

الباب الرابع :

المركبات العضوية الهالوجينية

هاليدات الألكيل وهاليدات الأريل

تحضير هاليدات الألكيل وهاليدات الأريل

هلجنة الهيدروكربونات

هاليدات ألكيل من الكحولات

الإضافة إلى الألكينات

تبادل الهالوجين

استعمال هاليدات الألكيل في التحضير بواسطة الإحلال

ميكانيكية الاستبدال والانتزاع

الكيمياء الفراغية لتفاعلات الاستبدال والانتزاع

الاستبدال النيوكليوفيلي في هاليدات أريل

المركبات العضوية الفلزية

تحضير مركبات جرينيارد

تفاعلات مركبات جرينيارد

عديدة الهاليدات

المركبات عديدة الهالوجين

(أ) مشتقات الميثان عديدة الهالوجين

(ب) عديدة الهاليدات الأخرى

الأسئلة

الباب الرابع :

المركبات العضوية الهالوجينية

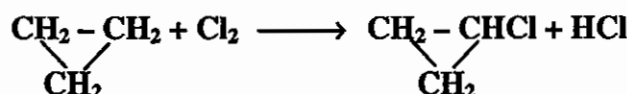
هاليدات الألكيل وهاليدات الأريل :

في هذا الباب تم فصل المركبات أحادية الهالوجين (هاليدات ألكيل أو أريل) عن المركبات عديدة الهالوجين وتعتبر الكلوريدات والبروميدات واليوديدات من أكثر الهاليدات شيوعاً وأكثرها استخداماً في التخليقات العضوية . أما الفلوريدات فهي نادرة الاستعمال بالرغم من أن هناك بعضاً من المركبات عديدة الفلوريد الشائعة .

تحضير هاليدات الألكيل وهاليدات الأريل:

هلعنة الهيدروكربونات :

الهلعنة المباشرة للألكانات تعطي خليطاً من النواتج إلا في حالة الألكانات ذات التراكيب المتماثلة كما في كلورة البروبان الحلقي في حالة البخارية كما يلي :

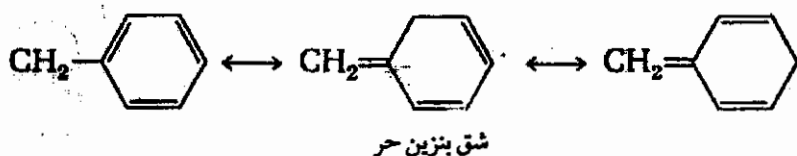


(بعض مركبات ثنائي كلورو)

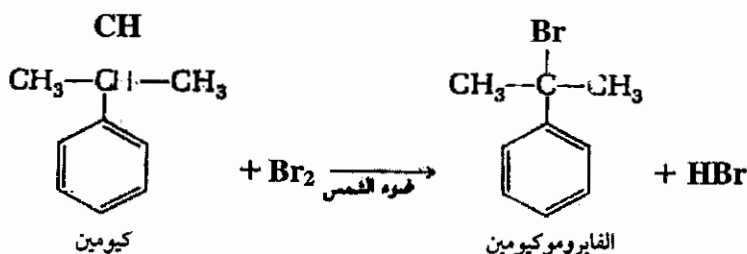
وهذه الطريقة مفيدة أيضاً إذا كانت بعض ذرات الهيدروجين في المركب يسهل إحلالها مثل ذرات الهيدروجين المتصلة بكاربون مجاورة لرابطة مزدوجة أو حلقة أروماتية .

وفي كل الأحوال يتم التفاعل بواسطة ميكانيكية الشق الحر . ونجد أن التآرجح يعمل

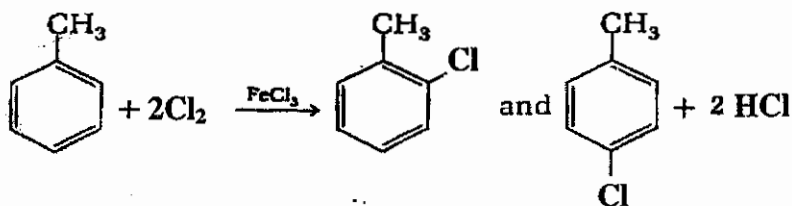
على استقرار الشق الحر المجاور لرابطة مزدوجة أو حلقة أروماتية. لذا نجد أن ذرات الهيدروجين في هذه المواقع يسهل إحلالها بالهالوجينات.



ولهذا ليس من الغريب أن تتم برومة كيومين طبقاً للمعادلة التالية بالرغم من وجود إحدى عشرة ذرة من الهيدروجين كان يمكن للبروم أن يحل محلها.



ويتم إحلال ذرات الهيدروجين في الحلقات الأروماتية بميكانيكية أيونية وتنتج مخاليط من هاليدات أريل. إلا أن تركيب هذه المخاليط يخضع لقواعد التوجيه لذا يعطي تولوين خليطاً يتكون أساساً من أورثو - كلوروتولوين وبارا - كلوروتولوين والتي تنصهر عند 75°C ، 34°C على الترتيب ويمكن فصلها بسهولة بالتبلور التجزيئي.

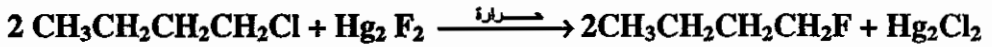


ويعطي النفتالين تحت الظروف المماثلة مشتق 1- هالوجين كناتج أساسي.

