}NHR'$	Secondary amine (Sec. 22.13)
$+ {:}NHR'R''$	$\longrightarrow$	$R{:}NR'R''$	Tertiary amine (Sec. 22.13)
$+ {:}P(C_6H_5)_3$	$\longrightarrow$	$[R{:}P(C_6H_5)_3]^+X^-$	Phosphonium salt (Sec. 21.10)
$+ {:}SH^-$	$\longrightarrow$	$R{:}SH$	Thiol (mercaptan)
$+ {:}SR'$	$\longrightarrow$	$R{:}SR'$	Thioether (sulfide)
$+ ArH + AlCl_3$	$\dashrightarrow$	ArR	Alkylbenzene (Friedel-Crafts reaction, Sec. 12.6)
$+ [CH(COOC_2H_5)_2]$	$\dashrightarrow$	$R{:}CH(COOC_2H_5)_2$	(Malonic ester synthesis, Sec. 26.2)
$+ [CH_3COCHCOOC_2H_5]^-$	$\dashrightarrow$	$CH_3CO\underset{\ddot{R}}{C}HCOOC_2H_5$	(Acetoacetic ester synthesis, Sec. 26.3)

2. Dehydrohalogenation: elimination. Discussed in Secs. 5.12–5.14 and 14.18–14.23.

$$-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{X}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{\text{base}} -\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}-$$

3. Preparation of Grignard reagent. Discussed in Secs. 3.16 and 15.12.

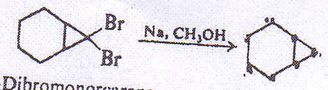
$$RX + Mg \xrightarrow{\text{dry ether}} RMgX$$

4. Reduction. Discussed in Sec. 3.15.

$$RX + M + H^+ \longrightarrow RH + M^+ + X^-$$

Examples:

$$(CH_3)_3CCl \xrightarrow{Mg} (CH_3)_3CMgCl \xrightarrow{D_2O} (CH_3)_3CD$$



7,7-Dibromonorcarane — Norcarane

R-X + Zn + H ⟶ R-H + Zn + $X^{\ominus}$

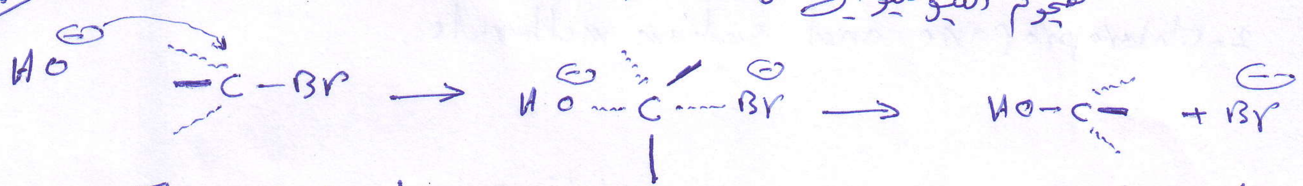
The SN2 reaction : mechanism (الميكانيكية) and Kinetics (الحركية)

$$CH_3Br + \overset{\ominus}{O}H \longrightarrow CH_3OH + Br^{\ominus}$$

$$rate = K\,[CH_3Br][\overset{\ominus}{O}H]$$

- حركية التفاعل : التفاعل من المرتبة الثانية second-order لان السرعة تعتمد على تراكيز المواد المتفاعلة
- تفاعل SN2 يحدث لهاليدات الالكيل الاولية فقط
- وان SN2 تعني Substitution Nucleophilic bimolecular
  تفاعل تعويض نيوكليوفيلي ثنائي الجزيئية
- في تفاعل SN2 يحدث انقلاب في وضعية الناتج ، حيث ان هجوم النيوكليوفيل على المادة الأساس (هاليد الالكيل) يكون من الخلف

الميكانيكية



The SN2 reaction : complete inversion of configuration
The Nucleophilic reagent attacks the back side

