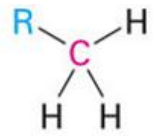
هـالـيـدات الألـــكـيـــل

الصيغة العامة لهاليدات الألكيل هي R–X حيث R ألكيل أو زمرة ألكيل مستبدلة .

الخاصة المميزة لهاليدات الألكيل وجود ذرة هالوجين، (X)، والتفاعلات المميزة لهاليد الألكيل هي التي تحدث على ذرة الهالوجين. حيث تشكل ذرة الهالوجين فيها الزمرة الوظيفية .

1-5 التصنيف والتسمية Classification and nomenclature

تصنف ذرات الكربون ذرات أولية وثانوية وثالثية طبقاً لعدد ذرات الكربون الأخرى المرتبطة بها وتصنف هاليدات الألكيل تبعاً لذرة الكربون التي تحمل الهالوجين .



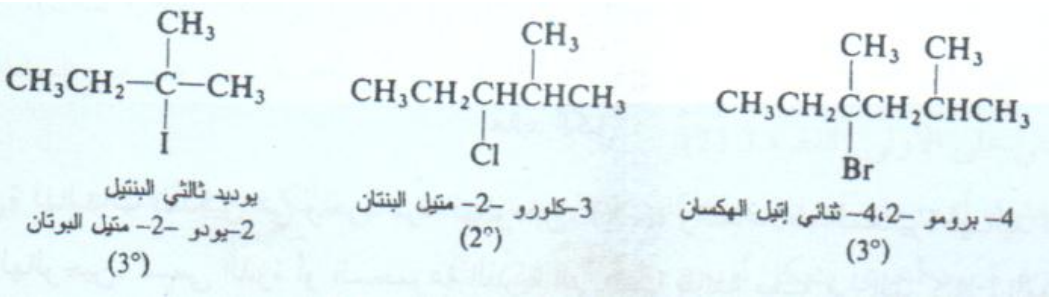
Primary **carbon (1°) is bonded to one other carbon.**

Secondary **carbon (2°) is bonded to two other carbons.**

Tertiary **carbon (3°) is bonded to three other carbons.**

تميل هاليدات الألكيل المختلفة للدخول في ذات النوع من التفاعلات ، بسبب كونها أعضاء في ذات الطائفة، وتملك ذات الزمرة الوظيفية. ومع ذلك تختلف عن بعضها بعضاً في سرع التفاعلات.

يمكن إعطاء هاليدات الألكيل نوعين من الأسماء : أسماء شائعة وأسماء حسب IUPAC حيث يعطى المركب اسماً مشتقاً من اسم الألكان المرافق مع الإشارة إلى الهالوجين بوصفها سلسلة جانبية.



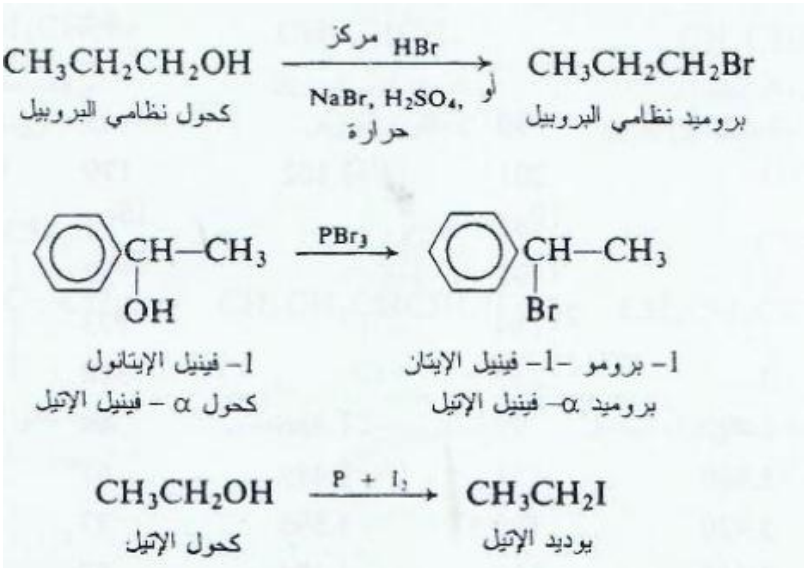
✍ **فـــــكـــــر مـــعـــنـــا** : ارسم البنى الموافقة للمماكبات الثمانية لمركب كلوريد البنتان $C_5H_{11}Cl$ ثم سمِّ كلٍ منها حسب الـ IUPAC ووصفه أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً .

5-2 تحضير هاليدات الألكيل :

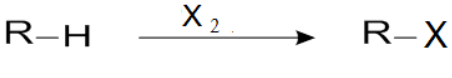
5-2-1 من الكحولات

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

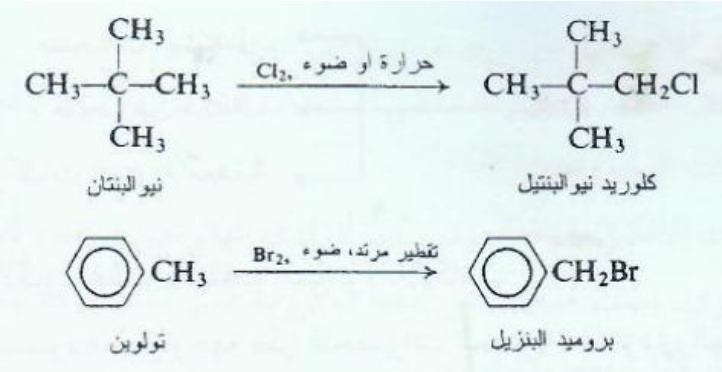
أمثلة:



5-2-2 هلجنة بعض الفحوم الهدروجينية

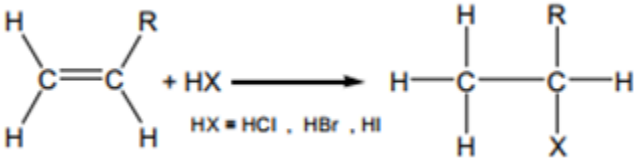


أمثلة :

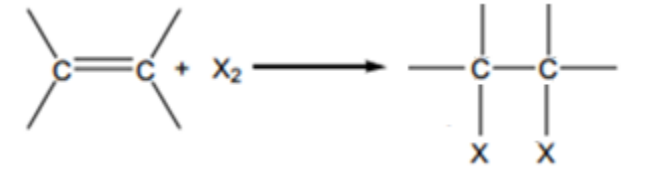


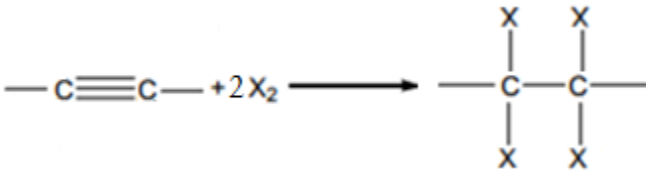
5-2-3 إضافة هاليد الهيدروجين إلى الألِكنات :

تخضع إضافة هاليد الهيدروجين للألكِنات لقاعدة ماركونيكوف (عند الإضافة الأيونية لمتفاعل غير متماثل إلى ألكن غير متماثل فإن الشق الموجب يضاف إلى ذرة الكربون المتصلة بأعلى عدد من ذرات الهدروجين بينما يتجه الشق السالب لذرة الكربون المتصلة بأقل عدد من ذرات الهيدروجين)



5-2-4 إضافة الهالوجينات إلى الألكنات والألكاينات :





5-2-5 تبديل الهالوجين بهالوجين آخر

$$R-X + I^- \xrightarrow{\text{أسيتون}} R-I + X^-$$

5-3 الخواص الفيزيائية :

- تمتلك هاليدات الألكيل ، بسبب وزنها الجزيئي المرتفع ، نقاط غليان عالية وتزداد درجة الغليان بازدياد الوزن الذري للهالوجين (بالاتجاه من الفلور إلى اليود)، وهكذا يكون المشتق الفلوري ذو درجة غليان أخفض من المشتق اليودي . أما عند المقارنة لنفس الهالوجين فإن نقطة الغليان تزداد بازدياد عدد ذرات الكربون ، كما تُخَفِض التفرعات التي تشمل إما زمر ألكيلية أو الهالوجين ذاته نقطة الغليان .
- بالرغم من قطبيتها المتواضعة فإن هاليدات الألكيل غير ذوابة بالماء، وربما بسبب عدم قدرتها على تشكيل روابط هيدروجينية. ولكنها ذوابة في المذيبات العضوية النوعية ذات القطبية المنخفضة ، مثل البنزن والإيثر والكلوروفورم.

5-4 الخواص الكيميائية :

تتعلق الخواص الكيميائية للمشتقات الهالوجينية ، تعلقاً كبيراً ، باستقطاب الرابطة كربون – هالوجين فيها ، وتتناقص فعاليتها وفق السلسلة التالية .

$$R-I > R-Br > R-Cl > R-F$$

5-4-1 تفاعلات الاستبدال :

- **تشكل الأغوال :**

تتشكل الأغوال من هاليدات الأكيل وذلك بتفاعلها مع محلول قلوي مائي وممدد.

$$R-X + NaOH \longrightarrow R-OH$$

- **تشكل الأمينات :**

تتشكل الأمينات من هاليدات الأكيل وذلك بتفاعلها مع النشادر.

$$R-X + NH_3 \longrightarrow R-NH_2 + H-X$$

- **تشكل النتريلات :**

تتشكل النتريلات من هاليدات الأكيل وذلك بتفاعلها مع سيان البوتاسيوم المنحل بالإيتانول.