ومما يساعد على إزاحة الاتزان جهة اليمين كون كلوريد الصوديوم أقل ذوبانية في الأستون من يوديد الصوديوم . والتفاعل يتم بميكانيكية إحلال S_N2 ويعطي أحسن النتائج عندما تكونه R مجموعة أولية كما يلي:

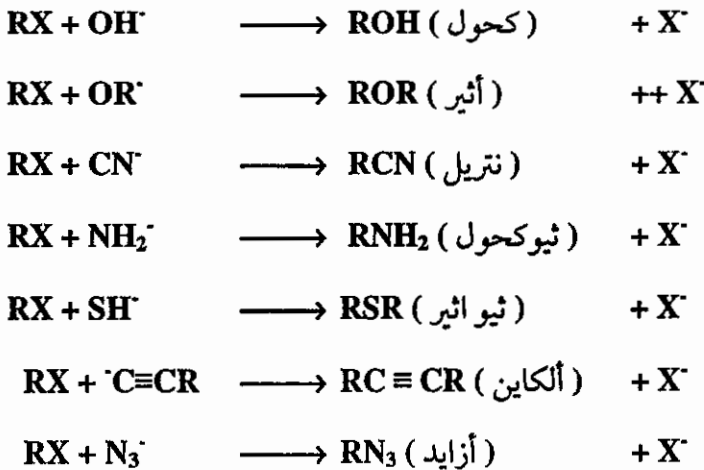


ويمكن تحضير فلوريدات الألكيل البسيطة من الكلوريدات المناظرة بمفاعلتها مع فلوريدات الفلزات ويكثر استخدام فلوريد الزئبقوز لهذا الغرض كما يلي:



استعمال هاليدات الألكيل في التحضير بواسطة الإحلال :

إن استعمال هاليدات الألكيل في التخليق العضوي يرجع إلى حد ما إلى سهولة إحلال ذرة الهالوجين بعدد من النيوكليوفيل ويمكن استخدام هذا التفاعل لإدخال نوعيات من المجموعات الفعالة كما يلي :

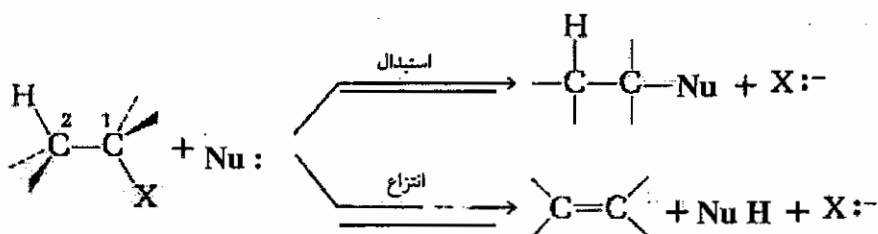


وعادة يكون الكاشف على هيئة الملح الصوديومي أو الملح البوتاسيومي للنيوكليوفيل . وأكثر المذيبات استعمالاً هو الكحول كما يمكن استعمال كل من الماء والنشادر السائل .

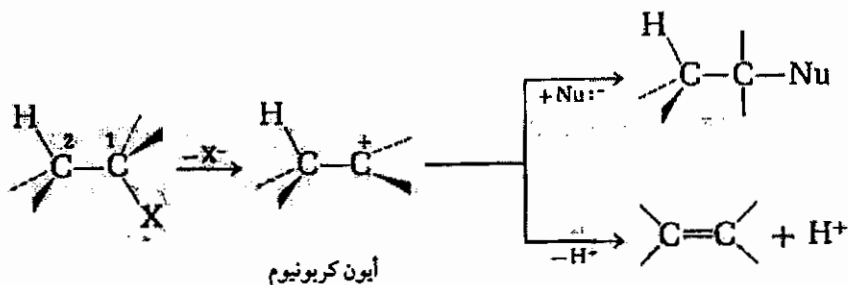
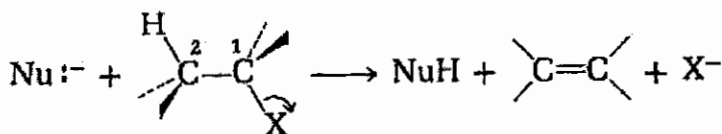
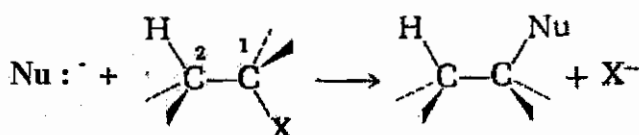
ويعتمد نجاح أو فشل التفاعلات على تركيب كل من المجموعات الألكيلية R والهاليد X بالإضافة إلى ظروف التفاعل . ويمكن لتفاعلات الانتزاع أن تتنافس مع تفاعلات الاستبدال . ومناقشة ميكانيكية هذه التفاعلات يمكن أن تساعد في تفهم هذه المشكلات .

ميكانيكية الاستبدال والانتزاع :

عند معاملة هاليد الكيل يحتوي على ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة الكربون المجاورة لذرة الكربون الحاملة للهالوجين بنوكليوفيل فمن الممكن أن يحدث تفاعل استبدال أو تفاعل انتزاع كما يلي :



أي من هذين التفاعلين يمكن أن يحدث بميكانيكيتين . ميكانيكية ثنائية الجزئ ($\text{S}_{\text{N}}2$ أو E_2) ميكانيكية أحادية الجزئ ($\text{S}_{\text{N}}1$ أو E_1) تعني استبدال نوكليوفيلي ($\text{Nucleophilic Substitution}$) E تعني انتزاع (Elimination) كما يلي :

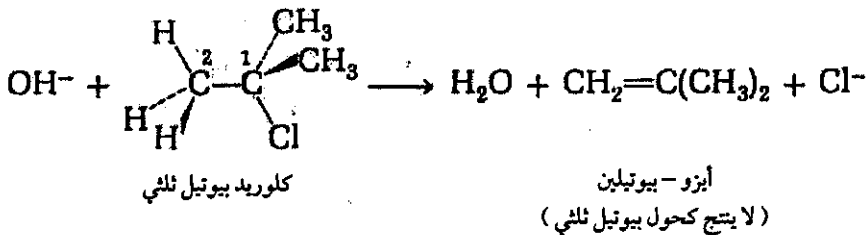


ومن الممكن استنباط أي من هذه الميكانيكيات الأربع تصلح بالنسبة لهاليد عضوي معين. فلنأخذ بعين الاعتبار مثلاً التغيرات في تركيب المجموعة R في (RX). والمجموعات الضخمة على ذرة الكربون رقم 1 سوف تعوق مهاجمة النيوكليوفيل لهذه الذرة بميكانيكية S_N2 .

