

# Organic Chemistry.

## chapter 6. "organic halogen compounds"



\* Alkyl halides → hydrocarbons contain  $C-X$  bonds

\* Electronegativity of halogens ↘



\* Size of halogens ↘



As the length of the bond increase the strength will decrease.

→ Classification of alkyl halides ↘

$1^\circ$  → binding with one carbon

$2^\circ$  → binding with two carbons

$3^\circ$  → binding with three carbons

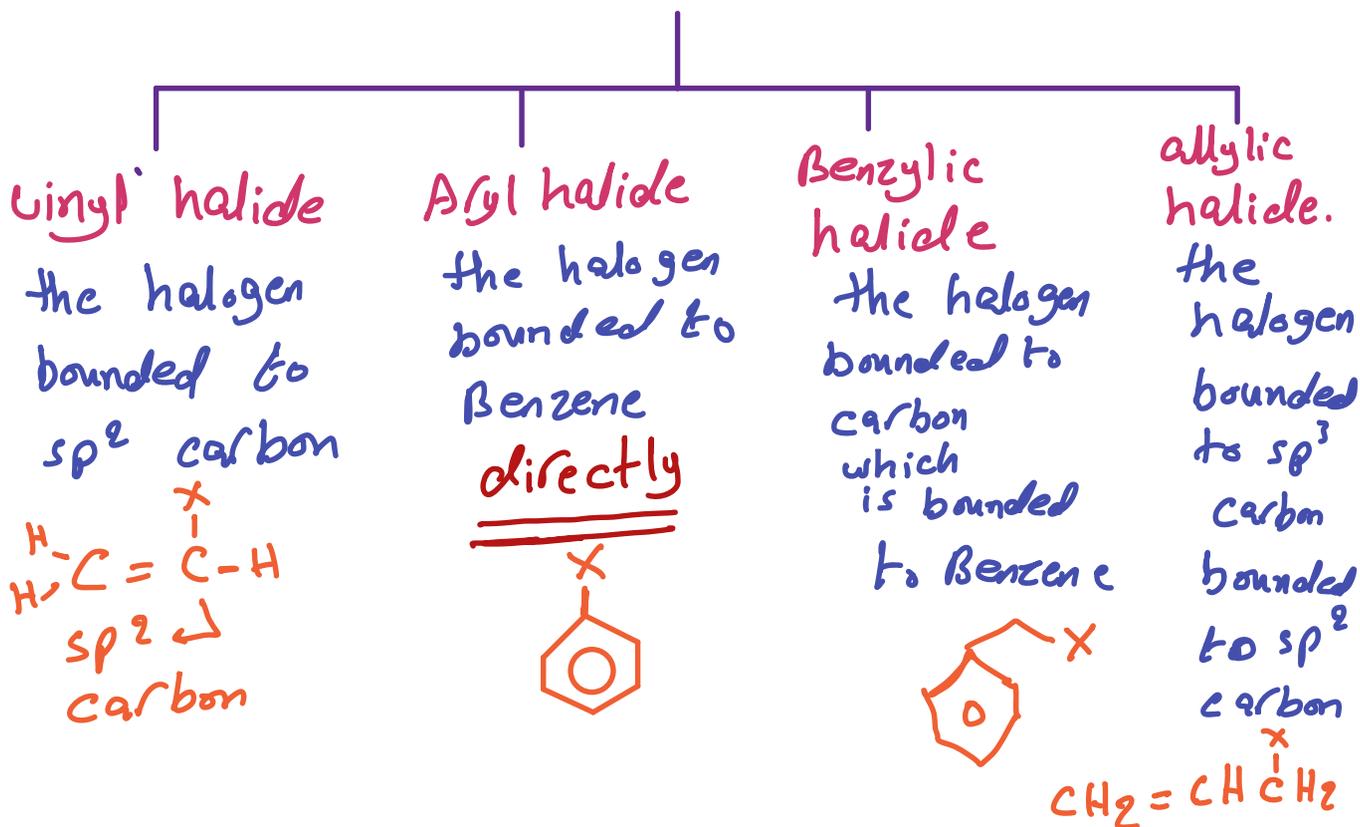
\* طبقا لى مرتبة بال carbons

والترتيب يتم من فلانها

الكربون المتصلة بالهالوجين

\*

# \* تصنيفات لل alkyl halide



## \* Trend of nucleophilicity:-

\* Nucleophile  $\rightarrow$  electron rich compound

$\rightarrow$  neutral  $\rightarrow$  weak nucleophile  
 $\rightarrow$  negative  $\rightarrow$  strong nucleophile

nucleophilicity  $\rightarrow$  ① decrease from left to right in periodic table.

② increase by moving down periodic table.

