

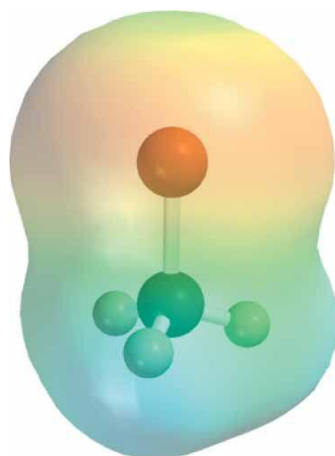


# شیمی آلی

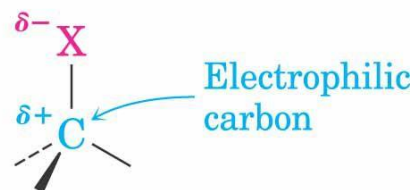
## فصل 5: واکنشهای آلکیل هالیدها

## ساختمان الکیل هالید:

- ❑ پیوند کربن- هالوژن در الکیل هالیدها یک پیوند قطبی است.
- ❑ هالوژن به دلیل داشتن الکترونگاتیویته بیشتر دارای بار منفی و کربن دارای بار مثبت است.
- ❑ پس کربن به عنوان **الکتروفیل** عمل کرده و با نوکلئوفیل ها واکنش بدهد.



©2004 Thomson - Brooks/Cole



## واکنش الکیل هالید با نوکلئوفیل ها:



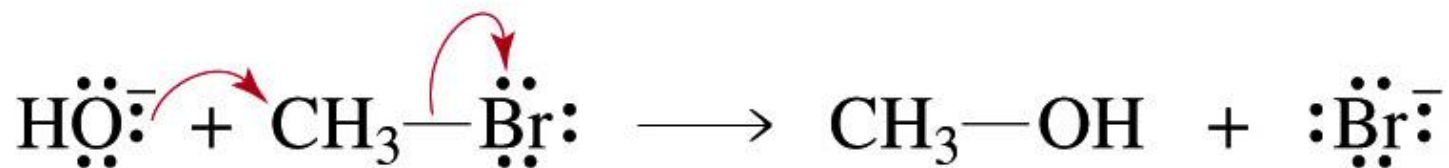
<i>Nucleophile</i>			<i>Product</i>	<i>Class of Product</i>
R—X	+ $\text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}$	$\longrightarrow$	R— $\ddot{\text{I}}\text{:}$	alkyl halide
R—X	+ $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}$	$\longrightarrow$	R— $\ddot{\text{O}}\text{H}$	alcohol
R—X	+ $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{R}'$	$\longrightarrow$	R— $\ddot{\text{O}}\text{R}'$	ether
R—X	+ $\text{:}\ddot{\text{S}}\text{H}$	$\longrightarrow$	R— $\ddot{\text{S}}\text{H}$	thiol (mercaptan)
R—X	+ $\text{:}\ddot{\text{S}}\text{R}'$	$\longrightarrow$	R— $\ddot{\text{S}}\text{R}'$	thioether (sulfide)
R—X	+ $\text{:NH}_3$	$\longrightarrow$	R— $\text{NH}_3^+ \text{X}^-$	amine
R—X	+ $\text{:}\ddot{\text{N}}=\text{N}^+=\ddot{\text{N}}\text{:}^-$	$\longrightarrow$	R— $\ddot{\text{N}}=\text{N}^+=\ddot{\text{N}}\text{:}^-$	azide
R—X	+ $\text{:C}\equiv\text{C-R}'$	$\longrightarrow$	R— $\text{C}\equiv\text{C-R}'$	alkyne
R—X	+ $\text{:C}\equiv\text{N:}$	$\longrightarrow$	R— $\text{C}\equiv\text{N:}$	nitrile
R—X	+ $\text{R}'-\text{CO}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$	$\longrightarrow$	R'— $\text{COO-R}$	ester
R—X	+ $\text{:P(Ph)}_3$	$\longrightarrow$	$[\text{R-PPh}_3]^+ \text{X}^-$	phosphonium salt

برای این واکنشها دو مکانیسم وجود دارد:  $S_N1$  و  $S_N2$

## $S_N2$

- نوکلئوفیل از سمت پشت حمله کرده و هالوژن از سمت جلو خارج می شود.
- وارد شدن نوکلئوفیل و خروج هالوژن به طور همزمان است.
- تشکیل حد واسط نوکلئوفیل و الکیل هالید دخالت دارد.
- پس سرعت به این دو عامل دخالت دارد.

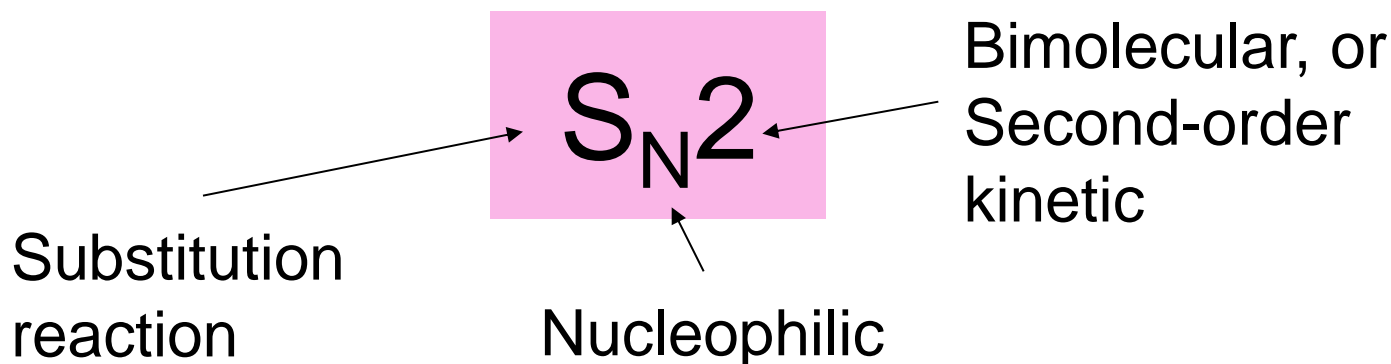
**mechanism of the  $S_N2$  reaction**



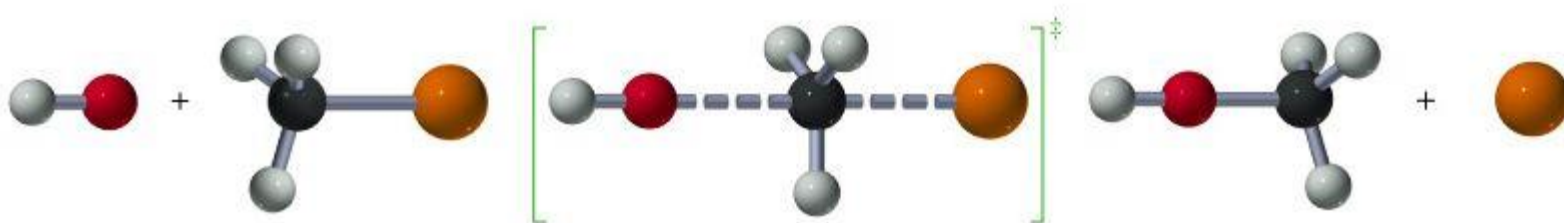
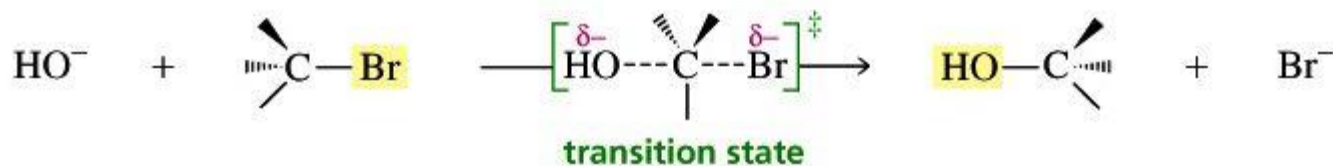
■ سرعت واکنش به غلظت نوکلئوفیل و ماده اولیه بستگی دارد.

$$rate = \frac{d[CH_3Cl]}{dt} = k[CH_3Cl][OH^-]$$

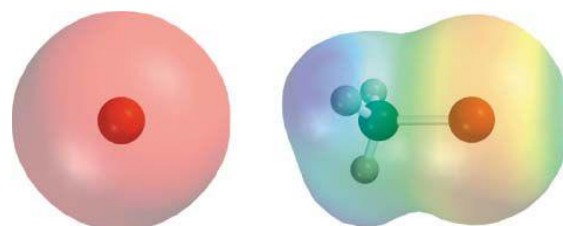
■ به این واکنش جانشینی نوکلئوفیلی نوع دوم می گویند.



