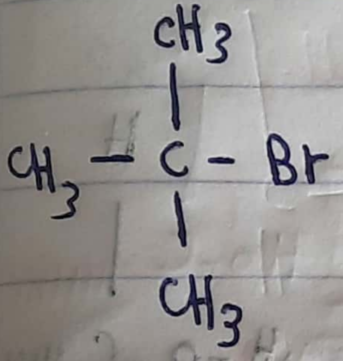
chapter "6"

organic halogens compound

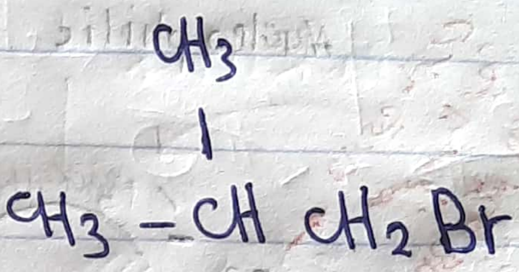
substitution and elimination

ابدال ←   إزالة ←



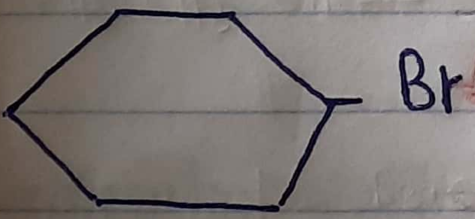
$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-Br$

tert-butyl bromide



$CH_3-\overset{CH_3}{CH}\ CH_2Br$

iso butyl bromide



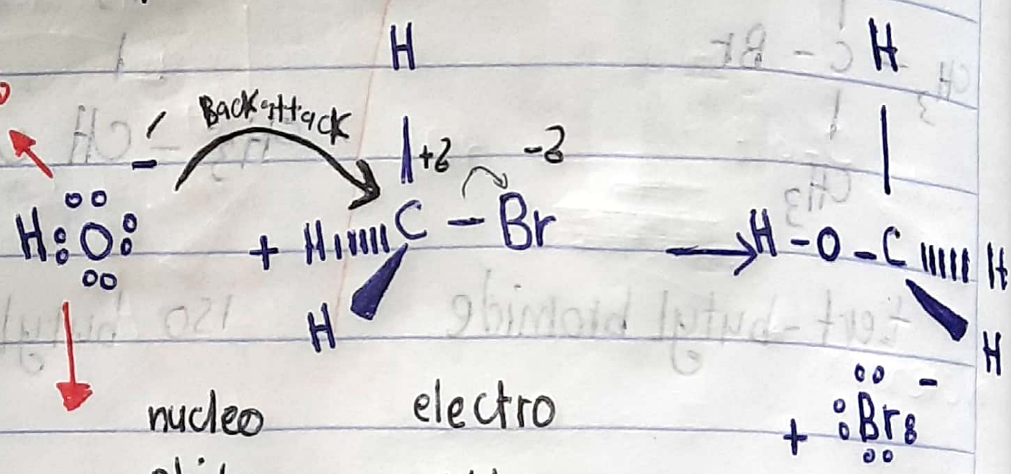
bromo cyclo hexane

① substitution :-

Example:-

Nucleophilic substitution

هادي بتزيح
مع عنصر Br
الناتج
بكون عامل



nucleo phile | electro phile

هادي الها أكثر من مصدر يعني ممكن تكون جاية من NaoH وهاد الناتج بيكون $Na^+ :\ddot{Br}:^-$

↓ يحمل شحنة موجبة أو +δ

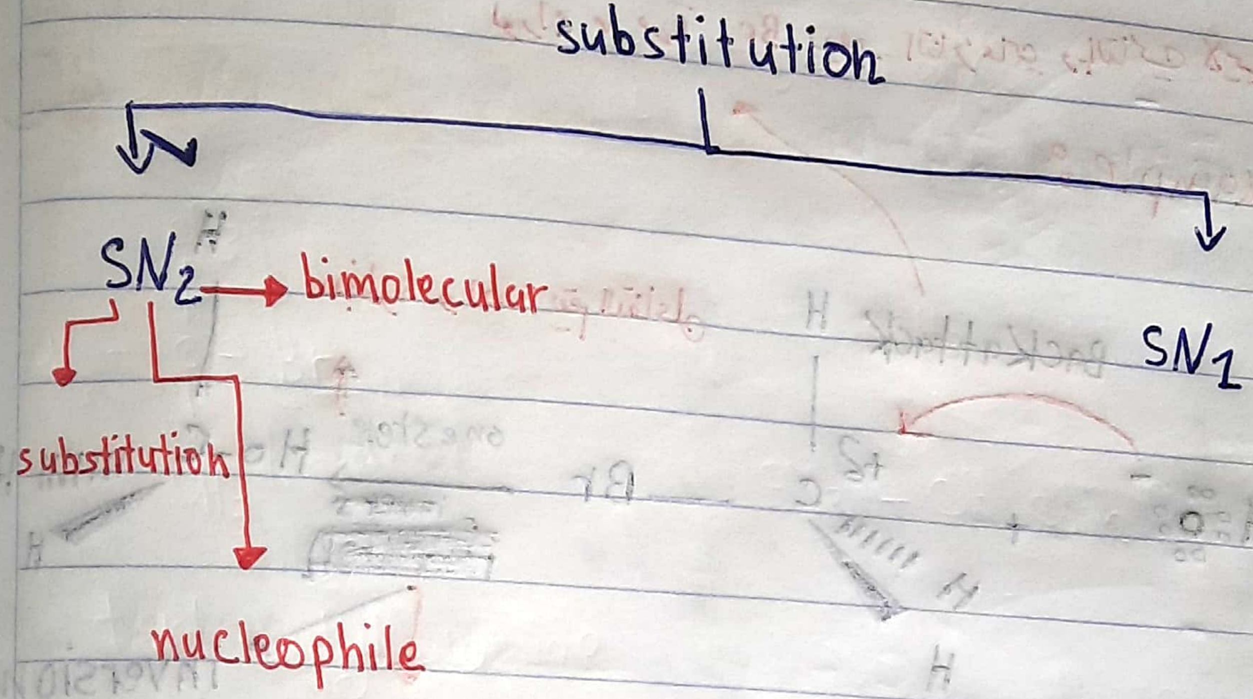
nucleophile : ذرة أو مجموعة من الذرات لها فائض من الالكترونات وبالتالي تحمل شحنة سالبة

" electron rish "

التاريخ :   /   /

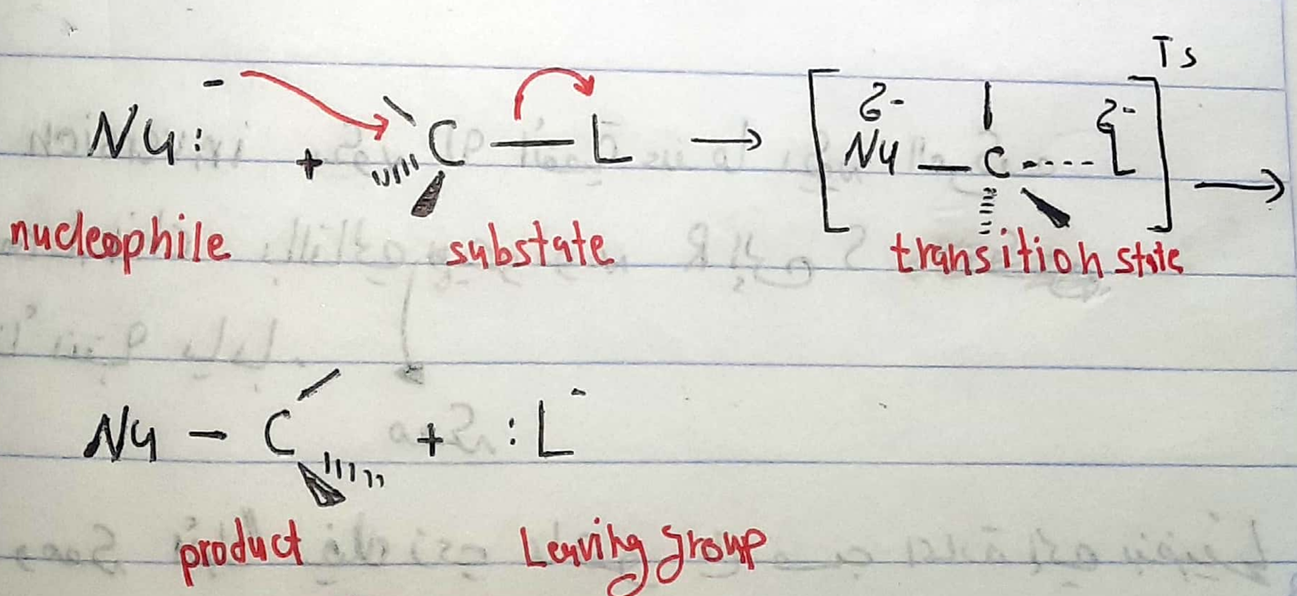
اليوم :

