

جامعة حريري

كلية الهندسة - السنة الأولى - الفصل الدراسي الأول

كيمياء عامة (د. عمر قبله + د. إسراء)

المجموعات (A, B, C, D, E, F, G and H)

محاضرة (12)

مشتقات الهالوجين للهيدروكربونات المشبعة

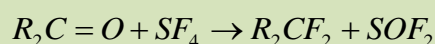
تعرف الالكانات التي استبدلت فيها ذرة هيدروجين أو أكثر بذرة هالوجين ب(هاليدات الألكيل) أو مشتقات الالكانات الهالوجينية. مثلا:

صيغة المركب	الإسم
CH_3Cl	Chloromethane
CH_2Cl_2	Dichloromethane
$CHCl_3$	Tri chloromethane (الكلوروفورم)
CCl_4	Tetra chloromethane (رابع كلوريد الكربون)

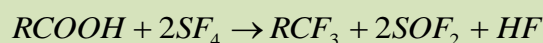
وتسمى الهاليد الأخرى بنفس الطريقة مع استخدام Fluoro, Bromo, Iodo.

طرق تحضير هاليدات الألكيل:

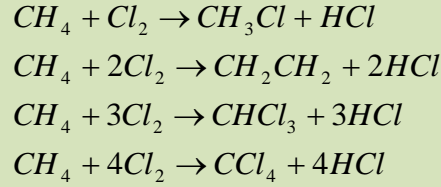
* فلوريدات الألكيل (RF_n): يمكن تحضيرها بتفاعل الكيتونات مع SF_4 .



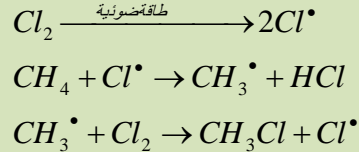
* الهاليدات ثلاثية الفلوريد يمكن تحضيرها من تفاعل الأحماض الكربوكسيلية مع SF_4



* مشتقات الكلور والبروم: (كلوريدات وبروميدات الألكيل) ويتم الحصول عليها بعدة تفاعلات مثلا:

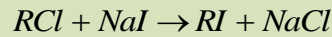


* يمكن تحضير هذه المركبات أيضا عن طريق الجذور الحرة الناتجة عن التأثير الضوئي على الجزيئات (Cl^\bullet جذر حر).



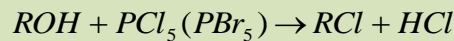
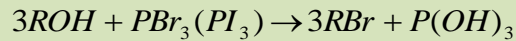
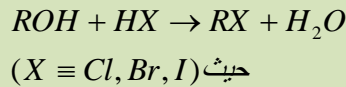
* تأثير الضوء يؤدي لكسر رابطة الجزيء وتحويله إلى ذرتين قادرتين على مهاجمة جزيء الألكان الخامل ونزع ذرة هاديروجين ليبقى الجذر الحر (CH_3^\bullet).

* مشتقات اليود: أفضل طريقة لتحضيرها هي تفاعل التبادل بين هاليد الألكيل ويوديد الصوديوم.

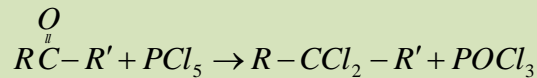


** هناك طرق أخرى لتحضير هاليدات الألكيل (synthesis)

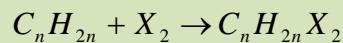
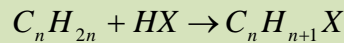
1- من الكحولات:



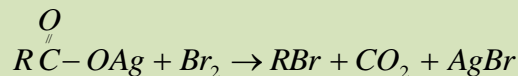
2- من الألدهيدات والكيونات:



3- من الأوليفينات:



4- من مشتقات الأحماض الكربوكسيلية:



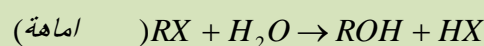
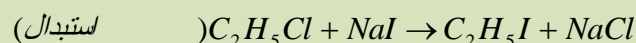
الخواص الفيزيائية لهاليدات الألكيل

- 1- لها درجات غليان عالية بسبب قطبية جزيئاتها وتزداد درجة الغليان بزيادة الوزن الذري للهاليد او بزيادة حجم الجزء الهيدروكربوني (العضوي).
- 2- لاتذوب في الماء على الرغم من انها قطبية و ذلك بسبب عدم تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها وجزيئات الماء.
- 3- تتميز مركبات البروم واليود (والمركبات التي تحمل اكثر من ذرة فلور او اكثر من ذرة كلور) بأن لها كثافة أعلى من الماء.