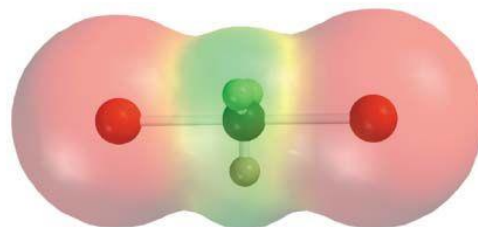
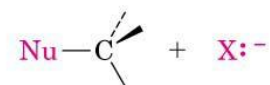
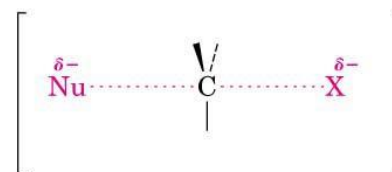
نوکلئوفیل از سمت پشت حمله کرده و هالوژن از سمت جلو خارج می شود. در حدواسط هر دو ملکول حضور دارند.



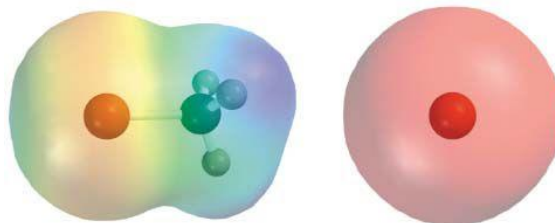
در این شکل هم ابر الکترونی مواد نمایش داده شده است.



**Tetrahedral**



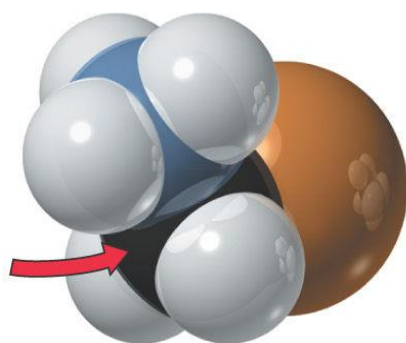
**Planar**



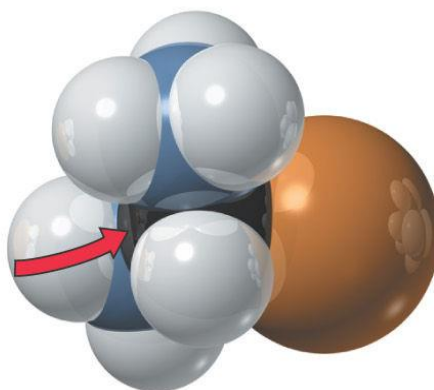
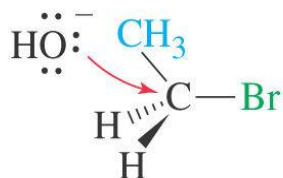
**Tetrahedral**

© Thomson - Brooks Cole

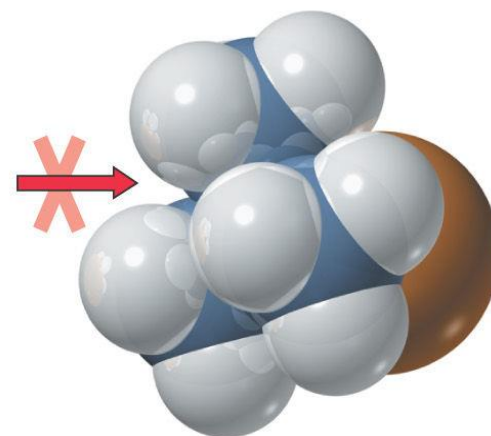
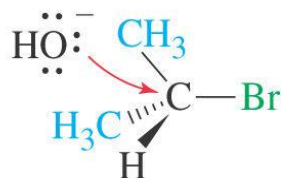
در اینجا سه نوع آلکیل هالید را نشان می دهد که آلکیل هالید  
نوع سوم به دلیل ازدحام فضایی به سختی انجام می شود.



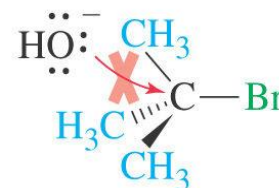
ethyl bromide ( $1^\circ$ )  
attack is easy



isopropyl bromide ( $2^\circ$ )  
attack is possible



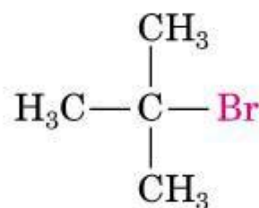
*t*-butyl bromide ( $3^\circ$ )  
attack is impossible



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

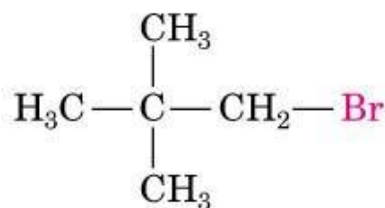


در اینجا سرعت واکنش بررسی شده است.



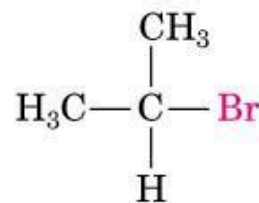
Tertiary

<1



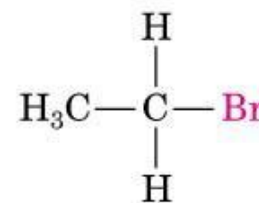
Neopentyl

1



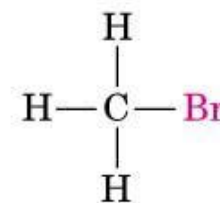
Secondary

500



Primary

40,000



Methyl

2,000,000

Relative  
reactivity

Less  
reactive

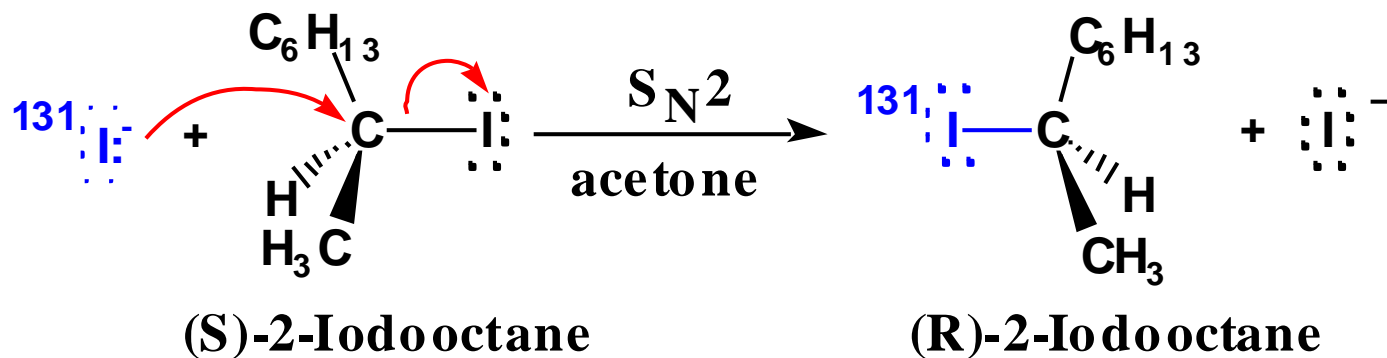
$S_N2$  reactivity

More  
reactive

© Thomson - Brooks Cole

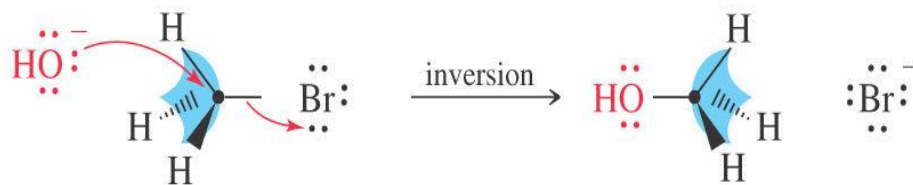
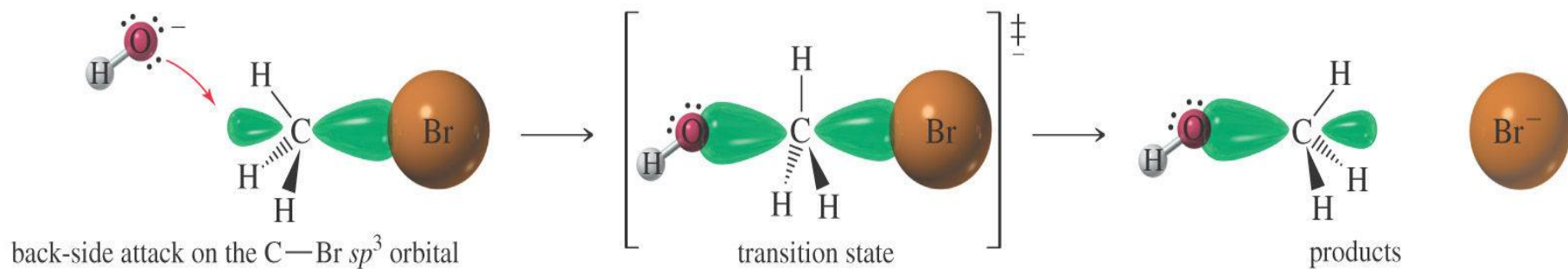
پس به طور کلی خواهیم داشت:  $CH_3X > 1^\circ > 2^\circ \gg 3^\circ$

ماده اولیه با شیمی فضایی **S** وارد واکنش **S<sub>N</sub>2** شده و محصول **R** به وجود آمده است. نتیجه می گیریم که واکنش **S<sub>N</sub>2** با تغییر کنفیگوراسیون همراه است.



