المحاضرة الأولى

كيمياء عضوية 2

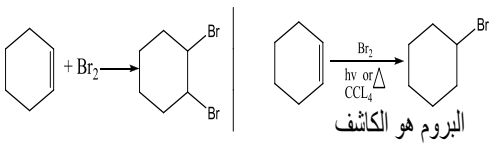
مقدمة
لماذا تحدث بعض التفاعلات عند مزج مركبين مع بعضهما البعض ,في حين لا يحدث التفاعل عند مزج مركبين آخرين؟ للاجابة على ذلك يجب أن نعرف لماذا وكيف تتفاعل المركبات العضوية
تعتبر التفاعلات قلب ولب الكيمياء العضوية,والتي تعد صعبة في حال نظرنا الى كل تفاعل على حدى(تجنب الذهاب في هكذا اتجاه)الا أن التفاعلات الكيميائية تشترك من الناحية الافتراضية مع بعضها البعض بالعديد من الصفات الرئيسية
سنعتمد على المجموعات الوظيفية عند النظر الى التفاعلات الكيميائية (النظر الى المواقع الغنية والفقيرة بالالكترونات)

كتابة معادلة تفاعل كيميائي

يفصل سهم ما بين المواد الدخلة(يسار)والمواد الناتجة(يمين)عن التفاعل الكيميائي

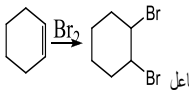
تدعى المادة التي تتفاعل مع المركب العضوي بالكاشف reagent والذي يتم رسمه أحيانا فوق سهم التفاعل لتركيز الأنتباه على المادة العضوية الداخلة في التفاعل

قد يتم كتابة محلول التفاعل وحرارة التفاعل فوق أو تحت السهم حيث يشير الشكل أو "hv" الى أن التفاعل يحتاج الى حرارة أو ضوء على الترتيب



البروم هو الكاشف ويمكن وضع عوامل أخرى فوق سهم التفاعل

ccl_4هو المحلول/يعبر hvعن الحاجة للضوء يمكن وضع الكاشف على اليسار



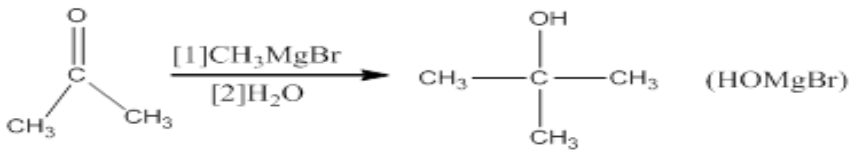
او فوق سهم التفاعل يعبر Δ عن الحاجة للحرارة

كتابة معادلة تفاعل كيميائي

تدل الأرقام فوق سهم التفاعل على وجود سلسلة من التفاعلات ففي حال القيام بتفاعل من عدة خطوات متلاحقة عندها يمكن كتابة الناتج النهائي دون الحاجة لذكر المركب في الحالة الوسطية عندها يتم اعطاء ارقام فوق او تحت سهم التفاعل حيث يعتبر الرقم (1) عن الخطوة الأولى التي تتم في مرحلة مستقلة قبل الخطوة (2)

عادة ما يتم اهمال النواتج الثانوية by –product للتفاعل والتي يمكن عدم كتابتها لعدم اهميتها

التفاعل الأول تفاعلين متسلسلين



التفاعل الثاني نواتج ثانوية غير عضوية

(غالبا عندما تهمل)

أنواع التفاعلات العضوية

تخضع المركبات العضوية الى تفاعلات:

حمض –أساس acid–base

تفاعلات أكسدة –ارجاع oxidation–reduction

كما تخضع المركبا العضوية الى تفاعلات:

استبدال substitution

اضافة addition

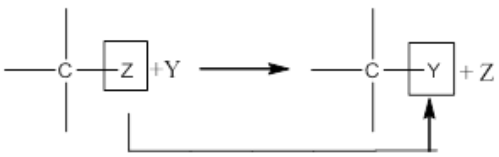
حذف elimination

تفاعلات الاستبدال

الاستبدال هو تفاعل تستبدل فيه ذرة او مجموعة من الذرات بذرة أخرى أو بمجموعة أخرى من الذرا

