

## المشتقات الهالوجينية للأيدروجينات الكربنة Alkyl halides

تعتبر هاليدات الكلور من أهم المركبات في الكيمياء العضوية وترجع أهميتها إلى دورها الهام في تحضير معظم المركبات العضوية.

وتختلف هذه المركبات عن بعضها البعض في التشبع وعدم التشبع، وفي عدد ذرات الكربون المكونة لجزيئاتها وكذلك تختلف في موضع ذرات الهالوجين واعداد هذه الذرات فهناك مشتقات أحادية الهالوجية وأخرى عديدة الهالوجين.

### التسمية Nomenclature :

تستعمل الطريقة السابق الإشارة إليها تبعا لنظام IUPAC مع ملاحظة ابتداء الترقيم في السلسلة من الناحية القريبة من ذرة الهالوجين.



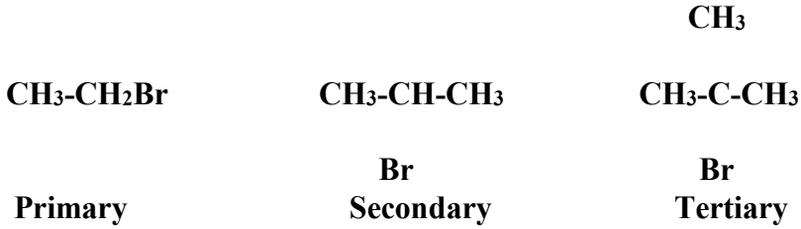
2-chloropentane (٢-كلوروبنتان)



1, 1-dichloroethane

2-chloro-2-methyl propane

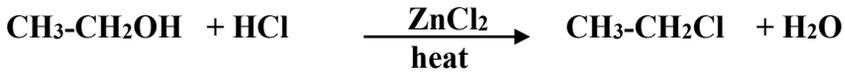
هاليدات الألكيل أحادية الهالوجين : Alkyl monohalogene  
 رمزها العام (C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>X) وهي تنقسم الى هاليدات الألكيل الأولية primary ،  
 ثانوية Secondary ، ثلاثية Tertiary.



طرق تحضير هاليدات الألكيل أحادية الهالوجين:

١- من الكحولات :

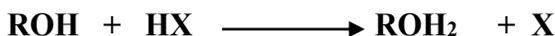
حيث تحضر هاليدات الألكيل بتأثير الأحماض الهالوجينية أو هاليدات الفوسفور أو ميثونيل كلوريد على الكحولات.



ويلاحظ أن الكحولات الثالثية أنشط من الثانية والأخيرة أنشط من الكحولات الأولى:



وميكانيكية هذه التفاعلات كالتالى:



حيث أن الاستبدال فى هذا التفاعل نيوكوفيلى **Nucleophilic substitution**

## ٢- من الألكينات :

وذلك بتفاعل الأضافة بين الأحماض الهالوجينية والألكينات تبعا لقاعدة ماركونيكوف (انظر تفاعلات الألكينات).



## ٣- من الأحماض العضوية :

عند معاملة أملاح الفضة أو البوتاسيوم أو الزئبق بالكلور أو البروم فإنه يعطى هاليد ألكيل ويلاحظ أن هاليد الألكيل الناتج أقل من الحمض العضوى المستعمل بذرة كربون.



## الخواص الطبيعية :

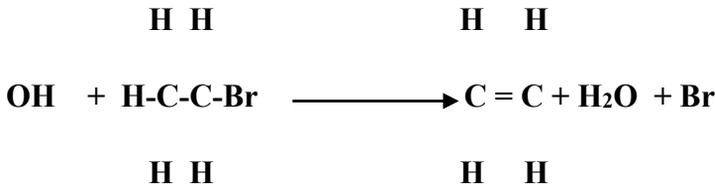
تغلى هاليدات الألكيل فى درجة أكبر من الألكانات المشابهة ذات الوزن الجزيء المشابه. ويرجع ذلك الى قطبية جزيء هاليد الألكيل فيحدث تجاذب بين الجزيئات وبالتالي ترتفع درجة غليانها عن المركبات المشابهة عديمة القطبية. وكلما ارتفع الوزن الذرى للهالوجين الداخلى فى هاليد الألكيل