علت این است که حمله از سمت پشت صورت گرفته است و گروه ترک کننده از سمت جلو خارج شده است. و شکل فضایی ملکول تغییر کرده است.





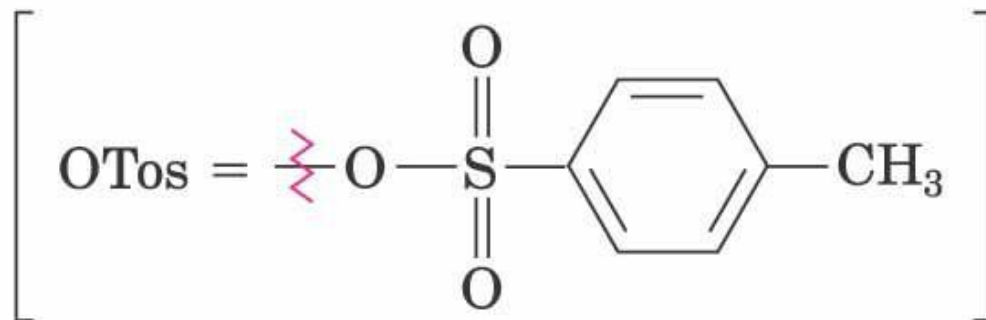
Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

## گروه ترک کننده:

واکنش  $S_N2$  به شدت به گروه ترک کننده وابسته است. اگر گروه ترک کننده بنیان اسید قوی باشد واکنش سریع انجام می شود. توسیلات یکی از مهمترین ترک کننده ها است.



where  $X = Cl, Br, I, OTos$   
 $Nu = A \text{ nucleophile}$



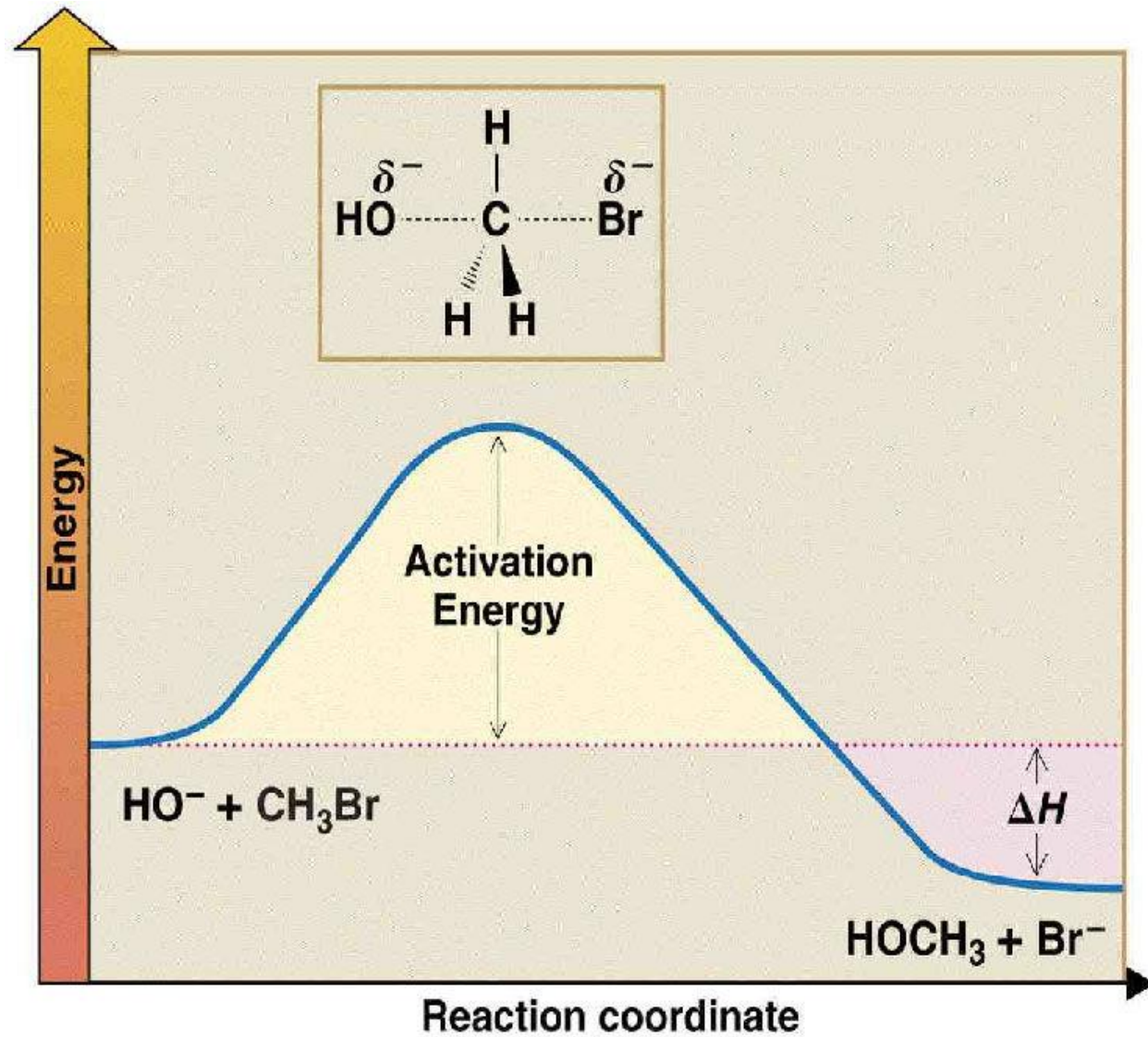
## اثر حلال:

در این واکنشها از حلال پروتون دار مانند متانول و آب و حلال های قطبی مانند دی متیل سولفوکسید استفاده می شود.



rate	Relative Type	Solvent
1	polar protic	$\text{CH}_3\text{OH}$
7	polar protic	$\text{H}_2\text{O}$
1300	polar aprotic	DMSO
2800	polar aprotic	DMF
5000	polar aprotic	Acetonitrile

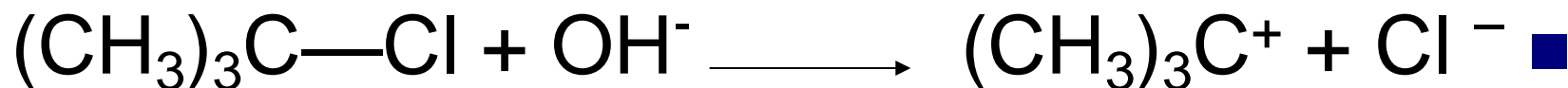
# دیاگرام انرژی:



# $S_N1$

■ مکانیسم دوم:

■ در مرحله اول گروه ترک کننده خارج شده و یک کربوکاتیون ایجاد می کند:

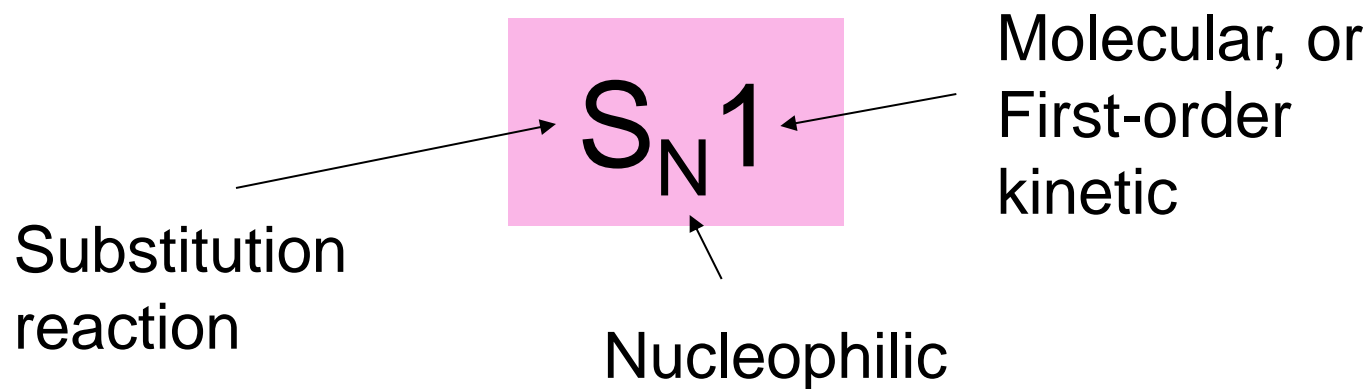


■ در تشکیل این حدواسط (کربوکاتیون) فقط یک ملکول دخالت دارد یعنی فقط الکیل هالید.

