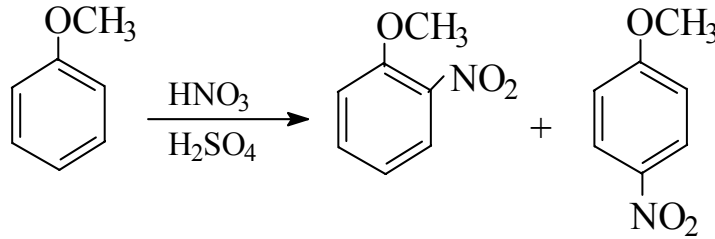
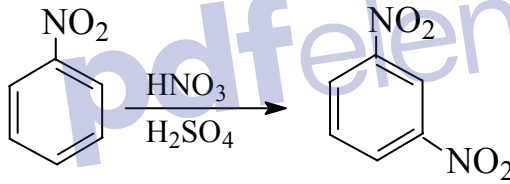


لقد درسنا سابقا تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي على حلقة البنزين، وذلك لتحضير مشتقات البنزين الأحادية المختلفة. وكما أن البنزين يخضع لتفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي، فإن مشتقاته الأحادية هي الأخرى تخضع للتفاعلات نفسها. فمثلا يمكن نيترة Anisole باستعمال خليط من حامض النتريك والكبريتيك المركزين ليتكون خليط من أورثو وبارا nitroanisole. كما أن نيترة الأنيزول بهذه الطريقة تتم بشكل أسرع من نيترة البنزين.

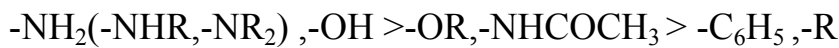


من ناحية أخرى نجد أن مركب نيتروبنزين يتفاعل مع خليط حمض النتريك والكبريتيك المركزين مكونا ميتا - ثنائي نيتروبنزين كما أن نيترة النيتروبنزين بهذه الطريقة تتم بصورة أبطأ من نيترة البنزين.



من المثالين السابقين يتضح لنا أنه عند مهاجمة الكواشف الإلكتروفيلية (مثل R⁺ ، O⁼) حلقة البنزين فإن المجموعة المرتبطة بحلقة البنزين ليست المسؤولة فحسب عن سرعة التفاعل ونشاطه، ولكنها تحدد أيضا الموقع الذي يتم عليه إحلال المجموعة البديلة الجديدة، ويمكن تقسيم المجاميع البديلة من ناحية توجيه وتنشيط تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروفيلي إلى ثلاثة أقسام :

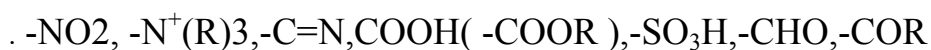
١. مجاميع منشطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو - وبارا وتشمل كلاً من المجاميع الآتية مرتبة حسب قوة تأثيرها في التوجيه وتنشيط التفاعل:



حيث إن (R) عبارة عن مجموعة الكيلية.

٢. مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروفيلات للموضعين أورثو - وبارا وتشمل الهالوجينات.

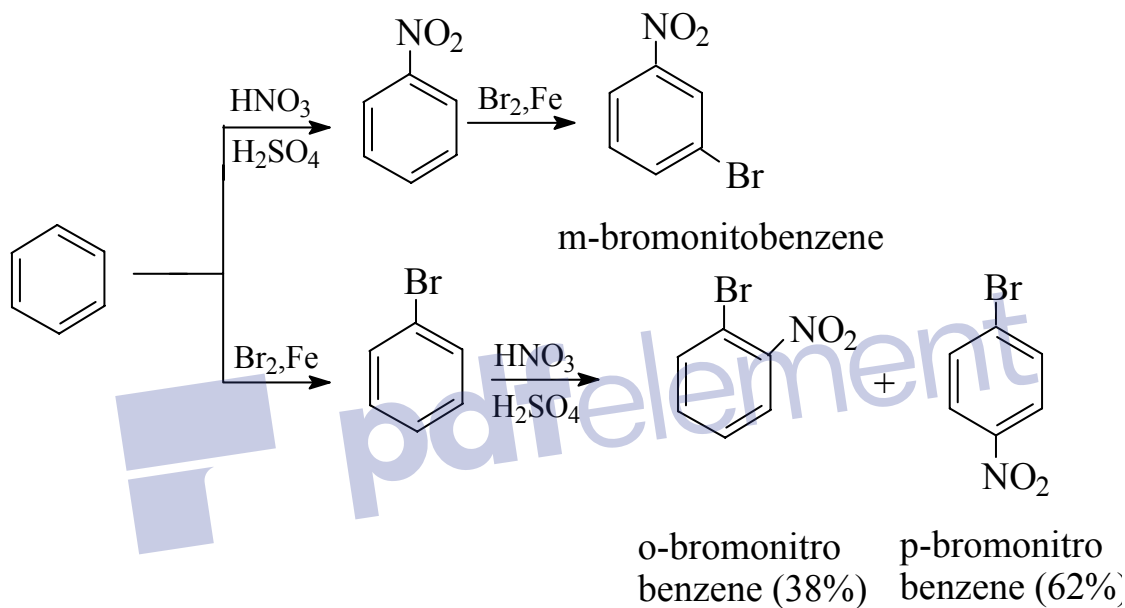
٣. مجاميع مثبطة وتعمل على توجيه الإلكتروليفيلات للموضع ميتا. وتشمل كلا من المجاميع الآتية:



ومن الأمثلة على تفاعلات الاستبدال الأروماتي الإلكتروليفيلي مع مشتقات البنزين مايلي:

يمكن تحضير ميتا برومونيتروبنزين عن طريقة هلجنة النيتروبنزين، كما يمكن تحضير الأورثو

والبارابرومونيتروبنزين عن طريقة نيترة البروموبنزين.



٣- ٩ التطبيقات الصناعية للمركبات الأروماتية:

تستخدم المركبات الأروماتية كمواد أولية في العديد من الصناعات وخاصة الصناعات البتروكيميائية. وكمثال على ذلك فإن البنزين يمكن تحويله إلى ستايرين ثم إلى بولي ستايرين (بلاستيك)، كما يمكن تحويل البنزين إلى الكيل بنزين، ثم إلى منظم صناعي وهكذا. هذا ويمكن تحويل التولوين إلى ثلاثي نيتروتولوين (متفجرات). أما بارازايلين فيمكن تحويله إلى حمض تيرفتاليك، ثم إلى ألياف بولي استر. هذا وتستخدم الفينولات في تصنيع العديد من المنتجات مثل الأسبرين والمواد البلاستيكية، كما يتم استخدام الأمينات في تصنيع الأصباغ وغيرها.

أساسيات الكيمياء العضوية

الهاليدات العضوية



دراسة هاليدات الألكيل العضوية والتعرف عليها من حيث التسمية والتحضير والتفاعلات والخواص الفيزيائية وأهميتها.

الأهداف:

عندما تكمل هذا الفصل يكون لديك القدرة على:

١. تسمية هاليدات الألكيل العضوية.
٢. تحديد ظروف التفاعل اللازمة لتحضير هاليدات الألكيل العضوية.
٣. الإلمام بالخواص الفيزيائية والكيميائية لهاليدات الألكيل العضوية.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٨٠٪ .

الوقت المتوقع للمتدرب:

ساعتان.

الوسائل المساعدة :

١. جهاز عرض رأسي Overhead Projector.
٢. نماذج فراغية للمركبات العضوية.
٣. مختبر.