كلما ارتفعت درجة غليان المركب فيوئيد الميثايل (الوزن الذرى لليود ١٢٧) يغلى فى درجة ٤٢,٦°م بينما يغلى كلوريد الميثايل (الوزن الذرى للكلور ٣٥,٥) فى درجة ٢٤°م أما الكثافة فتزداد عامة بزيادة الهالوجين فى المركب وتنقص بزيادة وزن الألكيل فكثافة يوديد الميثايل ٢,٣ بينما كثافة يوديد البيوتاييل العادى ١,٦. لا تذوب هاليدات الألكيل فى الماء بالرغم من قطبية جزيئاتها ويرجع ذلك الى عدم قابليتها لتكوين رابطة أيروجينية مع الماء المحيط بها ولكن هاليدات الألكيل تذوب فى كثير من المذيبات العضوية. وكلوريد الميثايل يستعمل للتبريد وكلوريد الأيثيل كمخدر فى بعض الحالات أما رابع كلوريد الكربون (CCl<sub>4</sub>) فيستعمل لأطفاء الحرائق.

### الخواص الكيماوية :

#### ١- تفاعلات الأزالة Elimination reactions :

عند معاملة بعض هاليدات الألكيل بالبوتاسا أو الصودا الكاوية **Alcoholic sodium hydroxide** يتكون ألكين. ويمكن توضيح سير التفاعل بصورة مبسطة على أساس أن أيون الأيدروكسيل (النيوكلوفيلى) ينزع الأيدروجين الموجود فى الوضع ألفا بالنسبة للهالوجين.



فبعد نزع الأيدروجين من الوضع ألفا فان الكترون التكافؤ الحر للكربون ينتقل بين ذرتى الكربون مكونا رابطة ثنائية وينفصل أيون البروميد.

## ٢- تفاعلات الأستبدال : Substitution reactions

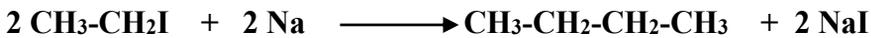
وفيها تهاجم ذرة الكربون ألفا بواسطة النيكلوفيل ليحل محل الهالوجين.



والأمثلة التالية توضح بعض التفاعلات الأستبدالية الهامة لهاليدات الألكيل.

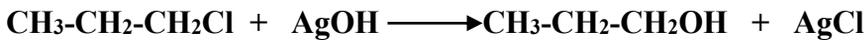
### (أ) تفاعل ورتز Wurtz:

تتفاعل هاليدات الألكيل مع فلز الصوديوم فى الأثير الجاف تعطى بارفينات بها ضعف عدد ذرات الكربون.



### (ب) مع أيروكسيد الفضة :

تتفاعل هاليدات الألكيل مع أيروكسيد الفضة وتعطى الكحولات.



### (ج) مع الصودا أو البوتاسا المائية :



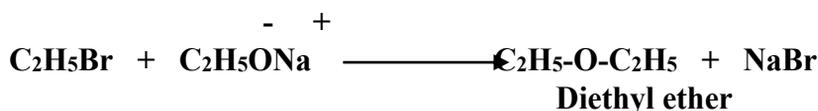
R

R



(د) تفاعل Williamson:

تفاعل هاليدات الألكيل مع أيثوكسيد الصوديوم (مشتق الصوديوم للكحول) يعطى الأثيرات.



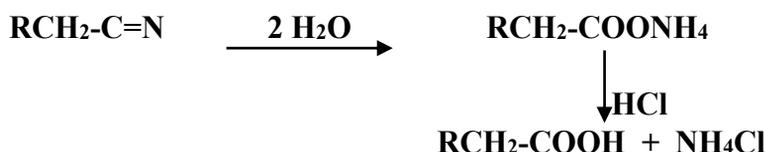
حيث يعمل أيون أيثوكسيد كينوكليوفيل.