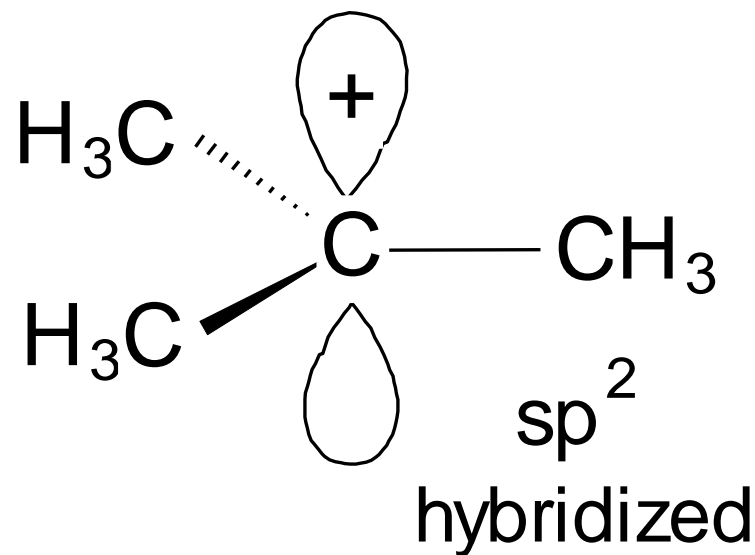
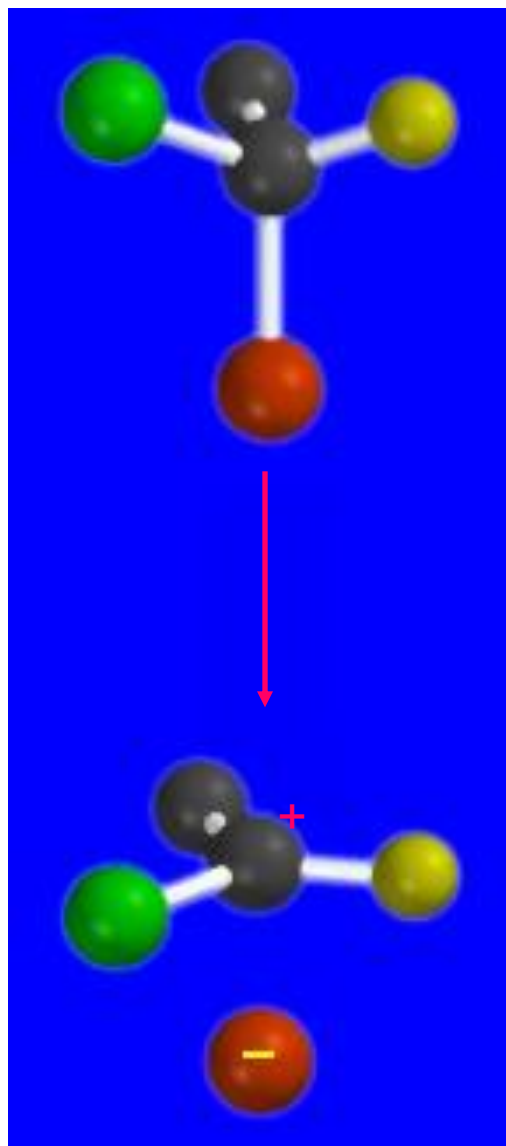
$$\text{rate: } R = k[(CH_3)_3CCl] \quad \blacksquare$$



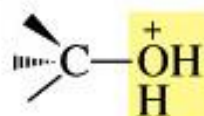
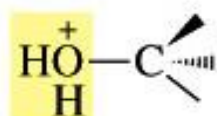
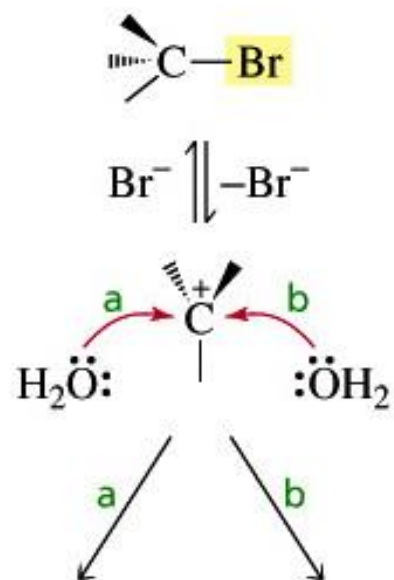
■ به این واکنش جانشینی نوکلئوفیلی نوع اول می گویند.



کربوکاتیون جزئی مثبتی است که دارای هیبرید  $sp^2$  است و به صورت مسطح است.

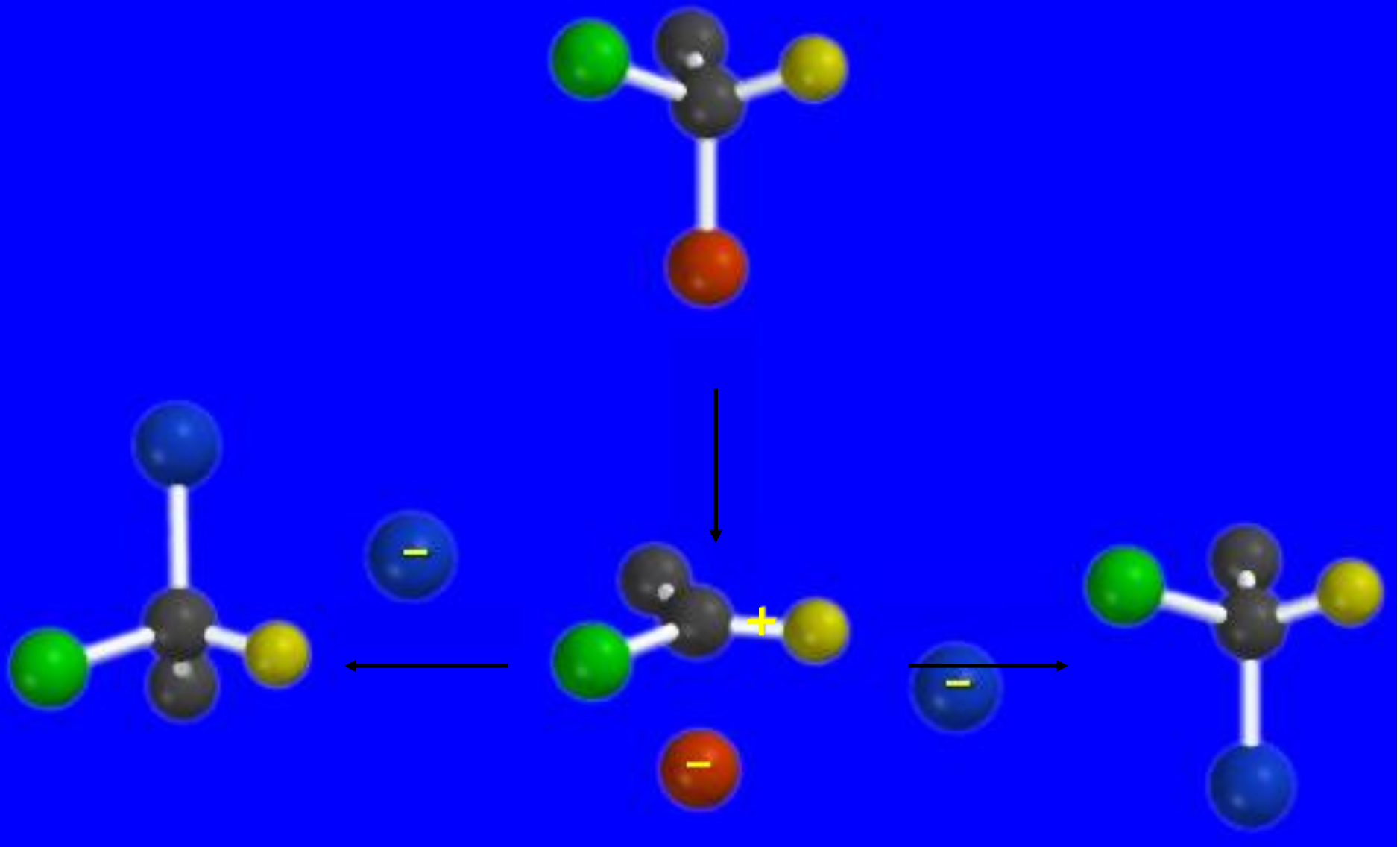


در واکنش  $S_N1$  هالوژن جدا می شود و کربوکاتیون به وجود می آید  
 نوکلئوفیل از دو طرف می تواند به کربوکاتیون حمله کند و دو محصول  
 تشکیل می شود.