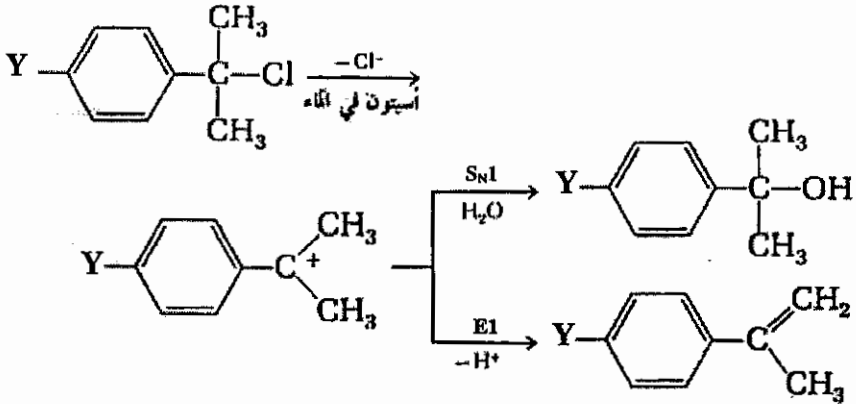
لذا نلاحظ سهولة الاستبدال بميكانيكية S_N2 بالنسبة للهاليدات الأولية (RCH_2X) (حيث أن كربون 1 متصل بها ذرتي هيدروجين بينما بالنسبة للهاليدات الثلاثية (R_3SX) فإن مجموعات الألكيل المتصلة بكربون 1 تعوق أو تبطئ تفاعل الاستبدال بميكانيكية S_N2).

وعلى العكس من ذلك نجد أن في تفاعل الانتزاع (E_2) يحدث الهجوم الابتدائي للنيوكليوفيل على ذرة هيدروجين متصلة بكربون 2 ولذا لا يتأثر نسبياً بالمجموعات المتصلة بكربون 1.

لذلك ليس من الغريب أنه عند معاملة كلوريد بيوتيل ثلثي بقاعدة قوية ($Nu : = OH^-$) يكون الناتج الأساسي هو أيزوبيوتيلين (تفاعل انتزاع) وليس كحول بيوتيل ثلثي (تفاعل استبدال) كما يلي :



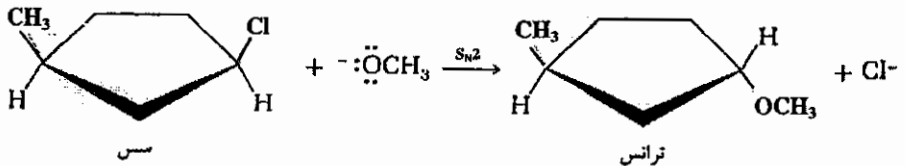
كما أن المجموعات المستبدلة التي تعمل على استقرار أيونات الكربونيوم تجعل من التفاعلات التي تتم بميكانيكية أحادية الجزيء S_N1 أو E_1 . والمعادلة التالية توضح هذا التأثير حيث المجموعة Y تكون بعيدة عن مركز التفاعل كما يلي :



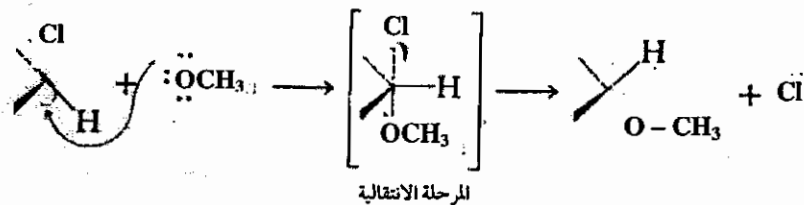
الكيمياء الفراغية لتفاعلات الاستبدال والانتزاع :

كل من الميكانيكيات الأربع السابقة لها بعض التأثيرات على الكيمياء الفراغية للمواد المتفاعلة وقد ثبت ذلك تجريبياً . ففي تفاعلات الاستبدال $\text{S}_{\text{N}}2$ نجد أن النيوكليوفيل يهاجم ذرة الكربون من جهة الخلف بالنسبة للمجموعة التاركة (في هذه الحالة أيون الهاليد) .

فمثلاً عند معاملة سس 3-مethyl-1-كلوروبنتان حلقي بميثوكسيد صوديوم (تخليق وليمسون) نجد أن الأثير الناتج له تركيب ترانس (مجموعة الميثيل والميثوكسي متقابلتان) كما يلي :



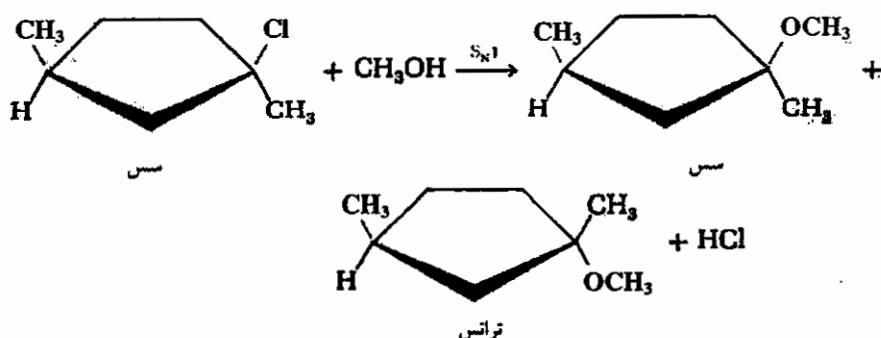
وفي هذه الحالة يقال أن التفاعل يحدث مع انقلاب أو تحويل التركيب (Inversion) عند ذرة الكربون التي حدث عندها الإحلال وذلك لأن الارتباط بالمجموعة المهاجمة يبدأ بالجزء الخلفي من المدار كما هو موضح بالمعادلة التالية :



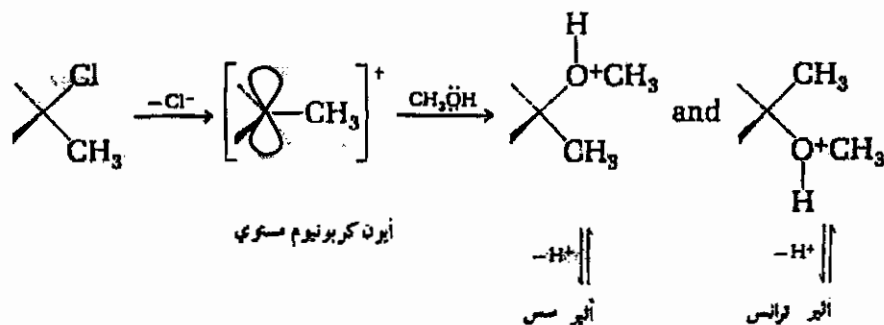
وفي المرحلة الانتقالية يكون كل من المجموعة التاركة والنيوكليوفيل المهاجم مرتبطين جزئياً بذرة الكربون وفي وضع عمودي على المستوى الذي يضم باقي المجموعات الثلاث أما التغيرات الكيميائية الفراغية في حالة تفاعلات الاستبدال S_N1 فإنها مختلفة تماماً.