الدرس :


substitution
SN_2
bimolecular
substitution
nucleophile
SN_1

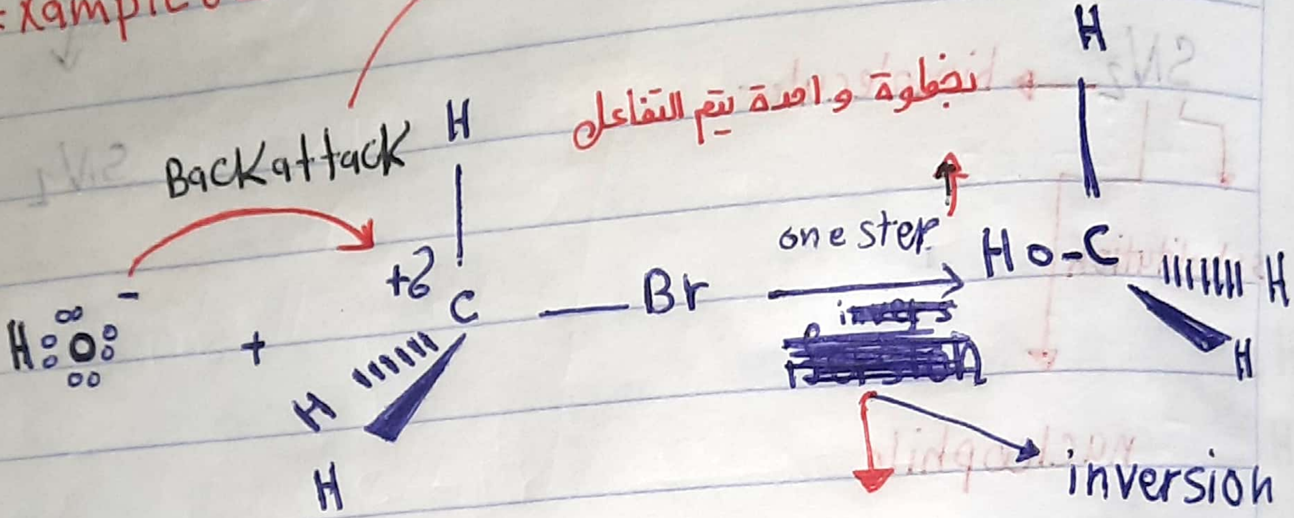
يتم قراءتها بالشكل التالي :-

bimolecular nuleophile substitution


Nu:⁻
+
C — L
→
Ts
Nu δ- — C ---- L δ-
nucleophile
substate
transition state
Nu — C
+ :L⁻
product
Leaving group

لوراء من جهة Br بيصير التنافر عالي وبالتالي لا يصير

Example:-



Backattack
H
+δ
C
Br
H:O:
+
H
H
بخطوة واحدة يتم التفاعل
one step
H
HO-C
H
H
inversion

هادي زي الشمسية
ذرات الهيدروجين
بتقلبه اتجاها
عشان يصير الشكل
رباعي الاوجه

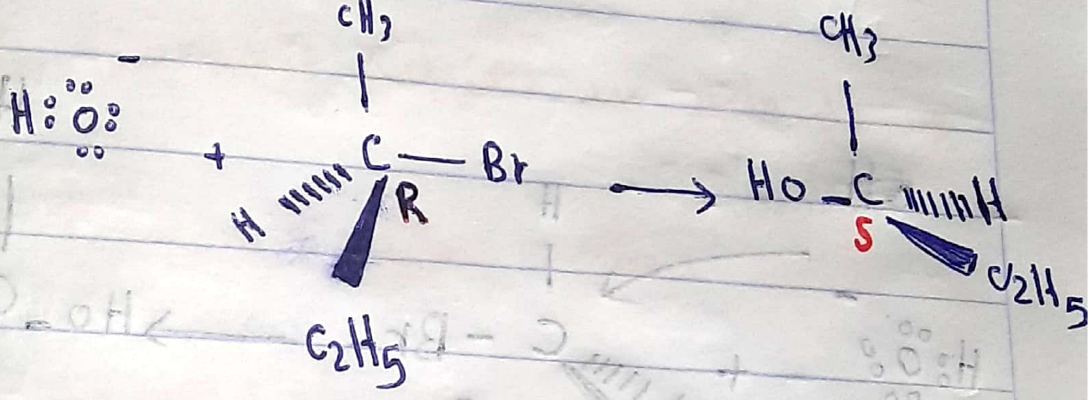
← inversion يكون له أهمية عندما يكون المركب chiral compound بالتالي بيحولوه من R إلى S

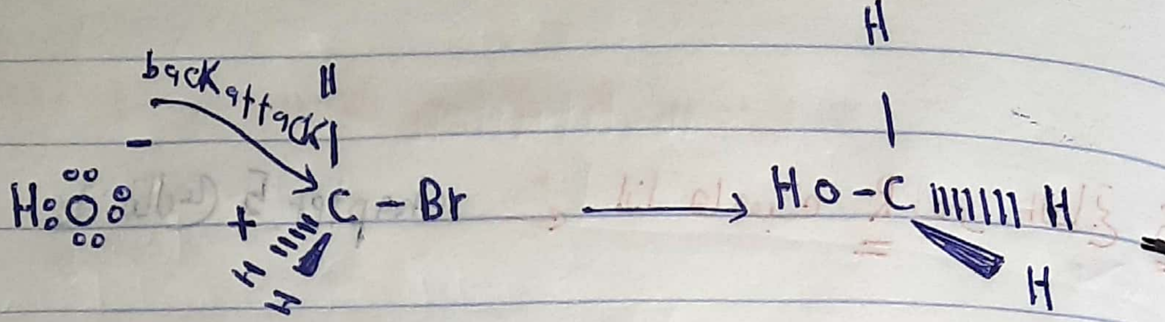
فانتبه يابا.

مهم

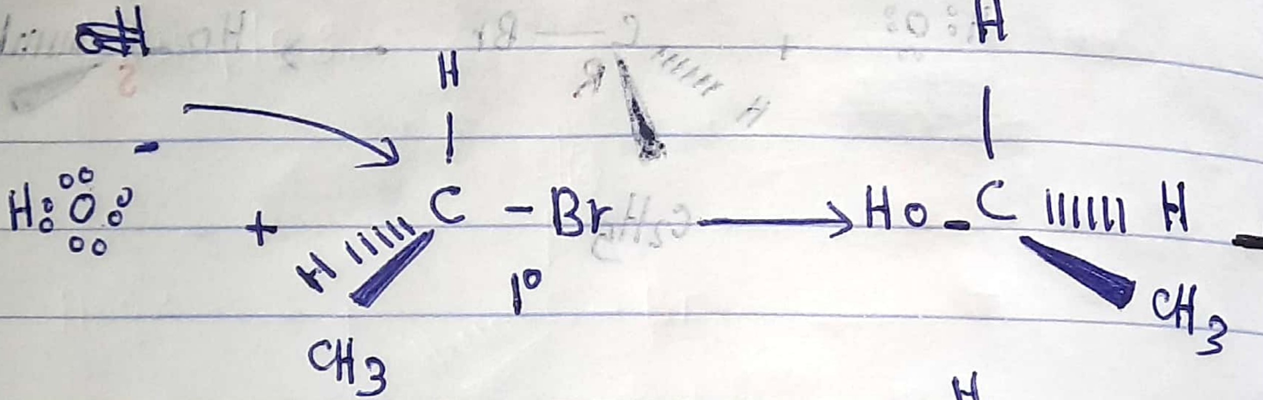
ومهم أصلاً يضل زي ما هو ع حسب الاعادة الي بتضيفها

مثال ع chapter 5 ← اذا هاجمت R بصير الناتج S

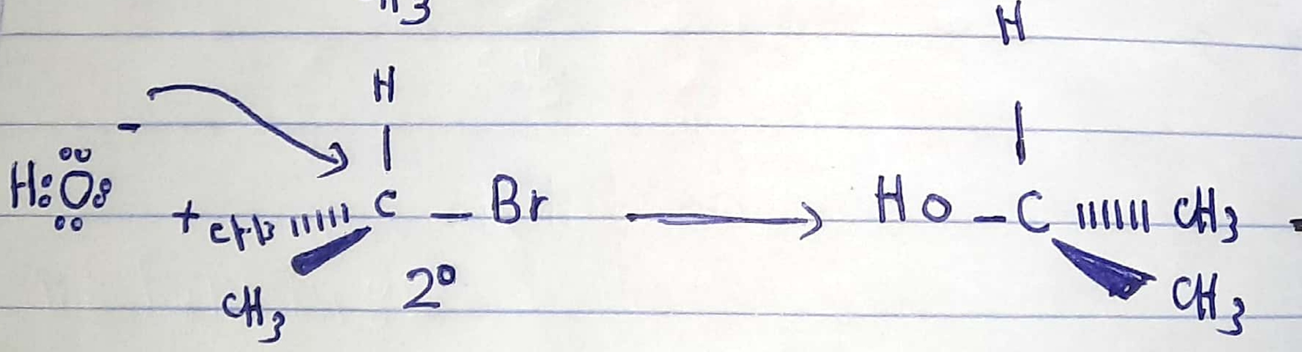

$H:\ddot{O}:^-$
+
CH_3
C — Br
H
R
C_2H_5
HO — C
H
S
C_2H_5


back attack

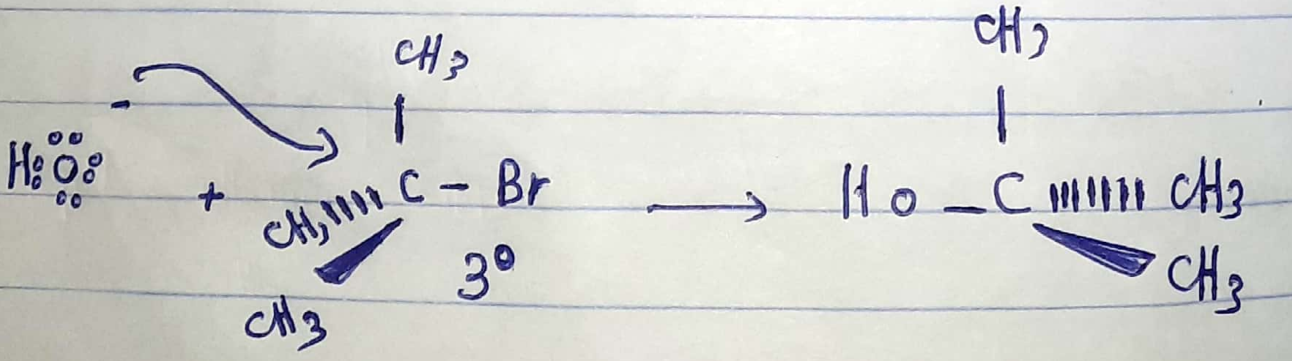
①



②



③



④

* speed of reaction : $1>2>3>4$ → steric effect

بسبب الاعاقة الفراغية

* كل ما زاد عدد المجموعات الفرعية تقل سرعة التفاعل

* الترتيب العام للتفاعلات السابقة

methyl bromide $> 1^\circ \geq 2^\circ > 3^\circ$

$\boxed{\text{methyl halide} > 1^\circ \text{ alkyl halide} > 2^\circ \text{ alkyl halide} > 3^\circ \text{ alkyl halide}}$

