

Reactivity of Alkyl Halides

فعالية هاليدات الالكيل

هاليدات الالكيل كمجموعة وظيفية تتكون من ذرة كربون ذات تهجين sp^3 تتصل بمجموعة الهاليد عبر الاصره $C-X$. ان الاصره $C-X$ تختلف عن الاصره $C-H$ في ذره الكربون حاملة الهاليد حيث الاصره $C-H$ تكون من نوع سكما وهي اصره قوية بالمقارنة مع الاصره $C-X$ التي تكون اصره مستقطبة نتيجة للكهروسالبية العالية لمجاميع الهاليد. ولذلك تعد مجاميع هاليد الالكيل مجاميع مغادرة جيدة باستثناء الفلور.

Selectivity & Reactivity:

As reactivity **increase** $\longrightarrow$ selectivity **decrease**.

- According to **reactivity** $Cl > Br$.

- So according to **selectivity** $Cl < Br$.

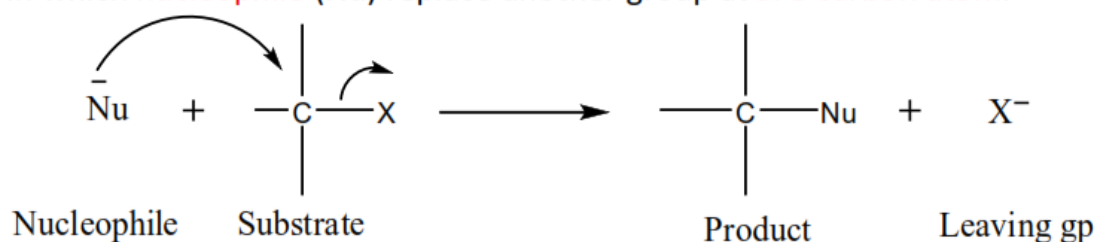
Reactions of alkyl halides

Alkyl halides undergo not only **nucleophilic substitution** but also **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 الالكيل لا تدخل تفاعل اضافة نكليوفيلية فقط وانما ايضا تفاعل حذف وكلا التفاعلين يحدثان في المحيط القاعدي وغالبا كلا التفاعلين (الاضافة والحذف) يتنافسان معا وبصوره عامة معظم النيكليوفيلات ممكن ان تسلك سلوك قاعدة ولذلك تفضيل تفاعل الحذف او الاضافة يعتمد على ظروف التفاعل وطبيعة هاليد الالكيل المستخدم

Nucleophilic Substitution (S_N) Reactions

Reaction in which **nucleophile** (Nu) replace another group at sp^3 carbon atom.



Types of Nucleophilic Substitution (SN) Reaction

1- SN1 “ Unimolecular nucleophilic subs. Reaction.”

2- SN2 “ Bimolecular nucleophilic subs. Reaction.”

3- S_Ni “ Internal nucleophilic subs. Reaction. “

1- SN1 “ Unimolecular nucleophilic substitution Reaction.”

1- Kinetics (Unimolecular Reaction):

The rate of reaction depend on the conc. of substrate only

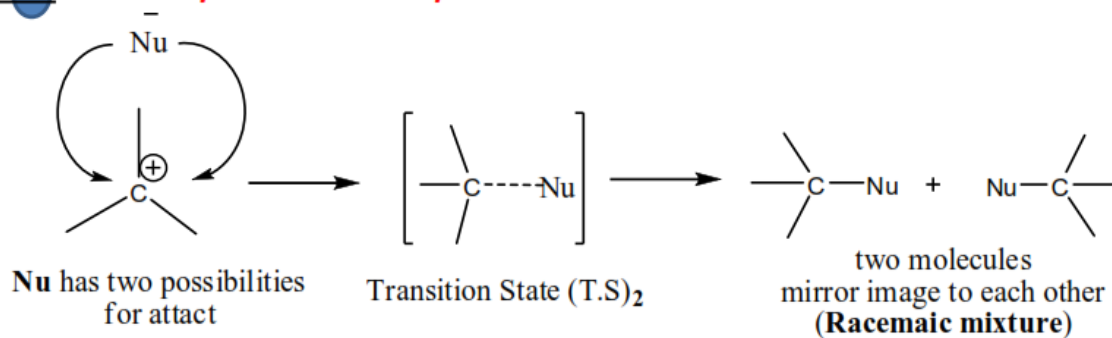
Rate $\propto$ [R-X].

2- Reaction Mechanism:. Occur on **two step** mechanism.

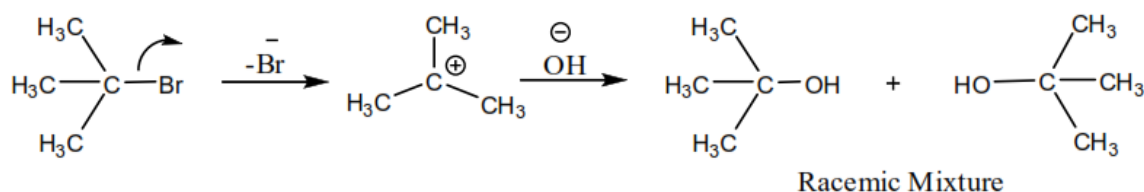
Step 1:. **Slow step** “ Rate determining step”. (**R.D.S**).

