

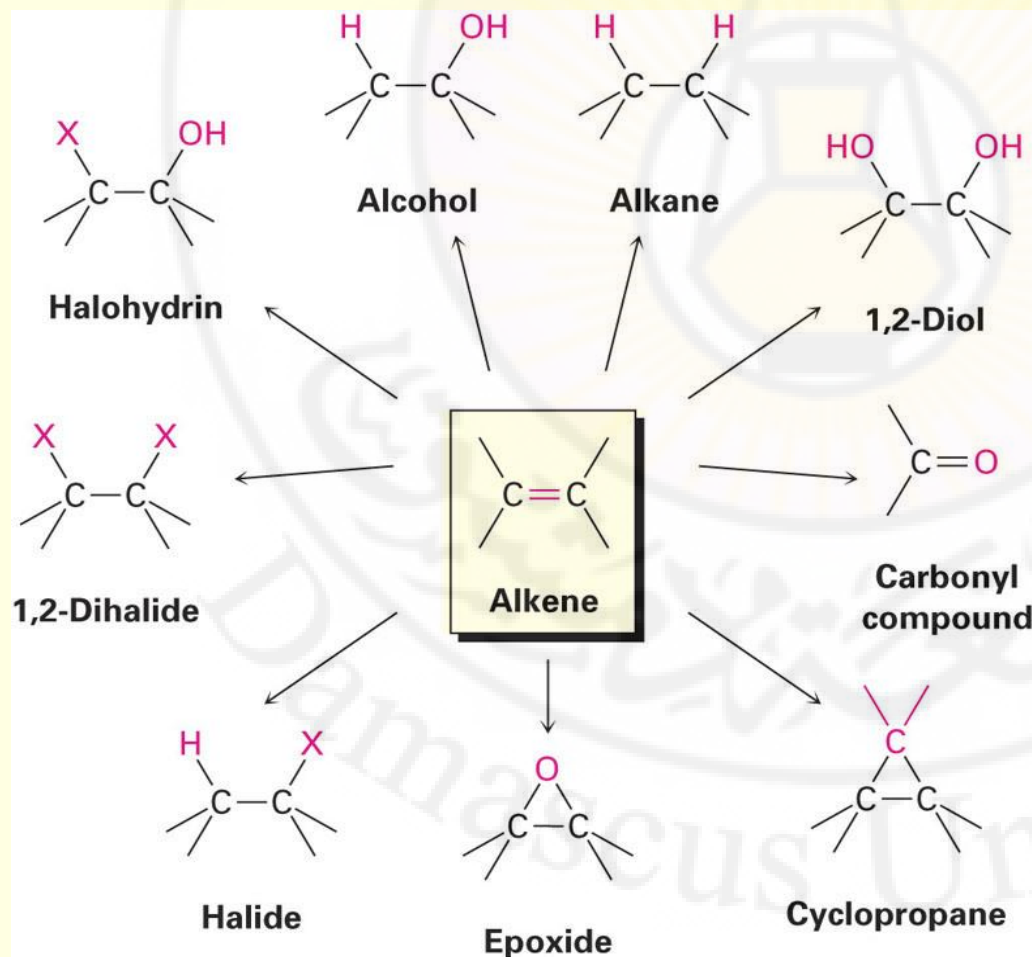
# Alkenes: Reactions and Synthesis

جامعة دمشق  
كلية الصيدلة – السنة الثانية  
الكيمياء العضوية – الفصل الأول  
د. إياد اللوص

# Diverse Reactions of Alkenes

## التفاعلات المتنوعة للألكينات

- تحدث تفاعلات الأضافة على الألكينات على نطاق واسع سواء في المختبر أو في الكائنات الحية.
- على الرغم من أننا قد درسنا فقط إضافة HX حتى الآن، فإن كثير من تفاعلات الأضافة المشابهة يمكن أن تحدث أيضا.

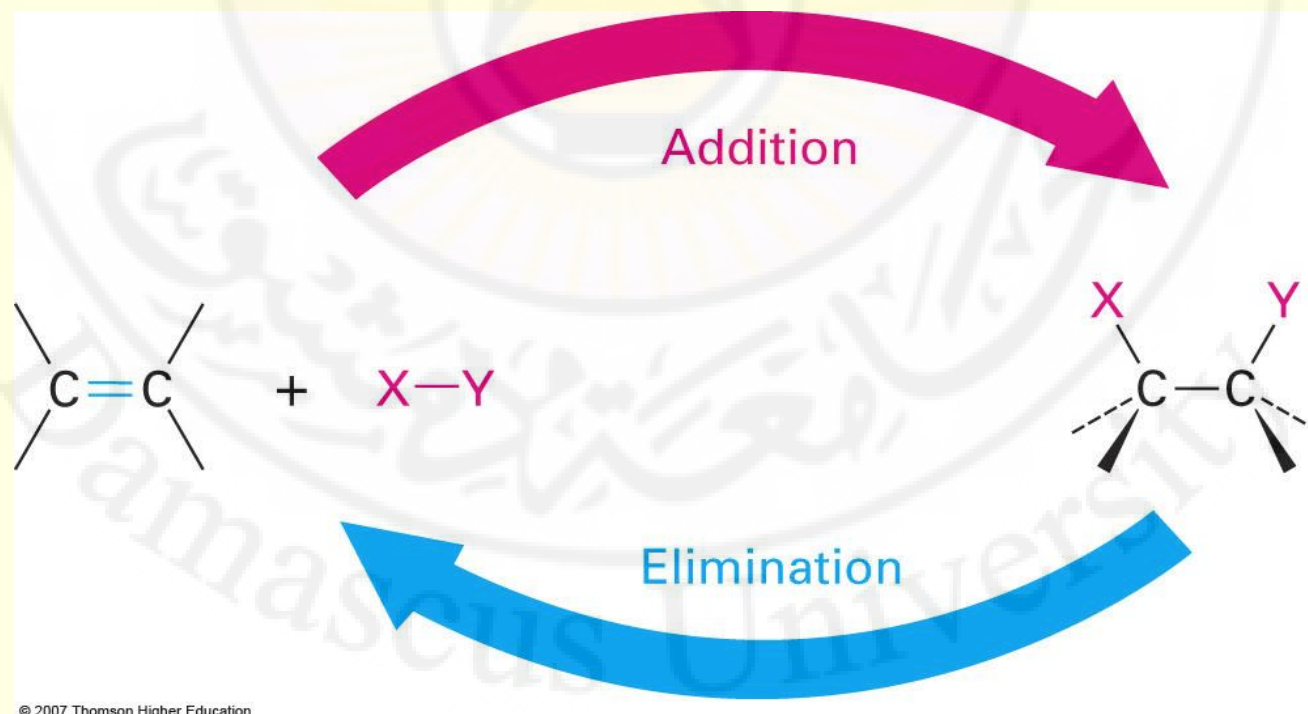


# Preparation of Alkenes by Elimination Reactions

## تحضير الألكينات بتفاعلات الحذف:

■ يمكن تحضير الألكينات في المختبر بسهولة إما من هاليدات الألكيل أو من الكحول باستخدام تفاعلات الحذف:

1. تفاعل **Dehydrohalogenation** وهو خسارة **HX** من هاليد الألكيل
2. تفاعل **Dehydration** وهو خسارة الماء من الغول



# Preparation of Alkenes by Elimination Reactions

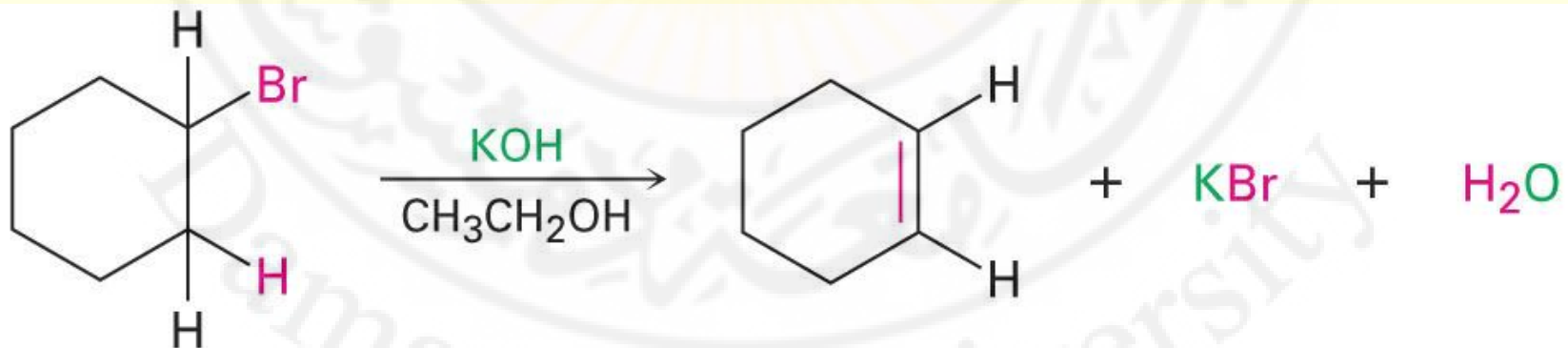
## تحضير الألكينات بتفاعلات الحذف:

■ يمكن تحضير الألكينات في المختبر بسهولة إما من هاليدات الألكيل أو من الكحول باستخدام تفاعلات الحذف:

1. تفاعل Dehydrohalogenation وهو خسارة HX من هاليد الألكيل
2. تفاعل Dehydration وهو خسارة الماء من الغول

### ✓ Dehydrohalogenation:

يحدث نزع هيدروجين الهاليد HX عن طريق تفاعل هاليد ألكيل مع أساس قوي مثل هيدروكسيد البوتاسيوم.



**Bromocyclohexane**

**Cyclohexene (81%)**

# Preparation of Alkenes by Elimination Reactions

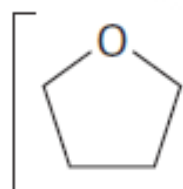
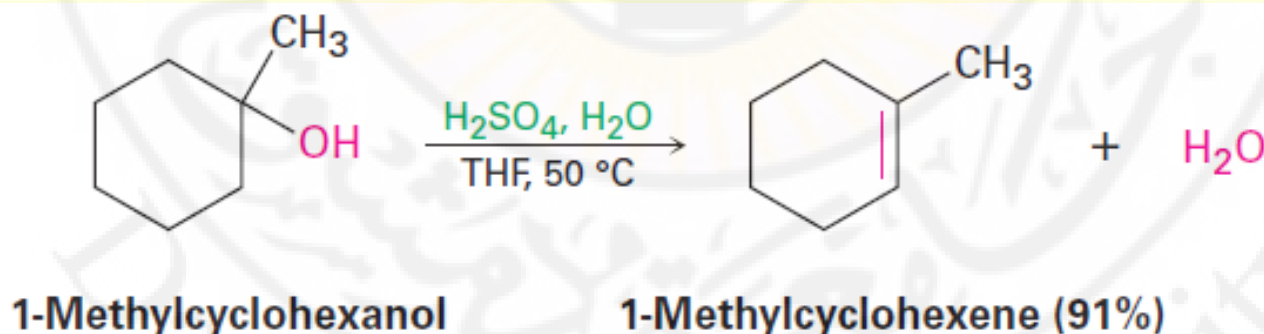
## تحضير الألكينات بتفاعلات الحذف:

يمكن تحضير الألكينات في المختبر بسهولة إما من هاليدات الألكيل أو من الكحول باستخدام تفاعلات الحذف:

1. تفاعل Dehydrohalogenation وهو خسارة HX من هاليد الألكيل
2. تفاعل Dehydration وهو خسارة الماء من الغول

✓ : Dehydration

يتم نزع الماء عن طريق تفاعل الكحول مع حمض قوي.

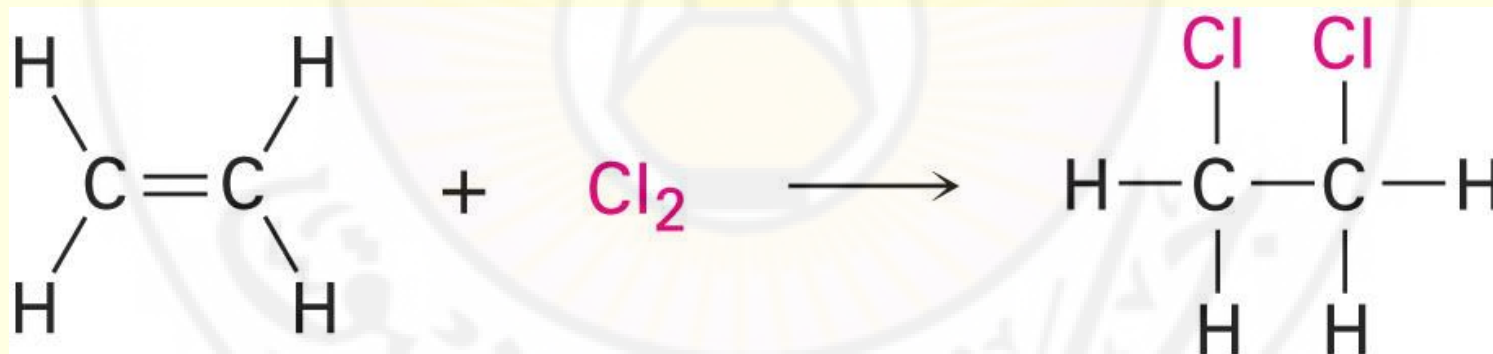


Tetrahydrofuran (THF) — a common solvent

# Halogenation of Alkenes: Addition of X<sub>2</sub>

## إضافة الهالوجينات الى الألكينات

- تحدث إضافة البروم والكلور بسرعة على الألكينات لتعطي مركبات 1،2-ديهيداليد وهذه العملية تعرف بالهلجنة **Halogenation**
- بالنسبة للفلور فانه شديد الفعالية ويصعب السيطرة على التفاعل في معظم التطبيقات المختبرية، بينما اليود لا يتفاعل مع معظم الألكينات.

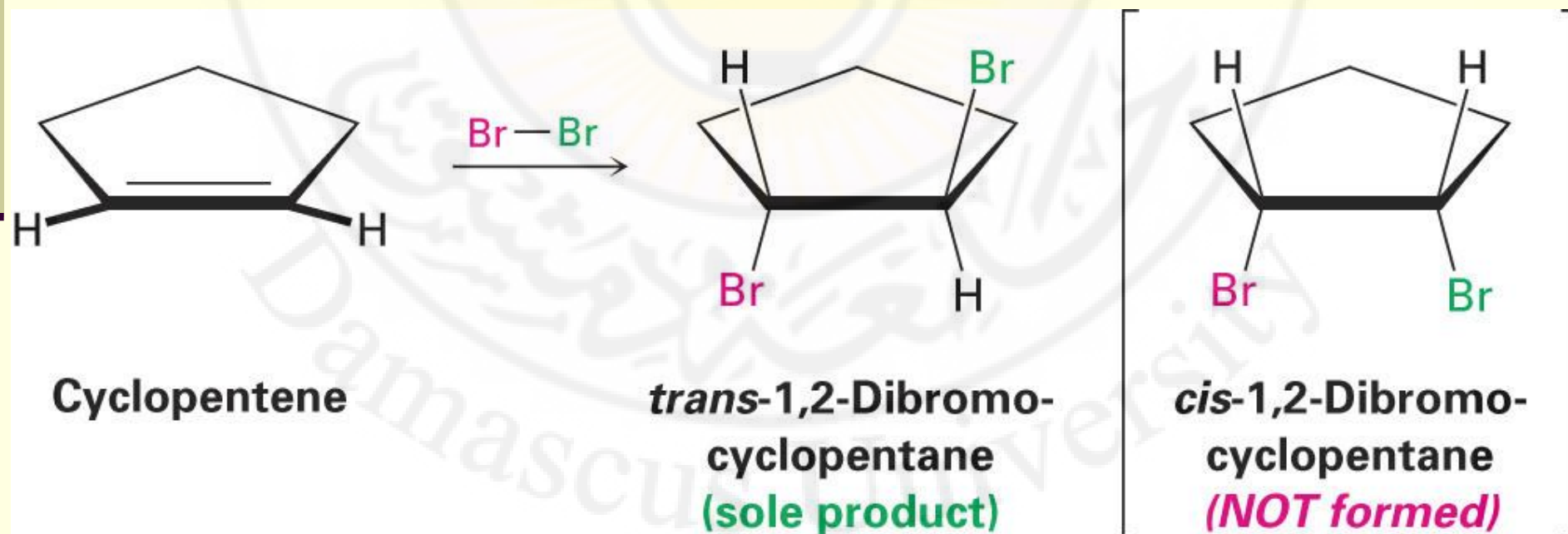


**Ethylene**

**1,2-Dichloroethane  
(ethylene dichloride)**

# Addition of Br<sub>2</sub> to Cyclopentene

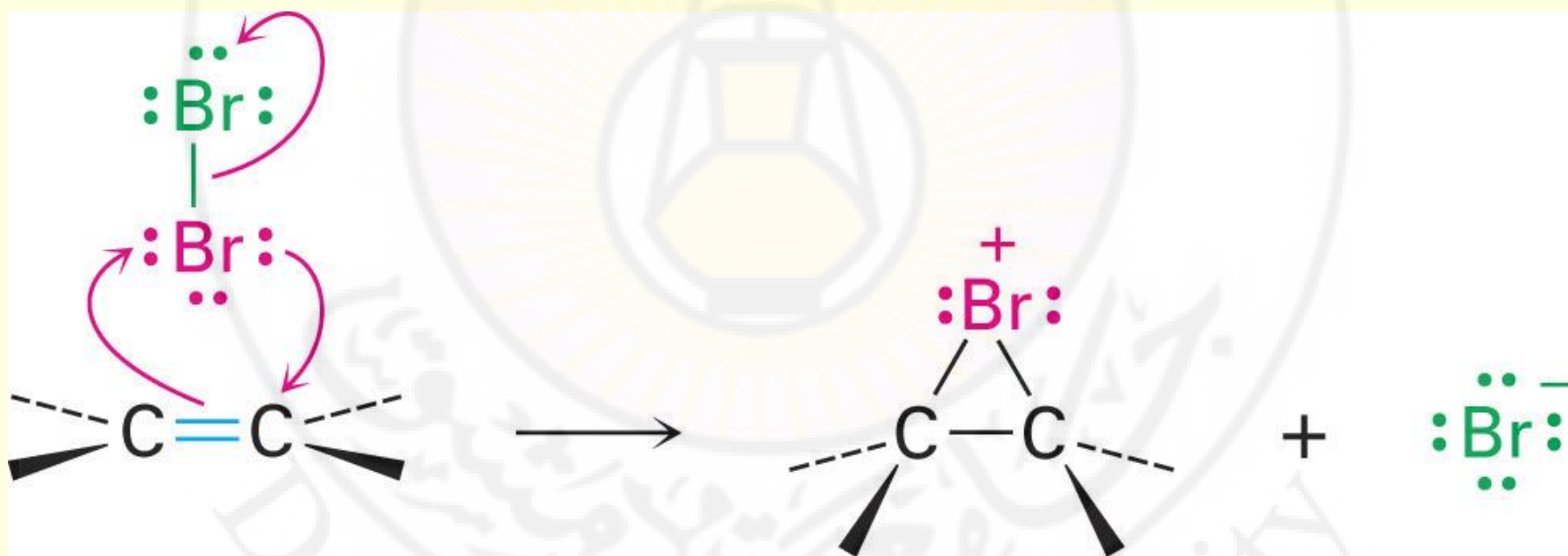
- فعندما يتم تفاعل الهلجنة على الألكينات الحلقية، مثل **Cyclopenten**، ينتج فقط المتصاوغ الفراغي المفروق **Trans** لنواتج الاضافة ثنائي الهاليد بدلا من مزيج من المتصاوغ المقرون **Cis** و المتصاوغ المفروق **Trans** المتوقع الحصول عليها
- هذا التفاعل يحدث وفق كيمياء فراغية متعاكسة **anti stereochemistry** وهذا يعني أن بان ذرتي البروم تأتيان من وجهين متعاكسين للرابطة المضاعفة فإحدى الذرتين تأتي من الوجه العلوي بينما الاخرى تأتي من الوجه السفلي.



# Mechanism of Bromine Addition

## آلية تفاعل الهلجنة

- أن الشاردة الوسطية لهذا التفاعل ليست شاردة الكربوكاتيون ولكن بدلا من ذلك فهي شاردة البرومونيوم  $\text{R}_2\text{Br}^+$  المتشكلة من تفاعل الأضافة المحب للألكترونات لشاردة  $\text{Br}^+$  على الألكن



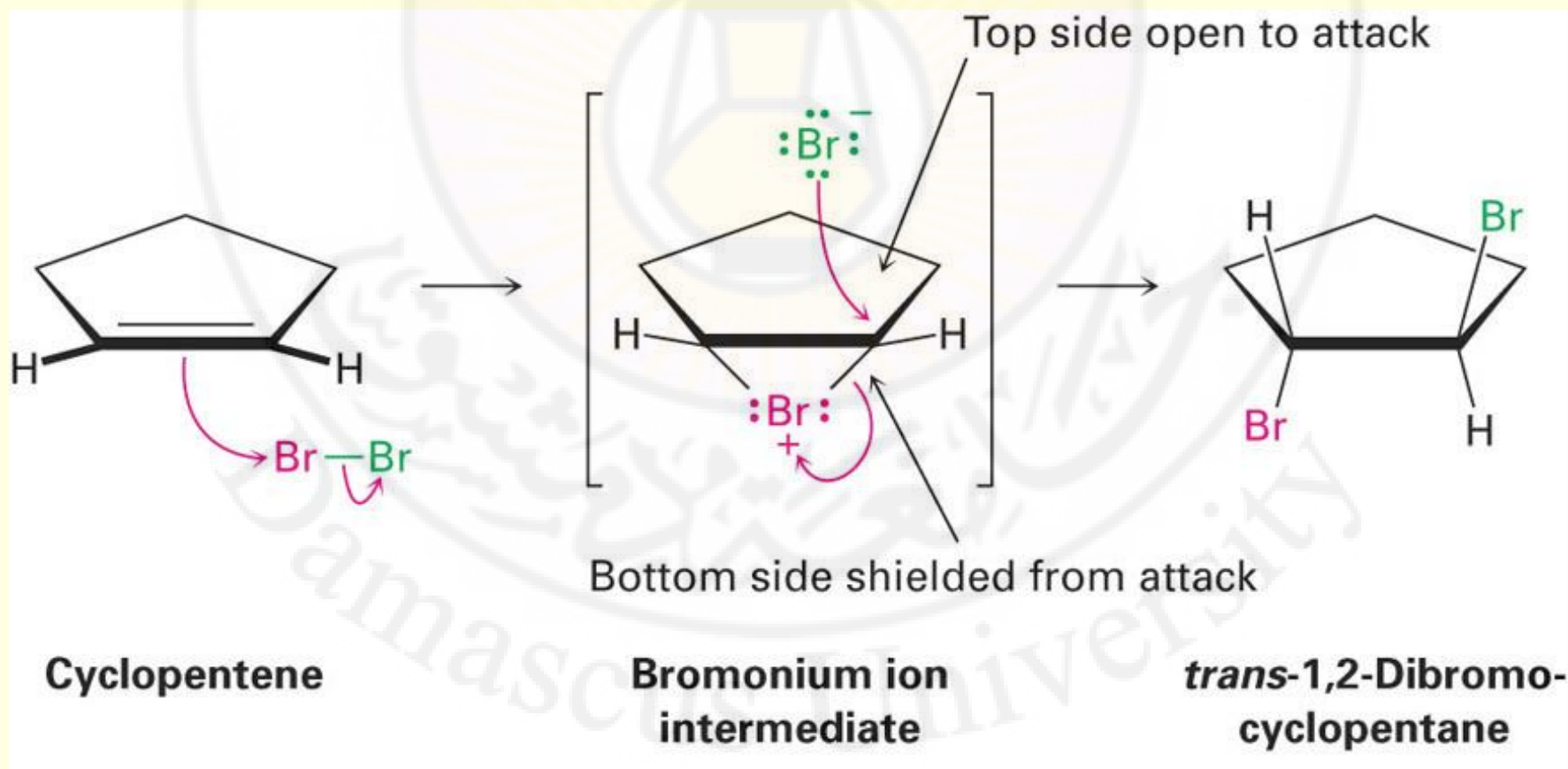
An alkene

A bromonium ion

# Mechanism of Bromine Addition

## آلية تفاعل الهلجنة

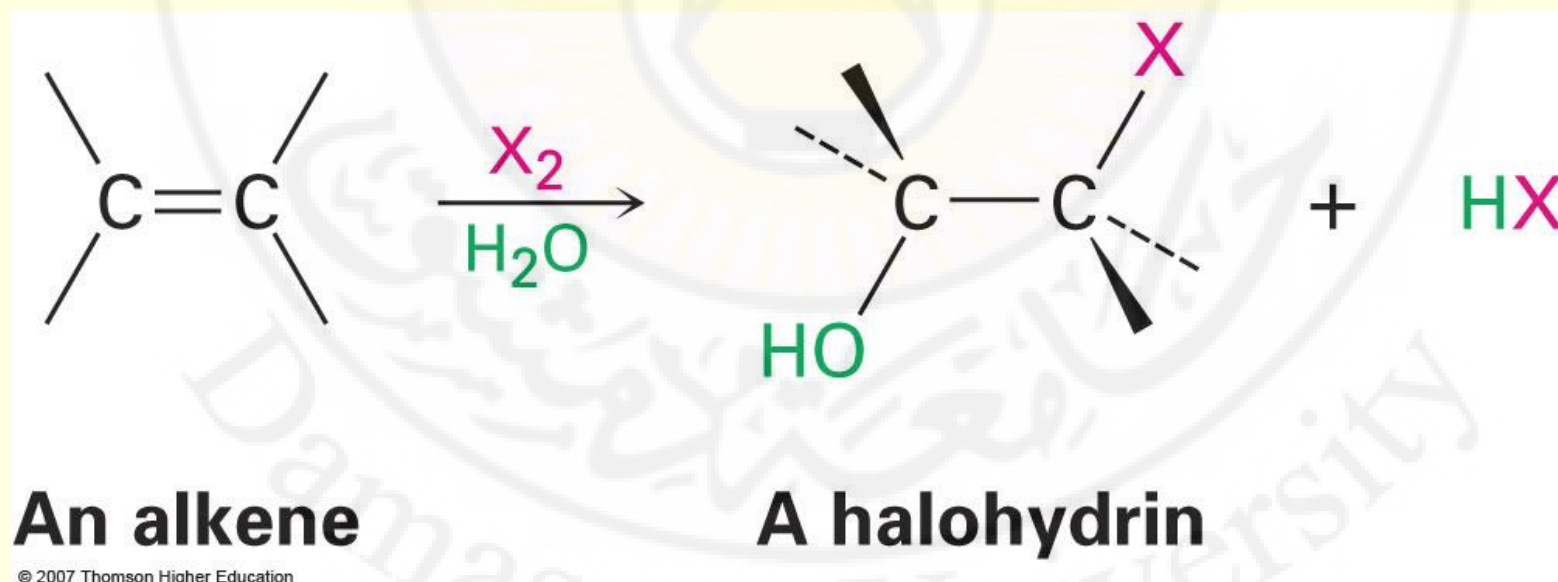
- إذا كانت شاردة البرومونيوم هي الشاردة الوسطية فإنه من الممكن أن نتصور بأن ذرة البروم كبيرة قد "تحمي" جانب واحد من الجزيء.
- وبالتالي فإن التفاعل مع شاردة  $\text{Br}^-$  في الخطوة الثانية يمكن أن يحدث بعد ذلك فقط من الجانب المعاكسة غير المحمي لإعطاء ناتج اضافة ذو توضع فراغي مفروق.



# Addition of Hypohalous Acids to Alkenes: Halohydrin Formation

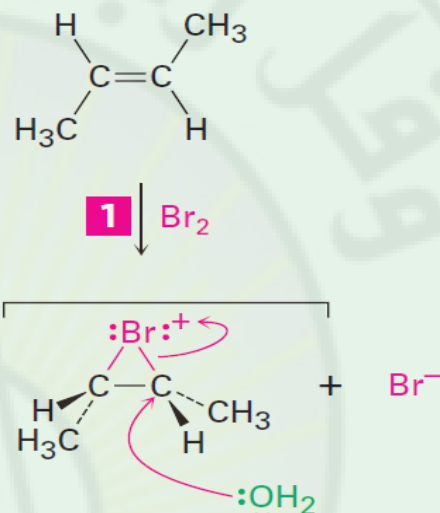
إضافة HO-X وتشكيل الهالوهيدرينات

- تفاعل الألكينات مع حموض HO-Br أو HO-Cl لتعطي 1،2 هالوالأغول، والتي تدعى هالوهيدرينات **Halohydrins**.
- ان تشكيل الهالوهيدرين لا يحدث بشكل مباشر من تفاعل الألكن مع HOBr أو مع HOCl ولكن بدلا من ذلك، تتم الإضافة بشكل غير مباشر من قبل تفاعل الألكن إما مع Br<sub>2</sub> أو مع Cl<sub>2</sub> بوجود الماء.

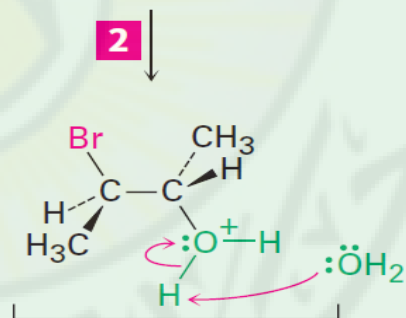


# Mechanism of Formation of a Bromohydrin

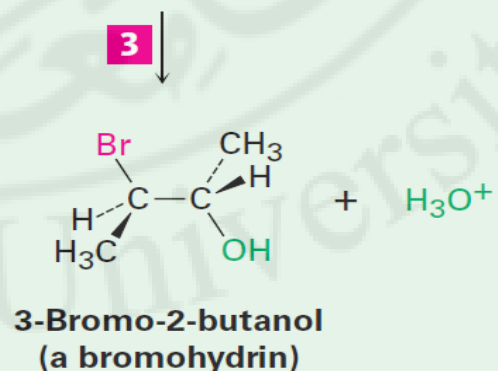
- 1** Reaction of the alkene with  $\text{Br}_2$  yields a bromonium ion intermediate, as previously discussed.



- 2** Water acts as a nucleophile, using a lone pair of electrons to open the bromonium ion ring and form a bond to carbon. Since oxygen donates its electrons in this step, it now has the positive charge.



- 3** Loss of a proton ( $\text{H}^+$ ) from oxygen then gives  $\text{H}_3\text{O}^+$  and the neutral bromohydrin addition product.

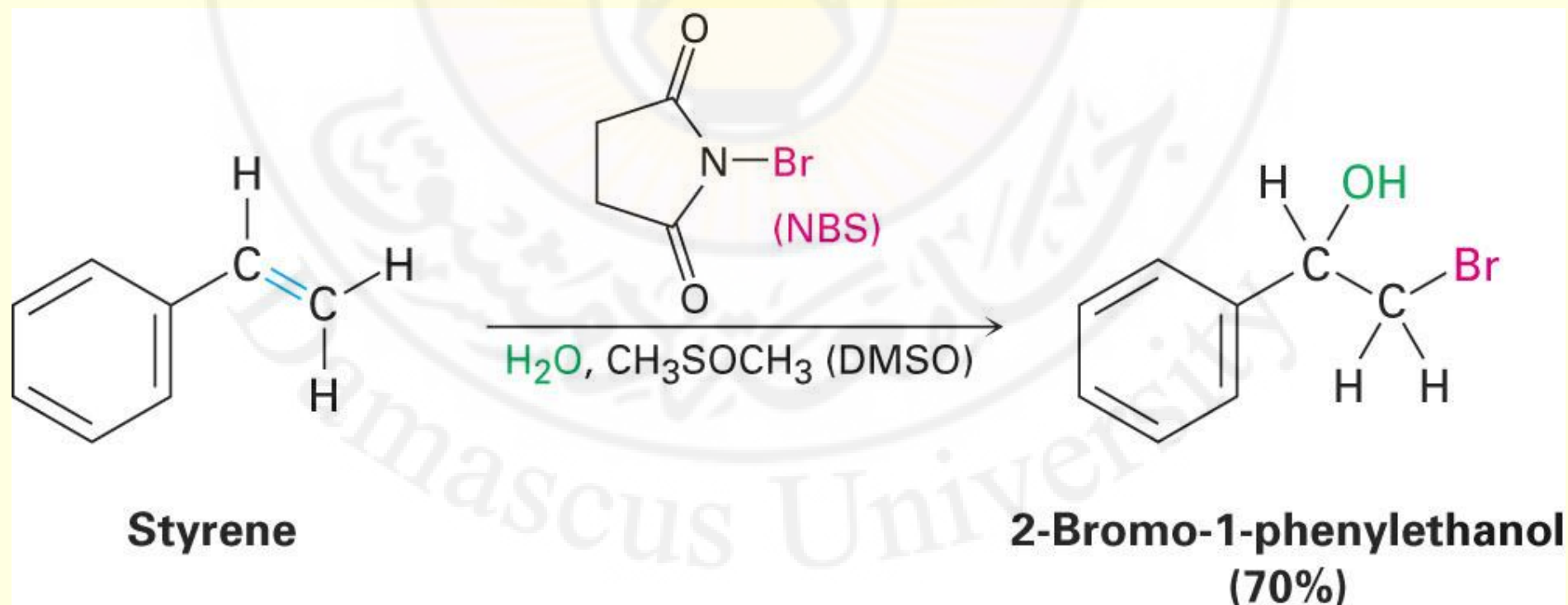


# An Alternative to Bromine

## استخدام NBS كمصدر للبروم $\text{Br}_2$

■ من الناحية العملية، فإن القليل من الألكانات قابلة للذوبان في الماء، لذلك فإن تشكيل البروموهيدرين غالبا ما يتم في محل مثل ثنائي ميثيل سلفوكسيد مائي  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$  (DMSO)، باستخدام كاشف يسمى **N-bromosuccinimide (NBS)** كمصدر لـ  $\text{Br}_2$ .

■ **NBS** هو مركب مستقر يسهل التعامل معه يتفكك ببطء في الماء ليعطي  $\text{Br}_2$  بمعدل يسهل التحكم فيه

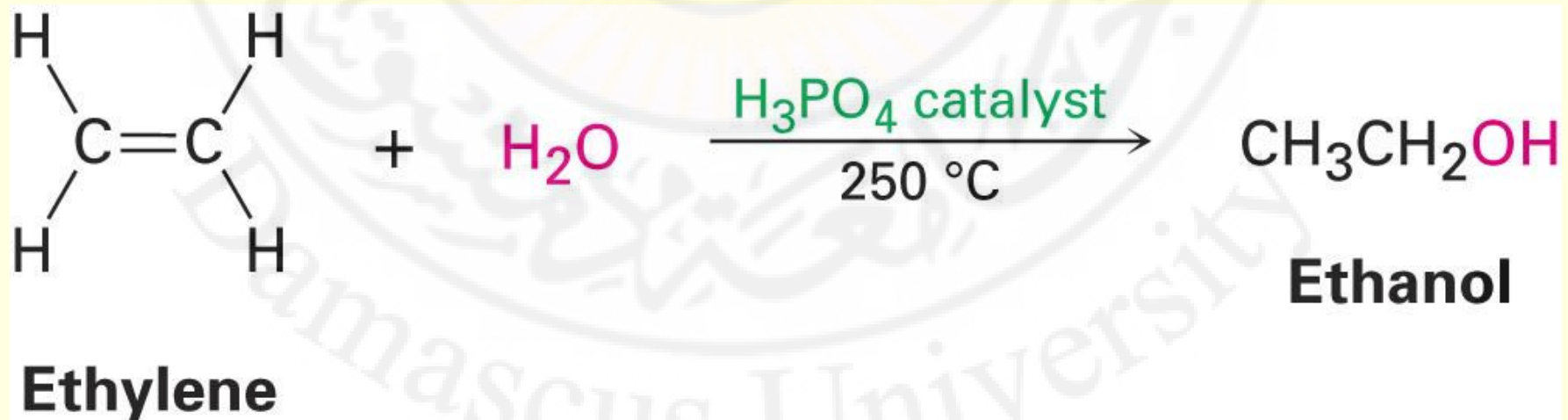


# Addition of Water to Alkenes

## Acid-catalyzed alkene Hydration

### إماهة الألكن المحفز بوجود حمض

- تتم إضافة الماء إلى الألكينات لتعطي الأغوال الموافقة ، وهي عملية تسمى الإماهة **Hydration**.
- حيث يتم التفاعل بمعالجة الألكن بالماء وبوجود حفاز من حمض قوي مثل  $H_2SO_4$
- تفاعل الإماهة للألكن المحفز بوجود حمض هو تفاعل مناسب للإجراءات الصناعية على نطاق واسع
- تفاعل الإماهة هو تفاعل قليل القيمة في المختبر النموذجي وذلك لأنه يتطلب درجات حرارة عالية وشروط حمضية قاسية.

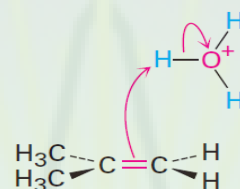


# Addition of Water to Alkenes

## Acid-catalyzed alkene Hydration

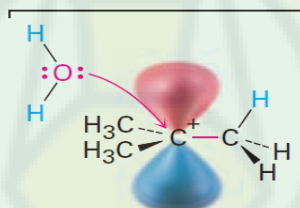
اماهة الألكن المحفز بوجود حمض

**1** A hydrogen atom on the electrophile  $\text{H}_3\text{O}^+$  is attacked by  $\pi$  electrons from the nucleophilic double bond, forming a new C–H bond. This leaves the other carbon atom with a + charge and a vacant  $p$  orbital. Simultaneously, two electrons from the H–O bond move onto oxygen, giving neutral water.



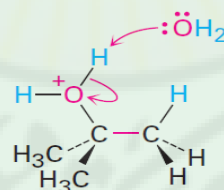
2-Methylpropene

1



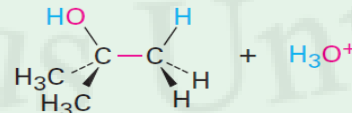
Carbocation

2



Protonated alcohol

3



2-Methyl-2-propanol

**2** The nucleophile  $\text{H}_2\text{O}$  donates an electron pair to the positively charged carbon atom, forming a C–O bond and leaving a positive charge on oxygen in the protonated alcohol addition product.

**3** Water acts as a base to remove  $\text{H}^+$ , regenerating  $\text{H}_3\text{O}^+$  and yielding the neutral alcohol addition product.

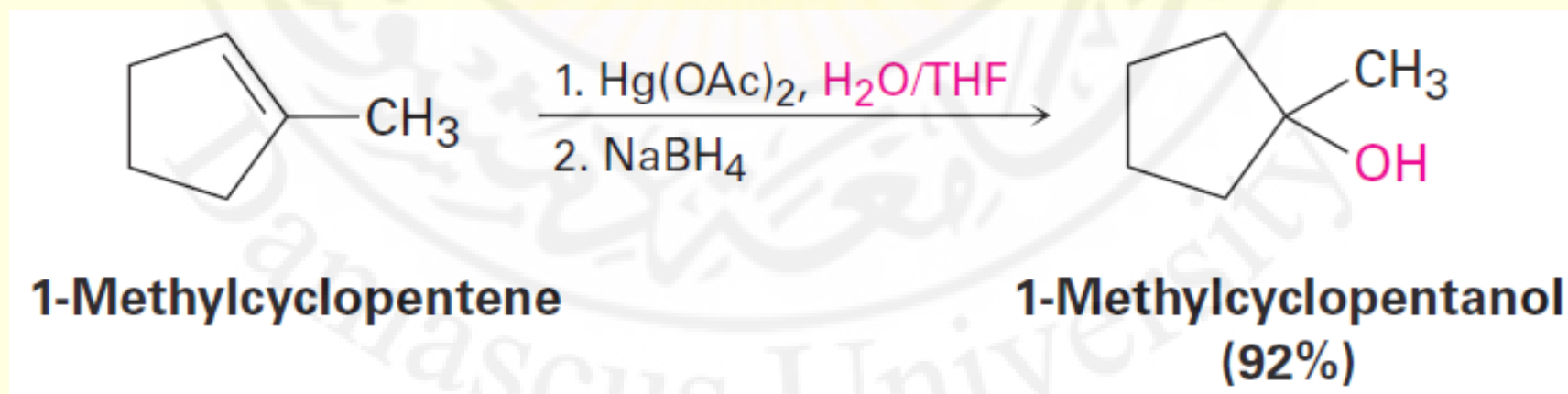
# Addition of Water to Alkenes: Oxymercuration -Demercuration

✓ في المختبر غالبا ما تتم عملية اماهة الألكينات بواسطة طريقة

## Oxymercuration-Demercuration

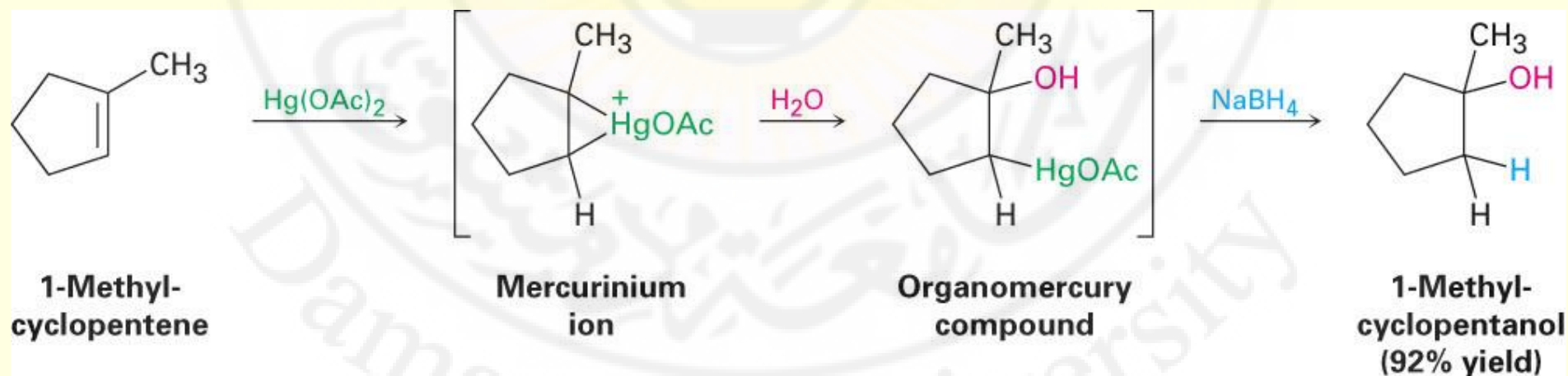
✓ حيث ينطوي تفاعل oxymercuration على تفاعل إضافة محب للألكترونات لشاردة  $\text{Hg}^+$  إلى الألكن وذلك من خلال التفاعل مع خلاات الزئبق  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  في محلول مائي من تيتراهدرو فوران (THF) كمحل.

✓ طريقة Oxymercuration - Demercuration التي تعطي ناتج اضافة ماركونيكوف



# Addition of Water to Alkenes: Oxymercuration -Demercuration

- ✓ يبدأ التفاعل عن طريق إضافة محبة للألكترونات لشاردة Hg إلى الألكن لإعطاء شاردة الميركوريونيوم الوسطية .
- ✓ ان إضافة المحبة للنواة للماء على شاردة الميركوريونيوم والتي تليها خسارة بروتون ينتج عنها مركب عضوي زئبقي ثابت.
- ✓ الخطوة الأخيرة، وهو تفاعل نزع الزئبق **Demercuration** من المركب العضوي الزئبقي عن طريق التفاعل مع بوروهيدريد الصوديوم

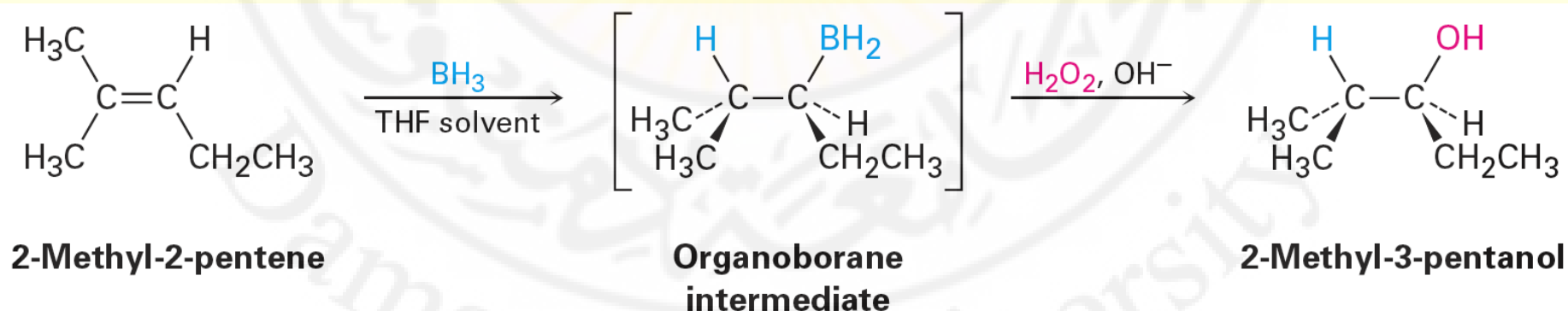


# Addition of Water to Alkenes:

## Hydroboration–oxidation

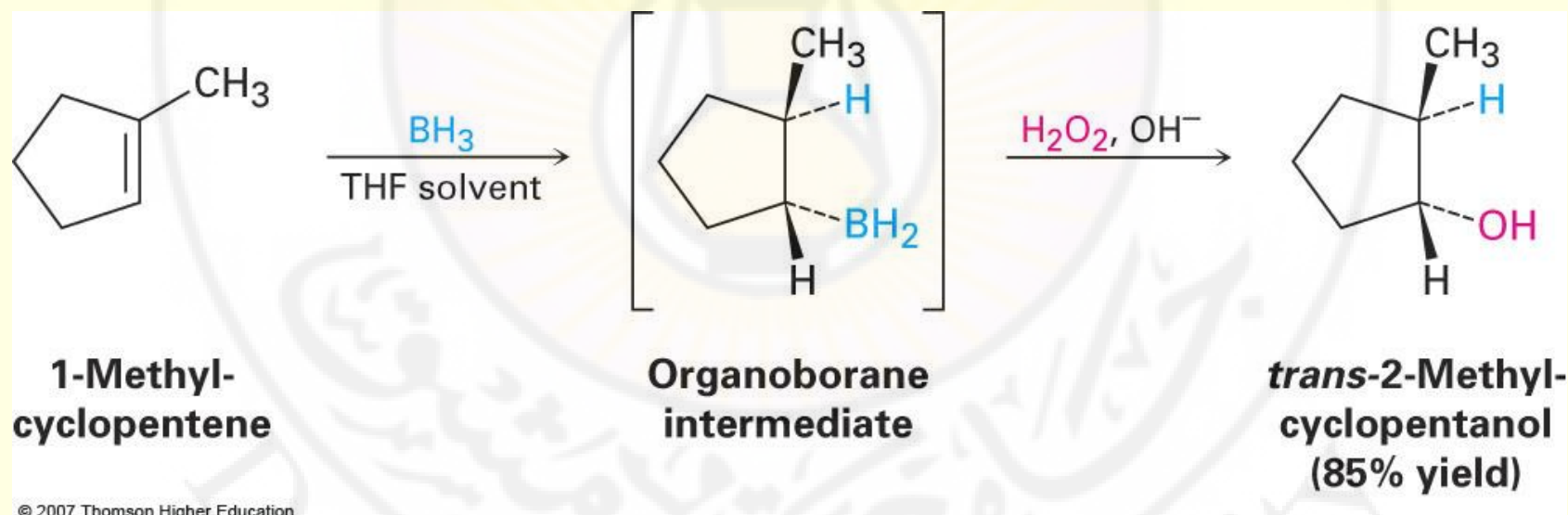
بالإضافة إلى طريقة Oxymercuration - Demercuration التي تعطي ناتج إضافة ماركوفنيكوف فان هناك طريقة أخرى مكتملة Hydroboration–oxidation تعطي منتج عكس ماركوفنيكوف

واحد من المميزات التي تجعل من تفاعل Hydroboration مفيد جدا هي Regiochemistry التي تظهر عندما يخضع ألكن غير متناظر لتفاعل hydroboration ليعطي منتج عكس ماركوفنيكوف non Markovnikov



# Addition of Water to Alkenes: Hydroboration–oxidation

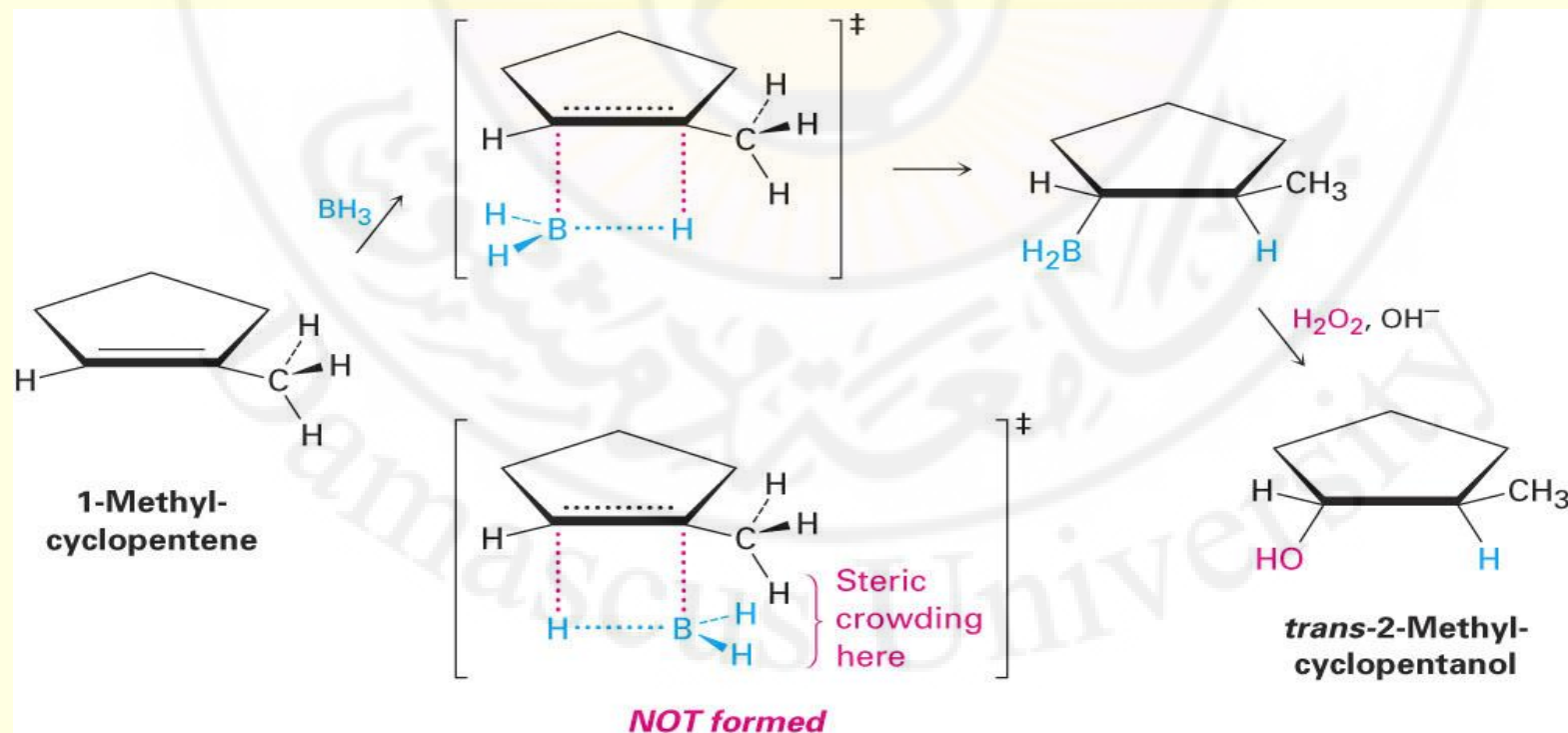
واحد من المميزات التي تجعل من تفاعل Hydroboration مفيد جدا هي syn- stereochemistry حيث تحدث إضافة البورون والهيدروجين إلى الألكن من نفس الجهة للرابطة المضاعفة، وهذا ما يعرف ب syn- stereochemistry



# Addition of Water to Alkenes:

## Hydroboration-oxidation

- لماذا يحدث تفاعل Hydroboration للألكين بكيماء فراغية syn- stereochemistry وبكيماء موضعية عكس ماركوفنيكوف Non-Markovnikov regiochemistry ؟
- لأن كلا من الروابط H-C و B-C يتشكلان في نفس الوقت ومن نفس الجهة للألكين لذلك تكون النتيجة هي كيماء فراغية syn- stereochemistry. بينما تنتج كيماء موضعية عكس ماركوفنيكوف Non-Markovnikov regiochemistry لأن ارتباط البورون يتم بشكل مفضل على ذرة كربون الرابط المضاعف الأقل ازدحاما فراغيا

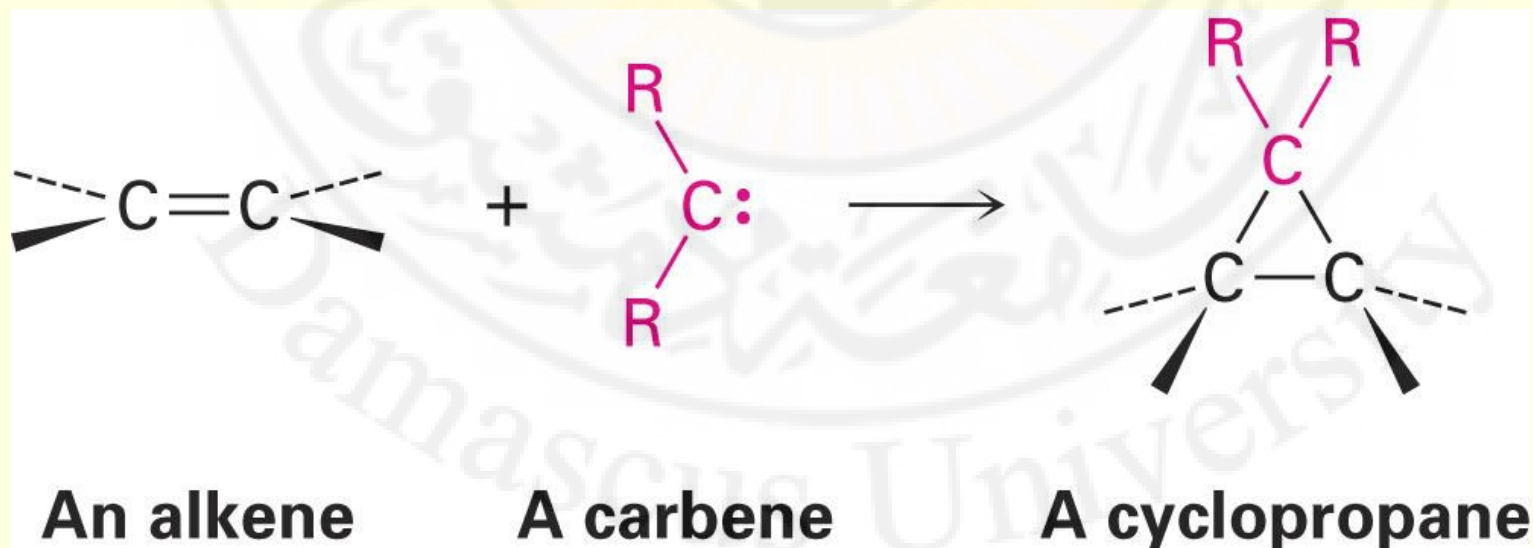


# Addition of Carbenes to Alkenes

## Cyclopropane Synthesis

### إضافة الكربين الى الألكينات

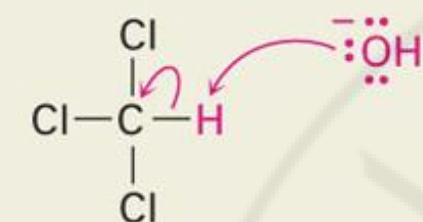
- ✓ وهناك نوع من تفاعلات الإضافة على الألكينات وهو التفاعل مع الكاربين carbene لإعطاء حلقي البروبان.
- ✓ ان الكاربين  $R_2C$ : هو جزيء محايد يحتوي على كربون ثنائي التكافؤ مع ستة إلكترونات فقط في طبقة التكافؤ.
- ✓ ولأن جزيئات الكاربين تعاني من نقص في الإلكترون، فإن الكاربينات تتصرف كجواهر محبة للإلكترونات (أي الكتروفيل) وتتفاعل مع الروابط المضاعف  $C = C$  والتي تعتبر بدورها كجواهر محبة للنواة (أي نيكليوفيل). يحدث التفاعل في خطوة واحدة دون مركبات وسيطة.



# Addition of Carbenes to Alkenes

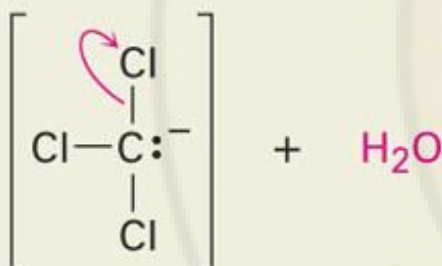
## Cyclopropane Synthesis

### إضافة الكربين الى الألكينات



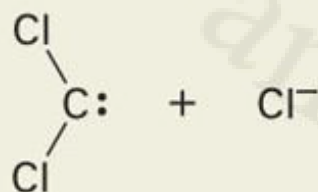
Chloroform

1



Trichloromethanide anion

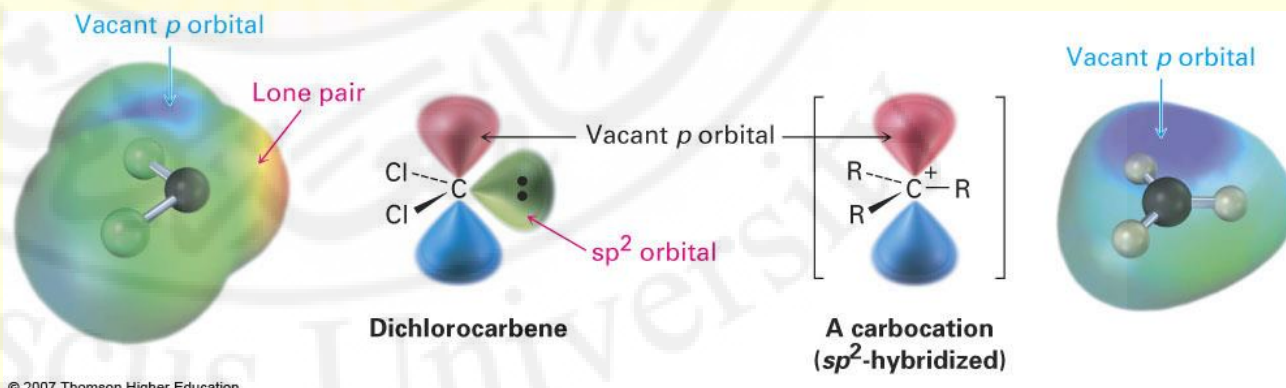
2



Dichlorocarbene

✓ واحدة من أبسط الطرق لتوليد جزئية الكاربين هي بمعاملة الكلوروفورم  $\text{CHCl}_3$  مع أساس قوي مثل  $\text{KOH}$ .

✓ وكما هو مبين في الشكل فإن فقدان بروتون من  $\text{CHCl}_3$  يعطي شاردة سالبة هي ثلاثي كلور الميثانيد  $\text{CCl}_3^-$  الذي يخسر تلقائياً شاردة  $\text{Cl}^-$  ليعطي ثنائي كلورو الكربين  $\text{CCl}_2$ :



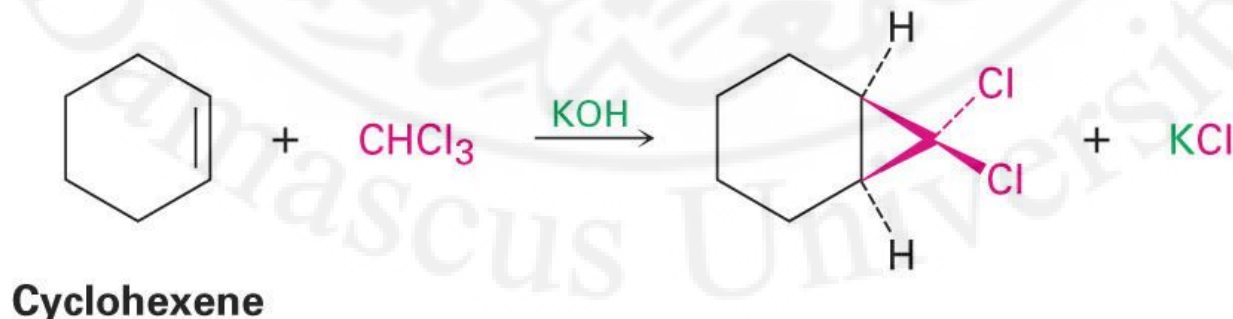
© 2007 Thomson Higher Education

# Reaction of Dichlorocarbene

## تفاعلات ثنائي كلورو الكربين

■ التفاعل ما بين كلا من ثنائي كلوروالكربين مع *cis*-2-pentene تفاعل اضافة يتمتع بأنه stereospecific وهذا يعني بأن التفاعل يعطي متصاوغ فراغي وحيد فقط كناتج عن هذا التفاعل.

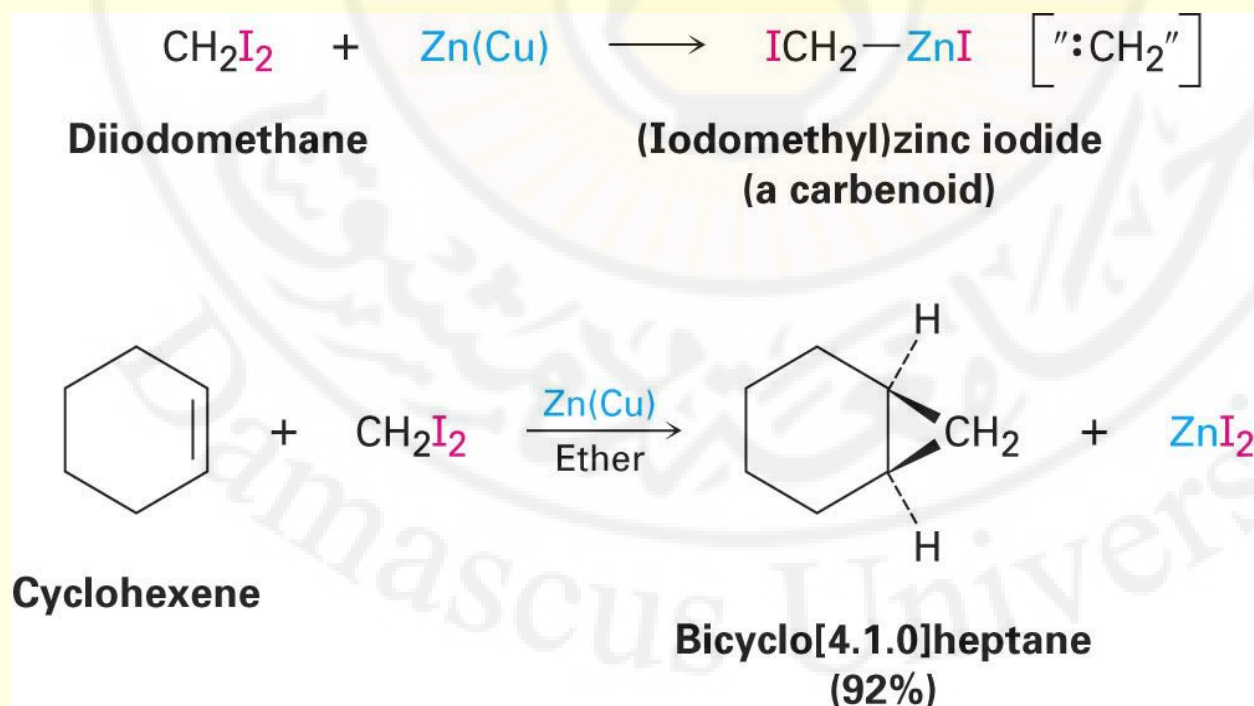
■ ابتداءا من الكن مقرون، على سبيل المثال، ينتج فقط حلقي البروبان المقرون وابتداءا من ألكن مفروق ينتج فقط حلقي البروبان المفروق



# Addition of carbene

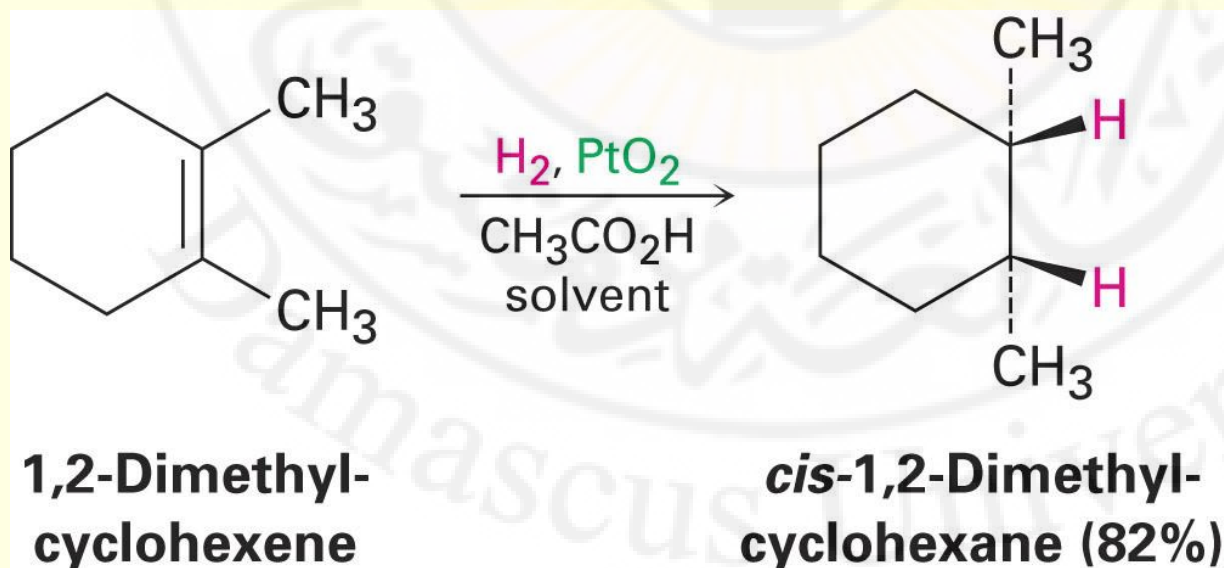
## Simmons–Smith reaction

- أفضل طريقة لتحضير حلقي البروبان غير الحامل لذرتي هالوجين هي باستخدام تفاعل يعرف ب تفاعل سيمونز سميث Simmons–Smith reaction.
- فعندما تتم معاملة ثنائي يودوالميثان مع مزيج من الزنك والنحاس يتشكل (يودوميثيل) يوديد الزنك  $\text{ICH}_2\text{ZnI}$ .
- وبوجود الألكن ينقل (يودوميثيل) يوديد الزنك مجموعة  $\text{CH}_2$  إلى الرابطة المضاعفة وتكون النتيجة هي تشكل حلقي البروبان.



# Reduction of Alkenes: Hydrogenation

- ✓ تتفاعل الألكينات مع  $H_2$  بوجود حفاز من المعادن مثل البلاتين أو البالاديوم أو البلاتين لتعطي نواتج الأضافة من الألكانات الموافقة.
- ✓ يمكن ان نصف النتيجة بالقول أن الرابطة المضاعفة قد هدرجت أو تم ارجاعها
- ✓ أن الهدرجة لا تحدث في محل متجانس ولكن بدلا من ذلك تحدث
- ✓ على سطح جزيئات الحفاز الصلبة. يحدث تفاعل الهدرجة عادة مع كيمياء فراغية **syn- stereochemistry**: حيث تتم إضافة كلا الهيدروجينين إلى الرابطة المزدوجة من نفس الجهة.