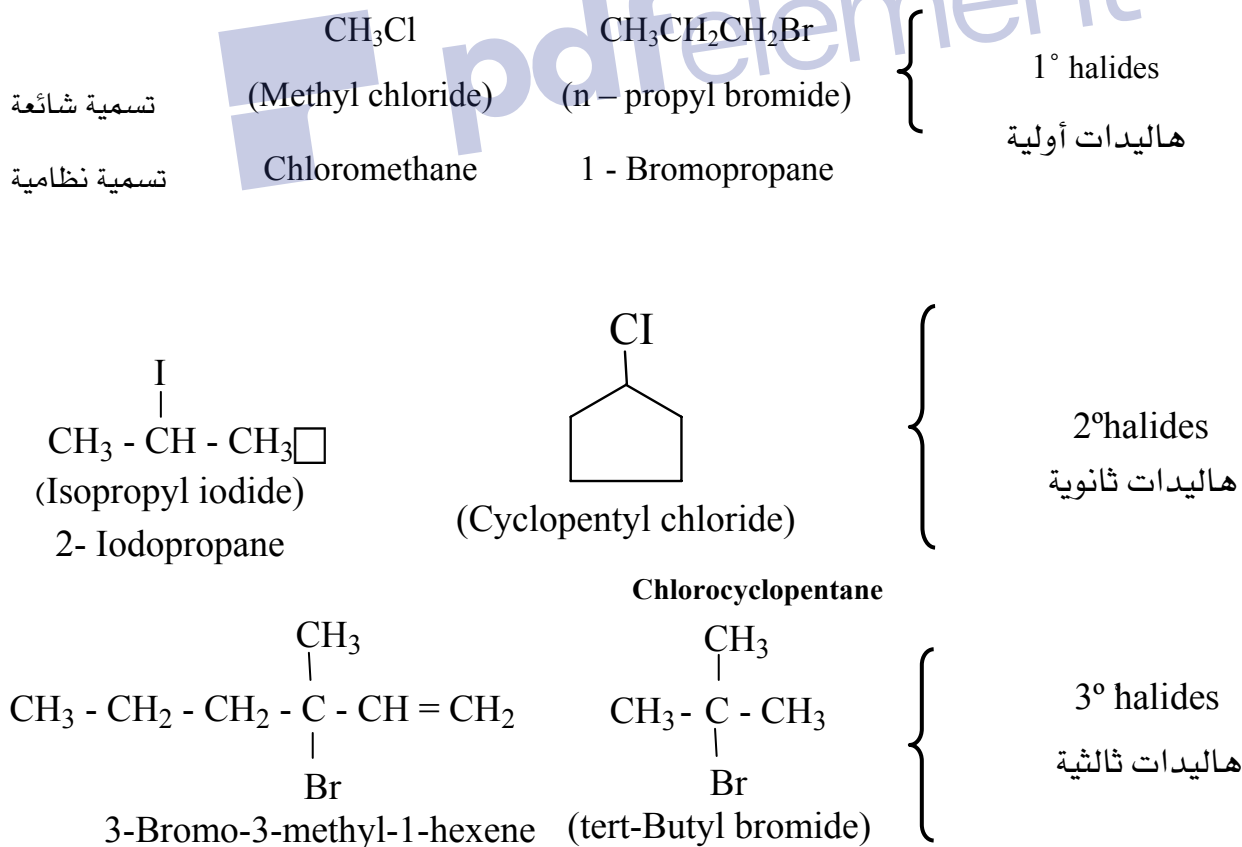
متطلبات الجدارة :

اجتياز الحقيبة الثالثة بكل جدارة .

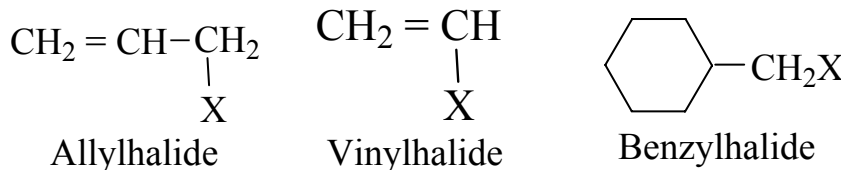
الهاليدات العضوية هي مركبات هيدروكربونية تحتوي على ذرة هالوجين واحدة أو أكثر، وهي مشتقة من الألكانات أو من المركبات الأروماتية، وتأخذ الصيغة العامة $R - X$ ، حيث تعبر R عن مجموعة ألكيل أو أريل ، وتعبر X عن ذرة هالوجين ، والهاليدات الأروماتية أقل نشاطاً من الهاليدات الألكيلية ، لهذا فسوف نقتصر في دراستنا على الهاليدات الألكيلية فقط .