- تفاعل SN2 يحدث بخطوة واحدة
- في تفاعل SN2 تحتاج الى نيوكليوفيل قوي جداً مثل KOH , NaOH
- في تفاعل SN2 يكون المذيب المستخدم مذيب قطبي غير بروتوني مثل
  Dimethylformamide (DMF) [$(CH_3)_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$]
  or Dimethylsulfoxide (DMSO) [$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-CH_3$]
- سرعة التفاعل بالنسبة للهاليدات تكون
  $CH_3X > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$
  ← تزداد سرعة التفاعل

كما تؤثر المجاميع المعوضة على الكاربون الذي يحمل الهاليد حيث انها تقلل من سرعة التفاعل لانها تعيق وصول النيوكليوفيل

	H_3C-Br	> CH_3-CH_2-Br	> $(CH_3)_2CH-Br$	> $(CH_3)_3C-Br$
rate:	37	1.0	0.02	0.0008

- في تفاعل SN2 لا يحدث خلاله اعادة ترتيب (rearrangment)

The S_N1 reaction : mechanism and kinetics

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle Br}{C}}-CH_3 + \overset{\ominus}{O}H \longrightarrow CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-CH_3 + Br^{\ominus}$$

$$rate = K[RBr]$$

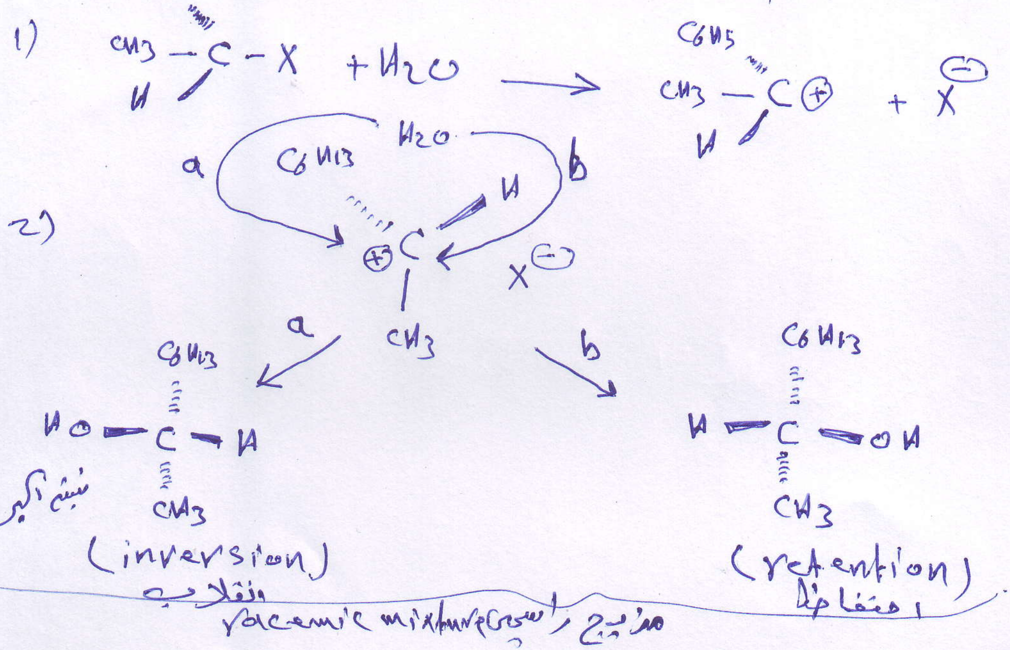
- تفاعل SN1 يتبع حركية تفاعل من الرتبة الاولى اي انه يعتمد على تركيز هاليد الالكيل فقط والسبب هو ان التفاعل يحدث بخطوتين وفي الخطوة الاولى لا يوجد دور للنيوكليوفيل

- تفاعل SN1 يحدث بخطوتين وكما يلي : (الميكانيكية)

