هاليد الألكيل Alkyl Halide

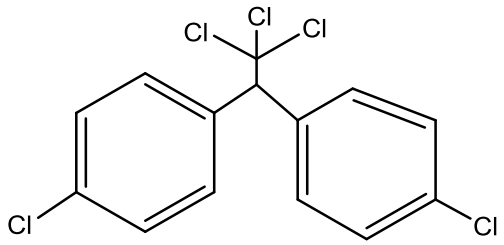
صنف من المركبات العضوية يحوي على ذرة هالوجين او أكثر وغالبا مايرمز له بالرمز R-X حيث X= F , Cl , Br , I اما R فهي اما الكيل اليفاتي او أريل (أروماتي) لها أهمية كبيرة في الكيمياء حيث تعتبر مواد مهمة لتحضير مركبات عضوية اخرى مثل الكحولات والأيثرات والأمينات وغيرها كذلك لها استخدامات كثيرة مثل

$CHCl_3$ (Chloroform :organic solvent)

CF_2Cl_2 (Freon 12 : refrigerant CFC)

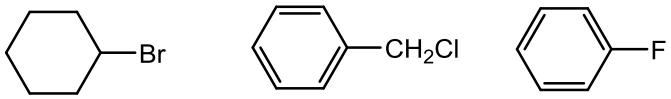
$CF_3CHClBr$ (Haloethane : anesthetic)

DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) insecticide



امثلة أخرى

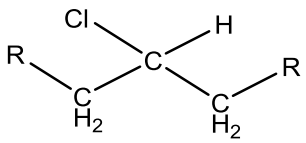
CH_3CH_2Br $CH_2=CHCl$ $CH_3CHBrCH_2Cl$ $HC\equiv CCH_2CH_2I$



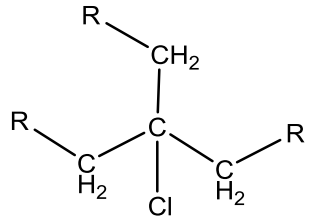
تقسم هاليدات الألكيل الى ثلاثة اقسام رئيسية تبعا لعدد ذرات الكاربون المتصلة بالكاربون حاملة الهاليد

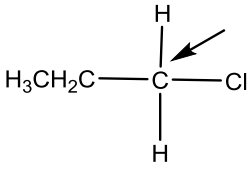
1- هايد الكيل أولي مثل RCH_2CH_2Cl

2- هايد الكيل ثانوي حيث تتصل ذرة الكاربون الحاملة للهاليد بذرتي كاربون مثل

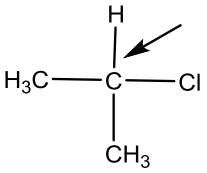


3- هاليد الكيل ثالثي :- ذرة الكاربون الحاملة للهاليد تتصل بثلاث ذرات كاربون

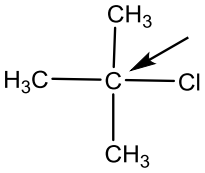




chloropropane
(propyl chloride)
1^o halide

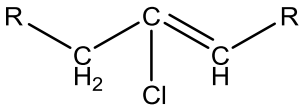


2-chloropropane
(isopropyl chloride)
2^o halide

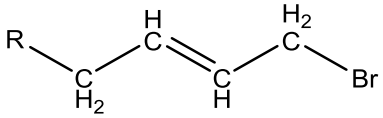


2-methyl-2- chloropropane
(tert-butyl chloride)
3^o halide

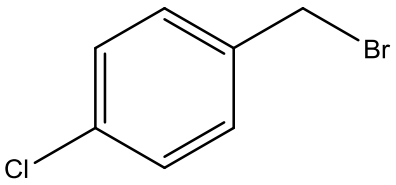
بالأضافة الى vinyl halide حيث يكون الهاليد متصل بذرة الكاربون من تهجين SP^2



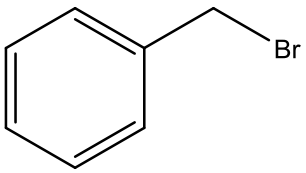
هاليد الألكيل الأليلية



وايضا هاليد الألكيل البنزايلي مثال ذلك



1-(bromomethyl)-4-chlorobenzene
4-chlorobenzylbromide

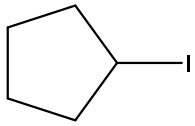


(bromomethyl)benzene
Benzylbromide

تسمية هاليدات الألكيل

التسمية الشائعة :- تتم التسمية بحيث يعتبر الهاليد هو مصدر التسمية والجزء المتبقي هو جزء من الهاليد سواء كان الكيل او أريل مثال ذلك