والمعادلة التالية تبين النتائج في حالة كلوريد بتيل حلقي ثلثي (بدلاً من ثانوي وذلك بإضافة مجموعة مثيل) وباستعمال نيوكليوفيل أقل نشاطاً كالكحول الميثيلي (متعاد) بدلاً من أيون ميثوكسيد. في هذه الحالة نحصل على المتماثلين الأيزوميرين المتوقعين ولكن بكميات غير متكافئة.

والأثير سس ينتج مع الاحتفاظ بالتركيب (Retention) (أي أن مجموعة CH_3O تحتفظ بنفس الموضع الذي كانت تشغله Cl) بينما الأثير ترانس ينتج مع انقلاب التركيب (Inversion) عند مركز التفاعل كما يلي :

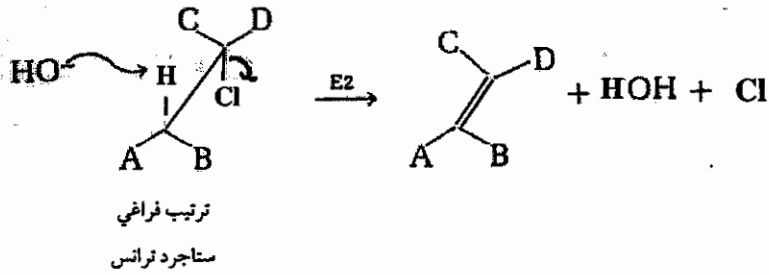


ويمكن تفسير هذه النتائج بميكانيكية أيون الكربونيوم كما بالمعادلة التالية . فعند فقد أيون كلوريد ينتج أيون كربونيوم مستوى به مدار p شاغر وعمودي على مستوى الذرات كما يلي :



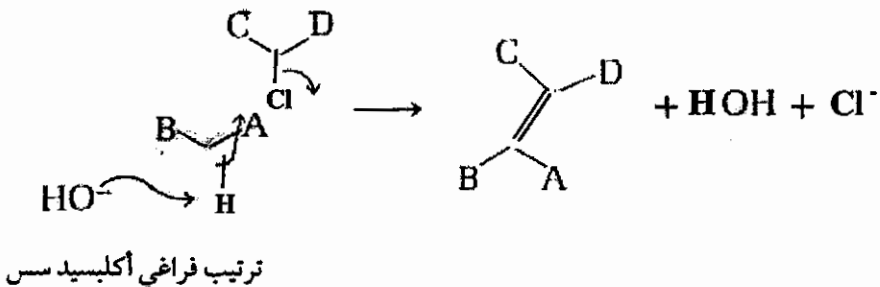
ولذا يمكن للنيكلوفيل المهاجم أن يتفاعل من أي من الجهتين ليعطي كلاً من الأثيرين الأيزوميرين . ويمكن تفسير التفضيل الطفيف لانقلاب التركيب بالنسبة لاحتفاظ التركيب على أساس أن أيون الكلوريد تظل قريبة من أيون الكربونيوم وبذا يمكن أن تجذب جزئياً الوجه الذي تغادر منه .

والكيمياء الفراغية مهمة أيضاً بالنسبة لتفاعلات الانتزاع . والترتيب الهندسي المفضل لتفاعلات الانتزاع ثنائية الجزئ E_2 هو عندما تكون المجموعتان المغادرتان وذرات الكربون المتصلة بهما تقع في مستوى واحد بحيث تكون المجموعات المغادرة في ترتيب ترانس (transoid) والمعادلة التالية توضح ذلك بالنسبة لتفاعل انتزاع حمض هالوجيني .



والسبب في هذا التفضيل هو أن الروابط المتصلة بالمجموعات المغادرة (أي روابط C-H ، C-Cl ، H في المثال ستصبح حتماً رباط باي (π - bond) في الألكين الناتج . ولكي يحدث ذلك لابد أن يكون لها ترتيب مناسب في نفس المستوى .

ومن الطبيعي أن الترتيب المتجاور سس (Cisoid) المستوى سوف يفي أيضاً بهذه المتطلبات كما بالمعادلة التالية :

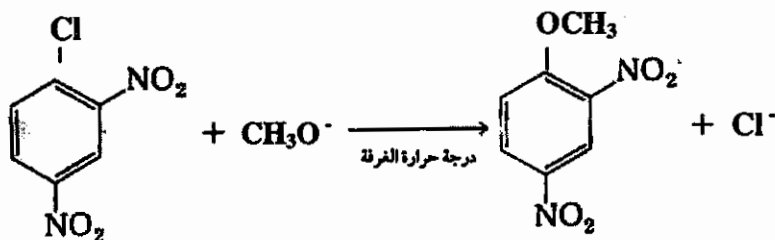
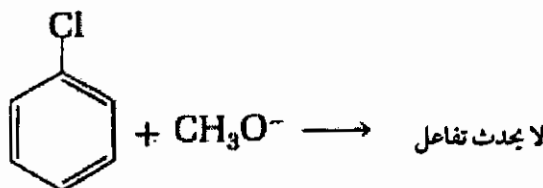


الاستبدال النيوكليوفيلي في هاليدات أريل :

لا يمكن عادة أن يتم إحلال نيوكليوفيلي (لا بواسطة ميكانيكية S_N1 ولا بميكانيكية S_N2) بالنسبة لذرة الهالوجين المتصلة بحلقة أروماتية أو برابطة مزدوجة . فبسبب صيغ التآرجح المشاركة في تركيب هاليدات الأريل تنتج شحنة موجبة على ذرة الهالوجين كما أن الرابطة بين الكربون والهالوجين تكتسب بعض صفات الرابطة المزدوجة.

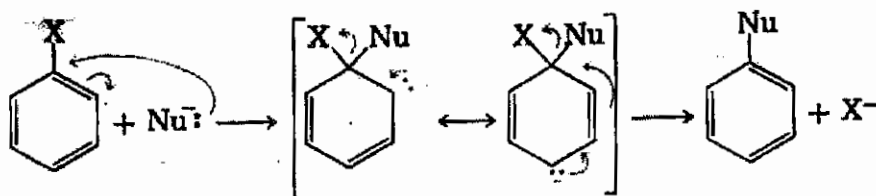
لذا نجد أن تأين هذه الهاليدات بميكانيكية S_N1 أصعب بكثير من هاليدات الألكيل . كما أن وجود الحلقة الأروماتية في هاليدات الأريل يعوق اقتراب النيوكليوفيل من جهة الخلف ولذا يصعب حدوث إحلال S_N2 .