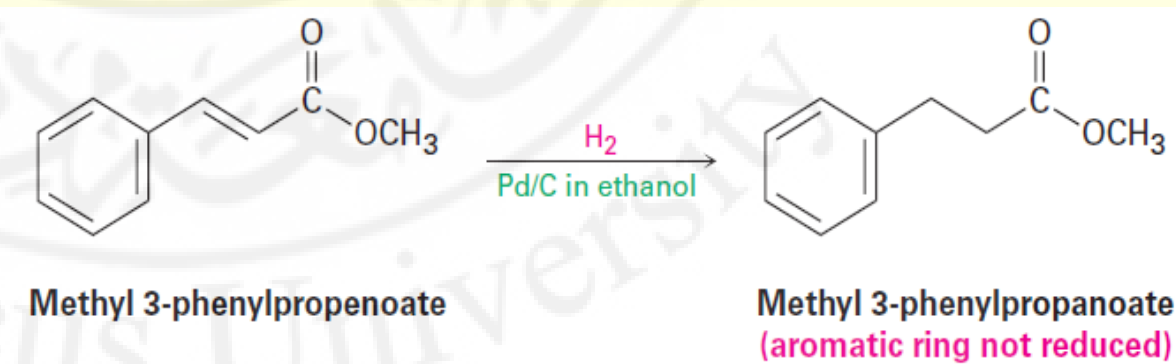
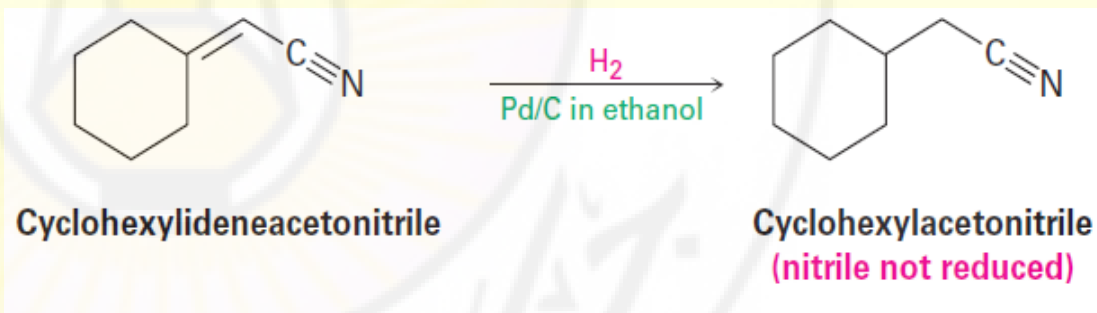
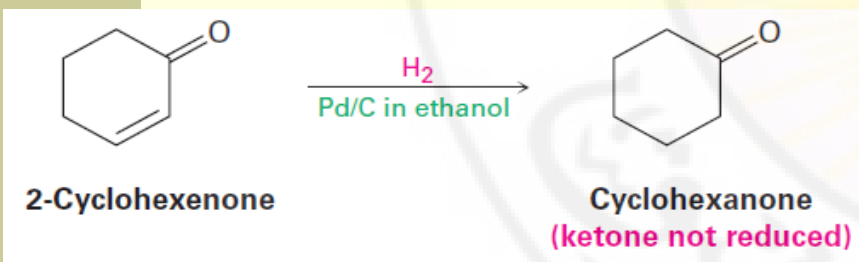


# Reduction of Alkenes:

## Hydrogenation

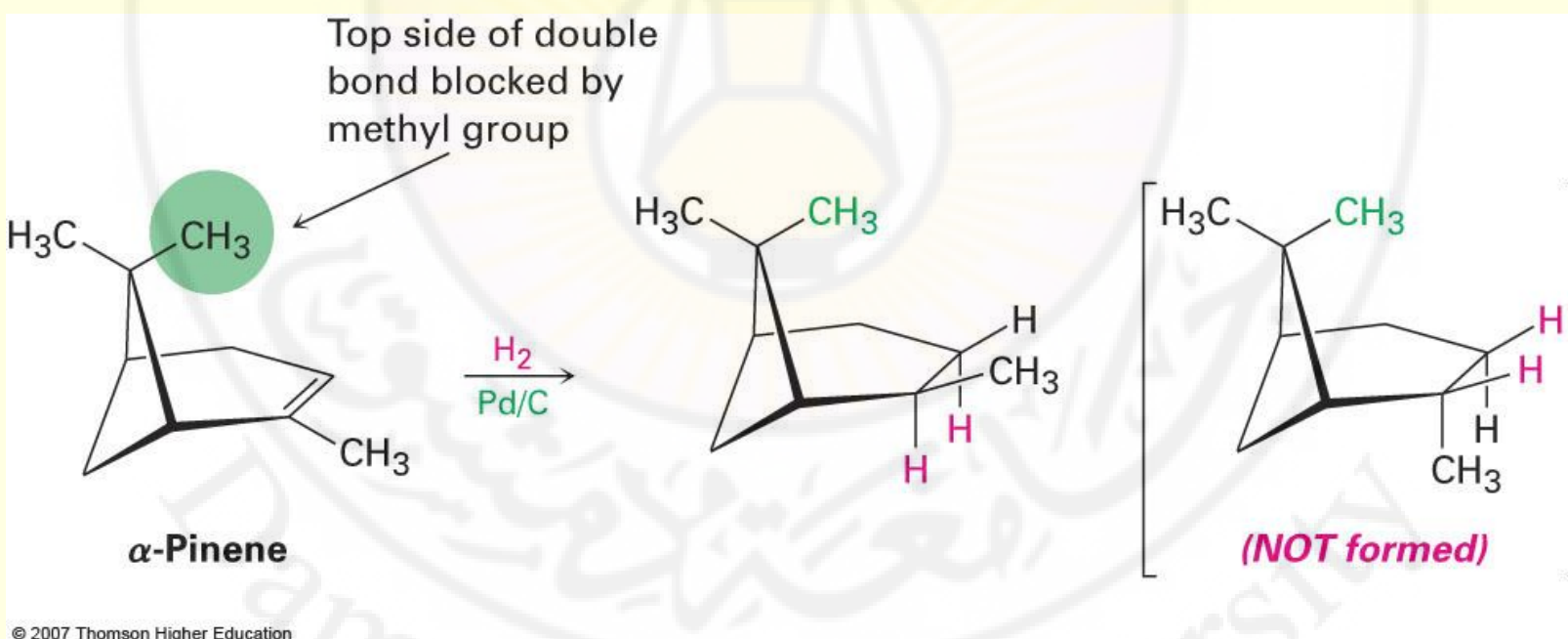
✓ أن الألكينات أكثر نشاطا كيميائيا بكثير تجاه تفاعل الهدرجة التحفيزية من معظم المجموعات الوظيفية غير المشبعة الأخرى وبالتالي فإن تفاعل الهدرجة هو تفاعل انتقائي تماما.

✓ فالمجموعات الوظيفية غير المشبعة الأخرى مثل الألدهيدات، والكيتونات، والايسترات، والنيتريلات، في كثير من الأحيان تصمد دون تغيير تجاه شروط هدرجة الألكينات



# Hydrogen Addition- Selectivity

أحد المميزات المثيرة للاهتمام للدرجة التحفيزية هو أن تفاعل الهدرجة هو تفاعل حساس للغاية للبيئة حول الرابطة المضاعفة. وكنتيجة لذلك، فإن الحفاز عادة ما يقترب فقط من الوجه الأكثر سهولة للألكن، مما يؤدي إلى الحصول على ناتج إضافة واحد.

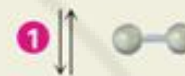


# Catalytic Hydrogenation Mechanism

1 Molecular hydrogen adsorbs to the catalyst surface and dissociates into hydrogen atoms.

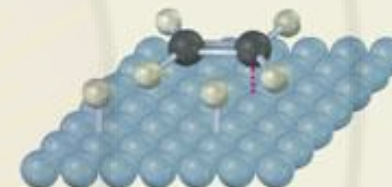


Metal catalyst



H<sub>2</sub> bound to catalyst

2 The alkene adsorbs to the catalyst surface, using its  $\pi$  bond to complex to the metal atoms.



H<sub>2</sub> and alkene bound to catalyst

3 A hydrogen atom is transferred from the metal to one of the alkene carbon atoms, forming a partially reduced intermediate with a C-H bond and carbon-metal  $\sigma$  bond.



Partially reduced intermediate

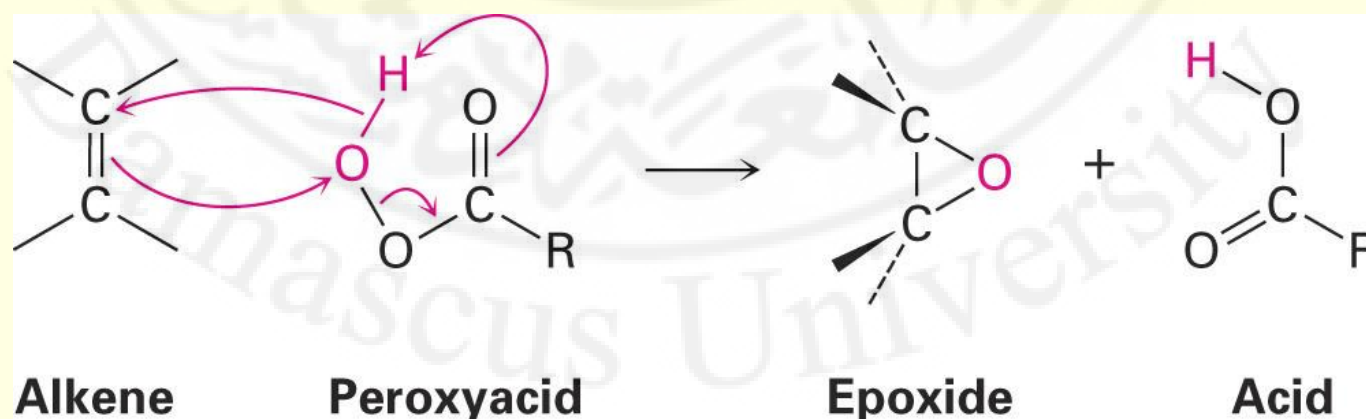
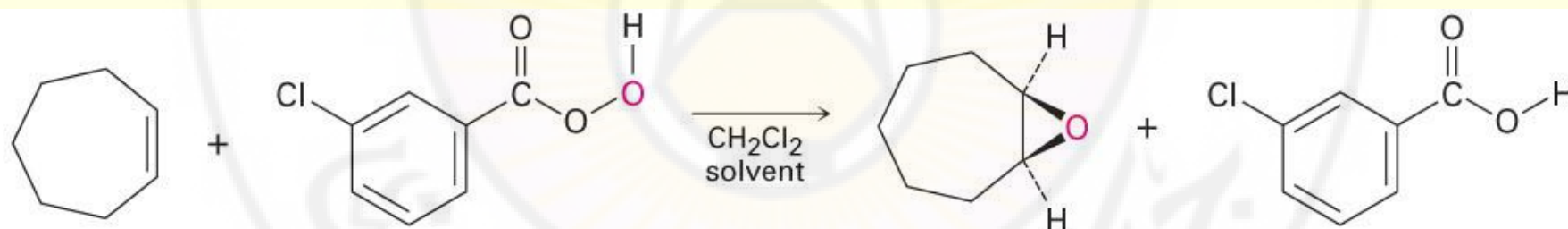
4 A second hydrogen is transferred from the metal to the second carbon, giving the alkane product and regenerating the catalyst. Because both hydrogens are transferred to the same face of the alkene, the reduction has syn stereochemistry.



Alkane plus regenerated catalyst

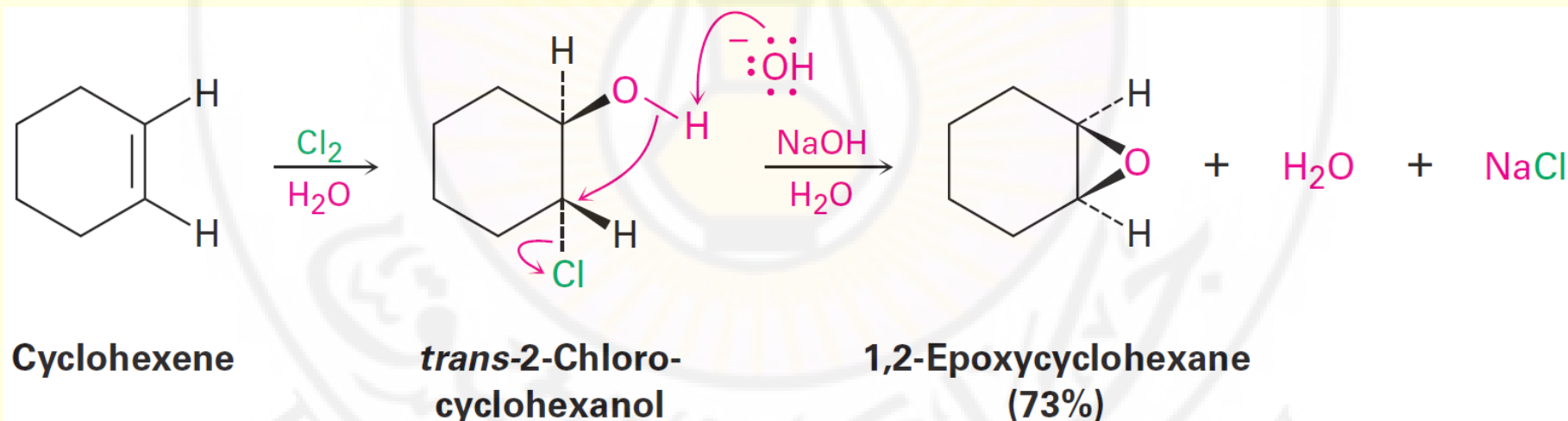
# Oxidation of Alkenes: Epoxidation and Hydroxylation

- تتم أكسدة الألكينات لإعطاء الإيبوكسيدات بمعالجة الألكينات بفوق اكاسيد الحموض،  $\text{RCO}_3\text{H}$ ، مثل *meta*-chloroperoxybenzoic acid.
- يعرف الإيبوكسيد، أيضا بأكسيران Oxirane هو عبارة عن أيثير حلقي مع ذرة الأكسجين في حلقة ثلاثية الذرات.



# Oxidation of Alkenes: Epoxidation and Hydroxylation

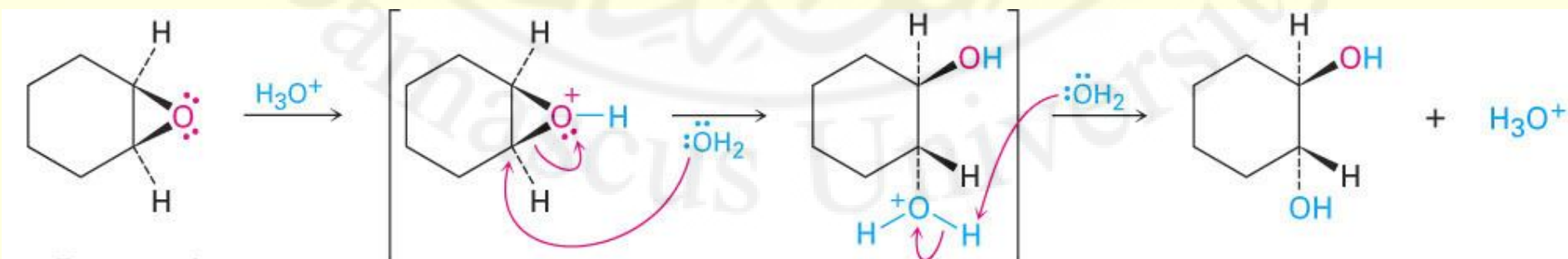
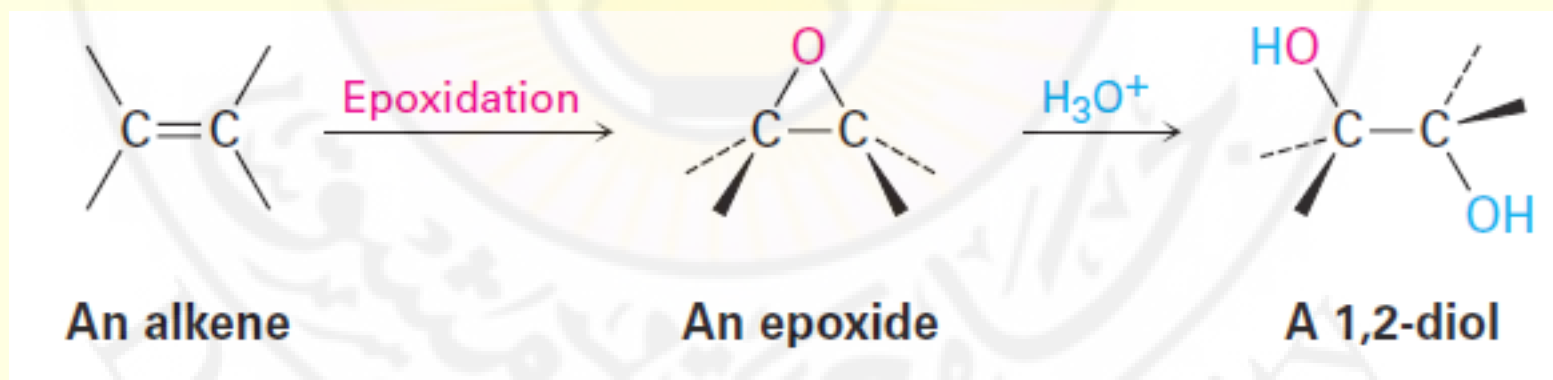
طريقة أخرى لاصطناع الأيبوكسيدات تتضمن استخدام الهالوهيدرينات المحضرة من تفاعل إضافة محب للألكترونات لـ HO-X على الألكينات. فعندما يتفاعل الهالوهيدرين مع أساس فإنه يتم حذف HX وينتج الأيبوكسيد الموافق.



# Oxidation of Alkenes: Epoxidation and Hydroxylation

يمكن ان تخضع الأبيوكسيدات لتفاعل انفتاح الحلقة المحفز بوجود حمض لتعطي بذلك مركبات 1,2-ثنائية الغول 1,2-dialcohol أو ثنائي الغول diol ما يعرف ب غليكول glycol.

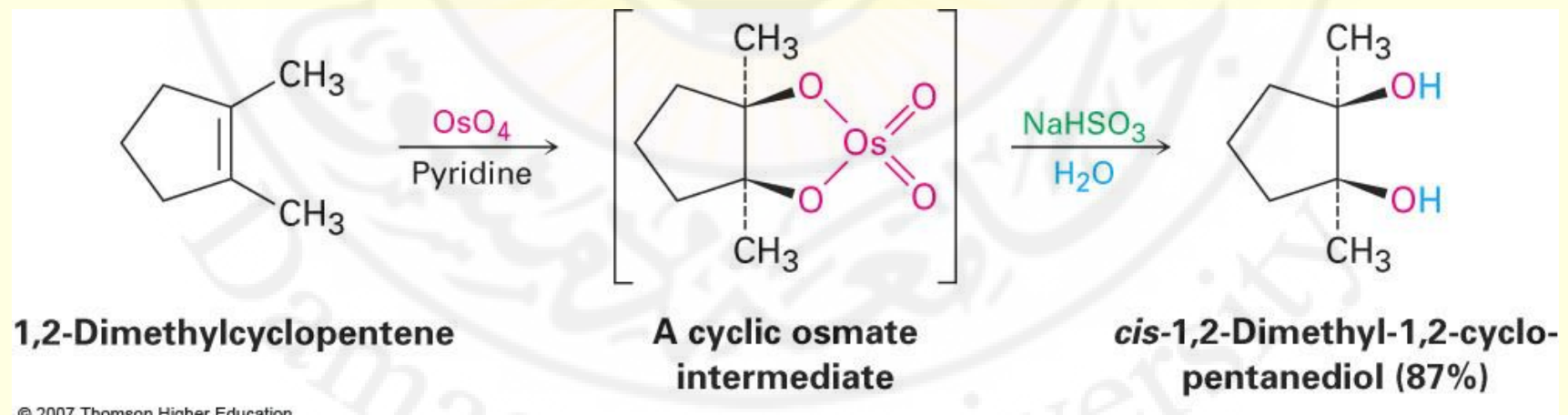
وبالتالي فان الحصييلة الصافية لتفاعل ثنائي الخطوات epoxidation/hydrolysis على الألكن هو تفاعل hydroxylation أي إضافة الهيدروكسيل -OH على كلا من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة.



# Oxidation of Alkenes:

## Hydroxylation by osmium tetroxide $\text{OsO}_4$

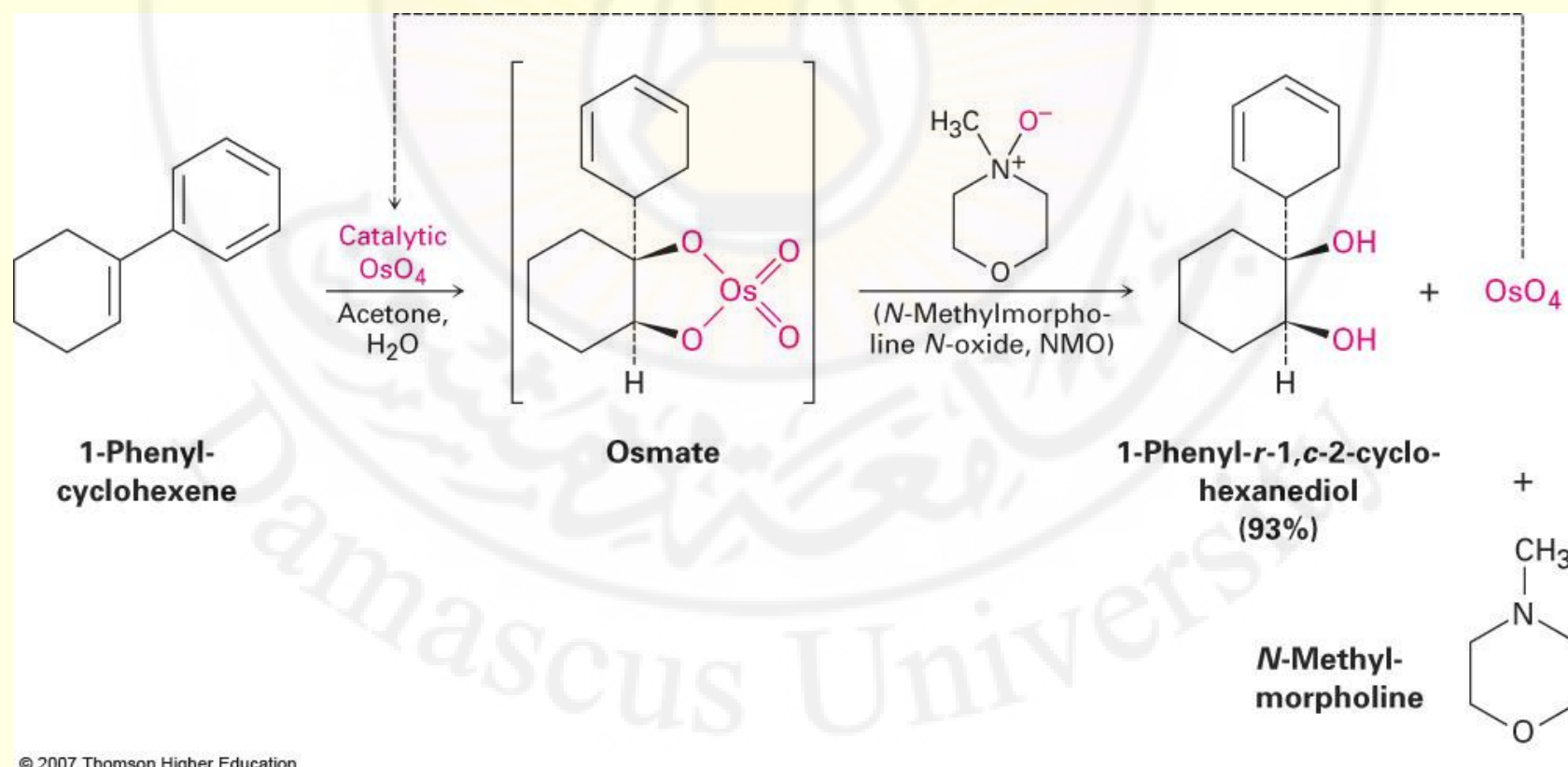
- يمكن لتفاعل ادخال الهيدرووكسيل Hydroxylation ان يتم بشكل مباشر بدون الحاجة الى المرور من خلال مركب وسطي هو الأيوكسيد وذلك بمعالجة الألكن بواسطة رباعي اكسيد الأوسوميوم  $\text{OsO}_4$  .
- حيث يتم هذا التفاعل وفق كيمياء فراغية syn stereochemistry ولا يتضمن شاردة الكربوكاتيون الوسطية ولكن بدلا من ذلك فهو يتم بخطوة واحدة من خلال اضافة  $\text{OsO}_4$  الى الألكن لتتشكل الأوسمات الحلقية والتي بدورها تنشط باستخدام محلول مائي من بيسولفيت الصوديوم sodium bisulfite  $\text{NaHSO}_3$



# Oxidation of Alkenes:

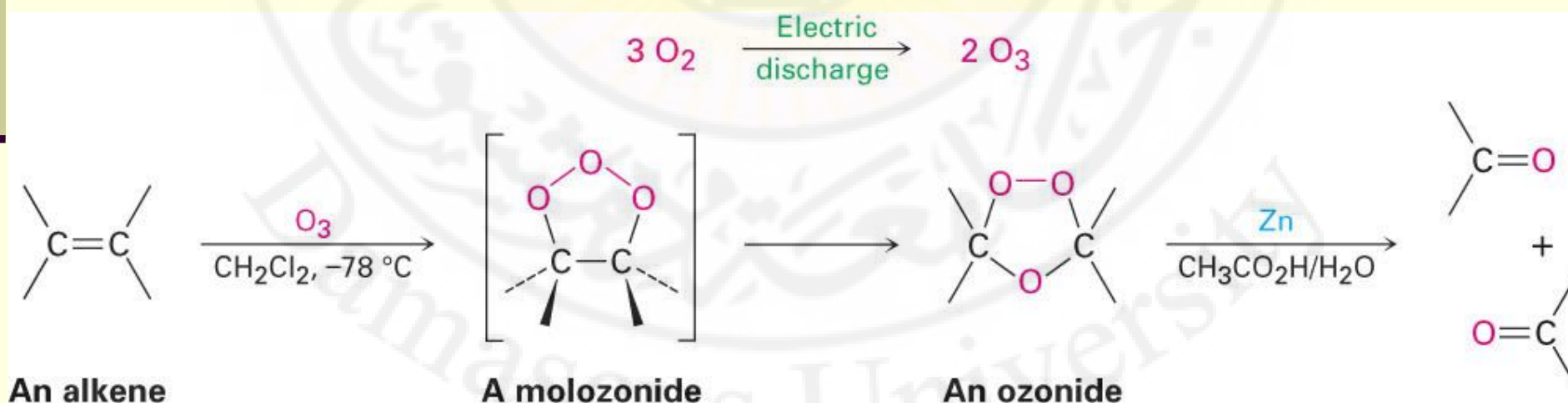
## Hydroxylation by osmium tetroxide $\text{OsO}_4$

- يمكن لأن  $\text{OsO}_4$  عبارة عن مركب مكلف وشديد السمية في آن واحد, فأن التفاعل يتم اجراؤه باستخدام كميات قليلة تحفيزية من  $\text{OsO}_4$  بوجود كميات من مركب مؤكسد مساعد آمن وقليل الكلفة مثل *N*-methylmorpholine *N*-oxide والذي يشار اليه اختصارا ب *NMO*.



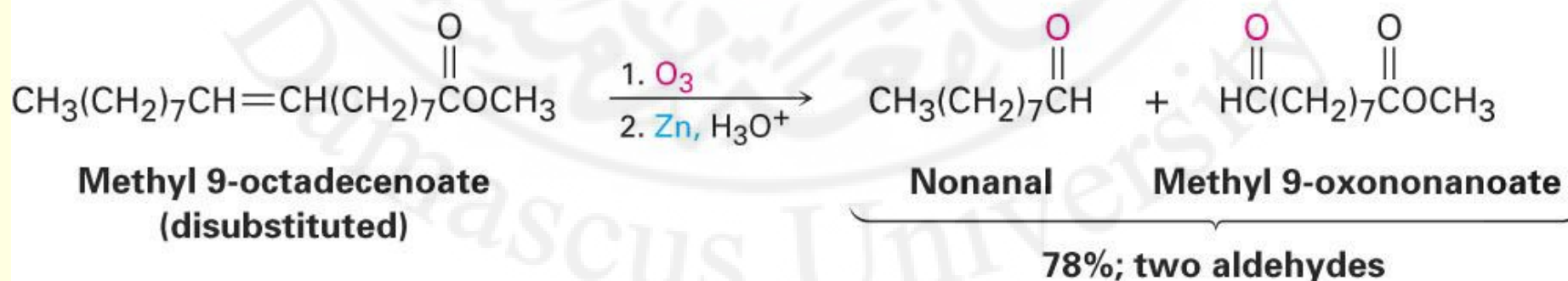
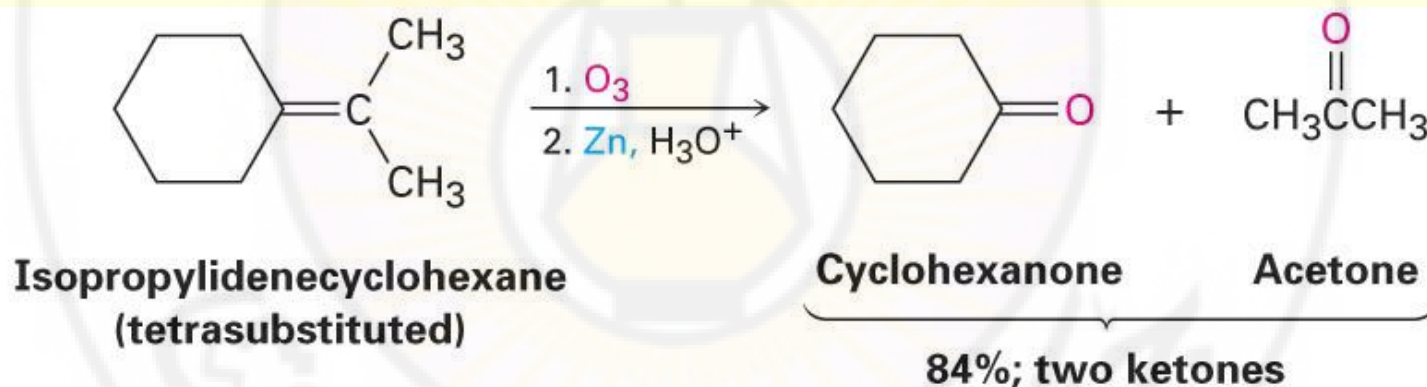
# Oxidation of Alkenes: Cleavage to Carbonyl Compounds

- الأوزون  $O_3$  هو واحد من أكثر الكواشف المؤكسدة المستخدمة في شطر الرابطة المضاعفة  $C=C$ .
- يحدث تفاعل إضافة الأوزون سريع على الرابط  $C=C$  بدرجة حرارة منخفضة ليعطي مركب وسطي molozone والذي يخضع بدوره بشكل تلقائي لعملية اعادة ترتيب معطيا مركب ozonide.
- يعالج ozonide فوراً مع كاشف مرجع مثل الزنك في حمض الخل ليتحول الى المركبات الكربونيلية الموافقة.



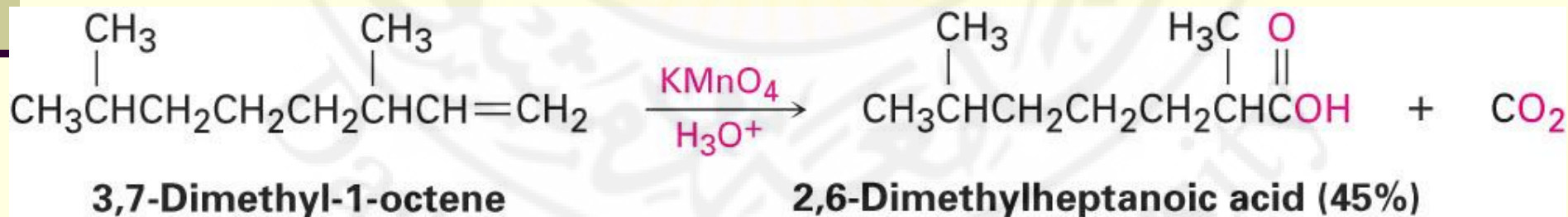
# Oxidation of Alkenes: Cleavage to Carbonyl Compounds

الحصيلة النهائية للتسلسل ozonolysis/reduction هي شطر التأكسدي للرابط المضاعف  $C=C$  لتصبح ذرة أكسجين مرتبطة برابط مضاعف الى كلا من ذرتي كربون الرابط المضاعف الأصلي



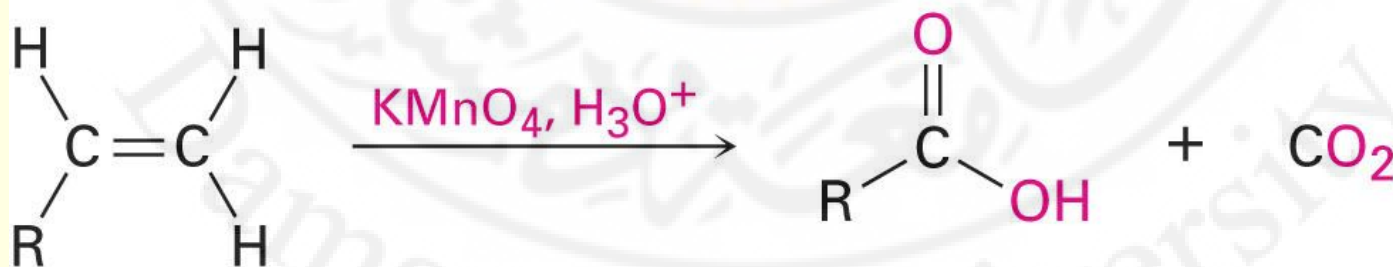
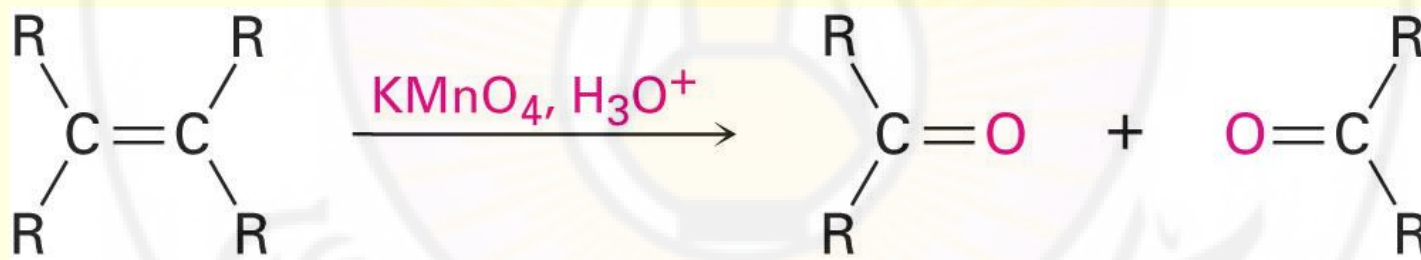
# Oxidation of Alkenes: Cleavage to Carbonyl Compounds

- هنالك العديد من الكواشف المؤكسدة الأخرى غير الأوزون يمكن أن تسبب أيضا انشطار الرابطة المضاعف
- برمنغنات البوتاسيوم  $\text{KMnO}_4$  في محلول معتدل أو محلول حمضي تشطر الألكينات لإعطاء نواتج حاوية على مجموعة الكربونيل
- إذا ما كان الهيدروجين موجود على احد كربوني الرابطة المضاعفة فان التفاعل مع البرمنغنات يعطي حموض كاربوكسيلية
- إذا كان هناك اثنين من الهيدروجين موجودة على احد كربوني الرابطة المضاعفة يتشكل  $\text{CO}_2$ .



# Oxidation of Alkenes: Cleavage to Carbonyl Compounds

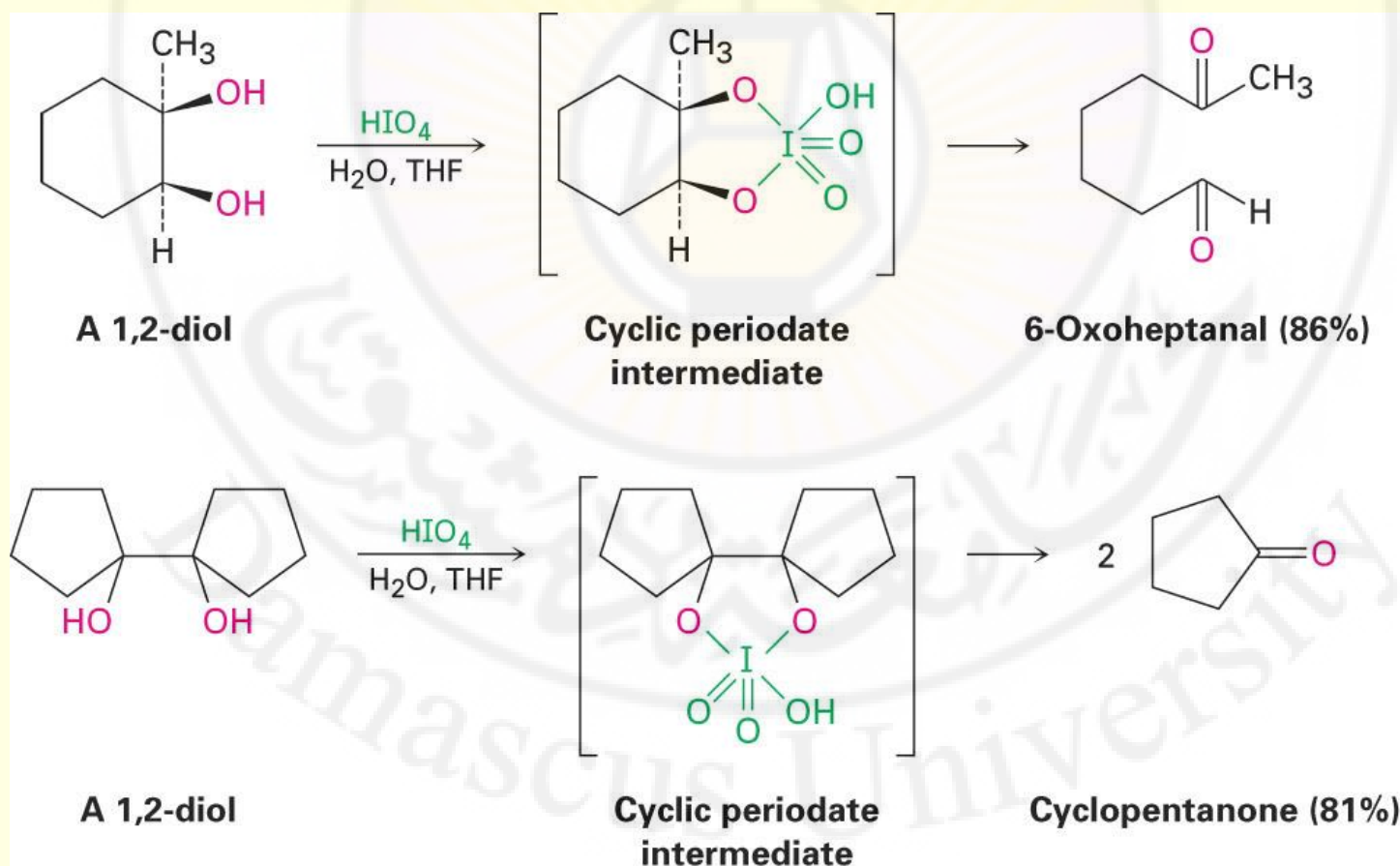
- إذا ما كان الهيدروجين موجود على احد كربوني الرابطة المضاعفة فان التفاعل مع البرمنغنات يعطي حموض كاربوكسيلية
- إذا كان هناك اثنين من الهيدروجين موجودة على احد كربوني الرابطة المضاعفة يتشكل  $\text{CO}_2$ .



© 2007 Thomson Higher Education

# Oxidation of Alkenes: Cleavage to Carbonyl Compounds

- بالإضافة إلى الانشطار المباشر مع الأوزون أو  $\text{KMnO}_4$ ، يمكن للألكن أيضا أن يخضع للانشطار في عملية من خطوتين: تبدأ بتفاعل hydroxylation لتعطي مركب ثنائي الغول 1,2-diol، تليها معاملة ديول مع حمض فوق اليود  $\text{HIO}_4$ .



# Alkenes: Structure and Reactivity

جامعة دمشق  
كلية الصيدلة – السنة الثانية  
الكيمياء العضوية – الفصل الأول  
د. اياد اللوص

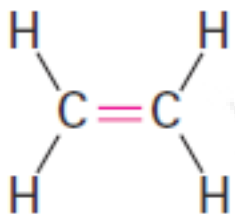
# مقدمة

✓ الالكينات تسمى احيانا الاوليفينات وهي عبارة عن هيدروكربونات تحتوي على رابط مضاعف كربون- كربون

✓ تتواجد الالكينات بشكل كبير في الطبيعة فعلى سبيل المثال:

✓ **Ethylene** عبارة عن هرمون نباتي يحرض عملية نضج الثمار

✓ أيضا **B-carotene** وهو الصباغ المسؤول عن لون الجزر حيث يحتوي هذا المركب على 11 رابطة مضاعفة و يعتبر مصدر غذائي هام للفيتامين **vitamin A** ويعتقد انه يوفر حماية ضد بعض انواع السرطانات.



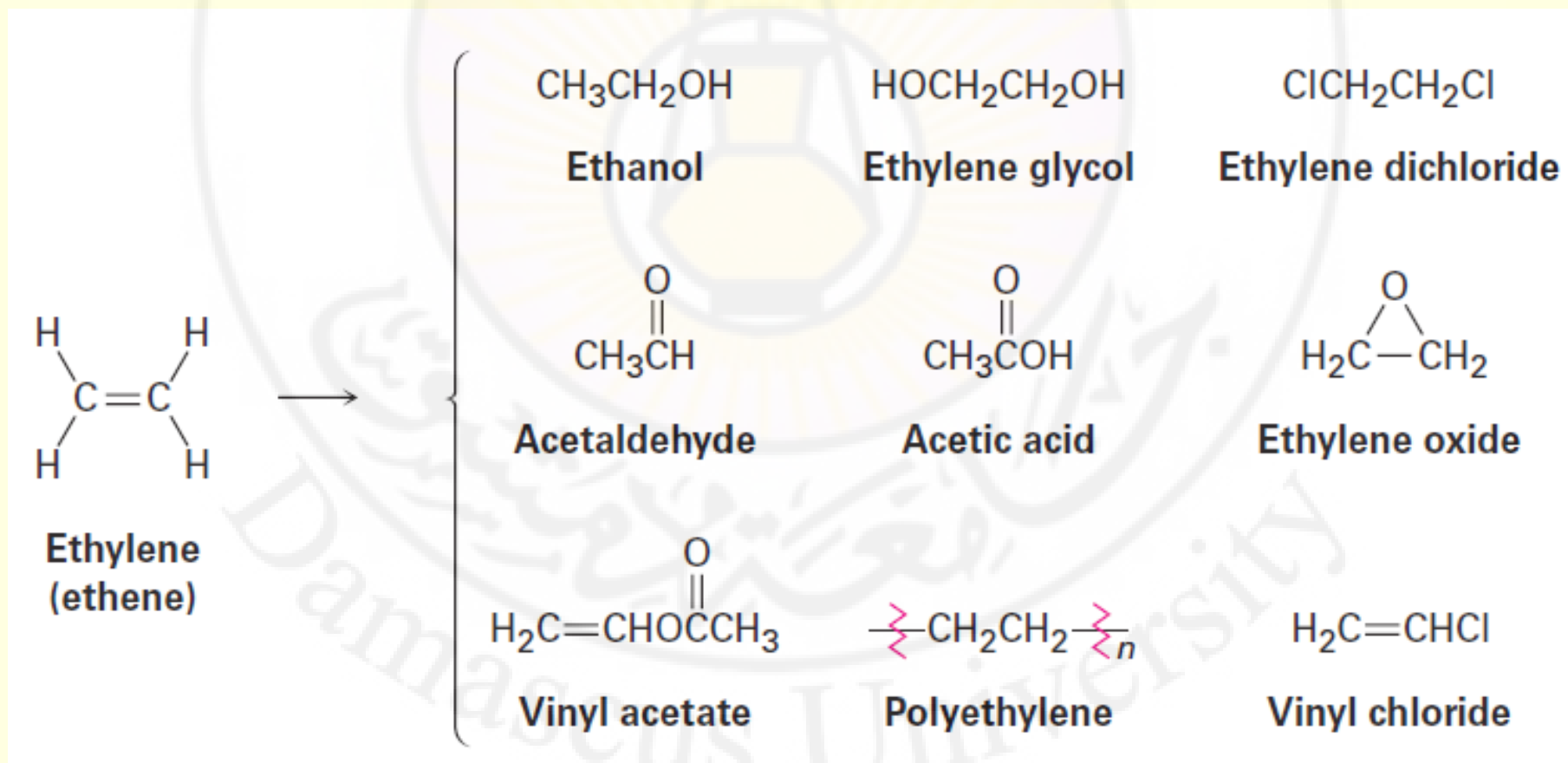
Ethylene



**β-Carotene**  
(orange pigment and vitamin A precursor)

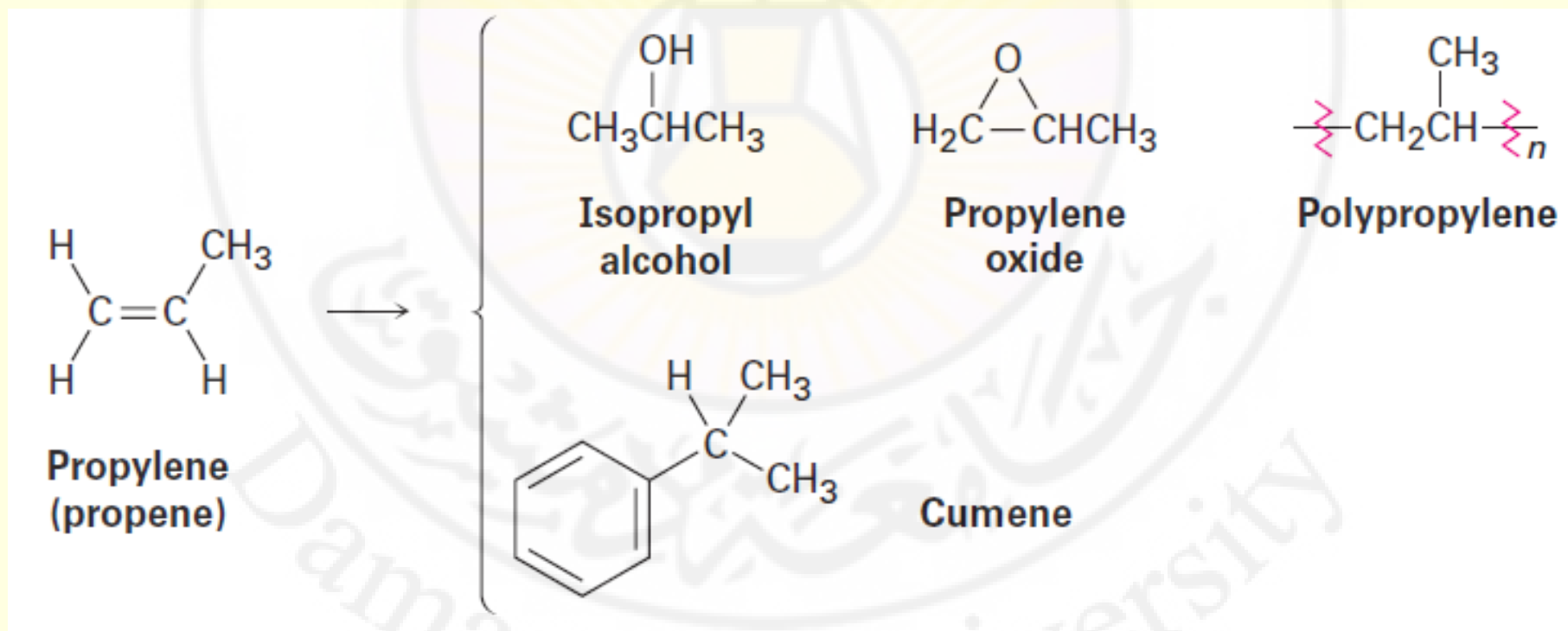
# Industrial Preparation and Use of Alkenes

يعتبر كلا من **Ethylene** و **propylene** من أبسط الألكينات ومن أهم المركبات الكيميائية التي يتم إنتاجها على المستوى الصناعي لتحضير عدد كبير من المركبات الهامة



# Industrial Preparation and Use of Alkenes

يعتبر كلا من **Ethylene** و **propylene** من أبسط الألكينات ومن أهم المركبات الكيميائية التي يتم إنتاجها على المستوى الصناعي لتحضير عدد كبير من المركبات الهامة

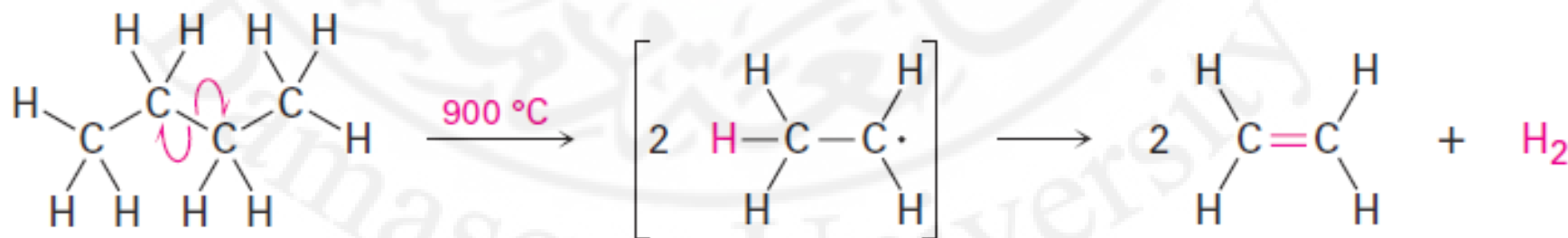


# Industrial Preparation and Use of Alkenes

يتم تحضير كلا من **Ethylene** و **Propylene** و **Butene** صناعيا بواسطة **Steam Cracking** التكسير البخاري للألكانات



850–900 °C,  
steam



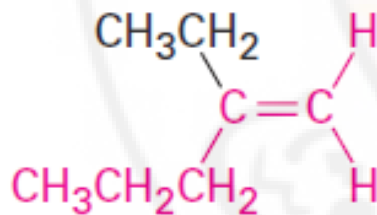
# Naming Alkenes

## تسمية الألكينات

تسمى الألكينات باستخدام اللاحقة *-ene* بدلا من اللاحقة *-ane* لتحديد المجموعة الوظيفية

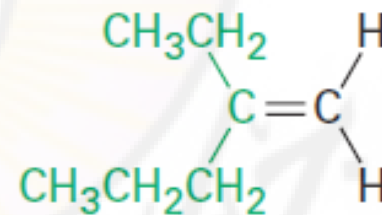
### STEP 1

Name the parent hydrocarbon. Find the longest carbon chain containing the double bond, and name the compound accordingly, using the suffix *-ene*:



Named as a *pentene*

NOT



as a hexene, since the double bond is not contained in the six-carbon chain

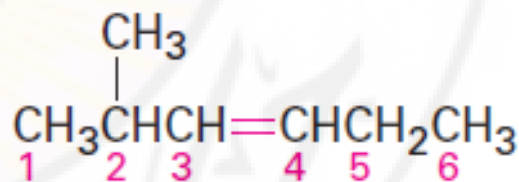
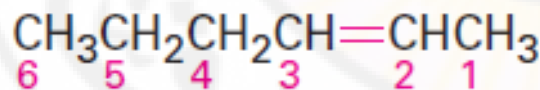
# Naming Alkenes

## تسمية الألكينات

### STEP 2

Number the carbon atoms in the chain. Begin at the end nearer the double bond or, if the double bond is equidistant from the two ends, begin at

the end nearer the first branch point. This rule ensures that the double-bond carbons receive the lowest possible numbers.

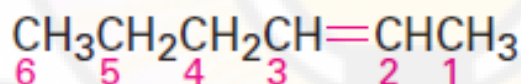


# Naming Alkenes

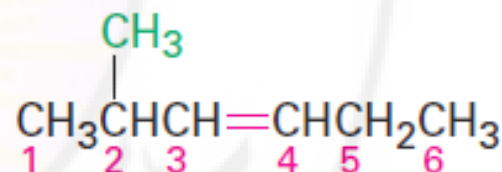
## تسمية الألكينات

### STEP 3

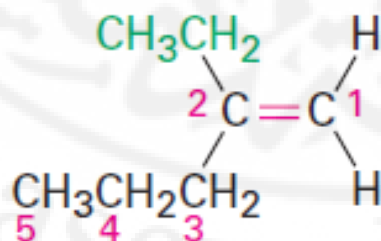
Write the full name. Number the substituents according to their positions in the chain, and list them alphabetically. Indicate the position of the double bond by giving the number of the first alkene carbon and placing that number directly before the parent name. If more than one double bond is present, indicate the position of each and use one of the suffixes *-diene*, *-triene*, and so on.



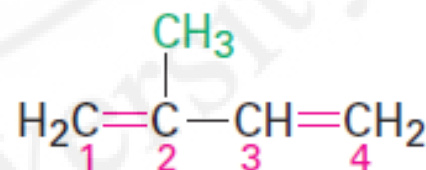
2-Hexene



2-Methyl-3-hexene



2-Ethyl-1-pentene

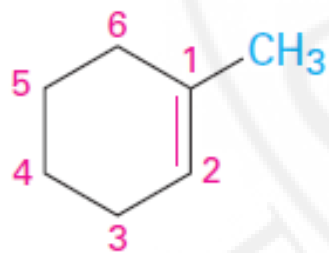


2-Methyl-1,3-butadiene

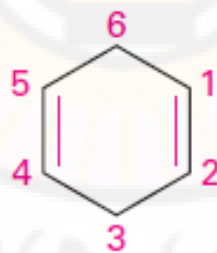
# Naming Alkenes

## تسمية الألكينات

- ✓ تسمى لالكنات الحلقية بشكل مشابه لتسمية الالكنات غير الحلقية حيث نبدأ ترقيم الالكن الحلقية بحيث يقع الرابط المضاعف ما بين الكربون C1 و الكربون C2 وبحيث يأخذ المتبادل الاول أصغر رقم ممكن.
- ✓ من الجدير بالذكر انه من غير الضروري ذكر مكان الرابطة المضاعفة في الاسم وذلك لأنها دائما موجودة ما بين الكربون C1 و الكربون C2

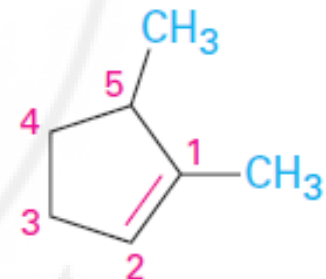


1-Methylcyclohexene



1,4-Cyclohexadiene

(New: Cyclohexa-1,4-diene)



1,5-Dimethylcyclopentene

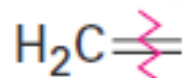
# Naming Alkenes

## تسمية الألكينات

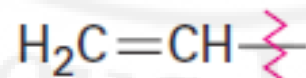
✓ يوجد لبعض الألكينات أسماء شائعة قد تكررست نتيجة الاستخدام الشائع حيث ان هذه الاسماء لا تتوافق مع قواعد التسمية

| Compound                                                                                             | Systematic name        | Common name |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------|
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$                                                                     | Ethene                 | Ethylene    |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$                                                                   | Propene                | Propylene   |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$                   | 2-Methylpropene        | Isobutylene |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ | 2-Methyl-1,3-butadiene | Isoprene    |

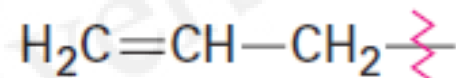
✓ ايضا هناك بعض الاسماء الشائعة لبعض الجذور



A methylene group



A vinyl group

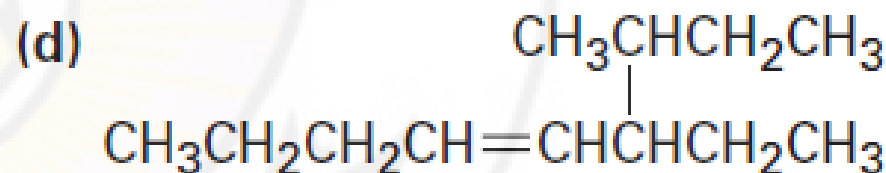
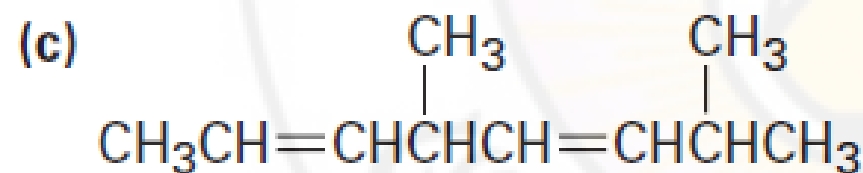
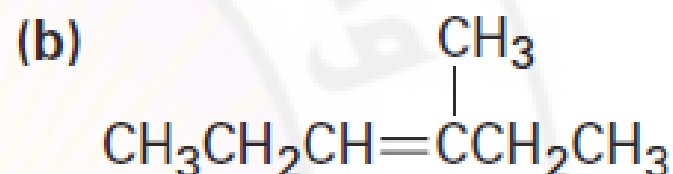
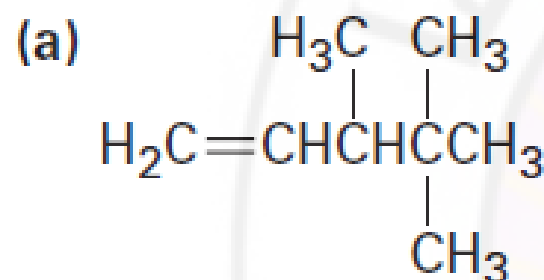


An allyl group

# Naming Alkenes

## تسمية الألكينات

Give IUPAC names for the following compounds:



Draw structures corresponding to the following IUPAC names:

(a) 2-Methyl-1,5-hexadiene

(b) 3-Ethyl-2,2-dimethyl-3-heptene

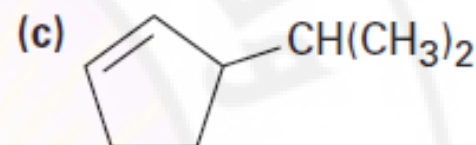
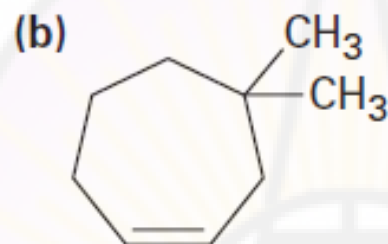
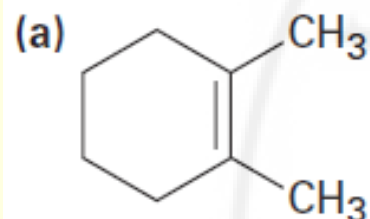
(c) 2,3,3-Trimethyl-1,4,6-octatriene

(d) 3,4-Diisopropyl-2,5-dimethyl-3-hexene

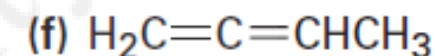
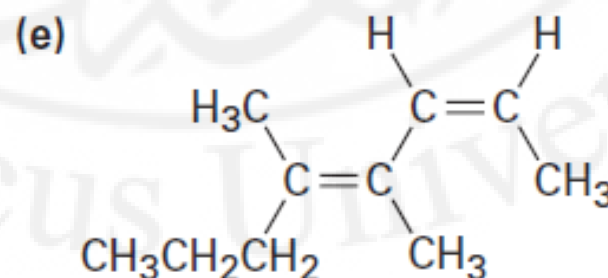
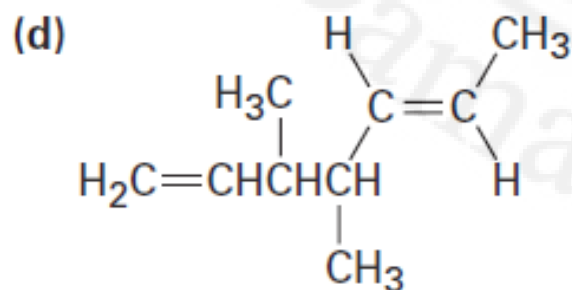
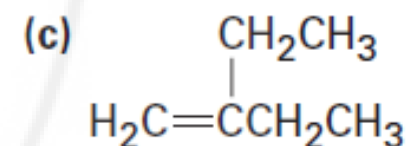
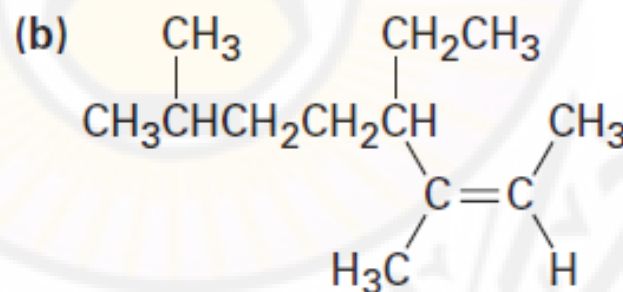
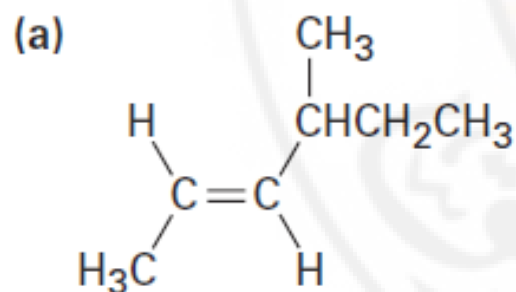
# Naming Alkenes

## تسمية الألكينات

Name the following cycloalkenes:



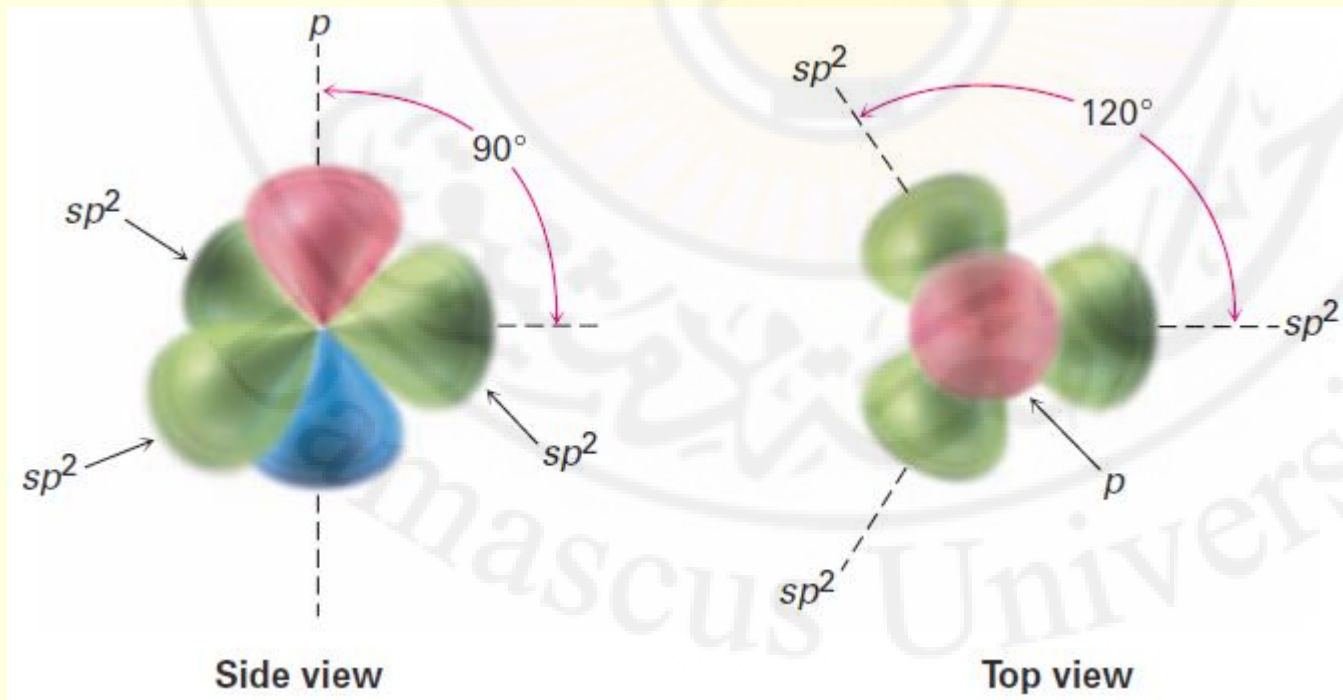
Name the following alkenes:



# Cis-Trans Isomerism in Alkenes

## التصاوغ Cis-Trans في الالكينات

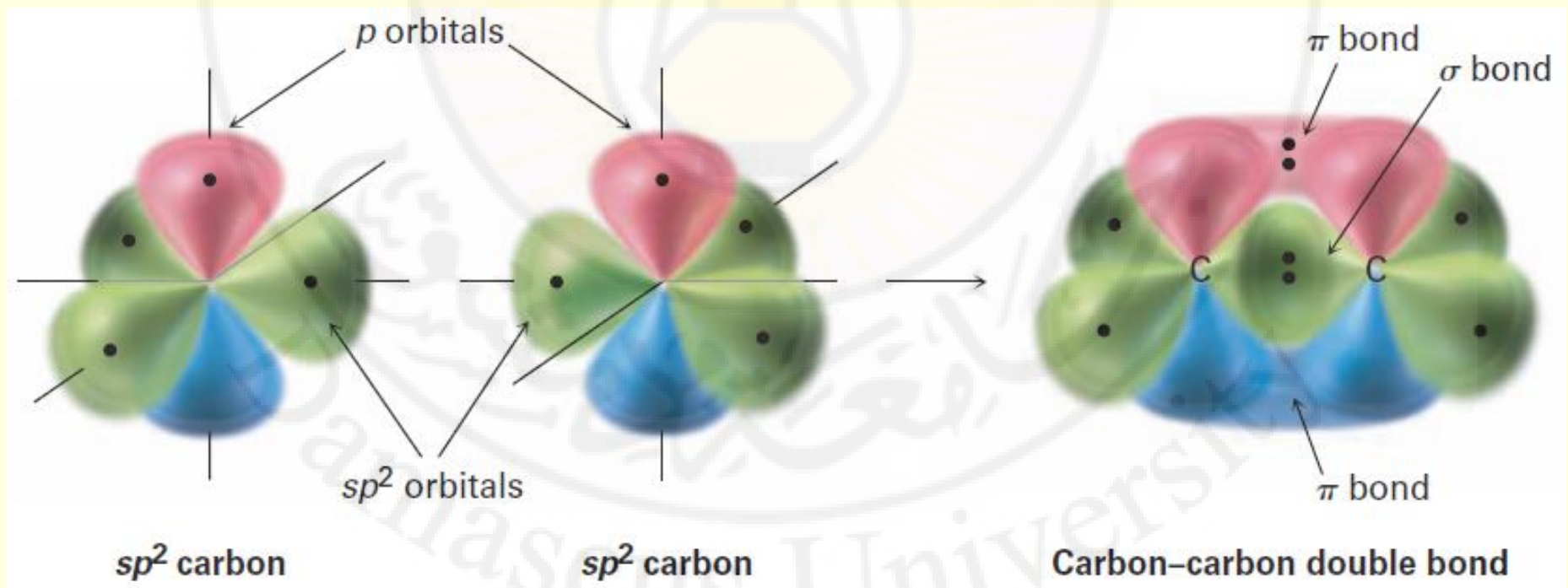
- ذرات كربون الرابطة المضاعف ذات تهيجن  $sp^2$ -hybridized بحيث ان  
✓ ثلاث مدارات هجينة متكافئة  $sp^2$  متوضعة ضمن نفس المستوي وبزوايا  $120^\circ$
- ✓ بينما يكون المدار الرابع غير هجين  $p$  متوضع بشكل عمودي على مستوي المدارات الثلاثة الهجينة