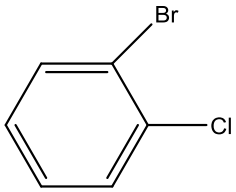
CH_3CH_2Cl	;	$CH_3CHBrCH_3$	;	$(CH_3)_3CCl$
ethylchloride		isopropylbromide		t-butylchloride



cyclopentyliodide

CH_3CHBr_2

ethyl dibromo

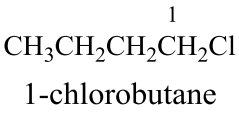


1-bromo-2-chlorobenzene

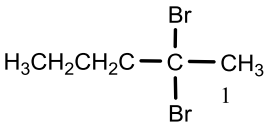
IUPAC التسمية النظامية

Prefix-Parent-Suffix

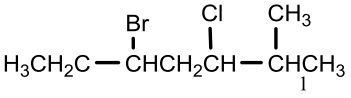
- how many branching groups are present
- how many carbons are in the longest chain.
- name of the family



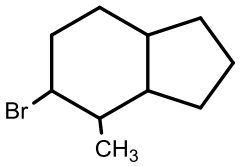
1-chlorobutane



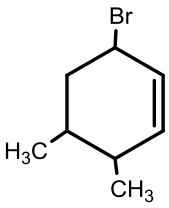
2,2-dibromopentane



5-bromo-3-chloro-2-methylheptane



2-methyl-3-bromobicyclo[4,3,0]nonane



6-bromo-3,4-dimethylcyclohex-1-ene

الخواص الفيزياوية

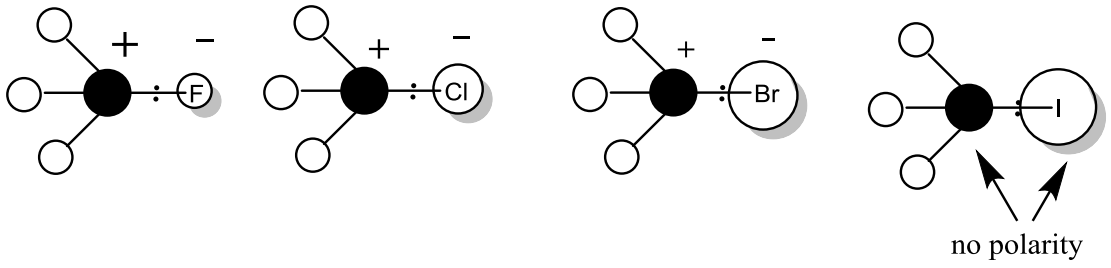
بصورة عامة تزداد درجة غليان وأنصهار هاليدات الألكيل بزيادة العدد الذري للسلسلة اما هاليدات الألكيل التي لها نفس عدد ذرات الكاربون فتزداد درجة الغليان او الأنصهار بزيادة الوزن الذري للهاليد مثال ذلك R-F < R-I كما في ادناه

المركب	د. الغليان	الكثافة	المركب	د. الغليان	الكثافة	المركب	د. الغليان	الكثافة
CH_3F	-78,6	0.877	C_2H_5F	-37.2	0.816	C_3H_7F	-2.5	0.782
CH_3Cl	-24.2	0.991	C_2H_5Cl	12.2	0.921	C_3H_7Cl	46.5	0.912
CH_3Br	3.56	1.732	C_2H_5Br	38.0	1.430	C_3H_7Br	71.0	1.351
CH_3I	42.5	2.279	C_2H_5I	72.2	1.993	C_3H_7I	102.5	1.749

ايضا هي مركبات لا تذوب في الماء وتذوب في اغلب المذيبات العضوية وكهروسالبية الهالوجينات تزداد بنقصان الوزن الذري اي ان الفلور اكثر سالبية من الكلور ثم ياتي البروم واخيرا اليود F>Cl>Br>I وهذا الأختلاف يؤثر على طول الآصرة بين الكاربون والهاليد بالأضافة الى طاقة التاين كما في ادناه

المركب	طول الرابطة A^o	طاقة تأين الرابطة
CH_3F	1.39	109
CH_3Cl	1.78	84
CH_3Br	1.93	70
CH_3I	2.14	56

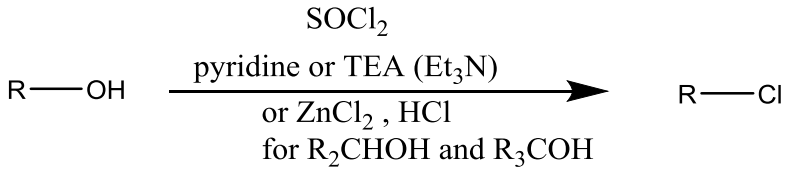
فمن الجدول يمكن استنتاج ان C-I هي اسرع من C-F حيث تكون الآصرة بين الكاربون واليود اطول وبالتالي تحتاج الى طاقة اقل لكسرها عكس الفلور الأكثر سالبية وذي الآصرة الأقصر وبالتالي يحتاج الى طاقة اعلى لكسر الآصرة .