← هلقيت هادا ليش اسمو $SN_{②}$ ؟

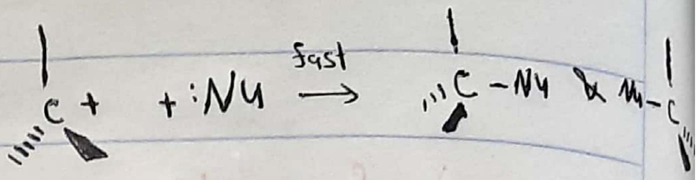
الجواب يعتمد على قانون في الكيميا العامة وهو

$$\text{Rate of reaction} = K\,\underbrace{[OH^-]\,[\text{alkyl halide}]}_{\text{تركيز المتفاعلات}}$$

لتفاعل بصير بخطوة وحدة وعالمتفاعلات هاد $\overset{2}{\equiv}$ دبس والله؟

unimolecular nucleophilic substitution : S_N1

step 2

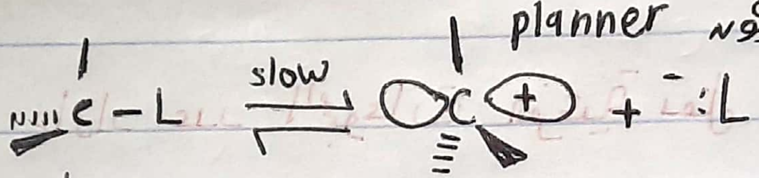

C+
:Nu
fast
C–Nu
&
Nu–C

* S_N1 :-

* سرعة التفاعل تعتمد على متفاعل واحد

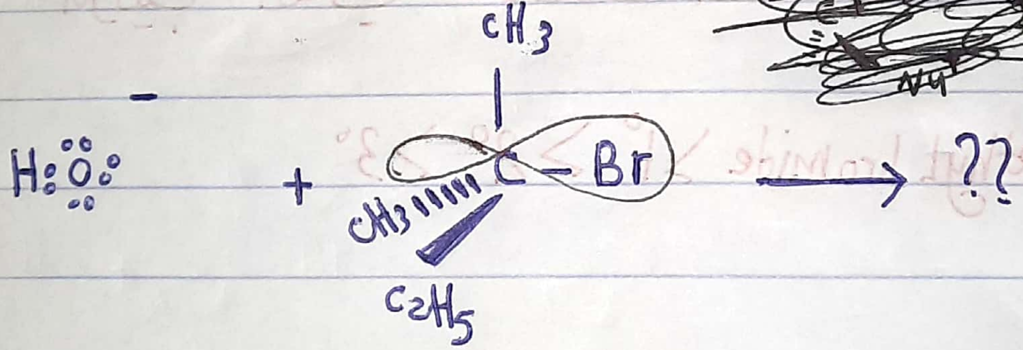
ال carbocation يكون planner

step1



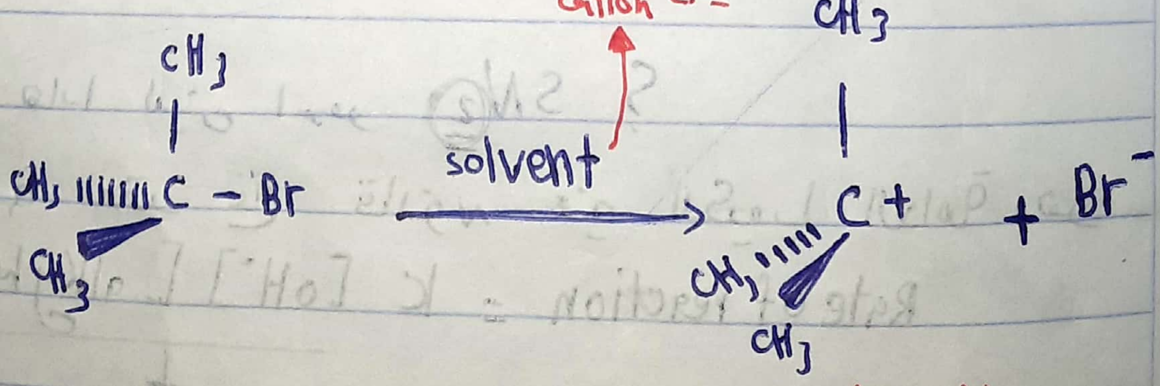
- Example :-

[redacted]


H:O:
CH3
C–Br
CH3
C2H5
??