# Cis-Trans Isomerism in Alkenes

## التصاوغ Cis-Trans في الالكينات

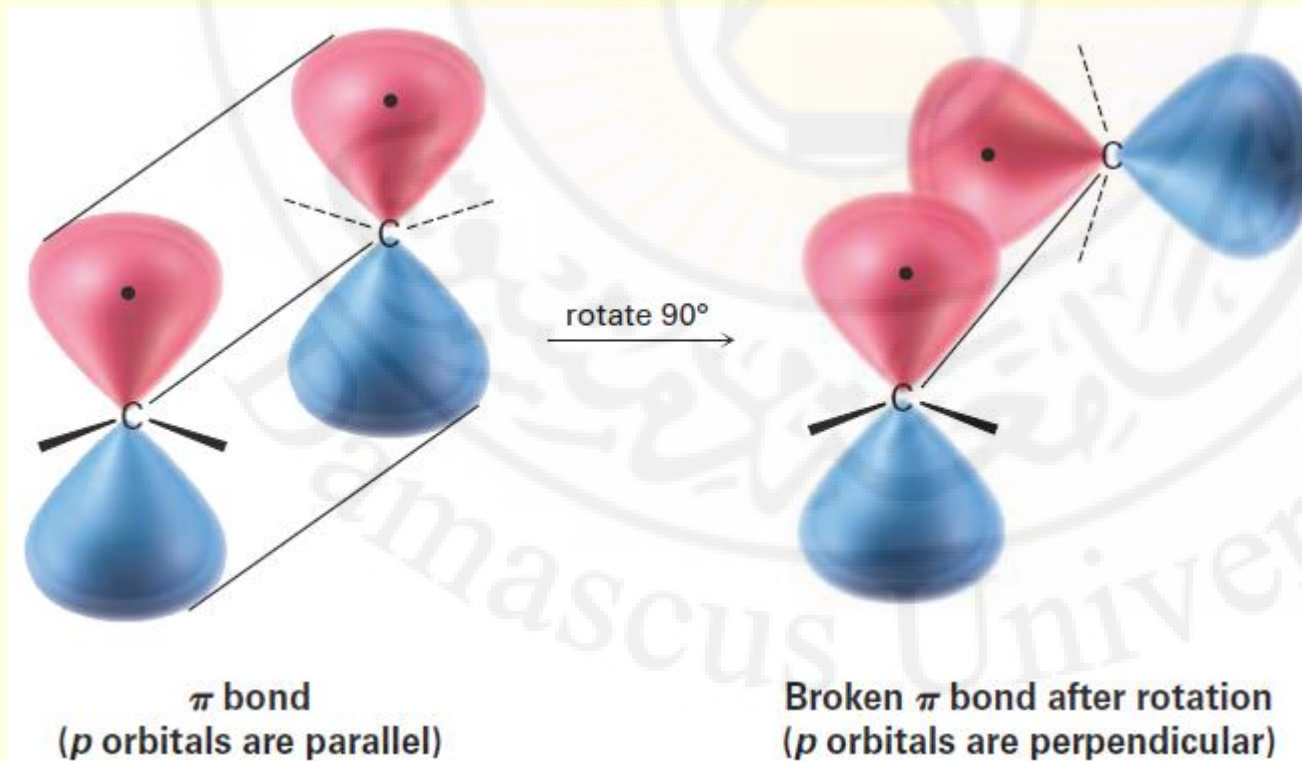
- التداخل الرأسى لمدارين هجينين  $sp^2$  لذرتين يشكل الرابط  $\sigma$  بين هاتين الذرتين
- بينما التداخل العرضى لمدارين غير هجينين  $p$  لذرتين يشكل الرابط  $\pi$  بين هاتين الذرتين



# Cis-Trans Isomerism in Alkenes

## التصاوغ Cis-Trans في الالكينات

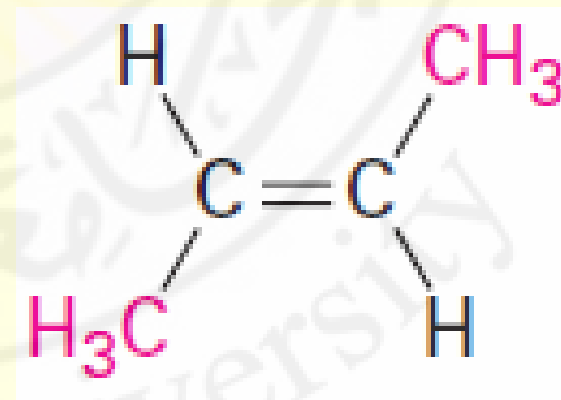
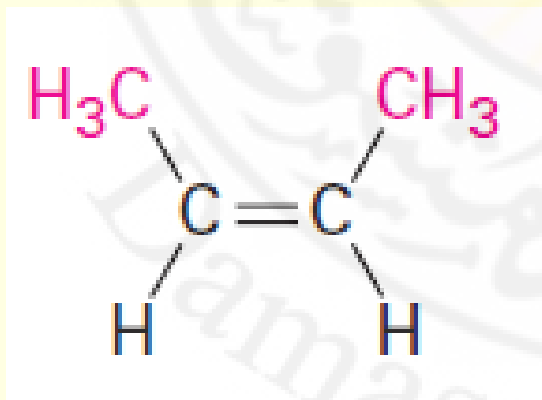
- بالرغم من امكانية الدوران الحر حول الروابط المفردة فان العكس غير صحيح بالنسبة للروابط المضاعفة
- ولكي يتم الدوران حول الرابطة المضاعفة فانه يتوجب كسر الرابطة  $\pi$  وعادة تشكيلها وبالتالي فان الحاجز للدوران حول الرابطة لمضاعفة يجب ان يكون على الاقل اكبر من قوة الرابطة  $\pi$  نفسها والتي تقدر ب 350 kJ/mol



# Cis-Trans Isomerism in Alkenes

## التصاوغ Cis-Trans في الالكينات

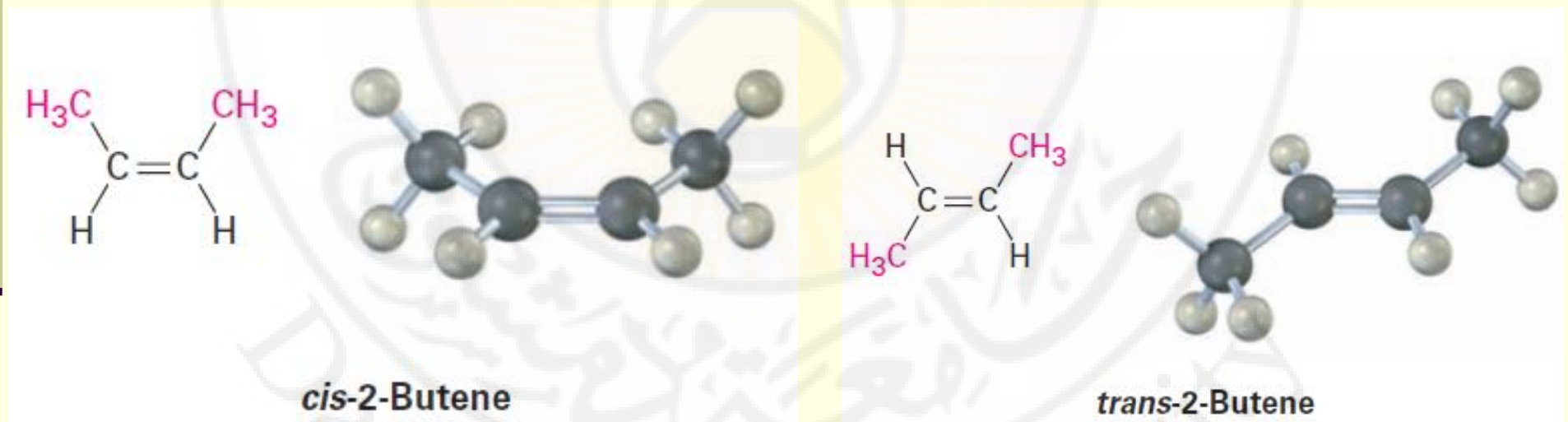
- يترتب على عدم امكانية الدوران حول الرابطة المضاعفة نتائج ليست فقط نظرية وانما كيميائية ايضا
- فعلى سبيل المثال اذا اخدنا احد الالكينات ثنائية الاستبدال مثل 2-butene
- فان مجموعتي المتيل في هذا المركب يمكن ان تكون ام في نفس الجهة نسبة الى الرابطة المضاعفة واما في جهتين متعاكستين



# Cis-Trans Isomerism in Alkenes

## التصاوغ Cis-Trans في الالكينات

■ بما أن دوران الرابط حول الرابطة المضاعفة لا يمكن ان يتم فأن التحول ما بين الشكلين *cis-2-butene* و *trans-2-butene* لا يمكن ان يتم بشكل تلقائي وبالتالي فهذين الشكلين عبارة عن مركبين مختلفين يمكن فصلهما

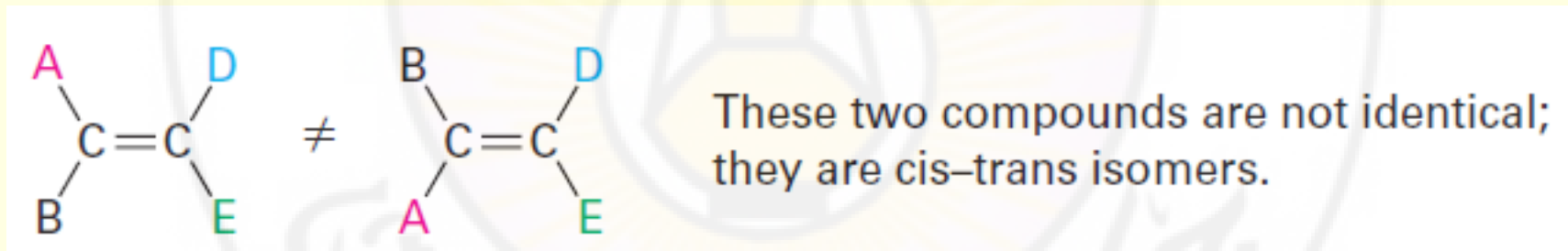


# Cis-Trans Isomerism in Alkenes

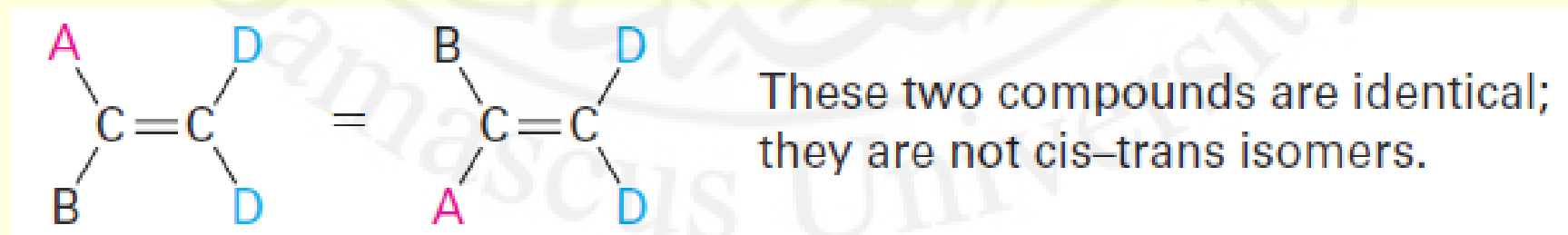
## التصاوغ Cis-Trans في الالكينات

✓ التصاوغ Cis-trans isomerism لا يقتصر فقط على الالكينات ثنائية التبادل.

✓ فالتصاوغ Cis-trans isomerism يمكن ان يتم كلما ارتبط كربوني الرابطة المضاعفة بمتبادلين مختلفين



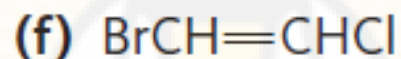
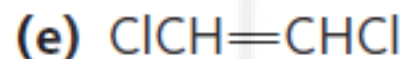
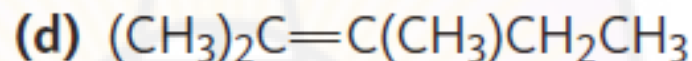
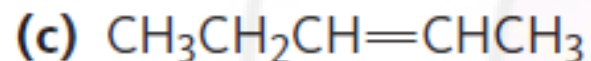
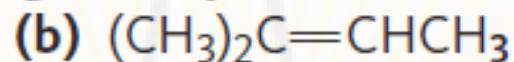
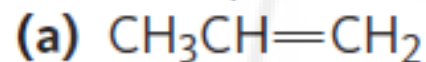
✓ لكن اذا ارتبط احد كربوني الرابطة المضاعفة بمتبادلات متماثلة فان التصاوغ Cis-trans isomerism يصبح مستحيل



# Cis-Trans Isomerism in Alkenes

## التصاوغ Cis-Trans في الالكينات

Which of the following compounds can exist as pairs of cis-trans isomers? Draw each cis-trans pair, and indicate the geometry of each isomer.



# Alkene Stereochemistry and the E,Z Designation

- ان نظام التسمية **Cis–trans isomerism** يستخدم عادة في الالكينات ثنائية التبادل.
- لكن مع الالكينات ثلاثية او رباعية الاستبدال فأن هناك نظام أكثر شمولية لوصف الكيمياء الفراغية يعرف بنظام **E,Z system** والذي يعتمد على نفس قواعد التعاقب Cahn–Ingold–Prelog المستخدمة في تحديد التهاؤ المطلق

## RULE 1

Considering each of the double-bond carbons separately, look at the two substituents attached and rank them according to the atomic number of the first atom in each. An atom with higher atomic number ranks higher than an atom with lower atomic number.

## RULE 2

If a decision can't be reached by ranking the first atoms in the two substituents, look at the second, third, or fourth atoms away from the double-bond until the first difference is found.

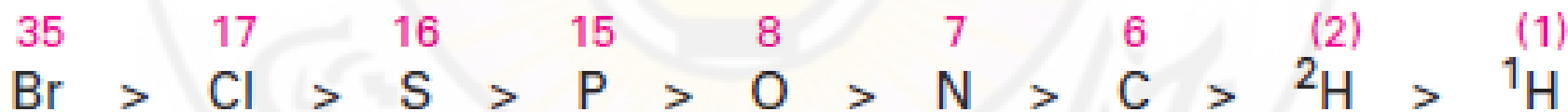
## RULE 3

Multiple-bonded atoms are equivalent to the same number of single-bonded atoms.

# Ranking Priorities: Cahn-Ingold-Prelog Rules

## RULE 1

- Considering the double-bond carbons separately, look at the two atoms directly attached to each and rank them according to atomic number.
- An atom with higher atomic number receives higher priority than an atom with lower atomic number.



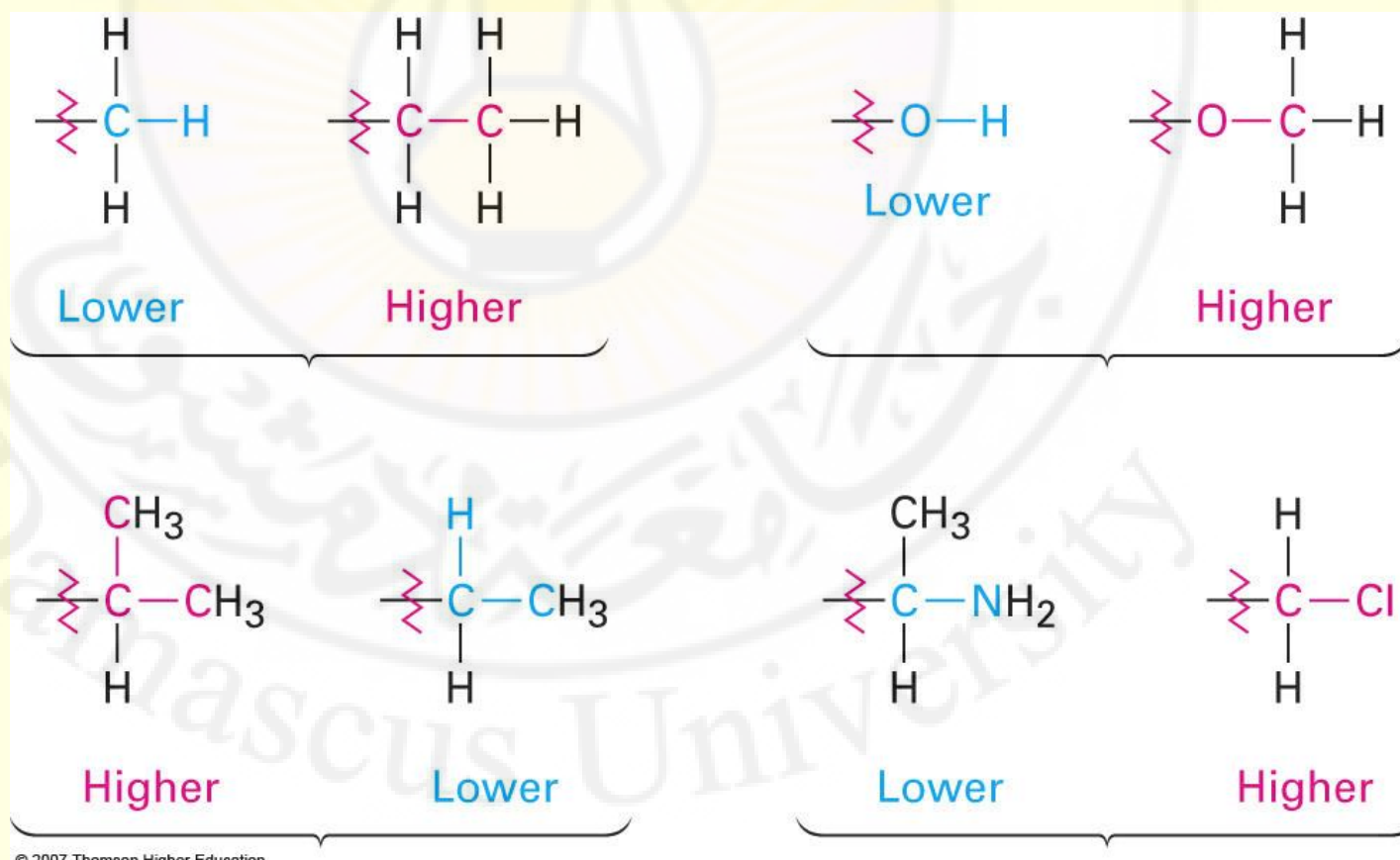
(a) (*E*)-2-Chloro-2-butene

(b) (*Z*)-2-Chloro-2-butene

# Ranking Priorities: Cahn-Ingold-Prelog Rules

## RULE 2

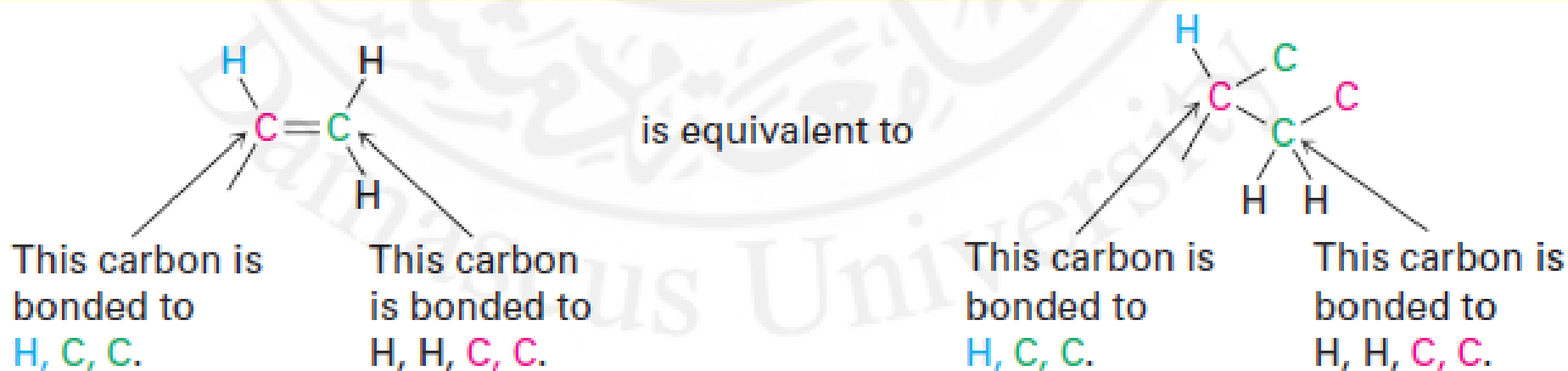
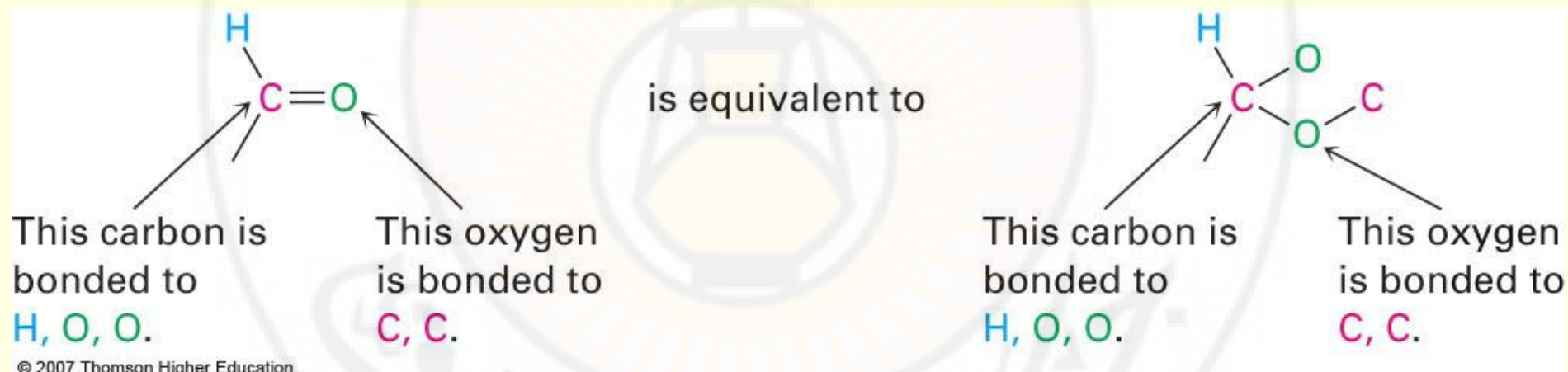
- If a decision can't be reached by ranking the first atoms in the substituent, look at the second, third, or fourth atoms away from the double-bond carbons until the first difference is found.



# Ranking Priorities: Cahn-Ingold-Prelog Rules

## RULE 3

- Multiple-bonded atoms are equivalent to the same number of singlebonded atoms.

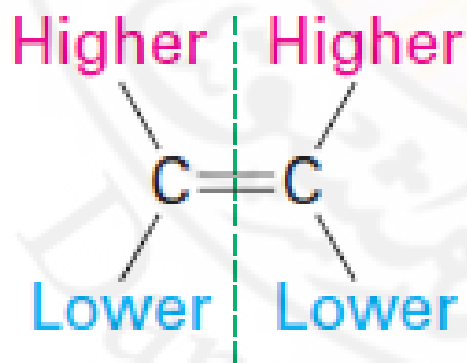


# Alkene Stereochemistry and the E,Z Designation

- حالما يتم ترتيب اولوية المجموعات المرتبطة الى كل من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة :
- فاذا كانت المجموعات ذات الاولوية الاعلى لكل من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة بنفس الجهة فان الالكن يملك تصاوغ هندسي Z geometry for the German *zusammen*, meaning “together.”
- بينما اذا كانت المجموعات ذات الاولوية الاعلى لكل من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة بجهتين متعاكستين فان الالكن يملك تصاوغ هندسي E geometry for the German *entgegen*, meaning “opposite.”

# Alkene Stereochemistry and the E,Z Designation

- حالما يتم ترتيب اولوية المجموعات المرتبطة الى كل من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة :
- فاذا كانت المجموعات ذات الاولوية الاعلى لكل من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة بنفس الجهة فان الالكن يملك تصاوغ هندسي Z geometry for the German *zusammen*, meaning “together.”



Z double bond  
(Higher-ranked groups  
are on the **same** side.)

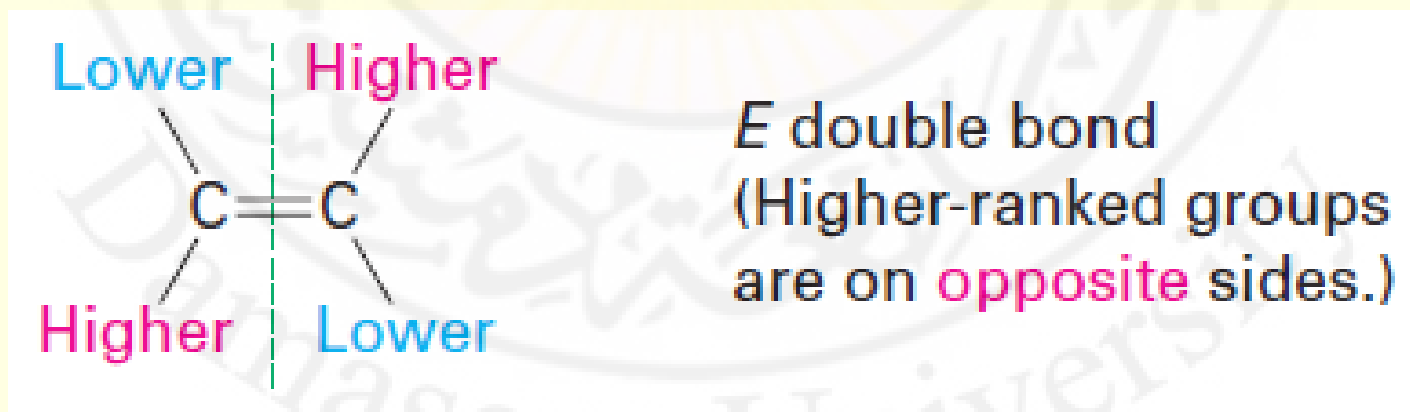
# Alkene Stereochemistry and the E,Z Designation

- حالما يتم ترتيب اولوية المجموعات المرتبطة الى كل من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة :

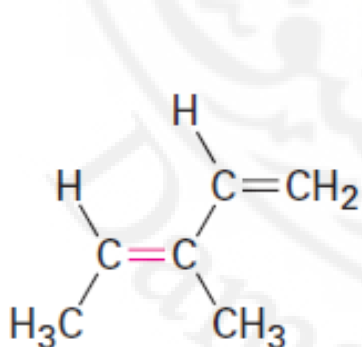
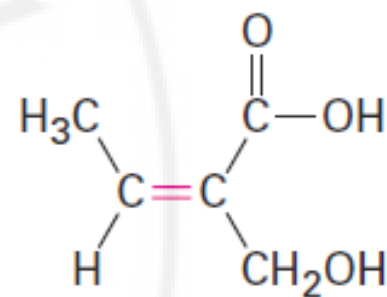
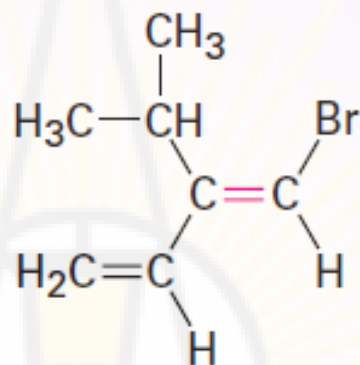
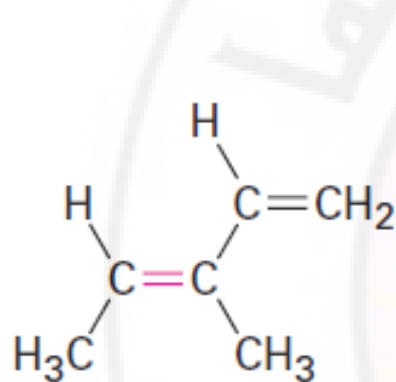
- بينما اذا كانت المجموعات ذات الاولوية الاعلى لكل من ذرتي كربون الرابطة المضاعفة بجهتين متعاكستين فان الالكن يملك تصاوغ

هندسي *E* geometry

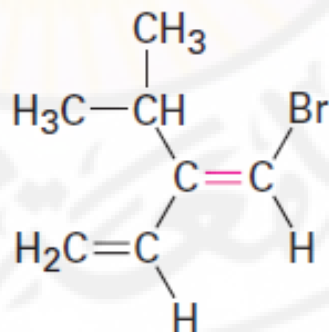
for the German *entgegen*, meaning “opposite.”



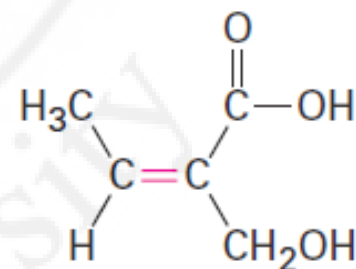
# Alkene Stereochemistry and the E,Z Designation



**(E)-3-Methyl-1,3-pentadiene**



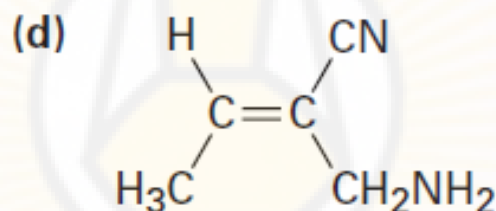
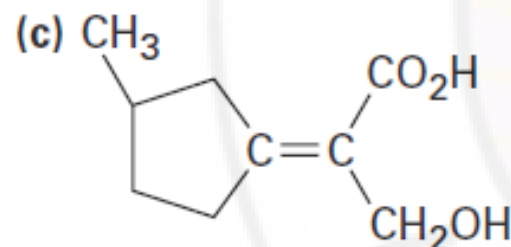
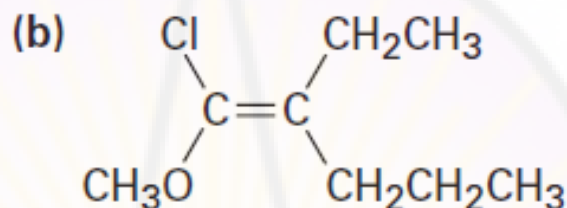
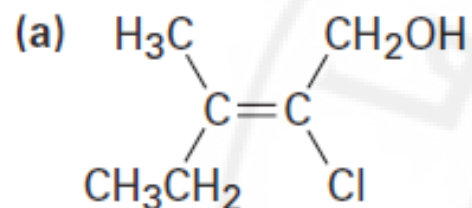
**(E)-1-Bromo-2-isopropyl-1,3-butadiene**



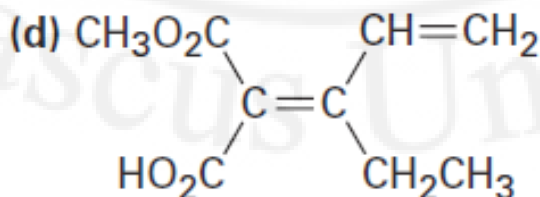
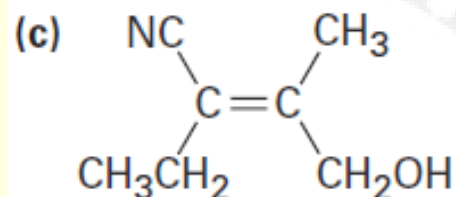
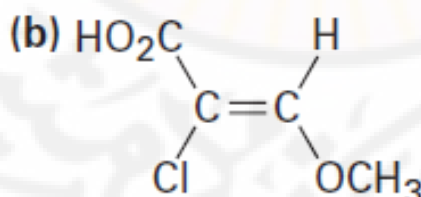
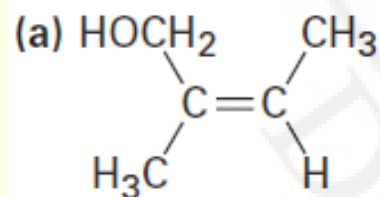
**(Z)-2-Hydroxymethyl-2-butenoic acid**

# Alkene Stereochemistry and the E,Z Designation

Assign *E* or *Z* configuration to the following alkenes:

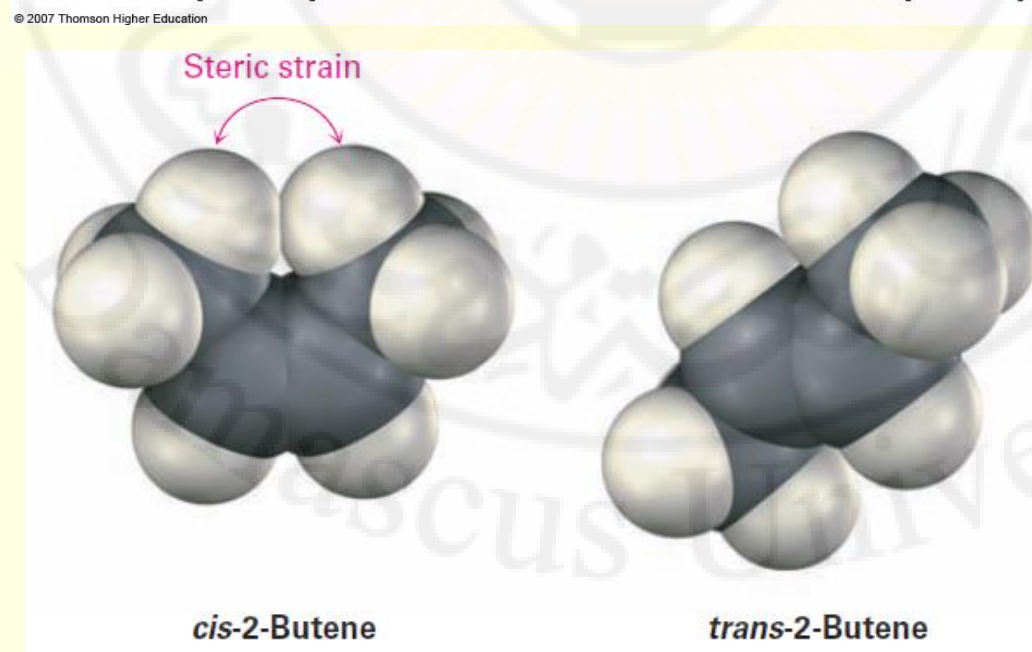
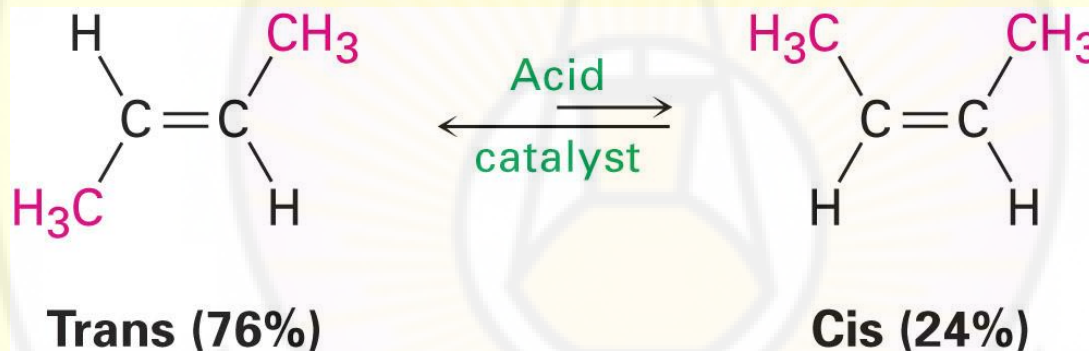


▲ Assign *E* or *Z* configuration to each of the following compounds:



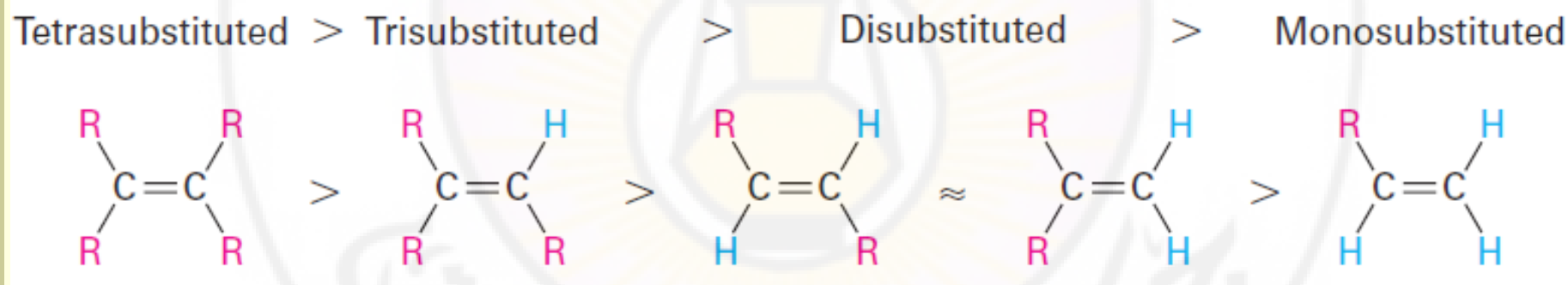
# Stability of Alkenes

■ الالكينات trans أكثر ثباتا من الألكينات Cis وذلك بسبب الأعاقة الفراغية للمتبادلات الكبيرة الموجودة بنفس الجهة من الرابطة المضاعفة للألكينات Cis



# Stability of Alkenes

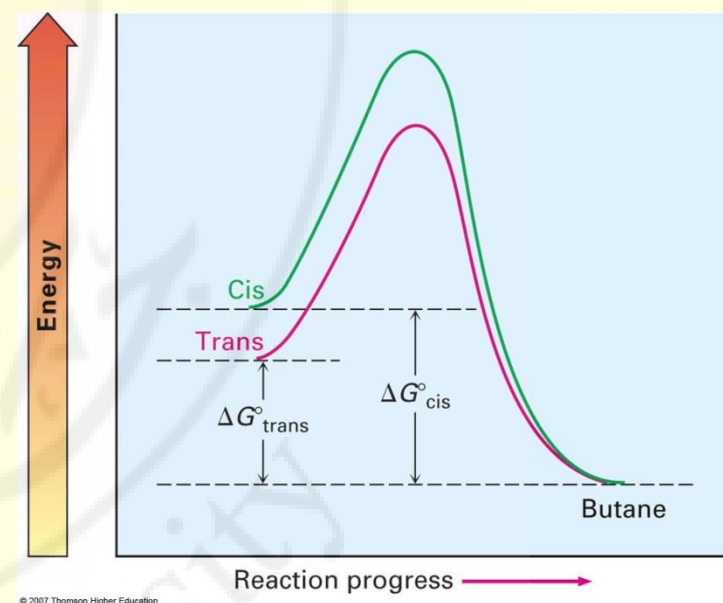
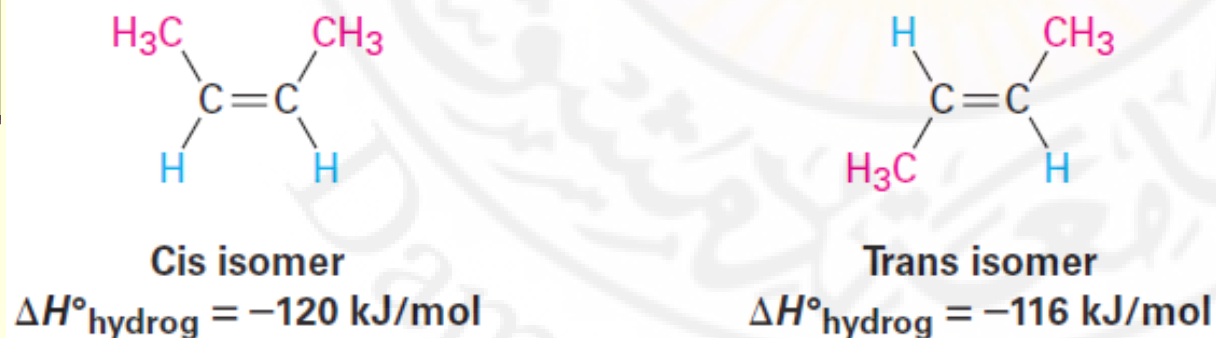
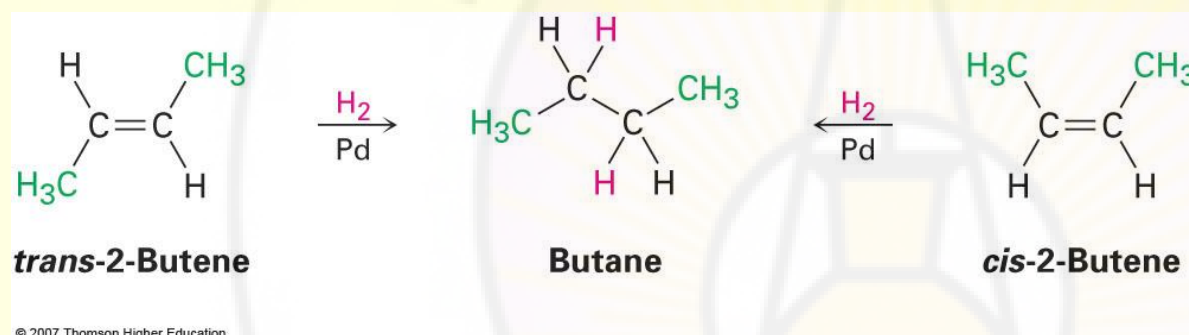
- الألكينات الأكثر ثباتا هي الألكينات الأكثر تبادلا
- فكلما زاد عدد المتبادلات على الرابط المضاعف كلما كان هنالك تزاوج أكثر hyperconjugation وبالتالي كلما كان الألكن أكثر ثباتا



- أيضا كلما الألكن أقل ثباتا كلما كان حرارة الهدرجة Heats of Hydrogenation أكبر

# Comparing Stabilities of Alkenes

Heats of Hydrogenation أيضا كلما الألكن أقل ثباتا كلما كان حرارة الهدرجة أكبر



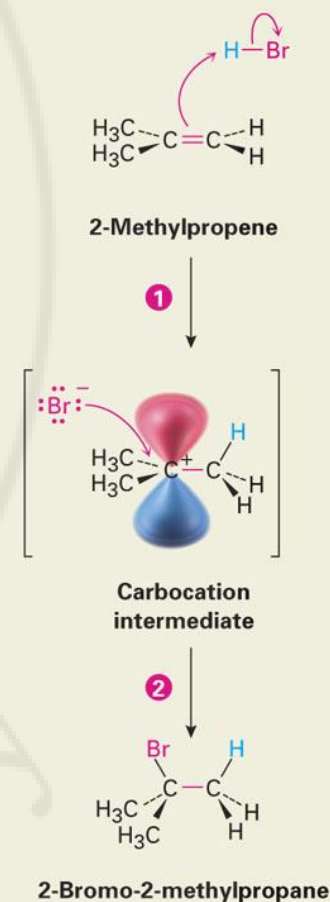
# Electrophilic Addition reactions of Alkenes

## التفاعلات المحبة للألكترونات للألكينات

- General reaction mechanism: **electrophilic addition**
- Attack of electrophile (such as HBr) on  $\pi$  bond of alkene
- Produces carbocation and bromide ion
- **Carbocation** is an electrophile, reacting with nucleophilic bromide ion

1 A hydrogen atom on the electrophile HBr is attacked by  $\pi$  electrons from the nucleophilic double bond, forming a new C-H bond. This leaves the other carbon atom with a + charge and a vacant  $p$  orbital. Simultaneously, two electrons from the H-Br bond move onto bromine, giving bromide anion.

2 Bromide ion donates an electron pair to the positively charged carbon atom, forming a C-Br bond and yielding the neutral addition product.

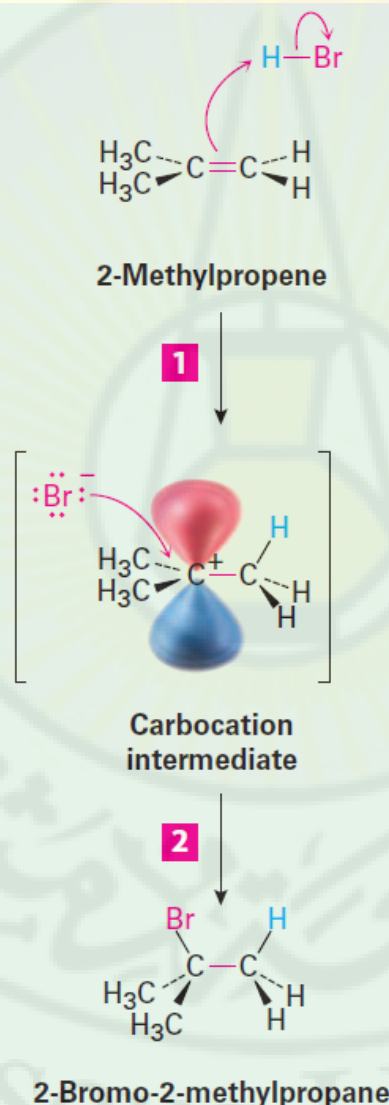


# Electrophilic Addition reactions of Alkenes

## التفاعلات المحبة للألكترونات للألكينات

**1** A hydrogen atom on the electrophile HBr is attacked by  $\pi$  electrons from the nucleophilic double bond, forming a new C-H bond. This leaves the other carbon atom with a + charge and a vacant  $p$  orbital. Simultaneously, two electrons from the H-Br bond move onto bromine, giving bromide anion.

**2** Bromide ion donates an electron pair to the positively charged carbon atom, forming a C-Br bond and yielding the neutral addition product.

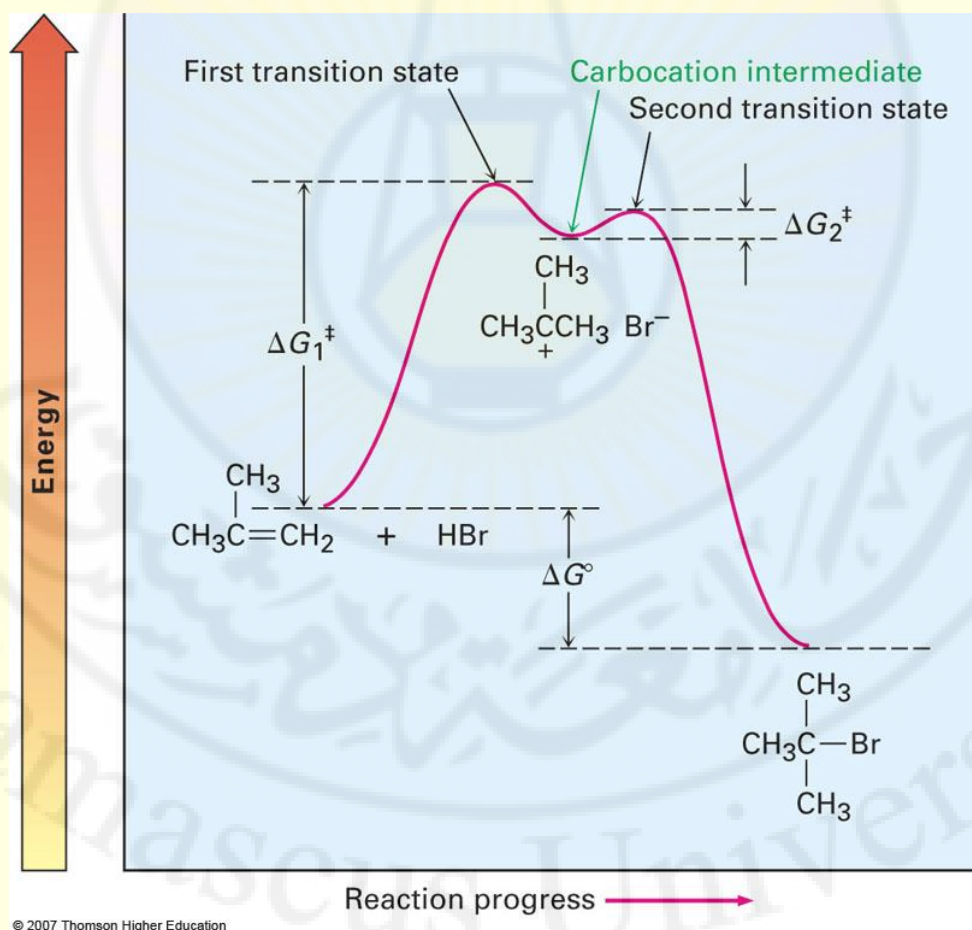


تسلك الألكينات دور نيكليوفيلات nucleophiles في التفاعلات القطبية وذلك من خلال تقديمها لزوج الإلكترونات من الرابطة المضاعفة والذي يمكن أن تقدمه للألكتروليفيلات electrophile

- reaction of 2-methylpropene with HBr yields 2-bromo-2-methylpropane.

# Electrophilic Addition Energy Path

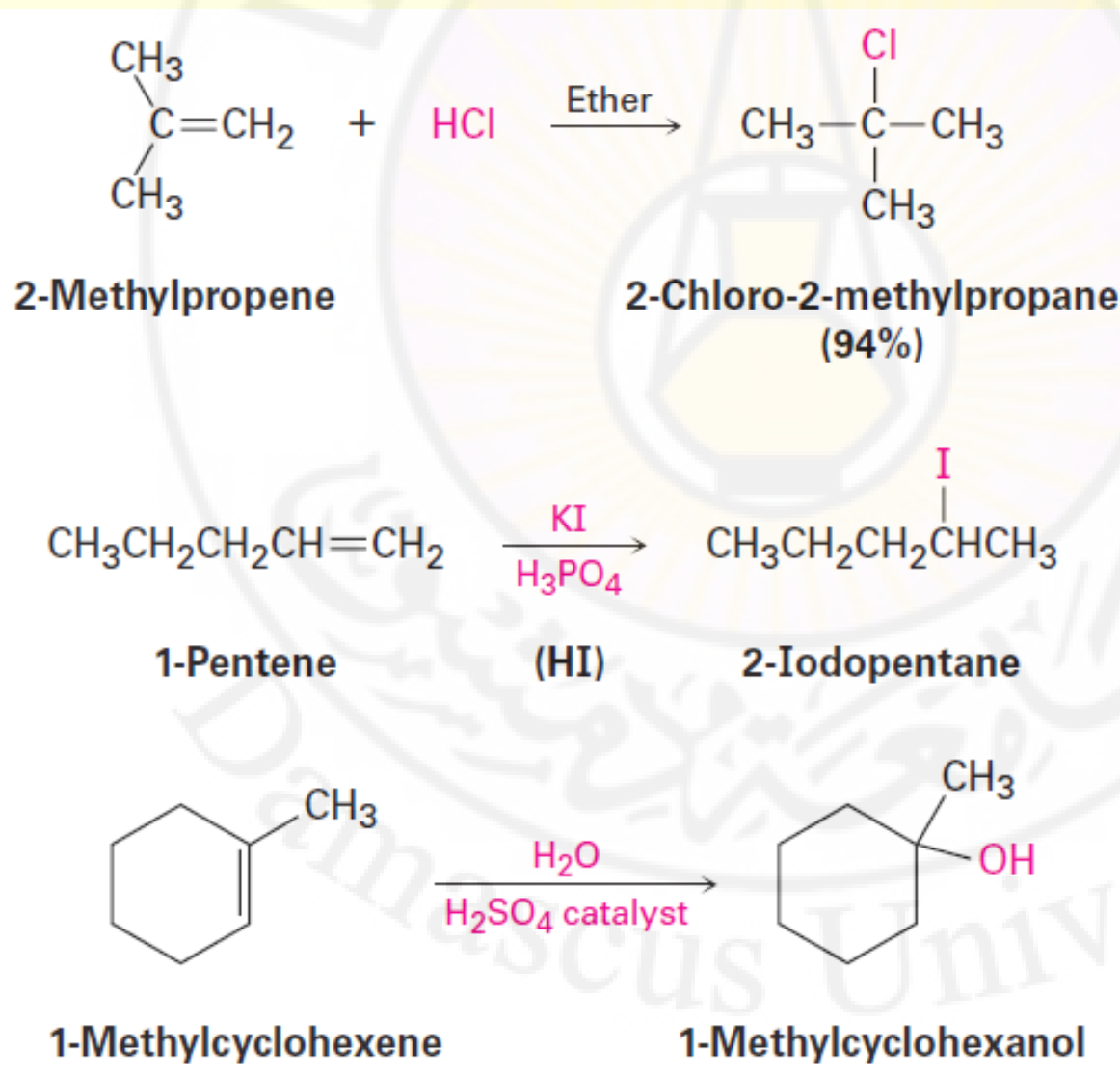
- Two step process
- First transition state is high energy point



# Electrophilic Addition reactions of Alkenes

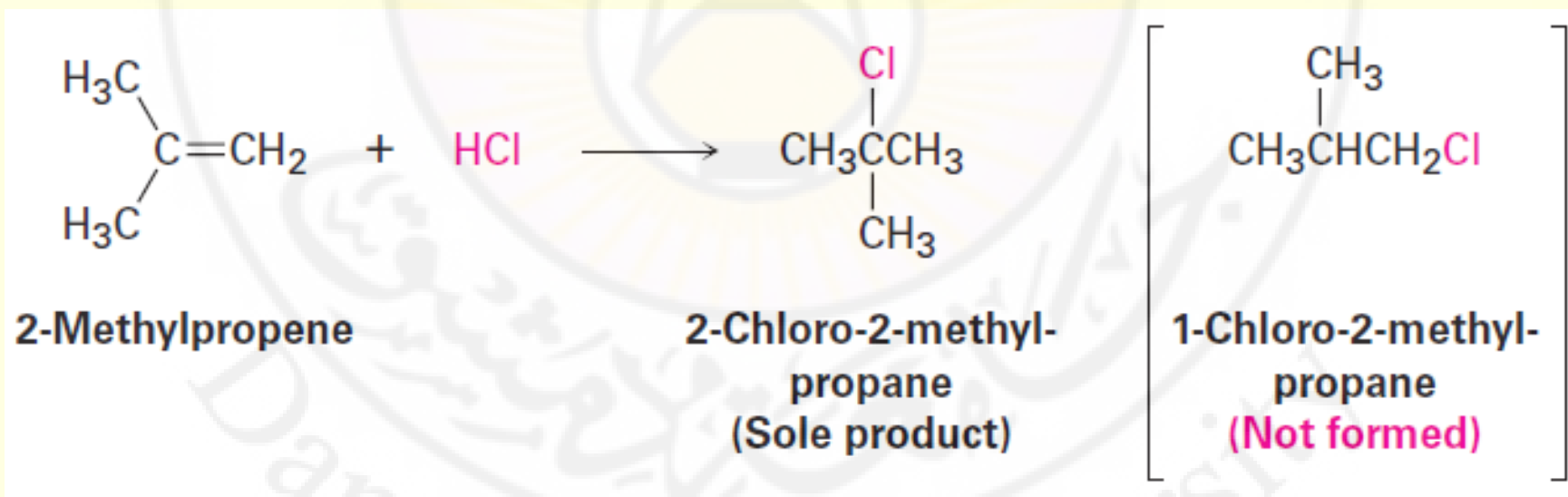
## التفاعلات المحبة للألكترونات للألكينات

■ ان تفاعل الاضافة المحبة للألكترونات لا يحدث فقط مع HBr وانما ايضا يتم مع H<sub>2</sub>O, HI, HCl



# Orientation of Electrophilic Addition: Markovnikov's Rule

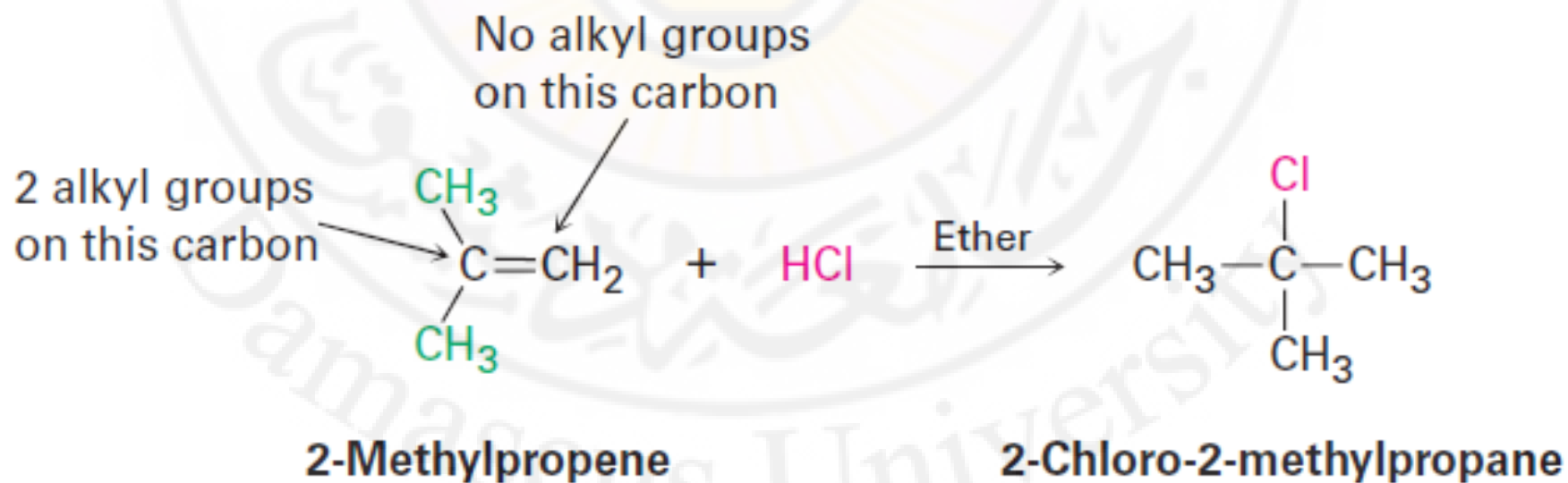
- تتم تفاعلات الأضافة المحبة للألكترونات على الألكينات غير المتناظرة لتعطي ناتج اضافة وحيد بلا من مزيج متوقع من المركبات
- فعلى سبيل المثال يمكن ان يتفاعل 1-chloro-2-methylpropane مع HCl لكنه لا يعطي الا 2-chloro-2-methylpropane كمركب وحيد ناتج عن تفاعل الاضافة المحب للألكترونات



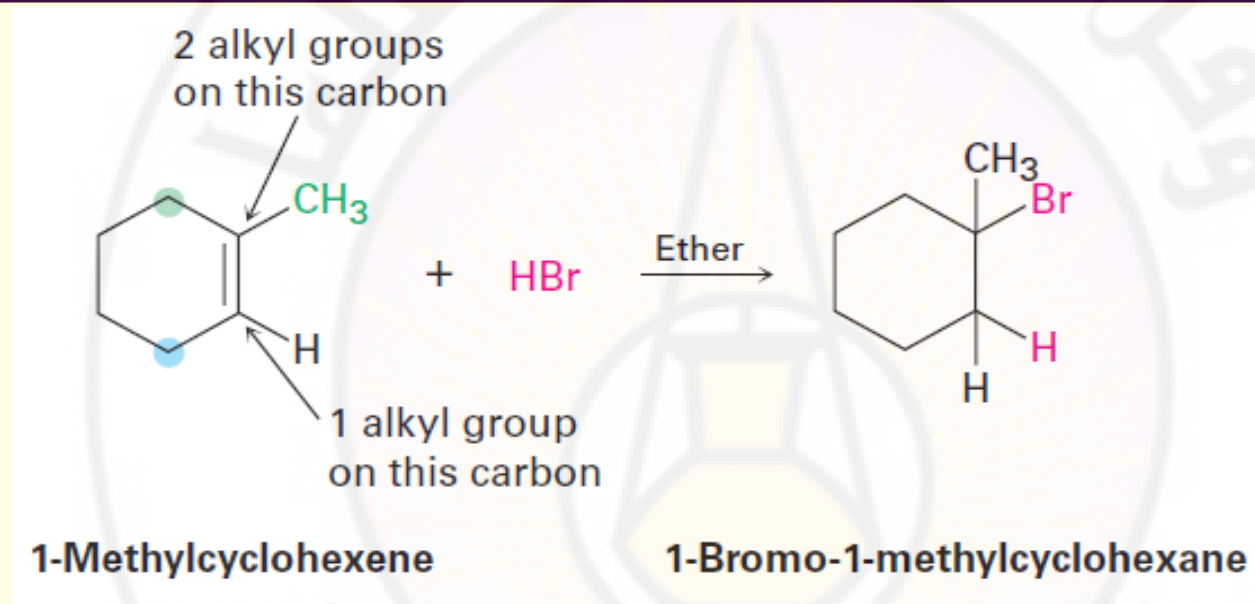
# Orientation of Electrophilic Addition: Markovnikov's Rule

■ بنتيجة البحث في نتائج العديد من التفاعلات المشابهة توصل الكيميائي الروسي Vladimir Markovnikov عام 1869 الى وضع فرضية والتي اصبحت تعرف باسم قاعدة **Markovnikov's rule** والتي تنص على ما يلي:

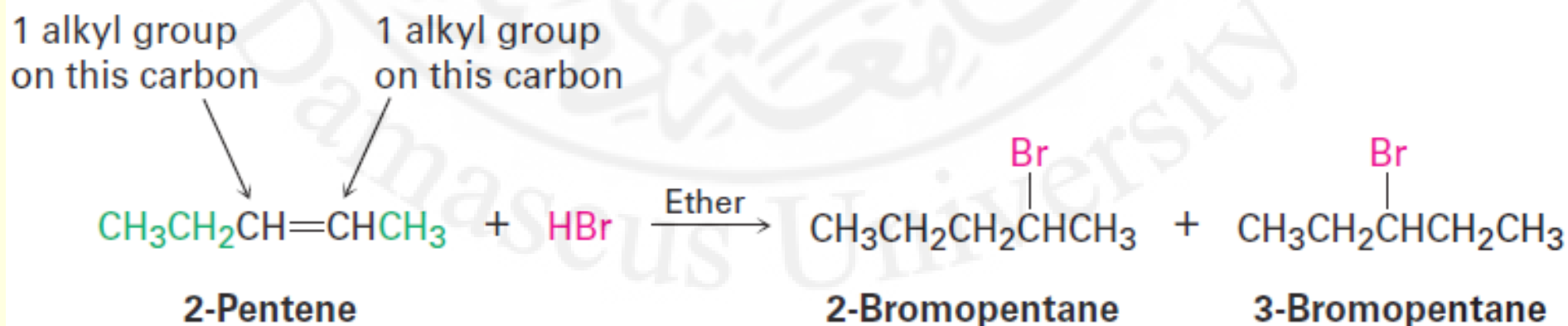
■ عند اضافة HX الى احد الالكينات فان ال H يرتبط الى الكربون الاقل تبادلا بينما يرتبط X الى الكربون الاكثر تبادلا



# Orientation of Electrophilic Addition: Markovnikov's Rule

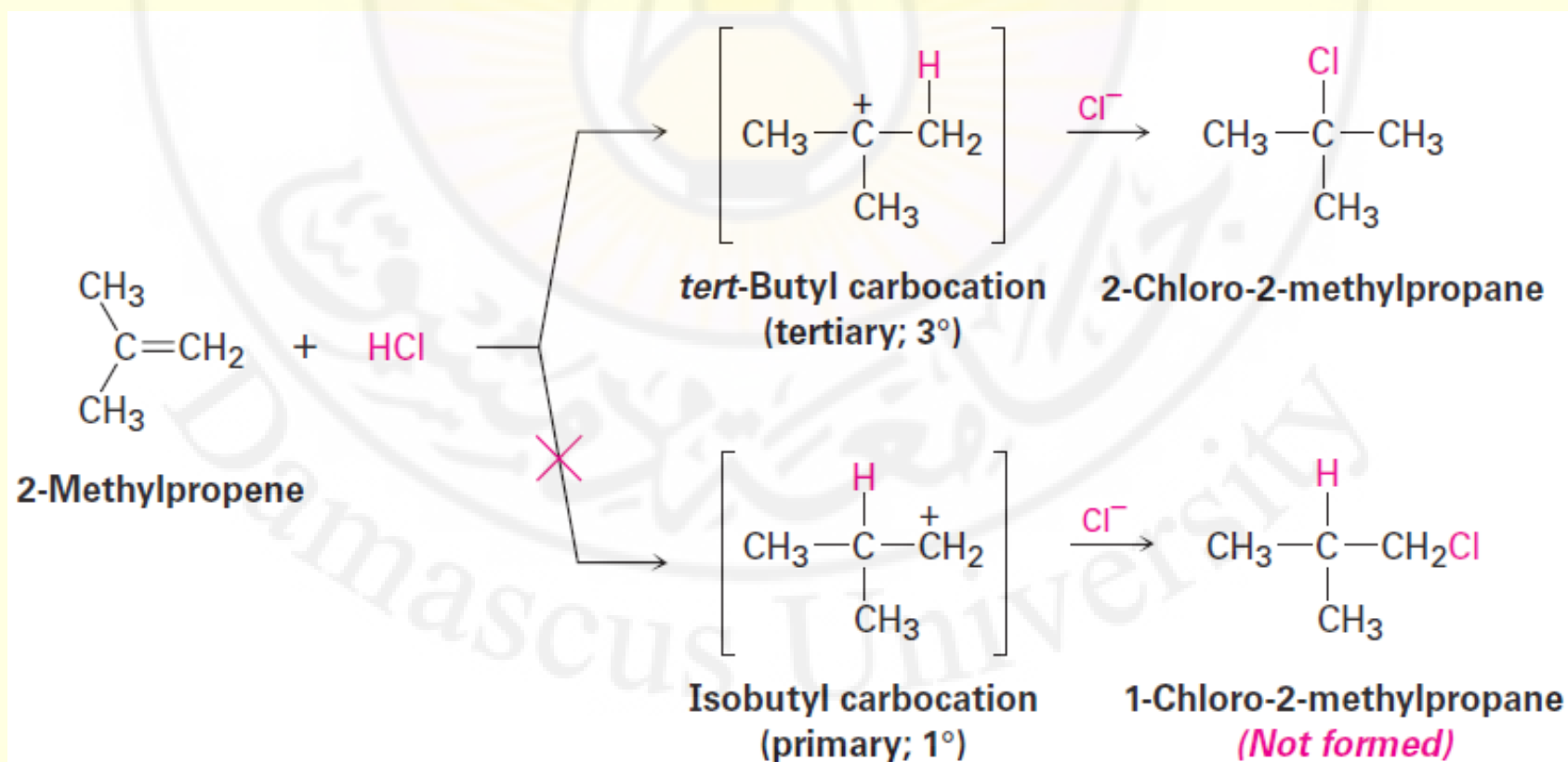


■ وعندما تكون ذرتي كربون الرابطة المضاعف على نفس الدرجة من التبادل يعطي تفاعل الاضافة المحب للألكترونات مزيج من مركبات الاضافة



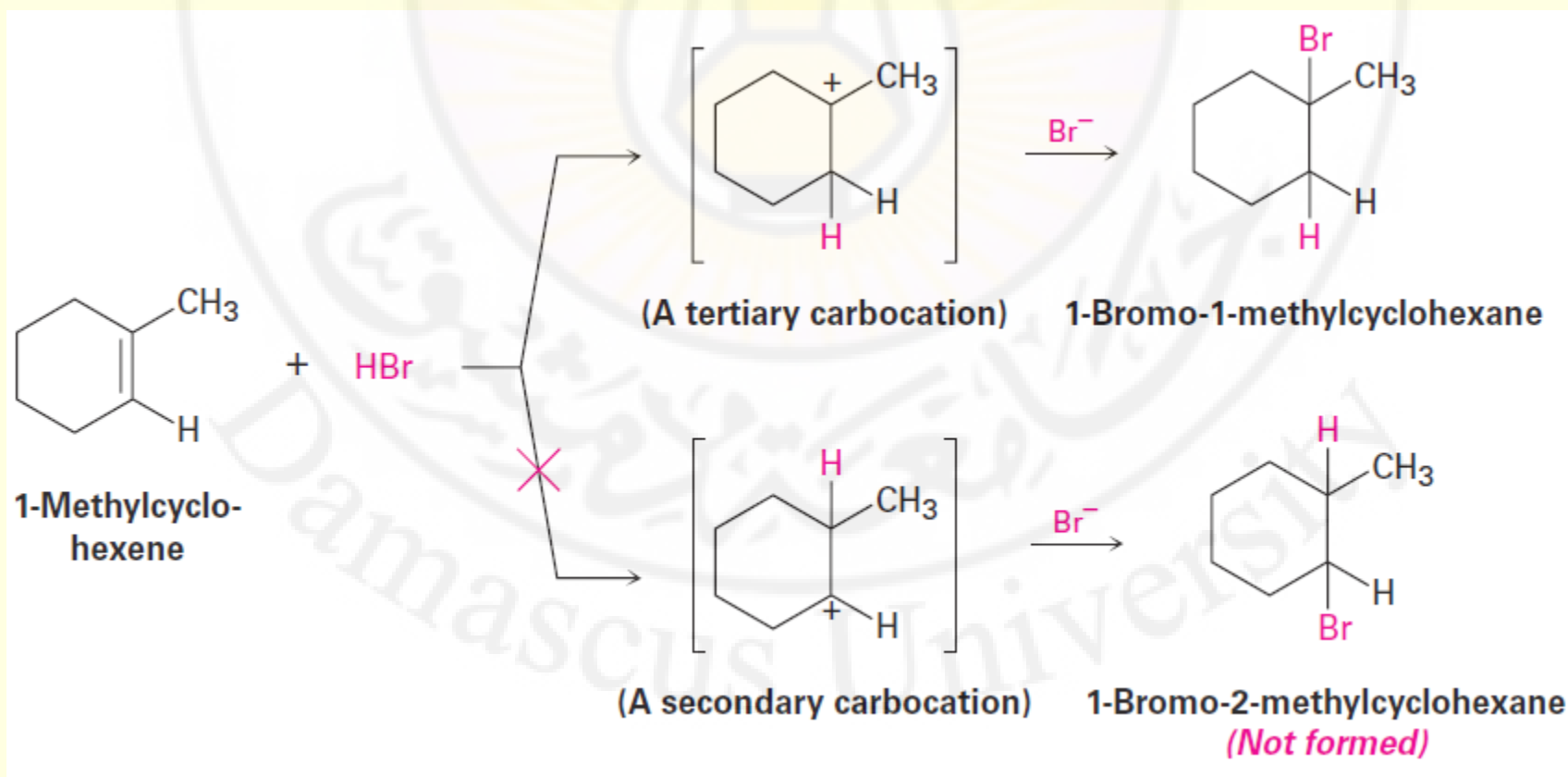
# Orientation of Electrophilic Addition: Markovnikov's Rule

وبما أن شاردة الكربوكاتيون تتشكل خلال التفاعل الأضافة المحب للألكترونات فمن الممكن إعادة صياغة قاعدة Markovnikov على الشكل التالي :  
 خلال تفاعل الأضافة المحب للألكترونات تتم أضافة  $HX$  على الألكينات بحيث تتشكل شاردة الكربوكاتيون الأكثر استبدالاً كشاردة وسطية بدلاً من شاردة الكربوكاتيون الأقل استبدالاً ثباتاً



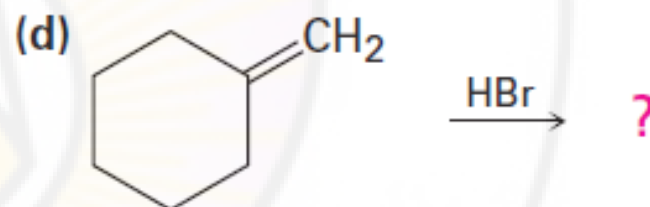
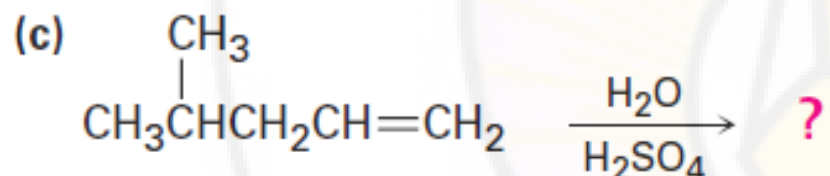
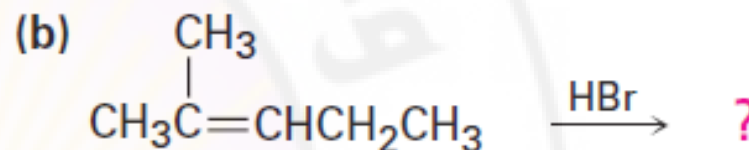
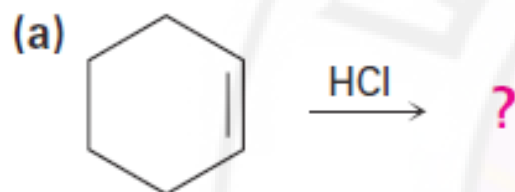
# Orientation of Electrophilic Addition: Markovnikov's Rule

وبما أن شاردة الكربوكاتيون تتشكل خلال التفاعل الأضافة المحب للألكترونات فمن الممكن إعادة صياغة قاعدة Markovnikov على الشكل التالي :  
خلال تفاعل الأضافة المحب للألكترونات تتم أضافة  $HX$  على الألكينات بحيث تتشكل شاردة الكربوكاتيون الأكثر استبدالاً كشاردة وسطية بدلاً من شاردة الكربوكاتيون الأقل استبدالاً ثباتاً



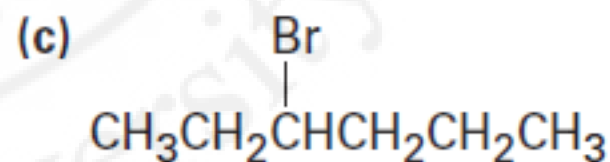
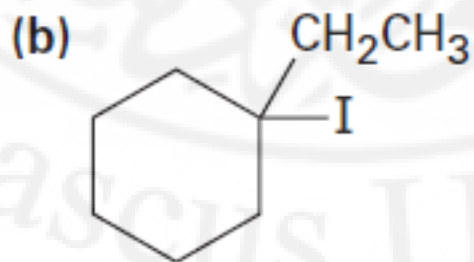
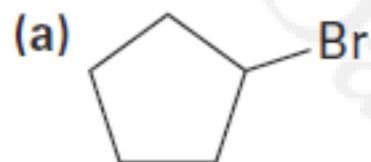
# Orientation of Electrophilic Addition: Markovnikov's Rule

Predict the products of the following reactions:



(Addition of  $\text{H}_2\text{O}$  occurs.)