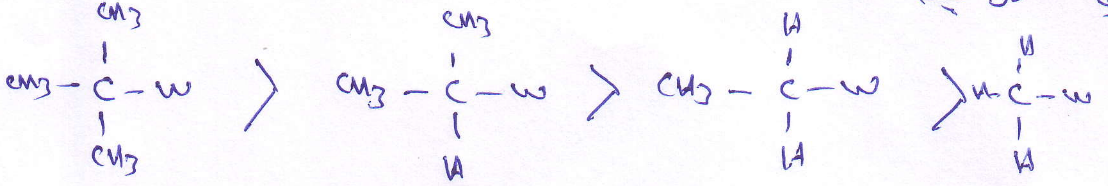
1) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle Br}{C}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\oplus}{C}}-CH_3 + Br^{\ominus}$ slow

2) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\oplus}{C}}-CH_3 + HO^{\ominus} \longrightarrow CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-CH_3$ fast

- تفاعل SN1 يحدث لهاليدات الالكيل الثالثية فقط
- تفاعل SN1 يعني Substitution nucleophilic unimolecular
- في تفاعل SN1 تحتاج الى نيوكليوفيل ضعيف مثل H_2O ، CH_3OH او كحولات والمذيب المستخدم يكون مذيب قطبي بروتوني مثل H_2O , CH_3OH ، حيث يمكن ان يعمل المذيب كنيوكليوفيل ، حيث ان المذيب القطبي البروتوني يمكنه ان يساعد في ازاحة المجموعة المغادرة.
- سرعة التفاعل تكون $CH_3 < 1° < 2° < 3°$ ← تزداد سرعة التفاعل
- في تفاعل SN1 فان الناتج يكون مزيج راسيمي (اي مركبين احدهما يكون الهجوم من الخلف والاخر من الامام)



- وجود مجاميع ملوثة مع الكاربون الحامل للهاليد تزيد من سرعة التفاعل لانها تعطي استقرارية لايون الكاربوكاتيون (carbocation)

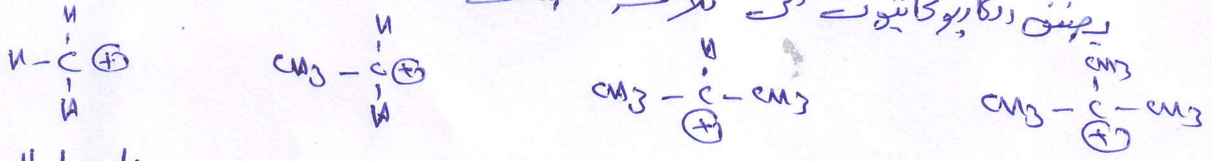


rate: $>10^{6}$ 1.0 $<10^{-4}$ $<10^{-5}$

- في تفاعل SN1 تحدث عملية اعادة ترتيب (rearrangment) وذلك بسبب تكون ايون يحمل شحنة موجبة هو الكاربوكاتيون (carbocations)

- الكاربوكاتيون carbocations

يصنف الكاربوكاتيون الى ثلاثة اصناف



methyl cation   primary 1°   secondary 2°   tertiary 3°

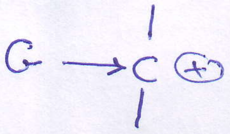
- ان كاربون الكاتيون الذي يحمل شحنة موجبة يكون ذو تهجين sp^2 والشكل الهندسي للكاربوكاتيون هو flat ، ولذلك يكون الهجوم على الكاربون الحامل للشحنة الموجبة من الامام والخلف.

- ان استقرارية ايون الكاربوكاتيون تكون كما يلي

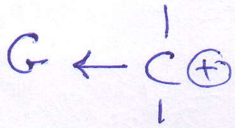
$3° > 2° > 1° > \overset{+}{C}H_3$

← تزداد استقرارية ايون الكاربوكاتيون

- وان استقرارية ايون الكاربوكاتيون تزداد مع ازدياد انتشار الشحنة الموجبة وذلك يعتمد على المجاميع المتصلة بالكاربون الذي يحمل شحنة موجبة.