mechanism :-

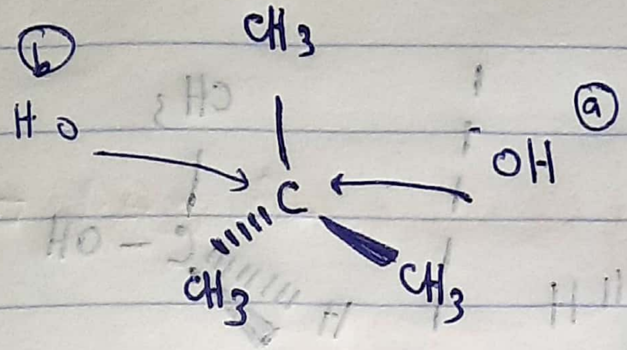
ينتج carbocation تحت تأثير المذيب


Step 1
CH3
CH3
C–Br
CH3
solvent
CH3
C+
CH3
CH3
Br⁻

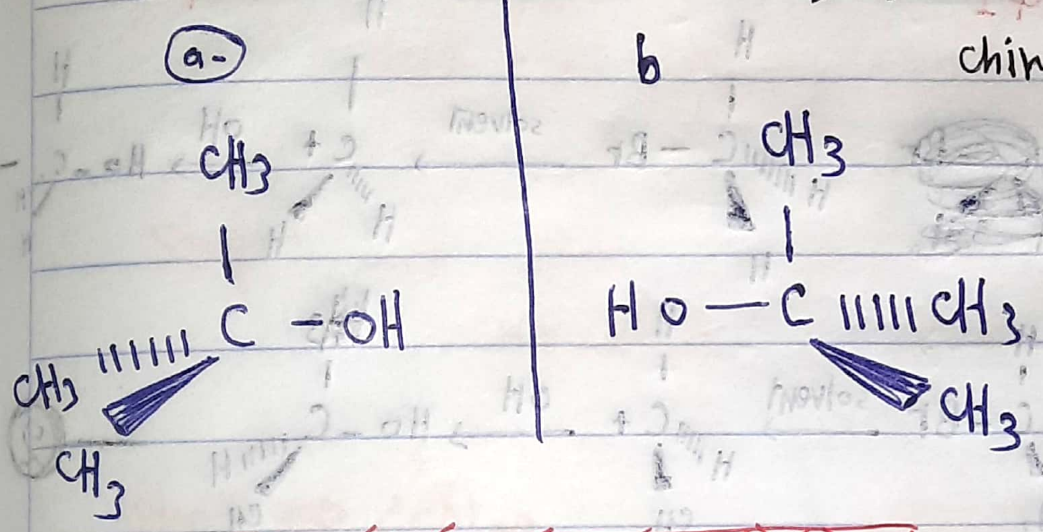
بتكون carbocation

planner

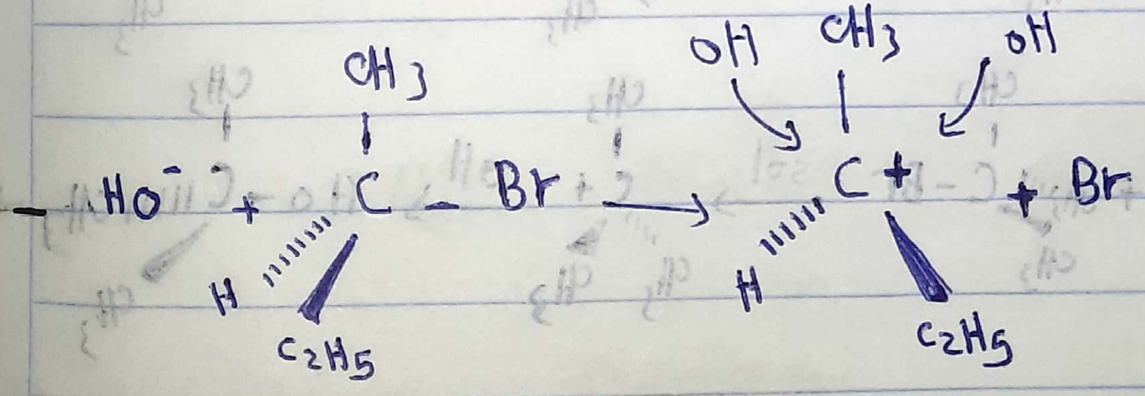
step 2 :-

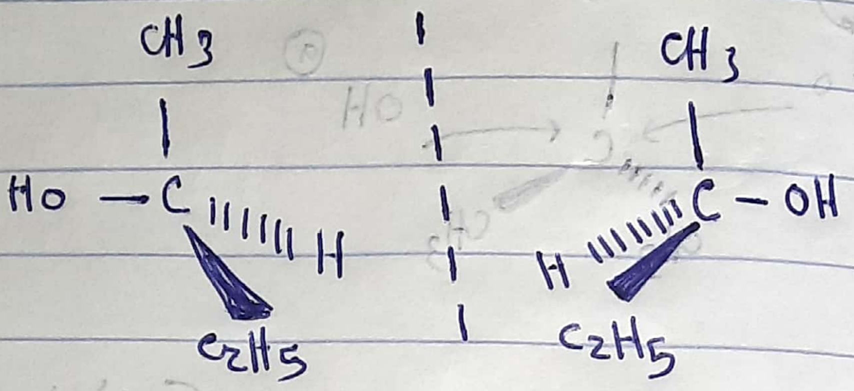

b
a
CH_3
HO
OH
C
CH_3
CH_3

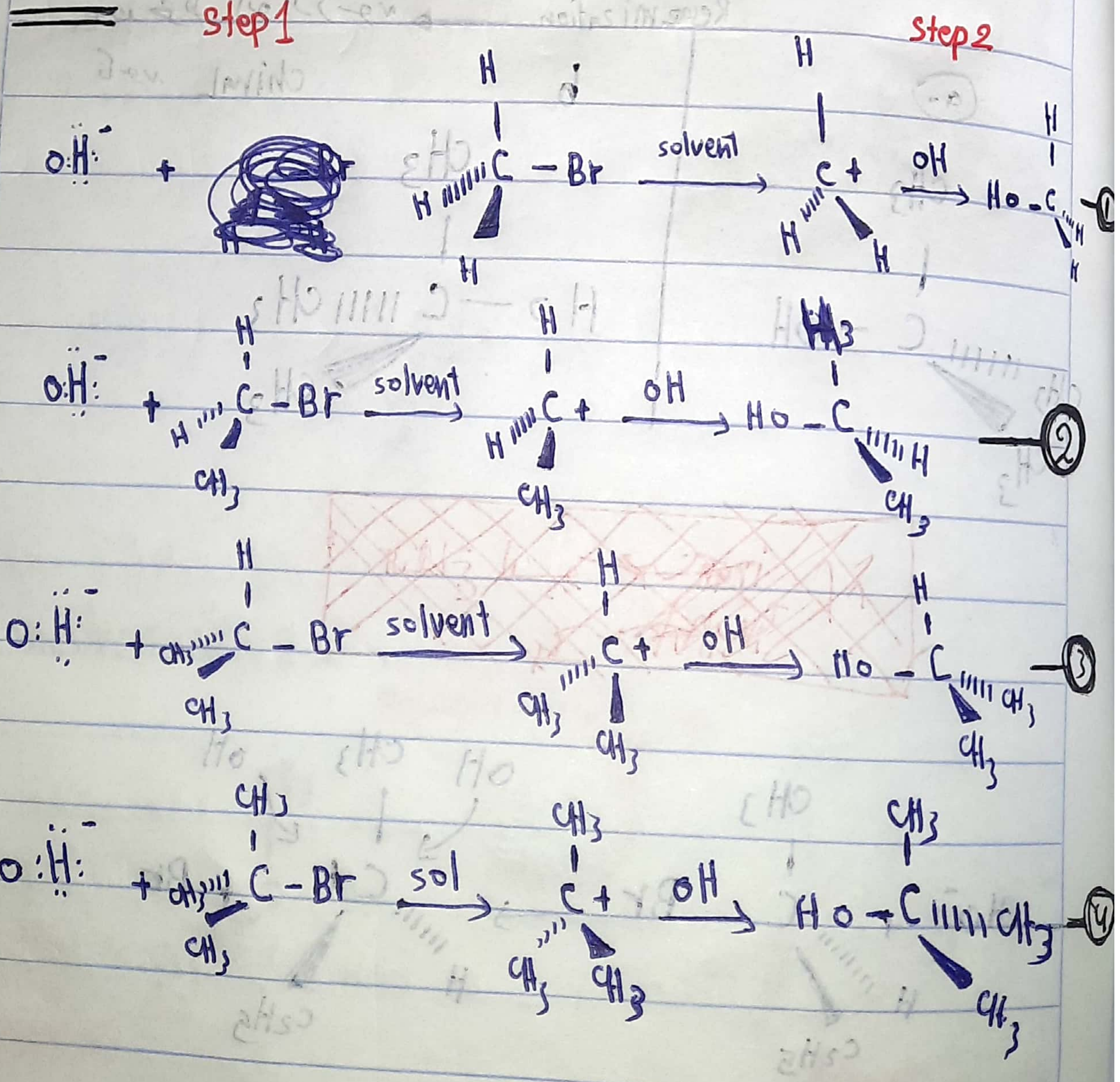
Racemization ⟶ يوجد شرط أنو الكربون تكون chiraL


a-
b
CH_3
C
OH
CH_3
CH_3
HO
C
CH_3
CH_3
CH_3

~~[illegible]~~


HO^-
+
CH_3
C
Br
H
C_2H_5
OH
CH_3
OH
C+
+ Br
H
C_2H_5


CH3
HO
C
H
C2H5
CH3
C
OH
H
C2H5


Step 1
Step 2
solvent
OH
Br
C+
HO
①
②
③
④
sol
CH3
H

← التفاعل الرابع هو الاسرع لانه الاكثر استقرار

⇐ كلما زاد الاستقرار ← قلت الطاقة ← زادت السرعة

⇐ Tert > sec > primary > methyL

التفاعل البطيء ← يعتمد ← تفاعل ← ينتج carbocation ← step 1

step 2 ⇒ هو الأسرع

التفاعل البطيء هو الذي يتحكم في سرعة التفاعل

SN① ← لانو سرعة التفاعل

يعتمد فقط

ع alkylhalide

← الخطوة الأولى هي التي يعتمد عليها سرعة التفاعل والسبب

ارجع لفيديو دكتور حسين دقيقة 11:20

اليوم: التاريخ: / /

الدرس:

▫ ملخص 8 -

1- Tertery → SN_1 "محسوم دائماً" لصالح

2- methyL → SN_2 "محسوم دائماً" لصالح

3- primary → SN_2 "محسوم دائماً" لصالح

SN_1 يكون قليل الاستقرار

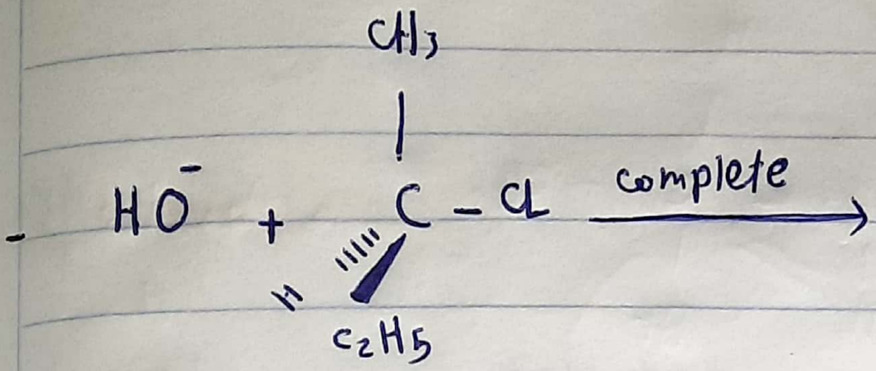
4- secondary → يحدث بالطريقتين

SN_1 و SN_2

✱ عندما تجبر secondary ليعمل SN_2 لازم:

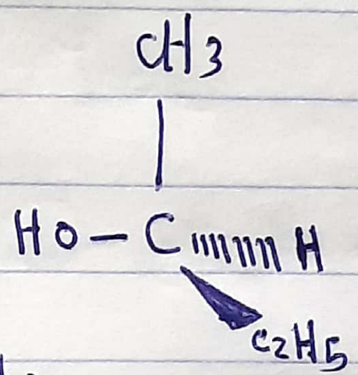
- درجة حرارة عالية
- تركيز عالي من nucleophile
- strong nucleophile