inverted configuration  
 relative to the configuration  
 of the alkyl halide

same configuration as  
 the alkyl halide



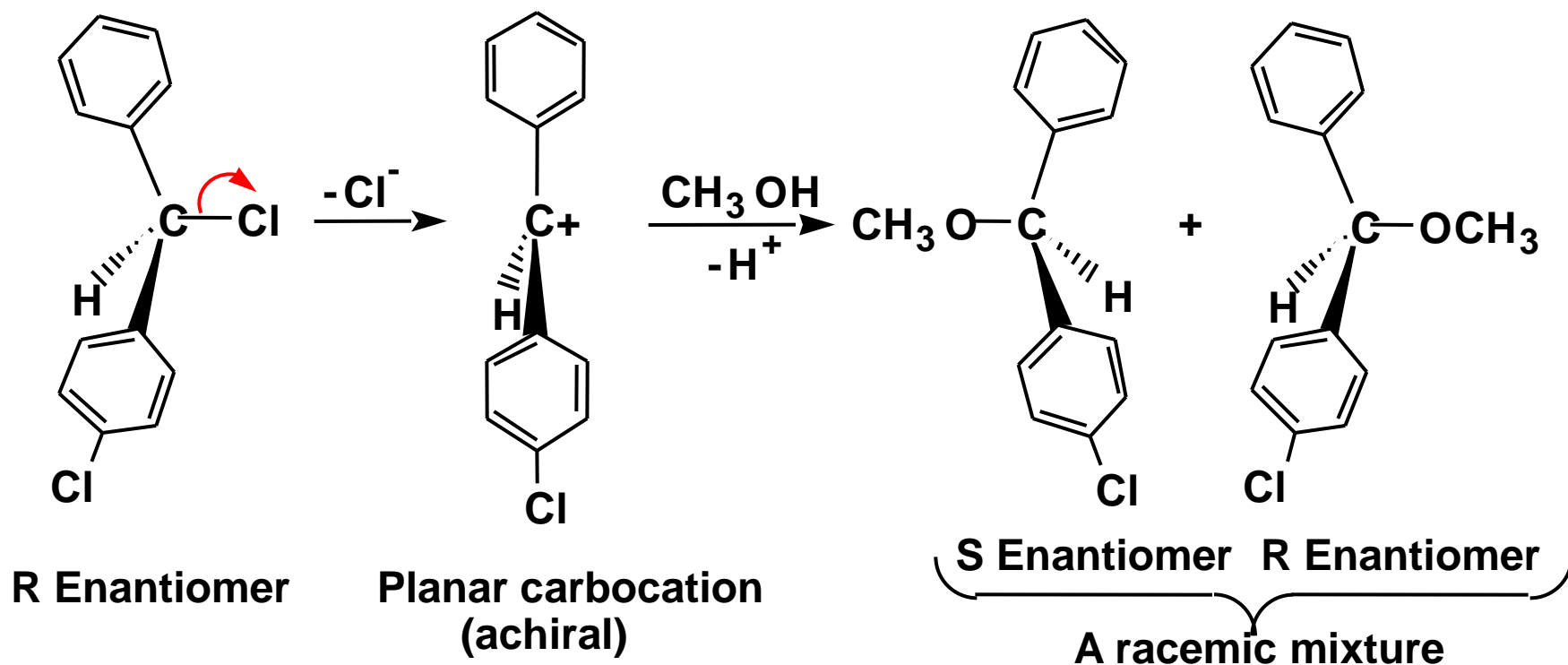
More than 50%

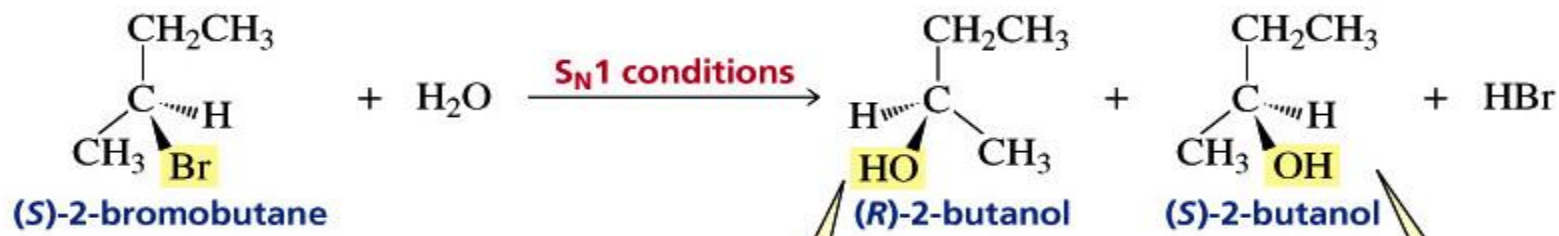
Less than 50%

چون کربوکاتیون **مسطح** است پس نوکلئوفیل از هر دو طرف حمله می کند دو محصول تشکیل شده **انانتیومر هم** هستند که **مخلوط راسمیک** تشکیل می شود.

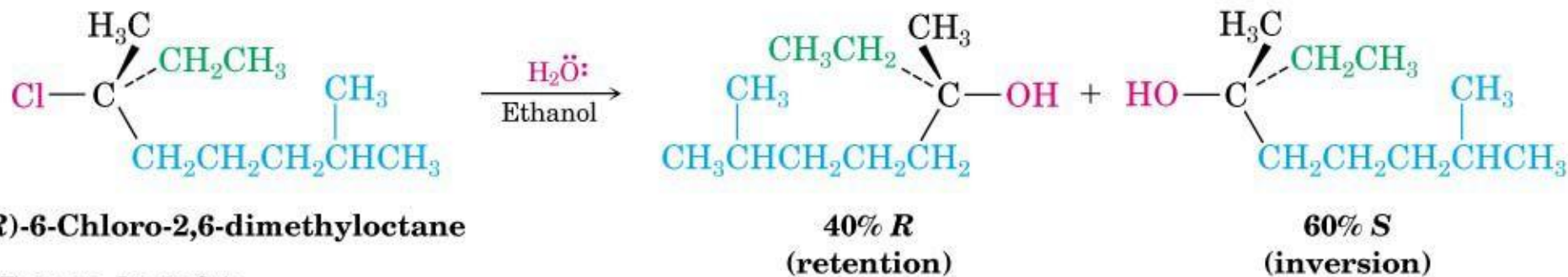


واکنش  $S_N2$  همراه با تغییر کنفیگوراسیون است در حالی که  
 واکنش  $S_N1$  همراه با راسمیک شدن است.