$$R{-}X \;+\; K{-}C{\equiv}N \longrightarrow R{-}C{\equiv}N \;+\; K{-}X$$

- **تشكل الألكانات (تفاعل فورتز) :**

$$2\,R{-}X \;+\; 2Na \longrightarrow R{-}R \;+\; Na{-}X$$

أما التوتياء والمغنزيوم والليثيوم فإنها تعطي مع الهالوجينات الألكانات في وسط من الغول الإيتيلي اللامائي مركبات عضوية معدنية.

$$2CH_3{-}CH_2Br \xrightarrow{2Zn} (CH_3CH_2)_2Zn + ZnBr_2$$

ثنائي إيتيل الزنك

$$CH_3{-}CH_2Br \xrightarrow{2Li} CH_3{-}CH_2Li + Li\,Br$$

إيتيل الليثيوم

نلاحظ في هذا التفاعل أن الهاليدات العضوية سواء الأليفاتية أو الأروماتية عندما تتفاعل مع المغنزيوم وبوجود الإيتر الجاف تعطي كاشف غرينيار الذي له أهمية كبيرة في تحضير العديد من المركبات العضوية .

$$CH_3{-}CH_2Br \xrightarrow{Mg} CH_3{-}CH_2\,Mg\,Br$$

بروموإيتيل المغنزيوم

5-4-2 تفاعلات الحذف :

- **تشكل الألكِنات :**

يتم حذف جزيئة حمض هالوجين الهدروجين HX وتتشكل فحوم هيدروجينية غير مشبعة

$$R{-}CH_2{-}CHX{-}\grave{R} \;+\; KOH \longrightarrow R{-}CH{=}CH{-}\grave{R} \;+\; KX + H_2O$$

(أوليفينات)، بوسط قلوي مركز غولي (هدروكسيد البوتاسيوم المنحل في الغول)، وتختلف سرعة التفاعل باختلاف المشتق الهالوجيني ، تعتبر المشتقات الهالوجينية الثالثية أشد تفاعلاً من الثانوية ثم الأولية.

- **تشكل الألكاينات :**

يتم حذف جزيئتين من حمض هالوجين الهدروجين HX من مشتقات ثنائية الهالوجين التجاورية أو التوأمية وتتشكل فحوم هيدروجينية غير مشبعة (أستيلينات).

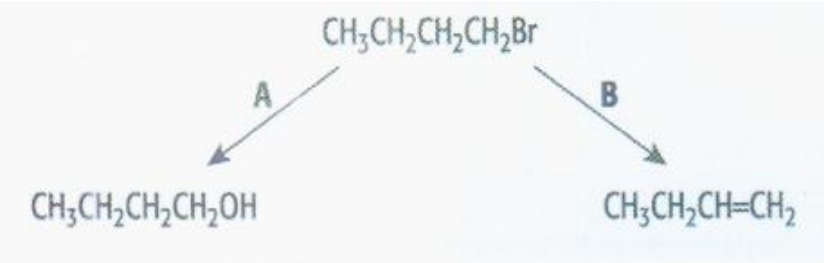
$$R-\underset{\text{تجاوري}}{CHX-CHX}-R'X + KOH_{(ethanol)} \longrightarrow R-C\equiv C-R' + 2HX$$

$$R-\underset{\text{توأمي}}{CH_2-CX_2}-R' + KOH_{(ethanol)} \longrightarrow R-C\equiv C-R' + 2HX$$

ملاحظة : يعطي المشتق الهالوجيني بحضور محلول قلوي نفسه (KOH مثلاً) إما تفاعل تبادل أو حذف . فيعطي المحلول المائي تفاعل استبدال أما المحلول الغولي للكاشف نفسه تفاعل حذف ، ويكون تفاعل الحذف أكبر كلما زاد تفرع المجموعات الألكيلية على ذرة الكربون المركزية الحاملة للهالوجين ويعود ذلك إلى ثبا الأوليفين الناتج حيث يزداد ثبات الأوليفين كلما زاد عدد المجموعات الألكيلية على ذرتي كربون الرابطة المزدوجة . وتلعب درجات الحرارة دوراً هاماً في هذه التفاعلات فكلما ازدادت درجات الحرارة كان التفاعل هو تفاعل الحذف .

✍ **فـكر مـعـنا :**

يخضع 1- بروم البوتان لتفاعلات A,B عندما يسخن كما هو موضح:



1- سمِّ المركبات العضوية المتشكلة.

2- اذكر الكواشف المستخدمة في كلا التفاعلين A و B .

3- ماهو نوع التفاعل A ، وما هو نوع التفاعل B.

4- كرر التفاعل B مع 2- بروم البوتان وسمِّ المركب الناتج.