ولو هاذي الشروط ما صارت بالتالي بيعمل → SN_1

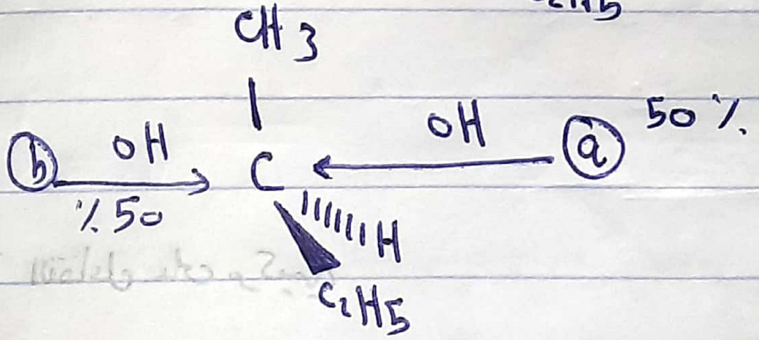

CH3
HO⁻
+
C – Cl
H
C2H5
complete

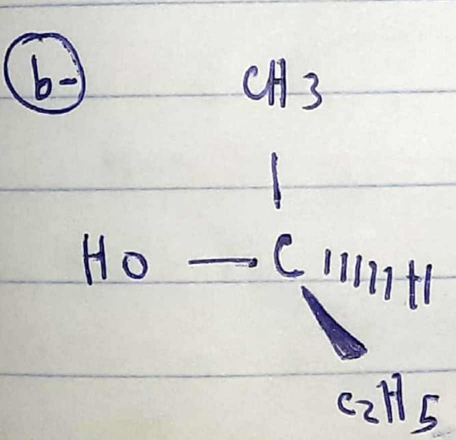
السؤال لم يحدد
لانه تحمل
S_N2 - S_N1

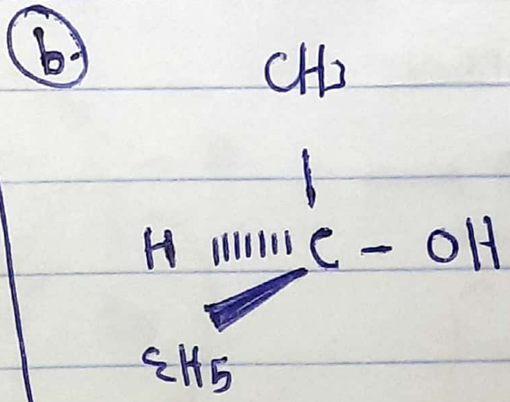
S_N2 الأفضل


CH3
HO – C
H
C2H5

S_N1


b
OH
%50
CH3
C
H
C2H5
OH
a
50%


b-
CH3
HO – C
H
C2H5


b-
CH3
H
C – OH
C2H5

← اذا تم أخذ الناتج إلى البولنميتر:-
mixture of product is optically active

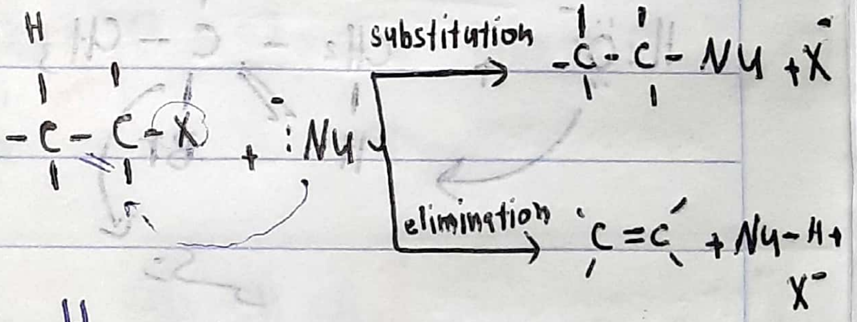
ازالة HX

" Dehydrohalogenation "

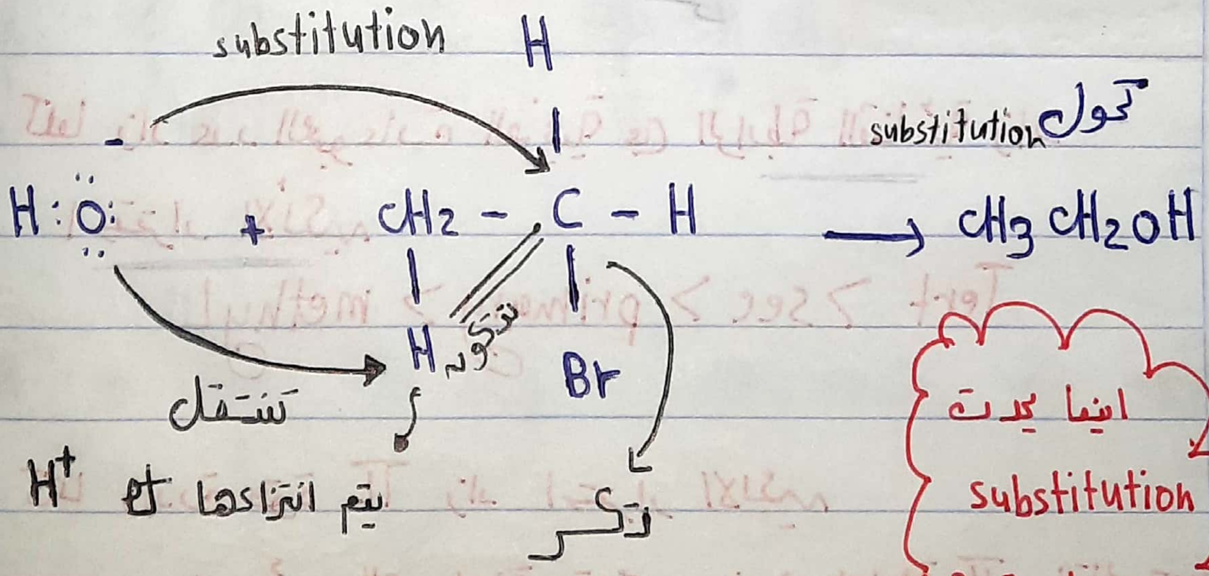
2 Elimination :-

elimination

- E_2
  - يحدث في خطوة واحدة
  - يحوي متفاعلين
- E_1
  - يعتمد على تفاعل واحد


substitution
elimination
$-C-C-X + :Nu$
$-C-C-Nu + X^-$
$C=C + Nu-H + X^-$

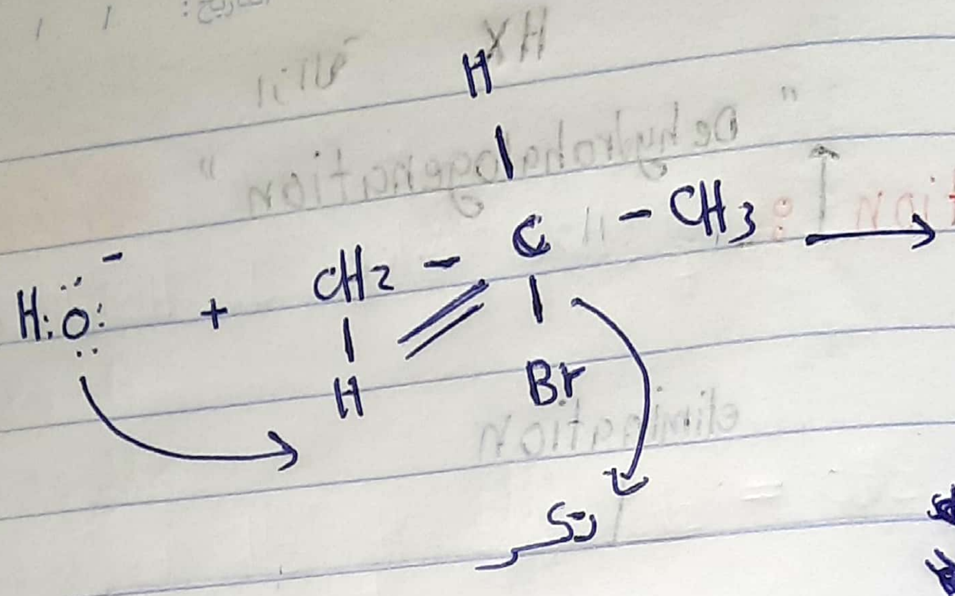
E_2/ mechanism


substitution
substitution تحول
$H:\ddot{O}:^-$ + $CH_2 - C - H$
H
H
Br
$\longrightarrow CH_3CH_2OH$
تسحب
تتكون
تذكر