\* ترتيب لقوة nucleophilicity حسب نوع الذرة الموجودة فيه :



\* قد يتصل النيوكليوفيل السالب بـ  $Na^+$ ,  $K^+$  لا يصنف بهما في الحالة بارنه weak و neutral لا هو strong عاريه # .

Note → resonance decreases nucleophilicity.

→ EDG, EWG

↓	↓
تزيد قوة النيوكليوفيل	تقلل قوة النيوكليوفيل

R-C(=O)[O-] يعتبر نيوكليوفيل ضعيف ، مع بارنه سالب # .

→ Solvent system

هناك اقلية على هاد النوى ، يفضل تكون حافظتهم

هيهم بالصفحة به دراهم

Protic : contain N-H, O-H so can form hydrogen bonds

Aprotic : don't contain O-H, N-H bonds

\* Aprotic solvents →

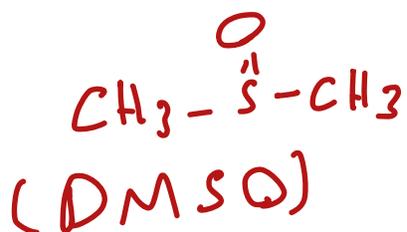
1) acetonitrile



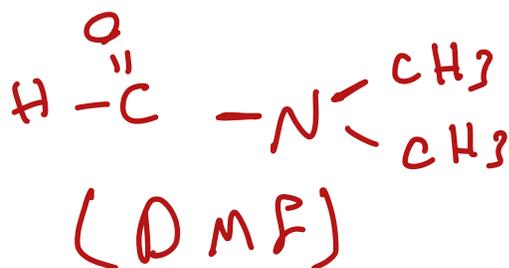
2) acetone



3) Dimethyl sulfoxide



4) Dimethyl formamide.



\* Nucleophilic substitution reaction.

general reaction:



↳ leaving group

happen by one or two mechanisms

Nucleophilic substitution 1 → S<sub>N</sub>1

" " 2 → S<sub>N</sub>2

#

Reaction تعريف عملية	$S_N2$	$S_N1$
no. of steps	1 step	2 steps
no of transition state	1 transition state	2 transition state
no of intermediates	No intermediate	1 intermediate.
the rate depend of:	both $R-X$ and $Nu$	$R-X$ only
the rate	$rate = k [Nu] [R-X]$	$rate = k [R-X]$
Angle between $Nu$ and $X$	180 $Nu - C \cdots X$	فاذا كان $180^\circ$ يكون carbocation
energy diagram		
Nature of nucleophile	As $S_N2$ depends on $Nu$ , we need (strong) nucleophile	doesn't depend on $Nu$ , we use (weak) nucleophile
nature of leaving group	It's better to be large. $I > Br > Cl > F$	It's better to be large. $I > Br > Cl > F$
nature of $R-X$	Methyl halide $>$ $1^\circ$ Benzylic Allylic $>$ $1^\circ$ $2^\circ$ Benzylic Allylic $>$ $2^\circ >$ $3^\circ$ Benzylic Allylic $>$ $3^\circ$ $>$ vinyl/aryl.	$3^\circ$ Benzylic Allylic $>$ $3^\circ >$ $2^\circ$ Benzylic Allylic $>$ $2^\circ >$ $1^\circ$ Benzylic Allylic $>$ $1^\circ$ $>$ methyl halide $>$ Aryl/vinyl.
Nature of solvent	We use Aprotic solvent.	We use protic solvent.

\* Some Notes:-

1- لَمَّا يَتَشَابَهُوا مَرَكِبِينَ بِالنُّوعِ وَال Leaving group ، يَصْنَفُ  
 ال reactivity مَسَبِّ عَدَدِ النُّفْرَعَاتِ بِدَايَةِ " وَمَقَرَّبِ التُّفْرَعَاتِ  
 مِنَ المَالُوجِيَّةِ ثَانِيًا  $\downarrow$   
 زُوِّضْ؟ حَاضِرٌ؟



- هَوْنَ التَّنِينِ 1° وَمَرْتَبَتَيْنِ بِنَفْسِ نُوْعِ المَالُوجِيَّةِ  
 مِينِ زَكْرَةِ تَفْرَعَةٍ فِي A ، فَهَوْنَ بِخِتَارِ (B) كَأَكْثَرِ reactivity  
 مِنْ A