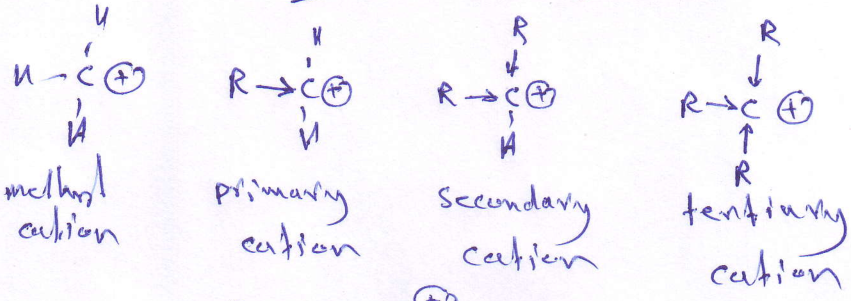
مجاميع دافعة G: releases electron
تنشر الشحنة disperses charge
تزيد الاستقرارية stabilizes cation
Ex/ alkyl group



مجاميع ساحبة G: withdraws electrons
تثبت الشحنة intensifies charge
تقلل الاستقرارية destabilizes cation
Ex/ NO_2, CN, OH, NH_2

- ان تأثير المجاميع الساحبة او الدافعة على استقرار ايون الكاربوكاتيون يسمى بالتأثير القطبي polar effect

- كلما ازدادت المجاميع الدافعة على الكاربون الحامل للشحنة الموجبة كلما ازداد استقرار ايون carbocation لان انتشار الشحنة الموجبة يكون اكثر



سرعة تكوين ايون الكاربوكاتيون يكون $3° > 2° > 1° > CH_3^{+}$

- The more stable the carbocation, the faster it is formed

- ملاحظة / اذا كان الكاربون يحمل شحنة سالبة فان التأثير سيختلف

G : مجموعة دافعة للالكترونات تقلل استقرار المركب

G : مجموعة ساحبة للالكترون تزيد استقرار المركب

- Rearrangement of carbocations

- اعادة ترتيب الكاربوكاتيون

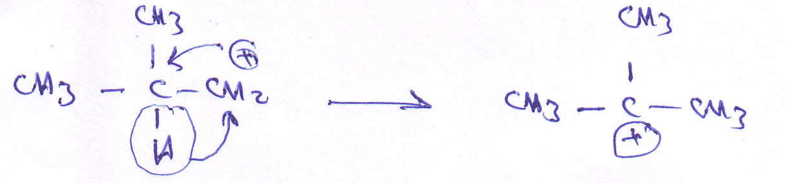
في تفاعل SN_1 يحدث عملية اعادة ترتيب بعد تكون ايون الكاربوكاتيون في الخطوة الاولى واعادة الترتيب تحدث لتكوين ايون الكاربوكاتيون الاكثر استقرارا والسبب لان ترتيب استقرار ايون الكاربوكاتيون يكون كما يلي $3° > 2° > 1°$

- ان اعادة الترتيب تعني تغير ايون الكاربوكاتيون الاولي الى الثانوي
او " " " الثانوي " الثالثي
او " " " الاولي " الثالثي

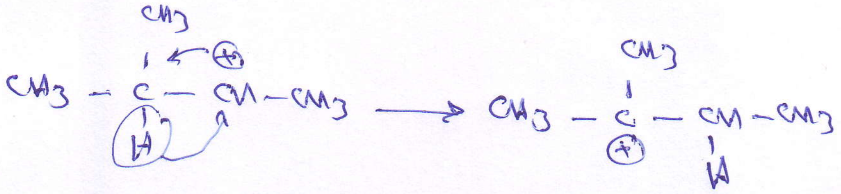
وعملية اعادة الترتيب تتضمن انتقال ذرة هايدروجين او مجموعة الكيل (مثيل) الى الكاربون المجاور والذي يحمل الشحنة الموجبة وانتقال الشحنة الموجبة الى الكاربون المجاور له وكما يلي:

$$CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}H-CH_3$$

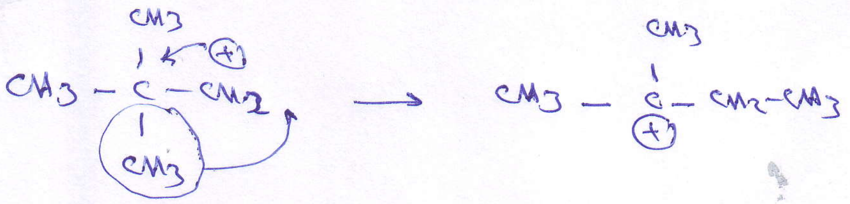
1° cation → 2° cation



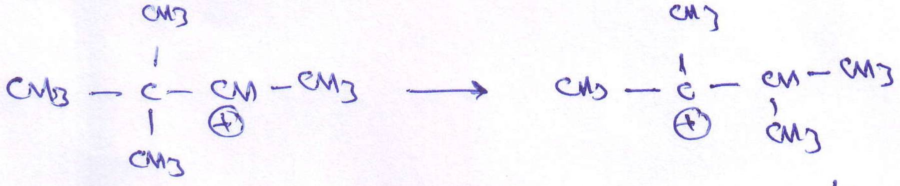
1° cation → 3° cation



2° cation → 3° cation

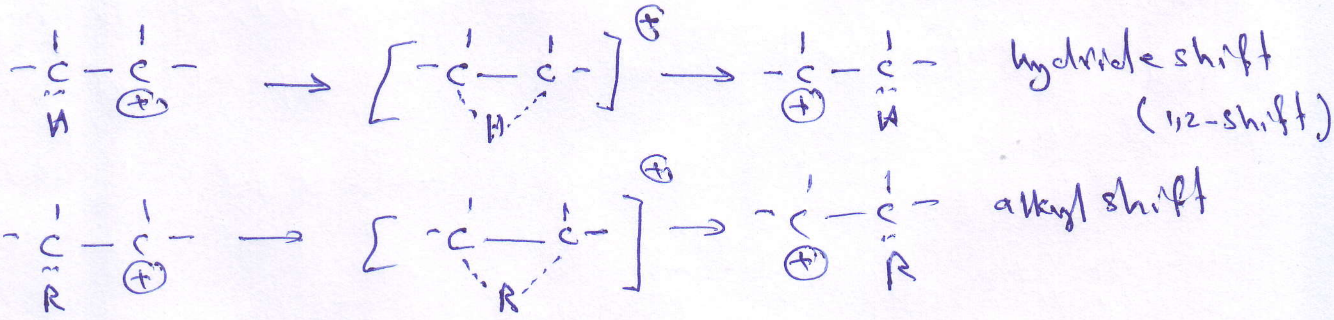