الصيغة العامة لتفاعلات الاستبدال

تعبرZ عن ذرة H أو أي ذرة متغايرة أو أي زمرة وظيفية

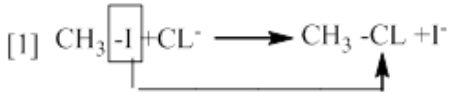


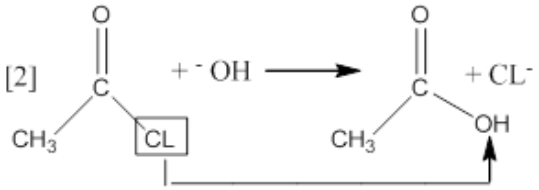
تستبدل الذرة Z بالذرة Y

تفاعلات الاستبدال

تتضمن تفاعلات الاستبدال فصم الرابطة σ أخرى على نفس ذرة الكربون

أمثلة: تستبدل الذرة I بالذرة CL



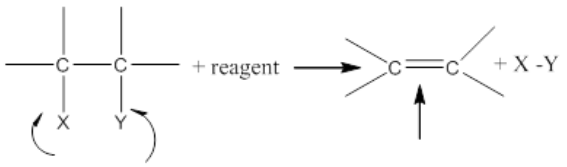


تستبدل ذرة CL بالزمرة OH

تفاعلات الحذف

الحذف هو التفاعل الذي يتم فيه ازالة عناصر من المواد المتفاعلة وتتشكل رابطة من نوع π

الصيغة العامة لتفاعلات الحذف



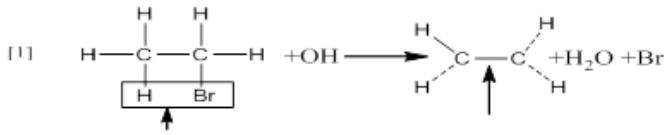
تحطم رابطتين من نوع σ رابطة π

تفاعلات الحذف

تتضمن تفاعلات الحذف فصم رابطتين σ وتشكيل رابطة π بين ذرتي الـ C المجاورتين

أمثلة:

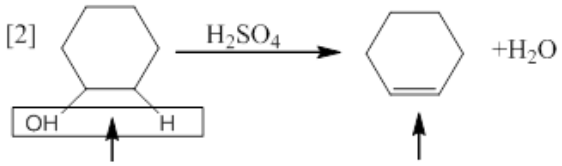
[1]



حذف (إزالة)

تشكل رابطة π

[2]



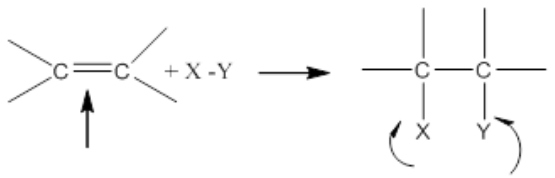
حذف (إزالة)

تشكل رابطة π

تفاعلات الإضافة

تفاعل الاضافة هو التفاعل الذي تضاف فيه عناصر الى المواد المتفاعلة

الصيغة العامة لتفاعلات الاضافة



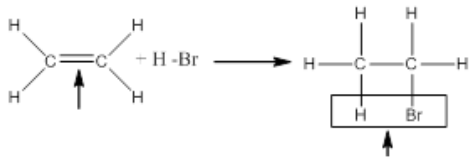
تحطم الرابطة من نوع π

تشكل رابطتين من نوع σ

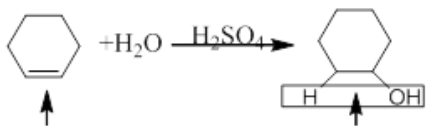
تفاعلات الاضافة

تتضمن تفاعلات الاضافة فصم رابطة ∏ وتشكيل رابطتين σ

أمثلة:



اضافة HBr ثم فصم هذه الرابطة ∏



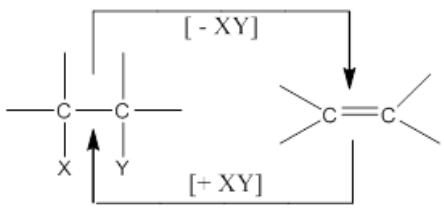
اضافة H_2O ثم فصم الرابطة ∏

ملاحظات

ان تفاعلي الحذف والاضافة هما تفاعلان متعاكسان تماما

الحذف

ثم تشكيل رابطة ∏

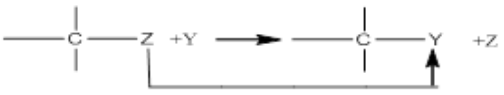


ثم فصم الرابطة ∏

الاضافة

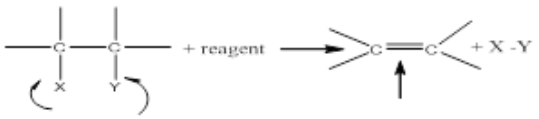
ملخص أنواع التفاعلات

استبدال: (تمتلك الذرة Zذرة H أو أي ذرة متغايرة

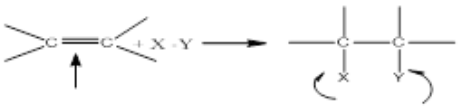


نستبدل الذرة Z بالذرة Y

حذف:



رابطة∏ تحطم رابطتين من نوع O~

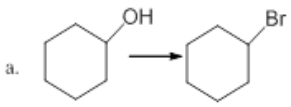


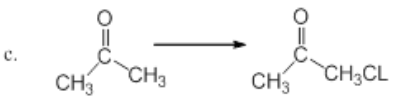
اضافة : تشكل رابطتين من نوع O~

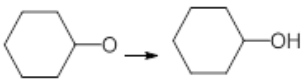
تحطم∏

تمرين

صنف التفاعلات التالية حسب نوعها (اضافة,حذف,استبدال)





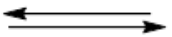


الحل:

Aهو تفاعل استبدال / b هو تفاعل اضافة

C هو تفاعل استبدال / إهو تفاعل حذف

أنواع الأسهم المستخدمة في التفاعلات الكيميائية

السهم	الأسم	الاستخدام
	سهم تفاعل	يرسم مابين المواد الداخلة في التفاعل ونوتج التفاعل
	سهم تفاعل مزدوج(سه توازن)	يرسم مابين المواد الداخلة في التفاعل ونوتج التفاعل في التفاعلات المتوازنة
	سهم ثنائي الرأس	يرسم ما بين صيغتين(بنيتين)طنبنيتين
	سهم منحني برأس كامل	يظهر حركة زوج الكتروني
	سهم منحني بنصف رأس	يظهر حركة الكترون مفرد
	سهم مع علامةX	لا يحدث تفاعل
	سهم الاستنباط(سهم مفتوح)	يرسم للدلالة على التفاعل العكسي اي التفاعل الذي أضني للحصول على المركب على يسار السهم

هاليدات الألكيل وتفاعلات الاستبدال النكليوفيلي

ALKYL Halides & Nucleophilic

Substitution

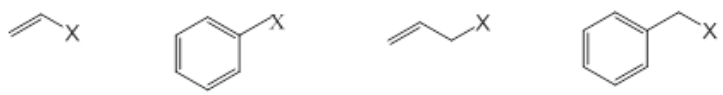
مقدمة

سيكون هذا البحث هو الأول من اصل 3 أبحاث نعودنا للتعامل مع التفاعلات الكيميائية التي تحتوي على روابط C–Z من بين O

سنتطرق في هذا البحث حول هاليدات الألكيل وتفاعلات الستبدال النكليوفيلي S_N

هناك أنماط من هاليدات الألكيل, حيث سنتطرق هذا الى هاليدات الألكيل المرتبطة بذرة C ذات نم
حيث ان هاليدات الألكيل المرتبطة مع نمط تهجين (SP^3 هاليدات الفينيل و هاليدات ا

ذرة C نمط تهجين SP^3 — ذرة ذات نمط تهجين SP^2



benzylic halide — allylic halide — aryl halide — vinyl halide

هذه الهاليدات العضوية تخضع للتفاعلات التي سنناقشها في هذا البحث

هذه الهاليدات العضوية غير فعالة تجاه التفاعلات التي سنناقشها في هذا البحث

مقدمة

تملك هاليدات الألكيل الصيغة العامة التالية : $C_nH_{2n+1}X$ وتشتق هذه الصيغة من الألكانات باستبدال

تصنف الهاليدات بحسب الكربون الحامل لذرة الهالوجين وبحس عدد مجموعات الألكيل المرتبطة بهذا الكربون