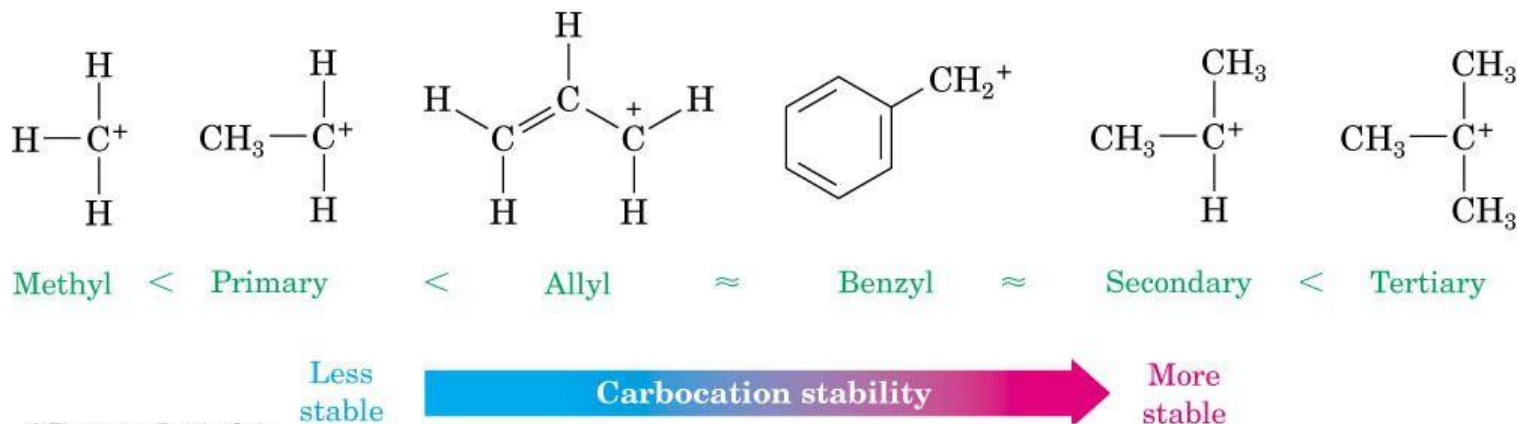




both enantiomers

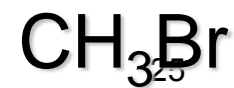
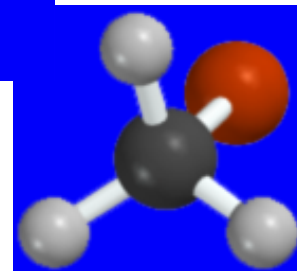
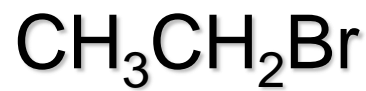
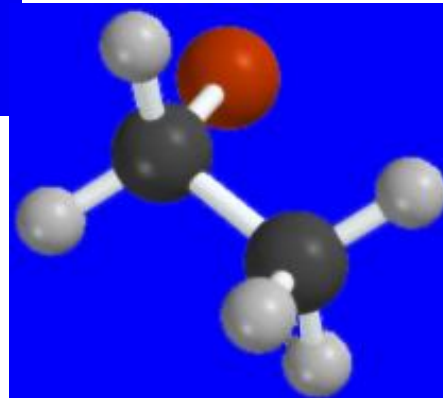
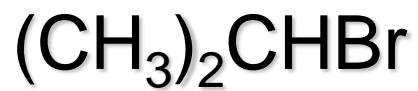
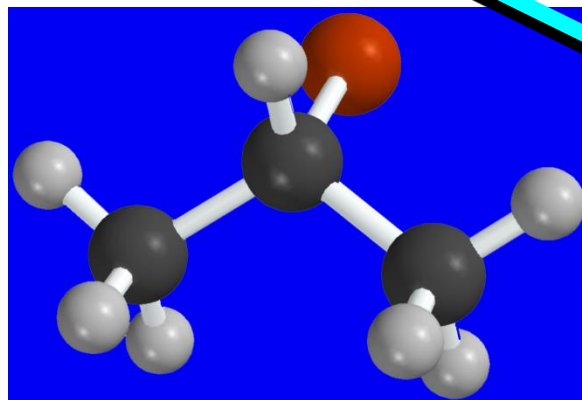
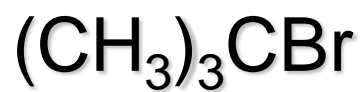
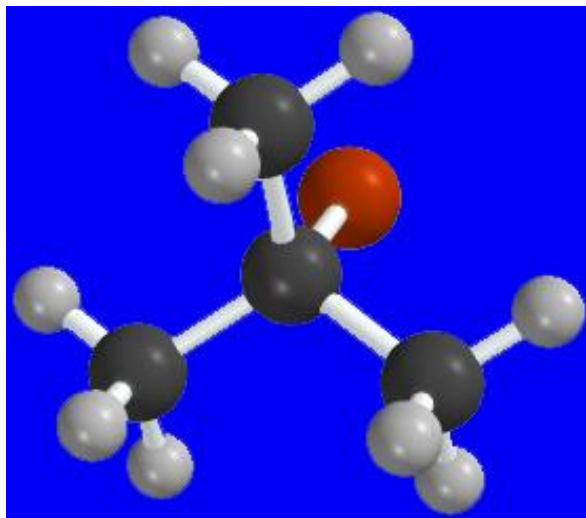


چون کربوکاتیون نوع سوم پایدارتر از همه است پس سریع تشکیل می شود پس واکنش  $S_N1$  را سریع تر انجام می دهد.

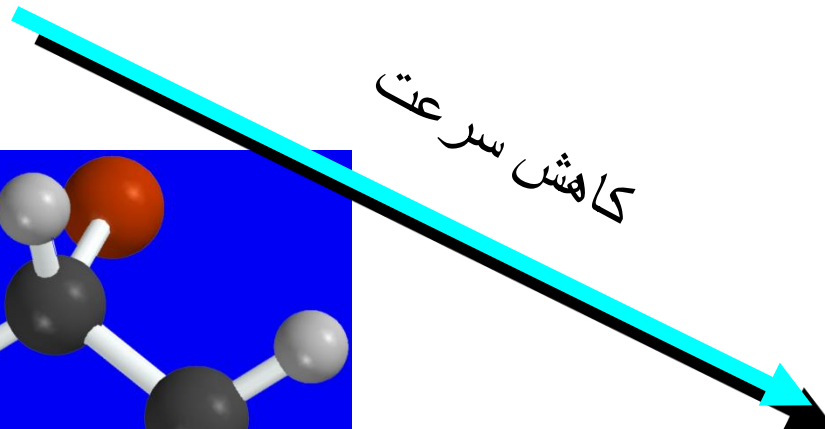


© Thomson - Brooks Cole





کاهش سرعت

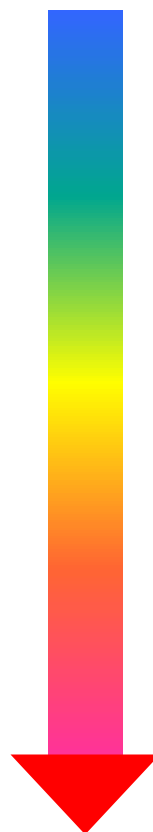


اثر حلال:

واکنش SN1 در حلال قطبی با سرعت زیادی انجام می شود  
چون حلال کربوکاتیون را پایدار می کند.

Solvent	Dielectric constant	Relative rate
acetic acid	6	1
methanol	33	4
formic acid	58	5,000
water	78	150,000