الخواص الكيميائية لهاليدات الألكيل

1- تفاعلات الإستبدال أو الإزاحة: Substitution or replacement reactions

مثل

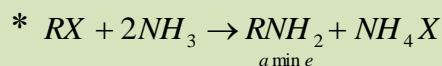
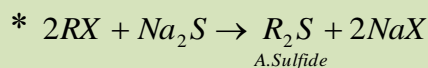
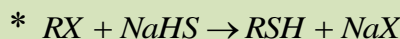
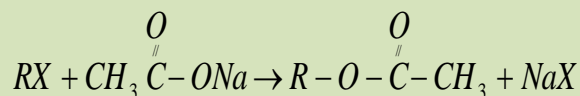
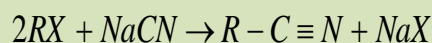


وهذا تفاعل عكسي لعملية التحضير من الكحول وهاليد الهيدروجين، ويزيد معدل سرعة هذا التفاعل في وجود اكسيد الفضة الرطب (Ag_2O).

وهناك عدد من التفاعلات بين هاليدات الألكيل وأملاح الأحماض العضوية وغير العضوية وتعرف

بتفاعلات استخلاص الهالوجين Halogen elimination reactions

مثل:



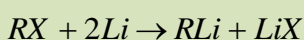
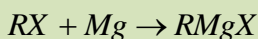
2- تفاعلات التبادل

- تستخدم هذه التفاعلات لأدخال مجموعات الألكيل إلى مركبات أخرى (Alkylating agent)

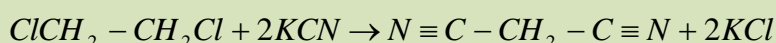
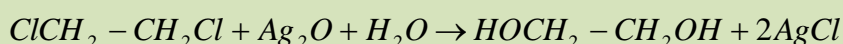
• المركبات التي تحتوي على اليوديد تحقق تفاعلات التبادل هذه بدرجة أفضل وأسرع، لكن يوديدات الألكيل غالية الثمن ولذلك تستخدم فقط في المختبر.

• الفلوريدات (RF₄) غير مناسبة لأن الفلور شبه حامل مقارنة بالهالوجينات الأخرى.

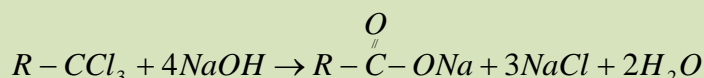
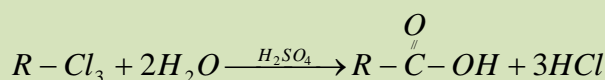
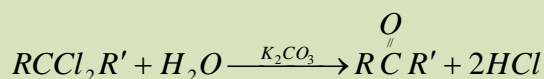
• تتفاعل هاليدات الألكيل مع كل من الماغنيسيوم والليثيوم لتكون مركبات هاليدات عضومعدنية:



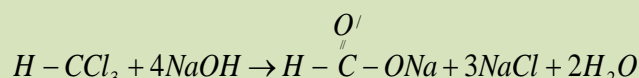
• المركبات متعددة الهالوجين التي ترتبط فيها ذرات الهيدروجين بذرات كربون مختلفة تتفاعل بنفس طريقة المركبات أحادية الهالوجين.



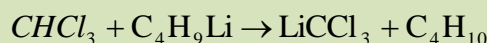
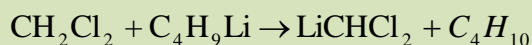
• هاليدات الألكيل في الألكانات التي ترتبط فيها ذرتي هالوجين أو أكثر بنفس ذرة الكربون تصبح شبه خاملة وتحتاج لتوفير ظروف خاصة أو قاسية (Drastic) لتفاعلات الأمامة.



وهذا التفاعل يشبه إمارة الكلوروفورم بالقلويات حيث تتكون فورمات الصوديوم

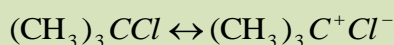


ويتفاعل كل من CH₂Cl₂ والكلوروفورم عند 12 درجة مئوية ليكون مشتقات الليثيوم لهذه الهاليدات.



وهذه المركبات مستقرة حتى درجة حرارة 60°C بصورة جيدة.

في حالات خاصة يكون هذا النوع من المركبات (هاليدات الألكيل) شقوقا عضوية تحمل شحنة موجبة (كاتيونات).



حيث تتكون هاليدات الألكيل الثنائية والثلاثية الكاتيون بسهولة خلافا لما هو الحال في الهاليدات الأولية
(Primary)