(هـ) تفاعل كيليانى Kiliani:

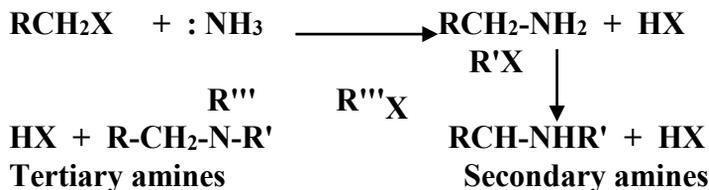
تتفاعل هاليدات الألكيل مع ايون السيانيد  $\text{C}=\text{N}$  (سيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم فى الكحول) فتعطى النتريلات.



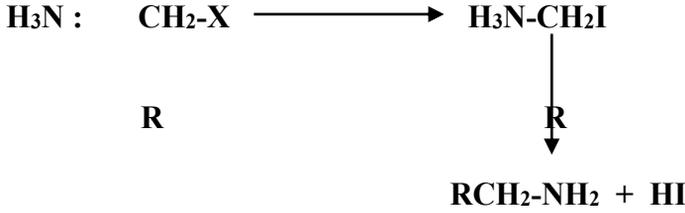
حيث يمكن تحليل التريلات مائيا لأعطاء الأحماض العضوية.



(و) مع الأمونيا والأمينات:

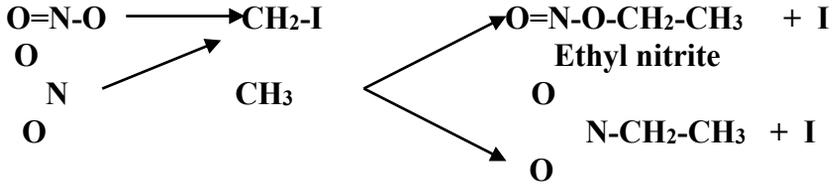


ميكانيكية التفاعل :



(ز) تحضير النتروألكانات :

تفاعل هاليدات الألكيل مع نترت الفضة في وجود الكحول.



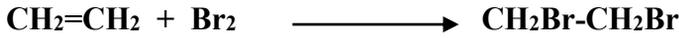
فتعطى خليط من النترت والنترات.

المركبات عديدة الهالوجين Poly halides :

المركبات المحتوية على ذرتى هالوجين متصلتين بذرتى كربون متجاورتين تسمى ثنائى الهالوجين المجاور Vicinal (vic.) أما المحتوية على ذرتى هالوجين متصلة بذرة كربون واحدة تسمى ثنائى الهالوجين التوأم Gemini (gem.)

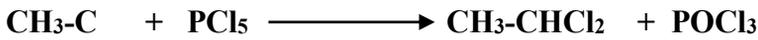


وتحضر هاليدات الألكيل ثنائية الهالوجين المجاور بتفاعل الأضافة للهالوجين مع الألكين.



وخواص هذه المركبات متشابهة لخواص هاليدات الألكيل الأحادية أما تحضير هاليدات اللكيل ثنائية الهالوجين التوأم فيتم بتفاعل الألدھيات والکیتونات مع خامس هاليد الفوسفور.

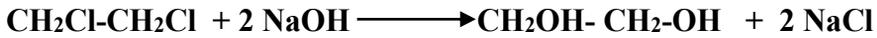
O



H

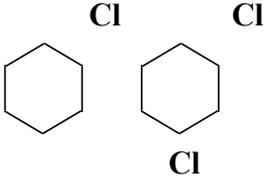
ويمكن التفرقة بين هاليدات اللكيل المجاورة والتوأم بتفاعلها مع الصودا الكاوية.

O



حيث تعطى هاليدات الألكيل التوأم ألدھيد أو كيتون بينما المجاورة فأنها تعطى ثنائى الهيدروكسيل.

## الهاليدات العطرية Aromatic halides

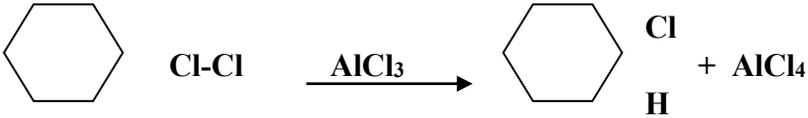


مثل الكلوروبنزين وثنائي كلوروبنزين

وتختلف فى خواصها عن هاليدات اللكيل أو الهاليد على السلسلة الجانبية وفى هذه الحالة تسلك سلوك هاليدات اللكيل.