لهذا فإن هاليدات أريل البسيطة وهاليدات فاينيل تكون خاملة تجاه غالبية الكواشف النيوكليوفيلية. مع ذلك يمكن حدوث تفاعلات إحلال لاسيما في وجود مجموعات ذوات قدرة عالية على سحب الالكترونات في مواضع أورثو أو بارا بالنسبة لذرة الهالوجين كما يلي :



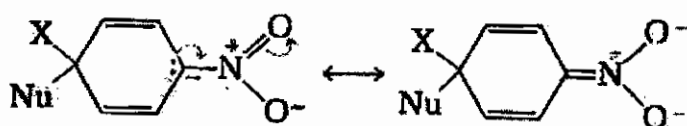
وهذه التفاعلات هي تفاعلات ثنائية الجزيئ بمعنى أن سرعتها تعتمد على تركيز كل من هاليد أريل والنيوكليوفيل . كما أن أي ميكانيكية مقترحة يجب أن تفسر التأثير الكبير للمجموعات الساحبة للالكترونات الموجودة في مواضع أورثو وبارا - على تنشيط التفاعل .

والميكانيكية المقررة تشبه ميكانيكية الاستبدال الالكتروفيلي الأروماتي فيما عدا أن الكاشف المهاجم هو نيوكليوفيل وليس الكتروفيل وتبعًا لذلك يتم التفاعل من خلال كربونيون كوسيط وليس أيون كربونيوم . والمعادلة التالية توضح ميكانيكية عامة للاستبدال النيوكليوفيلي في هاليد الأريل كما يلي:



كربانيون وسيط

في الكربانيون الوسيط تتمركز الشحنة السالبة أساسًا في مواضع أورثو وبارا . ولذا إذا وجدت في هذه المواضع أي مجموعة لها القدرة على الاستقرار أي عدم تمركز هذه الشحنة فسوف تزيد من سهولة التفاعل . ولمجموعة النيترو تأثير خاص في هذا المجال لأنها تعمل على عدم تمركز الشحنة السالبة من خلال التآرجح كما يلي :



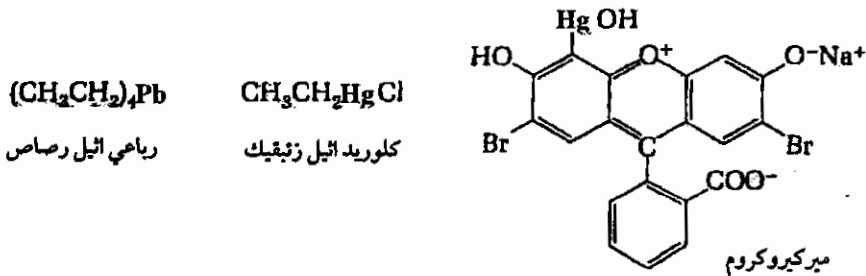
وعلى ذلك فإن المجموعات الساحبة للالكترونات تساعد في الاستبدال النيوكليوفيلي الأروماتي . تمامًا كما تساعد المجموعات المعطية للالكترونات في الاستبدال الالكتروفيلي الأروماتي .

وبدون هذه المجموعات المساعدة على الاستقرار يلزم للتفاعل ظروف غاية في الشدة وبالرغم من ذلك قد لا يتم التفاعل . وللاستبدال النيوكليوفيلي الأروماتي أهمية في تحديد تركيب البروتين.

المركبات العضوية الفلزية :

في المركبات العضوية الفلزية ترتبط ذرة الكربون مباشرة بالفلز. ويمكن تحضير مثل هذه المركبات لكل الفلزات في الجدول الدوري للعناصر. والعديد من هذه المركبات كالمشتقة من المغنسيوم والليثيوم والزنبق والقصدير والبورون والألومنيوم تستعمل كمواد وسيطة في التخليقات العضوية وذلك نظرًا لنشاطها.

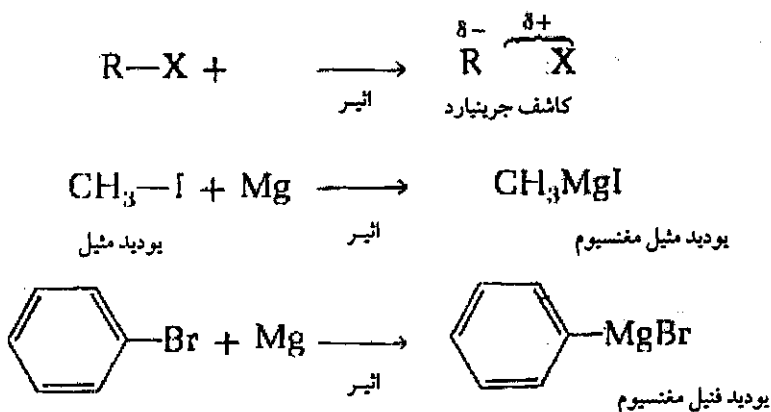
والبعض الآخر من المركبات العضوية الفلزية لها أهمية خاصة فمثلاً رباعي أثيل الرصاص يضاف للجازولين كمانع للدق وكلوريد أثيل زئبقيك مبيد فطري هام وكذلك الصبغة المطهرة ميركروكروم كما يلي :



تحضير مركبات جرينيارد :

لقد لاحظ جرينيارد أن قصاصات فلز المغنسيوم تذوب عند تحريكها في محلول هاليد الألكيل أو هاليد الأريل في الأثير ويعرف المحلول الناتج بكاشف جرينيارد أو مركبات جرينيارد. وللمذيب أهمية في استقرار مركب المغنسيوم العضوي .

والتركيب النهائي لمركبات جرينيارد لا يزال قيد البحث إلا أن مركبات جرينيارد يمكن تمثيلها على أنها هاليدات الكيل أو آريل مغنسيوم . أما في التفاعلات الكيميائية فإن هذه المركبات تتصرف كما لو أن مجموعة الألكيل أو مجموعة الأريل تحمل شحنة سالبة (كربانيوم أو نيوكليوفيل) بالرغم من أن الرابطة بين الكربون والمغنسيوم لها صفات أيونية جزئية فقط .