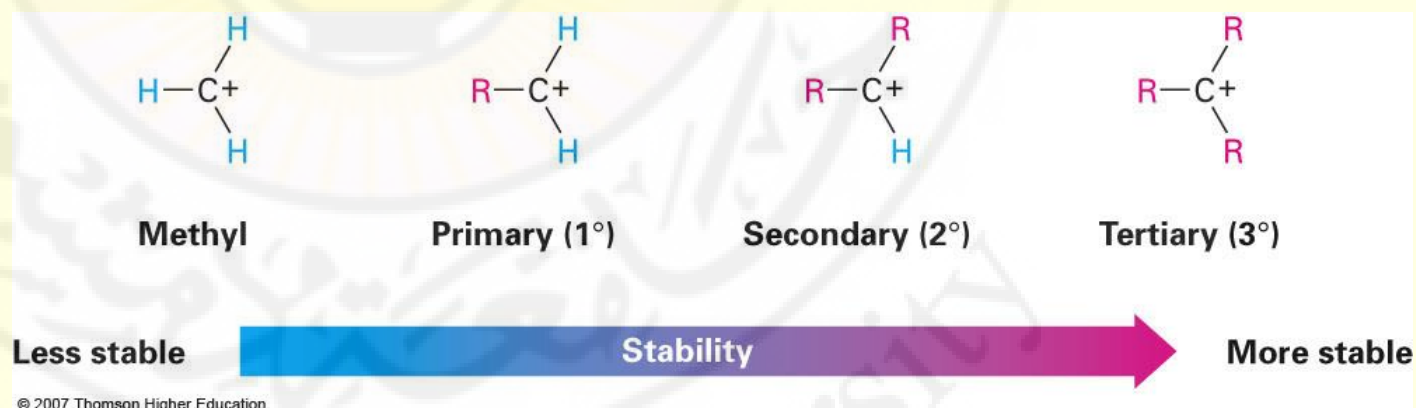
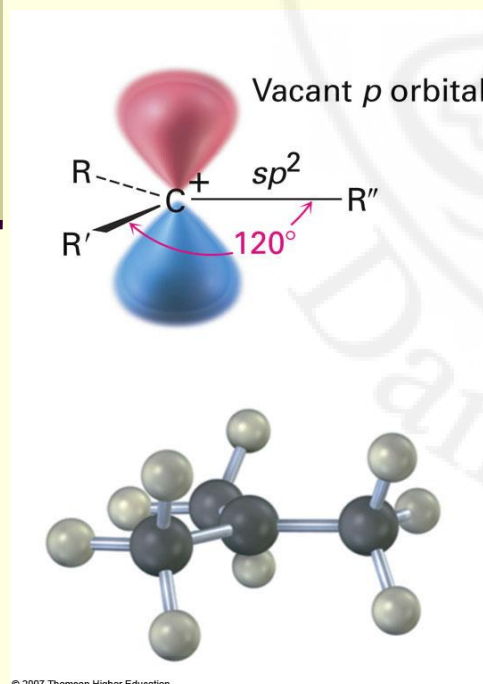
What alkenes would you start with to prepare the following products?



# Carbocation Structure and Stability

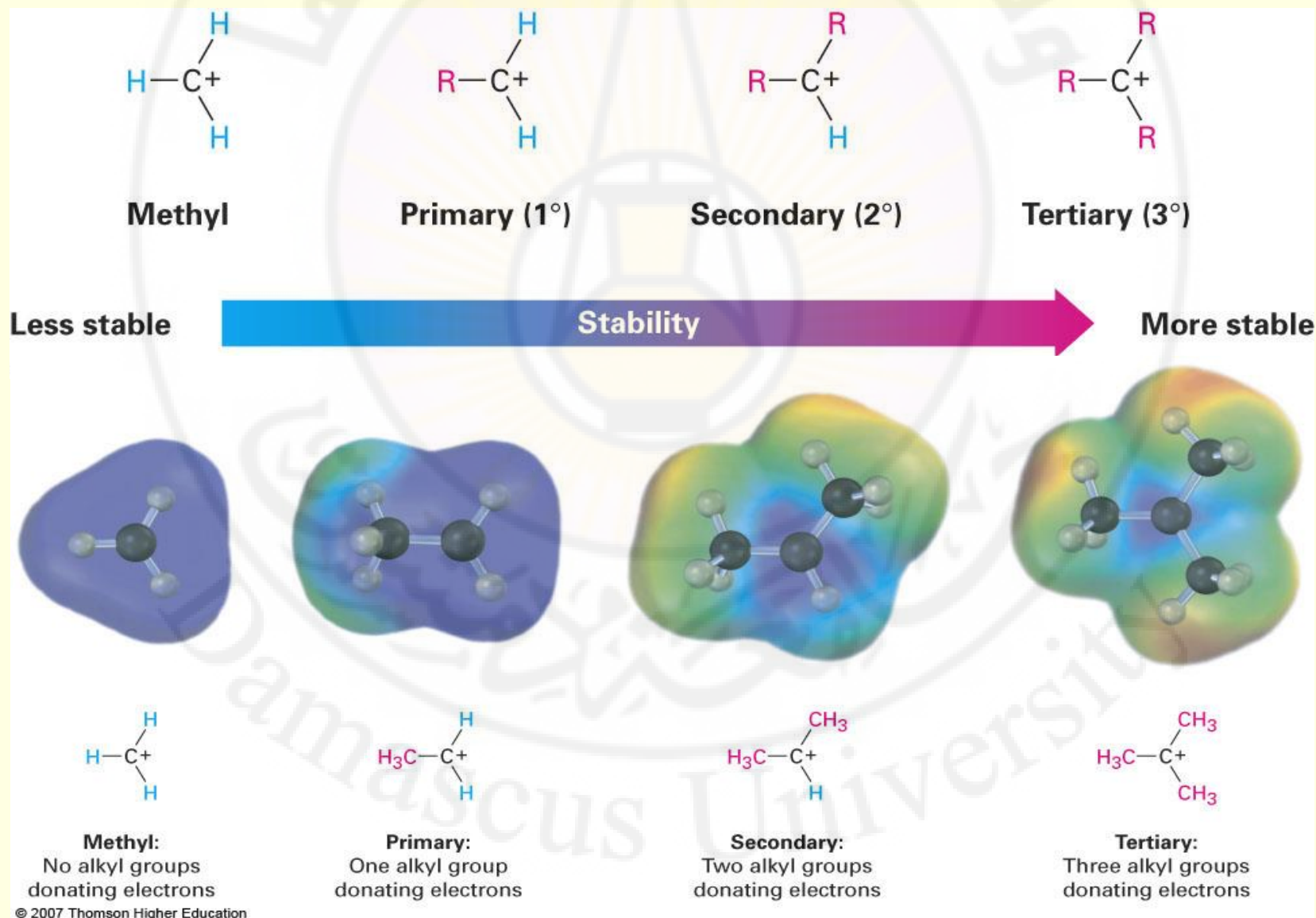
- تتواجد شاردة الكربوكاتيون في مستوي واحد حيث يكون الكربون ثلاثي التكافؤ ذو تهجين  $sp^2$  والمتبادلات الثلاثة تتوجه نحو زوايا مثلث متساوي الاضلاع.
- بما أنه يوجد فقط ستة الكترونات تكافؤ وجميعها مشغولة بتشكيل ثلاث روابط  $\sigma$  فإن المدار  $p$  الفارغ يتوضع أعلى وأدنى مستوي الروابط الثلاث المذكورة
- تزداد ثباتية شوارد الكربوكاتيون بازدياد درجة الاستبدال بحيث ان :

carbocations tertiary > secondary > primary > methyl.



# Carbocation Structure and Stability

■ تزداد ثباتية شوارد الكربوكاتيون بازدياد درجة الاستبدال بحيث ان :



# Alkynes: An Introduction to Organic Synthesis

جامعة دمشق  
كلية الصيدلة – السنة الثانية  
الكيمياء العضوية – الفصل الأول  
د. إياد اللوص

# Alkynes

## الألكينات

- الألكينات هي هيدروكربونات تحتوي على رابطة كربون-كربون ثلاثية.
- الأسيتيلين أبسط الألكينات، وكان يستخدم في ما مضى على نطاق واسع في الصناعة كمادة أولية للحصول على الأسيتالديهيد، حمض الخل، الفينيل كلوريد، وعدد كبير من المواد الكيميائية، ولكن طرق أكثر كفاءة لأصطناع هذه المواد من الإيثيلين كمادة أولية أصبحت متاحة الآن.
- لا يزال الأسيتيلين يستخدم في إعداد بوليمرات الاكريليك، لكن من المعروف على الأرجح باسم غاز الاحتراق في مشاعل اللحام أوكسي الأسيتيلين ذات درجات الحرارة العالية.



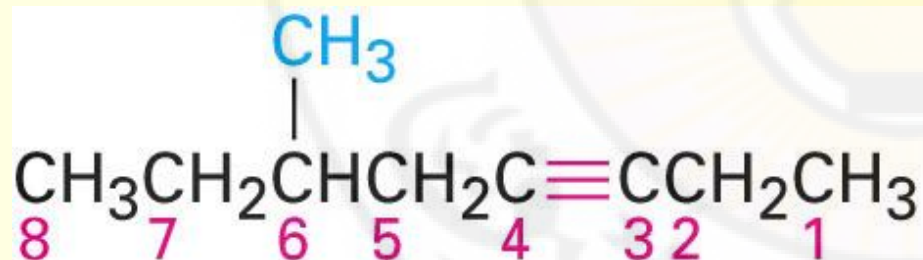
acetylene

ethyne

# Naming Alkynes

## تسمية الألكينات

- تتبع تسمية الألكينات القواعد العامة للهيدروكربونات حيث يتم استخدام لاحقة -yne، ويحدد موضع الرابطة الثلاثية بوضع رقم أول كربون ألكيني في السلسلة.
- يبدأ ترقيم السلسلة الرئيسية من النهاية الأقرب للرابطة الثلاثية بحيث تتلقى الرابطة الثلاثية أصغر عدد ممكن.



Begin numbering at the end nearer the triple bond.

**6-Methyl-3-octyne**

**(New: 6-Methyloct-3-yne)**

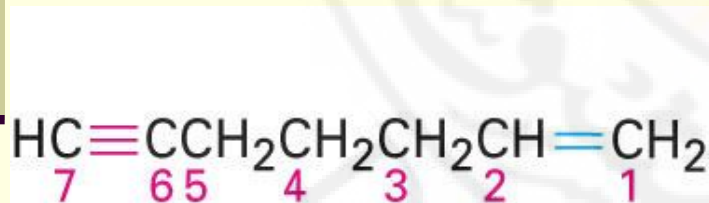
# Naming Alkynes

## تسمية الألكينات

تدعى المركبات التي تتميز بوجود أكثر من رابطة واحدة ثلاثية بـ Diynes ، Triynes ، وهكذا؛ وتسمى المركبات التي تحتوي على كل من الرابطة المزدوجة والرابطة الثلاثية بـ enynes وليس ynen.

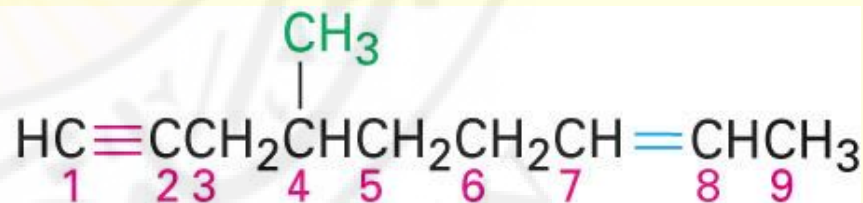
يبدأ ترقيم سلسلة enynes من النهاية الأقرب إلى أول رابطة متعددة، سواء أكانت مزدوجة أو ثلاثية.

عندما يكون هناك خيار في الترقيم تأخذ الرابطة المضاعفة الأولوية في الترقيم على الرابطة الثلاثية. فمثلا:



1-Hepten-6-yne

(New: Hept-1-en-6-yne)



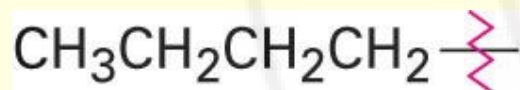
4-Methyl-7-nonen-1-yne

(New: 4-Methylnon-7-en-1-yne)

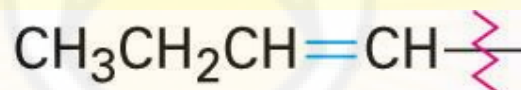
# Naming Alkynes

## تسمية الألكينات

وكما هو الحال مع المتبادلات الألكيلية والألكينية المشتقة من الألكانات والألكينات على التوالي، فإن مجموعات الألكينيل ممكنة أيضا.

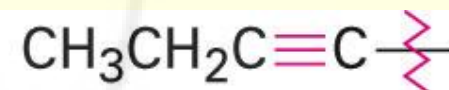


**Butyl**  
(an alkyl group)



**1-Butenyl**  
(a vinylic group)

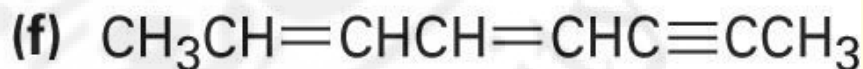
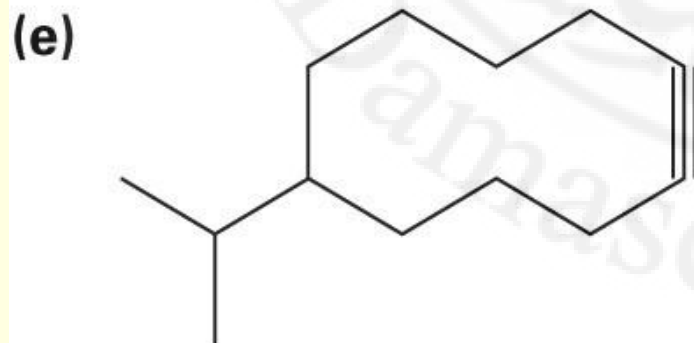
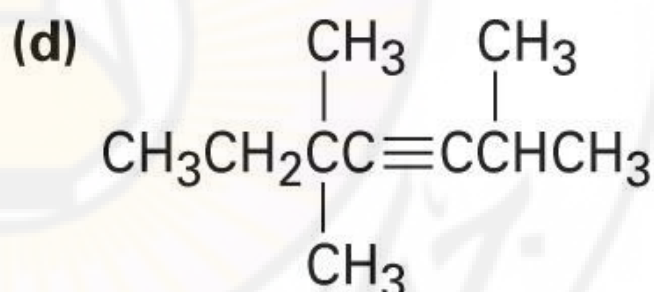
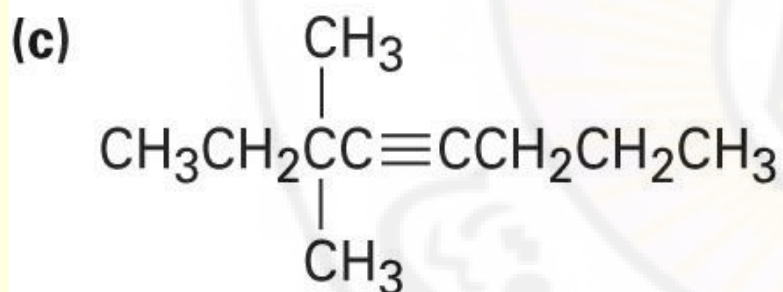
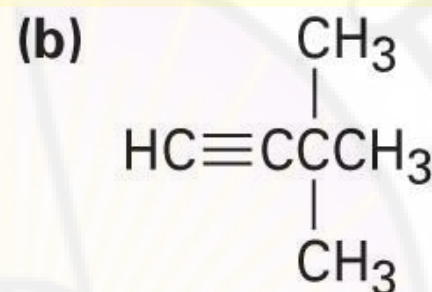
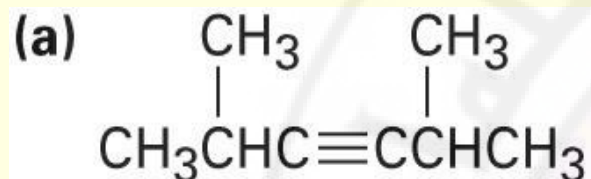
(New: But-1-enyl)



**1-Butynyl**  
(an alkynyl group)

(New: But-1-ynyl)

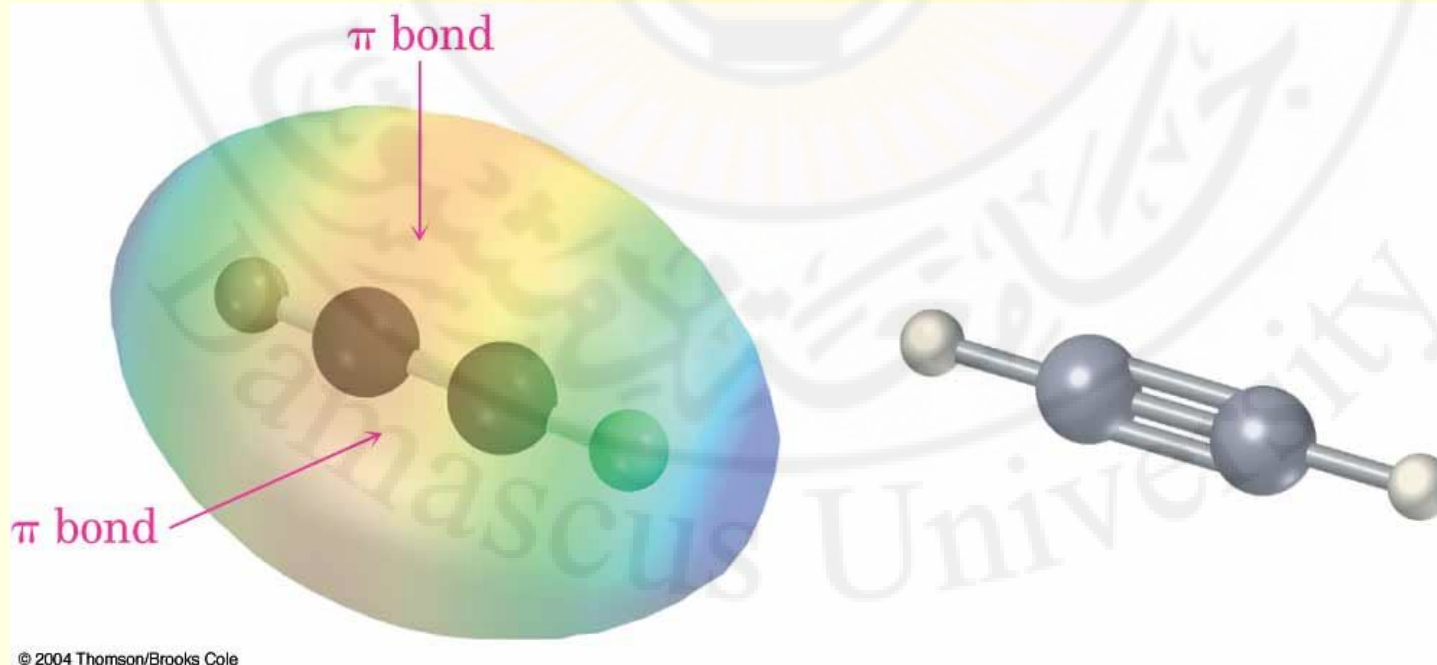
# Name the following compounds?



# Electronic Structure of Alkynes

## البنية الإلكترونية للألكينات

- تنتج الروابط الثلاثية كربون-كربون من تداخل بين اثنتين من ذرات الكربون ذات تهجين  $sp$ .
- يتوضع المداران الهجينان  $sp$  بزاوية من  $180^\circ$  درجة نسبة إلى بعضهما البعض على طول محور عمودي على محاور المدارين غير المهجنين  $2p_y$  و  $2p_z$ .
- عندما يتقارب كربونان بتهجين  $sp$  من بعضهما البعض يتشكل رابط واحد  $\sigma$  و رابطين  $\pi$   $p-p$  و  $sp-sp$ .

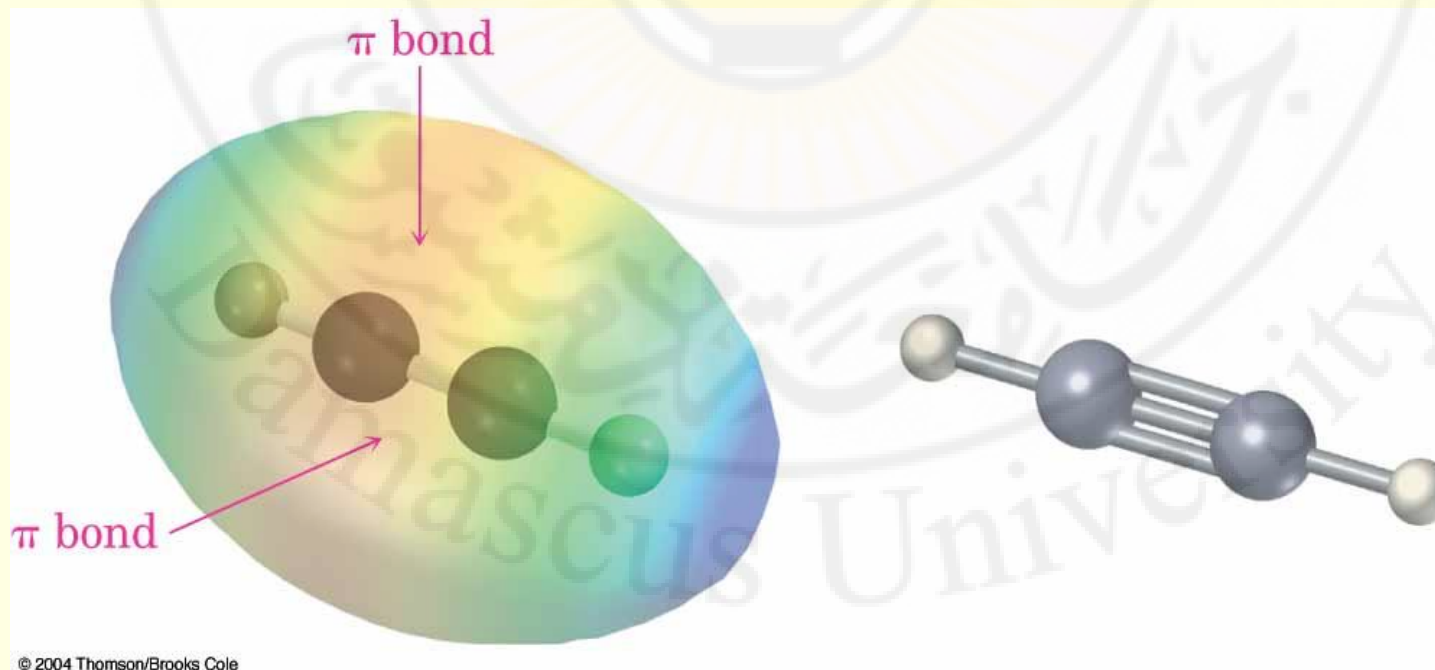


# Electronic Structure of Alkynes

## البنية الإلكترونية للألكينات

بينما تشكل المدارات  $sp$  المتبقية مع الذرات الأخرى روابط كربون-كربون بزوايا  $180^\circ$ .

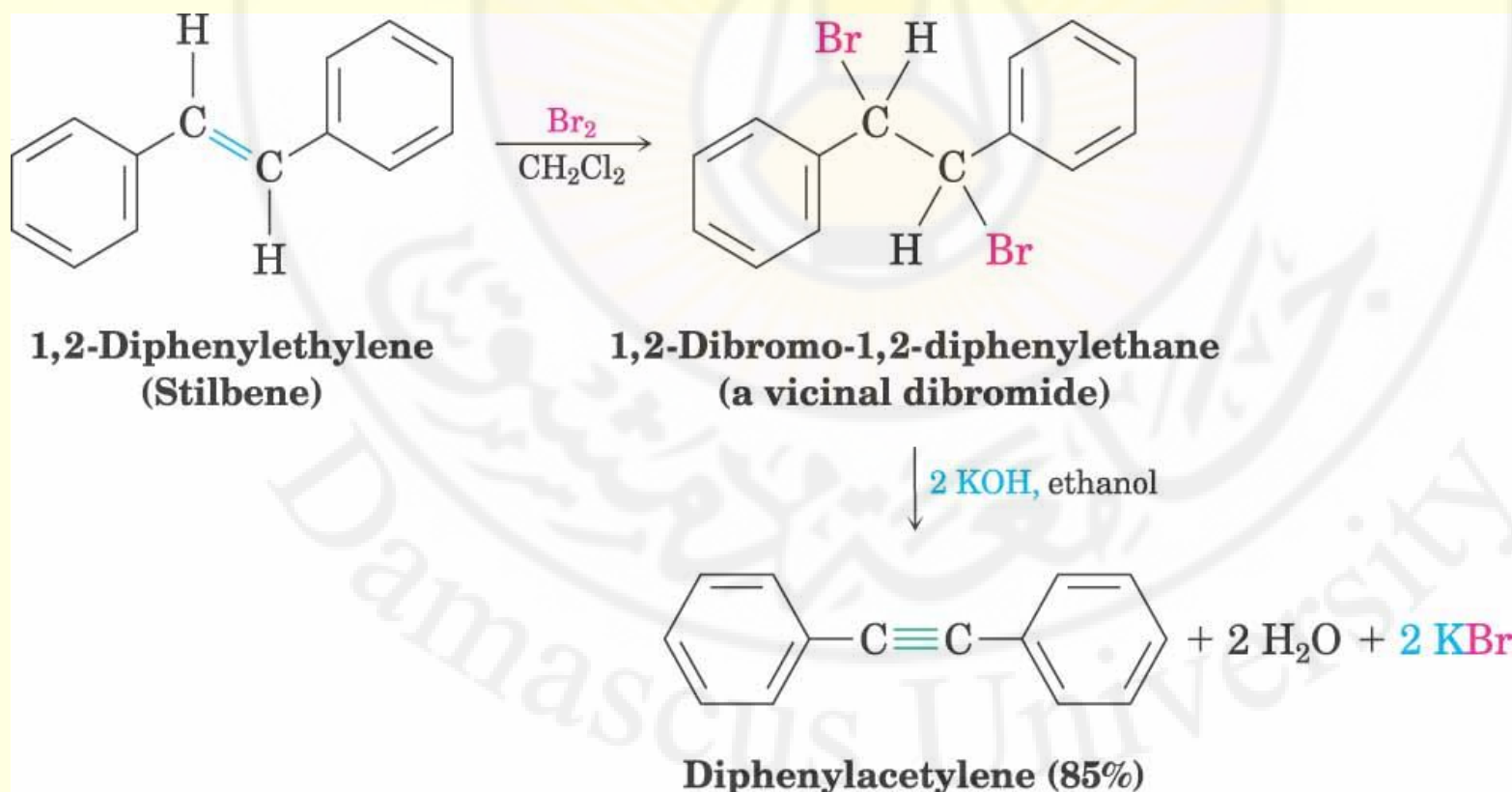
وبالتالي فإن **جزيء الأسيتيلين هو جزيء خطي** مع روابط  $C \equiv C - H$  بزوايا  $180^\circ$  وبطول رابط  $C \equiv C$  120 pm وبقوة تقدر بحوالي ( 965 kJ/mol )  
231 kcal/mol مما يجعل من الرابطة الثلاثية أقصر وأقوى من الرابطة المفردة **C-C**.



# Preparation of Alkynes: Elimination Reactions of Dihalides

■ يمكن تحضير الألكينات بتفاعل حذف elimination ل HX من هاليدات الألكيل بشكل مشابه كثيرا لتحضير الألكانات.

■ فبمعاملة 1،2- ثنائي هاليد الألكان (ثنائي هاليد) مع كمية زائدة من أساس قوي مثل KOH أو NaNH<sub>2</sub> يحدث حذف مضاعف ل HX من ثنائي الهاليد ويتشكل الألكين الموافق.

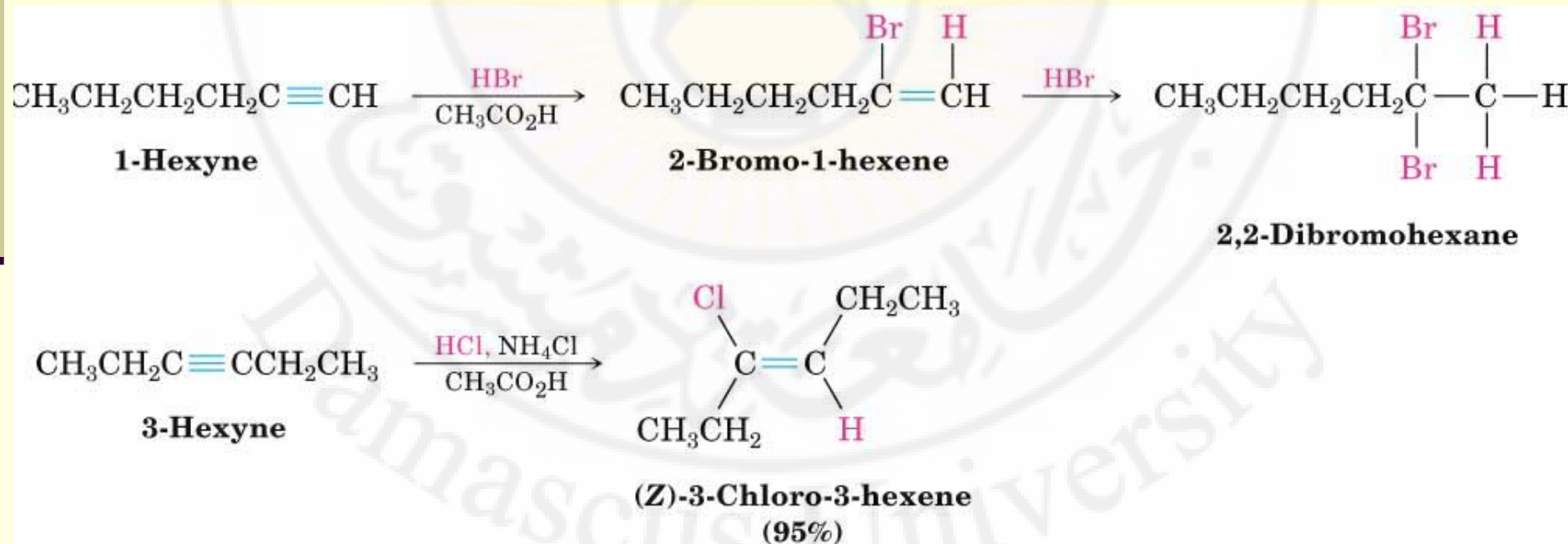


# Reactions of Alkynes:

## Addition of HX and X<sub>2</sub>

يمكن للألكتروفيلات electrophiles أن تخضع لتفاعلات إضافة محبة  
للالكترونات على الألكينات alkynes تماما كما هو الحال مع الألكينات  
alkenes .

فتفاعل الألكينات مع HX على سبيل المثال يمكن أن يتوقف بعد إضافة 1 مكافئ  
من HX ، ولكن التفاعل بوجود فائض من HX يؤدي إلى منتج ثنائي الهاليد.

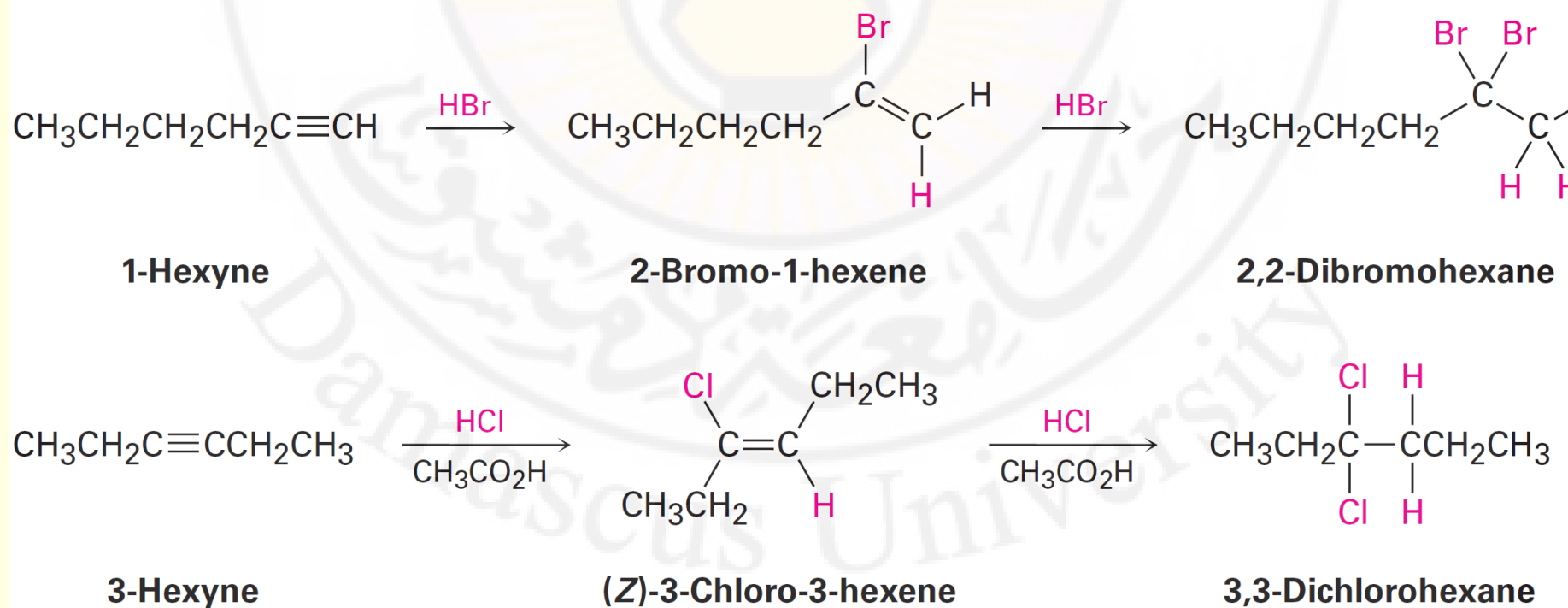


# Reactions of Alkynes:

## Addition of HX

■ فعلى سبيل المثال تفاعل 1-hexyne مع 2 مكافئ من HBr يعطي 2,2-ثنائي بروموهكسان.

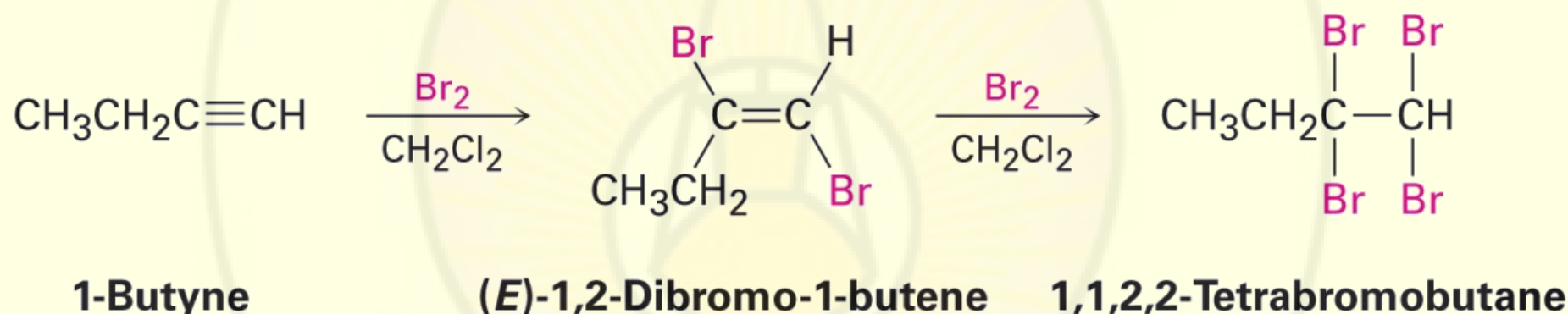
■ إن الكيمياء التوضعية regiochemistry لتفاعل الإضافة تتبع قاعدة ماركونيكوف، مع إضافة الهالوجين إلى الكربون الأكثر استبدالاً للرابطة الثلاثية وإضافة الهيدروجين إلى الكربون الأقل استبدالاً



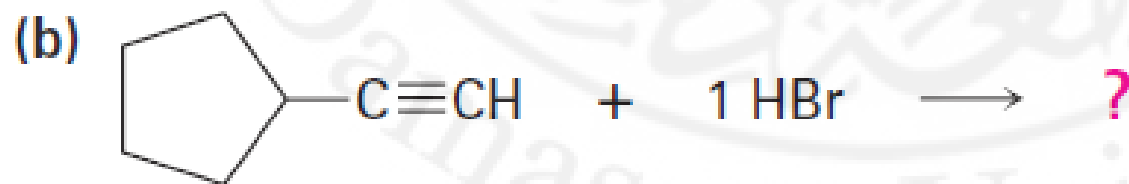
# Reactions of Alkynes:

## Addition of $X_2$

يحدث تفاعل إضافة البروم والكلور على الألكينات لإعطاء نواتج إضافة  
بكيمياء فراغية مفروق Trans stereochemistry مرة أخرى.



What products would you expect from the following reactions?



# Hydration of Alkynes

## إمالة الألكينات

■ يمكن للألكينات أن تخضع لتفاعل الإمالة Hydration بأحدى طريقتين:

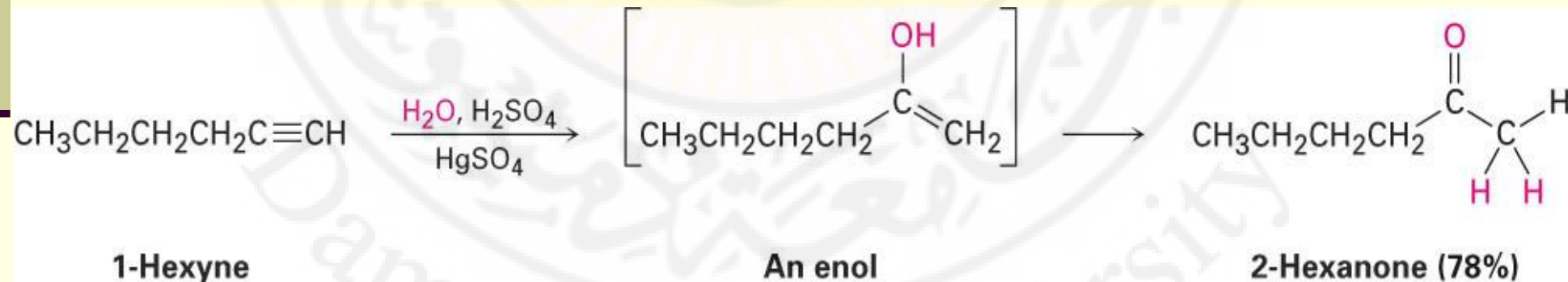
✓ تفاعل الأضافة مباشرة للماء محفز بواسطة شوارد الزئبق (mercury(II) **Mercury(II)-Catalyzed Hydration of Alkynes** لتعطي ناتج ماركونيكوف

✓ تفاعل الأضافة غير المباشرة للماء **Hydroboration–Oxidation** لتعطي ناتج أضافة عكس ماركونيكوف

# Mercury(II)-Catalyzed Hydration of Alkynes

✓ لا تتفاعل الألكينات مباشرة مع المحلول المائي للحمض ولكنها يمكن أن تخضع لتفاعل أماهة بوجود حفاز من كبريتات الزئبق الثنائي II mercury(II) sulfate حمض لويس Lewis acid .

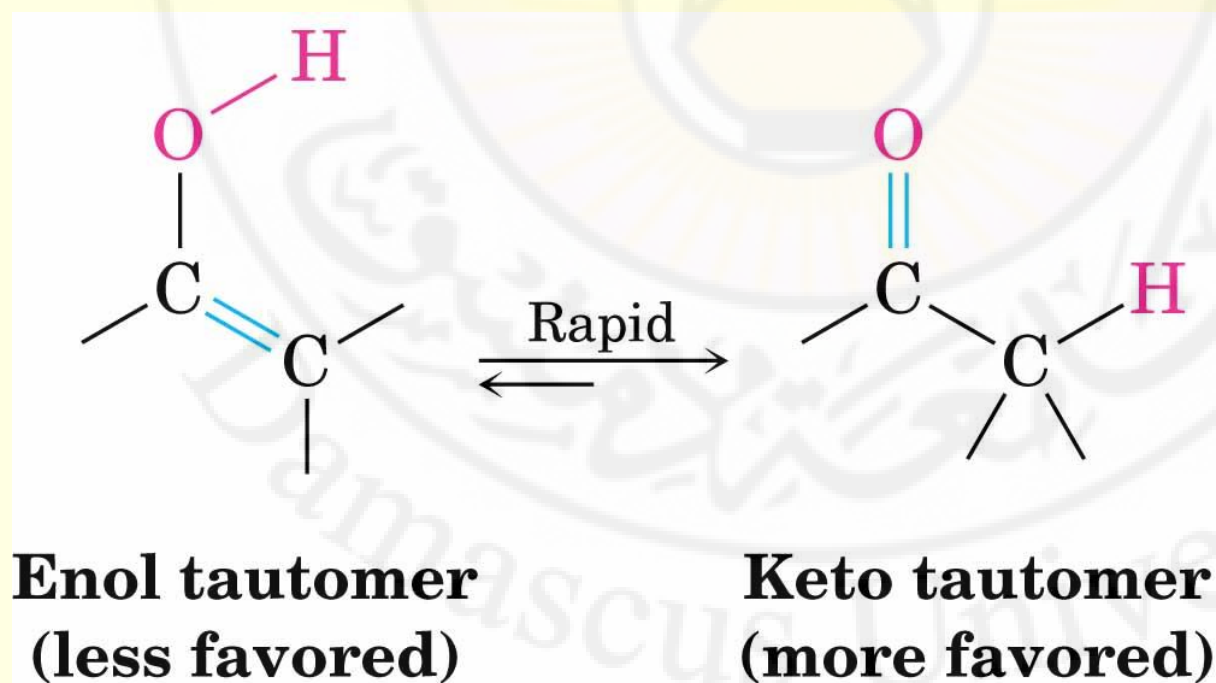
✓ يحدث التفاعل حسب كيمياء موضعية ماركوفنيكوف Markovnikov regiochemistry بحيث تتم اضافة مجموعة -OH الى الكربون الأكثر استبدالاً بينما ترتبط H الى الكربون الأقل استبدالاً.



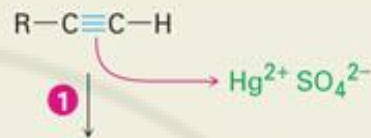
# Mercury(II)-Catalyzed Hydration of Alkynes

✓ فان ناتج الأضافة المعزول فعليا من حلمة الألكينات alkyne hydration  
ليس الأينول (ene + enol ol) ولكن بدلا من ذلك فهو الكيتون.

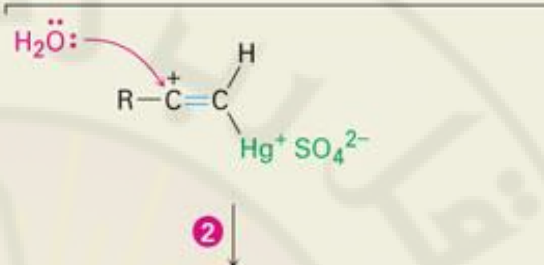
✓ على الرغم من ان الأينول هو عبارة عن مركب وسطي في التفاعل ولكنه يخضع  
مباشرة لتفاعل اعادة ترتيب ليعطي الكيتون بعملية تعرف ب *keto-enol*  
*tautomerism*.



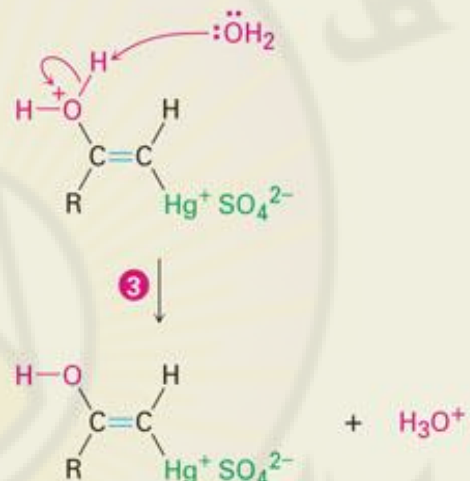
- 1 The alkyne uses a pair of electrons to attack the electrophilic mercury(II) ion, yielding a mercury-containing vinylic carbocation intermediate.



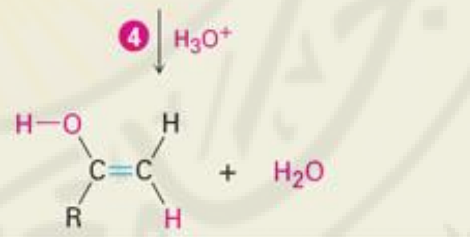
- 2 Nucleophilic attack of water on the carbocation forms a C-O bond and yields a protonated mercury-containing enol.



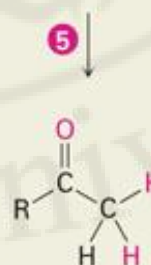
- 3 Abstraction of  $H^+$  from the protonated enol by water gives an organomercury compound.



- 4 Replacement of  $Hg^{2+}$  by  $H^+$  occurs to give a neutral enol.



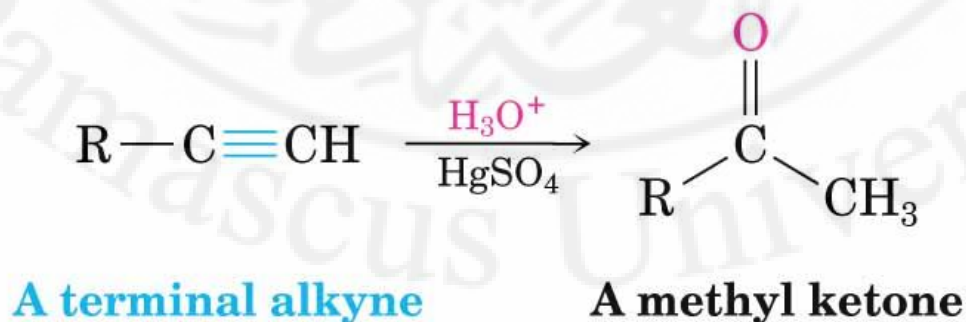
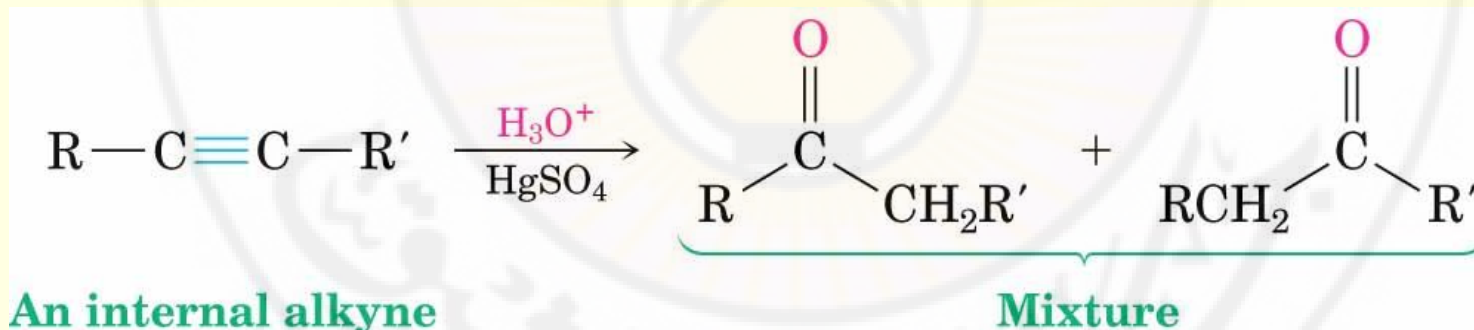
- 5 The enol undergoes tautomerization to give the final ketone product.



# Mercury(II)-Catalyzed Hydration of Alkynes

✓ عندما يتم تفاعل الإماهة على الألكينات الداخلية المتبادلة بشكل غير متناظر ينتج مزيج مكون من كيتونين

✓ لذلك فإن تفاعل الأماهة أكثر فائدة عندما يتم تطبيقه على الألكينات الطرفية لأن ناتج الأماهة هو فقط ميتيل الكيتون وليس مزيج من كيتونين.

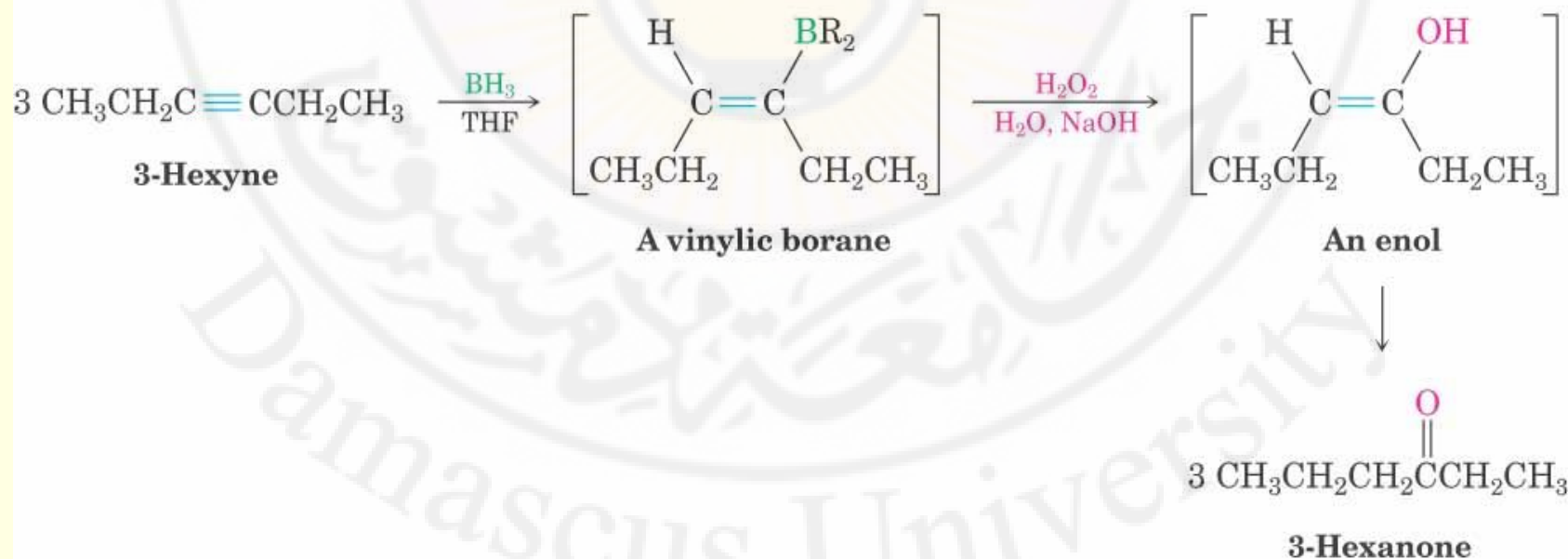


# Hydration of Alkynes by Hydroboration/Oxidation

✓ تحدث إضافة البوران بشكل سريع على الألكينات تماما كما في الألكينات, و يمكن لمركب vinylic borane الناتج ان يتأكسد بوجود  $H_2O_2$  ليعطي الأينول الموافق.

✓ ومن ثم فإن عملية Tautomerization تعطي أما كيتونا أو الدهيدا وذلك تبعا لتركيب الألكين المتفاعل.

An internal alkyne



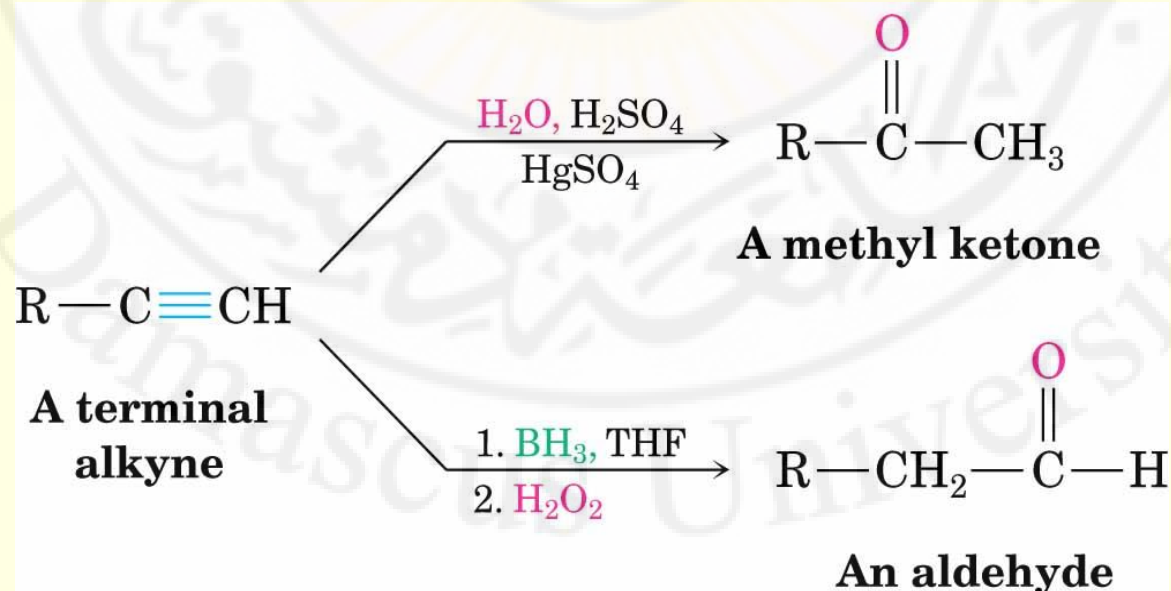
# Hydration of Alkynes by Hydroboration/Oxidation

✓ أن تفاعل Hydroboration–oxidation للألكينات الطرفية تعطي ألدهيد.

A terminal alkyne



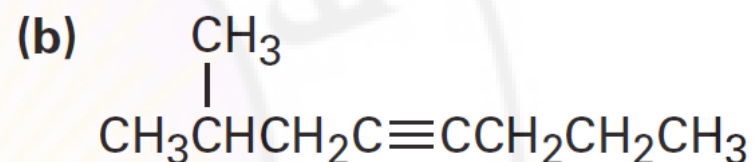
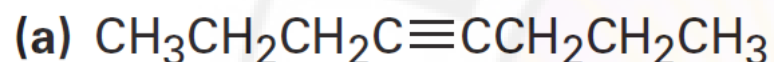
✓ يعتبر التسلسل hydroboration–oxidation مكملًا لتفاعل الأماهة المباشرة المحفز بشوارد الزئبق للألكينات الطرفية وذلك لأنه يعطي ناتجا مختلفا.



# Hydration of Alkynes by Hydroboration/Oxidation

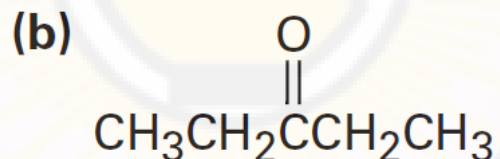
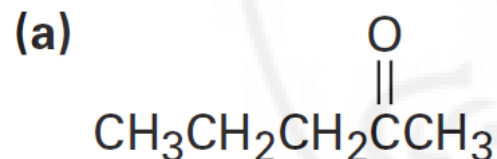
## Problem 9.4

What product would you obtain by hydration of the following alkynes?



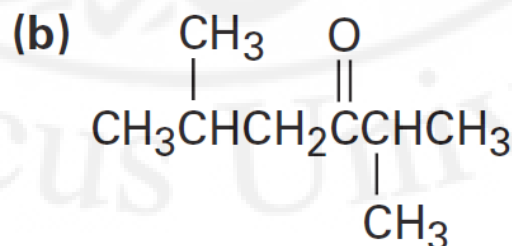
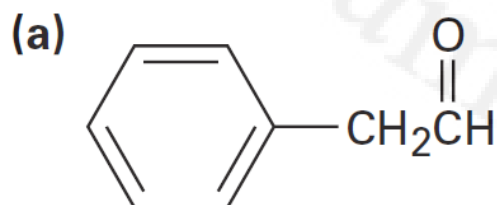
## Problem 9.5

What alkynes would you start with to prepare the following ketones?



## Problem 9.6

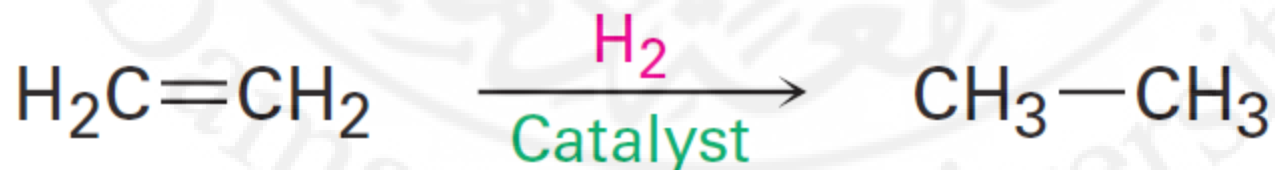
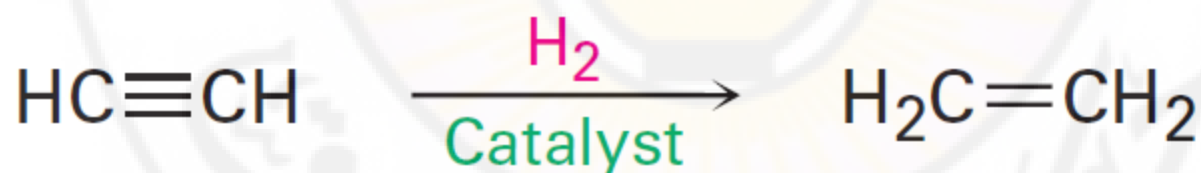
What alkyne would you start with to prepare each of the following compounds by a hydroboration-oxidation reaction?



# Reduction of Alkynes

✓ يتم ارجاع الألكينات بتفاعل إضافة  $H_2$  على حفاز معدني Pd/C.

✓ يحدث التفاعل بخطوتين: فأضافة المكافئ الأول من  $H_2$  يحول الألكين الى الألكن الموافق ومن ثم بأضافة المكافئ الثاني من  $H_2$  يتحول الألكن الى الألكان الموافق



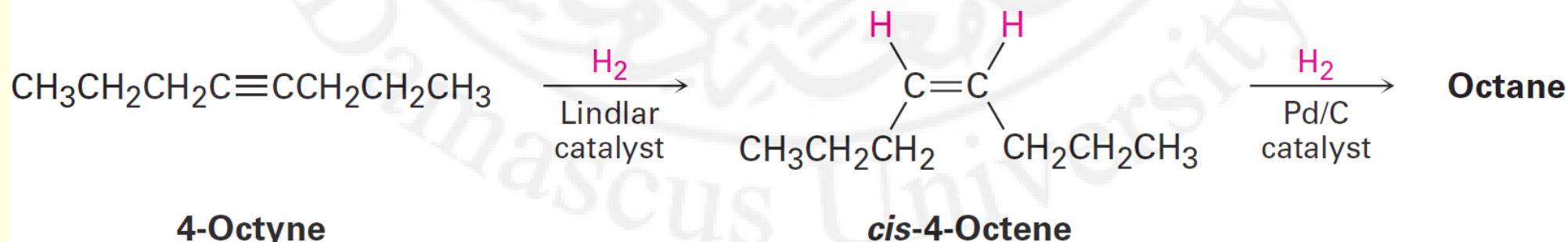
# incomplete reduction: Conversion of Alkynes to cis-Alkenes

✓ يتم أرجاع الألكينات التام الى الألكانات الموافقة عندما يستخدم البالاديوم على الكربون (Pd/C) كحفاز.

✓ مع ذلك فأن تفاعل hydrogenation يمكن ان يتوقف عند مرحلة الألكن alkene اذا ما تم استخدام حفاز *Lindlar*.

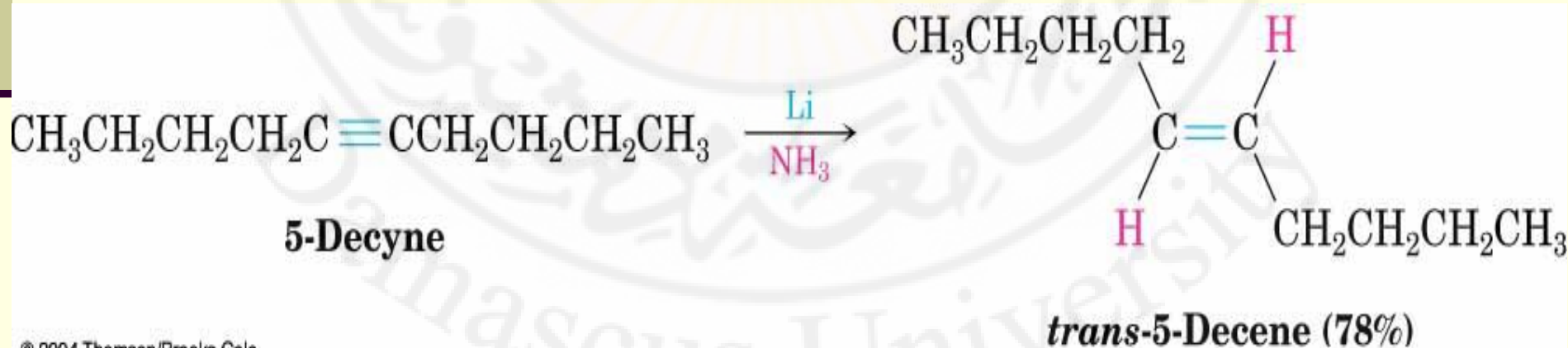
✓ أن حفاز *Lindlar* هو عبارة عن معدن البالاديوم المجزأ بشكل ناعم والذي تم ترسيبه على حامل من كربونات الكالسيوم ومن ثم تم تخفيف فعاليته بواسطة خلاص الرصاص والكينولئين (عبارة عن أمين عطري).