### تحضيرها :

١- تحضر بامرار غاز الكلور فى البنزين عنددرجة حرارة الغرفة وفى وجود عامل مساعد مثل كلوريد الألومنيوم أو الحديد.

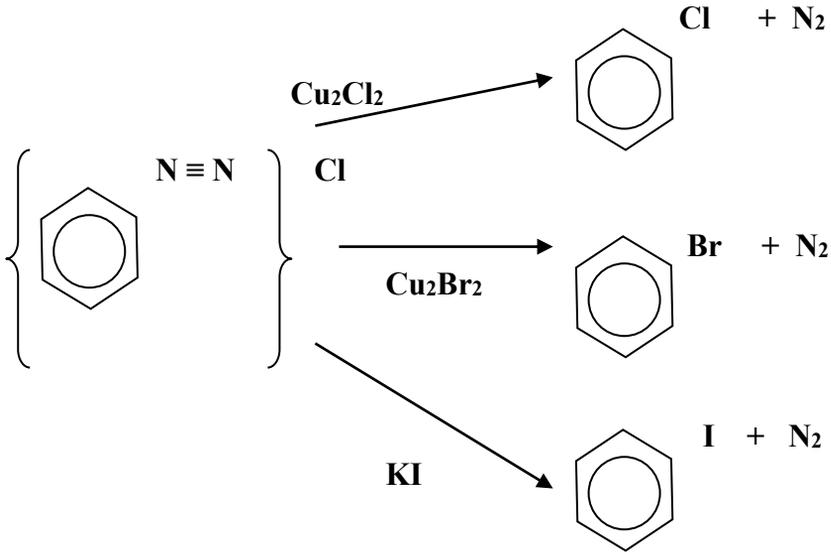


حيث يقوم العامل المساعد بجذب الألكترونات المكونة للرابطة فى غاز الكلور حيث تنتقل الألكترونات الى المدار الفارغ للألومنيوم (3P (Py ،Pz وبالتالى يقوم البنزين باعطاء الكترونات لذرة من نرات الكلور لأشباع نقص الألكترونات منها. بعد ذلك يتفاعل أيون الكربونيوم للبنزين مع  $AlCl_4$ .

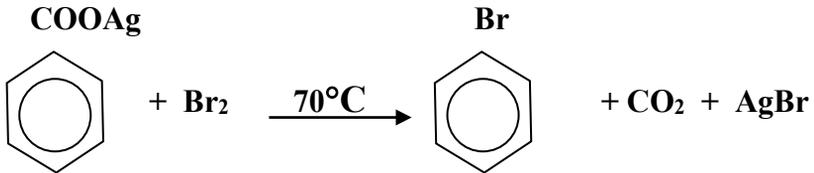


ويخرج العامل المساعد ثانية في التفاعل.

٢- التحضير بواسطة تفاعل ساندمير Sandmeyer ويتم ذلك بمعاملة فينايل ديازونيوم كلوريد Phenyl diazonium chloride بكلوريد النحاسوز أو بروميد النحاسوز أو يوديد الوتاسيوم.



٣- بتسخين بنزوات الفضة مع البروم يعطى بروموبنزين

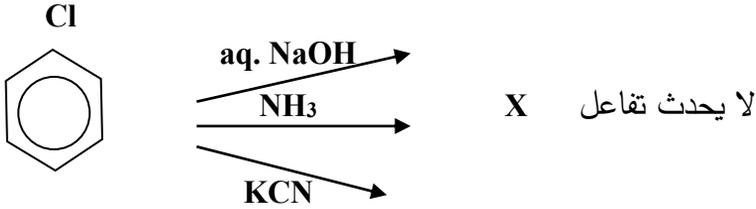


### الخواص الطبيعية:

مواد عديمة اللون لها رائحة مقبولة وغير ذائبة في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية مثل الإيثانول والإثير. وهذه المواد ذو كثافة أكبر من الماء وتزداد درجة الإنصهار والغليان بزيادة الوزن الذرى للهالوجين وكثير من هذه المواد يستعمل كمبيد.