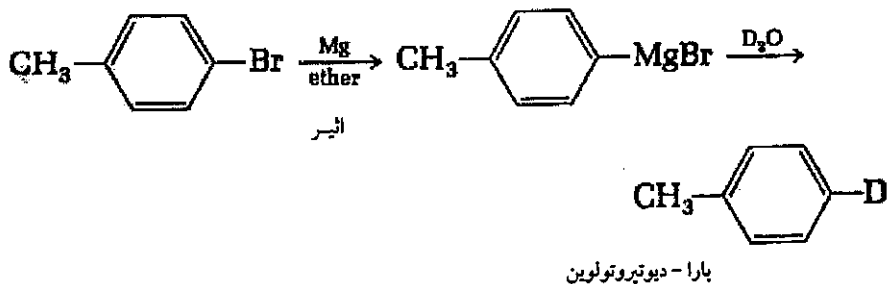


تفاعلات مركبات جرينيارد :

عند تحضير مركبات جرينيارد يجب أن تكون الأجهزة والمواد المستخدمة تامة الجفاف وذلك لأنها تتفاعل بشدة مع الماء (أو أي مركب آخر تحتوي على OH). ويستفاد من هذا التفاعل في تحضير الألكانات من هاليدات الألكيل أو هاليدات الأريل.

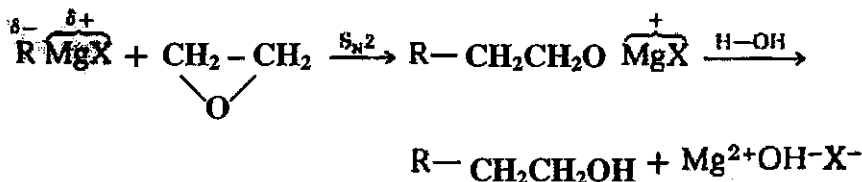


وعند استخدام الماء الثقيل D_2O بدلاً من الماء فإنه يمكن إدخال الديوتيريوم في موضع معين كما في المثال التالي :

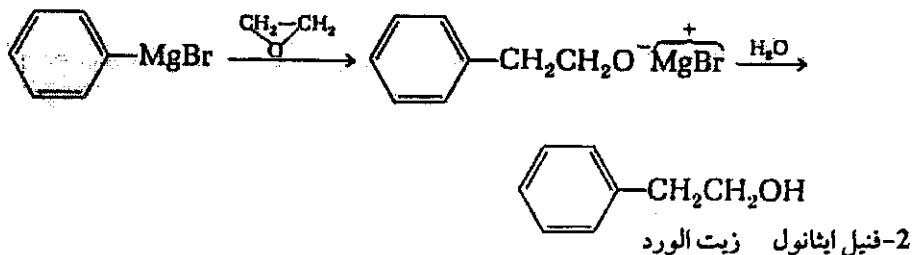


وهذه طريقة مفيدة لتحضير النظائر المشعة للمركبات العضوية كما يمكن لمركبات جرينيارد أن تعمل عمل النيوكليوفيل في تفاعلات إحلال $\text{S}_{\text{N}}2$. فمثلاً في تفاعلات أكسيد

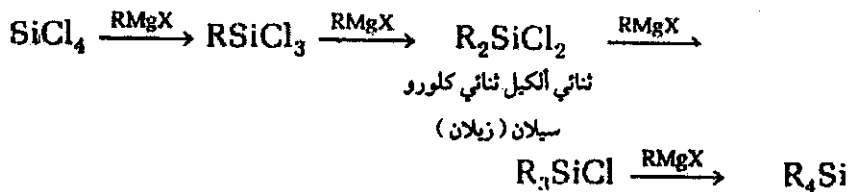
أثيلين تفتح الحلقة.



ونجد أن هاليد الكوكسي مغنسيوم الناتج يتحلل مائيًا ليعطي كحولاً أولياً يحتوي على ذرتي كربون أكثر من هاليدات الألكيل الأصلي المستخدم في تحضير مركب جرينيارد. يمكن تحضير المكون العطري المسبب للرائحة لزبد الورد (2- فينيل إيثانول) كما يلي :

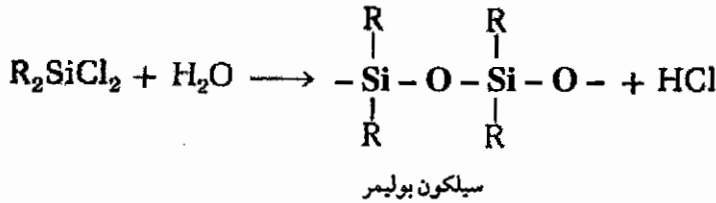


كما يمكن أن تحل مركبات جرينيارد محل الهالوجينات في بعض الهاليدات غير العضوية. يتفاعل رابع كلوريد السليكون ليعطي منتجات بها من واحد إلى أربع من المجموعات العضوية .



رباعي الكيل زيلان

وبالتحكم في نسبة المواد المتفاعلة وفي ظروف التفاعل نستطيع الحصول على أي من الأنواع الأربعة من مركبات السليكون العضوية. والمركبات ثنائية الاستبدال التي بها مجموعتان عضويتان، لها أهمية خاصة نظرًا لأنها تعطي بوليمرات سليكون بالتحلل المائي. وبتغيير المجموعات R يمكن تعديل خواص البوليمر لدرجة كبيرة كما يلي :



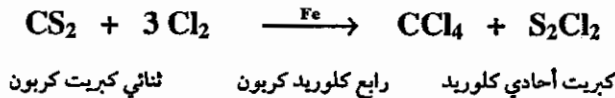
عديدة الهاليدات :

بوليمرات السليكون مضادة للبلل وتقاوم درجات الحرارة المرتفعة وتستخدم في طلاء السيارات والأفلام المضادة للماء وشحوم التزيت عند درجات الحرارة المرتفعة.