٤ - ٢ تقسيم وتسمية هاليدات الألكيل العضوية:

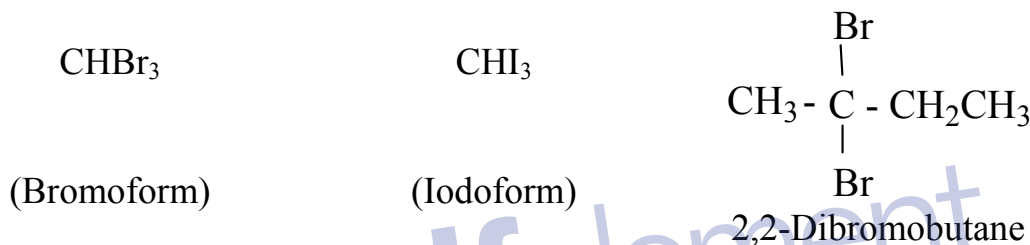
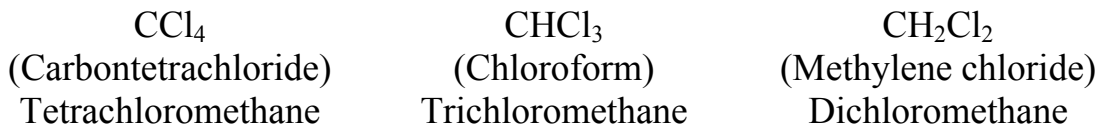
تنقسم الهاليدات الألكيلية إلى ثلاث أنواع طبقاً لنوع ذرة الكربون المتصلة بالهاليد، وهي هاليدات الألكيل الأولية وهاليدات الألكيل الثانوية وهاليدات الألكيل الثالثية. هذا ويمكن تسمية هاليدات الألكيل هذه بإحدى طريقتين هما: الطريقة الشائعة والطريقة النظامية. فالتسمية بالطريقة الشائعة يكتب اسم الألكيل Alkyl متبوعاً بكلمة تدل على نوع الهالوجين (وهذه التسمية سترد بين قوسين) ، أما التسمية بالطريقة النظامية IUPAC فيعتبر الهالوجين فرعاً (بديلاً) على السلسلة الأصلية كما يتضح من الأمثلة التالية :



هذا وتتم تسمية بعض من الهاليدات العضوية بأسماء خاصة كما يلي:



عند تعدد ذرات الهالوجينات تستخدم المقاطع الدالة على التكرار كما يتضح مما يلي :



٤ - ٣ الخواص الفيزيائية :

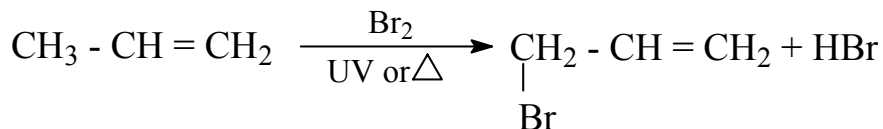
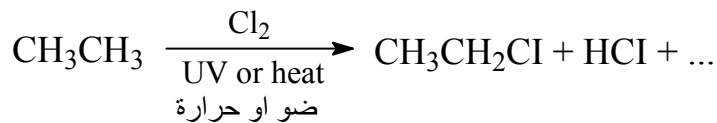
تتصف الهاليدات العضوية الألكيلية بدرجات غليان عالية بسبب قطبية هذه الجزيئات، وتزداد درجات الغليان في هاليدات الألكيل المتماثلة بزيادة الوزن الذري لعنصر الهاليدات، والهاليدات العضوية لا تذوب في الماء على الرغم من كونها مركبات قطبية، ويعود السبب في ذلك إلى عدم تكون روابط هيدروجينية بين جزيئاتها وجزيئات الماء. هذا وتتميز مركبات البروم واليود (وكذلك الحال في المركبات التي تحمل أكثر من ذرة فلور أو أكثر من ذرة كلور) بأن لها كثافة أعلى من الماء.

٤ - ٤ تحضير هاليدات الألكيل العضوية :

يتم تحضير هاليدات الألكيل بطرق عديدة تم التعرف على الكثير منها في الفصول السابقة وهذه يمكن تلخيصها كما يلي:

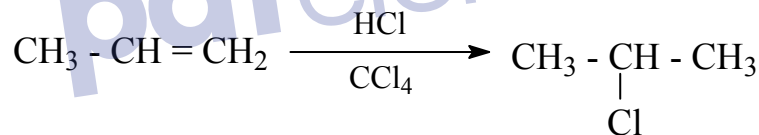
١. الهلجنة المباشرة لسلاسل الكربون الهيدروجينية المشبعة (تفاعلات استبدال)

تتم هلجنة ذرات الكربون المشبعة بالكلور أو البروم تحت الظروف المناسبة حيث تُستبدل ذرة الهيدروجين ويتكون الهاليد العضوي.