### الخواص الكيميائية:

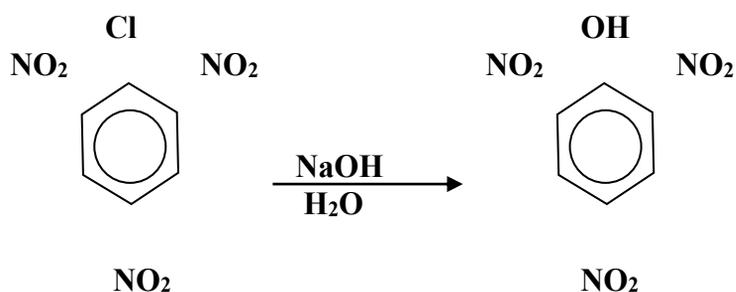
١- من المعروف أن تفاعلات الاستبدال النيكليوفيلي تتم بسهولة على هاليدات الألكيل ولكنها لا تتم إلا في ظروف خاصة جدا مع هاليدات الأريل ولذا فإن استبدال الهالوجين في هاليدات الأريل بمجموعة كحول أو أمين بواسطة الصودا الكاوية أو الأمونيا لا تتم في الظروف العادية ويرجع السبب في ذلك أن الرابطة.



بين الهالوجين وحلقة البنزين تكون قصيرة وقوية لحد كبير كما أن



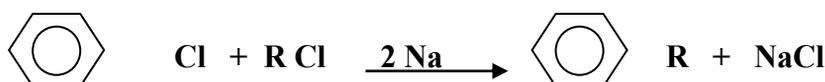
الكثافة الإلكترونية المرتفعة على حلقة البنزين تمنع النيكلو فيل من مهاجمة ذرة الهالوجين ولكن عند وضع مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل مجاميع النيترو فإن ذلك سيقبل من الكثافة الإلكترونية على حلقة البنزين مما يسهل من حدوث التفاعل.



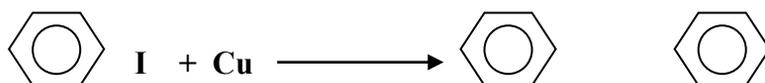
Phenyl diazonium chloride

Picric acid

٢- تفاعل فورترز Wurtz fitting:



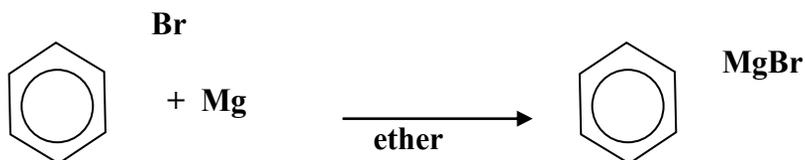
٣- تفاعل أولمان Ulmann:



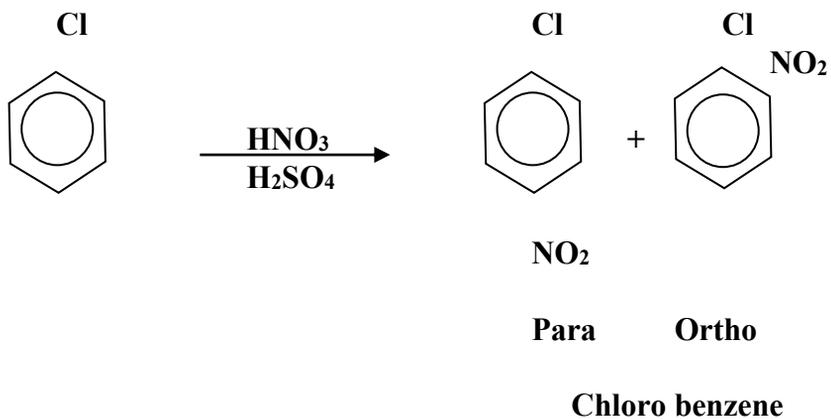
biphenyl

ويمكن أن يتم التفاعل على الكلوروبنزين بشرط وجود مجاميع النيترو التي تعمل على تنشيط التفاعل.