✓ يحدث تفاعل hydrogenation بكيمياء فراغية syn stereochemistry لتعطي الألكن cis.

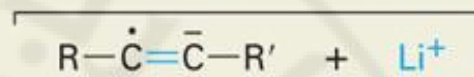


# incomplete reduction: Conversion of Alkynes to trans-Alkenes

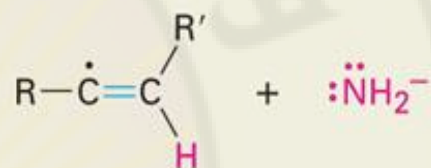
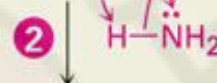
- ✓ طريقة بديلة لتحويل الألكين الى ألكن باستخدام معدن الصوديوم أو الليثيوم كعامل مرجع في محل من النشادر السائل.
- ✓ تعتبر هذه الطريقة متممة لطريقة أر جاع Lindlar وذلك لأنها تعطي ألكينات مفروقة *trans alkenes* بدلا من ألكينات *cis alkenes*.
- ✓ فعلى سبيل المثال يعطي 5-decyne بمعالجته بالليثيوم في النشادر السائل *trans-5-decene*



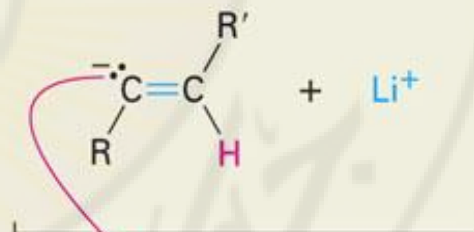
- 1 Lithium metal donates an electron to the alkyne to give an anion radical . . .



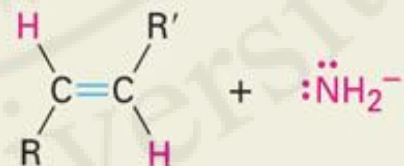
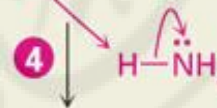
- 2 . . . which abstracts a proton from ammonia solvent to yield a vinylic radical.



- 3 The vinylic radical accepts another electron from a second lithium atom to produce a vinylic anion . . .



- 4 . . . which abstracts another proton from ammonia solvent to yield the final trans alkene product.



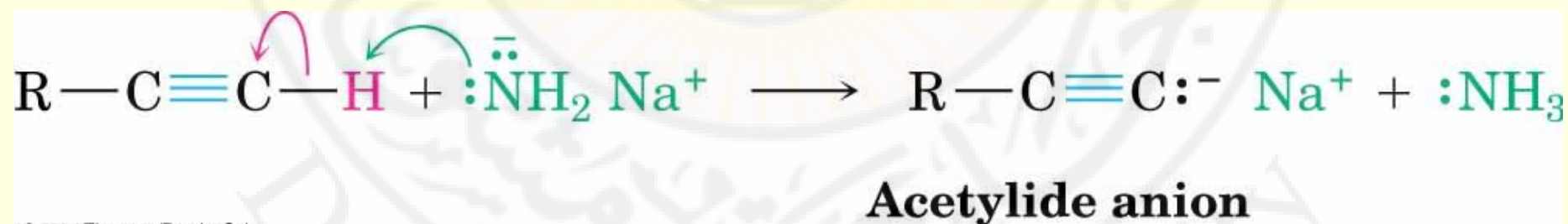
A trans alkene

# Alkyne Acidity:

## Formation of Acetylide Anions

✓ الأختلاف المدهش ما بين الألكينات و الألكينات الطرفية تتمتع ببعض الخصائص الحمضية.

✓ فعندما يعامل ألكين طرفي بأساس قوي مثل  $\text{NaNH}_2$  sodium amide يتم انتزاع الهيدروجين الطرفي وتتشكل على شاردة الأستيليد السالبة acetylide anion



# Alkyne Acidity: Formation of Acetylide Anions

**Table 8.1**    **Acidity of Simple Hydrocarbons**

| Family | Example                          | $K_a$      | $pK_a$ |
|--------|----------------------------------|------------|--------|
| Alkyne | $\text{HC}\equiv\text{CH}$       | $10^{-25}$ | 25     |
| Alkene | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | $10^{-44}$ | 44     |
| Alkane | $\text{CH}_4$                    | $10^{-60}$ | 60     |

**Stronger acid**



**Weaker acid**

# Alkyne Acidity:

## Formation of Acetylide Anions

✓ ولكن ما السبب في كون الألكينات الطرفية أكثر حموضة من الألكانات ومن الألكانات؟

✓ وبكلمات أخرى لماذا شوارد الأسيتيليد السالبة acetylide anions أكثر ثباتا من شوارد vinylic anion وشوارد الألكيل السالبة alkyl anion؟

✓ ان التفسير البسيط لذلك يتعلق بتهجين ذرة الكربون السالبة للشاردة المتشكلة. فشاردة الأسيتيليد السالبة تملك كربون ذو تهجين  $sp$  وبالتالي فإن الشحنة السالبة تتوضع على مدار يملك 50% خصائص المدار  $s$ .

✓ بينما شاردة vinylic anion تملك كربون ذو تهجين  $sp^2$  مع خصائص 33% من المدار  $s$ .

✓ واخيرا فإن شاردة الألكيل السالبة تملك كربون بتهجين  $sp^3$  وبخصائص 25% من المدار  $s$ .

# Alkyne Acidity:

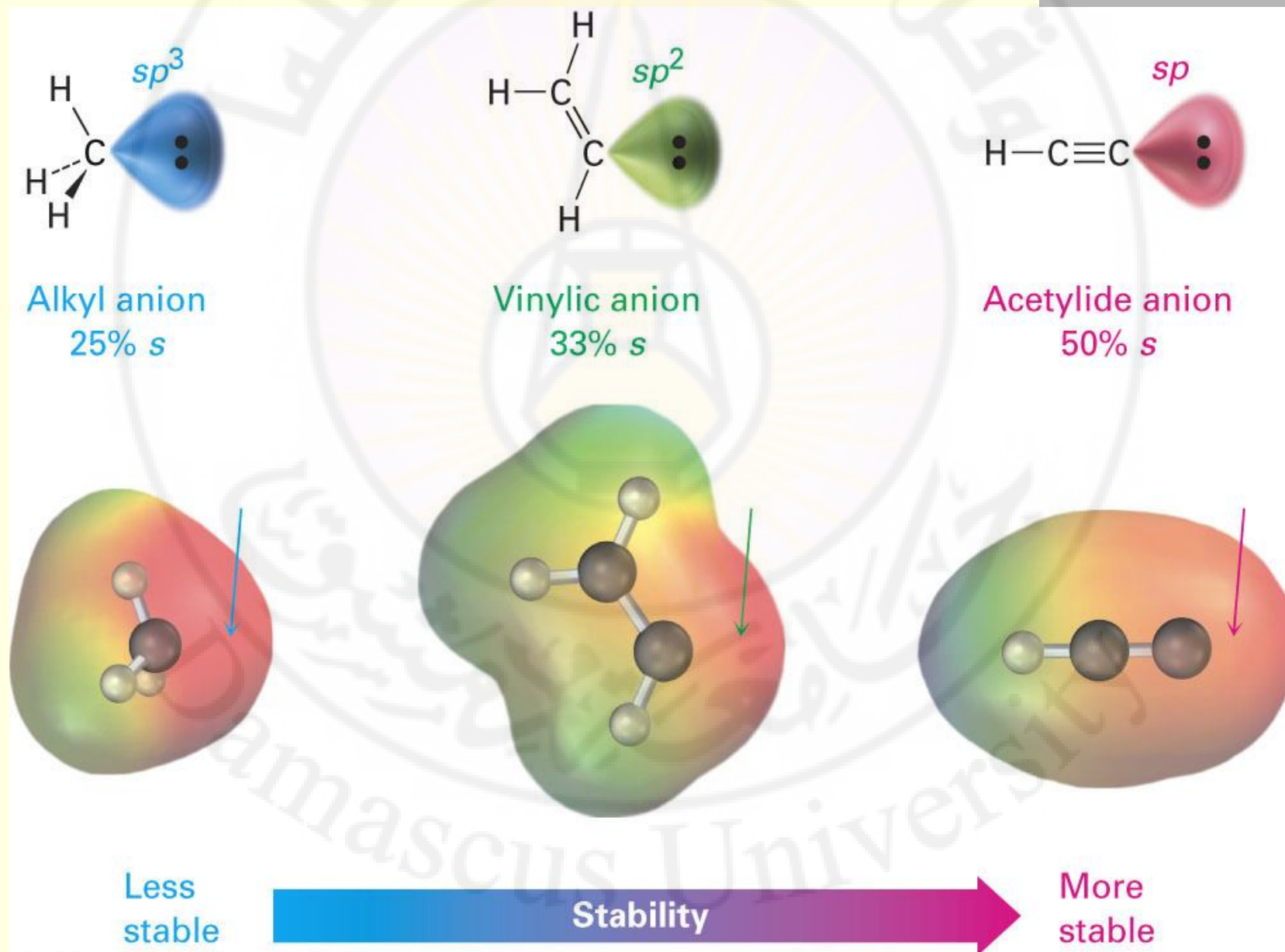
## Formation of Acetylide Anions

✓ ولكن ما السبب في كون الألكينات الطرفية أكثر حموضة من الألكانات ومن الألكانات؟

✓ أن المدارات  $s$  هي الأقرب من النواة ذات الشحنة الموجبة وهي الأدنى طاقة مقارنة بالمدارات  $p$  لذلك فإن الشحنة السالبة تكون أكثر ثابتا بكثير في المدار الذي يمتلك نسبة أعلى من خصائص المدار  $s$ .

✓ وبمعنى آخر تكون الشحنة السالبة أكثر ثابتا في المدار ذو التهجين  $sp$  لأنه يمتلك النسبة الأعلى من خصائص المدار  $s$ .

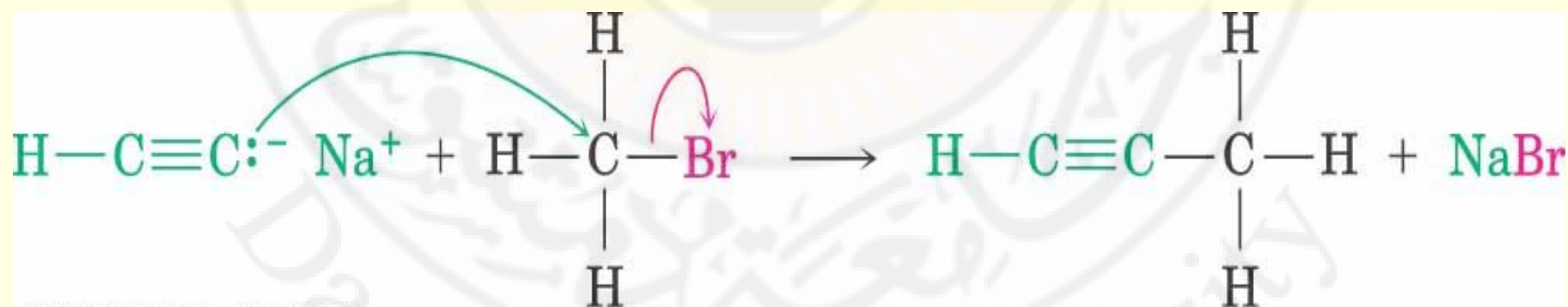
# Alkyne Acidity: Formation of Acetylide Anions



# Alkylation of Acetylide Anions

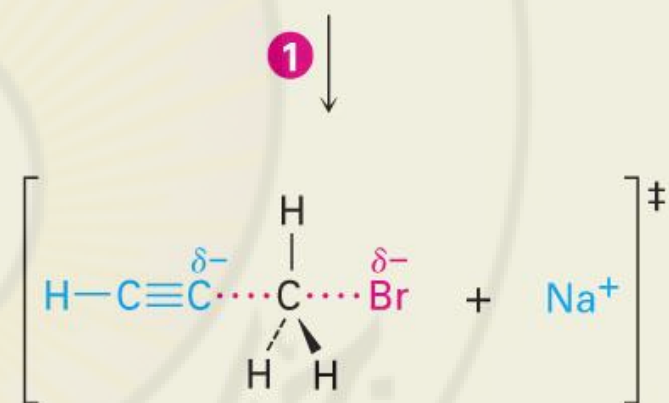
✓ ان الشحنة السالبة والمزدوج الألكتروني غير المتشارك الموجود على الكربون يجعل من شاردة الأسيتيليد عبارة عن نيكليوفيل قوي جدا.

✓ وبالتالي فان شاردة الأسيتيليد يمكن ان تتفاعل مع الألكتروليفيلات electrophiles مثل هاليدات الألكيل alkyl halides في عملية يتم فيها استبدال الهاليد وينتج عن ذلك مركب ألكيني alkyne جديد.



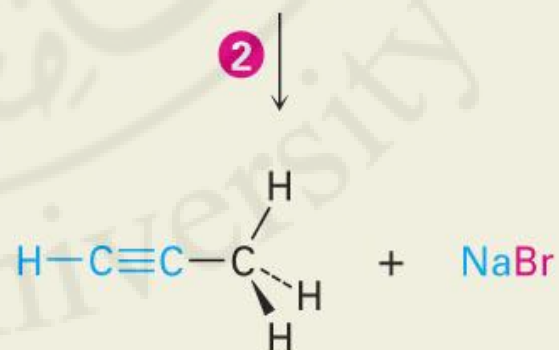
# Alkylation of Acetylide Anions

- 1 The nucleophilic acetylide anion uses its electron lone pair to form a bond to the positively polarized, electrophilic carbon atom of bromomethane. As the new C-C bond begins to form, the C-Br bond begins to break in the transition state.



Transition state

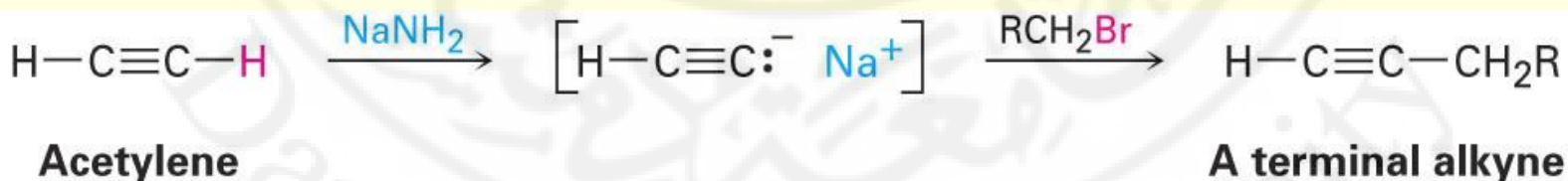
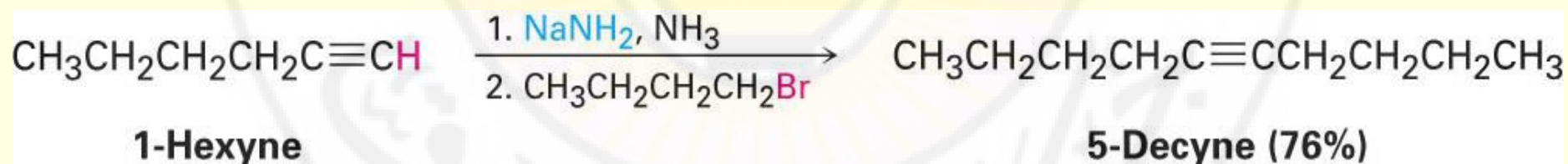
- 2 The new C-C bond is fully formed and the old C-Br bond is fully broken at the end of the reaction.



# Alkylation of Acetylide Anions

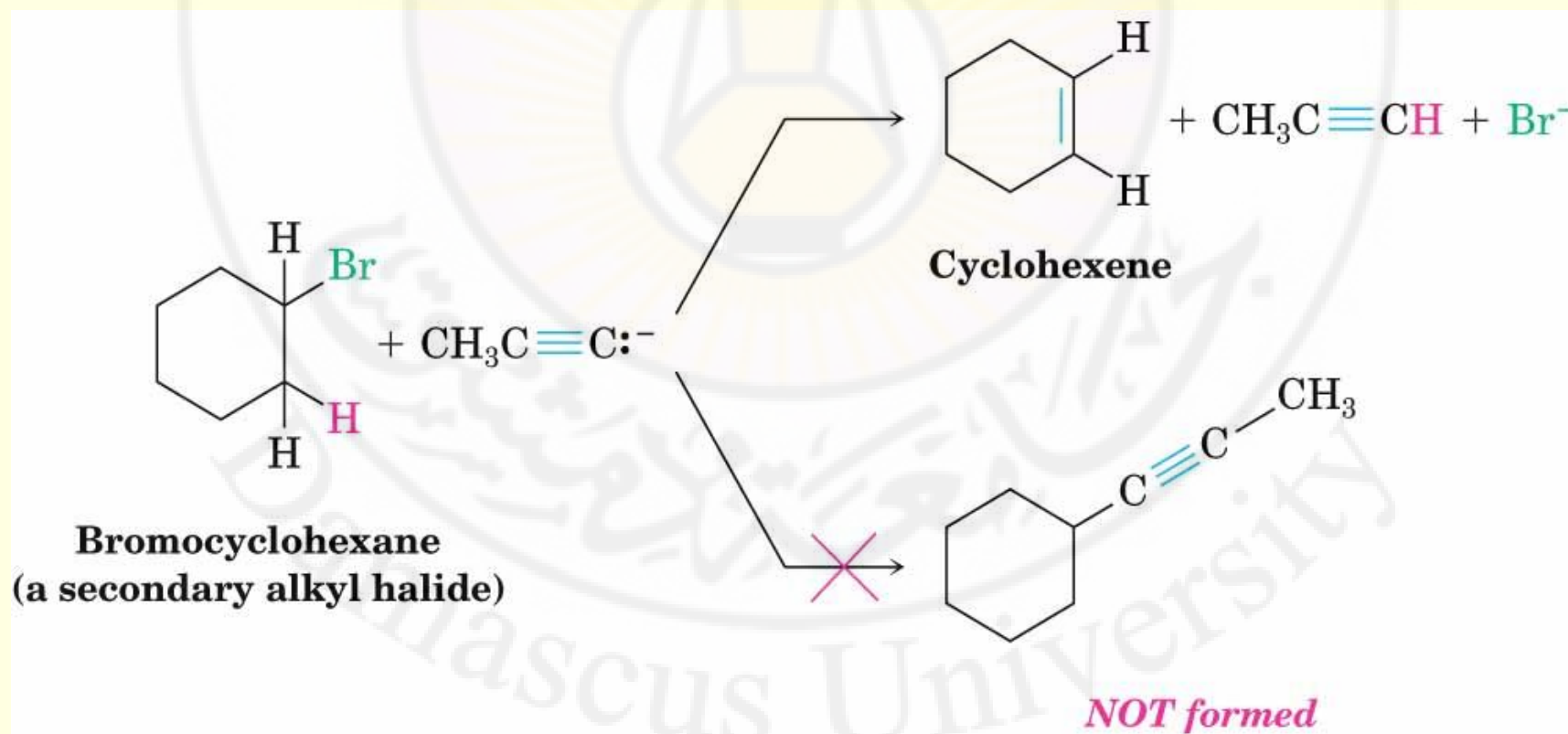
✓ ان تفاعل الألكلة غير مقتصر فقط على الأسيتيلين. فأي ألكين طرفي terminal alkyne يمكن ان يتم تحويله الى الشاردة السالبة الموافقة ومن ثم بمعالجة هذه الأخيرة بأحد هاليدات الألكيل يتم تفاعل الألكلة لينتج الألكين الداخلي internal alkyne الموافق.

✓ فعلى سبيل المثال تحويل 1-hexyne الى شاردته السالبة ويتبع ذلك تفاعلها مع 1-bromobutane ليعطي مركب 5-decyne.

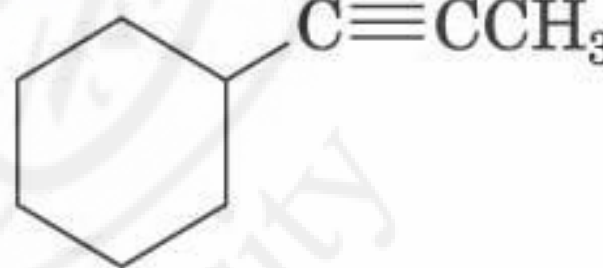
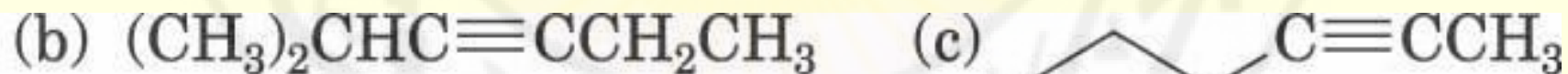


# Limitations of Alkylation of Acetylide Anions

✓ يقتصر تفاعل الألكلة فقط على استخدام بروميدات الألكيل الأولية  
alkyl bromides و يوديدات الألكيل الأولية primary alkyl iodides  
وذلك لأن شاردة الأسيتيليد هي أيضا أساس قوي بدرجة كافية لتقوم بتفاعل حذف  
elimination بدلا من تفاعل الاستبدال substitution وذلك عندما تتفاعل مع  
هاليدات الألكيل الثانوية و الثالثية.



Show the terminal alkyne and alkyl halide from which the following products can be Obtained?



# Practice Problem



**1-Pentyne**

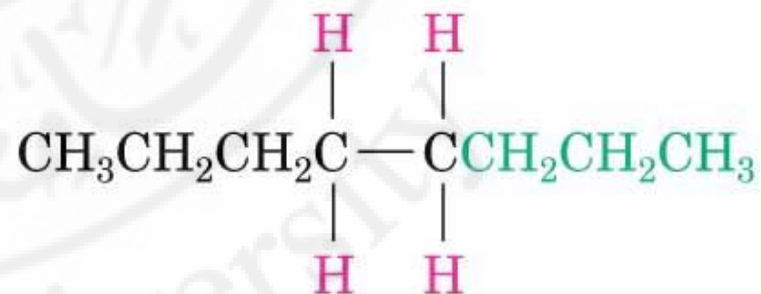
**Octane**

© 2004 Thomson/Brooks Cole



**1-Pentyne**

**4-Octyne**

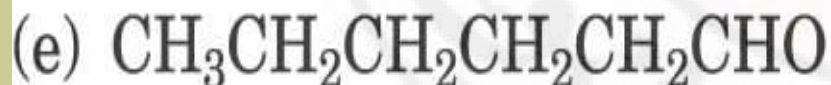
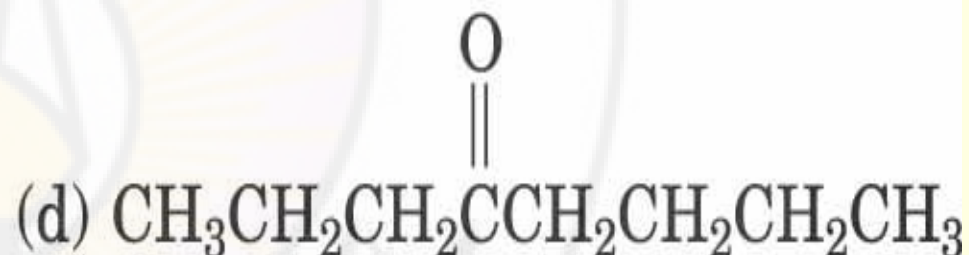
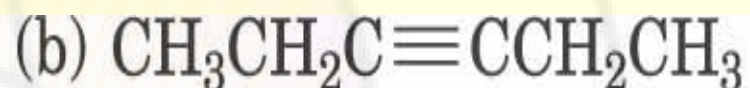


**Octane**

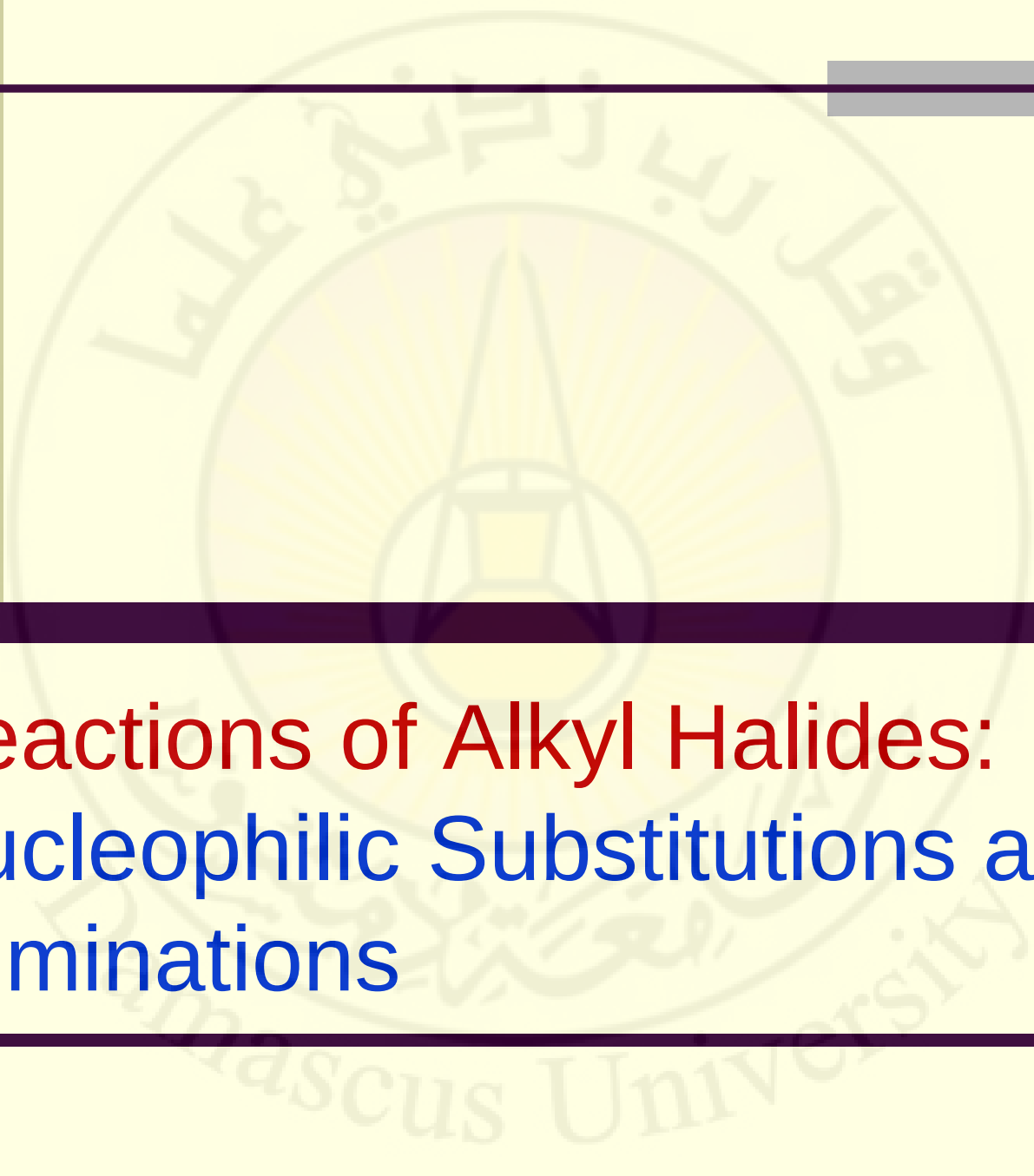
© 2004 Thomson/Brooks Cole

# Synthesize from acetylene

---



©2004 Thomson - Brooks/Cole

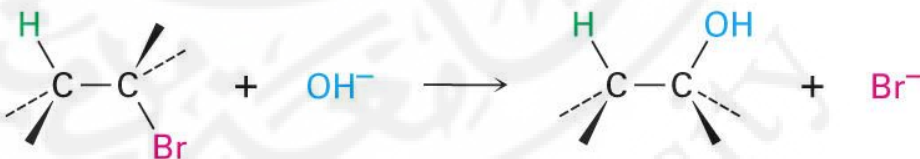
The background of the slide features a large, faint watermark of the Damascus University logo. The logo is circular, containing a central emblem with a sunburst and a dome, surrounded by Arabic calligraphy. The text "Damascus University" is written in English at the bottom of the circle.

# Reactions of Alkyl Halides: Nucleophilic Substitutions and Eliminations

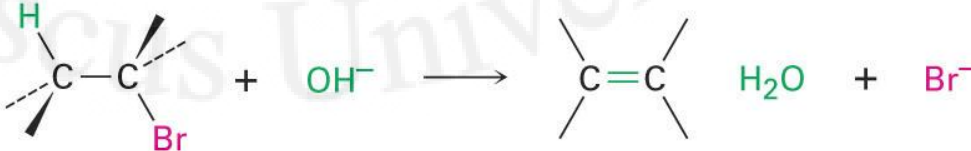
# Alkyl Halides React with Nucleophiles and Bases

- the carbon–halogen bond in an alkyl halide is polar and that the carbon atom is electron-poor.
- Thus, alkyl halides are electrophiles, and much of their chemistry involves polar reactions with nucleophiles and bases.
- Alkyl halides do one of two things when they react with a nucleophile/base, such as hydroxide ion: either they undergo
  1. *substitution* of the X group by the nucleophile, or
  2. *elimination* of HX to yield an alkene.

Substitution



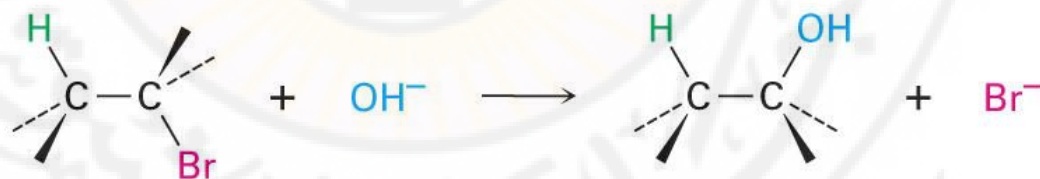
Elimination



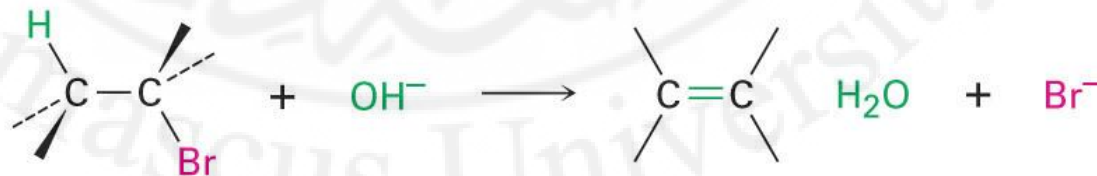
# Alkyl Halides React with Nucleophiles and Bases

- ان الرابط كربون-هالوجين في هاليدات الألكيل هو رابط قطبي وذرة الكربون هي ذرة فقيرة بالإلكترونات
  - وبالتالي فان هاليدات الألكيل تلعب دور الكتروفيالات .
  - يمكن ان تخضع هاليدات الألكيل لنوعين من التفاعلات :
1. **تفاعلات الاستبدال substitution** حيث يتم استبدال مجموعة X ب نكليوفيل آخر
  2. **تفاعلات الحذف elimination** ل HX لتعطي الالكينات

## Substitution

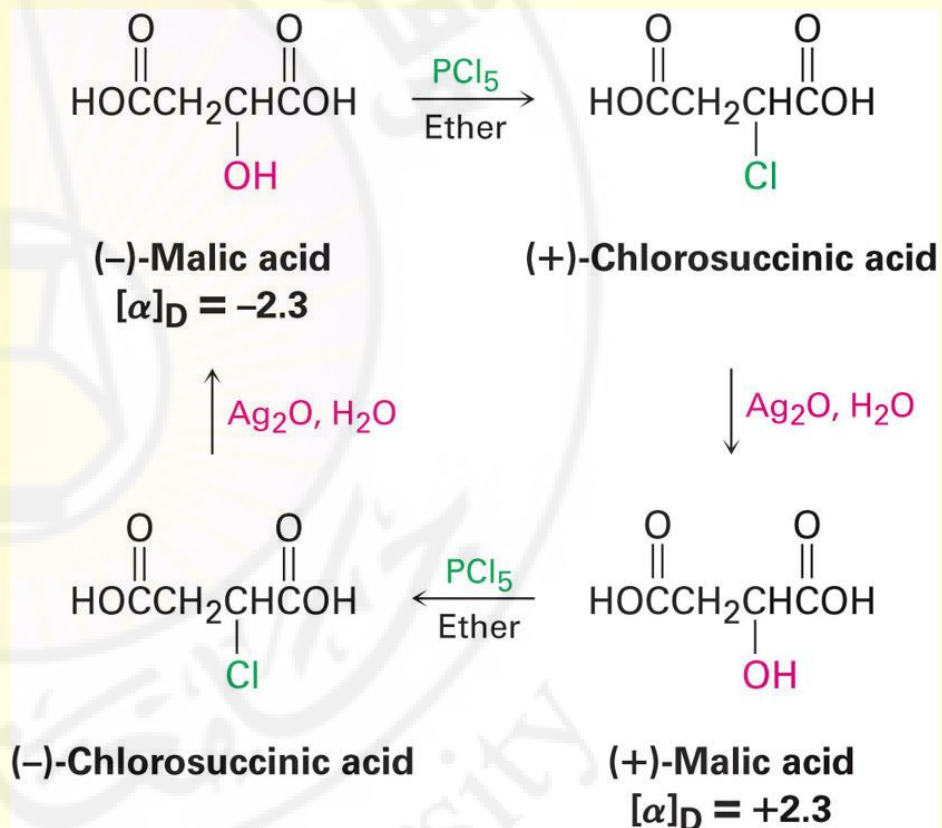


## Elimination



# The Discovery of Nucleophilic Substitution Reactions—Walden

- The reactions alter the array at the chirality center
- The reactions involve substitution at that center
- Therefore, nucleophilic substitution can invert the configuration at a chirality center
- The presence of carboxyl groups in malic acid led to some dispute as to the nature of the reactions in Walden's cycle



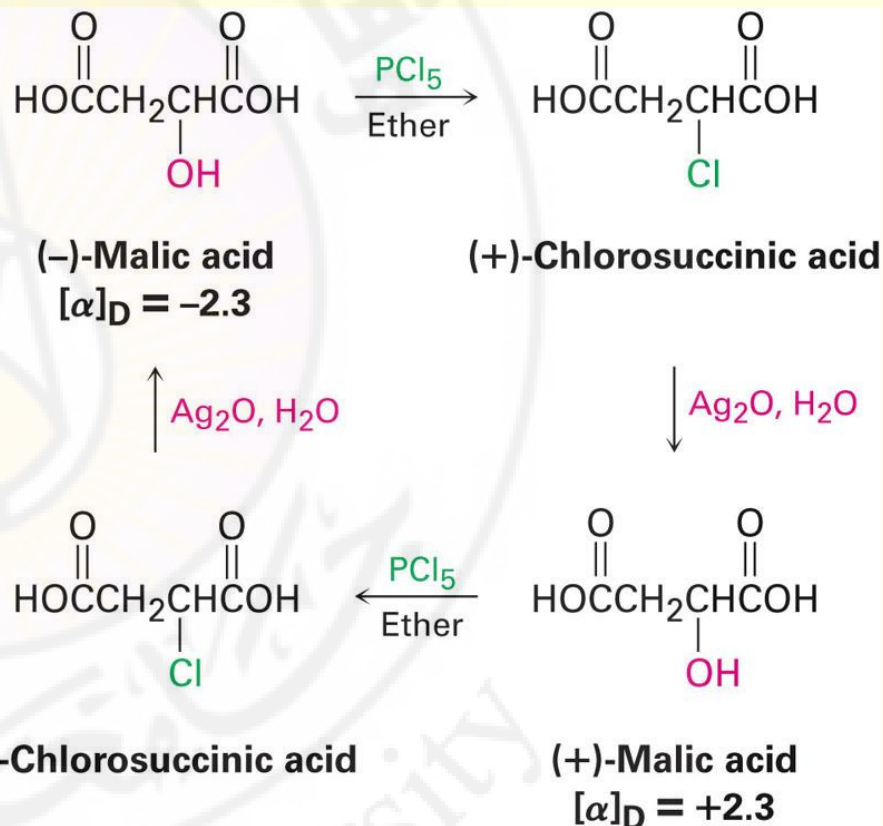
© 2007 Thomson Higher Education

# The Discovery of Nucleophilic Substitution Reactions—Walden

يعود اكتشاف تفاعلات الاستبدال المحبة للنواة الى الكيميائي Paul Walden عام 1896

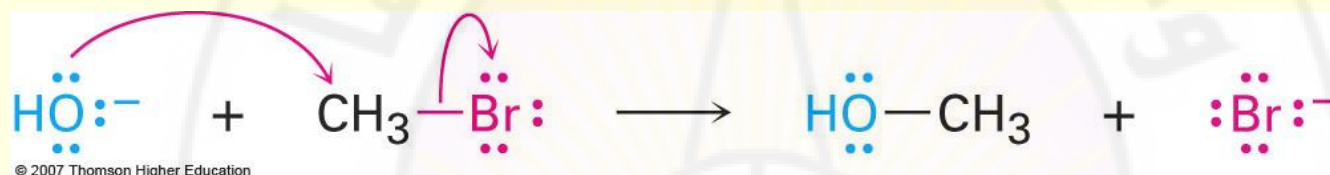
حيث وجد انه يمكن تحويل المصاوغ المرآتي (-)-malic acid الى المصاوغ المرآتي (+)-malic acid وبالعكس وذلك من خلال سلسلة من التفاعلات الكيميائية وهو ما عرف باسم حلقة Walden

وهكذا يمكن من خلال تفاعلات الاستبدال المحبة للنواة عكس الهايؤ في مركز التهايو



# The S<sub>N</sub>2 Reaction

- في اي تفاعل كيميائي هنالك علاقة مباشرة مابين المعدل الذي يتم فيه التفاعل وبين تركيز المواد المتفاعلة



- فعند درجة حرارة معينة ومحل معين وتراكيز معينة من المواد المتفاعلة يحدث التفاعل الاستبدال بمعدل معين .
- فاذا ما تم مضاعفة تراكيز المواد المتفاعلة يتضاعف معدل حدوث تفاعل الاستبدال . في مثل هذه الحالة ندعو التفاعل بأنه تفاعل من الدرجة الثانية
- يمكن ان نعبر عن تفاعلات الدرجة الثانية من خلال العلاقة :

$$\text{Reaction rate} = \text{Rate of disappearance of reactant}$$

$$= k \times [\text{RX}] \times [\text{OH}^-]$$

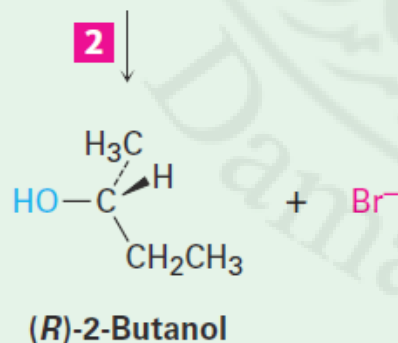
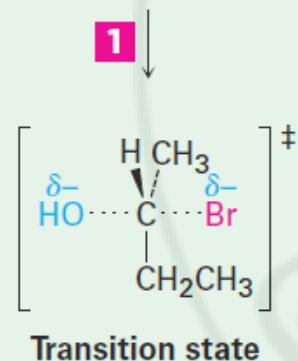
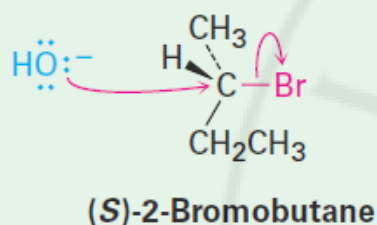
where

[RX] = CH<sub>3</sub>Br concentration in molarity

[OH<sup>-</sup>] = OH<sup>-</sup> concentration in molarity

k = A constant value (the rate constant)

# The S<sub>N</sub>2 Reaction



- ان الآلية التي تفسر كلا من انقلاب التهايو وحركية التفاعل من الدرجة الثانية تعرف باسم **S<sub>N</sub>2 reaction** وهي اختصار لـ *substitution, nucleophilic, bimolecular*

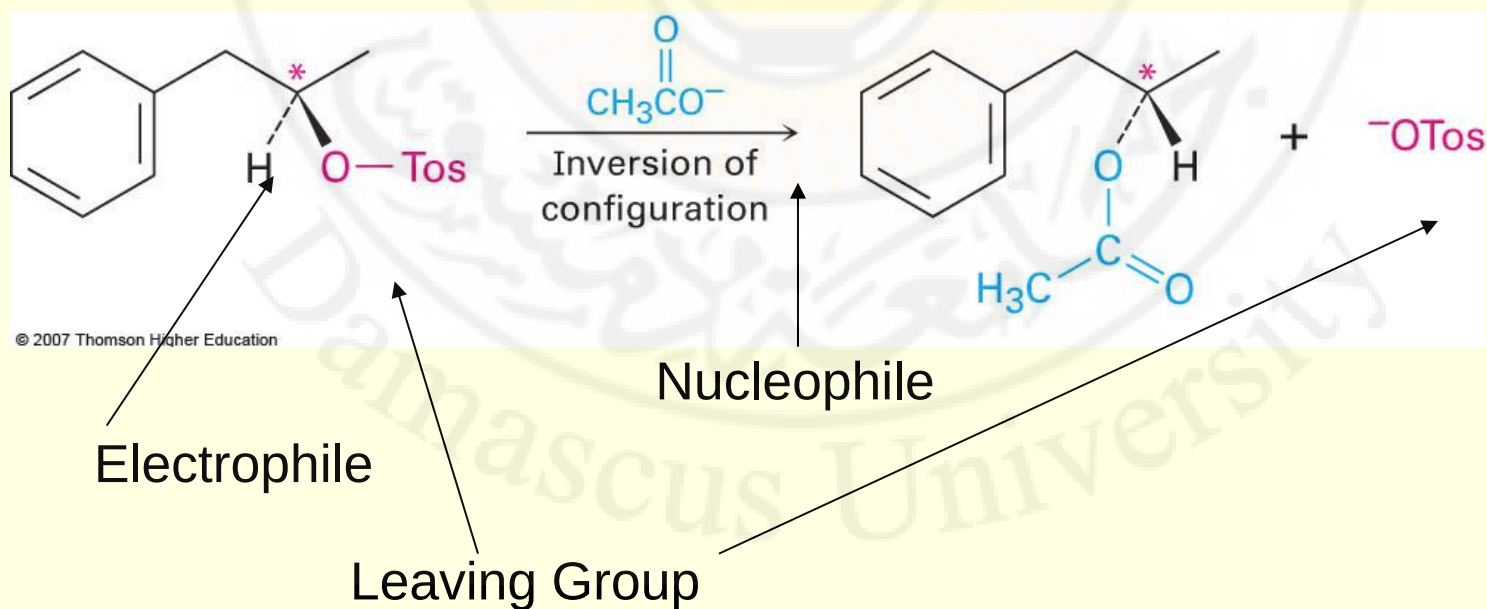
- الصفة الرئيسية لتفاعل S<sub>N</sub>2 انه يتم بخطوة واحدة بدون تشكل مركب وسطي عندما يهاجم النكليوفيل مع هاليد الألكيل من الجهة المعاكسة لخروج المجموعة المغادرة

- فعندما يأتي النكليوفيل من الجهة المقابلة ليرتبط بالكربون فإن الهالوجين يغادر من الجهة الأخرى وبنفس الوقت مما يؤدي الى انعكاس التهايو الفراغي

# Characteristics of the S<sub>N</sub>2 Reaction

## العوامل المؤثرة في تفاعلات S<sub>N</sub>2

- من العوامل التي تؤثر في تفاعلات الاستبدال المحبة للنواة من الدرجة الثانية؟؟
- 1. الركازة **The substrate** والتأثيرات الفراغية
- 2. النكليوفيل **The Nucleophile**
- 3. المجموعة المغادرة **The Leaving Group**
- 4. المحل **The Solvent**



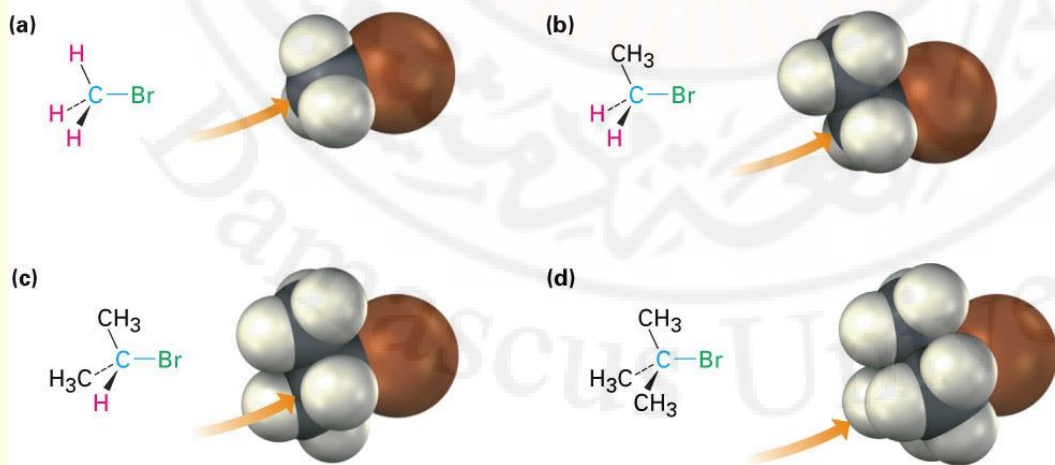
# Characteristics of the S<sub>N</sub>2 Reaction

## العوامل المؤثرة في تفاعلات S<sub>N</sub>2

### 1. الركازة The substrate والتأثيرات الفراغية

✓ ان الركازة التي تحمل مجموعات ضخمة و المزدحمة فراغيا تعيق او تمنع اقتراب أو وصول النكليوفيل بسهولة وبالتالي تمنع تشكيل الرابط ما بين النكليوفيل – كربون الركازة

✓ وبعبارة اخرى فان طاقة الحالة الانتقالية لركازة مزدحمة فراغيا (والتي يكون فيها الكربون محمي من وصول النكليوفيل المهاجم ) تكون اعلى منها لركازة غير مزدحمة فراغيا وبالتالي يكون تفاعل الاستبدال بطيء

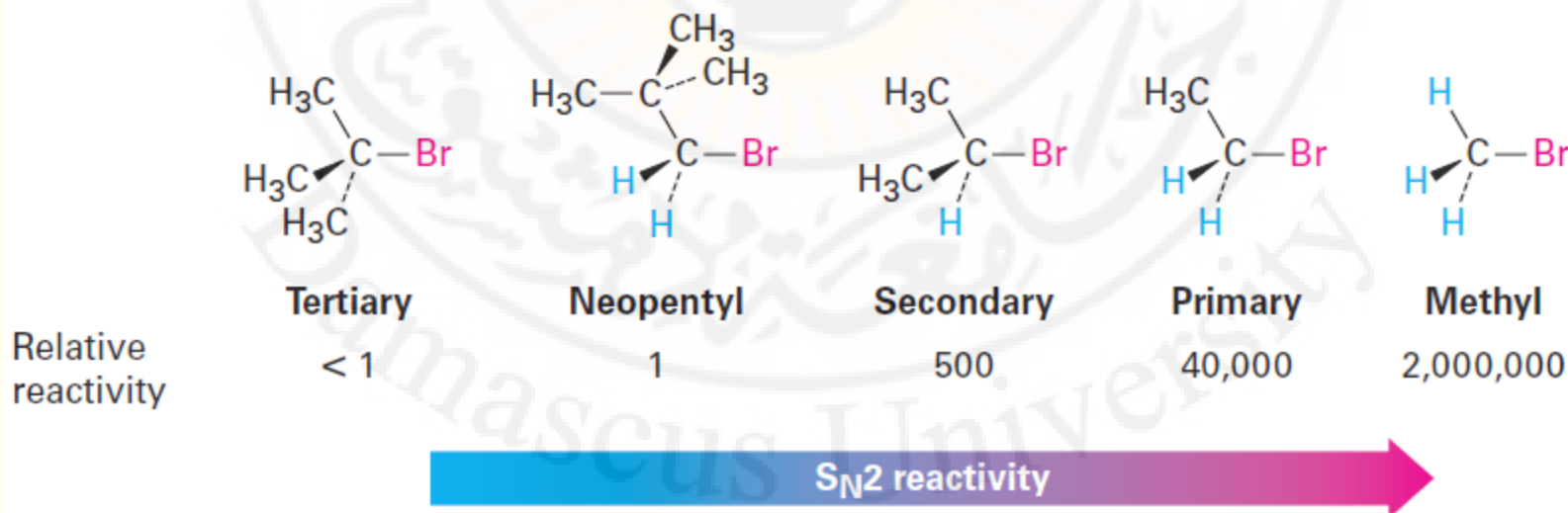


# Characteristics of the S<sub>N</sub>2 Reaction

## العوامل المؤثرة في تفاعلات S<sub>N</sub>2

### 1. الركازة The substrate والتأثيرات الفراغية

✓ وبشكل عام يكون اقتراب النكليوفيل من الركازة اصعب كلما ازداد عدد وحجم المتبادلات على الكربون المعني بتفاعل الاستبدال حيث يكون لدينا ترتيب الفعالية التالي :

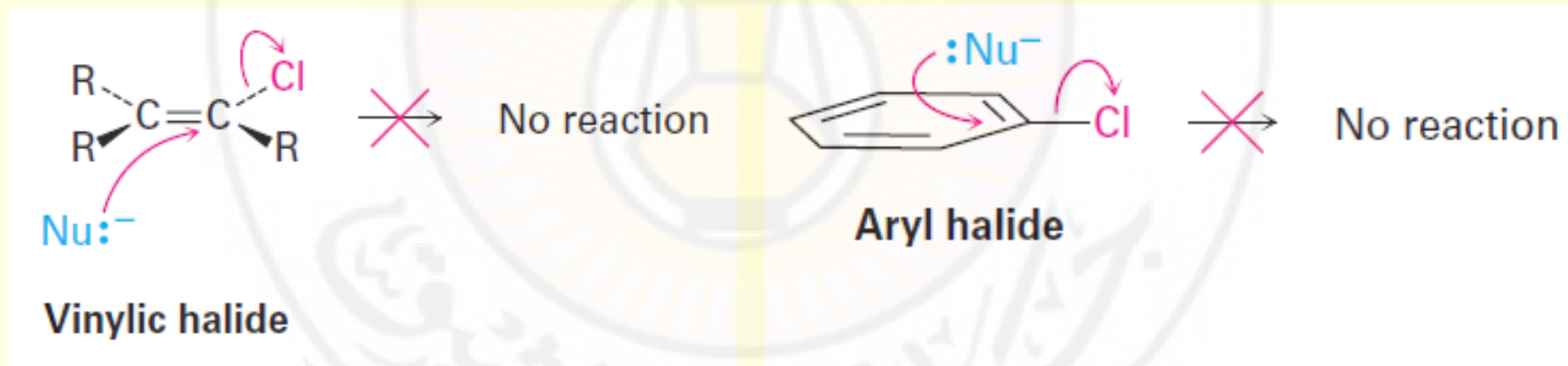


# Characteristics of the S<sub>N</sub>2 Reaction

## العوامل المؤثرة في تفاعلات S<sub>N</sub>2

### 1. الركازة The substrate والتأثيرات الفراغية

✓ ومن الجدير بالذكر بان تفاعلات S<sub>N</sub>2 لا تتم على هاليدات الفينيل أو هاليدات الفينيل ويعود ذلك الى الاعاقة الفراغية

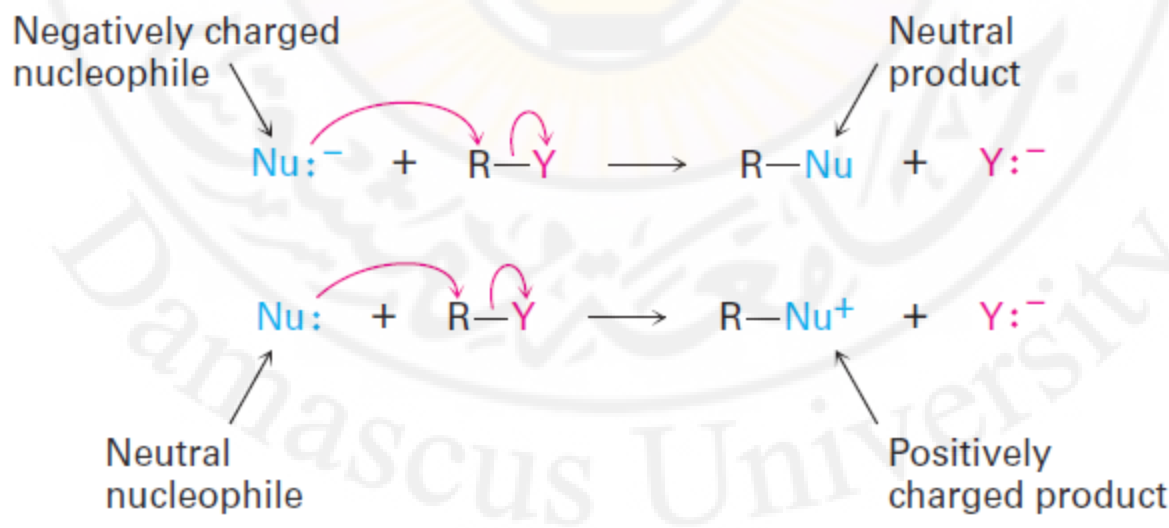


# Characteristics of the S<sub>N</sub>2 Reaction

## العوامل المؤثرة في تفاعلات S<sub>N</sub>2

### 2. النكليوفيل The Nucleophile

- ✓ أي مادة سواء أكان لا يحمل شحنة أو كان يحمل شحنة سالبة يمكن أن يلعب دور النكليوفيل في تفاعلات الاستبدال المحبة للنواة
- ✓ فإذا ما كان النكليوفيل مشحون سلبيا فإن ناتج الأضافة سيكون متعادل
- ✓ أما إذا كان النكليوفيل متعادل فإن ناتج الأضافة سيكون مشحون ايجابيا



# Characteristics of the S<sub>N</sub>2 Reaction

## العوامل المؤثرة في تفاعلات S<sub>N</sub>2

### 2. النكليوفيل The Nucleophile

✓ الجدول التالي يوضح ان بعض تفاعلات ؟؟ تتم بشكل اسرع مع بعض النكليوفيلات وبعضها الاخر يكون بطيء

| Nu: <sup>-</sup> + CH <sub>3</sub> Br → CH <sub>3</sub> Nu + Br <sup>-</sup> |              |                                                 |                     |                           |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| Nucleophile                                                                  |              | Product                                         |                     | Relative rate of reaction |
| Formula                                                                      | Name         | Formula                                         | Name                |                           |
| H <sub>2</sub> O                                                             | Water        | CH <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>    | Methylhydronium ion | 1                         |
| CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                                 | Acetate      | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | Methyl acetate      | 500                       |
| NH <sub>3</sub>                                                              | Ammonia      | CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>    | Methylammonium ion  | 700                       |
| Cl <sup>-</sup>                                                              | Chloride     | CH <sub>3</sub> Cl                              | Chloromethane       | 1,000                     |
| HO <sup>-</sup>                                                              | Hydroxide    | CH <sub>3</sub> OH                              | Methanol            | 10,000                    |
| CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>                                               | Methoxide    | CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>                | Dimethyl ether      | 25,000                    |
| I <sup>-</sup>                                                               | Iodide       | CH <sub>3</sub> I                               | Iodomethane         | 100,000                   |
| <sup>-</sup> CN                                                              | Cyanide      | CH <sub>3</sub> CN                              | Acetonitrile        | 125,000                   |
| HS <sup>-</sup>                                                              | Hydrosulfide | CH <sub>3</sub> SH                              | Methanethiol        | 125,000                   |

# Characteristics of the $S_N2$ Reaction

## العوامل المؤثرة في تفاعلات $S_N2$

### 2. النكليوفيل The Nucleophile

✓ ان تفسير ذلك يعود لكون بعض النكليوفيلات ذات فعالية اكثر من غيرها والسبب في ذلك يعزى الى الفتها العالية الى ذرة كربون الالكتروفيل في الركازة وهو ما يعرف باسم **Nucleophilicity**

✓ وبشكل عام وفي تفاعلات ؟؟ فان :

I. النكليوفيلات التي تحمل شحنة سالبة اكثر فعالية من النكليوفيلات المتعادلة اي التي لا تحمل شحنة سالبة

II. تزداد **Nucleophilicity** في العمود الواحد من الجدول الدوري من الاعلى الى الاسفل

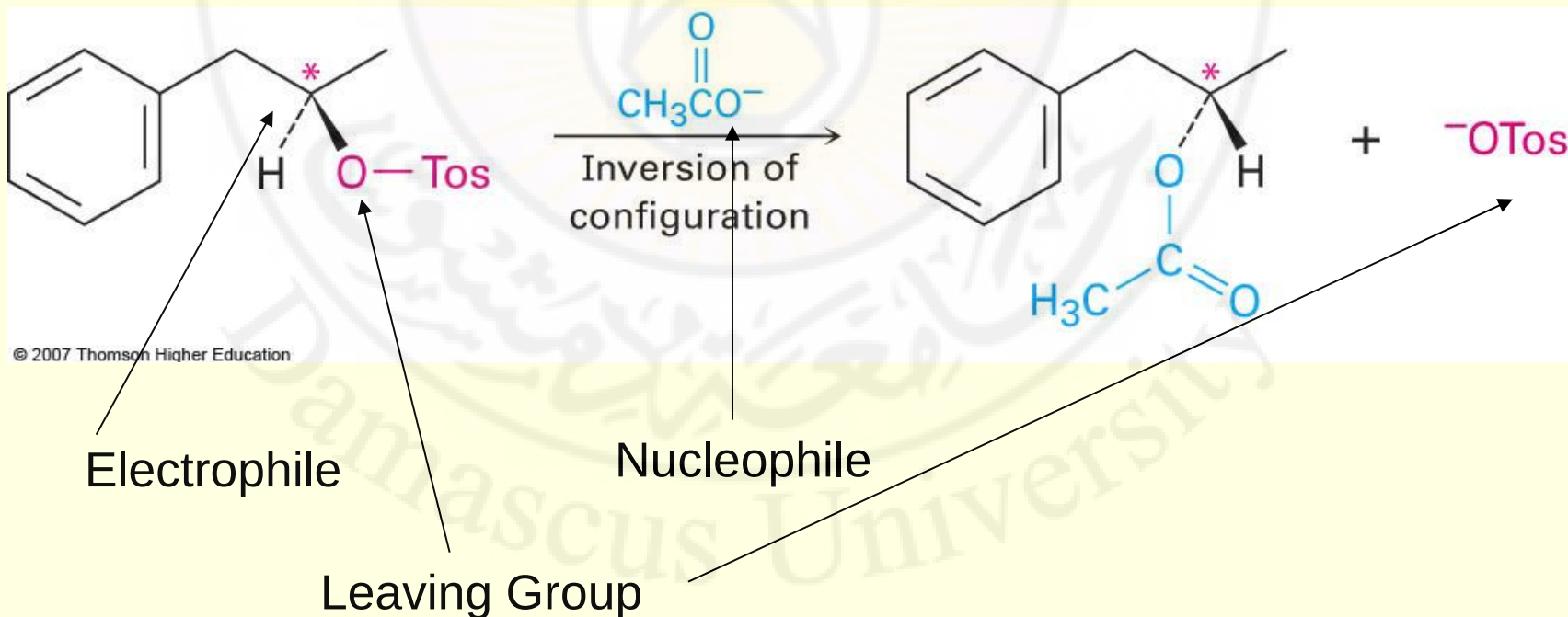
III. تزداد **Nucleophilicity** بالتوازي مع ازدياد القلوية **basicity**

# Characteristics of the S<sub>N</sub>2 Reaction

## العوامل المؤثرة في تفاعلات S<sub>N</sub>2

### 3. المجموعة المغادرة The Leaving Group

ان افضل المجموعات المغادرة هي المجموعات القادرة على تثبيت الشحنة السالبة في الحالة الانتقالية



# Characteristics of the S<sub>N</sub>2 Reaction

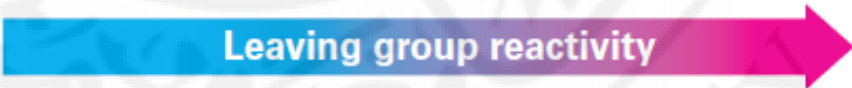
## العوامل المؤثرة في تفاعلات S<sub>N</sub>2

### 3. المجموعة المغادرة The Leaving Group

وبشكل عام تتضمن المجموعات المغادرة الجيدة كلا من المجموعات التي تعتبر اسس ضعيفة مثل **Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, and Tosylate ion**

بينما تعتبر المجموعات التالية مجموعات مغادرة ضعيفة **NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>**

| Relative reactivity | $\text{OH}^-, \text{NH}_2^-, \text{OR}^-$ | $\text{F}^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{Br}^-$ | $\text{I}^-$ | $\text{TosO}^-$ |
|---------------------|-------------------------------------------|--------------|---------------|---------------|--------------|-----------------|
|                     | $\ll 1$                                   | 1            | 200           | 10,000        | 30,000       | 60,000          |

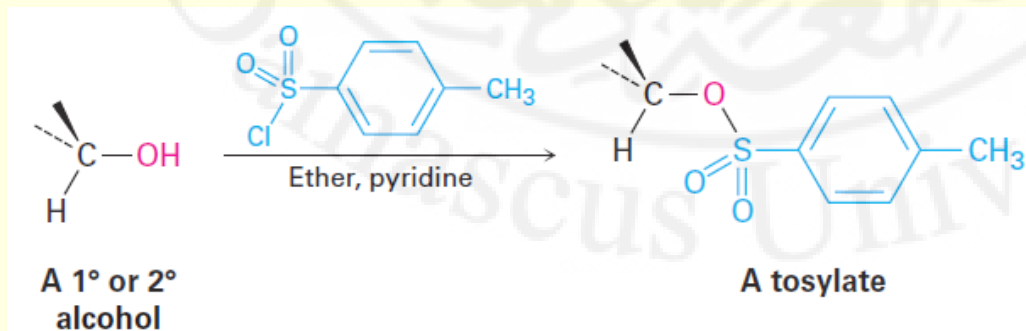
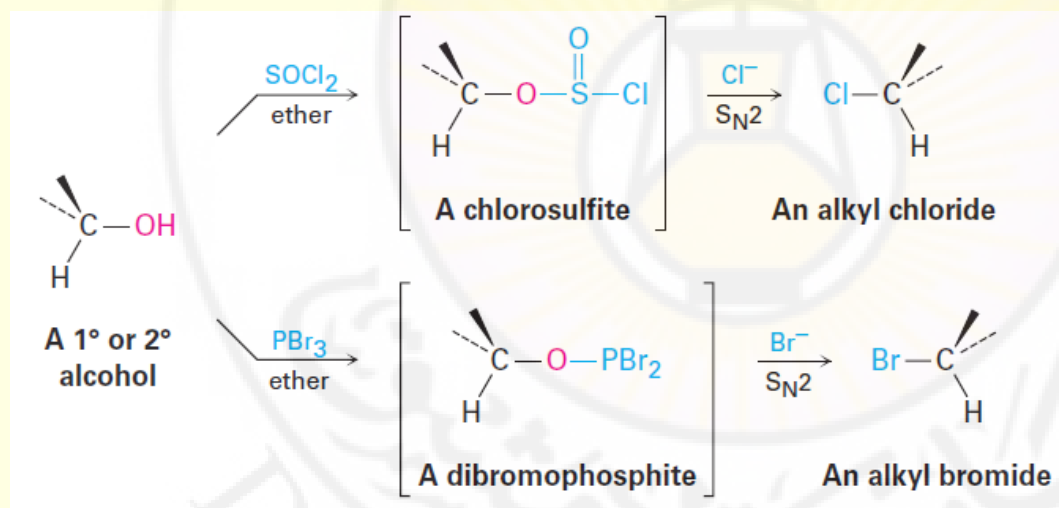
Leaving group reactivity 

# Characteristics of the S<sub>N</sub>2 Reaction

## العوامل المؤثرة في تفاعلات S<sub>N</sub>2

### 3. المجموعة المغادرة The Leaving Group

ولهذا السبب يتم تحويل المجموعات المغادرة الضعيفة في بعض تفاعلات الاستبدال الى مجموعات مغادرة جيدة كما هو الحال في المثال التالي



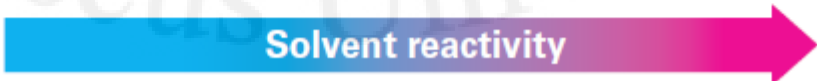
# Characteristics of the S<sub>N</sub>2 Reaction

## العوامل المؤثرة في تفاعلات S<sub>N</sub>2

### 4. المحل The Solvent

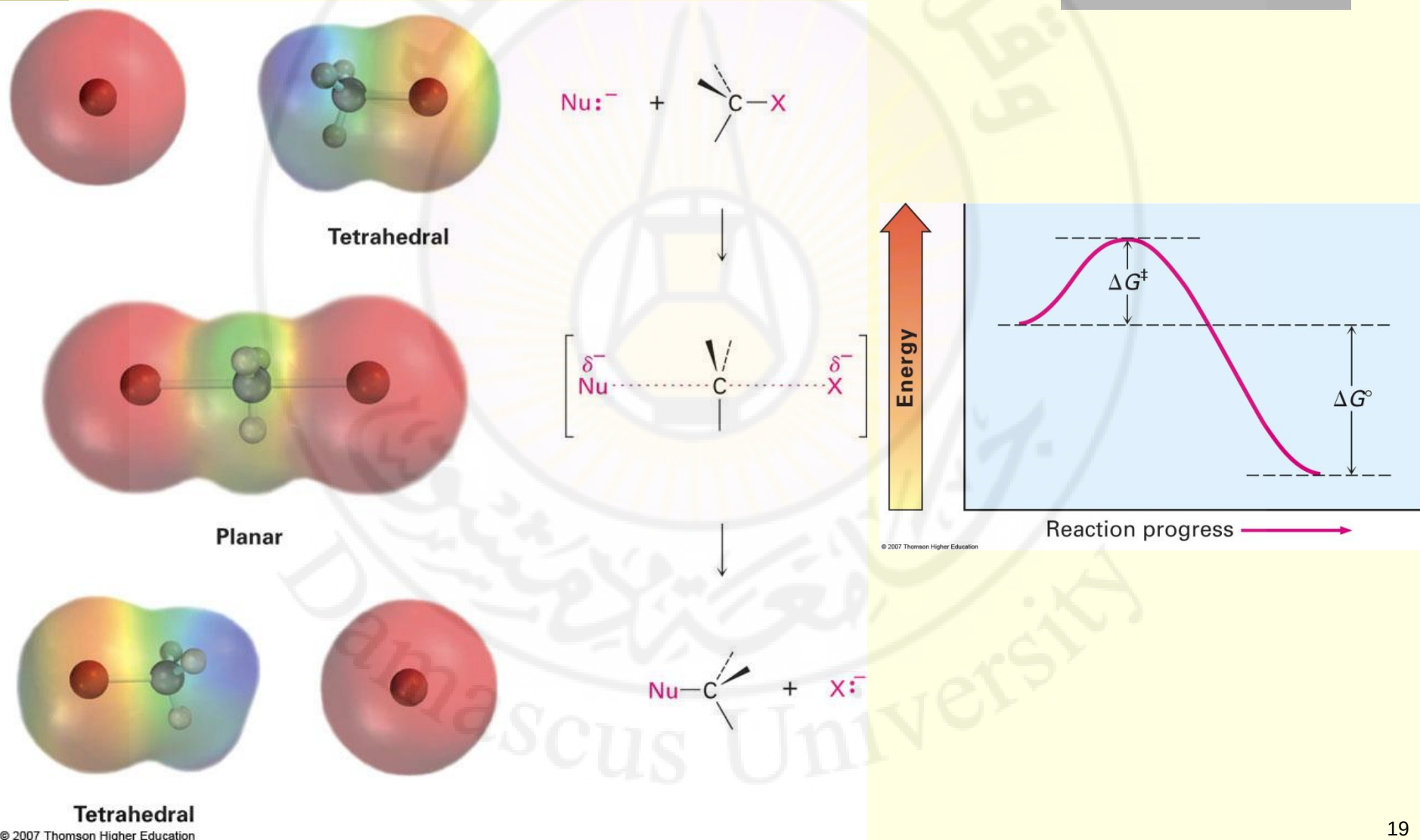
5. ان المحلات القطبية المانحة للبروتون **Protic solvents** مثل الميثانول والماء تبطئ بشكل كبير تفاعلات الاستبدال S<sub>N</sub>2 بينما المحلات القطبية الغير مانحة للبروتون **polar aprotic** مثل الاسيتو نتريل و دي ميتيل سلفوكسيد تسرع معدلات تفاعلات S<sub>N</sub>2

|                     |                                                                                                                                                               |                  |      |      |                    |         |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------|------|--------------------|---------|
|                     | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br} + \text{N}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}_3 + \text{Br}^-$ |                  |      |      |                    |         |
| Solvent             | CH <sub>3</sub> OH                                                                                                                                            | H <sub>2</sub> O | DMSO | DMF  | CH <sub>3</sub> CN | HMPA    |
| Relative reactivity | 1                                                                                                                                                             | 7                | 1300 | 2800 | 5000               | 200,000 |