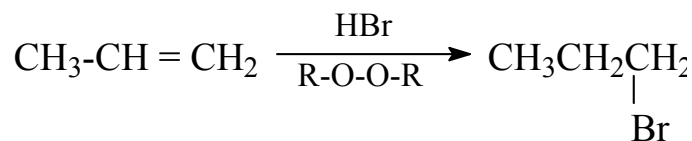


٢. إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الألكينات والألكاينات

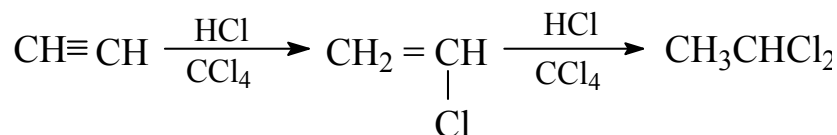
تتم إضافة هاليدات الهيدروجين مثل كلوريد أو بروميد الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة في الألكينات حسب قاعدة ماركونيكوف وفقاً للمعادلة التالية:



وللحصول على ناتج بعكس قاعدة ماركونيكوف يضاف البيروكسيد إلى وسط التفاعل كما يتضح من المعادلة التالية :

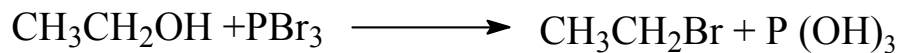
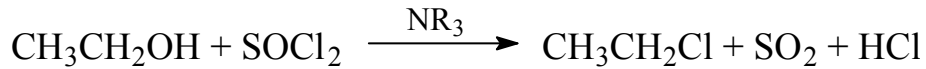
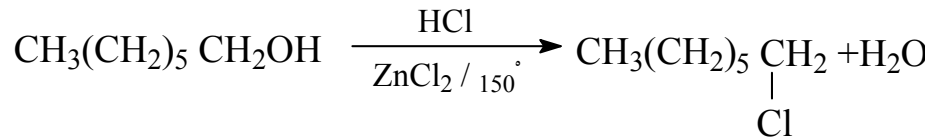


وعند إضافة هاليدات الهيدروجين إلى الروابط الثلاثية في الألكاينات فإنه يتكون ثنائي الهاليد كما يلي:



٣. استبدال مجموعة الهيدروكسيل في الكحولات (تفاعلات استبدال)

تحضر هاليدات الألكيل أيضاً بتفاعل الكحولات مع هاليدات الهيدروجين HX أو هاليدات الكبريت مثل SOCl_2 أو هاليدات الفوسفور (PCl_5 , PCl_3 , PBr_3) وفقاً للمعادلات التالية :

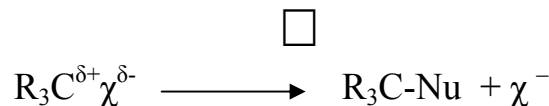


٤- ٥ تفاعلات هاليدات الألكيل:

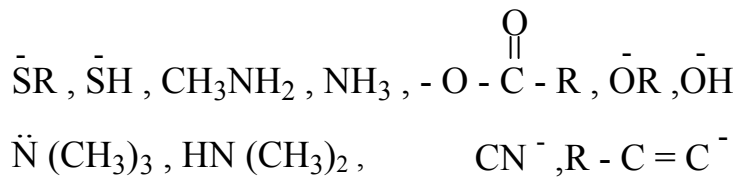
تخضع هاليدات الألكيل لعدد من التفاعلات مثل تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي وتفاعلات الإزالة (الحذف). وهذان التفاعلات يتأثران بعوامل عديدة كنوع هاليدات الألكيل ونوع المذيب ونوع النيكلوفيل (أو القاعدة). كما أن هناك تفاعلات أخرى ينتج عنها مركبات عضو معدنية مثل مركبات جرينارد ومركبات الليثيوم والصوديوم... إلخ .