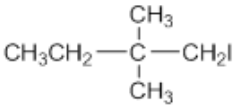
تصنيف هاليدات الألكيل — هاليد ألكيل

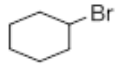
3 مجموعات ألكيل R — مجموعتي ألكيل — مجموعة ألكيل — ذرة هالوجين — sp^3

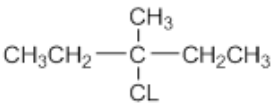
R ثانوي — R وحدة أولية — X=F,CL,Br,I X

تمرين

أمثلة:



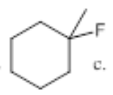


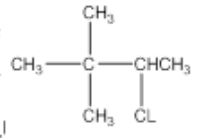


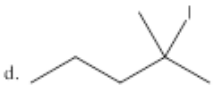
3مجموعات ألكيل Rثلاثي مجموعتي ألكيل Rثانوي مجموعة الكيلR واحدة أولي

صنف كلا من هاليدات الألكيل التالية:

a. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$ - Br







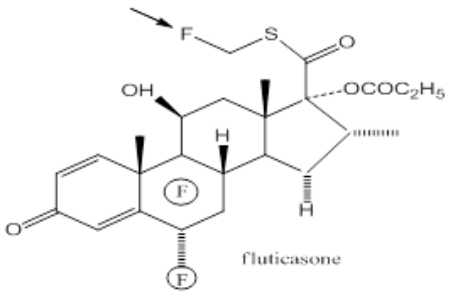
الحل : a. أولي / ثانوي / ثانوي / ثالثي

تمرين

يحتبر الفلوتيكاسون fluticasone مضاد الالتهاب ستيروئيدي صنعي يستعمل في البخاخات المستعملة

صنف كل من ذرات الفلور الموضوعة ضمن دائرة,ما هو تصنيف ذرة الفلور المتبقية؟

الحل: ذرة الفلور في الدائرة العليا الثالثية /ذرة الفلور في الدائرة السفلى ثانوية /ذرة الفلور المتبقية والمشار اليها بسهم لايمكن تصنيفها لأن الكربون الحامل لها غير مرتبط بأي ذرة كربون أخرى

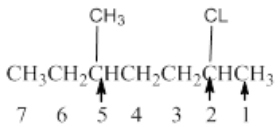


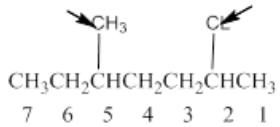
fluticasone

التسمية

تسمى هاليدات الألكيل بحسب تسمية الألكان الموافق وباعتبار ذرة الهالوجين كمتبادل على الألكان ويصبح الأسم "هالو ألكان"

نختار أطول سلسلة كربونية (تحوي على7C أي هبتان)





ابجدبا C قبل وهالثاني يصبح الأسم

نرقم بحيث نأخذ المتبادلات أصغر الأرقام

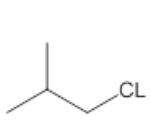
25- 2-chloro -5- methylheptane كلورو -5- ميثيل هبتان

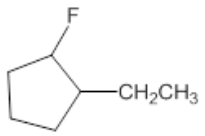
ملاحظات

لا أفضلية للهالوجينات على الجذور الألكيلية R

الأفضلية فقط للترتيب الأبجدي للمتبادلات ,فمثلا للكلور(يبدأ بحرف C)أفضلية في التسمية على الميثيل(يبدأ بحرف m)والاثيل (يبدأ بحرف e) كما في المثال الأول

في حين يكون للايثيل (يبدأ بحرف e) الأفضلية على الفلور (يبدأ بحرف f) كما في المثال الثاني





12- فلور وحلقي –بنتان

1-elthyl -2–fluorocyclopentane

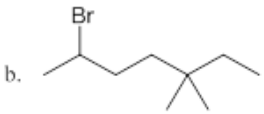
اكلورو- 2ميثيل –بروبان

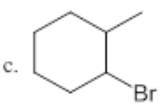
1-chloro -2- methylpropane

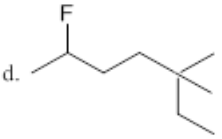
تمرين

سم المركبات التالية بحسب ال IUPAC:

a. $(CH_3)_2CHCH(CL)CH_2CH_3$

b. 

c. 

d. 