1° cation → 3° cation

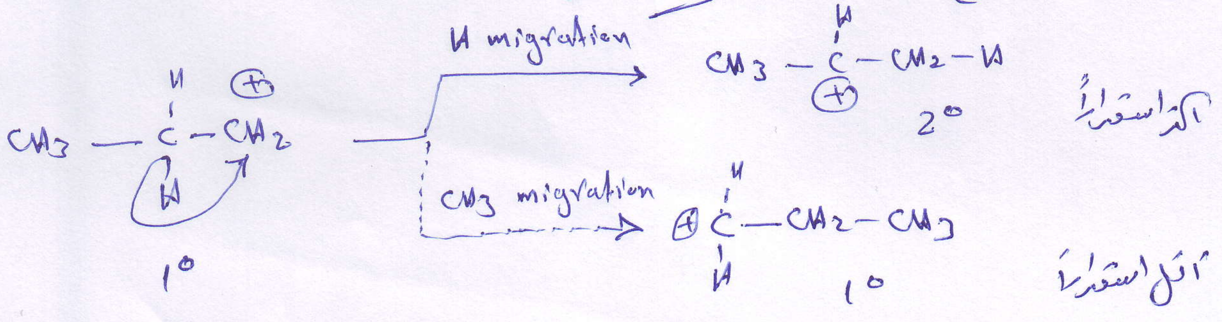


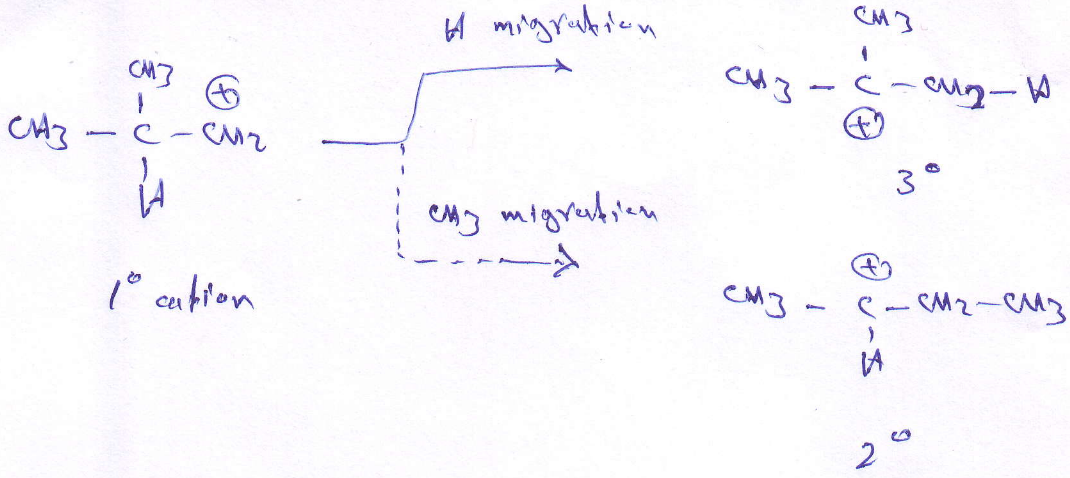
3° cation

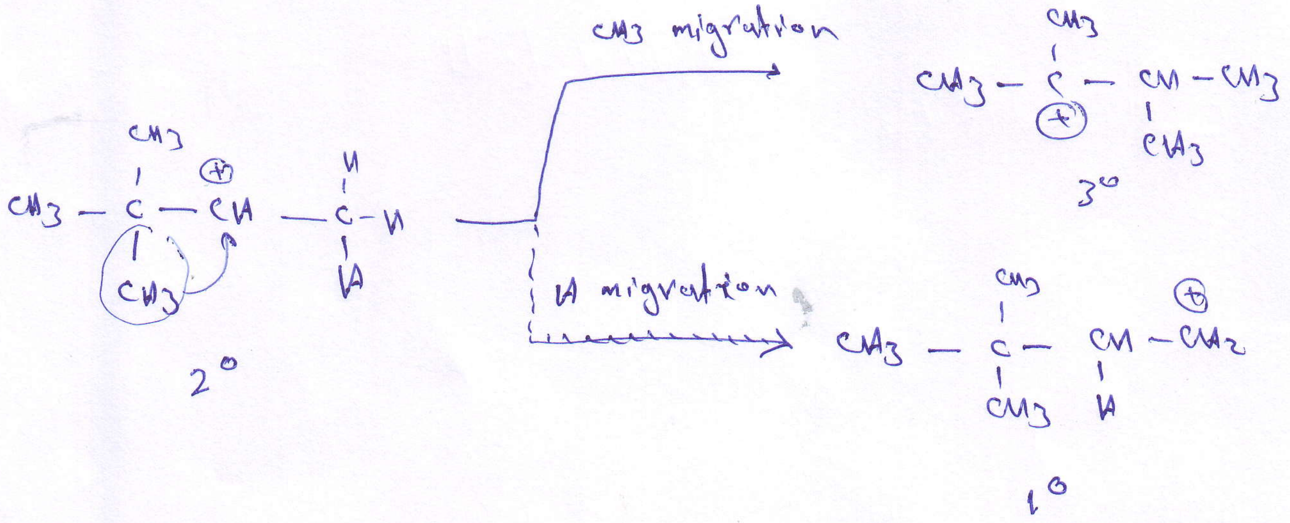
- ان عملية الاعادة الترتيب تتضمن انتقال هايدروجين أو مجموعة الكيل موضعياً .