١. تفاعلات الاستبدال النيكلوفيلي Nucleophilic substitution reactions

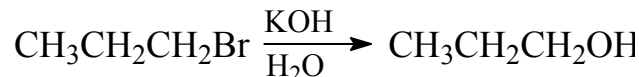
تحمل ذرة الكربون المرتبطة بالهالوجين في مركبات هاليدات الألكيل شحنة جزئية موجبة تُسهّل تفاعلها مع الجزيئات الغنية بالإلكترونات (أي الكواشف النيكلوفيلية) حتى ولو كانت متعادلة كالأمينات والأمونيا وينتج عن هذا استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة نيكلوفيلية، ولهذا السبب تعرف هذه التفاعلات بتفاعلات الاستبدال النيكلوفيلية كما يتبين من المعادلة التالية:



ومن المجموعات النيكلوفيلية التي تحل محل الهالوجين ما يلي:

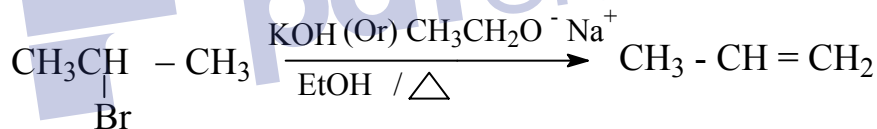


وتعتبر تفاعلات الاستبدال هذه من أهم التفاعلات العضوية، إذ يمكن بواسطتها تحضير مركبات عضوية ذات مجموعات فعّالة مختلفة ومن الأمثلة على ذلك ما يلي:



٢. فاعلات الحذف (الانتزاع) (E) Elimination reactions

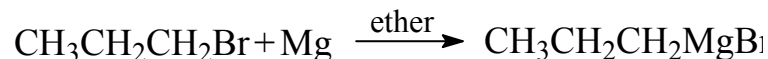
تتفاعل هاليدات الألكيل مع القواعد القوية ذات التركيز العالي في وسط قطبي ضعيف نسبياً وتحت درجة حرارة عالية (تساعد على كسر الرابطة بين الهيدروجين والكربون) وينتج الإلكين المطابق.



٣. تفاعلات تكوين المركبات العضو معدنية-4

أ. تكوين مركب جرينارد Grignard formation

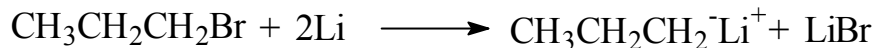
تتكون مركبات جرينارد من جرّاء تفاعل هاليدات الألكيل مع معدن المغنسيوم في وسط من الإثير.



تبرز أهمية مركبات جرينارد في تفاعلاتها مع عدد كبير من المركبات الكيميائية مثل الإبوكسيدات والألدهيدات والكيونات وغيرها، وذلك لتكوين مركبات أخرى أكبر حجماً.

ب. تكوين مركبات الليثيوم

تتكون مركبات الليثيوم وفقاً للمعادلة التالية :

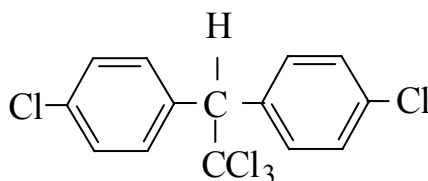


هذه المركبات لها أهمية كبيرة في التحضيرات العضوية كما ورد في تحضير سلاسل الألكانات .

٤- ٦ أهمية الهاليدات العضوية :

تستعمل مركبات الهالوجين العضوية في كثير من مجالات الحياة العملية فهي تستخدم كمبيدات

للحشرات مثل D.D.T. .



D.D.T

وتستخدم كمواد عازلة: مثل $[\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n$ Teflon - الذي يستعمل كطلاء في أواني الطبخ

المنزلية حيث لا يلتصق عليه الغذاء ومادة الساران $[\text{H}_2-\text{CCl}_2]_n$ - المستخدمة كأغطية للمقاعد ولفائف

الطعام . ومادة بي في سي PVC $[\text{CH}_2-\text{CHCl}_2]_n$ - المستخدمة في صنع الأنابيب والعوازل. ومادة

الهالوفورم HCX_3 haloform وكذلك الهالوايثان مثل CF_3CHClBr ومادة الفريون CCl_2F_2 و CCl_3F

المستخدمة كعامل تبريد في الثلاجات والمكيفات، كما تستعمل كغازات دفع في علب رش المبيدات

الحشرية ومصفقات الشعر ومعاجين الحلاقة. كما يدخل الهالوجين في تركيب الهرمونات والمركبات

الكيميائية المستخدمة كمضادات حيوية Antibiotics ومضادات للفطريات Antifungus