يتم انتزاعها ك H^+ دون الكترونا

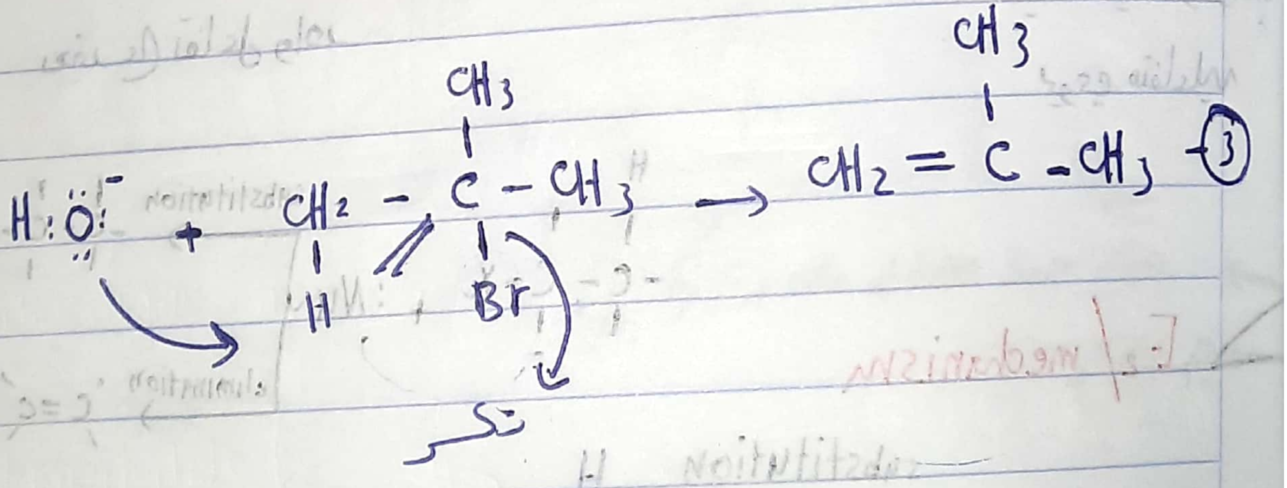
$\Rightarrow CH_2 = CH_2$ —①

انما يحدث substitution يصعب ان يتبعه elimination


H
C
CH₃
H:Ö:⁻
CH₂
H
Br
تكسر

هنا فقط يحصل elimination

$CH_2=CH\,CH_3$ ②


H:Ö:⁻
CH₂
H
C
CH₃
CH₃
Br
تكسر
CH₃
CH₂ = C - CH₃
③

← كلما زاد عدد المجموعات الفرعية على الرابطة الثنائية زاد استقرار الالكين

Tert > sec > primary > methyL

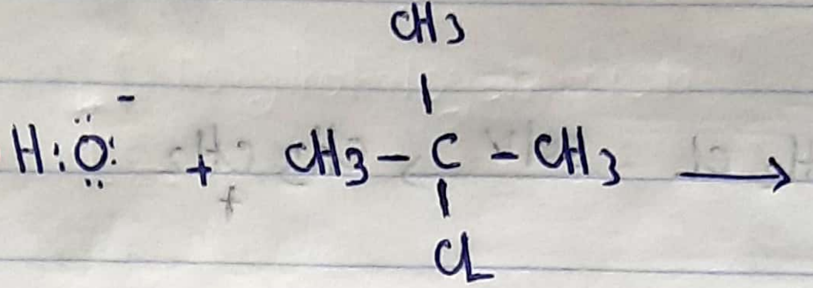
← كلما زادت قوة π زاد استقرار الالكين

علمية التفسير أنو CH_3 دافعة وتقوم بدفع e للرابطة π وبالتالي تزداد قوتها

ده زي [illegible] ٤ ٢

$\pi_3 > \pi_2 > \pi_1$

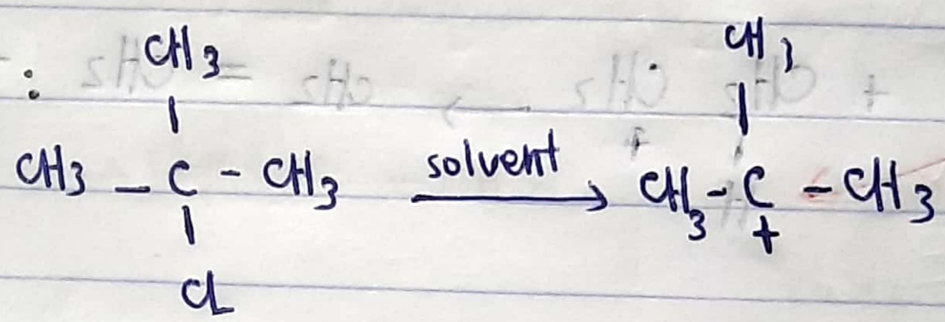
example :- ①



$H:\ddot{O}:^- + CH_3-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \longrightarrow$

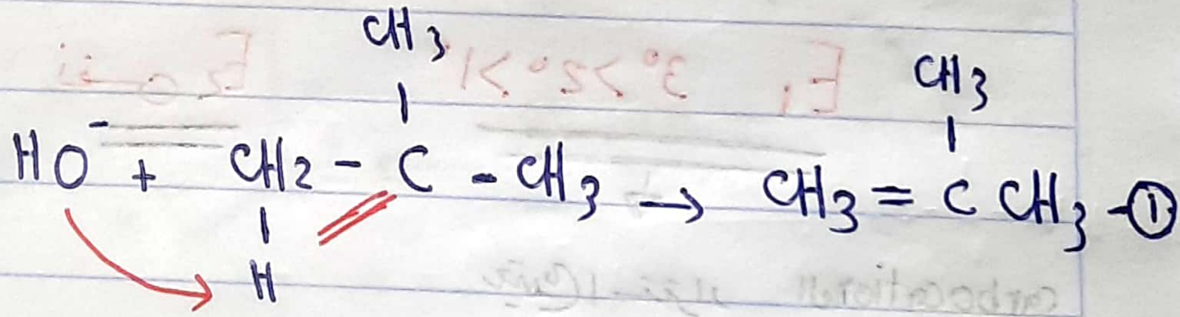
E1

step 1 :



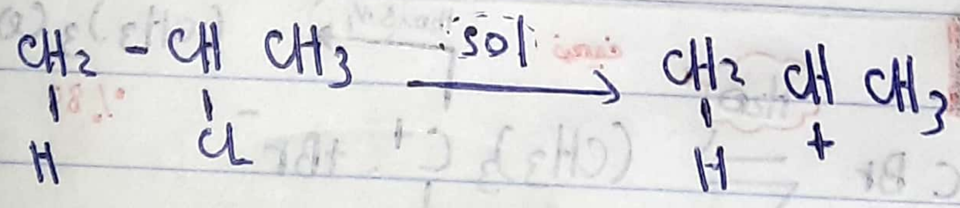
$CH_3-\underset{Cl}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3 \xrightarrow{solvent} CH_3-\underset{+}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$

Step 2 :

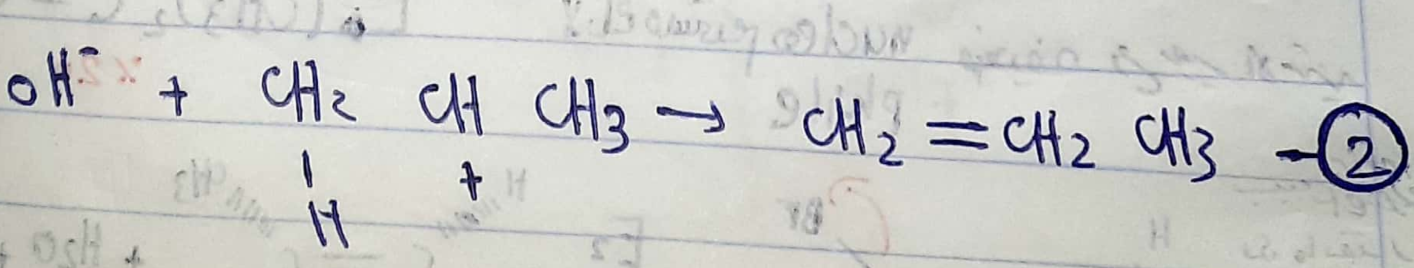


$HO^- + \underset{H}{CH_2}-\overset{CH_3}{C}-CH_3 \rightarrow CH_3=\overset{CH_3}{C}\,CH_3$ -①

②

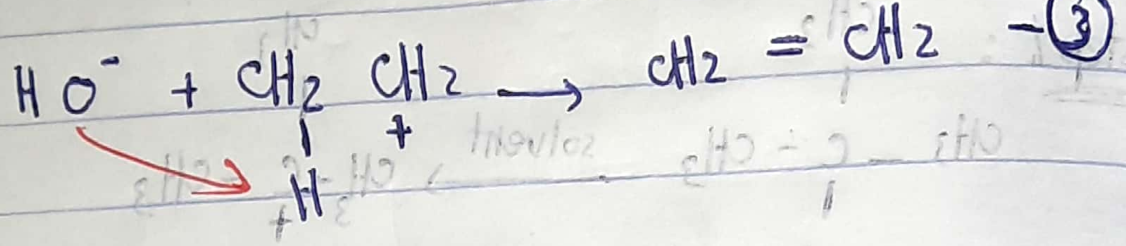


$\underset{H}{CH_2}-\underset{Cl}{CH}\ CH_3 \xrightarrow{sol} \underset{H}{CH_2}\ \underset{+}{CH}\ CH_3$



$OH^- + \underset{H}{CH_2}\ \underset{+}{CH}\ CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2\ CH_3$ -②

③ $CH_3CH_2Cl \xrightarrow{solv} CH_3\underset{+}{C}H_2$



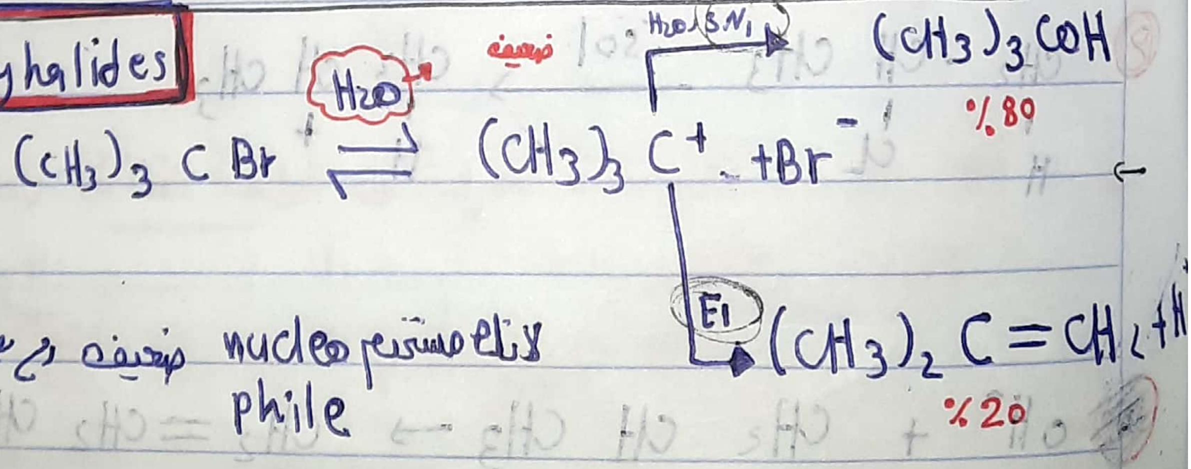
$HO^- + CH_2(H)CH_2^+ \rightarrow CH_2=CH_2$ -③