Formation of carboncation (**carbocation**).

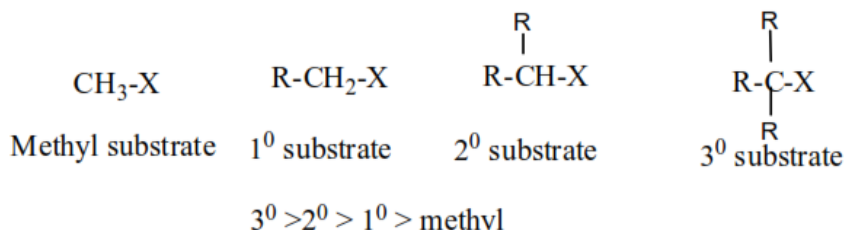
Step 2 :. **Fast step** “Formation of **product**”.



Example:.



3- Substrate:.



ملاحظة

ذرة الكربون التي تحمل اربعة مجاميع مختلفة تسمى بالذرة الكيرالية

المركبات الكيرالية عادة تدور الضوء المستقطب اما باتجاه عقرب الساعة (نحو اليمين) ويرمز لها

بالرمز + وايضا بالرمز **R**

المركبات التي تدور الضوء المستقطب باتجاه عكس عقرب الساعة counter clockwise

(اي نحو اليسار) يرمز لها بالرمز - وايضا بالرمز **S**

ويعتبر كلاهما ايزومر ضوئي لآخر اي لهم نفس التركيب الاختلاف فقط في الفعالية الضوئية

ما هو المركب الراسيمي؟

المركب الراسيمي عندما تكون نسبة الايزومر الضوئي الذي يدور الضوء نحو اليمين 50% ونسبة المركب الايزومر الضوئي الذي يدور الضوء نحو اليسار 50%

2-SN2 “ Bimolecular nucleophilic substitution Reaction.”

1- Kinetics (Bimolecular Reaction):

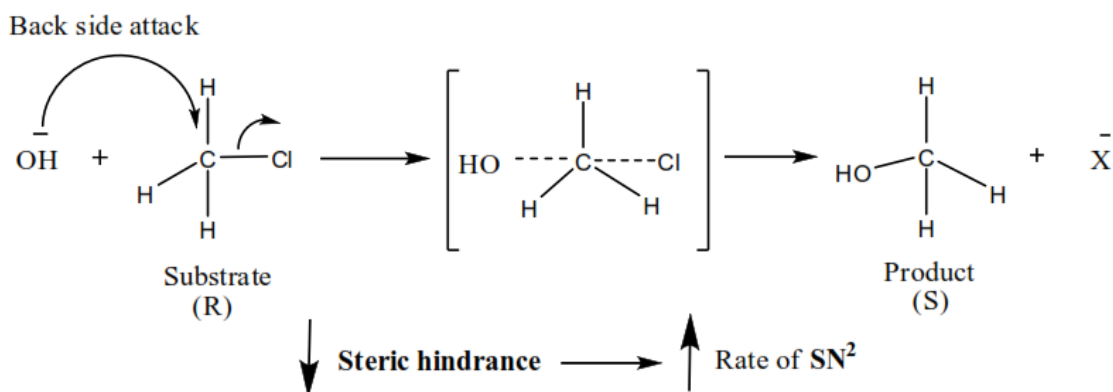
The rate of reaction depend on the conc. Of **Nucleophile** and the **substrate**.

Rate $\propto$ [R-X] [Nu-].

2- Reaction Mechanism: Occur on **one step** mechanism "Concerted reaction".

- **Back side attack** : Nu must attack from the opposite direction from the leaving group (X).
- The **Back side attack** of the Nu causes **Walden inversion** of configuration.
- For back side attack the carbon atom attacked to(X) **must not suffer from steric hindrance**

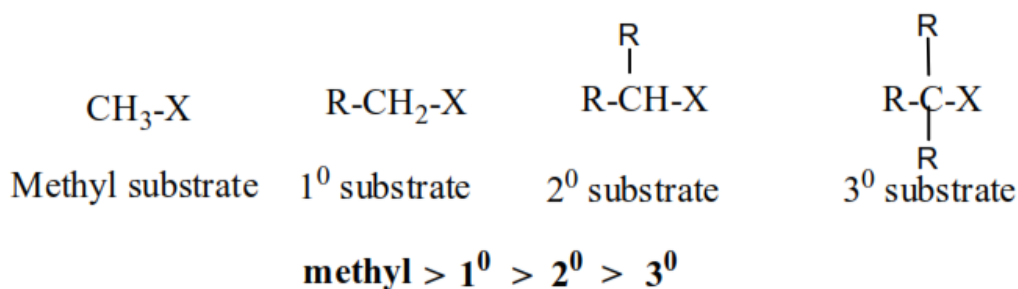
Example:



نلاحظ حدوث انقلاب في التوزيع الفراغي وبالتالي تغير في الفعالية الضوئية اي تحولت من R to S

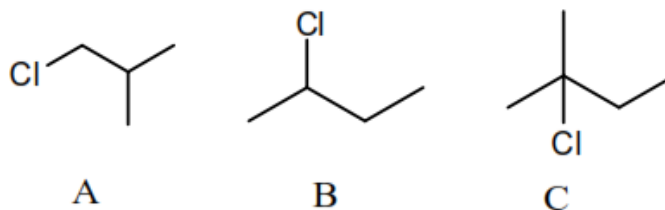
كما نلاحظ كلما قلت الاعاقة الفراغية كلما اتجه التفاعل نحو S_N2 بدلا من S_N1

3- Substrate:

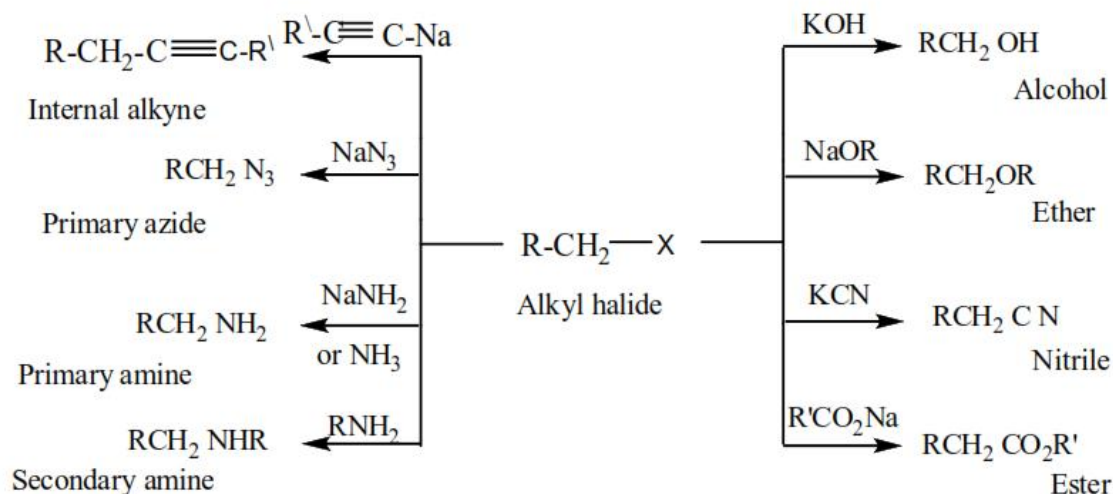


Qustion

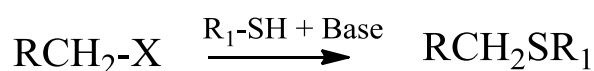
Which of the following compounds is least reactive in an SN2 reaction.



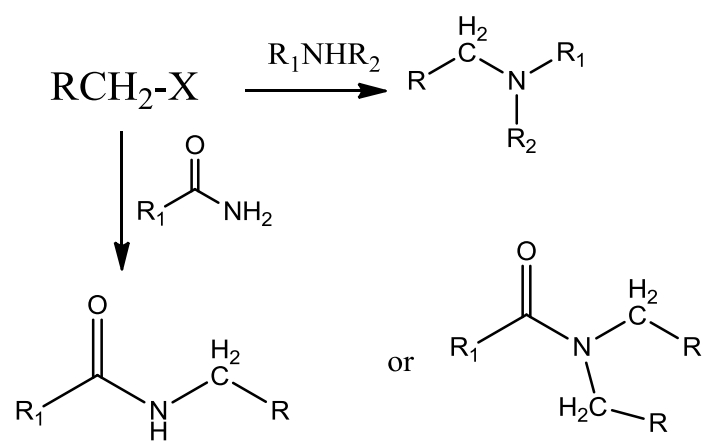
Alkyl halides undergo SN2 reactions with a variety of nucleophiles, e.g. **metal hydroxides** (NaOH or KOH), **metal alkoxides** (NaOR or KOR) or **metal cyanides** (NaCN or KCN), to produce **alcohols**, **ethers** or **nitriles**, respectively. They react with **metal amides** (NaNH₂) or **NH₃**, **1 amines** and **2 amines** to give **1, 2 or 3 amines**, respectively. Alkyl halides react with **metal acetylides** (R'CCNa), **metal azides** (NaN₃) and **metal carboxylate** (R'CO₂Na) to produce **internal alkynes**, **azides** and **esters**, respectively. Most of these transformations are limited to primary alkyl halides.



ايضا



R₁ = aliphatic or aromatic



R_1 = aliphatic or aromatic