الحل :

a. 3كلورو- 2ميثيل بنتان 3-chloro-2-methylpentane

برومو-3-ميثيل-هبتان1- 5-dimethylheptane,2-bromo-5

ميثيل-حلقي-هكسان2- 1-bromo-2-methylcyclohexane

فلورو-5,5- 5-dimethylheptane,2-fluoro-5ثنائي-ميثيل-هبتان

تمرين

ماهي الصيغة الموافقة لكل من المركبات التالية :

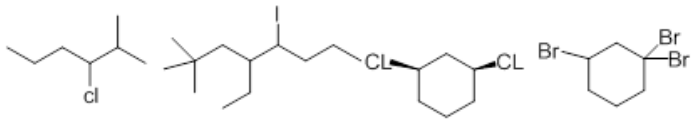
a. 3-chloro -2- methylhexane

b. 4-ethyl-5-iodo-2,2dimethyloctane

c. Cis-1,3-dichlorocyclopentane

d. 1,1,3-tribromocyclohexane

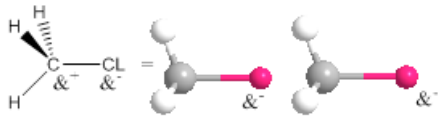
الحل:



a. b. c. d.

الخواص الفيزيائية physical properties

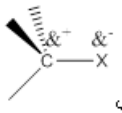
تعتبر هاليدات الالكيل مركبات ضعيفة القطبية, فهي تبدي تداخلات ثنائية القطب بسبب قطبية الرابطة C – X الا أنها غير قادرة على تشكيل روابط هدروجينية ما بين جزيئاتها



تداخلات ثنائية القطب بين الجزيئات المتعاكسة الشحنة

تداخلات ثنائية القطب

الصيغة العامة موقع فقير بـ الكربون الكتروفيلي



الشاهدات	الخاصية
تمتلك هاليدات الألكيل mp وbp أعلى من الألكانات المواقفة التي تمتلك	
نفس العدد من ذرات C CH_3CH_2Br , CH_3CH_3	
bp=39c° Bp=-89c°	درجة الغليان bp
تزداد bp وmp بازدياد حجم الجذر R	ودرجة انصهار ازدياد مساحة السطح
CH_3CH_2CL , $CH_3CH_2CH_2CL$	
برفع من mp bp mp=123c° mp=136c°	
bp=47c° Bp=12c°	
تزداد bp وmp بازدياد حجم الهالوجين X	
ازدياد قابلية الهالوجين لاستقطاب يرفع من bp وmp	
mp=119c° CH_3CH_2Br /mp=-136c° ,CH_3CH_2CL	
bp=39c° Bp=12c°	
تنحل هاليدات الالكيل في المحلات العضوية لا تنحل هاليدات الالكيل في الماء	الانحلالية

تمرين

رتب المركبات في كل مجموعة بحسب زدياد درجة الغليان:

a. $CH_3CH_2CH_2F, CH_3CH_2CH_2CL, CH_3CH_2CH_2I$

b. $CH_3(CH_2)_5OH, CH_3(CH_2)_5Br, CH_3(CH_2)_4CH_3$

الحل:

a. ان الجذر R متماثل في جميع المركبات وبالتالي ما يحدد درجة الغليان هو ذرة الهالوجين

الفلور فيملك أصغر حجم هالوجين وبالتالي أقل درجة غليان

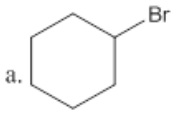
b. تختلف المركبات بالمجموعة الوظيفية ,حيث ان الغول قادر على تشكيل روابط HB وبالتالي يملك أعلى درجة غليان ,يليه هاليد الألكيل (يشكل روابط)أقوى B الألكان فيملك أقل درجة غليان (يملك روابط VDW)

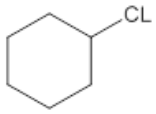
تمرين

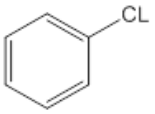
تكون الرابطة C – CL في حال كان تهجين ذرة C من نمط SP^3 أكثر قطبية من الرابطة C – CL في حال كان تهجين C من نمط SP^2

1- فسر هذه الظاهرة؟

2- رتب المركبات التالية بحسب درجة الغليان ؟bp

a. 

b. 

c. 