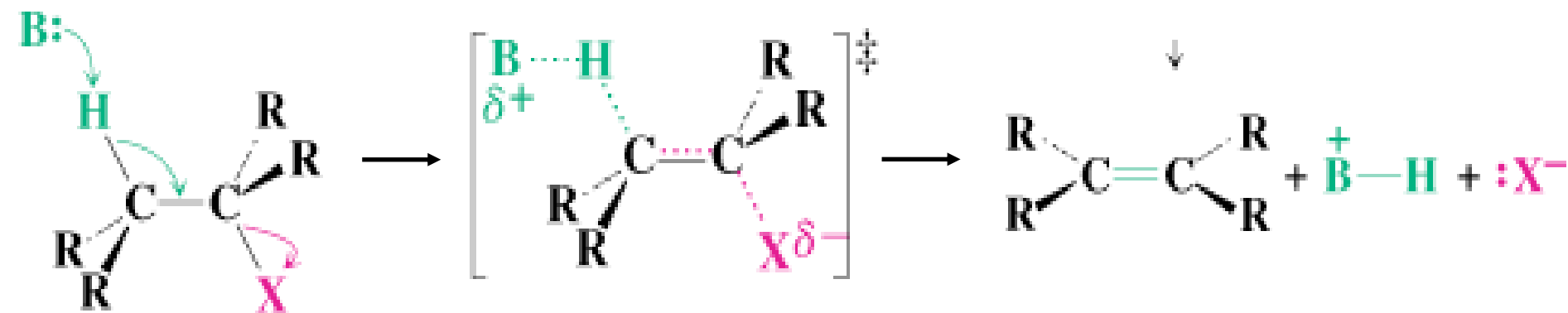
قطبیت زیاد



سرعت زیاد

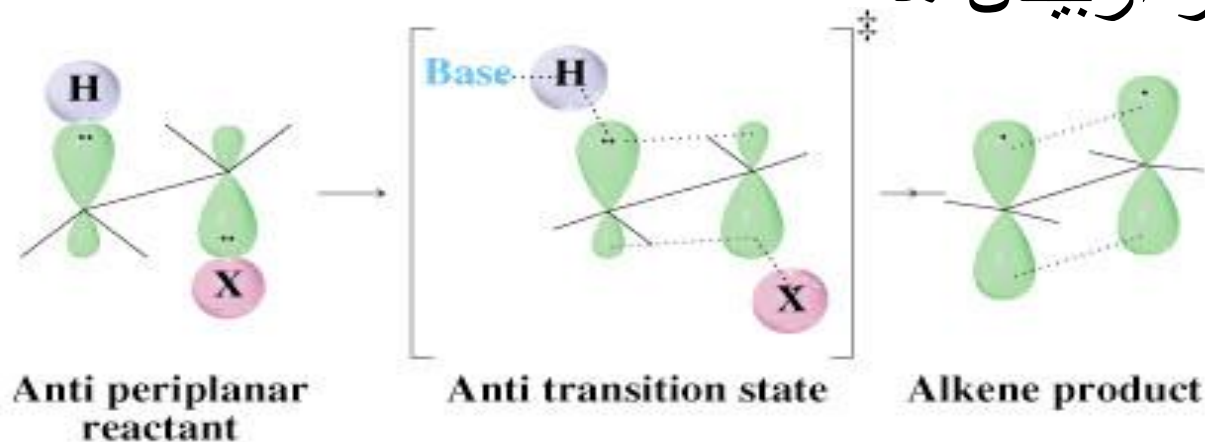
واکنشهای حذفی الکیل هالید ها:  
وقتی یک الکیل هالید مورد حمله یک باز قرار می گیرد HX حذف می شود و الکن را تولید می کند.  
در مورد حذف هم دو مکانیسم وجود دارد .  
مکانیسم اول مانند واکنش  $S_N2$  به طور همزمان صورت می گیرد یعنی باز هیدروژن را می گیرد و از طرف دیگر هم هالوژن حذف می شود.

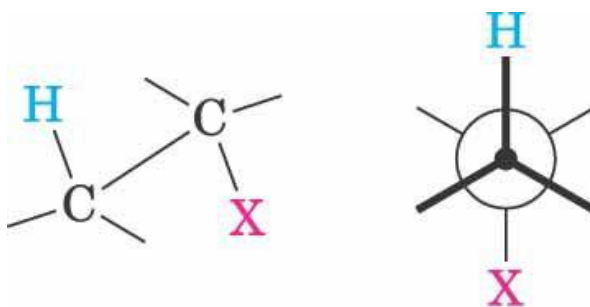
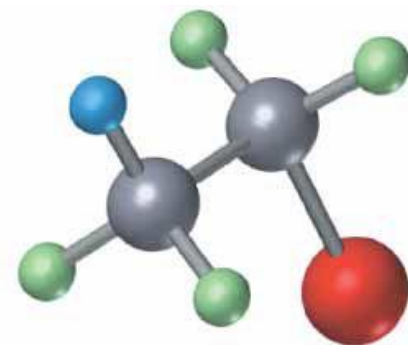
در این حذف دو ملکول دخالت دارد پس به این واکنش  $E_2$  می گویند.



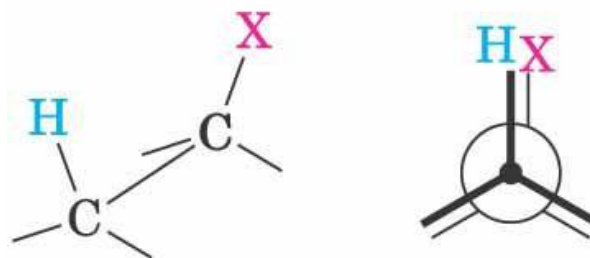
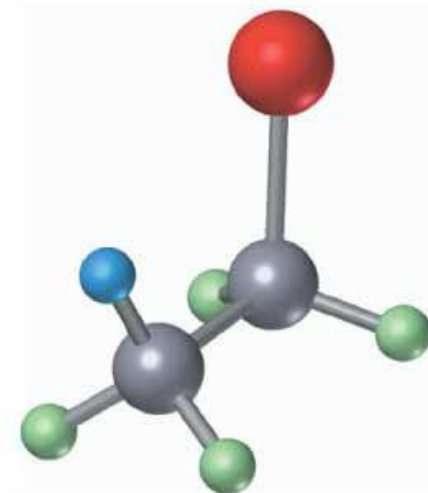
روی کربن کنار هالوژن چند هیدروژن وجود دارد باز فقط هیدروژن موقعیت آنتی نسبت به هالوژن را جدا می کند.

همپوشانی مجاز اربیتال ها





**Anti periplanar geometry  
(staggered, lower energy)**



**Syn periplanar geometry  
(eclipsed, higher energy)**

©2004 Thomson - Brooks/Cole

■ هیدروژن و

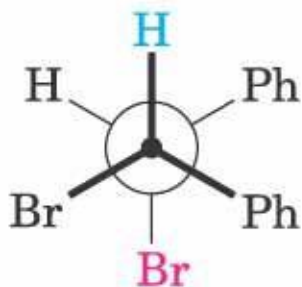
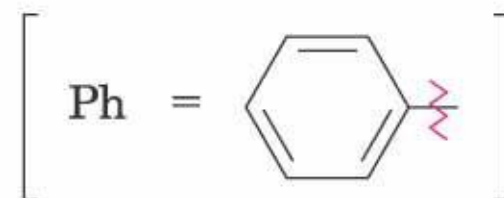
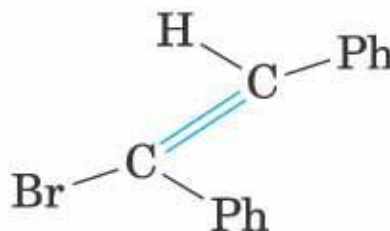
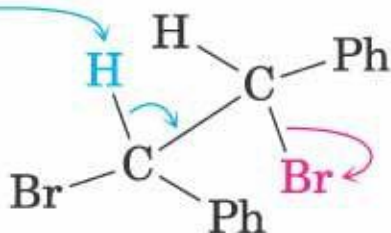
هالوژن نسبت به  
هم آنتی هستند.

■ هیدروژن و

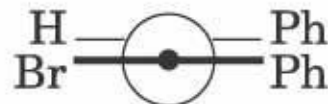
هالوژن نسبت به  
هم سین هستند.

در این واکنش ترکیب مزو با باز واکنش می دهد و الکنی که تولید می شود E است.

Base:

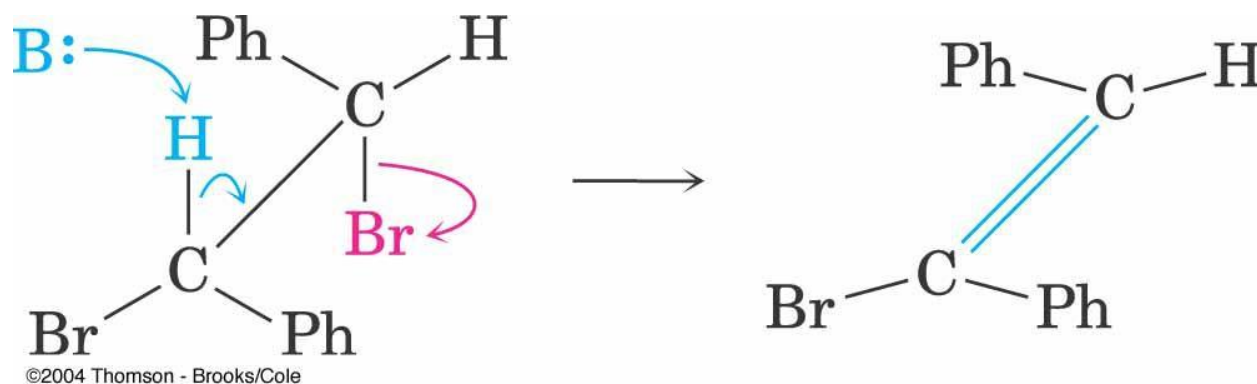


***meso*-1,2-Dibromo-  
1,2-diphenylethane  
(anti periplanar geometry)**



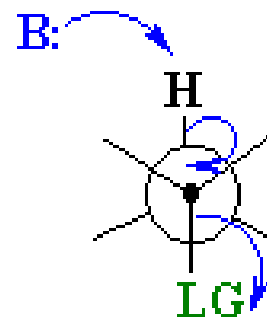
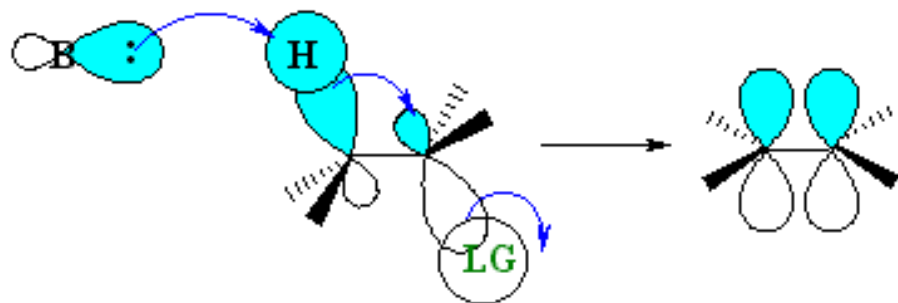
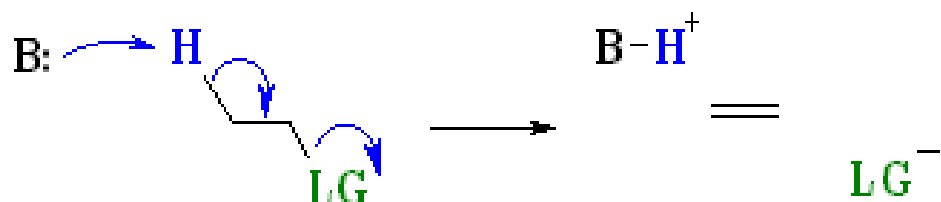
**(*E*)-1-Bromo-  
1,2-diphenylethylene**

اگر ماده اولیه مزو نباشد الکنی که تولید می شود Z است.