 Solvent reactivity

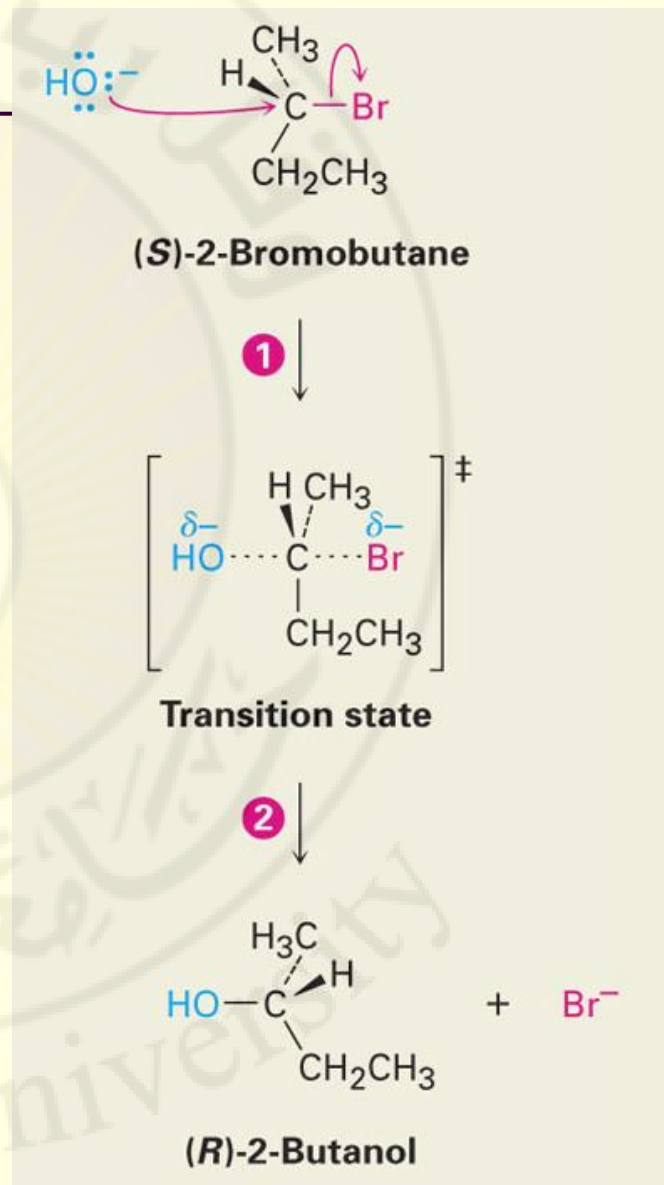
# $S_N2$ Transition State

- The transition state of an  $S_N2$  reaction has a planar arrangement of the carbon atom and the remaining three groups

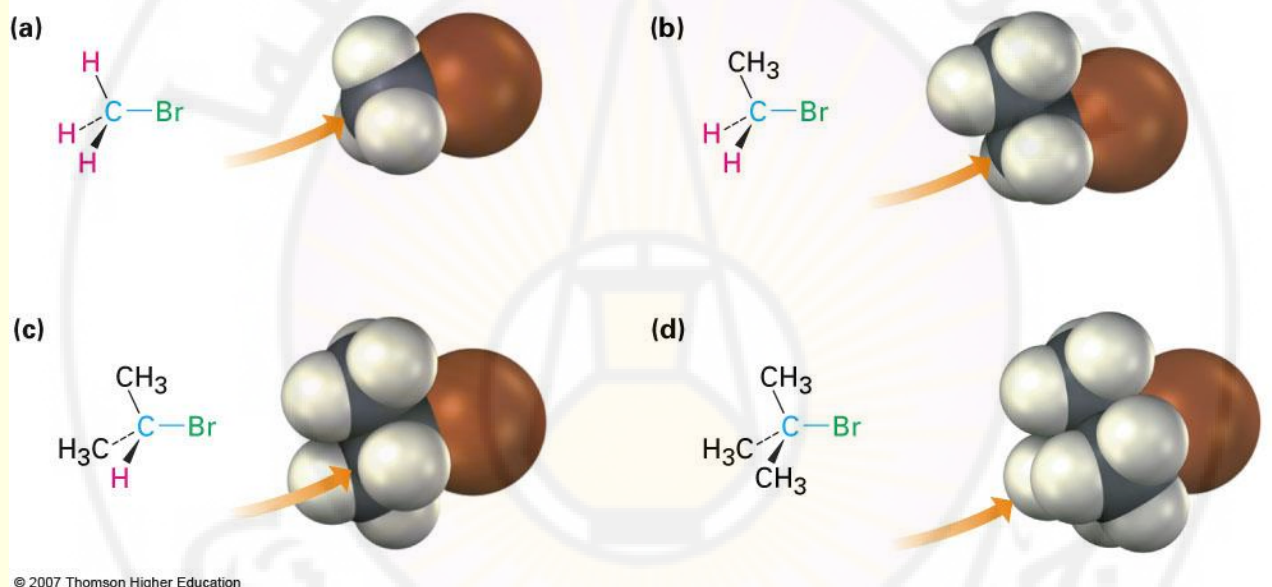


# 11.3 Characteristics of the S<sub>N</sub>2 Reaction

- Occurs with inversion of chiral center
- Sensitive to steric effects
- Methyl halides are most reactive
- Primary are next most reactive
- Secondary might react
- Tertiary are unreactive by this path
- No reaction at C=C (vinyl halides)



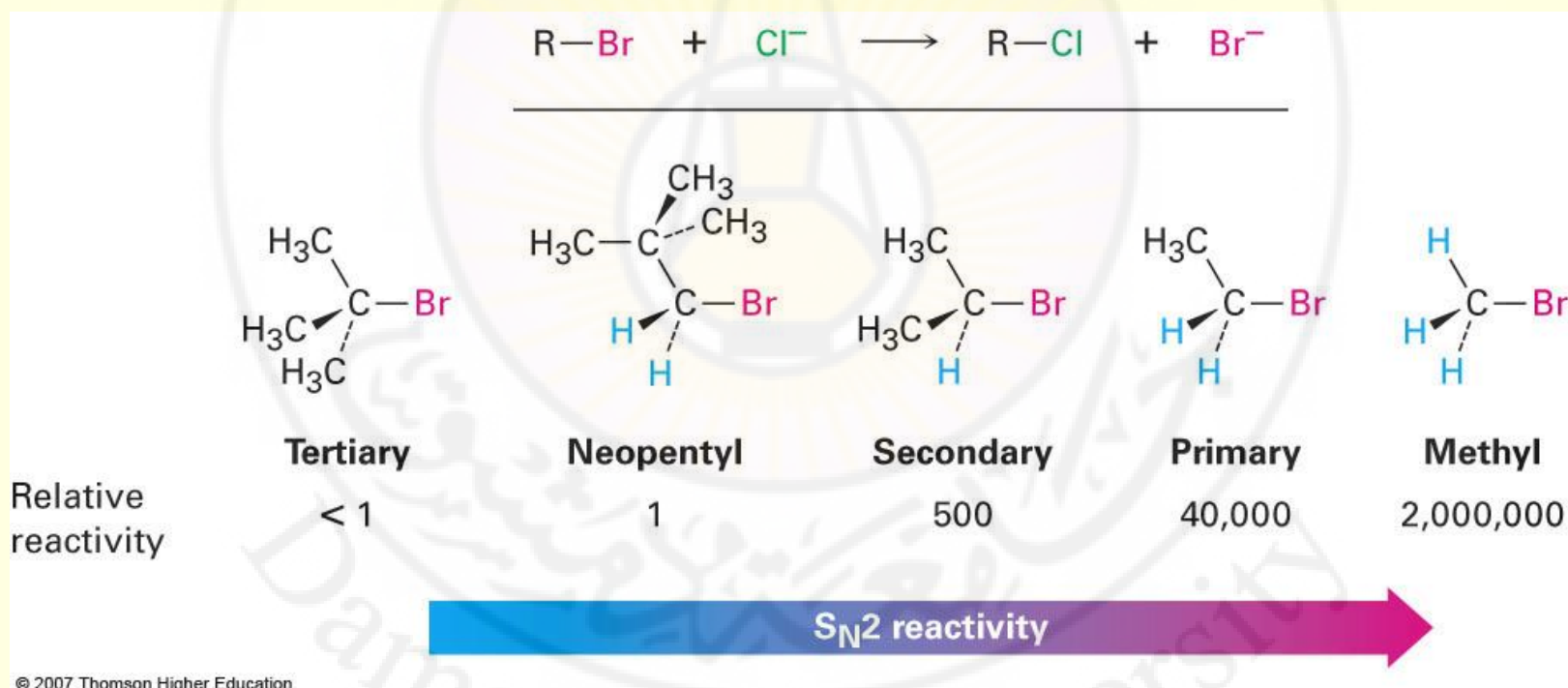
# Steric Effects on S<sub>N</sub>2 Reactions



The carbon atom in (a) bromomethane is readily accessible resulting in a fast S<sub>N</sub>2 reaction. The carbon atoms in (b) bromoethane (primary), (c) 2-bromopropane (secondary), and (d) 2-bromo-2-methylpropane (tertiary) are successively more hindered, resulting in successively slower S<sub>N</sub>2 reactions.

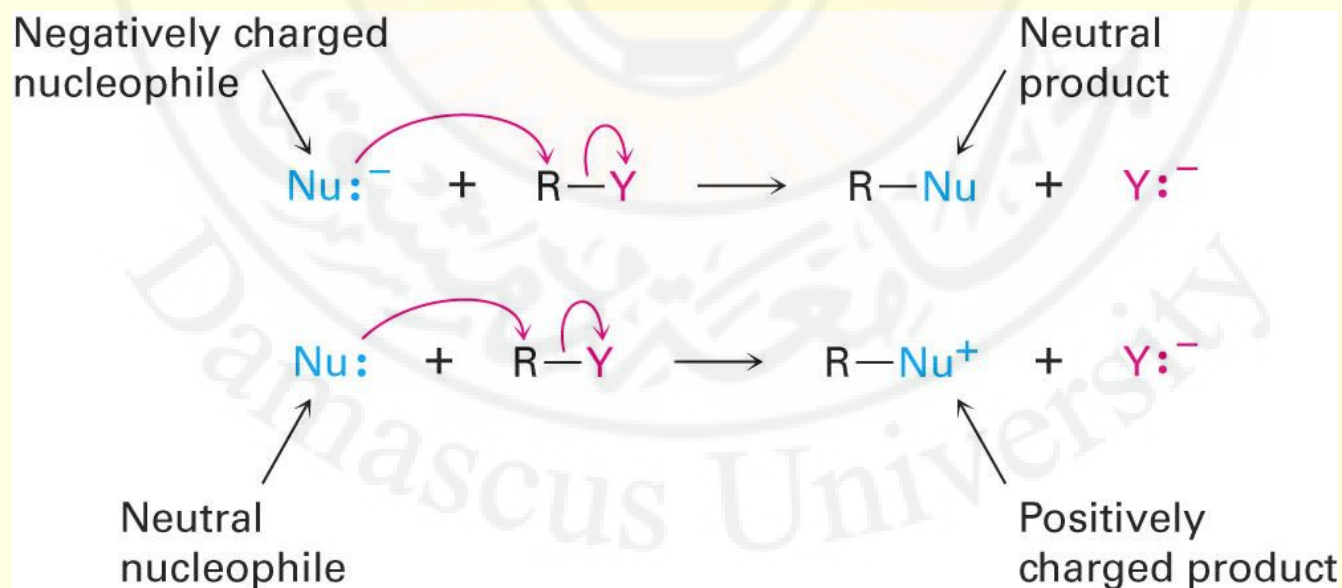
# Order of Reactivity in S<sub>N</sub>2

- The more alkyl groups connected to the reacting carbon, the slower the reaction



# The Nucleophile

- Neutral or negatively charged Lewis base
- Reaction increases coordination at nucleophile
  - Neutral nucleophile acquires positive charge
  - Anionic nucleophile becomes neutral



# Relative Reactivity of Nucleophiles

- Depends on reaction and conditions
- More basic nucleophiles react faster
- Better nucleophiles are lower in a column of the periodic table
- Anions are usually more reactive than neutrals

**Table 11.1** | **Some S<sub>N</sub>2 Reactions with Bromomethane**

| $\text{Nu:}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{Nu} + \text{Br}^-$ |              |                                                 |                     |                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------|---------------------|---------------------------|
| Nucleophile                                                                          |              | Product                                         |                     | Relative rate of reaction |
| Formula                                                                              | Name         | Formula                                         | Name                |                           |
| H <sub>2</sub> O                                                                     | Water        | CH <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>    | Methylhydronium ion | 1                         |
| CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                                         | Acetate      | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | Methyl acetate      | 500                       |
| NH <sub>3</sub>                                                                      | Ammonia      | CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>    | Methylammonium ion  | 700                       |
| Cl <sup>-</sup>                                                                      | Chloride     | CH <sub>3</sub> Cl                              | Chloromethane       | 1,000                     |
| HO <sup>-</sup>                                                                      | Hydroxide    | CH <sub>3</sub> OH                              | Methanol            | 10,000                    |
| CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>                                                       | Methoxide    | CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>                | Dimethyl ether      | 25,000                    |
| I <sup>-</sup>                                                                       | Iodide       | CH <sub>3</sub> I                               | Iodomethane         | 100,000                   |
| <sup>-</sup> CN                                                                      | Cyanide      | CH <sub>3</sub> CN                              | Acetonitrile        | 125,000                   |
| HS <sup>-</sup>                                                                      | Hydrosulfide | CH <sub>3</sub> SH                              | Methanethiol        | 125,000                   |

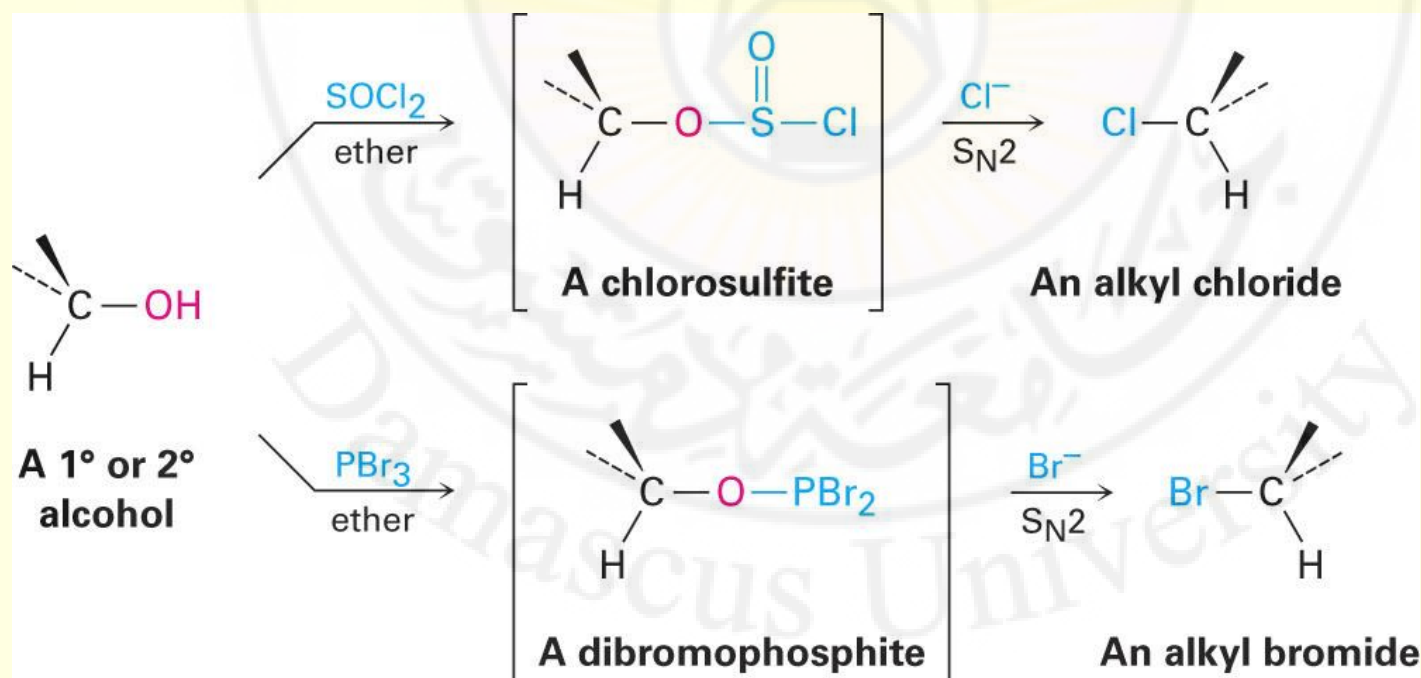
# The Leaving Group

- A good leaving group reduces the barrier to a reaction
- Stable anions that are weak bases are usually excellent leaving groups and can delocalize charge

| Relative reactivity | $\text{OH}^-, \text{NH}_2^-, \text{OR}^-$ | $\text{F}^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{Br}^-$ | $\text{I}^-$ | $\text{TosO}^-$ |
|---------------------|-------------------------------------------|--------------|---------------|---------------|--------------|-----------------|
|                     | $\ll 1$                                   | 1            | 200           | 10,000        | 30,000       | 60,000          |



© 2007 Thomson Higher Education



© 2007 Thomson Higher Education

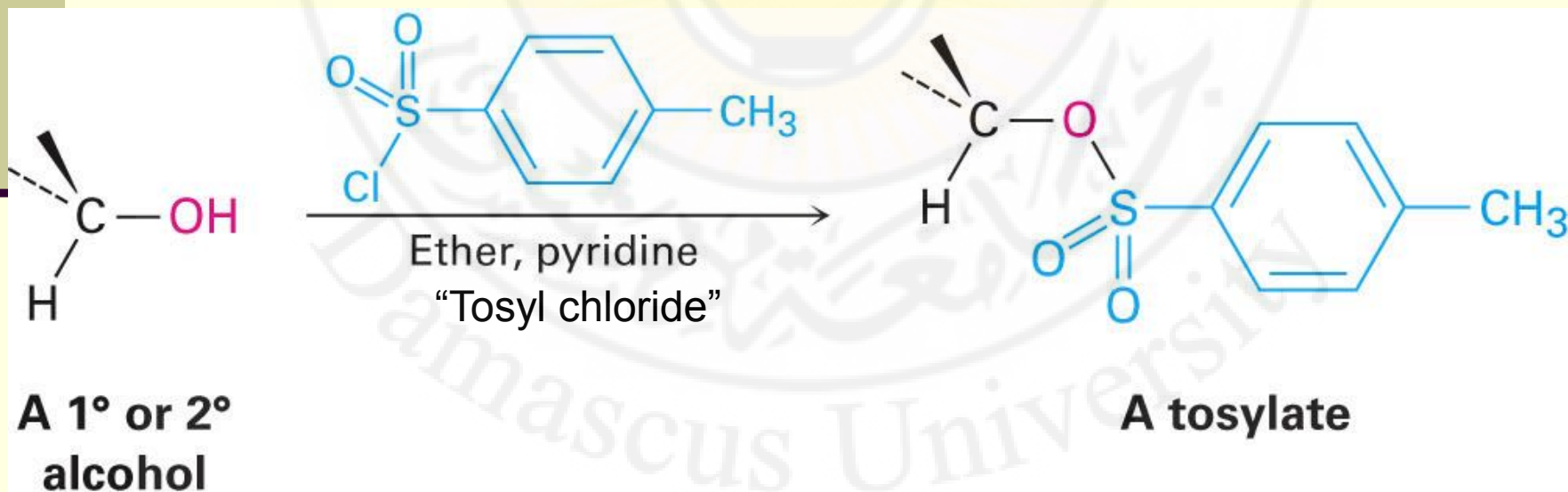
# Poor Leaving Groups

- If a group is very basic or very small, it prevents reaction

|                                                                                                             |                                           |              |               |               |              |                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------|---------------|---------------|--------------|-----------------|
| Relative reactivity                                                                                         | $\text{OH}^-, \text{NH}_2^-, \text{OR}^-$ | $\text{F}^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{Br}^-$ | $\text{I}^-$ | $\text{TosO}^-$ |
|                                                                                                             | $\ll 1$                                   | 1            | 200           | 10,000        | 30,000       | 60,000          |
| Leaving group reactivity  |                                           |              |               |               |              |                 |

© 2007 Thomson Higher Education

- Alkyl fluorides, alcohols, ethers, and amines do not typically undergo  $\text{S}_{\text{N}}2$  reactions.
- Poor Leaving groups can be made into good leaving groups



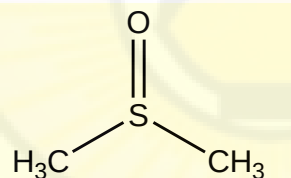
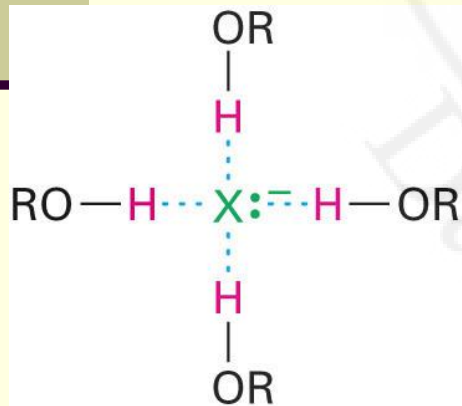
© 2007 Thomson Higher Education

# The Solvent

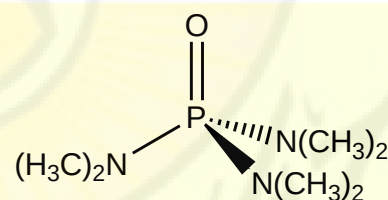
- Solvents that can donate hydrogen bonds (-OH or -NH) slow  $S_N2$  reactions by associating with reactants
- Energy is required to break interactions between reactant and solvent
- Polar aprotic solvents (no NH, OH, SH) form weaker interactions with substrate and permit faster reaction



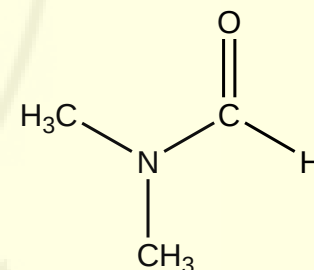
| Solvent             | CH <sub>3</sub> OH | H <sub>2</sub> O | DMSO | DMF  | CH <sub>3</sub> CN | HMPA    |
|---------------------|--------------------|------------------|------|------|--------------------|---------|
| Relative reactivity | 1                  | 7                | 1300 | 2800 | 5000               | 200,000 |



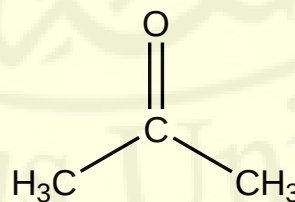
DMSO  
Dimethyl Sulfoxide



HMPA  
Hexamethylphosphoramide



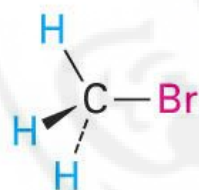
DMF  
Dimethylformamide



Acetone

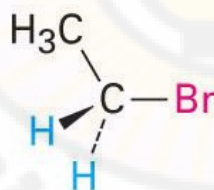
# 11.4 The S<sub>N</sub>1 Reaction

- Tertiary alkyl halides react rapidly in protic solvents by a mechanism that involves departure of the leaving group prior to addition of the nucleophile
- Called an S<sub>N</sub>1 reaction – occurs in two distinct steps while S<sub>N</sub>2 occurs with both events in same step
- If nucleophile is present in reasonable concentration (or it is the solvent), then ionization is the slowest step



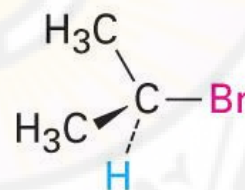
**Methyl**

< 1



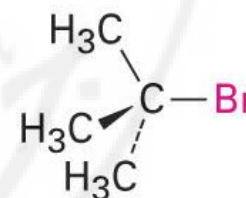
**Primary**

1



**Secondary**

12



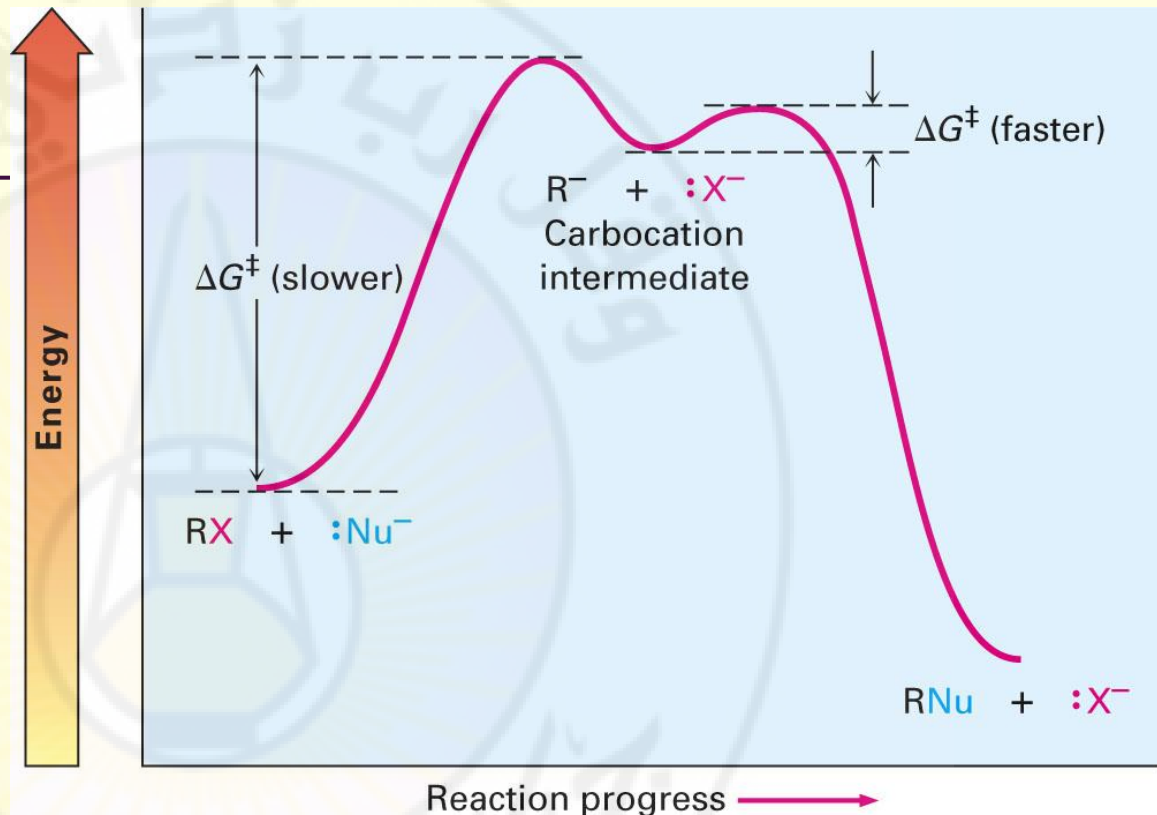
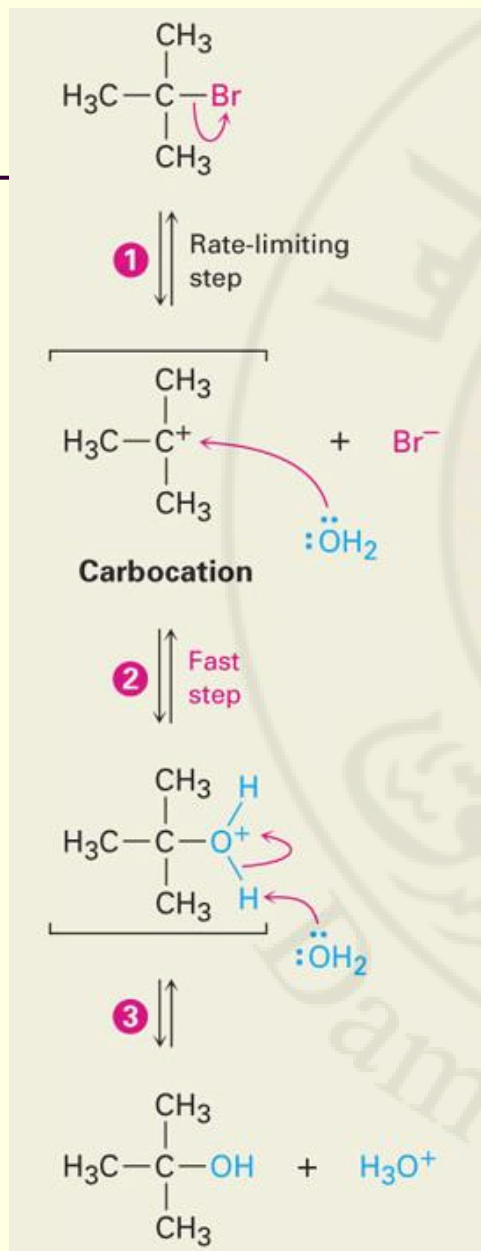
**Tertiary**

1,200,000

Relative  
reactivity

Reactivity

# S<sub>N</sub>1 Energy Diagram and Mechanism



© 2007 Thomson Higher Education

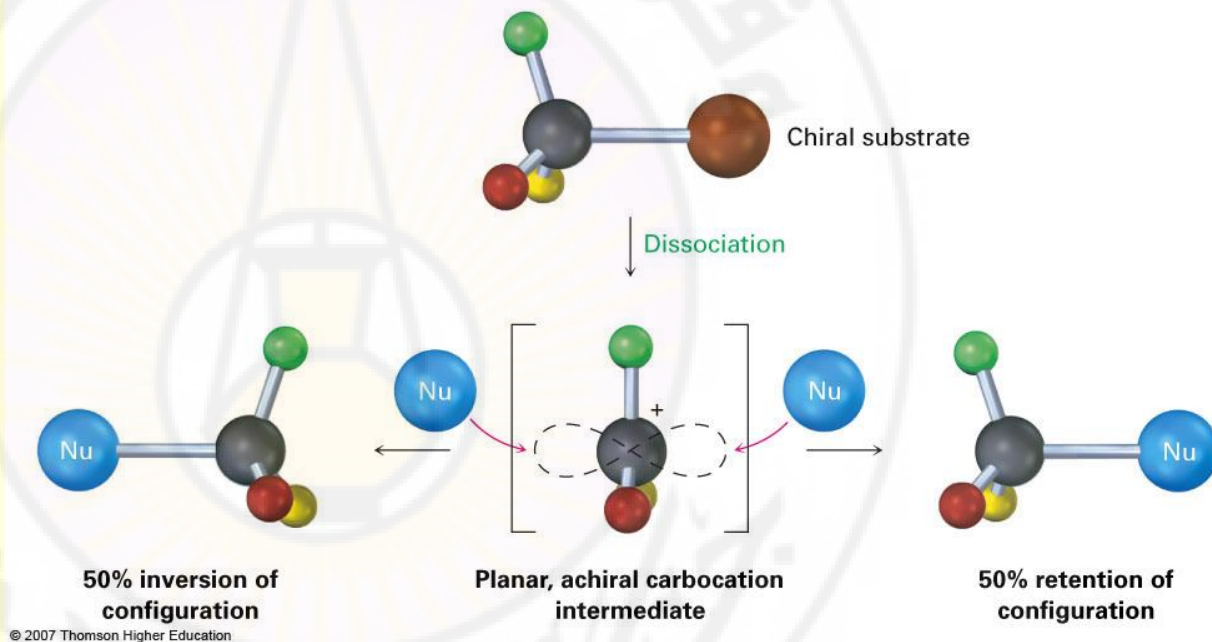
- Rate-determining step is formation of carbocation
- rate =  $k[RX]$

# Stereochemistry of S<sub>N</sub>1 Reaction

- The planar intermediate leads to loss of chirality

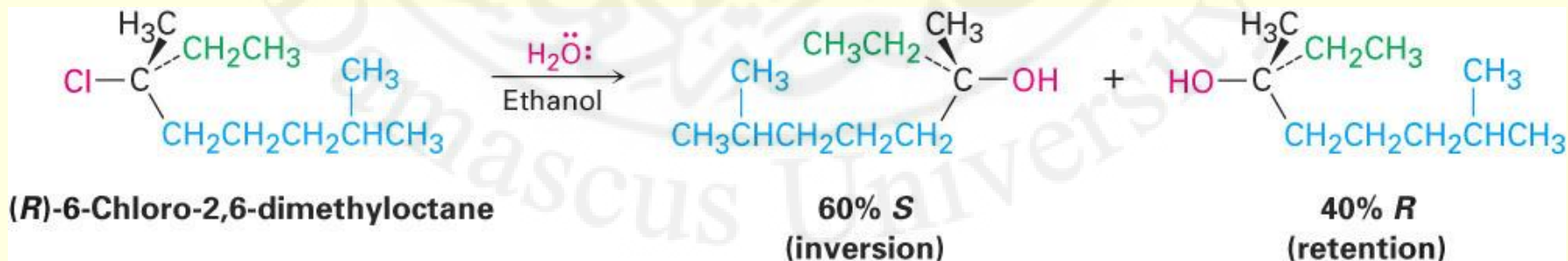
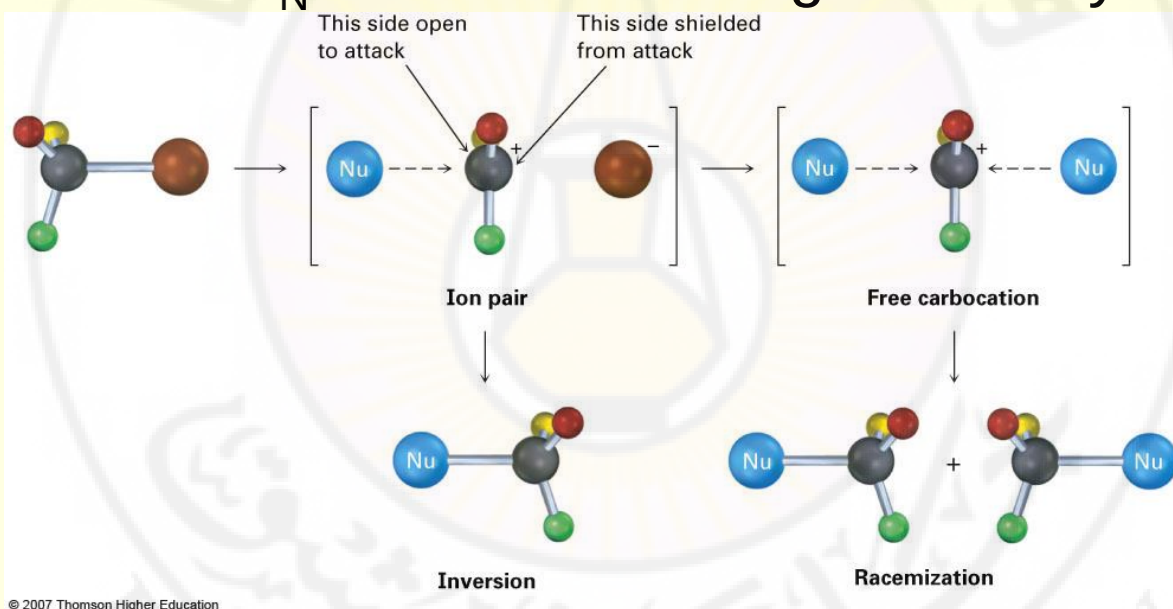
- A free carbocation is achiral

- Product is racemic or has some inversion



# $S_N1$ in Reality

- Carbocation is biased to react on side opposite leaving group
- Suggests reaction occurs with carbocation loosely associated with leaving group during nucleophilic addition (Ion Pair)
- Alternative that  $S_N2$  is also occurring is unlikely

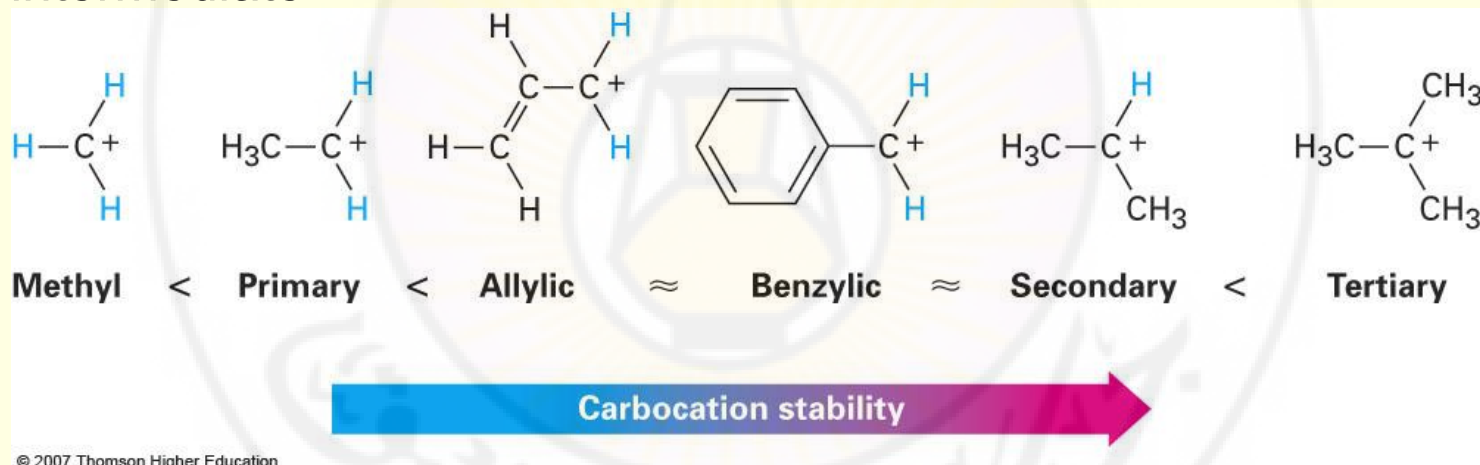


# 11.5 Characteristics of the S<sub>N</sub>1 Reaction

## Substrate

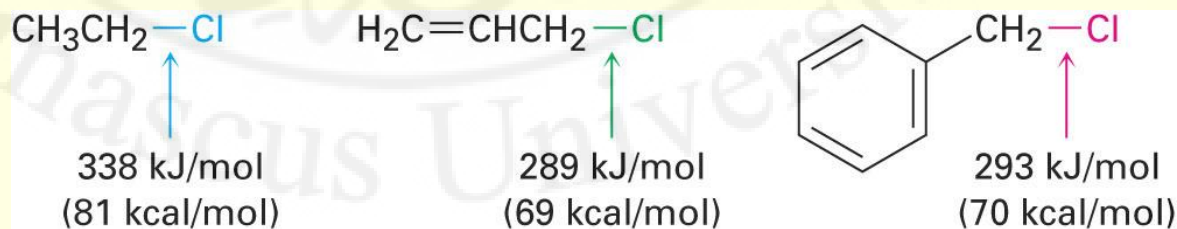
- Tertiary alkyl halide is most reactive by this mechanism

- Controlled by stability of carbocation
- Remember Hammond postulate, "Any factor that stabilizes a high-energy intermediate stabilizes transition state leading to that intermediate"



© 2007 Thomson Higher Education

- Allylic and benzylic intermediates stabilized by delocalization of charge
- Primary allylic and benzylic are also more reactive in the S<sub>N</sub>2 mechanism



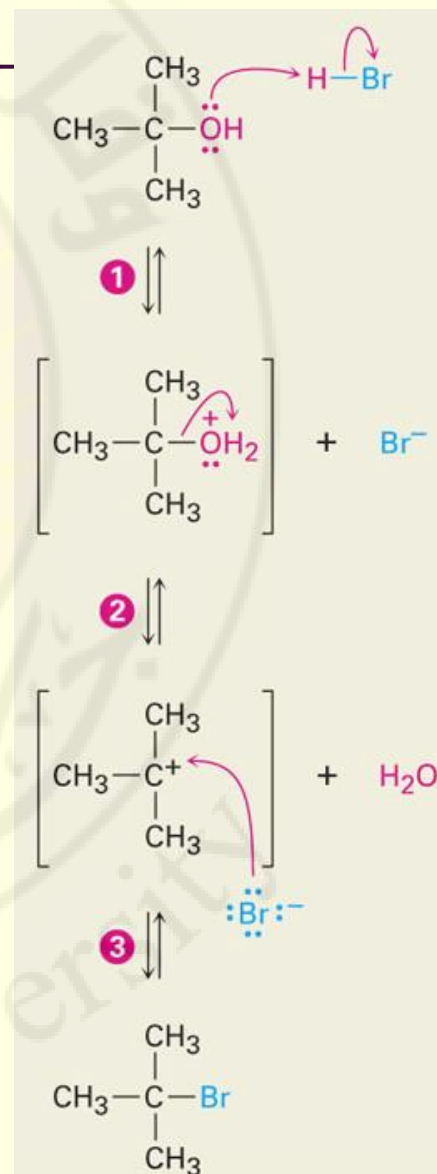
© 2007 Thomson Higher Education

# Effect of Leaving Group on S<sub>N</sub>1

- Critically dependent on leaving group
  - Reactivity: the larger halides ions are better leaving groups
- In acid, OH of an alcohol is protonated and leaving group is H<sub>2</sub>O, which is still less reactive than halide
- p-Toluensulfonate (TosO<sup>-</sup>) is excellent leaving group

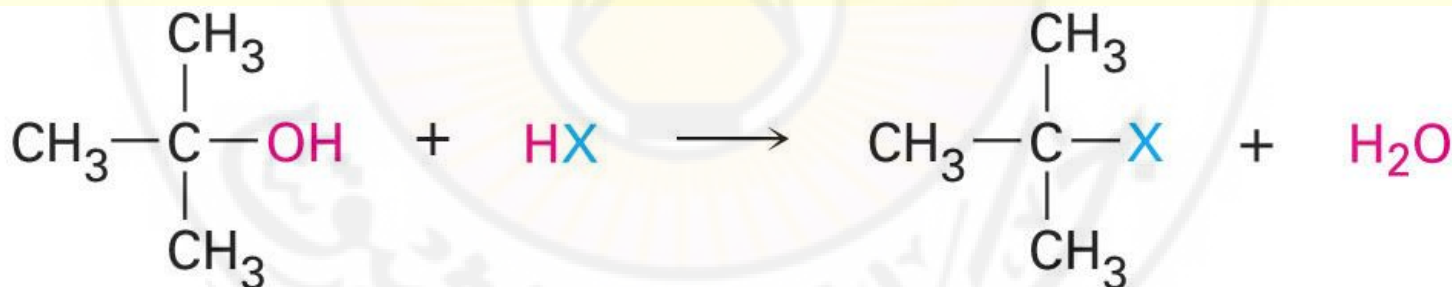


Leaving group reactivity



# Nucleophiles in S<sub>N</sub>1

- Since nucleophilic addition occurs *after* formation of carbocation, reaction rate is not normally affected by nature or concentration of nucleophile



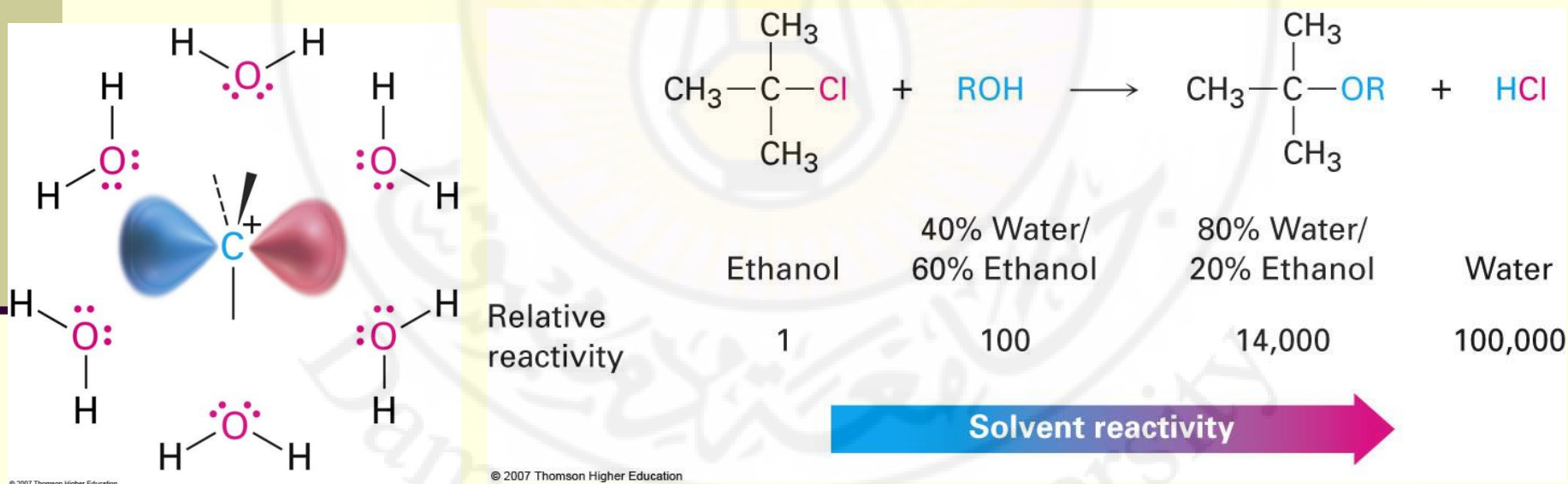
**2-Methyl-2-propanol**

(Same rate for  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

© 2007 Thomson Higher Education

# Solvent in S<sub>N</sub>1

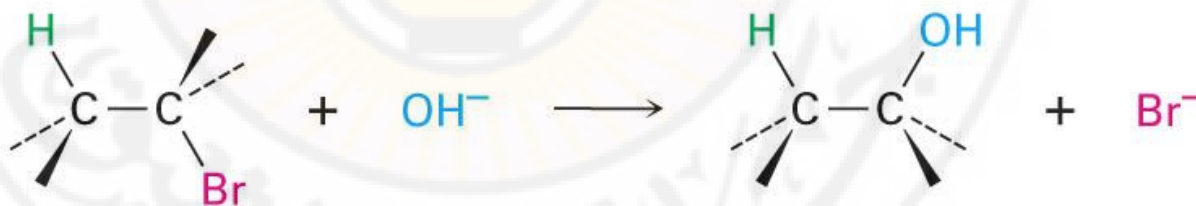
- Stabilizing carbocation also stabilizes associated transition state and controls rate
- Protic solvents favoring the S<sub>N</sub>1 reaction are due largely to stabilization of the transition state
- Protic solvents disfavor the S<sub>N</sub>2 reaction by stabilizing the ground state
- Polar, protic and unreactive Lewis base solvents facilitate formation of R<sup>+</sup>



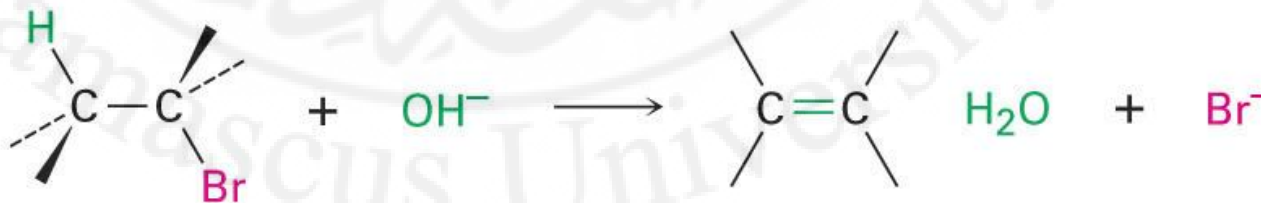
# 11.7 Elimination Reactions of Alkyl Halides: Zaitsev's Rule

- Elimination is an alternative pathway to substitution
- Opposite of addition
- Generates an alkene
- Can compete with substitution and decrease yield, especially for  $S_N1$  processes

## Substitution

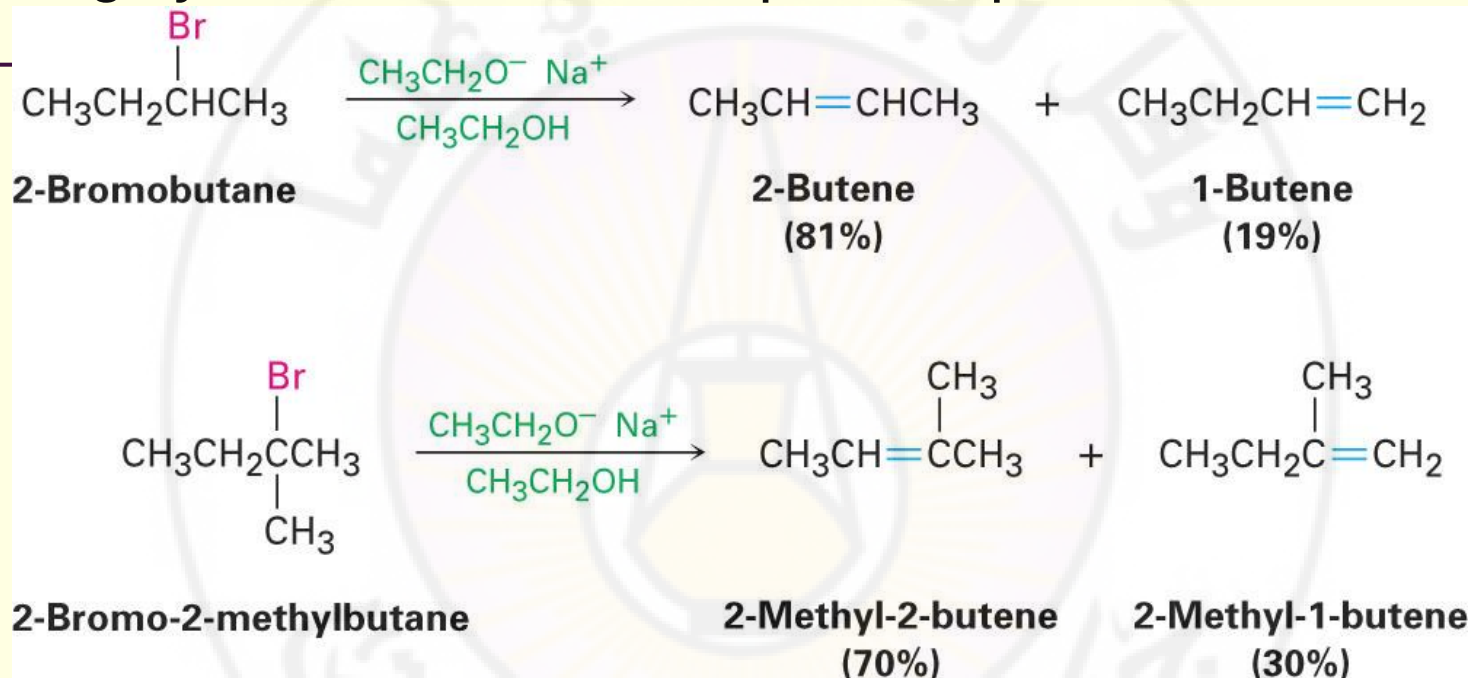


## Elimination



# Zaitsev's Rule for Elimination Reactions

- In the elimination of HX from an alkyl halide, the more highly substituted alkene product predominates



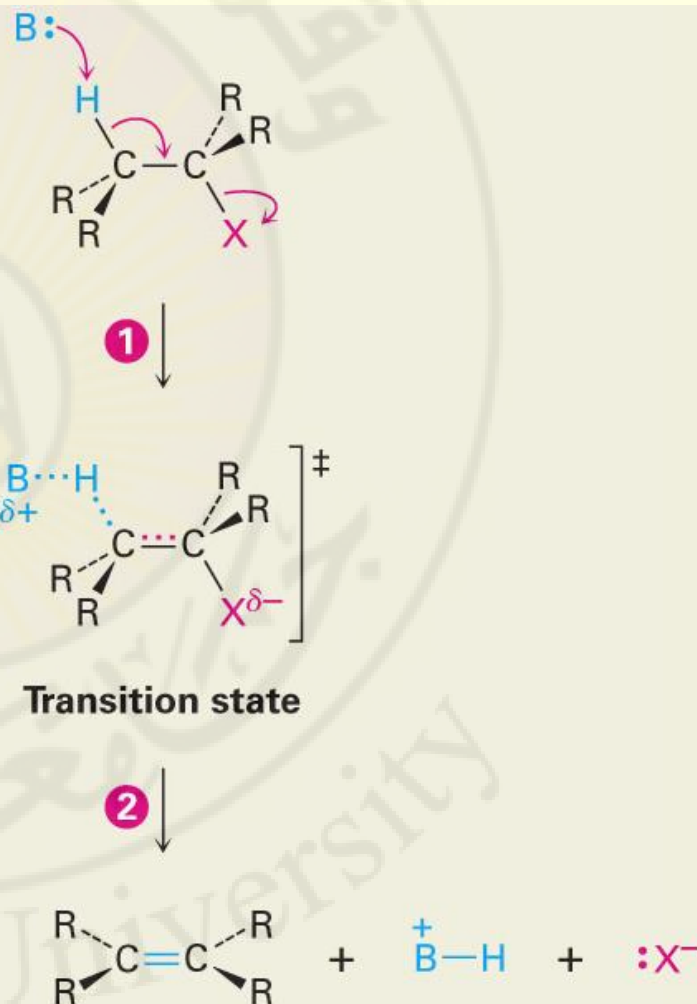
© 2007 Thomson Higher Education

## Mechanisms of Elimination Reactions

- E1:  $X^-$  leaves first to generate a carbocation
  - a base abstracts a proton from the carbocation
- E2: Concerted transfer of a proton to a base and departure of leaving group

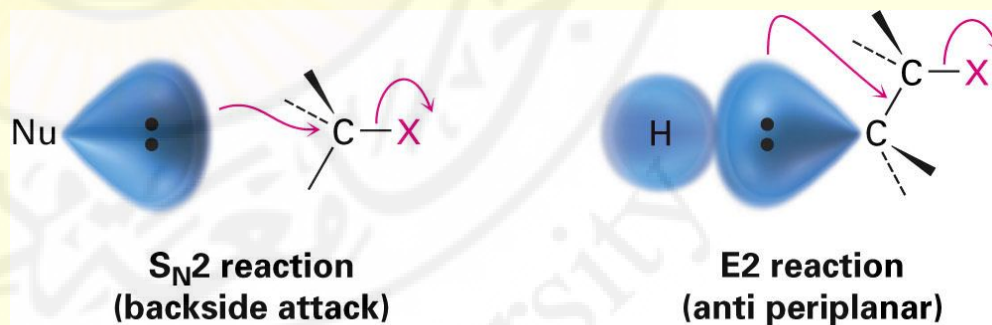
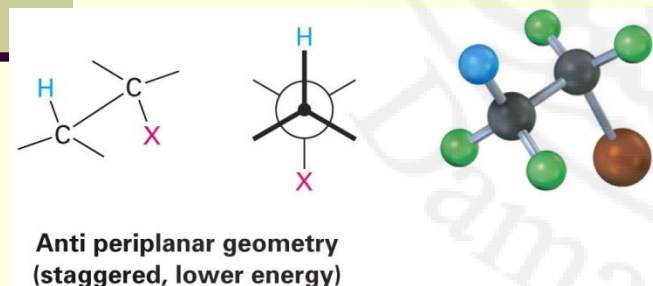
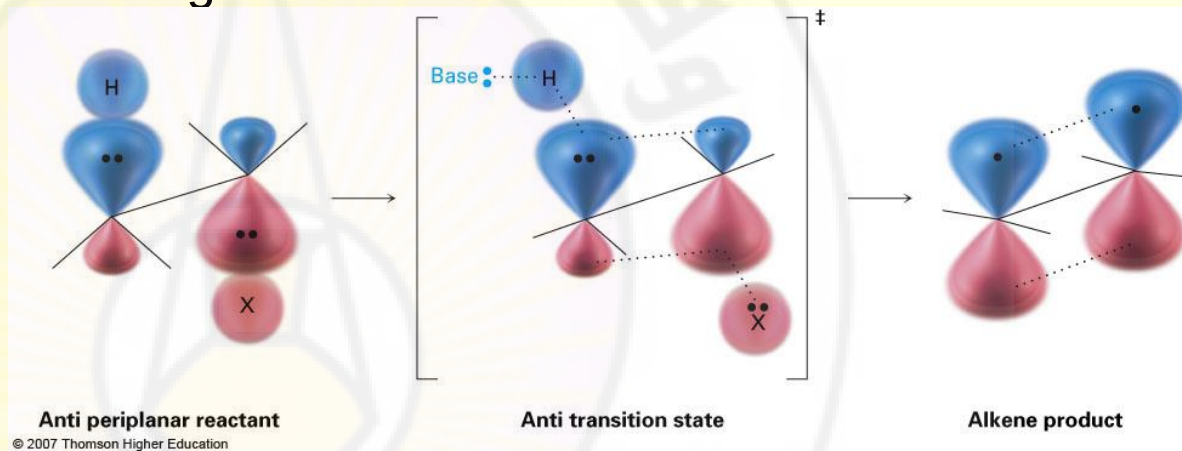
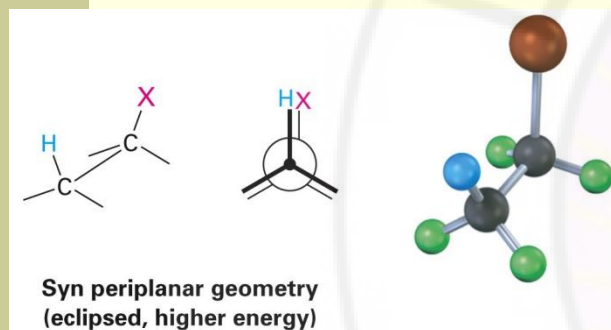
# 11.8 The E2 Reaction

- A proton is transferred to base as leaving group begins to depart
- Transition state combines leaving of X and transfer of H
- Product alkene forms stereospecifically
- Rate =  $k[\text{RX}][\text{B}]$



# Geometry of Elimination – E2

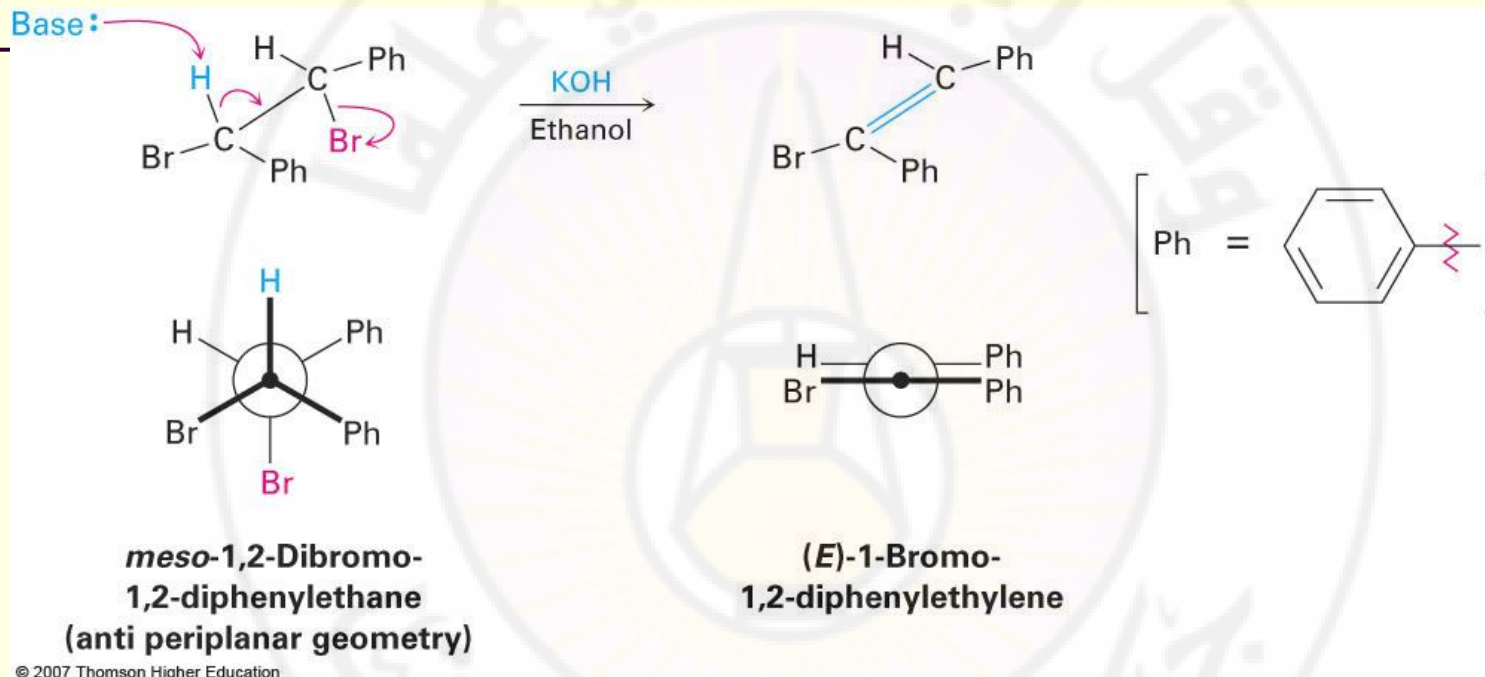
- Syn arrangement requires eclipsed conformation = disfavored
- Anti arrangement allows orbital overlap and minimizes steric interactions
- Overlap of the developing  $\pi$  orbital in the transition state requires  
periplanar geometry, anti arrangement



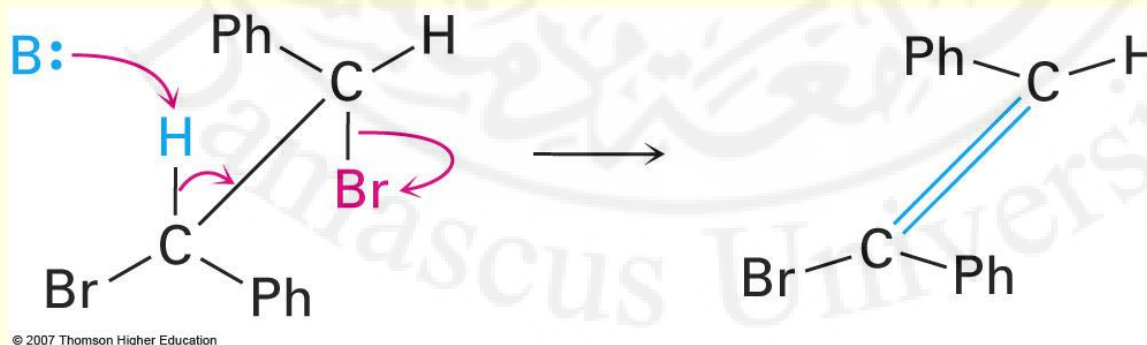
© 2007 Thomson Higher Education

# Predicting Product

- E2 is stereospecific
- Meso-1,2-dibromo-1,2-diphenylethane with base gives cis-1,2-diphenyl



- RR or SS 1,2-dibromo-1,2-diphenylethane gives trans 1,2-diphenyl

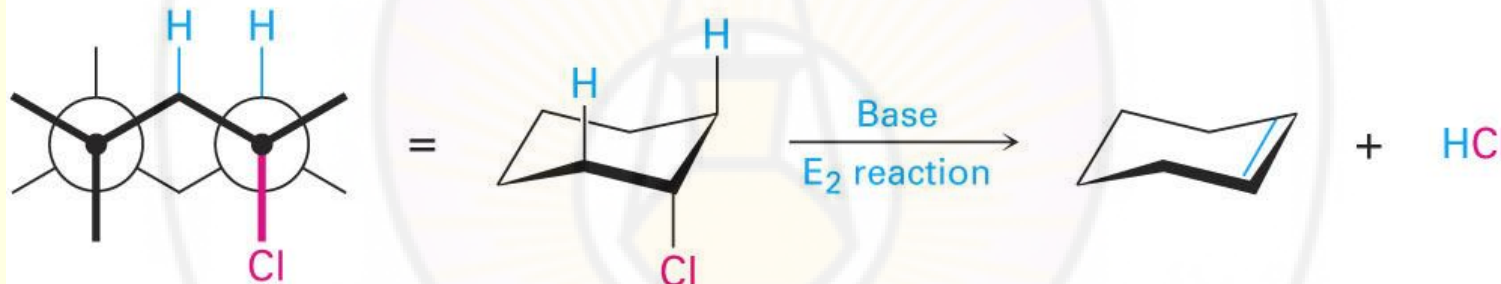


# E2 Reactions and Cyclohexene Formation

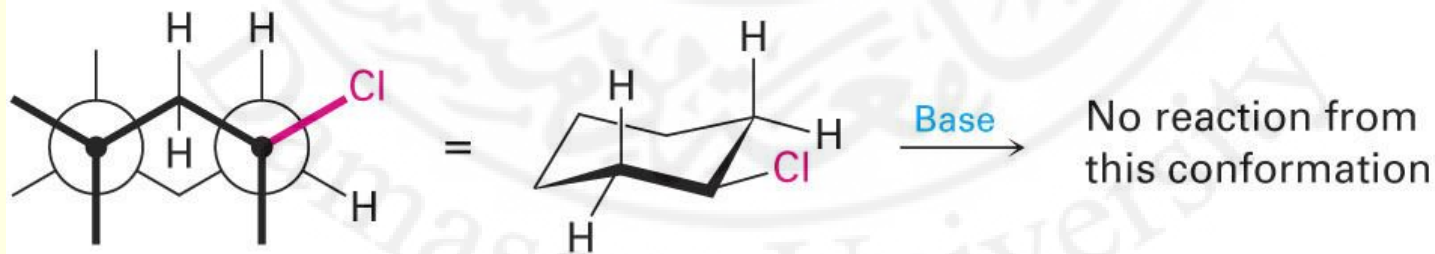
- Abstracted proton and leaving group should align trans-diaxial to be anti periplanar (*app*) in approaching transition state