الحل:

1. ان نسبة المحطة S تكون الأقل في من نمط SP^3 لذلك تكون الرابطة C – CL هي الأطول

2. المركب C هو الأقل يليه المركب ثم المركب يملك أعلى درجة غليان

قطبية الرابطة C –X في هاليدات الألكيل

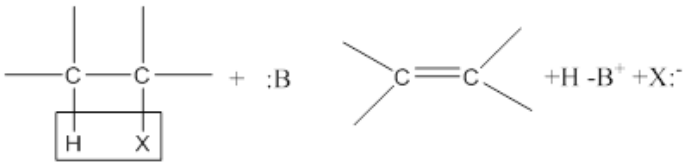
تحدد قطبية الرابطة بين الكربون والهالوجين كيمياء وتفاعلية مركبات هاليدات الألكيل

تخضع هاليدات الألكيل لتفاعلات الاستبدال مع النكليوفيلات Nu^-: (تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي)

$$R\text{-}X + :Nu^- \longrightarrow R\text{-}Nu + X:^-$$

استبدال بـ Nu

كما تخضع لتفاعلات الحذف بوجود الأسس (أسس برونشتد –لوري)



أساس رابطة جديدة ∏

HX ألكن

يحتاج تفاعل الاستبدال النكليوفيلي 3 مكونات أساسية

1. كربون مجموعة الالكيل R المرتبط بـ x (المجموعة المغادرة) ذو نمط تهجين sp^3 نكليوفيل
2. Nu^-: والذي يحوي على زوج الكتروني حر أو رابطة نوع ∏
3. الذرة x أو المجموعة المغادرة قادرة على كسب الكثافة الالكترونية للرابطة c –x

الصيغة العامة لتفاعل الاستبدال

$$R\text{-}X + :Nu^- \longrightarrow R\text{-}Nu + X:^-$$

SP^3 كربون نمط تهجين نكليوفيل زمرة مغادرة

حذف الصفات العامة لتفاعلات

بعد تفاعل الاستبدال النكليوفيلي تفاعل حمض –أساس بحسب لويس

ان افضل المجموعات المغادرة هي :

انيونات الهاليد X^- (موضوع بحثنا) / الماء ($R-OH_2$) $(RN_2^+)N_2$

أمثلة:

مجموعة مغادرة نكليوفيل مجموعة ألكيل

[1] $CH_3-CL + {}^-:\ddot{O}H \longrightarrow CH_3-\ddot{O}H + CL^-$

[2] $CH_3CH_2CH_2-I + {}^-:\ddot{S}H \longrightarrow CH_3CH_2CH_2-\ddot{S}H + I^-$

[3] $CH_3CH_2-Br + {}^-:\ddot{O}CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2-\ddot{O}CH + Br^-$

تتشكل رابطة جديدة بين الـ–الـ المجموعة المغادرة

ملاحظات

تستخدم النكليوفيلات مثل OH^- أو S على شكل أملاح ل أو والتي تحمل على معادلة الشحنة, الا أن طبيعة

تهمل ضمن معادلة التفاعل

$$CH_3CH_2CH_2-Br + Na^+ {}^-:\ddot{O}H \longrightarrow CH_3CH_2CH_2-\ddot{O}H + Na^+Br^-$$

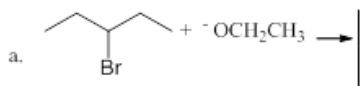
يوازن التفاعل

ينجم عن تفاعل الاستبدال النكليوفيلي احلال النكليوفيل محل المجموعة المغادرة, وبالتالي لرسم التفاعل يجب أن نحدد النكليوفيل, كما يجب أن نحدد ذرة C ذات نمط التهجين sp^3 التي تحمل المجموعة المغادرة (نحدد المجموعة المغادرة)

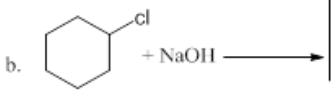
تمرين

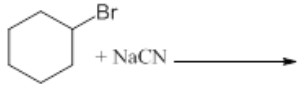
ملاحظة: من أجل كتابة أي تفاعل استبدال نكليوفيلي علينا تحديد الكربون (نمط sp^3) المرتبط بالم

حدد كل من النكليوفيل والزمرة المغادرة واكتب ناتج كل من التفاعلات التالية:

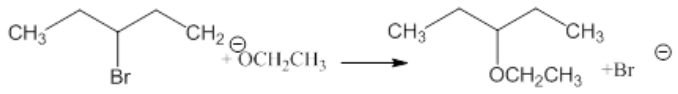
a. 