E₁ 3° > 2° > 1°   E₂ نفس

يعتمد استقرار ال carbocation

Tertiary halides

weak nucleophile لـ بو



$(CH_3)_3CBr \rightleftharpoons (CH_3)_3C^+ + Br^-$

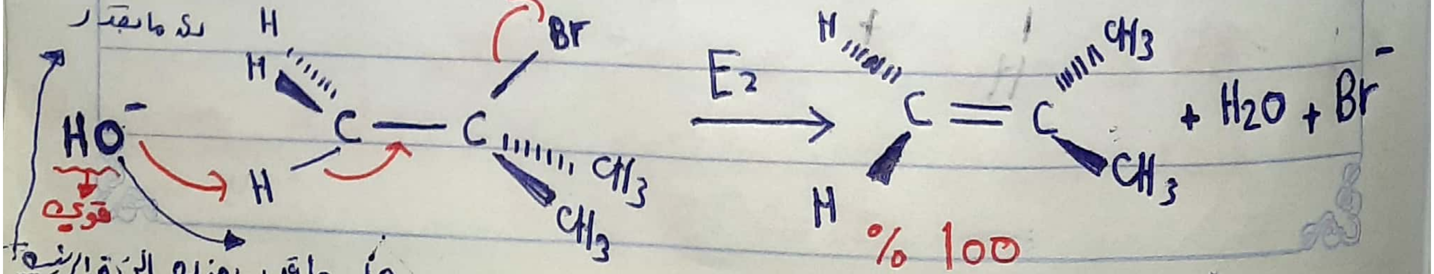
ضعيف $\xrightarrow{H_2O\ S_N1}$ $(CH_3)_3COH$ %80