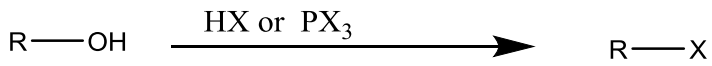


وبذلك تكون سرعة مغادرة ذرة الهالوجين كالتالي

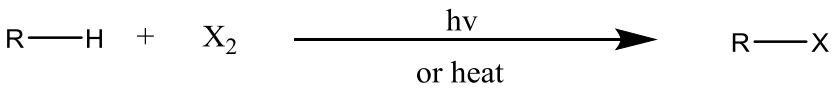
I > Br > Cl > F

1-From Alcohol

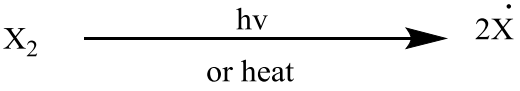




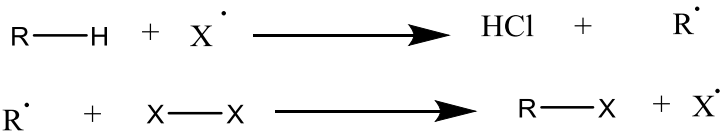
2-From alkane :(Free radical mechanism)



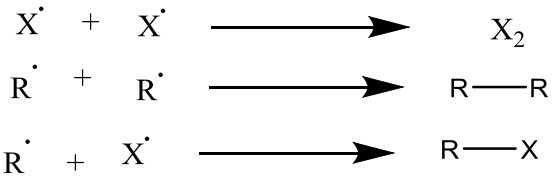
Mechanism:
1- Initiation step



2- propagation step

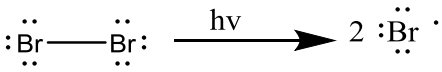


3- Termination step

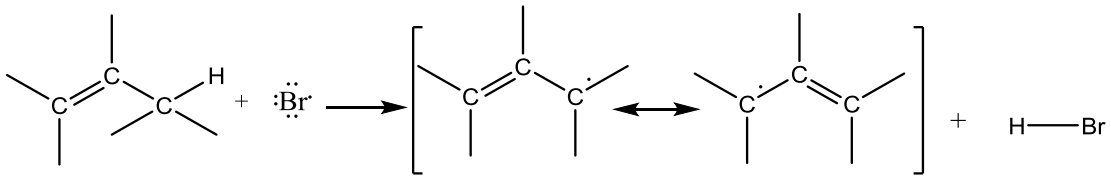


Mechanism of Allylic Bromination

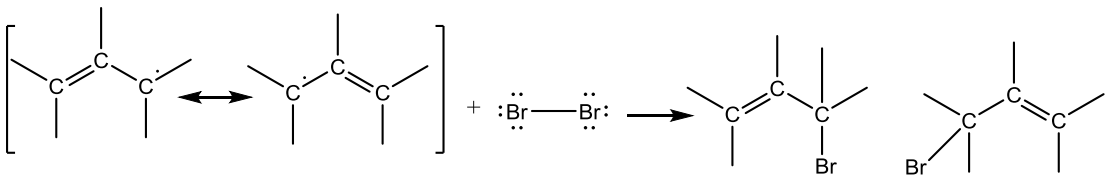
Initiation step :- Bromine absorbs light, causing formation of radicals.



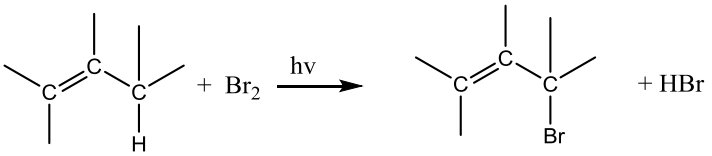
First propagation step :- a bromine radical abstracts an allylic hydrogen .



Second propagation step :- radical carbon react with bromine .