٤- يمكن لهاليدات الأريل التفاعل مع المغنسيوم في وجود الايثير أو Tetrahydrofuran - لتكوين مركب جرينارد.



٥ - يمكن أن تجرى على هذه المركبات كثير من التفاعلات الخاصة بحلقة البنزين.



## هاليدات الألكيل الغير مشبعة

هاليدات الأليل مثل كلوريد الأليل  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  **Allyl chloride**  
 $\text{CH}_2-\text{Cl}$  يعتبر من المركبات العضوية الهامة المحتوى على ذرة هاليد  
 (كلور) وسلسلة كربونية غير مشبعة. ويحضر من البروبين بمعاملة بالكلور  
 في وجود حرارة مرتفعة.



ويلاحظ تحت هذه الظروف أن الكلور أتصل بالكربون الطرفي ولم  
 يتحد مع الرابطة الزوجية وتكون بذلك كلوريد الأليل ٣-كلورو-١-بروبين  
 وكلوريد الأليل له نشاط كيميائي أكبر من كلوريد البروبان المناظر له.  
 فيتحلل بسهولة في وجود الوسط المناسب ويعطى كحول الأليل  
 $\text{HO}_2\text{HC}-\text{CH}=\text{CH}_2$  والمركبات مثل هاليد الأليل التي لها ذرة هالوجين في  
 الوضع ١ بالنسبة لرابطة ثنائية في الوضع ٣-٤ تكون أنشط (انظر الرمز  
 التالي)



ولكن المركبات مثل  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$  فلا يكون للهالوجين نشاطا  
 غير عادي. كذلك فان هاليد الفينيل  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  **Vinyl halide**  
 يكون قليل النشاط بالنسبة الى هاليدات الألكيل الأخرين فلا يتفاعل مع  
 أيروكسيد الصوديوم أو السيانيد ..... الخ.

## المركبات العضوية الفلزية Organo-metallic compounds

يطلق اسم المركبات العضوية الفلزية على المركبات التي يرتبط فيها الفلز بذرة الكربون مباشرة. وعلى ذلك فالمركب  $R-C=C-Na$  يعتبر من ضمن المركبات العضوية الفلزية بينما كحولات الصوديوم  $RONa$  وخلات الصوديوم  $R-COONa$  لا تعتبر من ضمن هذه المركبات.

وتعتبر المركبات العضوية لفلز الماغنسيوم من اهم هذه المركبات **Organo magnesium compounds** وتعرف هذه المركبات بمركبات جريني **Grignard reagents** وتعتبر مركبات جرينيارد من أهم المركبات العضوية نظر لأستعمالها فى تحضير الكثير من المركبات وقد منح أول من خلقها وهو العالم الفرنسى **Victor Grignard** جائزة نوبل سنة ١٩١٢م. والرمز العام لمركبات جرينيارد هو  $R MgX$  حيث  $R$  تعتبر أى مجموعة ألكيل أما  $X$  فعبارة عن الهالوجين. ويعتبر البروم من أنسب الهالوجينات لتكوين مركبات جرينيارد والرمز العام  $RMgX$  يعتبر رمزا مبسطا اذ أن الرمز الحقيقى أكثر تعقيدا.

التسمية :

تسمى مركبات جرينيارد بصفة عامة هاليد ألكيل الماغنسيوم **Alkyl magnesium halide** والرمز الأتى يبين كيفية التسمية.

## CH<sub>3</sub>MgI

يوديد ميثايل الماغنسيوم

### تحضيرها :

تحضر بوضع قطع الماغنسيوم فى الأثير الجاف ثم يضاف نقطة فنقطة هاليد الألكيل المناسب مع التقليب. وحرارة التفاعل ترفع درجة حرارة الأثير حتى الغليان (٣٥°م) والماغنسيوم يذوب تدريجيا. ونحصل بذلك على مركب جرينيارد مذابا فى الأثير ولا يفصل فى هذه الحالة من محلوله بل يستعمل كما هو.