$\xrightarrow{E_1}$ $(CH_3)_2C=CH_2$ + H %20

لانك مستعمل nucleophile ضعيف ومن بعيد الاشي

steric effect بسبب

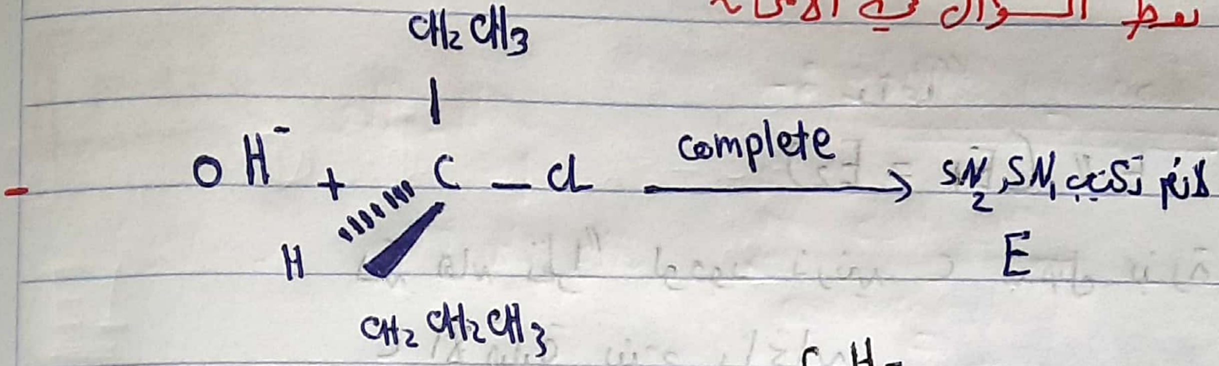
لذا ما يقدر



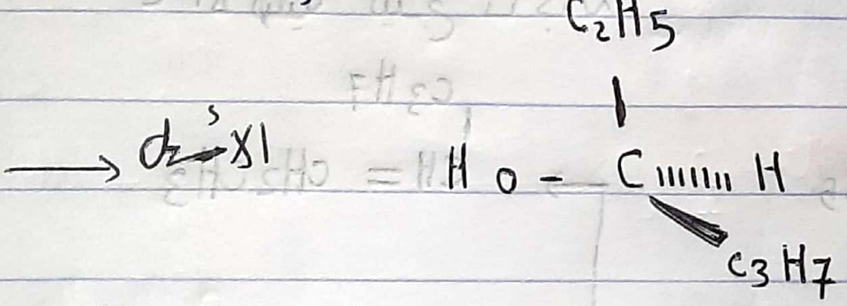
قوي

هنا ما قدر يعزله الذرة الرئيسية

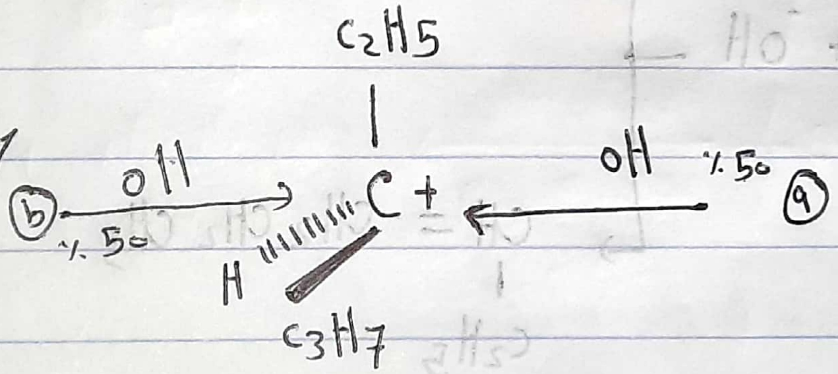
نمط السؤال في الامتحان~

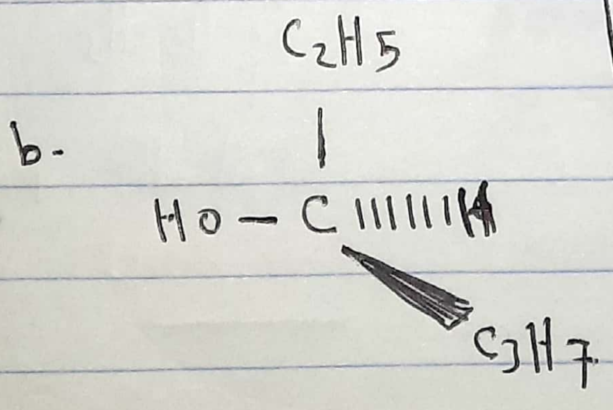

CH_2CH_3
OH^-
+
H
C — Cl
$CH_2CH_2CH_3$
complete
لاتم تركيب SN_2, SN_1
E

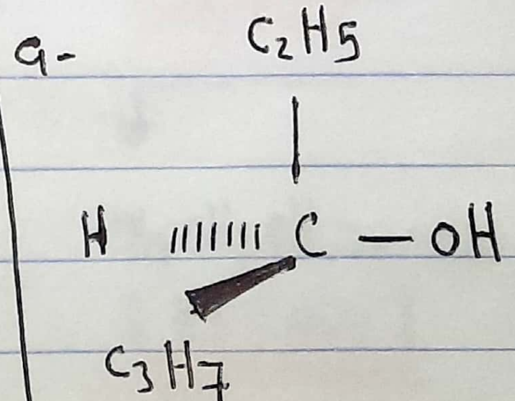
① SN_2 ⟶


C_2H_5
HO — C — H
C_3H_7

② SN_1


C_2H_5
b
OH
% 50
C^+
H
C_3H_7
OH
% 50
a

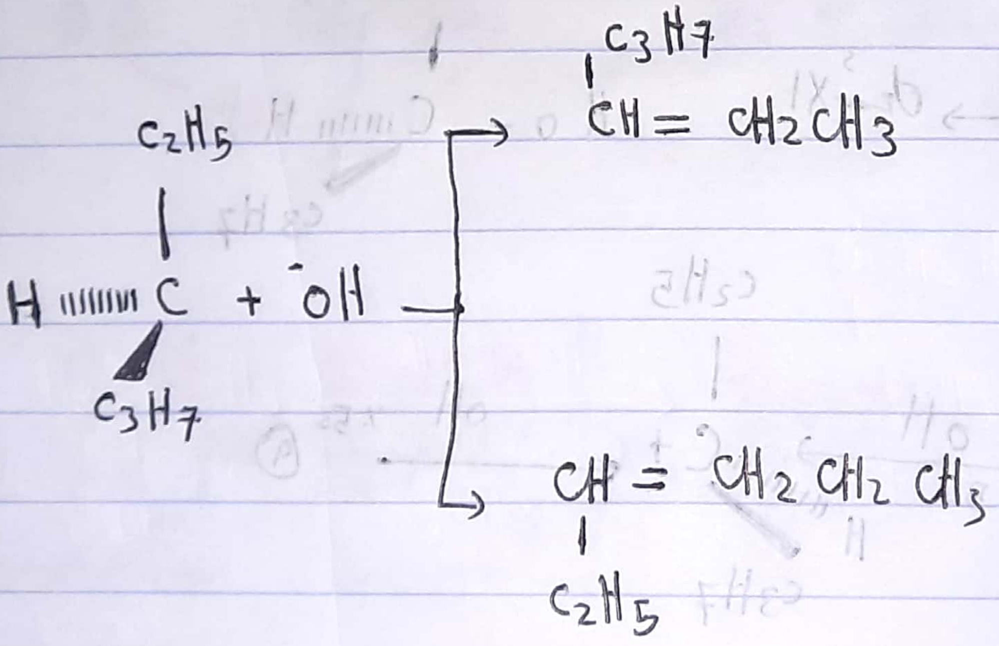

b.
C_2H_5
HO — C — H
C_3H_7


a-
C_2H_5
H — C — OH
C_3H_7

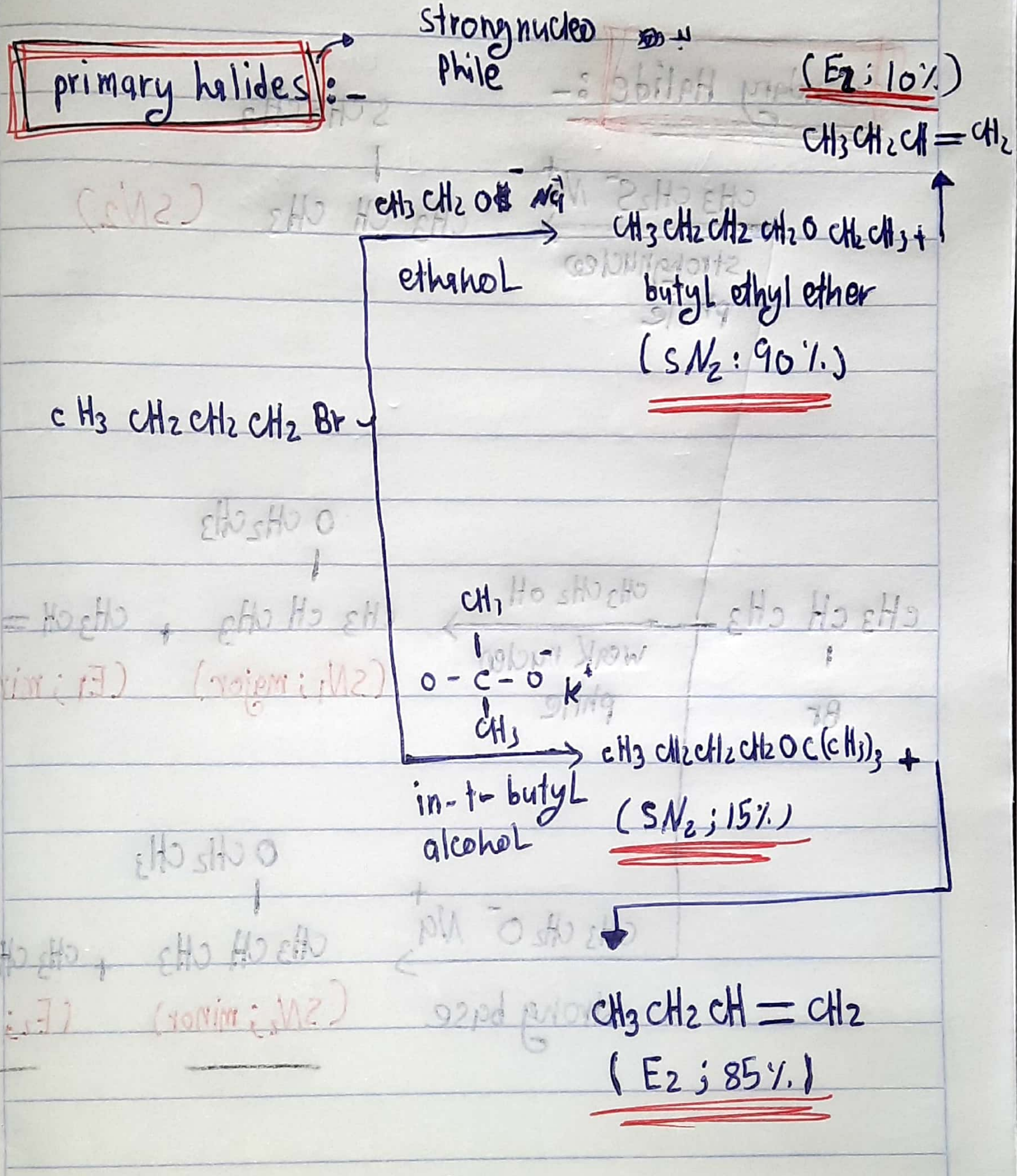
داغاً"

③ E II $(E_1 = E_2)$

دكه هام نظراً" لوجود ذرتين C متصل بذرة C الأصلية ينتج ناتجان

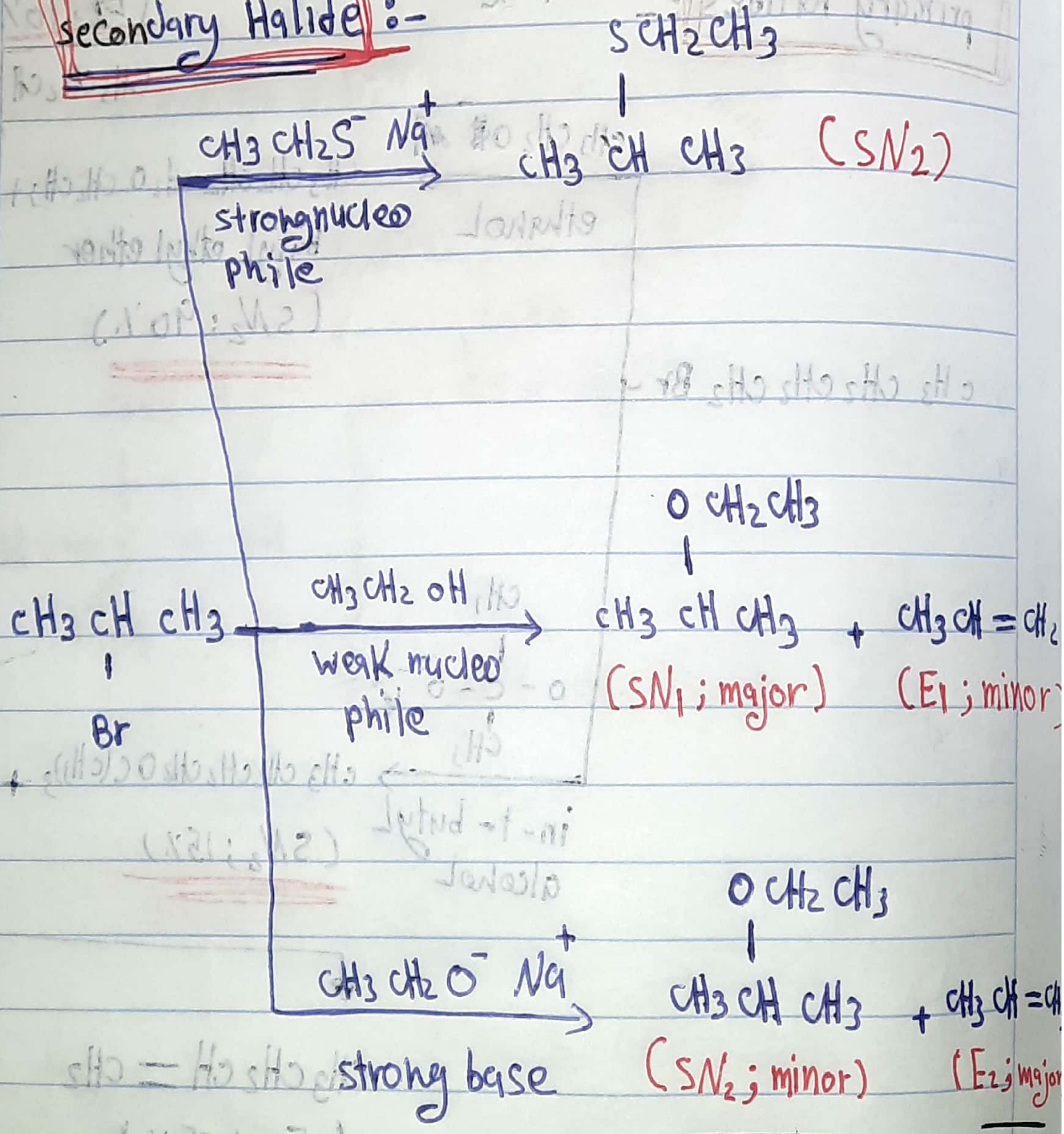

C2H5
H
C
+ OH
C3H7
C3H7
CH = CH2CH3
CH = CH2 CH2 CH3
C2H5

primary halides :-


strong nucleophile
CH3 CH2 O⁻ Na⁺
ethanoL
CH3 CH2 CH2 CH2 O CH2 CH3 +
butyL ethyl ether
(SN2 : 90%)
(E2 ; 10%)
CH3 CH2 CH = CH2
CH3 CH2 CH2 CH2 Br
CH3
O – C – O⁻ K⁺
CH3
in- t- butyL alcohoL
CH3 CH2 CH2 CH2 O C (CH3)3 +
(SN2 ; 15%)
CH3 CH2 CH = CH2
(E2 ; 85%)

* هاد بدو يوصللك فكرة أنو على حسب حجم nucleophile راح نفضل SN_2 أو X مثلاً" في المثال الأول حجم ال nucleophile صغير بالتالي عمل SN_2 بسهولة أما المثال الثاني كان حجم nucleophile كبير بالتالي كان صعب نوعاً" ما انو يعمل SN_2 وقد عمل E_2 أكثر

secondary Halide :-



$CH_3CH(Br)CH_3 \xrightarrow[\text{strong nucleophile}]{CH_3CH_2S^-\,Na^+} CH_3CH(SCH_2CH_3)CH_3$ (SN2)

$CH_3CH(Br)CH_3 \xrightarrow[\text{weak nucleophile}]{CH_3CH_2OH} CH_3CH(OCH_2CH_3)CH_3 + CH_3CH=CH_2$

(SN1 ; major) (E1 ; minor)

$CH_3CH(Br)CH_3 \xrightarrow[\text{strong base}]{CH_3CH_2O^-\,Na^+} CH_3CH(OCH_2CH_3)CH_3 + CH_3CH=CH_2$

(SN2 ; minor) (E2 ; major)