- Equatorial groups are not in proper alignment

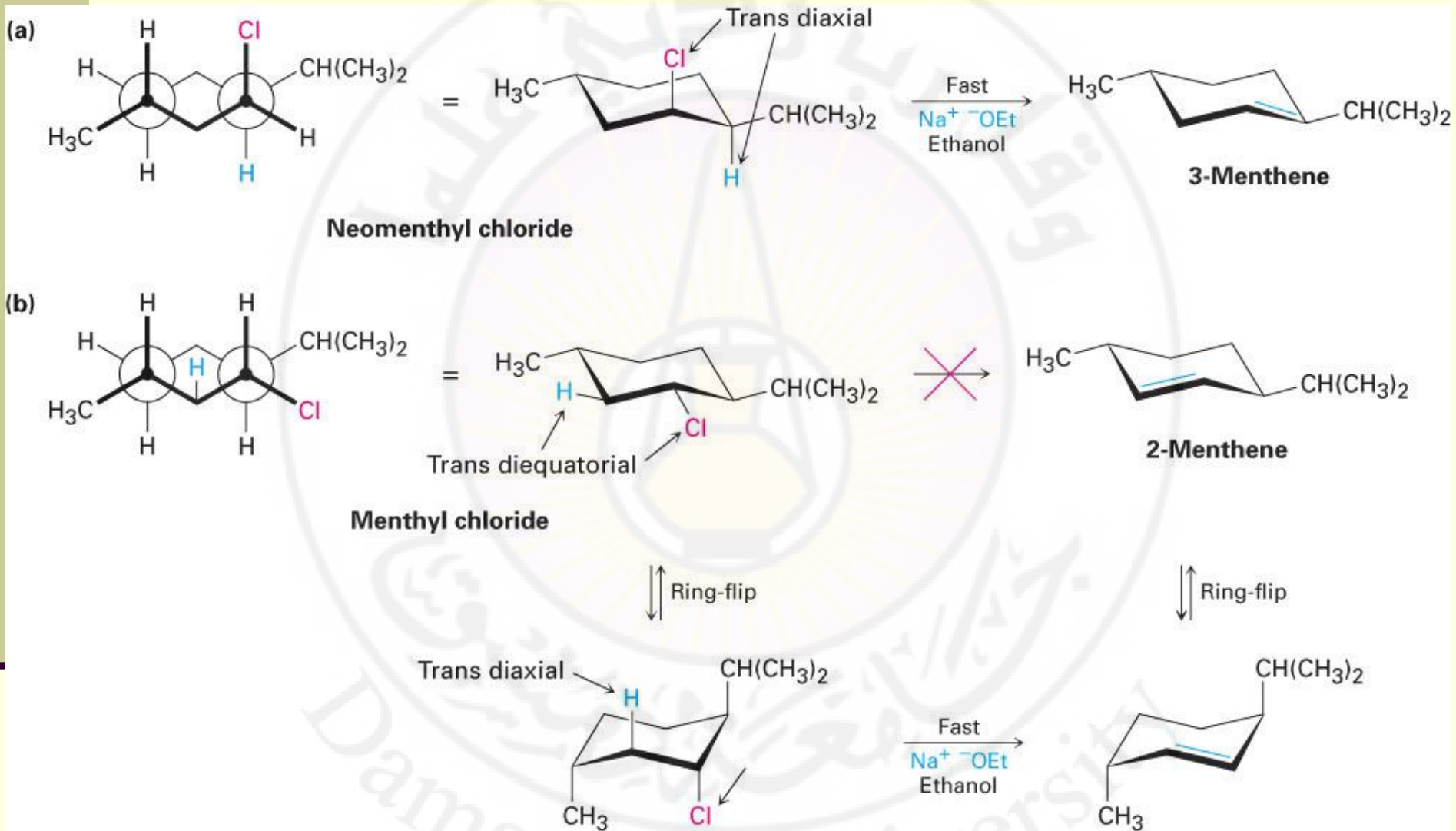
**Axial chlorine: H and Cl are anti periplanar**



**Equatorial chlorine: H and Cl are not anti periplanar**

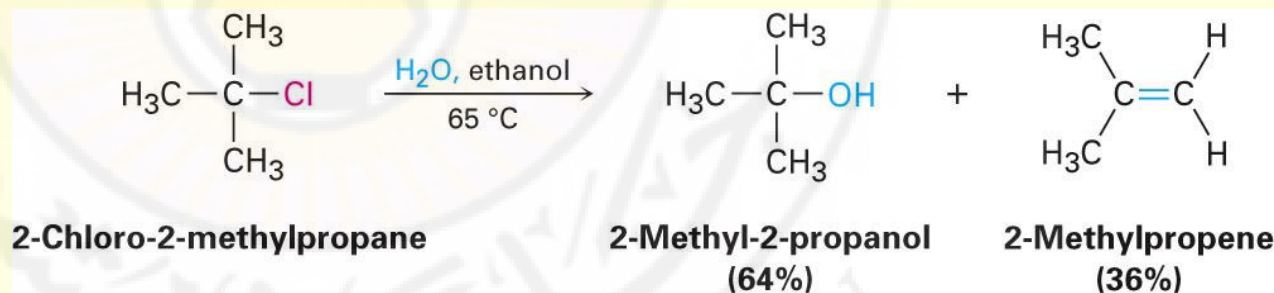
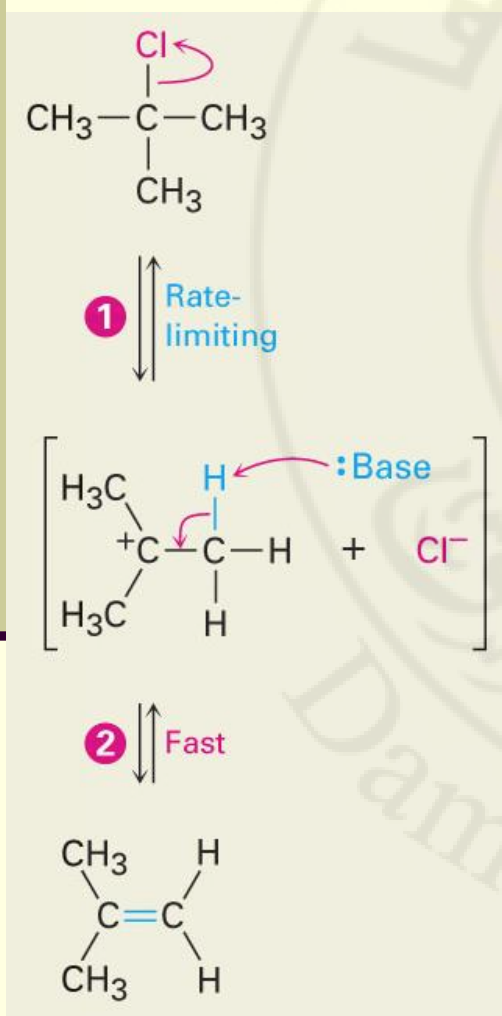


© 2007 Thomson Higher Education



# 11.10 The E1 Reaction

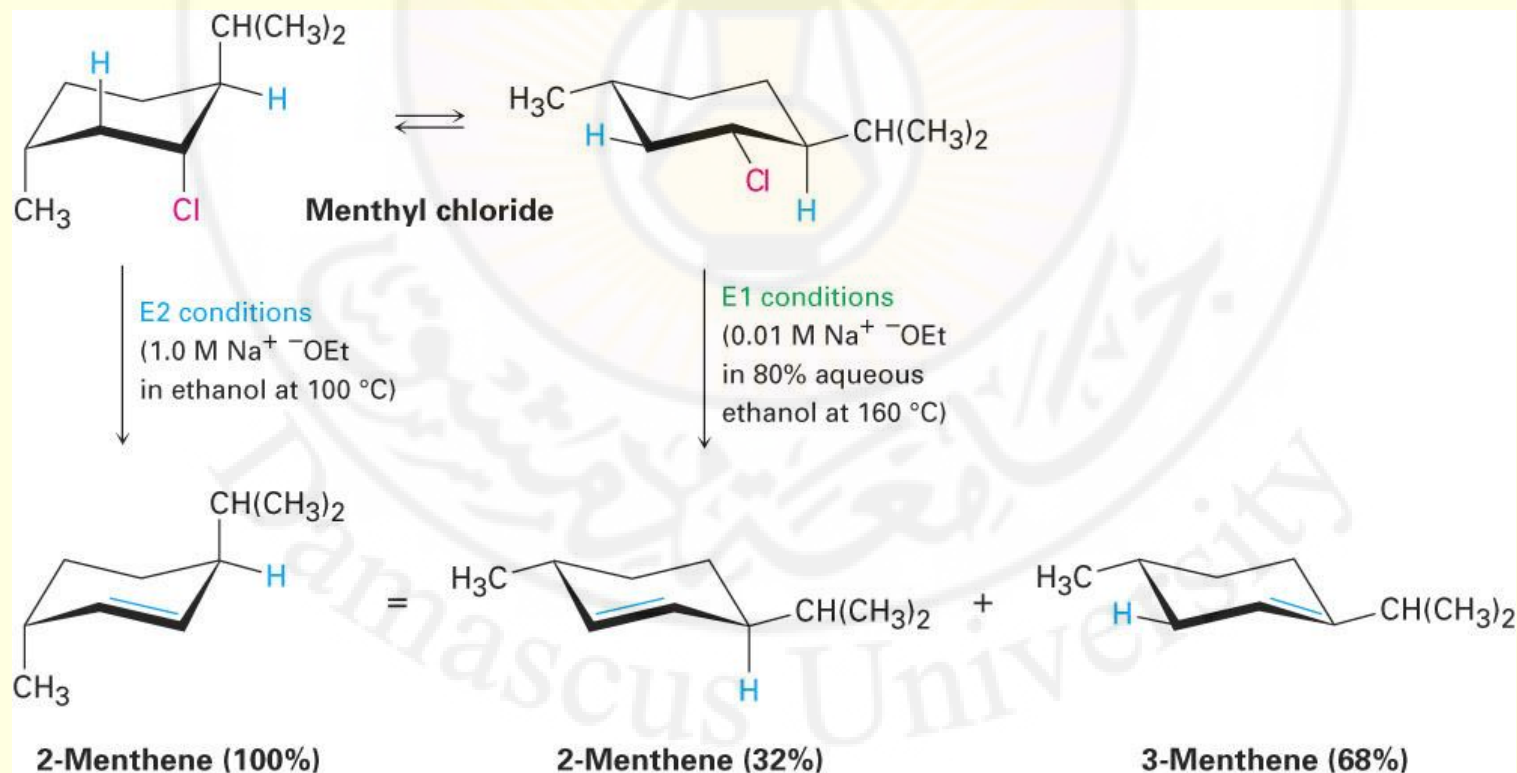
- Competes with  $S_N1$  and E2 at  $3^\circ$  centers
- Rarely have “clean”  $S_N2$  or E1 single products
- Rate =  $k [RX]$ , same as  $S_N1$



© 2007 Thomson Higher Education

# Comparing E1 and E2

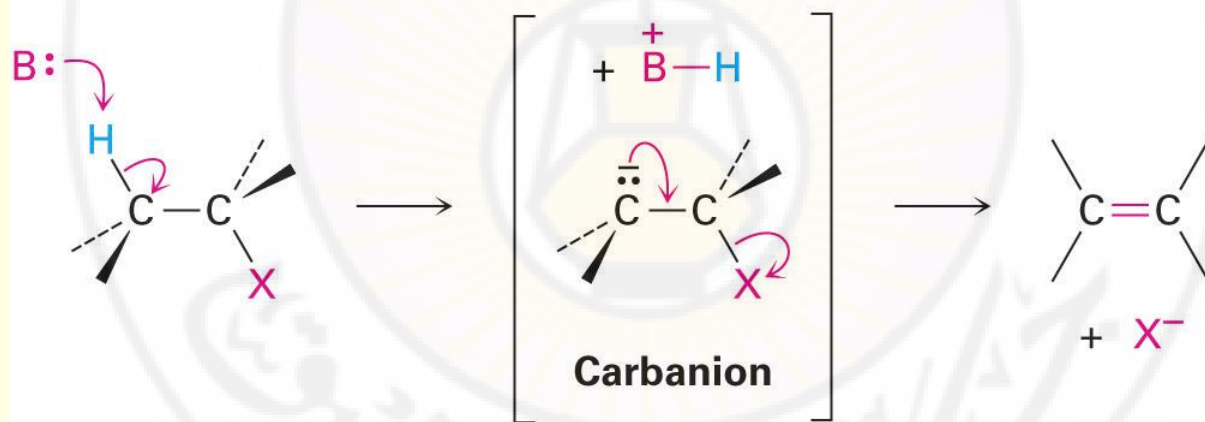
- Strong base is needed for E2 but not for E1
- E2 is stereospecific, E1 is not
- E1 gives Zaitsev orientation



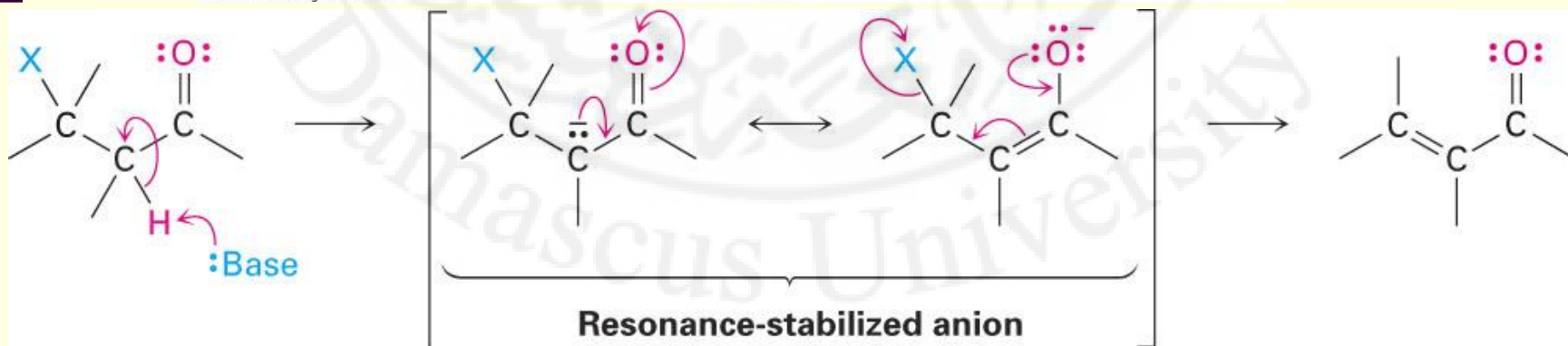
# E1cB Reaction

- Takes place through a carbanion intermediate
  - Common with very poor leaving group ( $\text{OH}^-$ )
- $\text{HO-C-C=O}$  fragment often involved

**E1cB Reaction:** C-H bond breaks first, giving a carbanion intermediate that loses  $\text{X}^-$  to form the alkene.



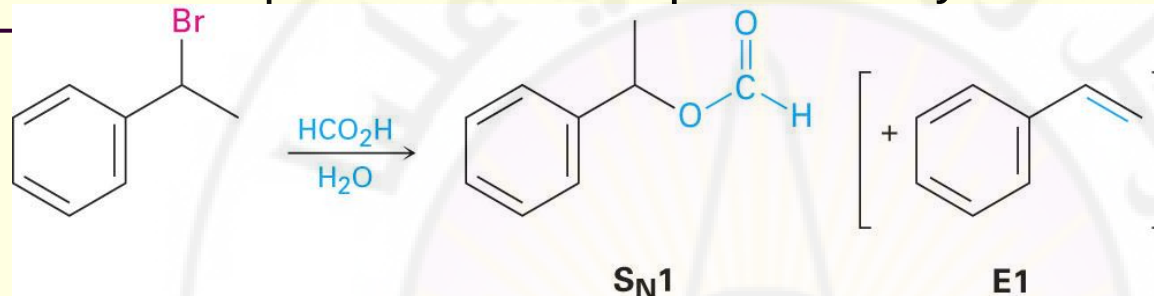
© 2007 Thomson Higher Education



© 2007 Thomson Higher Education

# Summary of Reactivity: S<sub>N</sub>2, S<sub>N</sub>1, E1, E2

- Alkyl halides undergo different reactions in competition, depending on the reacting molecule and the conditions
- Based on patterns, we can predict likely outcomes



Good L.G.  
2° alkyl halide  
Poor Nucleophile  
Polar Protic Solvent  
S<sub>N</sub>1 and E1 products

## ■ Primary Haloalkanes

- S<sub>N</sub>2 with any fairly good nucleophile
- E2 only if Bulky, strong base

## ■ Secondary Haloalkanes

- S<sub>N</sub>2 with good nucleophiles, weak base, Polar Aprotic Solvent
- S<sub>N</sub>1/E1 with good LG, weak Nu, Polar Protic Solvent
- E2 with strong base

## ■ Tertiary Haloalkane

- S<sub>N</sub>1/E1 with good LG, no base (solvolysis)
- E2 with strong base

# Alcohols

## الأغوال

جامعة دمشق

كلية الصيدلة – السنة الثانية

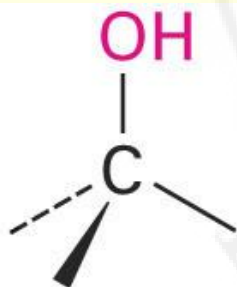
الكيمياء العضوية – الفصل الأول

د.أياد اللوص

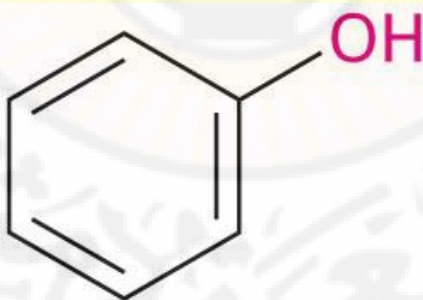
# Alcohols

# الأغوال

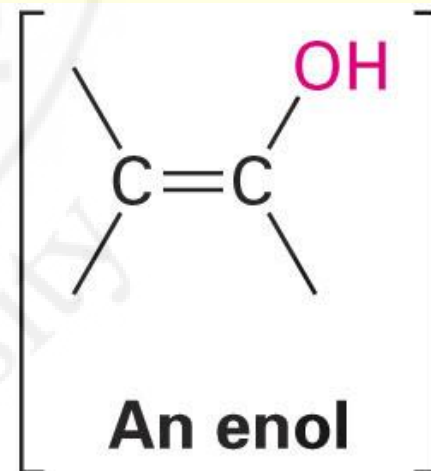
- تعتبر الاغوال والفينولات كمشتقات عضوية للماء الذي تم فيه استبدال احد الهيدروجينات بمجموعة عضوية R أو Ar على الترتيب
- من الناحية العملية تقتصر المجموعة الغولية على المركبات التي تكون فيها مجموعة OH مرتبطة الى ذرة كربون مشبعة وذات تهجين  $sp^3$  بينما تدعى المركبات التي تكون فيها مجموعة OH مرتبطة الى كربون فنيلى ذو تهجين  $sp^2$  ب الاينولات Enols



**An alcohol**



**A phenol**

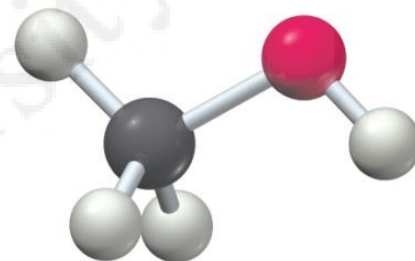
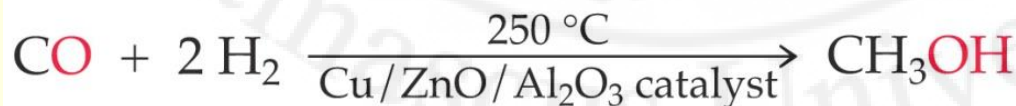


**An enol**

# Alcohols

# الأغوال

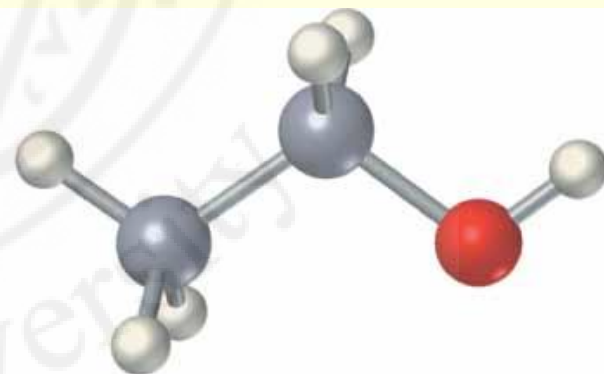
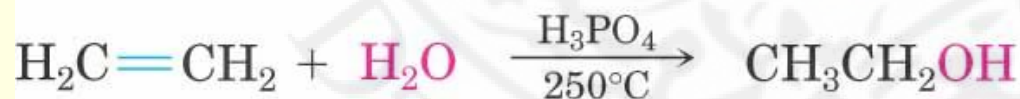
- ❖ تتواجد الاغوال بشكل واسع في الطبيعة وتملك العديد من التطبيقات الدوائية والصناعية
- ❖ فالميتانول احد اكثر المواد الكيميائية الصناعية اهمية حيث يستخدم صناعيا اما كمحل او كمادة اولية لانتاج الفورم الدهيد وحمض الاسيتيك
- ❖ يتم تحضيره بتسخين الخشب بغياب الهواء ولهذا السبب يطلق عليه كحول الخشب
- ❖ يتم تحضيره في الوقت الحاضر بواسطة الارجاع الوسيط ل احادي اكسيد الكربون مع غاز الهيدروجين.
- ❖ ومن الجدير بالذكر بان الميتانول مركب سام للبشر فهو يسبب العمى بالجرعات الصغيرة (15 مل) والموت بالجرعات الكبيرة (100-250 مل)



# Alcohols

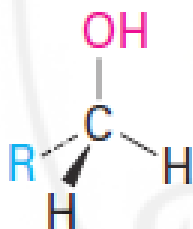
# الأغوال

- الايتانول احد المركبات الكيميائية الاولى التي تم تحضيرها وتنقيتها حيث تم تحضيره من تخمير الحبوب والسكريات منذ 9000 سنة بينما تعود تنقيته بواسطة التقطير على الاقل الى ما قبل القرن 12
- يستحصل الايتانول غير المعد للاستخدام البشري بواسطة تفاعل ال **Hydration** للايتلن بوجود وسيط من حمض الفوسفور.
- يستخدم الايتانول اما كمحل او كمركب وسيطي في تفاعلات كيميائية اخرى.

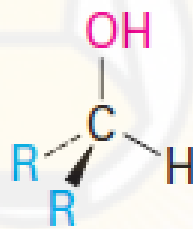


# تسمية الاغوال

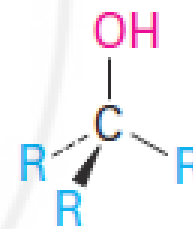
■ تصنف الاغوال الى اغوال اولية (1), ثانوية (2), ثالثية (3) وذلك تبعا لعدد المجموعات العضوية المرتبطة الى الكربون الحامل لمجموعة الهيدروكسيل.



A primary (1°) alcohol



A secondary (2°) alcohol



A tertiary (3°) alcohol

# تسمية الاغوال

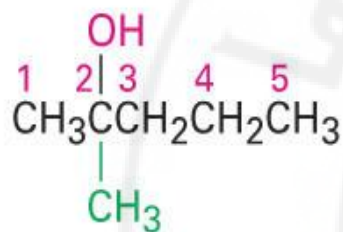
تسمى الاغوال البسيطة حسب نظام ال IUPAC كمشتقات لالكان باستخدام اللاحقة OL :

❖ **القاعدة 1 :** اختيار السلسلة الكربونية الاطول والحاوية على مجموعة الهيدروكسيل حيث يشتق الاسم باستبدال النهاية **e-** لالكان الموافق بالنهاية **ol** حيث يتم حذف النهاية **e** وذلك لمنع تلاقي حرفين صوتيين فعلى سبيل المثال **propanol** وليس **propaneol**

❖ **القاعدة 2 :** ترقيم السلسلة الكربونية يبدأ من النهاية الاقرب لمجموعة الهيدروكسيل

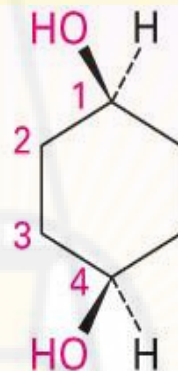
❖ **القاعدة 3 :** ترقيم المتبادلات تبعا لمواضعها على السلسلة وكتابة الاسم بذكر المتبادلات بالترتيب الابدجي مع تحديد الموضع الذي ترتبط عليه مجموعة ال **OH**

# تسمية الاغوال



**2-Methyl-2-pentanol**  
(New: **2-Methylpentan-2-ol**)

© 2007 Thomson Higher Education

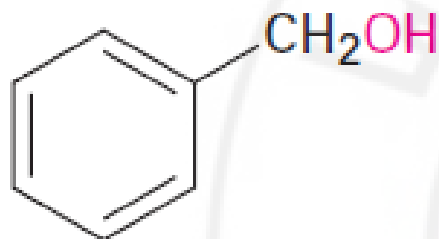


**cis-1,4-Cyclohexanediol**  
(New: **cis-Cyclohexane-1,4-diol**)



**3-Phenyl-2-butanol**  
(New: **3-Phenylbutan-2-ol**)

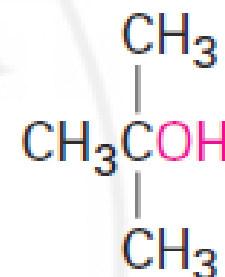
# تملك بعض الاغوال اسماء شائعة تم قبولها من قبل ال IUPAC:



**Benzyl alcohol**  
(phenylmethanol)



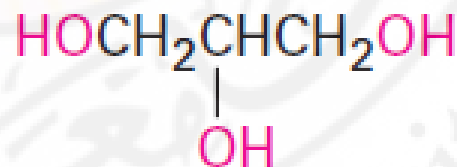
**Allyl alcohol**  
(2-propen-1-ol)



***tert*-Butyl alcohol**  
(2-methyl-2-propanol)

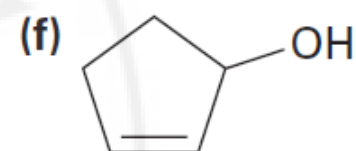
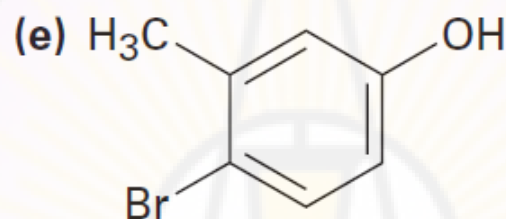
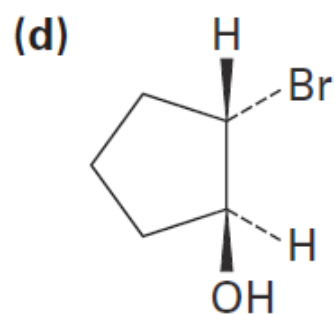
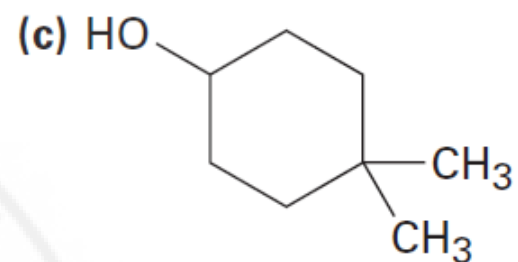
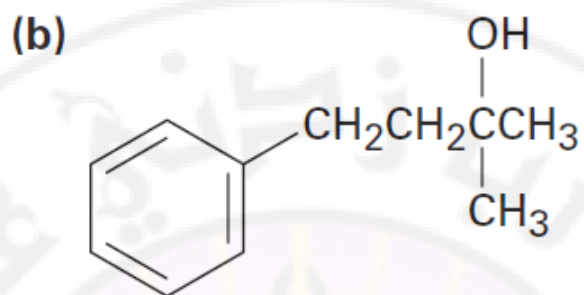
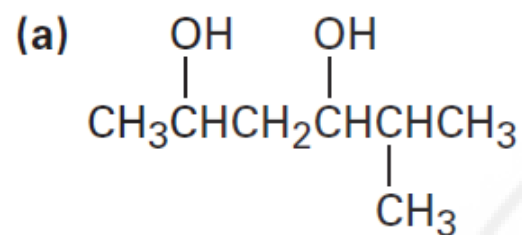


**Ethylene glycol**  
(1,2-ethanediol)



**Glycerol**  
(1,2,3-propanetriol)

Give IUPAC names for the following compounds:



Draw structures corresponding to the following IUPAC names:

(a) (Z)-2-Ethyl-2-buten-1-ol

(b) 3-Cyclohexen-1-ol

(c) *trans*-3-Chlorocycloheptanol

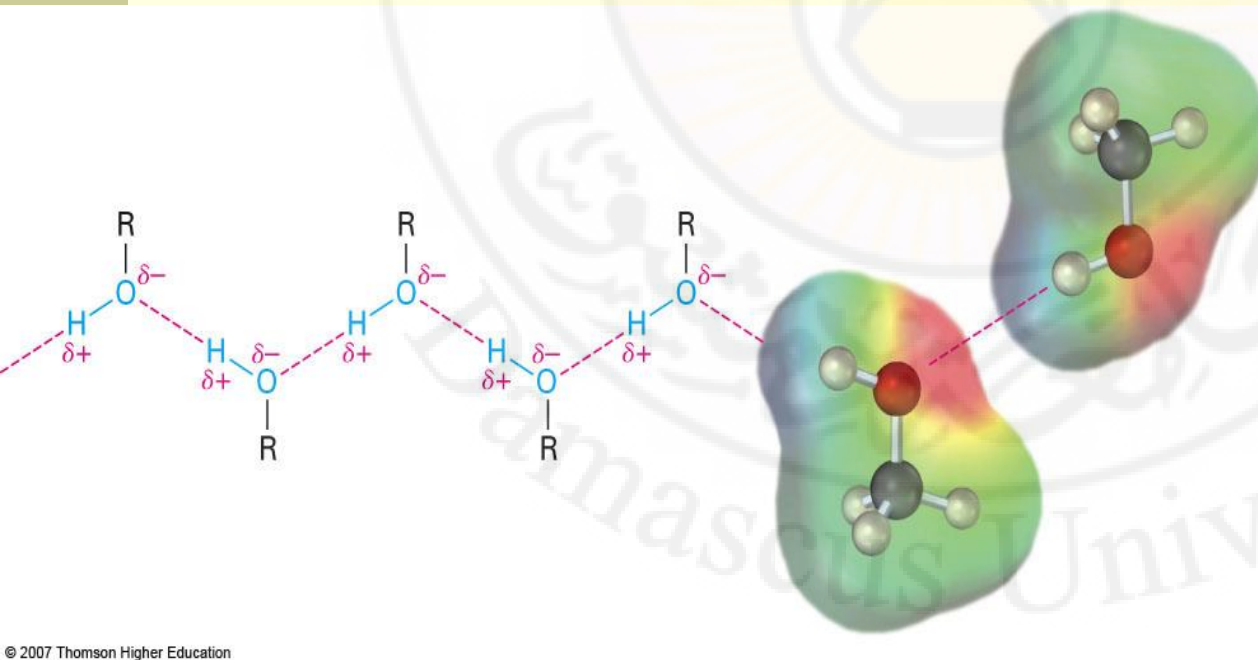
(d) 1,4-Pentanediol

(e) 2,6-Dimethylphenol

(f) *o*-(2-Hydroxyethyl)phenol

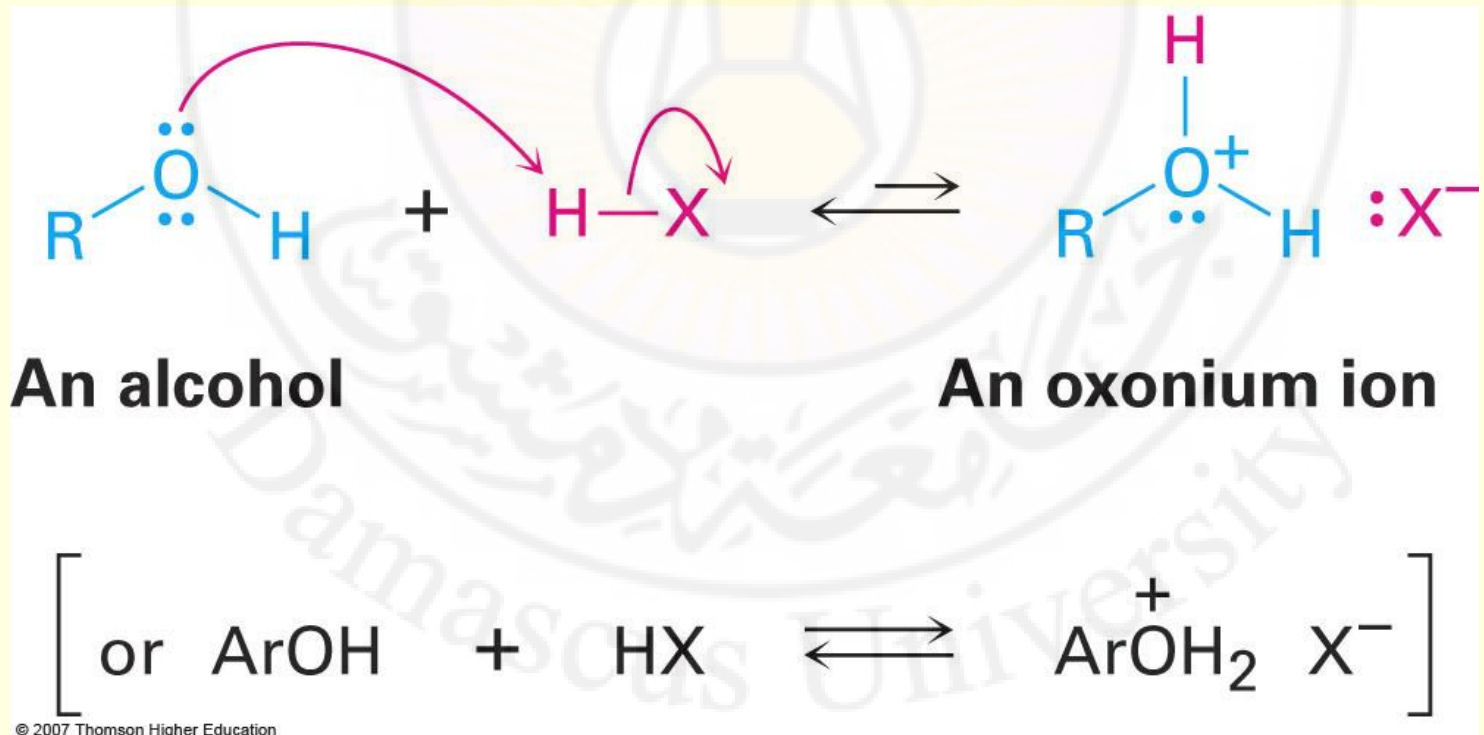
# خصائص الاغوال

- تملك الاغوال والفنولات بنية فراغية حول الاكسجين مشابهة لتلك الموجودة في الماء
- زاوية الرابط  $R-O-H$  قيمة بحدود زاوية رابط رباعي الوجوه (109 في الميثانول على سبيل المثال) ولذرة الاكسجين تهجين  $sp^3$  كما في حالة الماء.
- تملك الاغوال والفنولات درجات غليان اعلى مما هو متوقع وذلك بسبب الروابط الهيدروجينية.



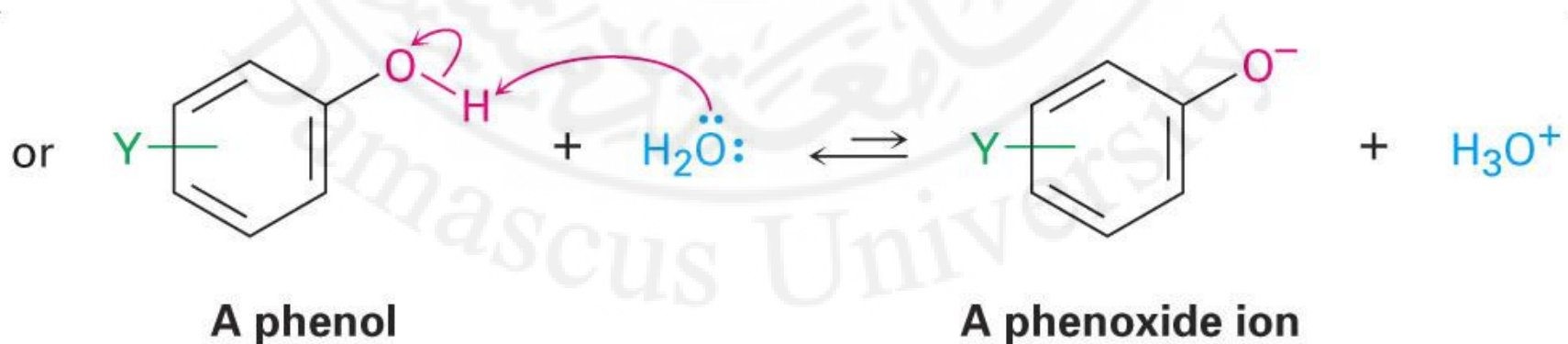
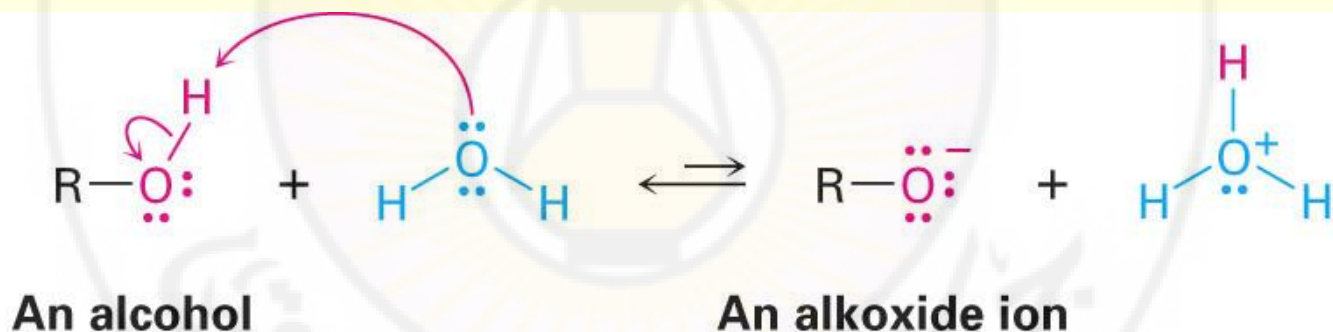
# خصائص الاغوال

■ تشابه اخر مع الماء يكمن في كون الاغوال هي اسس وحموض ضعيفة وكأسس ضعيفة فانها تتبرتن بشكل عكوس بواسطة الحموض القوية لتعطي شوارد الاوكسونيوم



# خصائص الاغوال

■ وكحماض ضعيفة فانها تتشرد بشكل ضعيف في محلول ممدد بواسطة منح بروتونها للماء مولدة شاردة  $\text{H}_3\text{O}^+$  وشاردة الالكوكسيد alkoxide ion



# Alcohol Acidity

## حموضة الاغوال

- ان قوة أي حمض في الماء يمكن ان يعبر عنها بثابتة الحموضة  $K_a$ :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad pK_a = -\log K_a$$

- فالمركبات ذات ال  $K_a$  الصغيرة و ال  $pK_a$  الكبيرة تكون اقل حموضة
- بينما المركبات ذات ال  $K_a$  الكبيرة و ال  $pK_a$  الصغيرة تكون اكثر حموضة
- الاغوال البسيطة مثل الميتانول والايثانول تملك تقريبا نفس حموضة الماء
- يمكن ان يكون للمجموعات المتبادلة تأثير كبير على الحموضة فعلى سبيل المثال فان tert-butyl alcohol هو حمض ضعيف و 2,2,2-trifluoroethanol هو حمض قوي
- فان الفنولات والتيلولات (وهي مضاهئات كبريتية للاغوال) اكثر حموضة بكثير من الماء

| Compound                            | pK <sub>a</sub> |
|-------------------------------------|-----------------|
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH | 18.00           |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH  | 16.00           |
| H <sub>2</sub> O                    | 15.74           |
| CH <sub>3</sub> OH                  | 15.54           |
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH  | 12.43           |
| <i>p</i> -Aminophenol               | 10.46           |
| CH <sub>3</sub> SH                  | 10.3            |
| <i>p</i> -Methylphenol              | 10.17           |
| Phenol                              | 9.89            |
| <i>p</i> -Chlorophenol              | 9.38            |
| <i>p</i> -Nitrophenol               | 7.15            |

Weaker  
acid

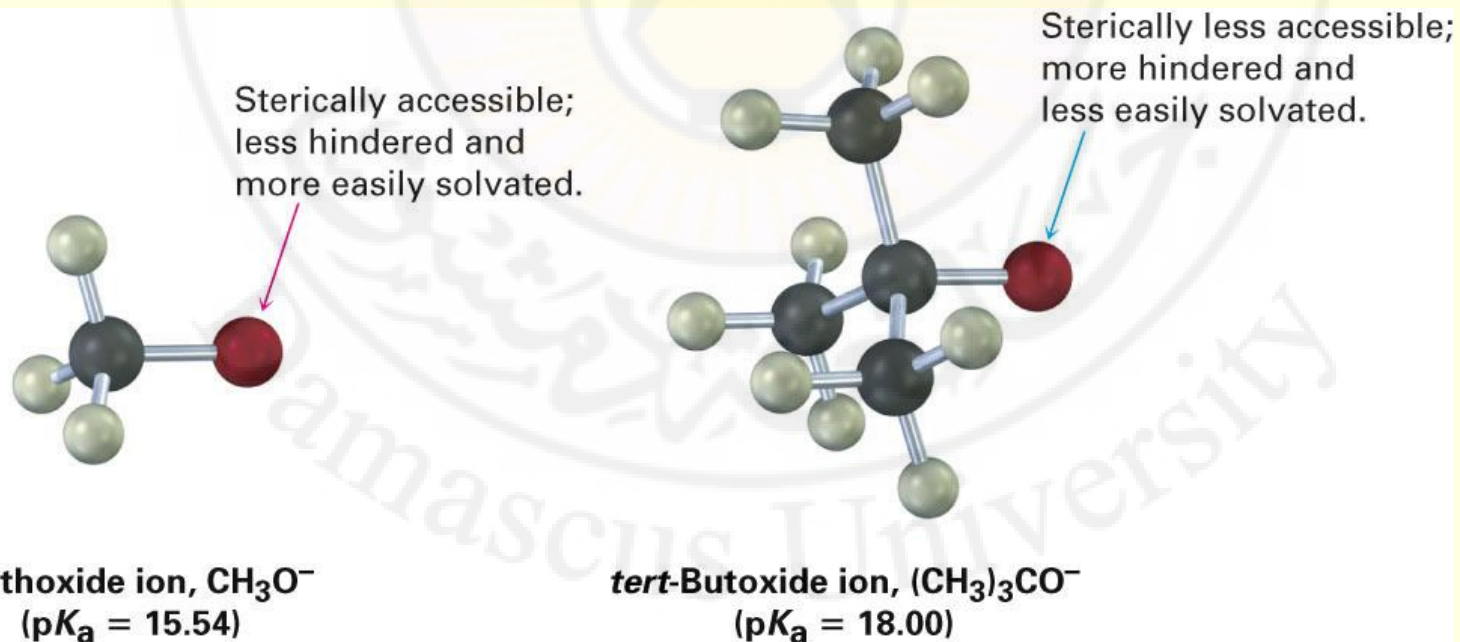


Stronger  
acid

# Alcohol Acidity

## حموضة الاغوال

- ان تأثير المتبادل الالكيلي على حموضة الاغوال يعود بشكل رئيسي الى انحلالية شاردة الالكوكسيد الناتجة عن التشرد.
- فكلما كان انحلال شاردة الالكوكسيد اكثر سهولة كلما كانت هذه الشاردة اكثر ثباتا وكلما كان تشكل هذه الشاردة مفضلا من الناحية الطاقية وكلما كانت حموضة الغول الموافق اكبر.

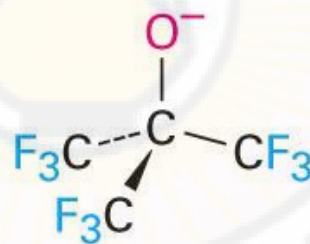


# Alcohol Acidity

## حموضة الاغوال

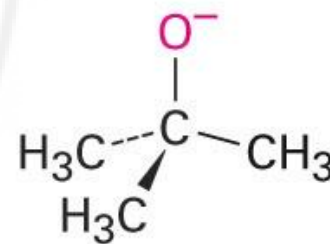
- تعتبر التأثيرات التحريضية هامة ايضا في تحديد حموضة الاغوال فالمتبادلات الساحبة للالكترونات على سبيل المثال تعمل على زيادة ثباتية شاردة الالكوكسيد وذلك من خلال نشر او توزيع الشحنة على حجم اكبر جاعلة من الغول اكثر حموضة

Electron-withdrawing groups stabilize the alkoxide ion and lower the  $pK_a$ .



$pK_a = 5.4$

versus



$pK_a = 18.0$

# Alcohol Acidity

## حموضة الاغوال

- بما ان الاغوال هي عبارة عن حموض ضعيفة فانها لا تتفاعل مع الاسس الضعيفة كالامينات او شوارد البيكربونات
- تتفاعل بشكل ضعيف مع هيدروكسيدات المعادن مثل  $\text{NaOH}$
- لكنها تتفاعل مع:

(1) المعادن القلوية مثل  $\text{Na, K, Li}$

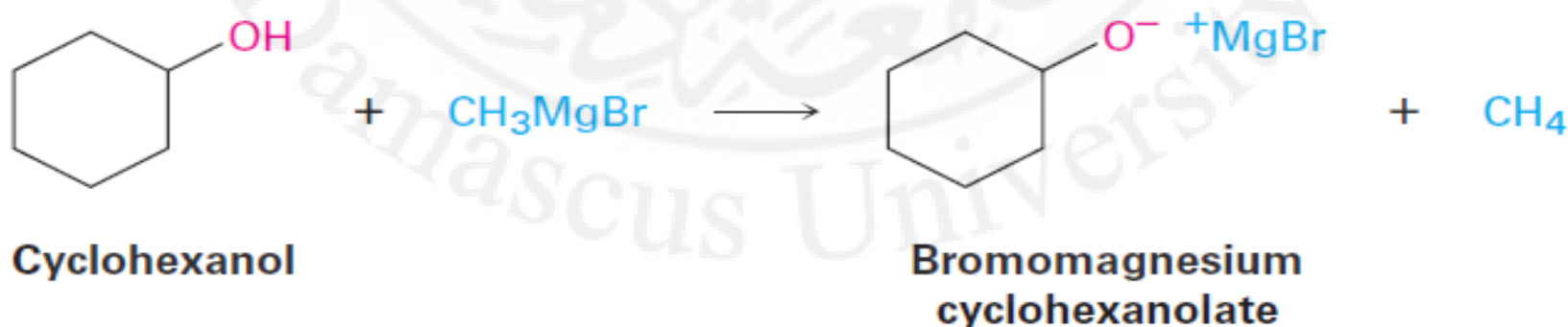
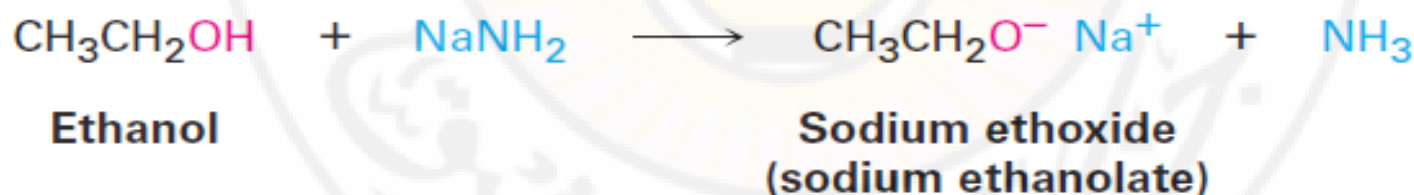
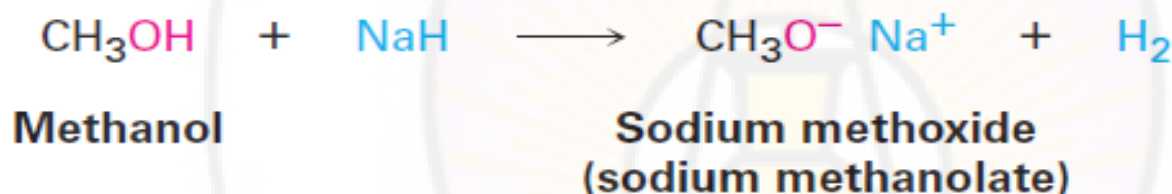
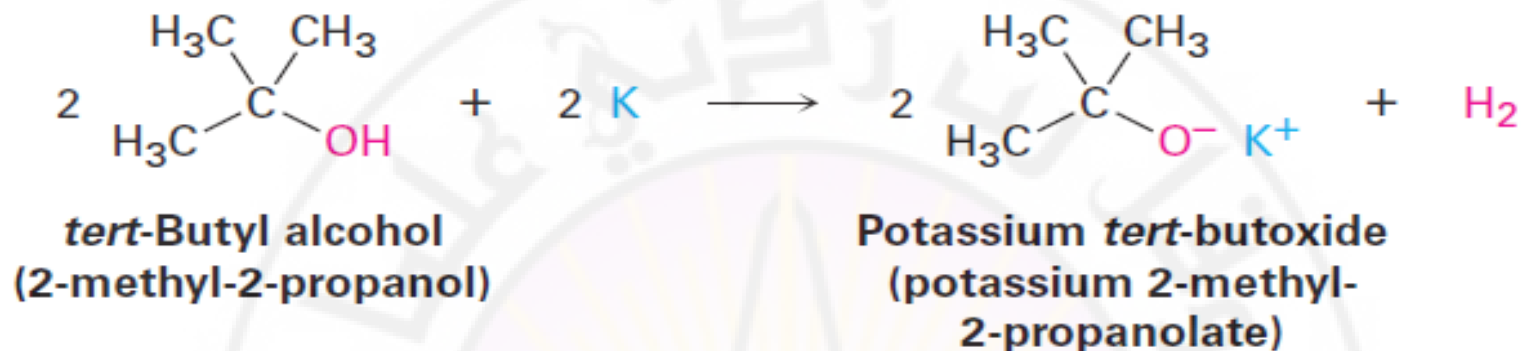
(2) والاسس القوية مثل هيدريد الصوديوم  $\text{NaH}$

(3) واميد الصوديوم  $\text{NaNH}_2$

(4) وكواشف غرينيار  $\text{RMgX}$ .

ان شوارد الالكوكسيد الناتجة تسمى عادة باضافة اللاحقة **ate** الى اسم الغول فالميتانول على سبيل المثال يصبح ميتانولات

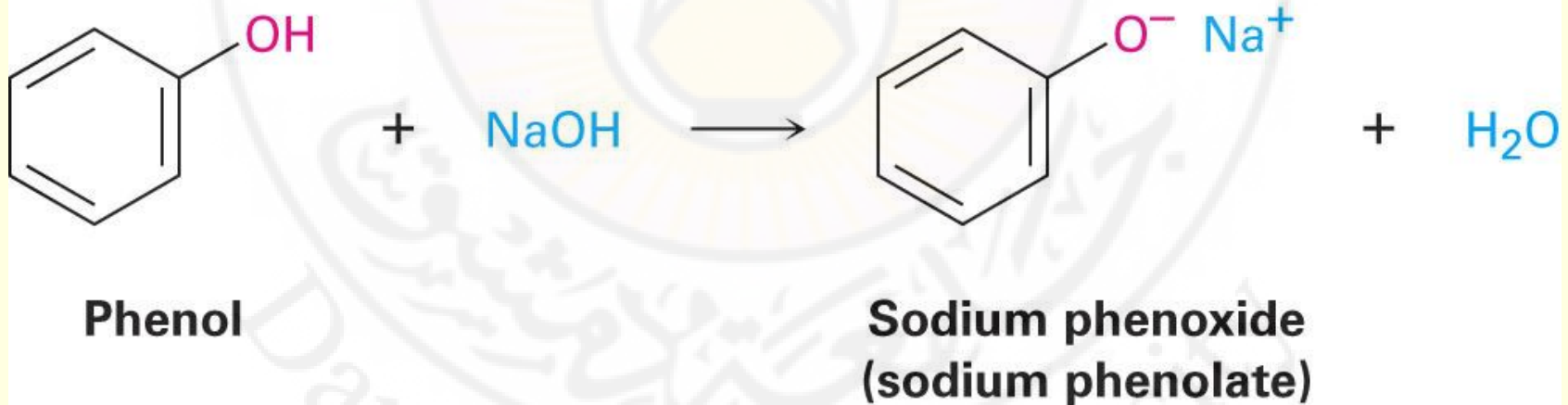
# حموضة الاغوال



# Alcohol Acidity

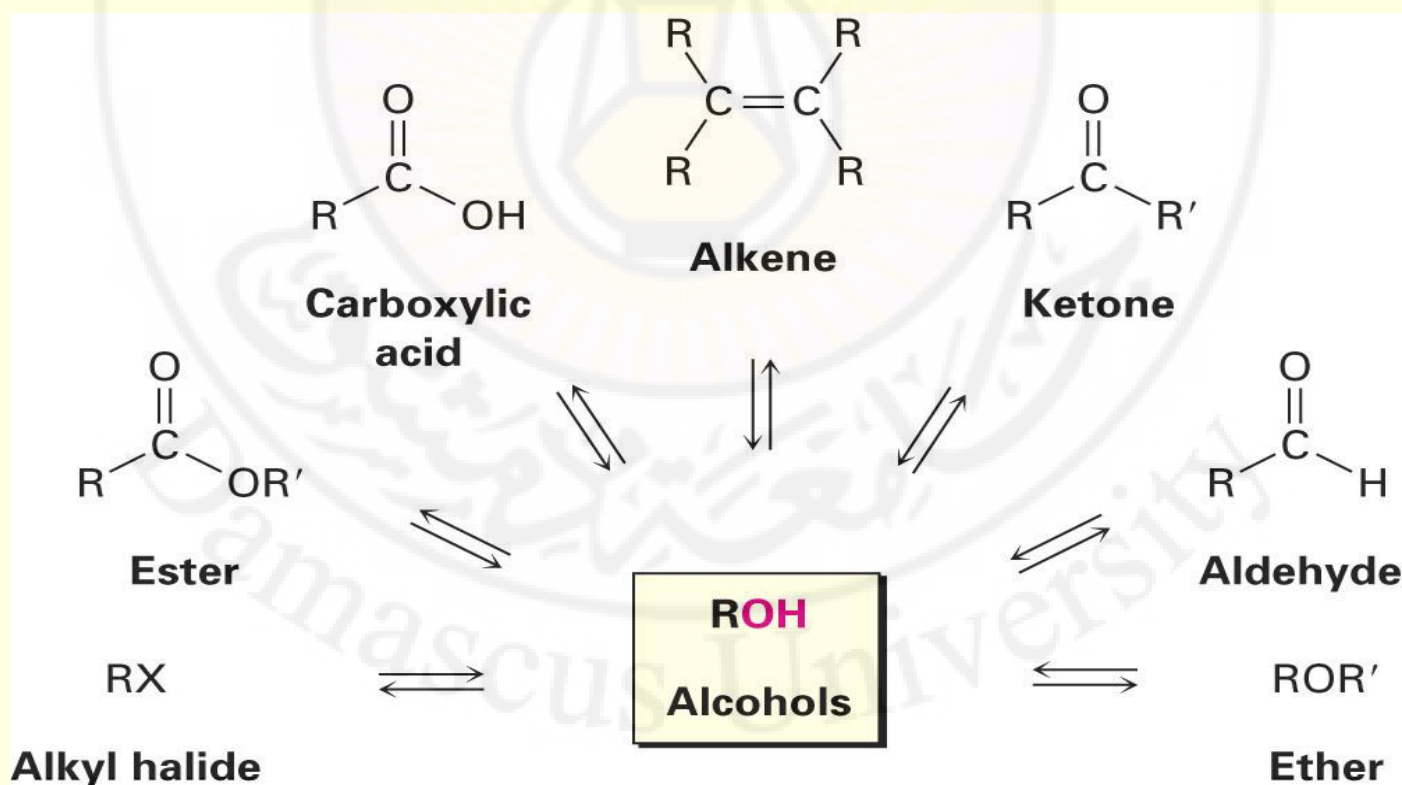
## حموضة الاغوال

- تعتبر الفنولات اكثر حموضة من الاغوال لذلك فانها تنحل في المحاليل المائية الممددة ل **NaOH** كما و يمكن فصلها ببساطة عن مزيج بواسطة استخلاص اساسي الى محلول مائي ومن ثم يتبع ذلك اعادة تحميض



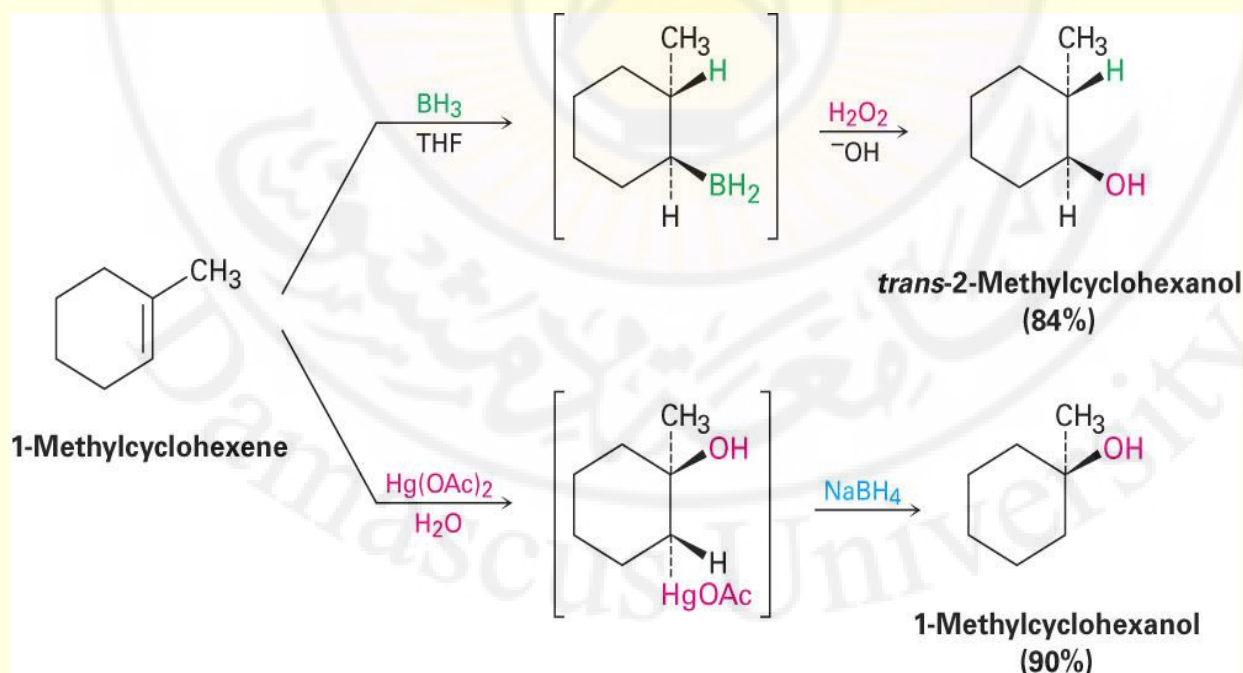
# تحضير الاغوال

- يمكن تحضير الاغوال من العديد من المركبات ك الالكينات, هاليدات الالكيل, الكيتونات, الاسترات, الالدهيدات و من مركبات اخرى كذلك يمكن ان تتحول الاغوال الى عدد مماثل من مختلف اصناف المركبات :



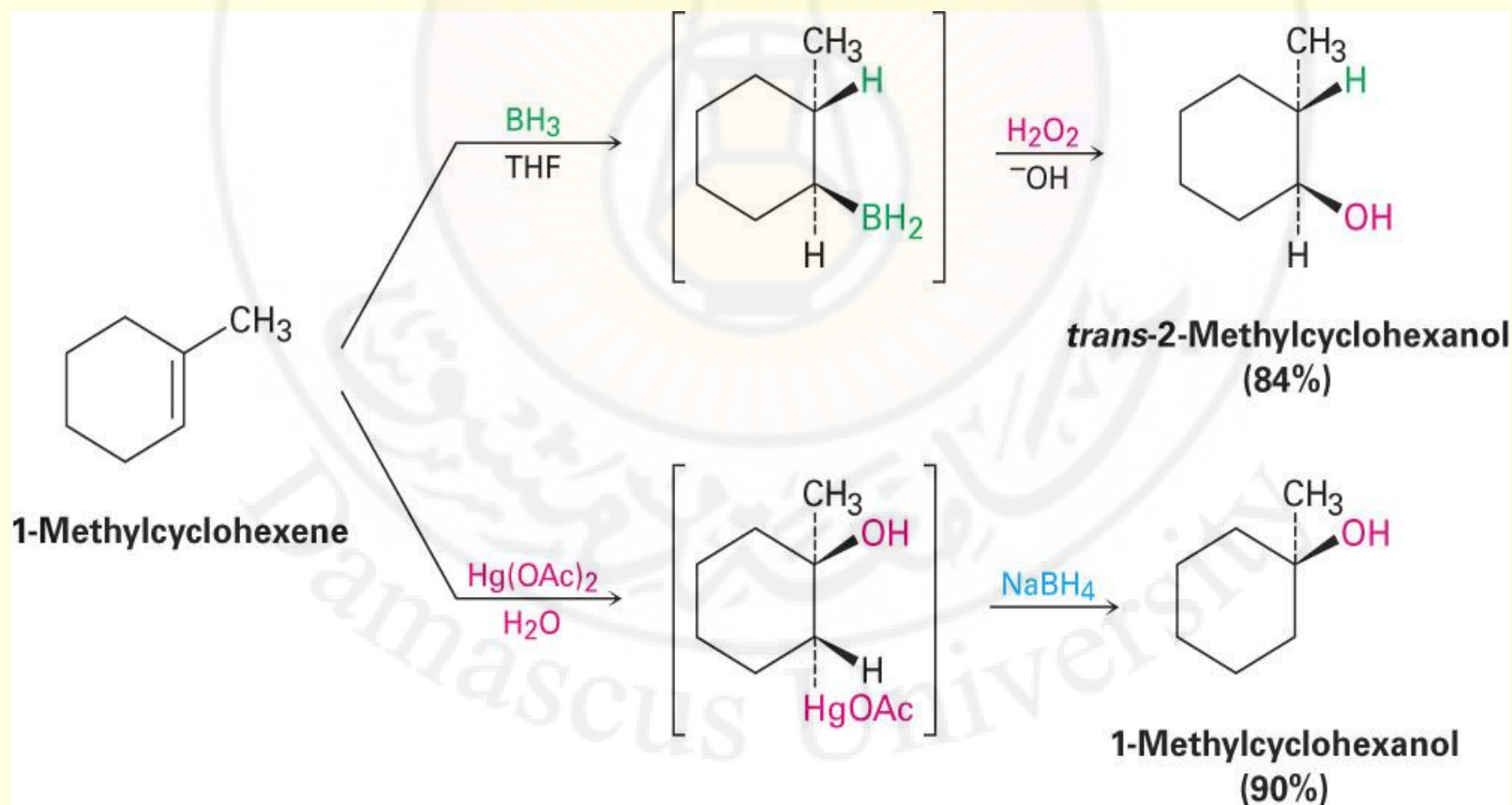
# تحضير الاغوال

- يمكن تحضير الاغوال بواسطة تفاعل اضافة الماء الى الالكينات
  - يستخدم عادة طريقتين غير مباشرتين:
- Hydroboration-oxidation** يعطي مركب اضافة عكس ماركونيكوف
- oxymercuration-demercuration** يعطي مركب اضافة ماركونيكوف



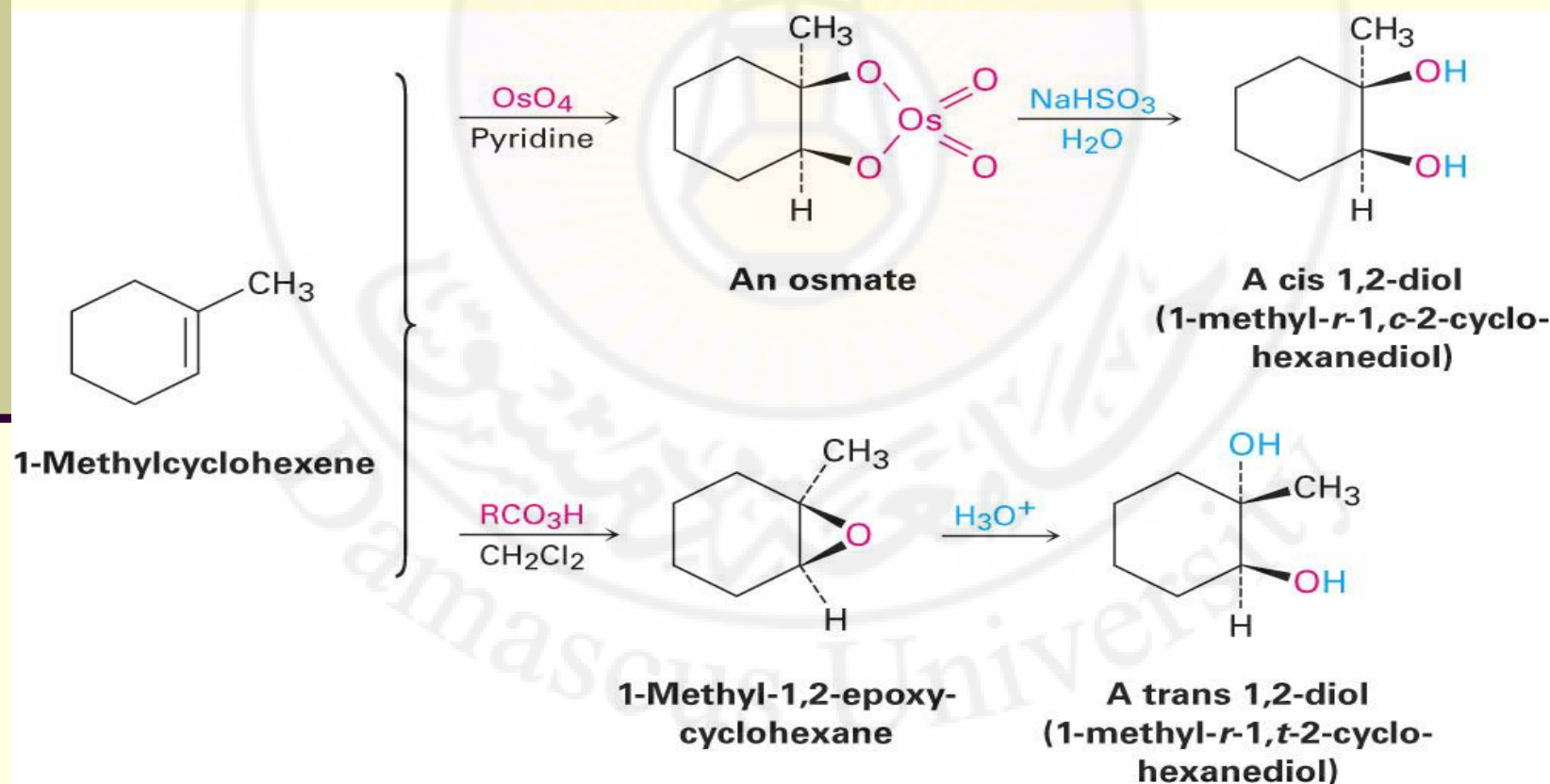
# تحضير الاغوال

Hydroboration–oxidation يعطي مركب اضافة عكس ماركونيكوف  
oxymercuration–demercuration يعطي مركب اضافة ماركونيكوف



# تحضير الاغوال

- يمكن تحضير 1,2-Diols بتفاعل الهدركسلة **hydroxylation** المباشر  
للاكن بواسطة **OsO<sub>4</sub>** متبوع بتفاعل ارجاع بواسطة **NaHSO<sub>3</sub>**
- او يمكن تحضير 1,2-Diols بحلمة حمضية للايبوكسيد