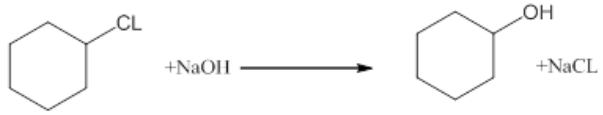
C.

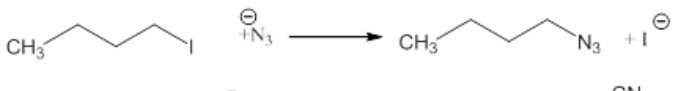
b. 

d. 

الحل



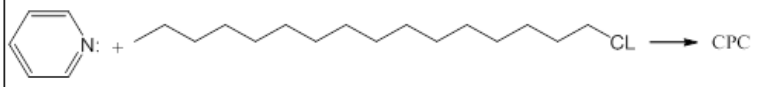




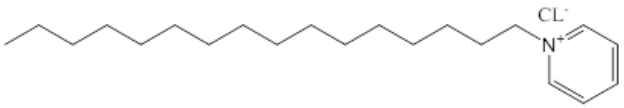
تمرين

يستخدم مركب cetylpyridinium chloride أو مايعرف اختصارا ب CPC في حبوب المص
CPC

؟



الحل:



المجموعة المغادرة

كلما زادت ثنائية المجموعة المغادرة X^- زادت قدرتها على استقبال الزوج الالكتروني

عند مقارنة مجموعتين مغادرتين فان المجموعة المغادرة الأفضل هي المجموعة ذات الصفات القوية الأضعف (الأساس الأضعف)

مثلا ان H_2O كرمز مغادرة أفضل من ^-OH لأن OH^- هو الأساس الأضعف

بما ان تحديد الحموضة والقوية يعتمد على الموقع النسبي في الجدول الدوري, فانه من الممكن تحديد الزمر المغادرة الأفضل بناء على ذلك

تنقص القوية في السطر الواحد من اليسار الى اليمين في الجدول الدوري وبالتالي تزداد قابلية وقدرة الزمر على المغادرة

ازدياد الخاصة القوية

زمر مغادرة أفضل $H_2\ddot{O}:$ $:NH_3$

ازدياد قدرة الزمر على المغادرة

المجموعة المغادرة

تنقص القلوية ضمن العمود الواحد من الأعلى الى الأسفل في الجدول الدوري وبالتالي تزداد قابلية وقدرة الزمرة على المغادرة

ازدياد الخاصية القلوية

أضعف أساس أفضل زمرة مغادرة I^- Br^- CL^- F^-

ازدياد قدرة الزمر على المغادرة

تعتبر جميع الزمر المغادرة الجيدة أسسا ضعيفة ذات حموض مرافقة قوية والتي تملك قيم PK_a منخفضة

تعتبر جميع الهالوجينات(عدا الفلور F)زمر مغادرة جيدة لأن حموضها المرافقة شديدة القوة

يفضل توازن نواتج الاستبدال النكليوفيلي عندما تكون قلوية المجموعة المغادرة أضعف من قلوية النكليوفيل

أمثلة عن المجموعات المغادرة الجيدة

PK_a	الحمض المرافق	المجموعة المغادرة	المواد المتفاعلة
-7	HCL	CL^-	R –CL
-9	HBr	Br^-	R –Br
- 10	HI	I^-	R –I
-1,7	H_2O^+	H_2O	$R–OH_2^+$

زمرة المغادرة بمكن لهذه الجزيئات

الدخول في تفاعل S_N

أمثلة عن المجموعات المغادرة السيئة

المواد المتفاعلة	المجموعة المغادرة	الحمض المرافق	PK_a
R –F	F^-	HF	3,2
R –OH	^-OH	H_2O	15,7
R –NH_2	NH_3	NH_3	38
R –H	H^-	H_2	35
R –R	R^-	RH	50

زمر مغادرة سيئة لا يمكن لهذه الجزيئات الدخول في تفاعل S_N