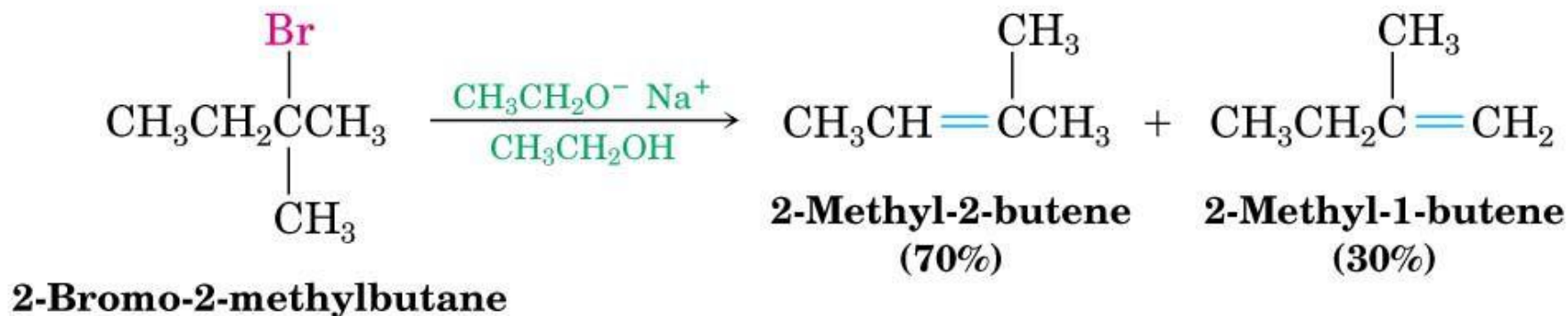
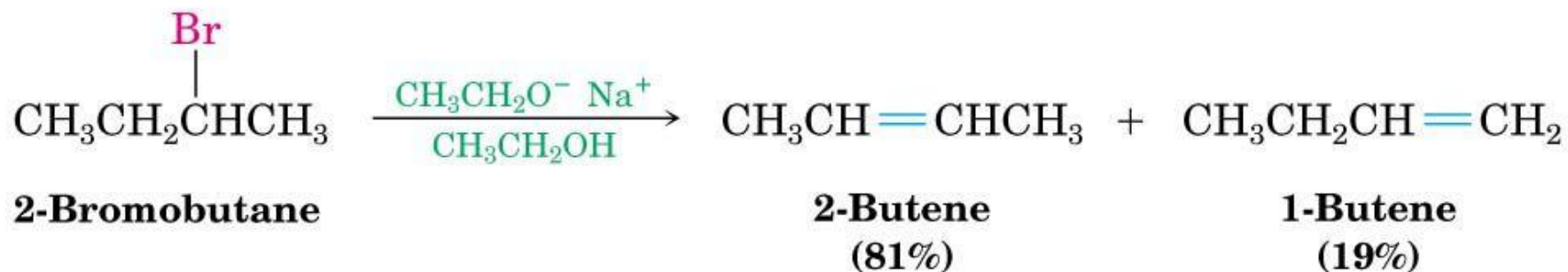




# بررسی موقعیت آنتی به صورت خطی و اربیتالی و فرم نیومن:

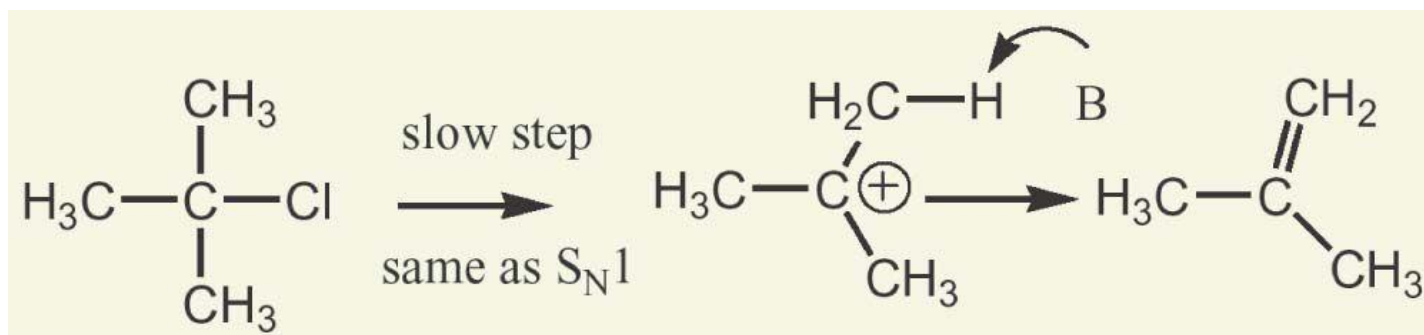


وقتی دو هیدروژن آنتی داشته باشیم پس بعد از حذف دو الکن تولید خواهد شد. و الکن با استخلاف بیشتر محصول اصلی است.

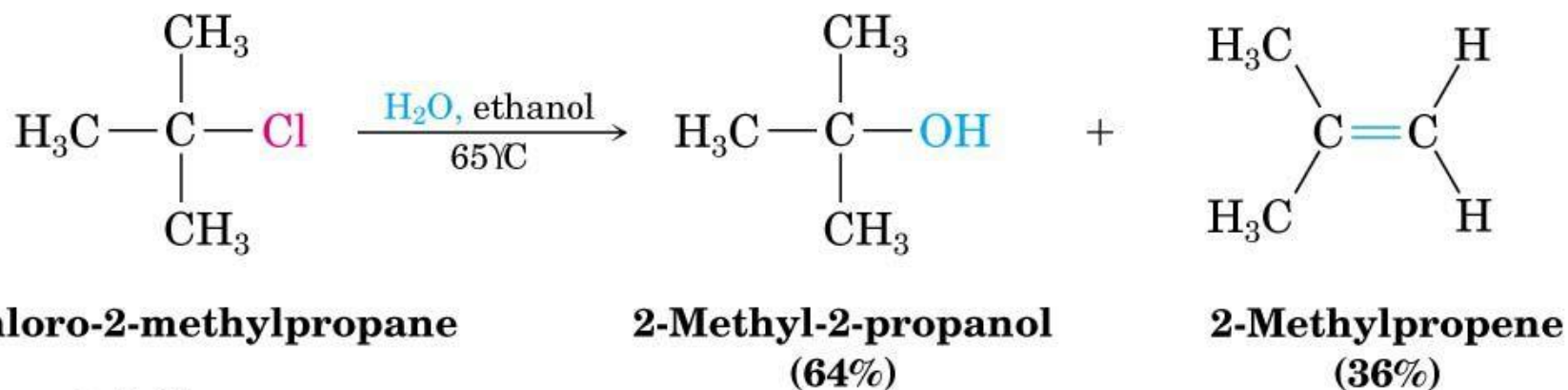


مکانیسم دوم مانند واکنش  $S_N1$  است یعنی هالوژن جدا شده و یک کربوکاتیون تشکیل می شود. بعد باز هیدروژن را می گیرد در تشکیل حد واسطه یک ملکول دخالت دارد پس به این واکنش  $E_1$  می گویند.

$$V = k [RX] \blacksquare$$



وقتی واکنش در یک حلال خالص انجام شود که حلال به عنوان باز هم است واکنش حذف  $E_1$  و  $SN_1$  همزمان انجام می شود.



الکیل هالید های نوع دوم از طریق هر یک از چهار مکانیسم می توانند واکنش دهند اما با انتخاب شرایط مناسب فقط یکی از واکنش ها را می توان انجام داد. اگر باز قوی استفاده شود  $E_2$  و  $S_N2$  انجام می شود