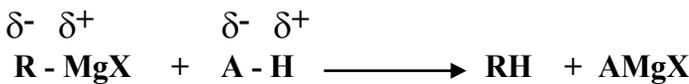
والأثير المستعمل هو ايثايل أثير. ويجب اجراء جميع التفاعلات السابقة فى غياب الماء فالأثير يجب أن يكون مطلقا. كذلك جميع الدوات يجب أن تكون جافة تماما.

### الخواص الكيماوية :

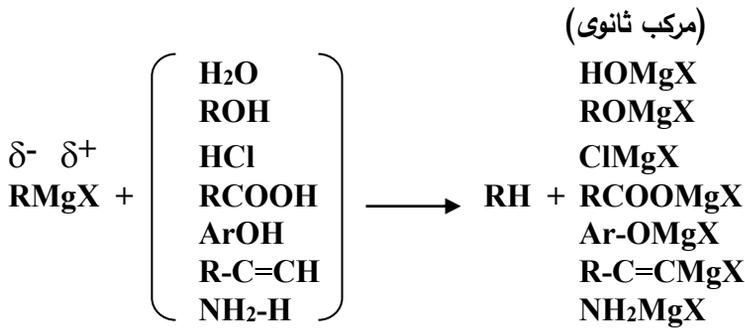
تتفاعل مركبات جرينيارد أما بالأستبدال Substitution أو بالأضافة Addition وتعتبر تفاعلات الأضافة من أهم التفاعلات.

### ١ - التفاعلات الأستبدالية Substitution reactions:

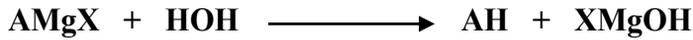
المعادلة الأتية توضح كيفية حدوث التفاعلات الأستبدالية.



و **A-H** يمثل أى مركب به أيروجين قابل للأحلال أو مرتبط بعنصر له سالبية مثل الماء الكحولات الأحماض العضوية والغير عضوية، الأمونيا والألكينات الحقيقية. فعند تفاعل مركب جرينيارد مع أحد المركبات المشار إليها يتكون هيدروكربون مكون من الألكيل المرتبط بمركب جرينيارد كما هو موضح فى الأمثلة الآتية:



أما المركبات الثانوية الناتجة فمعظمها لا فائدة منها حيث أنها تتحلل مائياً. كما هو موضح فى المعادلة الآتية :



والمركب الثانوى الممكن الاستفادة منه هو ناتج من التفاعل مع الألكينات **R-C=C-MgX** حيث يعتبر مشتق جديد لمركب جرينيارد (جزء الألكيل فيه عبارة عن **R-C=C-**) وسبق الإشارة الى ذلك فى الألكينات. ويتفاعل مركب جرينيارد أيضا مع هاليدات الألكيل ويتكون هيدروكربون مناسب يزيد فيه عدد

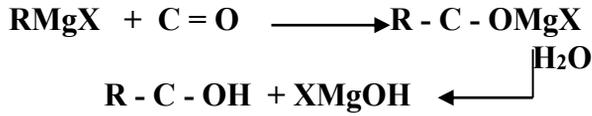
ذرات الكربون عن هاليد الألكيل وتعتبر طريقة لتحضير هيدروكربونات يزيد فيها عدد ذرات الكربون.



## ٢- تفاعلات الأضافة Addition reactions :

تعتبر من التفاعلات الهامة لمركبات جرينيارد اذ يمكن على أساسها تخليق بعض المركبات العضوية وزيادة عدد ذرات الكربون فى الجزيء.

فتتفاعل مع المركبات المحتوية على مجموعة الكربونيل فعالة  $C = O$  مثل الألدهيدات والكيٲونوات وتتفاعل كذلك مع المركبات المحتوية على مجموعة  $C = N$  ويمكن توضيح التفاعل بالأضافة فى المعادلة الآتية :



فتتفاعل مركبات جرينيارد مع الفورمالدهيد وتعطى كحولات أولى ومع باقى الألدهيدات فتعطى كحولات ثانية. أما مع الكيٲونوات فتعطى كحول ثالث ومع ثانى أكسيد الكربون يتكون حامض عضوى كما هو مبين فى المعادلات الآتية أما المركب  $\text{XMgOH}$  فقد أهمل فى المعادلة.