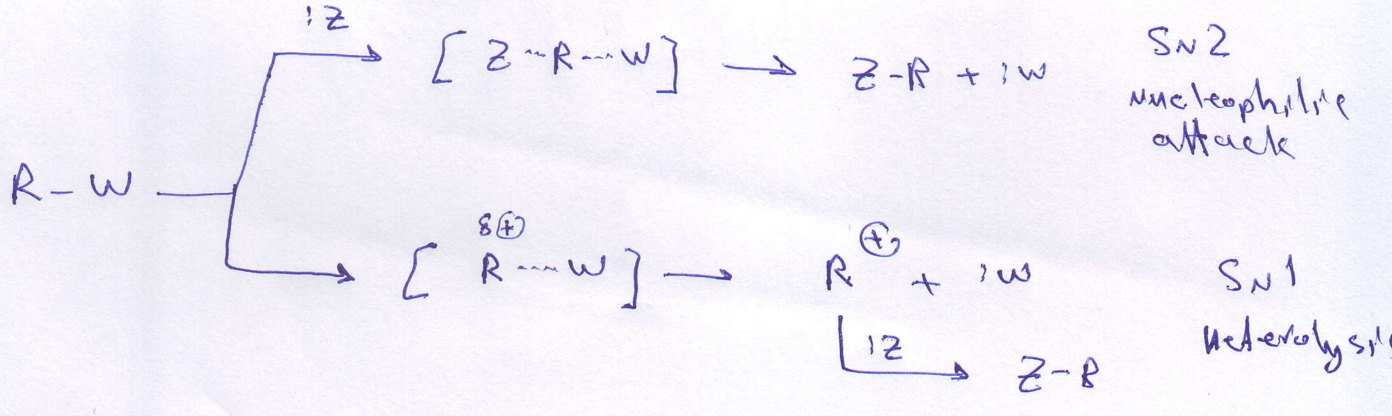
- في حالة وجود امكانية لهجرة الهايدروجين أو الالكيل فان الاحتمال الاقوى يكون للناتج المتكون الاكثر استقراراً .







SN2	SN1	
1- second order kinetics	1- first-order kinetics	الحركية
2- complete stereochemical inversion	2- racemization	كيمياء الفراغية
3- absence of rearrangement	3- rearrangment	ادة الترتيب
4- the reactivity sequence $CH_3W > 1° > 2° > 3°$	4- the reactivity sequence $3° > 2° > 1° > CH_3W$	فعالية



- ملاحظة / بالنسبة لهاليدات الالكيل الثانوية فيمكن ان تتفاعل حسب SN2 او SN1 بالاعتماد على الظروف المستخدمة مثل قوة النيوكليوفيل ، المذيب المستخدم

- Analysis of alkyl halides

تحليل هاليدات الالكيل :

- هاليدات الالكيل تستجيب لنفس الكشوفات المستخدمة مع الالكانات حيث ان هاليدات الالكيل هي غير ذائبة في H_2SO_4 المركز ، خاملة تجاه البروم او $KMnO_4$ و ثلاثي اوكسيد الكروم

- للكشف عن الهالوجين في هاليدات الالكيل وذلك بالتسخين الهادئ لعدة دقائق مع نترات الفضة الكحولية حيث ان الهالوجين يترسب ويكون راسب غير ذائب في حامض النتريك المخفف

ان فعالية هاليدات الالكيل للتفاعل مع نترات الفضة هي $RI > RBr > RCl$ حيث ان الفضة يساعد في ازاحة الهالوجين

$$R-X + Ag \longrightarrow R^{\oplus} + AgX$$