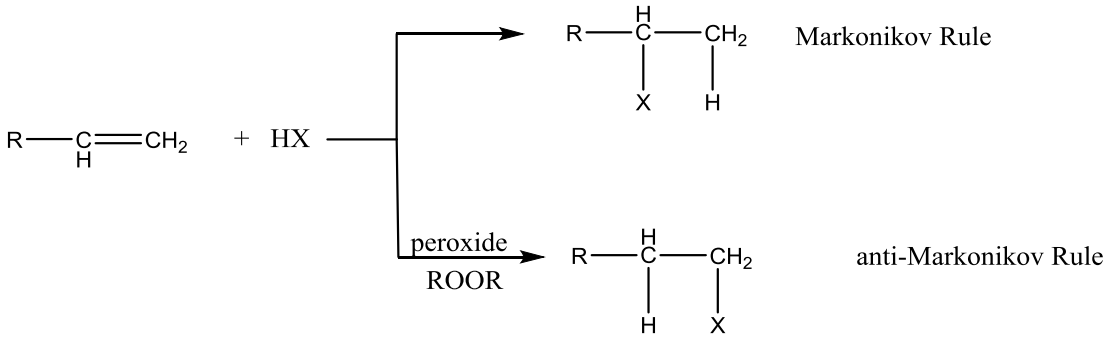
overal reaction



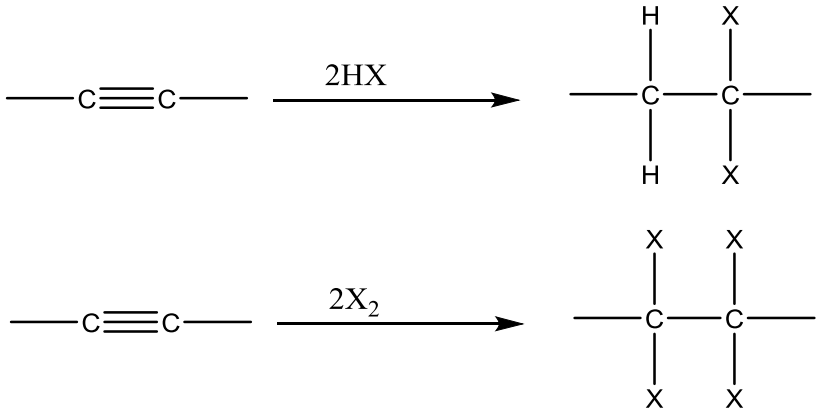
an allylic hydrogen

an allylicbromide

3- From Alkene :- Electrophilic addition of hydrogen halides (HX) to alkene



4- From alkyne



Reactivity of Alkyl Halides

هاليدات الألكيل كمجموعة وظيفية تتكون من ذرة كاربون ذات تهجين SP^3 تتصل بمجموعة الهاليد عبر الآصرة C-X . ان الآصرة C-X تختلف عن الآصرة C-H في ذرة الكاربون الحاملة للهاليد حيث الاصرة C-H تكون من نوع سكما وهي اصرة قوية بالمقارنة مع الآصرة C-X التي تكون آصرة مستقطبة نتيجة للكهروسالبية العالية لمجاميع الهاليد ولذلك تعد مجاميع هاليد الألكيل مجاميع مغادرة جيدة بأستثناء الفلور .

Selectivity & reactivity

As reactivity increase → Selectivity decrease

-According to reactivity Cl > Br -So according to selectivity Cl < Br

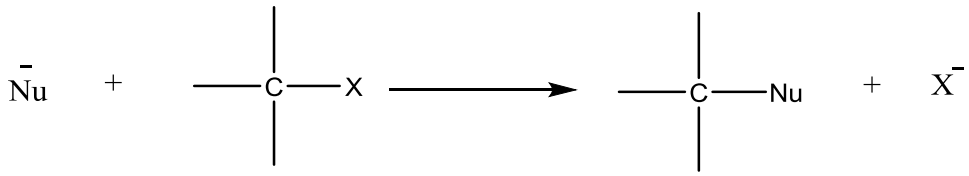
Reaction of alkyl halides

Alkyl halides undergo not only nucleophilic substitution but elimination , and both reactions are carried out in basic reagents. Often substitution and elimination reactions occur in competition with each other . In general , most nucleophiles can also act as bases , therefore the preference for elimination or substitution is determined by the reaction conditions and the alkyl halide used.

هاليدات الألكيل لا تدخل تفاعل إضافة نيوكلوفيلية فقط وإنما أيضا تفاعل حذف وكلا التفاعلين يحدثان في المحيط القاعدي وغالبا ما يتنافسان معا وبصورة عامة معظم النيوكلوفيلات ممكن ان تسلك سلوك قاعدة ولذلك تفضيل تفاعل الحذف او الأضافة يعتمد على ظروف التفاعل وطبيعة هاليد الألكيل المستخدم

Nucleophilic Substitution (SN) Reactions

Reaction in which nucleophilie (Nu) replace another group at SP^3 carbon atom .



Types of Nucleophilic Substitution (SN) Reactions

1- SN1"Unimolecular nucleophilic subs reactions" involving a single molecule

2- SN2"Bimolecular nucleophilic subs reactions" involving a tw0 molecule

3- SNi"Internal nucleophilic subs reactions"

1- SN1"Unimolecular nucleophilic substitution reactions"

a) kinetics (unimolecular reaction):

The rate of reaction depend on the conc of substrate only rate a[R-X]

b) Reaction Mechanism :- occur on two step mechanism

step 1:- slow step "Rate determining step formation of carbocation