المركبات عديدة الهالوجين :

(أ) مشتقات الميثان عديدة الهالوجين :

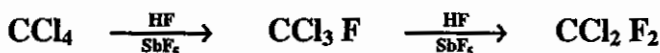
يمكن استخدام الكلورة المباشرة لتحضير أي من مركبات كلوروميثان إلا انه يمكن تصنيع رابع كلوريد الكربون بكلورة ثنائي كبريتيد الكربون (الناتج من تسخين الكبريت وفحم الكوك في فرن كهربائي) ويتم فصل النواتج CCl_4 ، S_2Cl_2 بالتقطير الجزيئي كما يلي :



رابع كلوريد الكربون عبارة عن سائل عديم اللون له رائحة مستساغة وهو يستخدم في التنظيف الجاف وفي إطفاء الحرائق . إلا أن القسم الأكبر من رابع كلوريد الكربون يتم تحويله إلى رباعي كلورو - أثيلين ويستفاد من الكلوروفورم $CHCl_3$ وكلوريد ميثيلين CH_2Cl_2 كمذيبات نظرًا لخمولهما وانخفاض درجات غليانهما.

وتعرف المشتقات المختلطة للكلور والفلور مع الميثان بمركبات فريون. وهي غازات عديمة اللون وغير سامة وغير قابلة للاشتعال كما أنها ليس لها القدرة على التآكل non corrosive أي ليست كاوية .

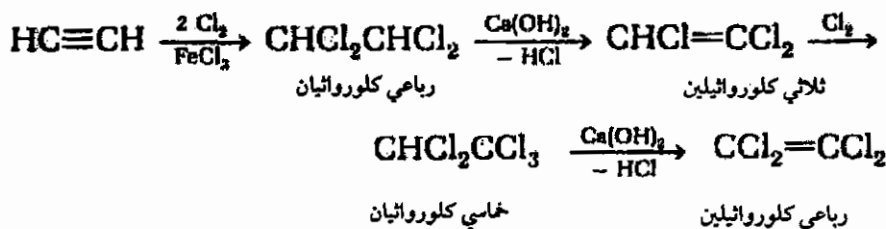
وتستخدم مركبات الفريون أساسًا كمبرد في الأجهزة الصناعية والمنزلة كأجهزة تكييف الهواء والمجمدات. ويتم إنتاج مركبات الفريون تجاريًا من مركبات كلوروكربون بتفاعلها مع الفلور كما يلي:



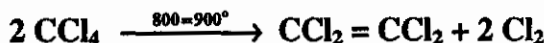
ثنائي كلوروثنائي فلوروميثان (فريون 12) ثلاثي كلوروفلورو-ميثان (فريون 11)

(ب) عديدة الهاليدات الأخرى:

ثلاثي كلور أثيلين ورباعي كلورو أثيلين يستعملان أساسًا كمذيب لإزالة الشحوم من المعادن وأيضًا في التنظيف الجاف ويمكن تصنيعها من الأستيلين وذلك بإضافة الكلور ثم انتزاع حمض الهيدروكلوريك على مراحل متتابعة كما يلي:



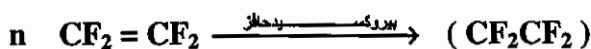
كما يمكن الحصول على رباعي كلورو أثيلين من رابع كلوريد الكربون بالتكسير الحراري.



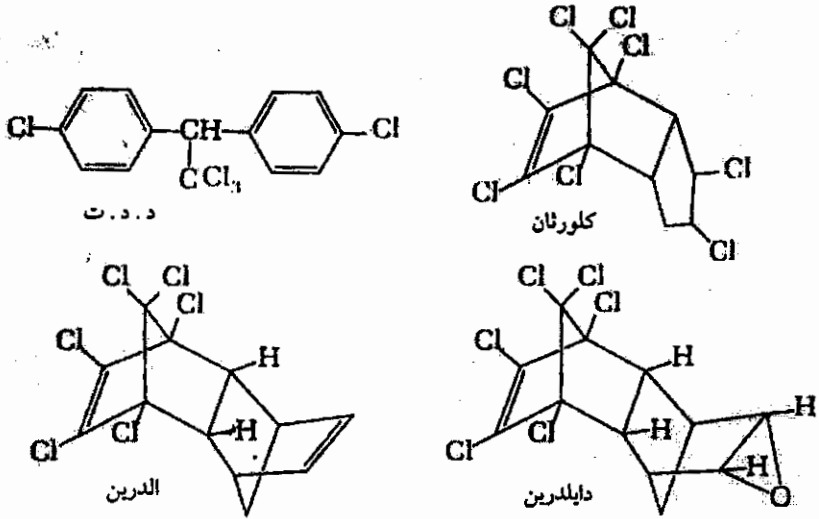
وكذلك يمكن تحضير رباعي فلورو أثيلين من الكلوروفورم على خطوتين:



وعند معاملة رباعي فلورو أثيلين بيروكسيد ينتج بوليمر خامل يقاوم كل العوامل الكيميائية يسمى تيفلون.



والبوليمرات الحاوية على الفلور تستخدم بكثرة كطلاء واقى . وهناك كثير من مركبات عديدة الهالوجين المعقدة المعروفة . قليل منها مبيدات حشرية مشهورة د.د.ت (دايكلورو دايفينيل ترايكلوروايثان) كلوردان ، الدرين ، دايلدرين .



وهذه المبيدات أصبحت غير ذات قيمة في التحكم في الأمراض كالمالاريا وفي تحسين الحاصلات الزراعية نظرًا لقلّة فعاليتها الناتجة عن اكتساب الحشرات مقاومة ضدها هذا بالإضافة إلى سميتها الشديدة.