هَوْنَ التَّنِينِ 1° وَمَرْتَبَتَيْنِ بِنَفْسِ نُوْعِ المَالُوجِيَّةِ  
 حَبْرَضَهُ عَلَيْهِمُ نَفْسِي عَدَدِ النُّفْرَعَاتِ ، وَفِي نَتُودِ؟  
 هَوْنَ حَبِّ مَقَرَّبِ التُّفْرَعَاتِ مِنَ المَالُوجِيَّةِ ، الِأَفْضَلُ يَكُونُوا  
 زُجْدًا  $\leftarrow$  لِصِيكُ بِخِتَارِ (A) كَأَكْثَرِ reactivity  
 مِنْ B

\* رَكْنٌ هَلْهُمُ حَيَّا حَيَّا  $\downarrow$   
 هَادِ العَبْرَةَ SN<sub>2</sub> ، زُمَا لِي SN<sub>1</sub> فَهَوُ العَكْسُ تَعَاقًا

وَالْأَجْوِبَةُ يَتَبَيَّرُ 1) A

2) B

كَأَكْثَرِ reactivity  
 ر SN<sub>1</sub> #

2- SN1 done in two steps

step one → Formation of carbocation

Slow → rate-limiting reaction

step two → carbocation  $+$  Nu  $\rightarrow$  product

Fast

يعني لما تكون  
الكربون اعماله  
للهالوجين كابرل  


Stereochemistry of reactions

SN1

SN2

$s \rightarrow R$   
 $R \rightarrow S$

← Inversion and Retention.

$R \rightarrow R$   
 $s \rightarrow S$

نتجيتهم

النسبة بيناتهم

في حال كان الحفاز يكون  $cis/trans$  1:1 ✓

\* في تفاعل SN1

ينتج

50% cis

50% trans

Inversion only

$R \rightarrow S$   
 $s \rightarrow R$

نتجوات

\* في تفاعل SN2

$cis \rightarrow trans$

$trans \rightarrow cis$  ✓

\* Elimination Reaction. "Dehydrohalogenation reaction"