الأسئلة

1- اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التالية :

(أ) ميتا - كلوروتولوين

(ب) 2 و 3 - ثنائي بروموبوتان

(ج) ثلاثي بروموميثان

(د) سس - 1 و 3 - ثنائي كلوروبوتان حلقي

(هـ) كلوريدا بارا - بروموبنزين

(و) يوديد اليل

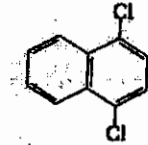
(ز) ثلاثي كلورو فلورو ميثان

(ح) أورثو - كلورو أيود وبنزين

(ط) بروميد فاينيل

(ي) 1 - فلوروبوتان

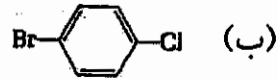
2- اكتب أسماء المركبات التالية :



(هـ)

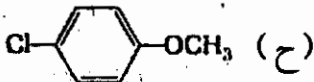
(أ) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$

$\text{BrCH}_2\text{CECCH}_2\text{Br}$ (و)



(ب)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$ (ز) $\text{CH}_3\text{CHBrCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (ج)



(ح)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ (د)

$\text{CH}_2 = \text{CBrCH}_3$ (ط)

3- اكتب المعادلات التي توضح كيف يمكن تحويل 2- بروبانال إلى كما يأتي :

(أ) كلوريد ايزو- بروبييل (د) 2- ميثوكسي بروبان

(ب) كلوريد أليل (هـ) 1- كلورور -2- بروبانول

(ج) 1 و 2- ثنائي برومو بروبان (و) ايزو- بروبييل بنزين

4- اكتب معادلات للتفاعلات التالية :

(أ) 1- بروموبوتان + يوديد صوديوم في أستون

(ب) كلوريد بيوتيل ثنائي + ايثوكسيد صوديوم

(ج) بروميد بيوتيل ثنائي + ماء

(د) بروميد بنزيل + سيانيد صوديوم

(هـ) يوديد - بروبييل + اسيتيليد صوديوم

(و) كلوروبروبان + هيدروكبريتيد صوديوم

(ز) كلوريد أليل + أميد صوديوم

(ح) 1 و 4- ثنائي بروموبوتان + سيانيد صوديوم

(ط) 1- مثل -1- بروموهكسان حلقي + كحول - بروبييل (غليان في وجود مكثف).

(ي) بارا- بروموتولوين + ايثوكسيد صوديوم (غليان في وجود مكثف)

5- يمكن الحصول على 2- بروموبوتان بخطوة واحدة من كل مما يأتي :

بيوتان ، 2- بيوتانول ، 1- بيوتين ، 2- بيوتين

اكتب معادلات لكل طريقة و اشرح مزايا أو مضار كل طريقة.

6- مبتدئاً بهيدروكربون غير مشبع بين كيف يمكن تحضير كما يأتي:

(أ) 1 و 2- ثنائي بروموبوتان (هـ) 1 و 4- ثنائي بومو-2- بيوتين

(ب) 1 و 1- ثنائي كلوروايثان (و) 1 و 1 و 2 و 2- رباعي كلوروبروبان

(ج) 1 و 2 و 3 و 4- رباعي بروموبوتان (ز) 1- برومو-1- فينيل ايثان

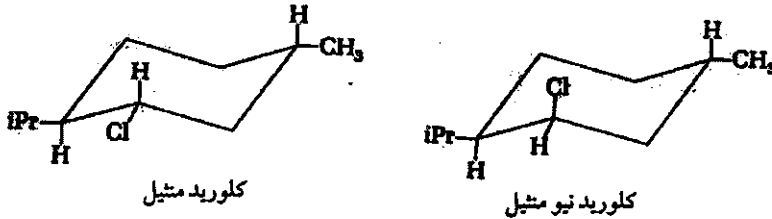
(د) يوديد هكسيل حلقي

(ح) 1 و 2 و 5 و 6- رباعي أوكتان حلقي

7- يمكن الحصول على نفس نسبة كحول بيوتيل ثلثي إلى أيزو- بيوتيلين بالتحلل المائي لكلوريد بيوتيل ثلثي ، أو بروميد أو يوديد . اشرح ذلك.

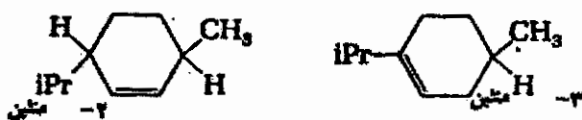
8- التحلل المائي لمركب 3- برومو-1- بيوتين يعطي مخلوطاً من كحولين . وإذا استعمل محلول 20% هيدروكسيد صوديوم في الماء بدلاً من الماء نحصل على كحول واحد فقط . اشرح هذه النتائج في ضوء ميكانيكيات الإزاحة النيوكليوفيلية .

9- كلوريد ميثيل (مشتق من الناتج الطبيعي مثنول) وكلوريد نيومثيل يختلفان فقط في الكيمياء الفراغية للرابطة C-Cl كما هو موضح بالرسم .



وعندما يعامل كل منها بقاعدة قوية $\text{Na}^+\text{O}^-\text{C}_2\text{H}_5$ في كحول أثيلي يعطي كلوريد ميثيل

100% من 2- مثنين بينما يعطي كلوريد نيومثيل 75% من 3- مثنين أساساً.



بين كيف أن هذه النتائج تتفق مع التركيب الهندسي المستوى المتقابل (ترانس) للمرحلة الانتقالية في انتزاع E_2 .

10- عند معاملة 2 و 4 و 6- ثلاثي نيترو انيسول بمحلول أيثوكسيد بوتاسيوم في كحول ايثيلي ينفصل ملح متبلر. فإذا سخن هذا الملح فإنه يعطي مخلوطاً بمكيات متساوية تقريباً من 2 و 4 و 6- ثلاثي نيترو فينيل أنيل أثير. ما هو تركيب الملح؟ اشرح التفاعلات.

11- أي بروميد أروماتي تتوقع أن يكون أكثر نشاطاً تجاه الإحلال بأيون ميثوكسيد 4- نيترو بروموبنزين أو 3 و 5- ثنائي مثيل 4- نيترو بروموبنزين؟ آخذاً في الاعتبار هندسية الكربانيون الوسيط عند اتخاذ القرار، و اشرح اختيارك.

12- يمكن استعمال كاشف جرينيارد في التحويلات التالية : اكتب معادلات لكل منها.

(أ) بروميد بيوتيل ثانوي إلى بيوتان

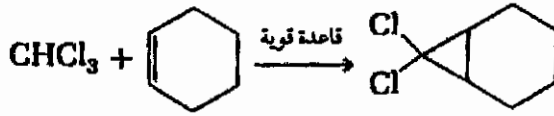
(ب) بروميد آليل إلى 4- بتين -1- أول

(ج) 1- بروبانول إلى $CH_2CH_2CH_2D$

(د) 2- فنيل ايثانول إلى 4- فنيل -1- بيوتانول

(هـ) هكسين حلقي إلى أحادي ديوتيروهكسان حلقي

13- عندما يعامل الكلوروفورم بقاعدة قوية في وجود ألكين نحصل على ثنائي كلوروبروبان حلقي بحصيلة جيدة . فمثلاً :



اقترح ميكانيزمة لهذا التفاعل