\* أول شيء به نأشغلي عن استقرار الألكينات

هشان بيهمونا بالتفاعلات \*

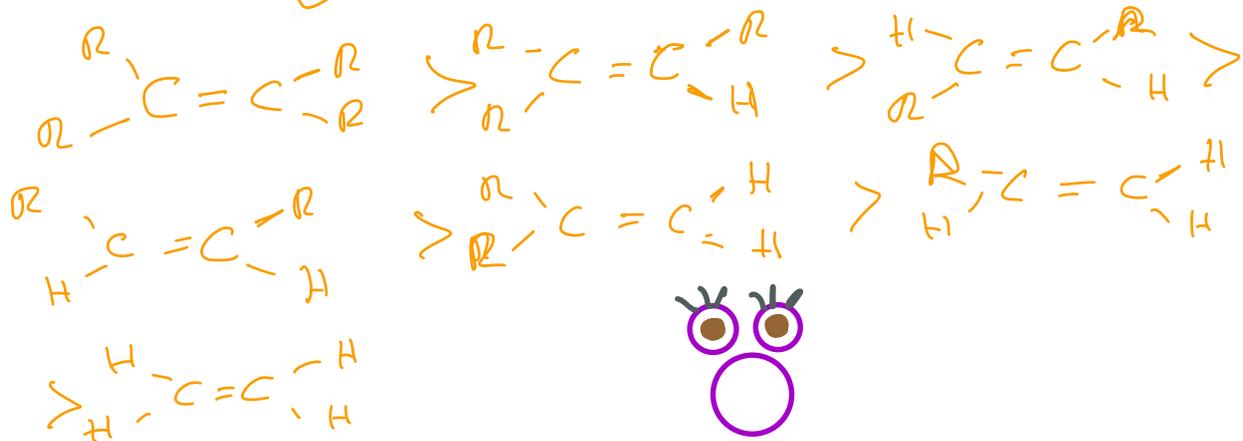
به نأشغلي الآتية

① كل ما كان عدد التفرعات على ال (=) أكثر كل ما كان الاستقرار أكبر

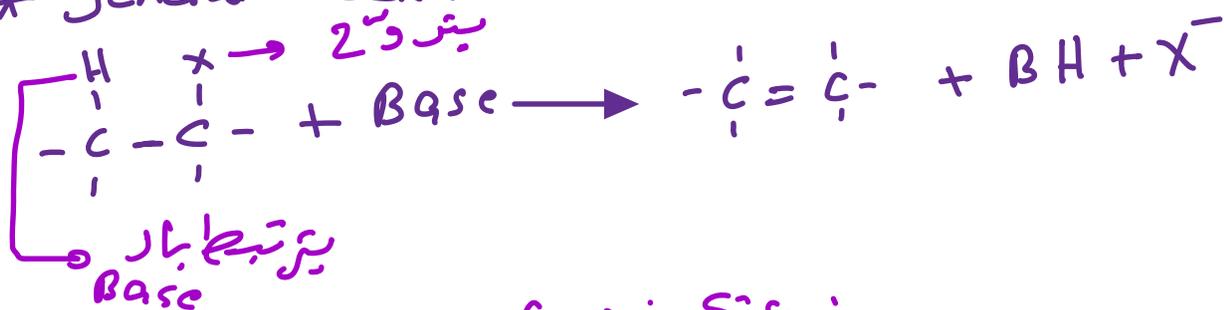
② ال trans مستقر أكثر من ال cis #

③ كل ما كان عدد الكربونات أكثر كل ما كان الاستقرار أكبر

عوضاً، في ترتيب عام لاستقرار الألكينات



\* general mechanism:-



بتردد بار Base

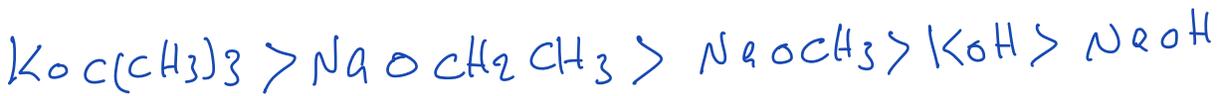
بعد بين يتكون (=)



\* The Base is an oxygen compound.

→ -ve → strong  
 → neutral → weak

\*  $E_2, SN_2 \rightarrow$  2 order Kinetics  
 \*  $E_1, SN_1 \rightarrow$  1 order Kinetics



← strength of bases

\* بحث في ال elimination من طريق two mechanism

Reaction	$E_2$	$E_1$
no. of steps	one step	Two steps
no. of transition	one transition state	Two transition state
No. of intermediate	No intermediate.	one intermediate
rate	rate = $k[R-X][Base]$	rate = $k[R-X]$
rate depend on:	depends on both $R-X$ and Base.	depend on $R-X$ only
nature of Base	it needs <u>strong</u> base -ve	it needs <u>weak</u> base
nature of $R-H$	$3^\circ \text{ benzylic allylic} > 3^\circ > 2^\circ \text{ Benzylic allylic} > 2^\circ > 1^\circ \text{ Benzylic allylic} > 1^\circ > CH_3-X > \text{vinyl / Aryl}$	$3^\circ \text{ Benzylic Allylic} > 3^\circ > 2^\circ \text{ Benzylic Allylic} > 2^\circ > 1^\circ \text{ Benzylic Allylic} > 1^\circ > CH_3-X > \text{Aryl/vinyl}$
nature of solvent	Aprotic	protic
nature of leaving group	It's better to be large $I > Br > Cl > F$	It's better to be large $I > Br > Cl > F$
stereochemistry	$H, X$ must be Anti-coplanar $\theta = 180$	لا يتغير مع وجود $H$ زاوية بين $X$ و $H$ على 180

\* on chain conformation  $E_2$ , X and H must be on axial carbon

لو كانت الكربون متواجدين (eq) يتحول (ring flipping)

ax → eq

eq → ax

\* بعد ما تجلفنا ال substitution وال elimination ما بدنا نعرف في نه هالتفا علين بيصرو اسوا على ال alkyl halide.

→ زلية هالتفا علين بيصير حسب نوع ال alkyl halide

→ # primary alkyl halide.

reacts with  $S_N2$  و  $E_2$  only

حالتين :-

1 strong base or nucleophile.

$E_2$ ,  $S_N2$   
 ↓        ↓  
 minor    major

products

→ Aprotic solvent

2 bulk base

Ex: tBuOK  $K^+O^-(C(CH_3)_3)$

$E_2$ ,  $S_N2$   
 ↓        ↓  
 major    minor

# secondary alkyl halide.

reacts with  $S_N1$ ,  $S_N2$ ,  $E_1$ ,  $E_2$

حالتين :-

1 strong nucleophile

$S_N2$ ,  $E_2$   
 ↓        ↓  
 major    minor

2 strong or bulk base

$S_N1$ ,  $E_1$   
 ↓        ↓  
 minor    major

→ For 1 and 2 protic solvent

3 weak nucleophile or Base

$S_N1$ ,  $E_1$

↓      ↓  
major   minor

→ protic solvent

# Tertiary alkyl halide.  
reacts with  $E_2$ ,  $S_N1$ ,  $E_1$

طاليتة -

1 strong or Bulk base

$E_2$ ,  $S_N1$

↓      ↓  
major   minor

→ Aprotic solvent

2 weak base or nucleophile

$E_1$ ,  $S_N1$

minor   ↓   major

→ protic solvent  
and needs heat

Done by: Rama Harb

♥ وَفَّقَنَا اللَّهُ وَإِيَّاكُمْ