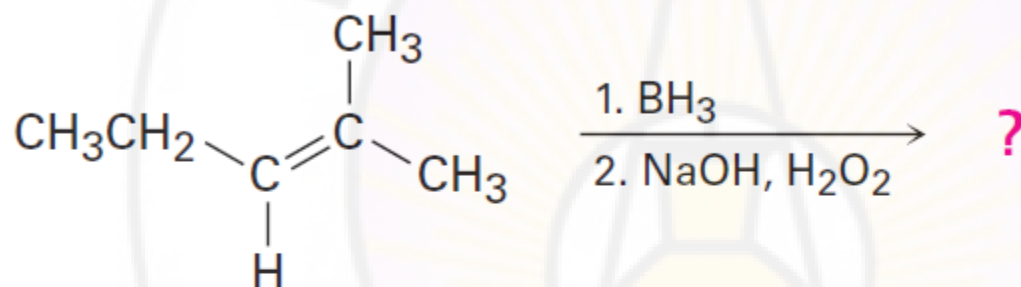


# تحضير الاغوال

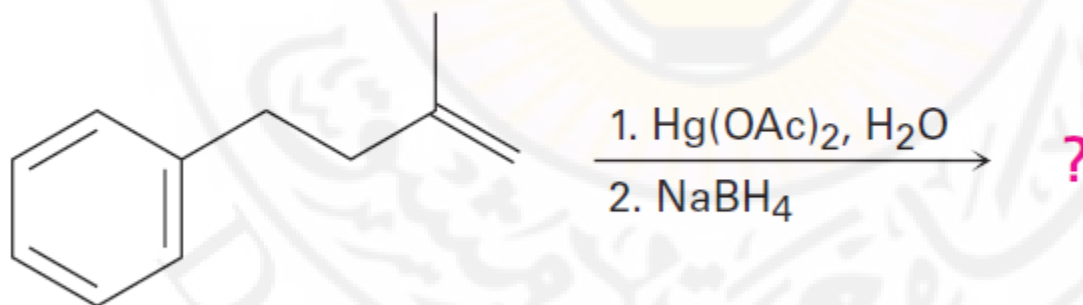
## Problem 17.6

Predict the products of the following reactions:

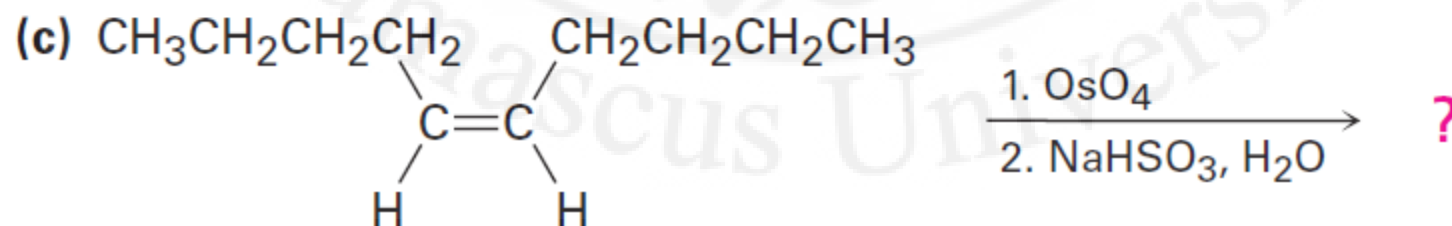
(a)



(b)

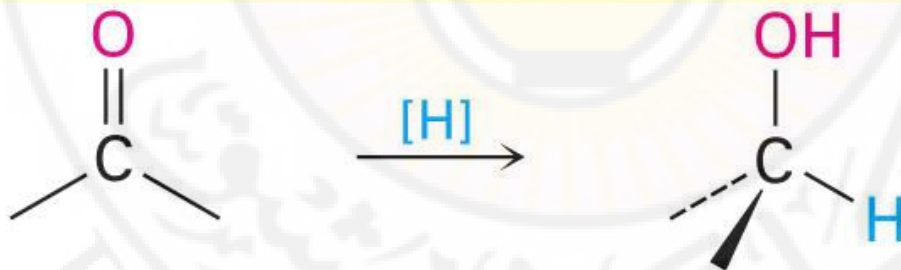


(c)



## تحضير الاغوال من ارجاع المركبات الكربونيلية:

- ان الطريقة الاكثر عموما لتحضير الاغوال سواء كان ذلك على الصعيد المخبري او في الكائنات الحية هي بارجاع المركبات الكربونيلية
- يمكن ان يتم ارجاع جميع المركبات الكربونيلية بما في ذلك الالدهيدات الكيتونات الحموض الكربوكسيلية والاسترات



where [H] is a  
reducing agent

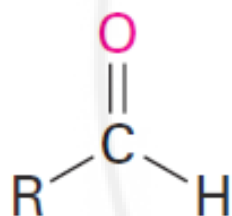
**A carbonyl compound**

**An alcohol**

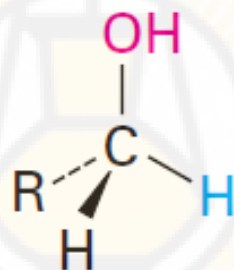
# تحضير الاغوال من ارجاع المركبات الكربونيلية

## ارجاع الالدهيدات والكيثونات:

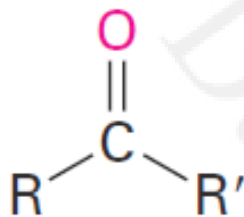
- يمكن ارجاع الالدهيدات بسهولة لتعطي اغوالا اولية ي حين ان ارجاع الكيثونات يعطي اغوالا ثانوية :



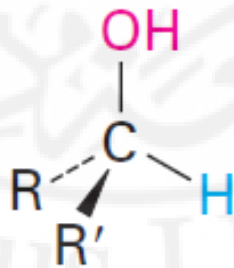
An aldehyde



A primary alcohol



A ketone

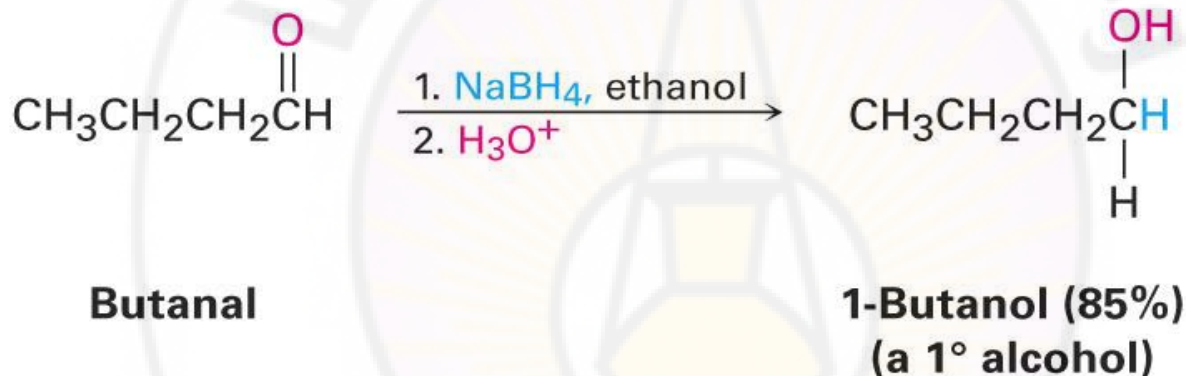


A secondary alcohol

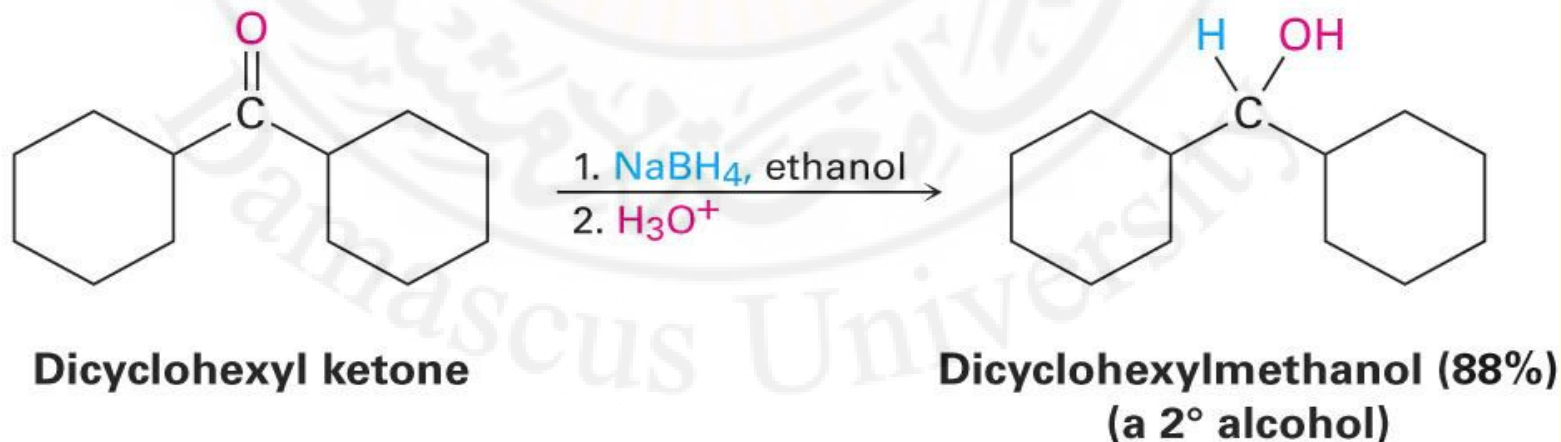
# تحضير الاغوال من ارجاع المركبات الكربونيلية

## ارجاع الالدهيدات والكيونات:

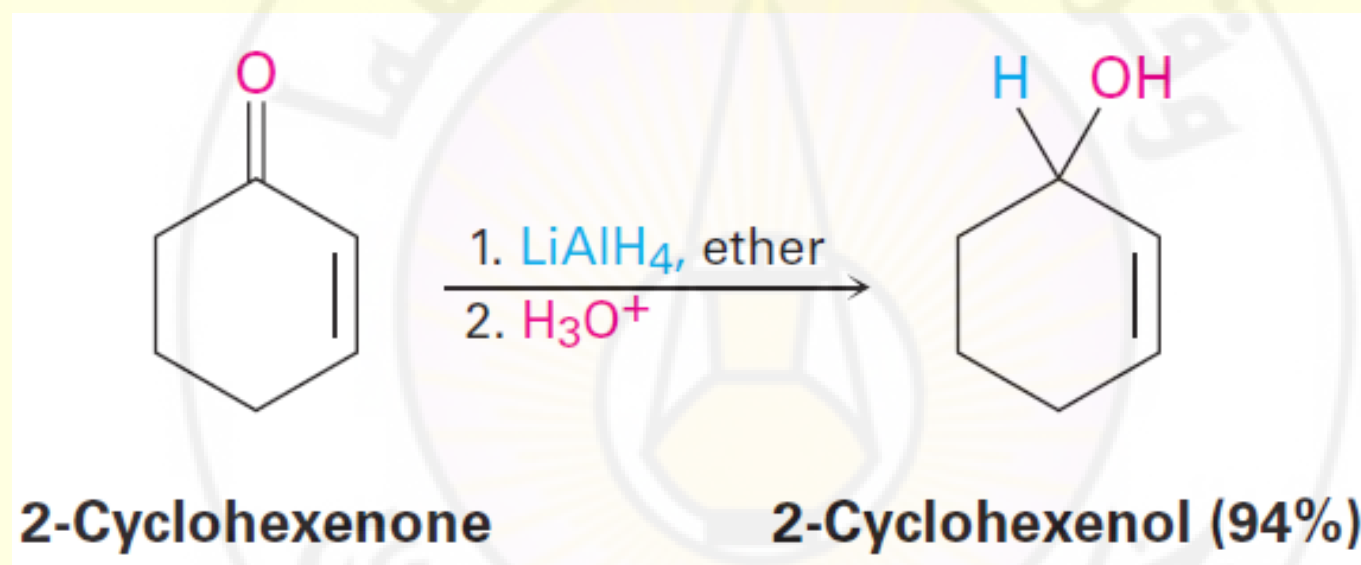
### Aldehyde reduction



### Ketone reduction



# تحضير الاغوال من ارجاع المركبات الكربونيلية ارجاع الالدهيدات والكيونات:

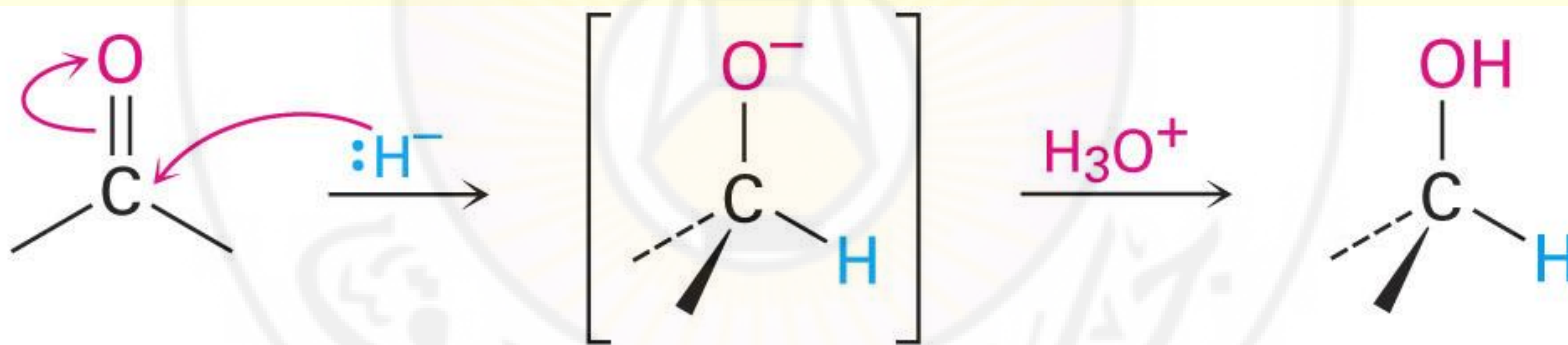


■ ان  $\text{LiAlH}_4$  اكثر فعالية من  $\text{NaBH}_4$  ولكنه ايضا اكثر خطورة فهو يتفاعل بعنف مع الماء ويتفكك بشكل انفجاري عند تسخينه ل اكثر من 120 م

# تحضير الاغوال من ارجاع المركبات الكربونيلية

## ارجاع الالدهيدات والكيونات:

- ان جميع عمليات الارجاع هذه تتضمن اضافة شاردة هيدريد محبة للنواة  $H^-$  الى كربون مجموعة الكربونيل المحبة للالكترونات .



**A carbonyl compound**

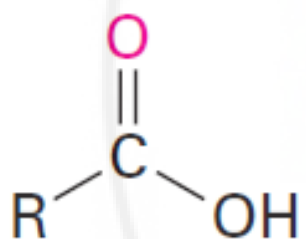
**An alkoxide ion intermediate**

**An alcohol**

# تحضير الاغوال من ارجاع المركبات الكربونيلية

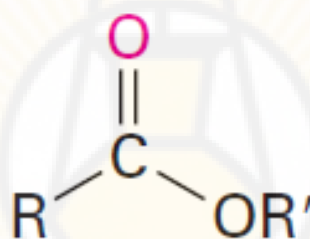
## ارجاع الحموض الكربوكسيلية والاسترات:

■ تعطي الحموض الكربوكسيلية والاسترات بالارجاع اغوالا اولية :

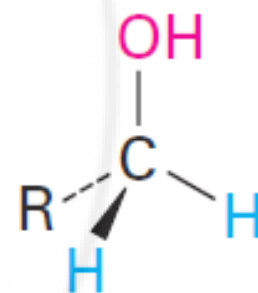
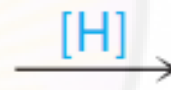


A carboxylic acid

or



An ester

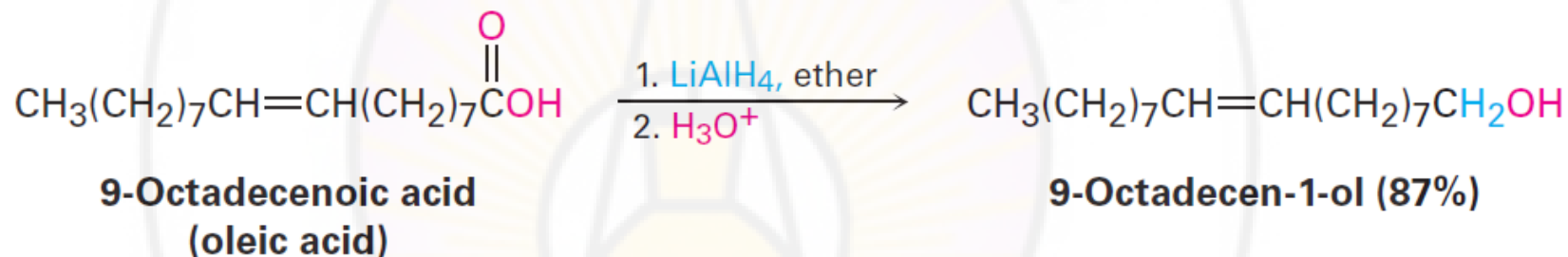


A primary alcohol

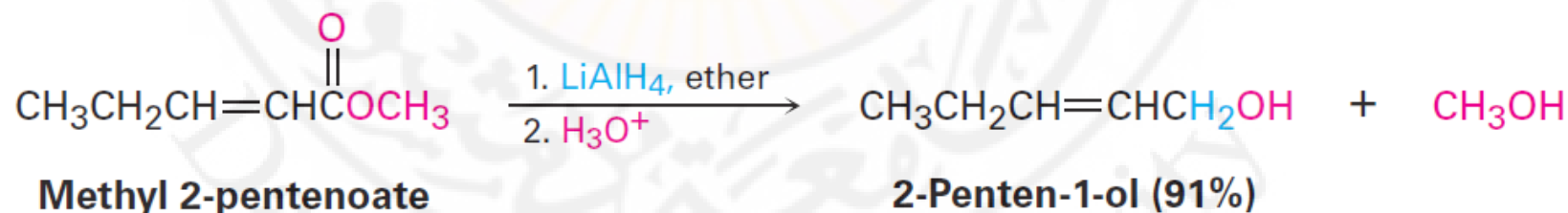
# تحضير الاغوال من ارجاع المركبات الكربونيلية

## ارجاع الحموض الكربوكسيلية والاسترات:

### Carboxylic acid reduction

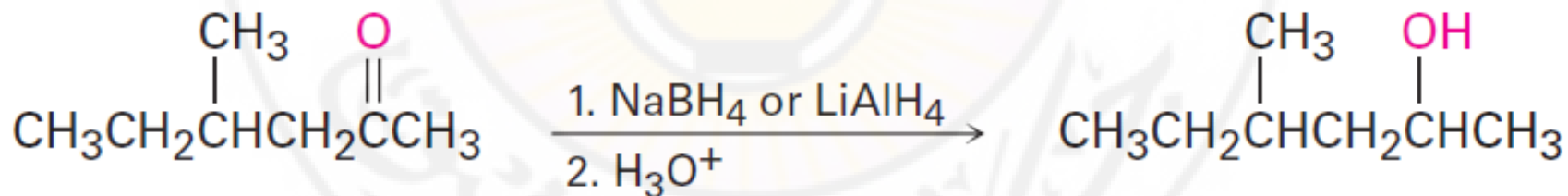
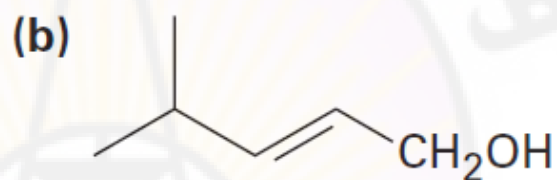
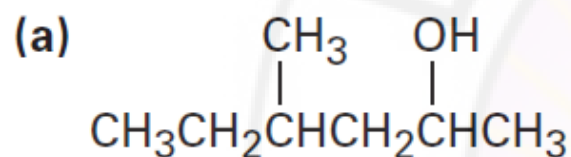


### Ester reduction



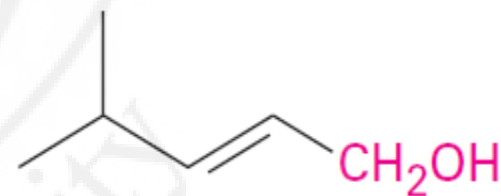
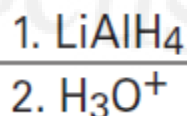
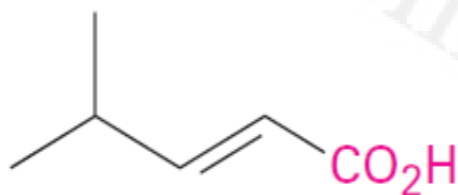
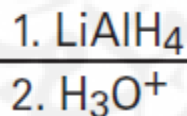
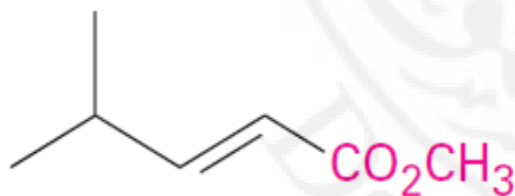
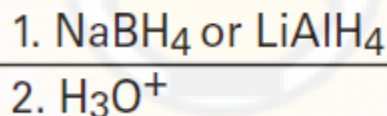
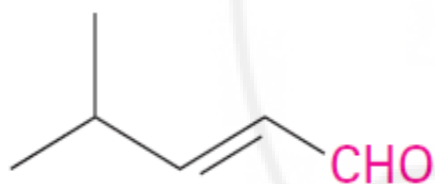
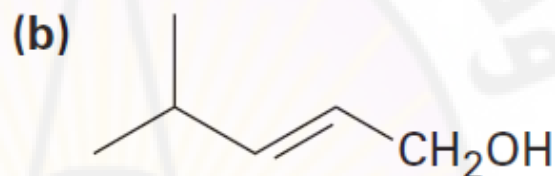
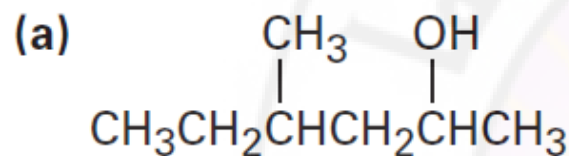
## تحضير الاغوال من ارجاع المركبات الكربونية

What carbonyl compounds would you reduce to obtain the following alcohols?



# تحضير الاغوال من ارجاع المركبات الكربونيلية

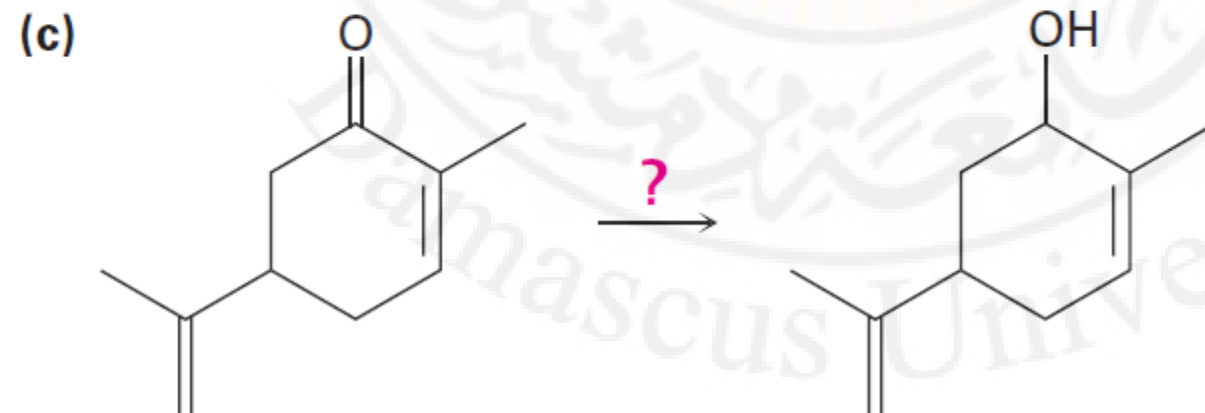
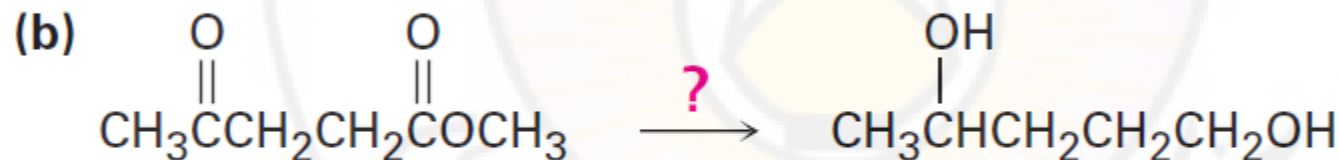
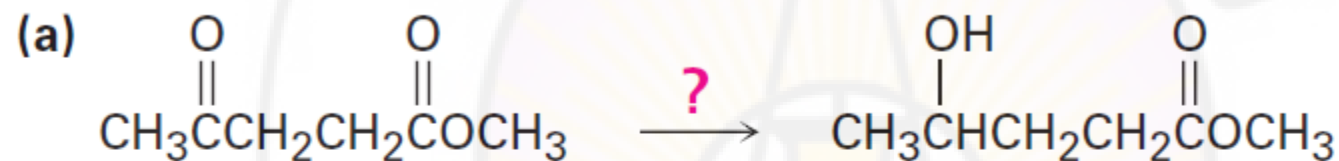
What carbonyl compounds would you reduce to obtain the following alcohols?



# تحضير الاغوال من ارجاع المركبات الكربونيلية

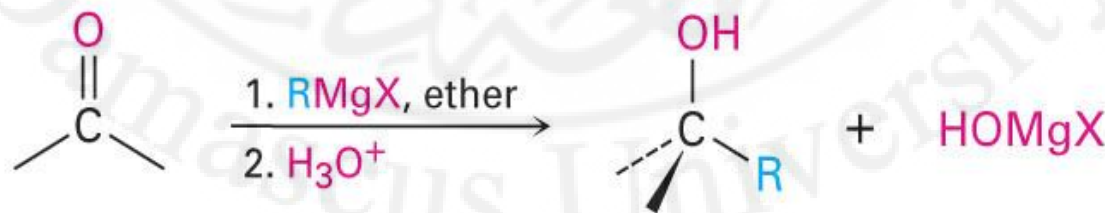
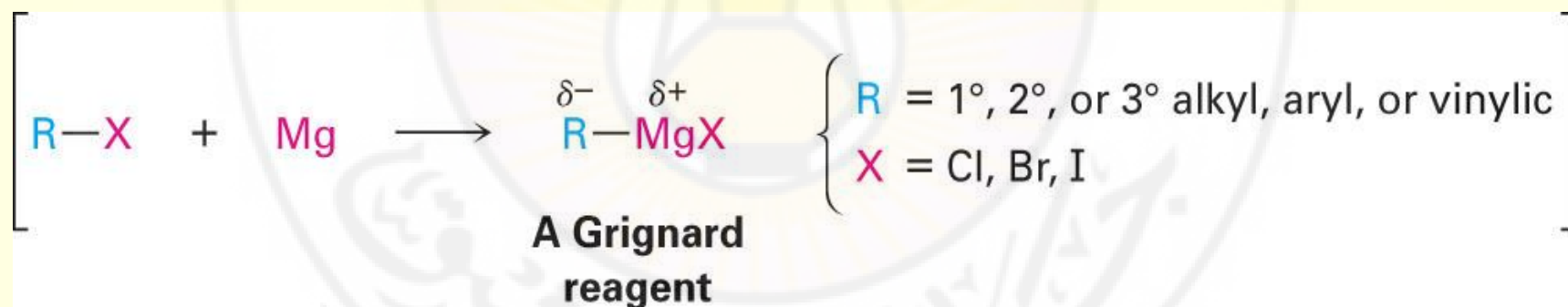
## Problem 17.7

What reagent would you use to accomplish each of the following reactions?



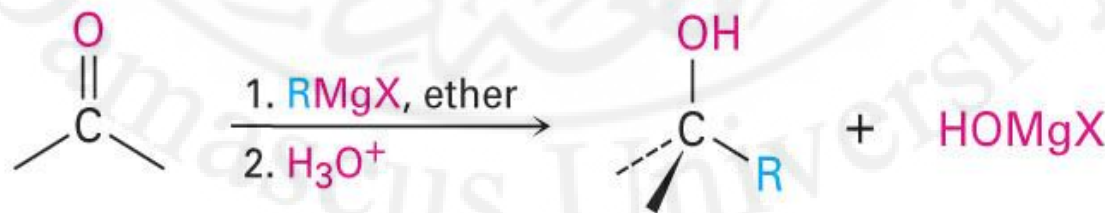
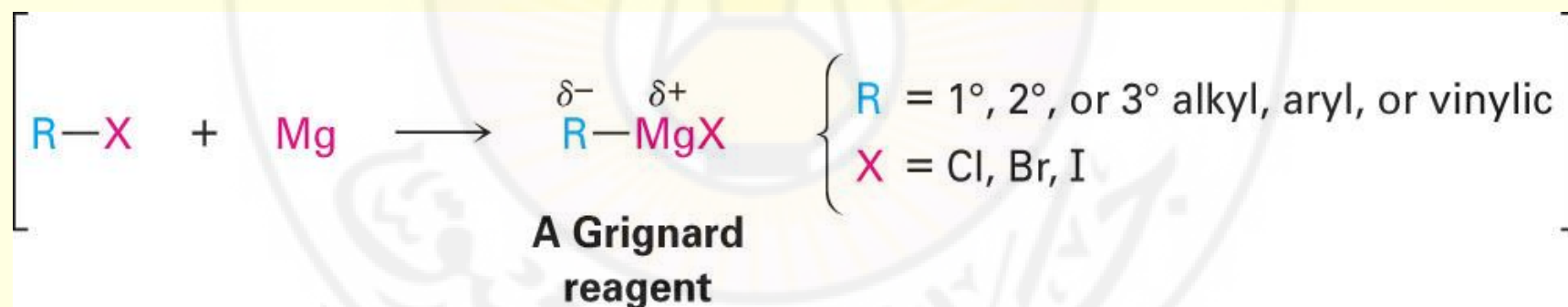
# تحضير الاغوال من تفاعل المركبات الكربونيلية مع كواشف غرينيار:

- تعطي الحموض الكربوكسيلية والاسترات بالارجاع اغوالا اولية :
- تتفاعل هاليدات الالكيل , الاريل , الفينيل مع المغنزيوم في الايتر او في رباعي هيدرو الفوران **THF** لتعطي كواشف غرينيار **RMgX**



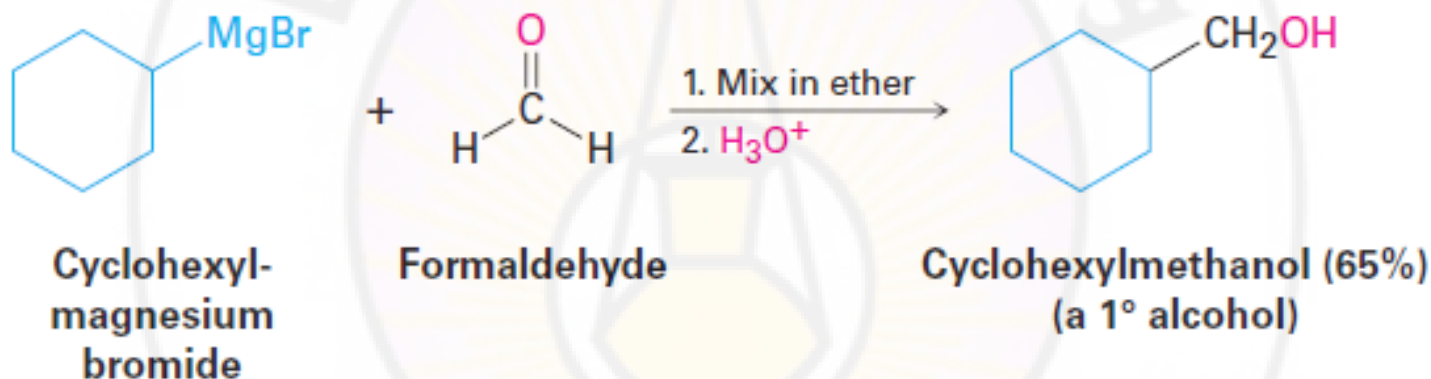
# تحضير الاغوال من تفاعل المركبات الكربونية مع كواشف غرينيار:

- تعطي الحموض الكربوكسيلية والاسترات بالارجاع اغوالا اولية :
- تتفاعل هاليدات الالكيل , الاريل , الفينيل مع المغنزيوم في الايتر او في رباعي هيدرو الفوران **THF** لتعطي كواشف غرينيار **RMgX**

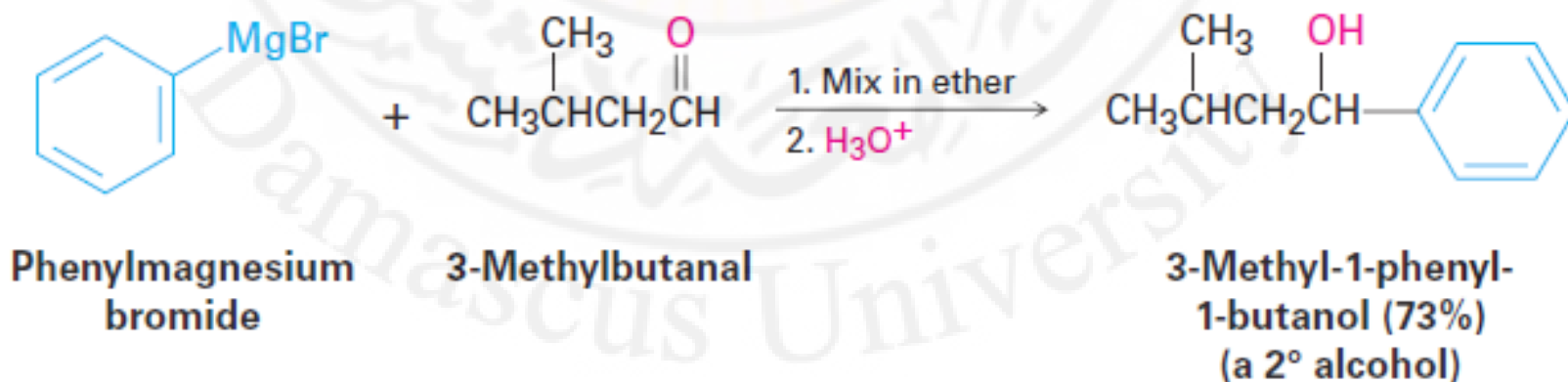


# تحضير الاغوال من تفاعل المركبات الكربونيلية مع كواشف غرينيار:

## Formaldehyde reaction

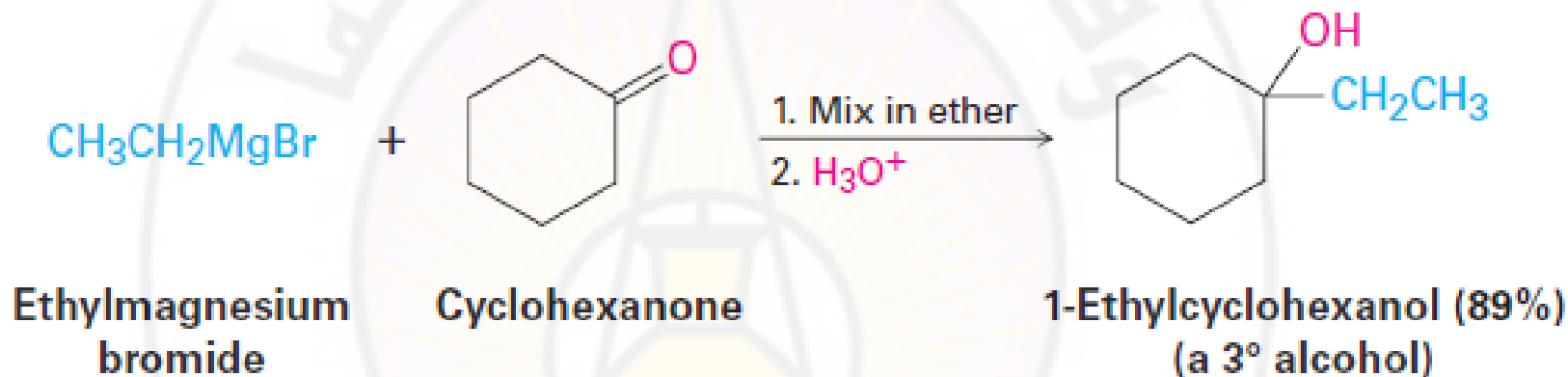


## Aldehyde reaction

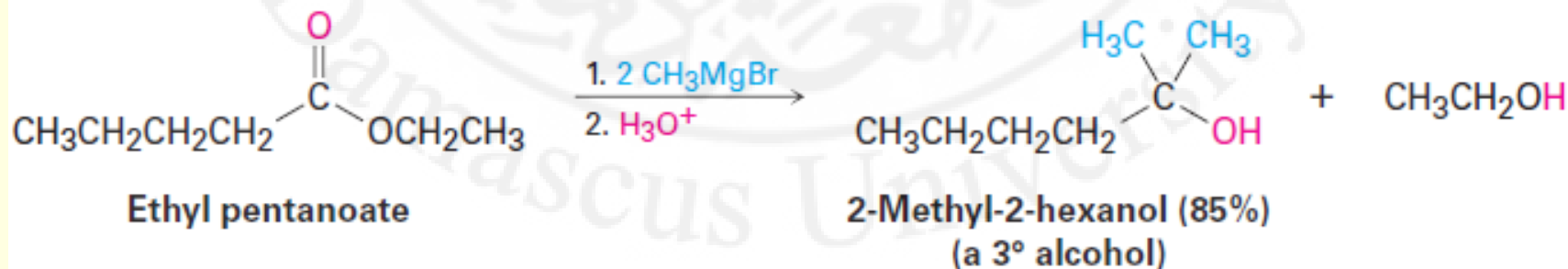


# تحضير الاغوال من تفاعل المركبات الكربونيلية مع كواشف غرينيار:

## Ketone reaction

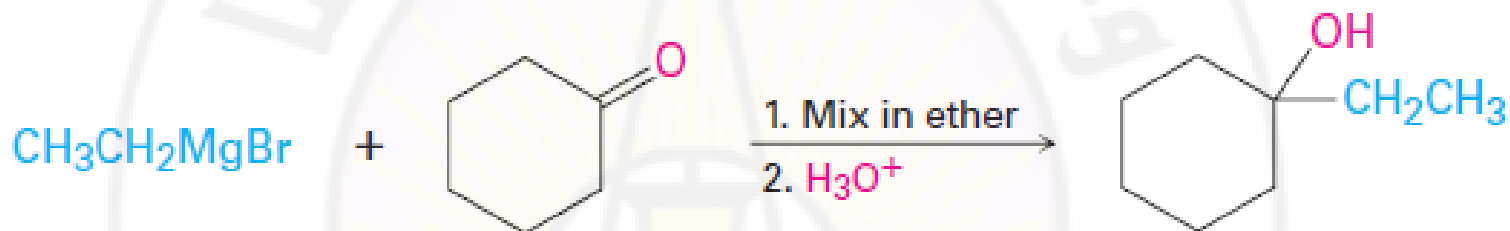


تتفاعل الاسترات ايضا مع كواشف غرينيار لتعطي اغوالا ثالثة



# تحضير الاغوال من تفاعل المركبات الكربونيلية مع كواشف غرينيار:

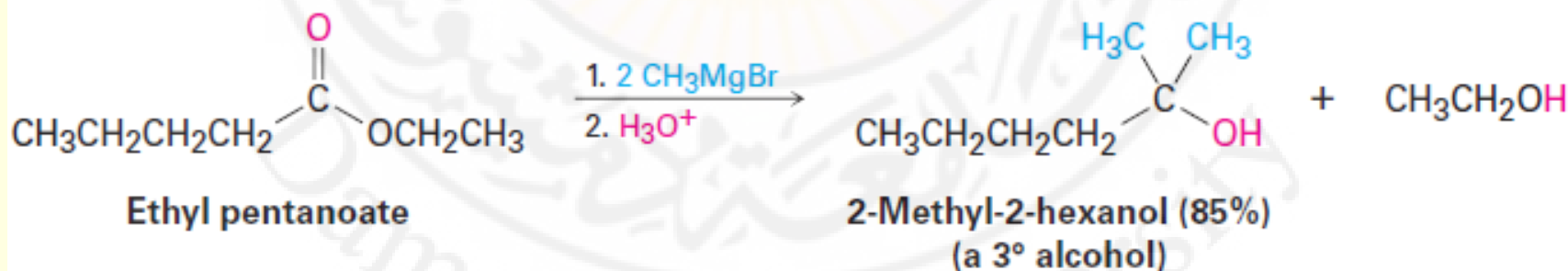
## Ketone reaction



Ethylmagnesium  
bromide

Cyclohexanone

1-Ethylcyclohexanol (89%)  
(a 3° alcohol)

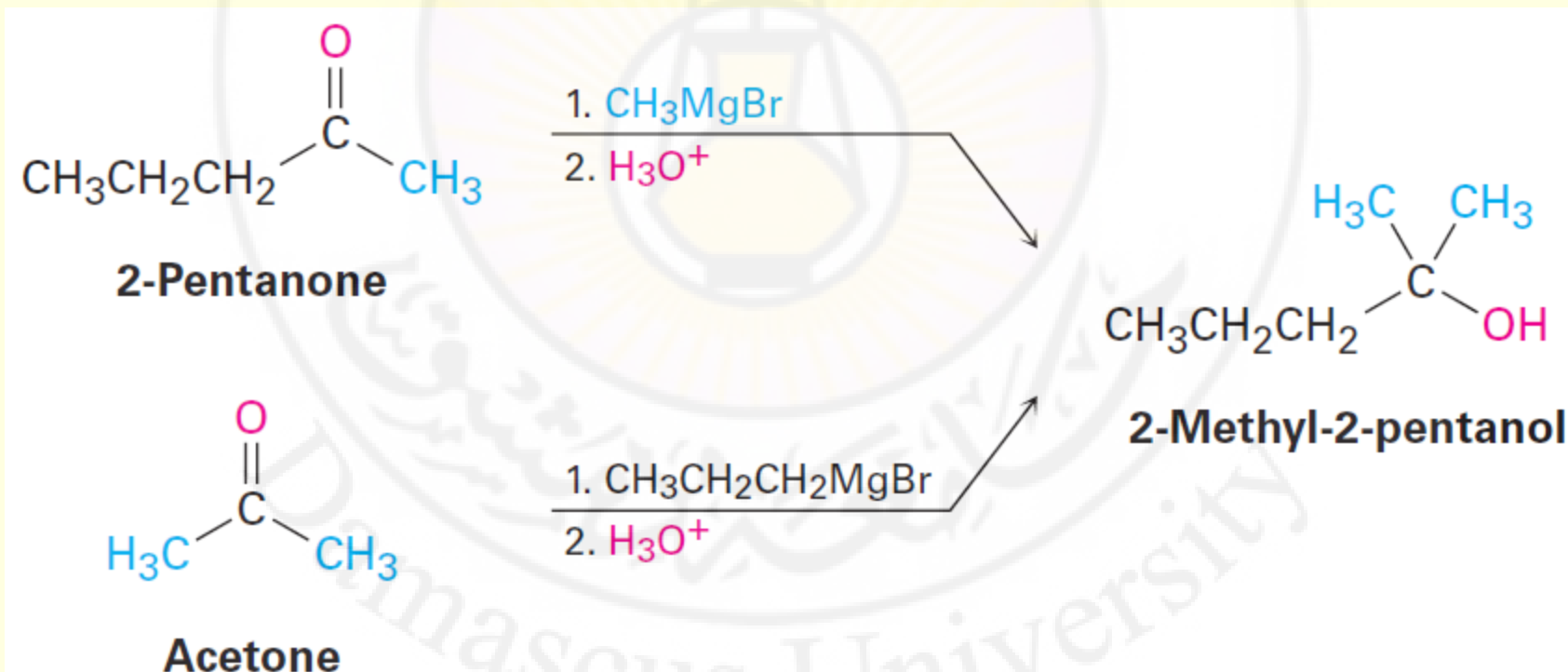


Ethyl pentanoate

2-Methyl-2-hexanol (85%)  
(a 3° alcohol)

# تحضير الاغوال من تفاعل المركبات الكربونيلية مع كواشف غرينيار:

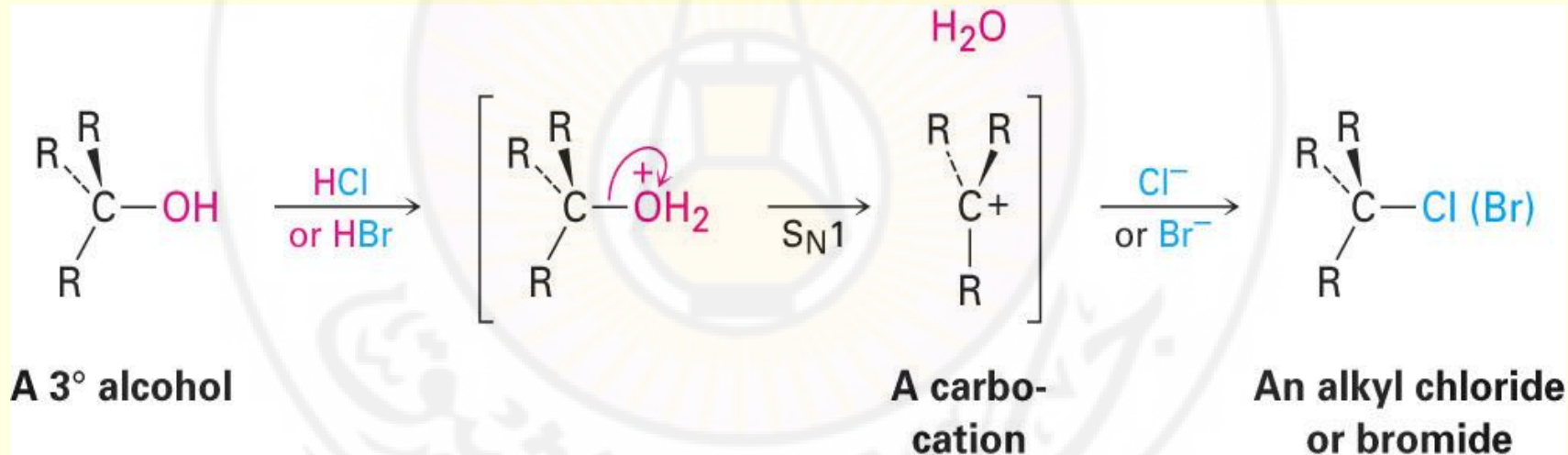
How could you use the reaction of a Grignard reagent with a carbonyl compound to synthesize 2-methyl-2-pentanol?



# تفاعلات الاغوال

## تحويل الاغوال الى هاليدات الالكيل :

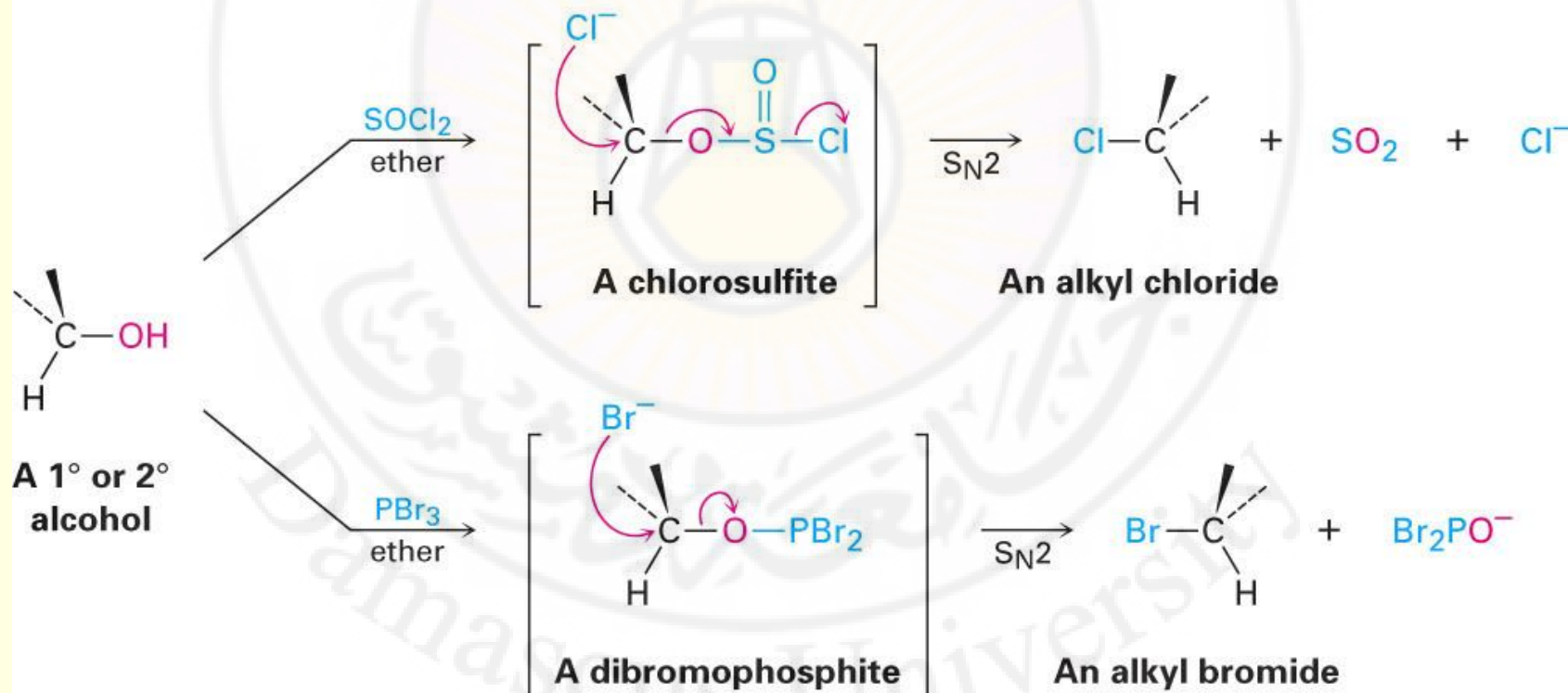
➤ تتفاعل الاغوال الثالثية اما مع HCl او مع HBr بالدرجة 0 لتعطي هاليدات الالكيل الموافقة



# تفاعلات الاغوال

## تحويل الاغوال الى هاليدات الالكيل :

➤ تتفاعل الاغوال الاولى والثانوية مع  $\text{SOCl}_2$  او مع  $\text{PBr}_3$  لتعطي هاليدات الالكيل الموافقة

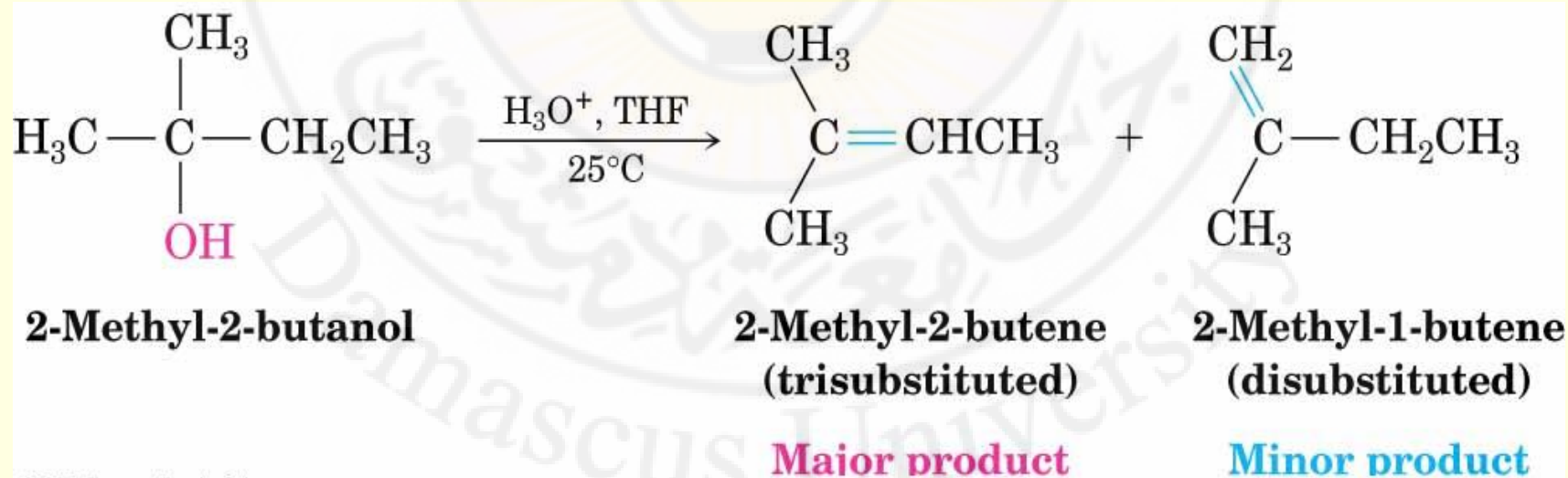


# تفاعلات الاغوال

## نزع ماء الاغوال لتحويلها الى الكنات :

➤ يتم نزع ماء بشكل جيد في حالة الاغوال الثالثة وحيث يتم تحفيز التفاعل بواسطة الحمض

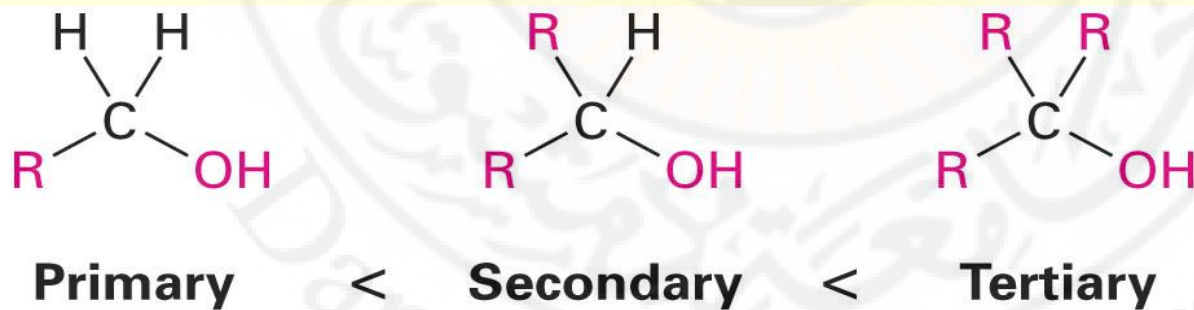
➤ ان تفاعل نزع المتواسط بالحمض يتم عادة وفقا لقاعدة Zaitsev's rule معطيا الاكثر ثباتا كمركب اعظمي



# تفاعلات الاغوال

## نزع ماء الاغوال لتحويلها الى الكنات :

- يتم نزع ماء من الاغوال الثالثية بسهولة بواسطة الحمض بينما يمكن للاغوال الثانوية ان تخضع لهذا التفاعل فقط ولكن بشروط اقصى وبالتالي فان الجزيئات الحساسة سوف تتحطم
- ان الاغوال الاولى اقل فعالية من الاغوال الثانوية تجاه تفاعل نزع الماء مما يتطلب ايضا هنا استخدام شروط اقصى بكثير ل احداث تفاعل نزع الماء

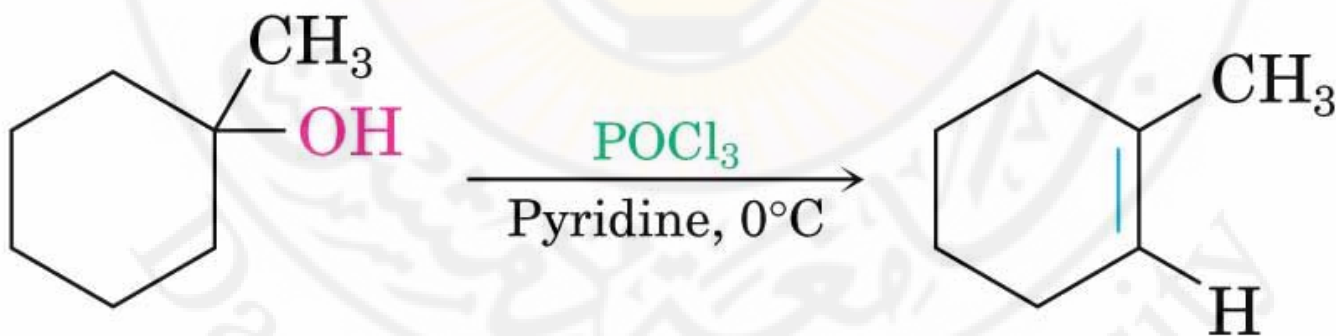


Reactivity

# تفاعلات الاغوال

## نزع ماء الاغوال لتحويلها الى الكنات :

- لتجنب الحاجة الى حمض قوي وللسماح بنزع الماء من الاغوال الاولى فقد تم تطوير كواشف فعالة في شروط اساسية لطيفة
- ان احد هذه الكواشف هو phosphorus oxychloride في البيريدين وهو قادر على احداث نزع للماء من الاغوال الثانوية والثالثية في الدرجة 0



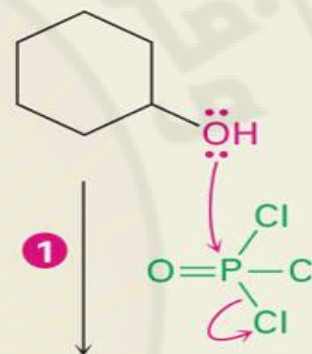
**1-Methylcyclohexanol**

**1-Methylcyclohexene (96%)**

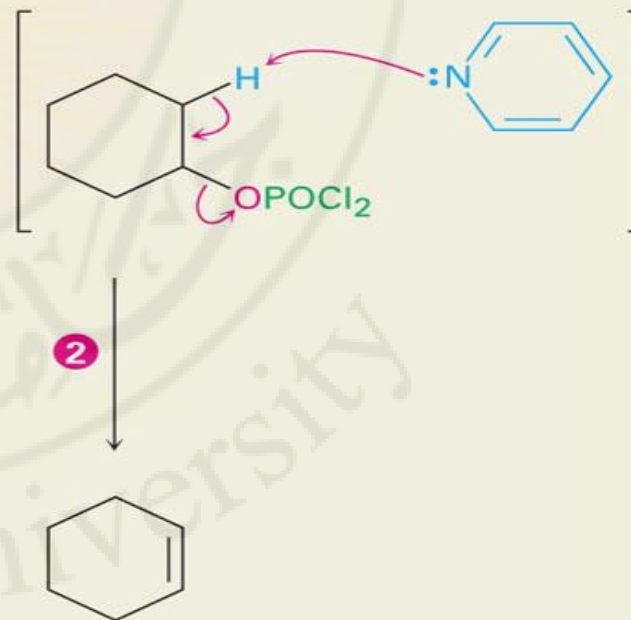
# تفاعلات الاغوال

## نزع ماء الاغوال لتحويلها الى الكينات :

- 1 The alcohol hydroxyl group reacts with  $\text{POCl}_3$  to form a dichlorophosphate intermediate.



- 2 E2 elimination then occurs by the usual one-step mechanism as the amine base pyridine abstracts a proton from the neighboring carbon at the same time that the dichlorophosphate group is leaving.



What products would you obtain from reaction of 1-pentanol with the following reagents?

- |                                                               |                             |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| (a) $\text{PBr}_3$                                            | (b) $\text{SOCl}_2$         |
| (c) $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$ | (d) Dess–Martin periodinane |

How would you prepare the following compounds from 2-phenylethanol? More than one step may be required.

- |                                                              |                                                      |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| (a) Styrene ( $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ )                    | (b) Phenylacetaldehyde ( $\text{PhCH}_2\text{CHO}$ ) |
| (c) Phenylacetic acid ( $\text{PhCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) | (d) Benzoic acid                                     |
| (e) Ethylbenzene                                             | (f) Benzaldehyde                                     |
| (g) 1-Phenylethanol                                          | (h) 1-Bromo-2-phenylethane                           |

How would you prepare the following compounds from 1-phenylethanol? More than one step may be required.

- |                                        |                         |
|----------------------------------------|-------------------------|
| (a) Acetophenone ( $\text{PhCOCH}_3$ ) | (b) Benzyl alcohol      |
| (c) <i>m</i> -Bromobenzoic acid        | (d) 2-Phenyl-2-propanol |

# Priority of Functional Groups in Naming Organic Compounds

acids (highest)

esters

aldehydes

ketones

alcohols

amines

alkenes, alkynes

alkanes

ethers

halides (lowest)

# Organohalides

هاليدات الألكيل

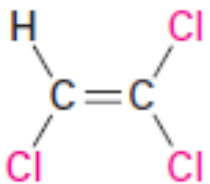
Damascus University



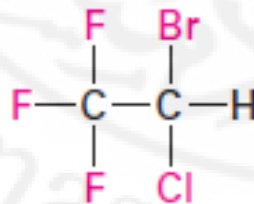
# مقدمة



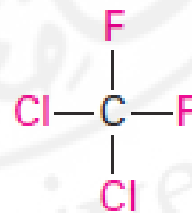
- ✓ المركبات العضوية الهالوجينية هي مركبات تحتوي على ذرة هالوجين أو أكثر بالإضافة الى ذرات الكربون والهيدروجين
- ✓ المركبات العضوية الهالوجينية هي مركبات شائعة الانتشار في الطبيعة فقد وجد بأن هنالك اكثر من **5000** مركب هالوجيني عضوي في الطحالب والكائنات البحرية.
- ✓ كلور الميثان على سبيل المثال يتحرر بكميات كبيرة من الأعشاب البحرية وايضا من حرائق الغابات والبراكين
- ✓ للمركبات العضوية الهالوجينية استخدامات صناعية متعددة : فهي تستخدم **كمحلات** وفي **التخدير الاستنشاقى** وفي **التبريد** وايضا **كمبيدات للقوارض**



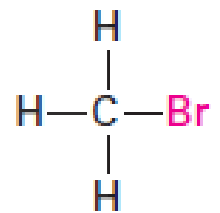
Trichloroethylene  
(a solvent)



Halothane  
(an inhaled anesthetic)



Dichlorodifluoromethane  
(a refrigerant)

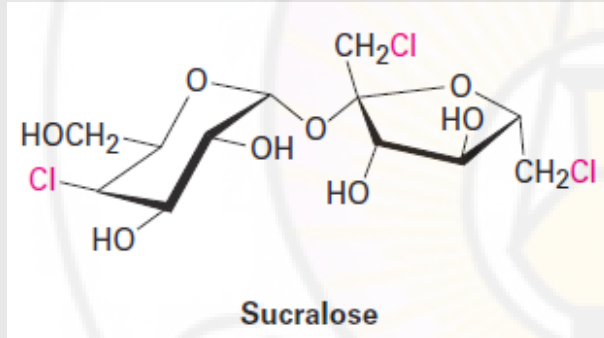


Bromomethane  
(a fumigant)

# مقدمة



✓ بالإضافة الى ما سبق هنالك مركبات عضوية هالوجينية تستخدم كأدوية أو كأضافات غذائية فعلى سبيل المثال المحلي الصناعي **sucralose** وهو عبارة عن مركب هالوجيني عضوي يحتوي على ثلاث ذرات كلور حيث يتميز هذا المركب بقدرة تحلية تعادل **600** مرة قدرة السكاروز



✓ عدد كبير من المركبات العضوية الهالوجينية معروف والتي يكون فيها الهالوجين مرتبط ب :

✓ بمجموعة الكينيل

✓ بمجموعة قنيل

✓ بحلقة عطرية

✓ بمجموعة الكيل

# Naming Alkyl Halides

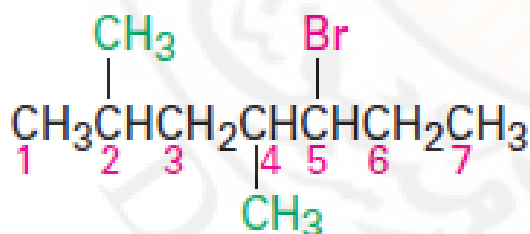


## STEP 1

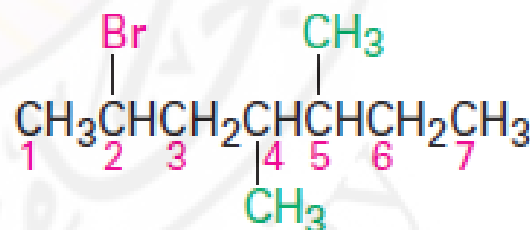
Find the longest chain, and name it as the parent. If a double or triple bond is present, the parent chain must contain it.

## STEP 2

Number the carbons of the parent chain beginning at the end nearer the first substituent, whether alkyl or halo. Assign each substituent a number according to its position on the chain.



5-Bromo-2,4-dimethylheptane

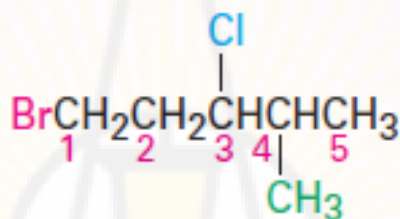


2-Bromo-4,5-dimethylheptane

# Naming Alkyl Halides



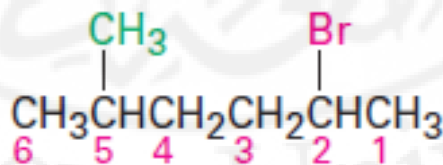
If different halogens are present, number all and list them in alphabetical order when writing the name.



1-Bromo-3-chloro-4-methylpentane

## STEP 3

If the parent chain can be properly numbered from either end by step 2, begin at the end nearer the substituent that has alphabetical precedence.

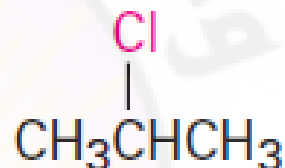


2-Bromo-5-methylhexane  
(Not 5-bromo-2-methylhexane)

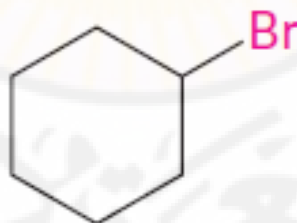
# Common name of Alkyl Halides



**Iodomethane**  
(or methyl iodide)



**2-Chloropropane**  
(or isopropyl chloride)



**Bromocyclohexane**  
(or cyclohexyl bromide)

# بنية هاليدات الألكيل



- يزداد حجم ذرة الهالوجين من أعلى إلى أسفل العمود في الجدول الدوري وبالتالي فإن طول الرابطة كربون – هالوجين يزداد أيضا بالمقابل.
- بالإضافة إلى ذلك فإن قوة الروابط كربون-هالوجين تتناقص من الأعلى إلى الأسفل أي من الفلور إلى اليود

**Table 10.1** A Comparison of the Halomethanes

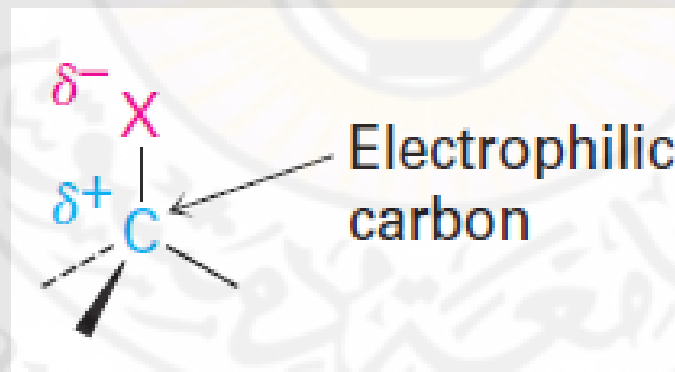
| Halomethane        | Bond length (pm) | Bond strength |            | Dipole moment (D) |
|--------------------|------------------|---------------|------------|-------------------|
|                    |                  | (kJ/mol)      | (kcal/mol) |                   |
| CH <sub>3</sub> F  | 139              | 460           | 110        | 1.85              |
| CH <sub>3</sub> Cl | 178              | 350           | 84         | 1.87              |
| CH <sub>3</sub> Br | 193              | 294           | 70         | 1.81              |
| CH <sub>3</sub> I  | 214              | 239           | 57         | 1.62              |

# بنية هاليدات الألكيل



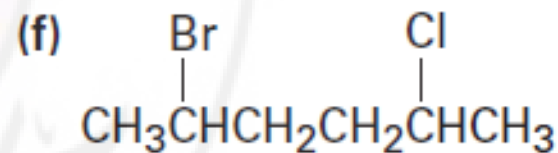
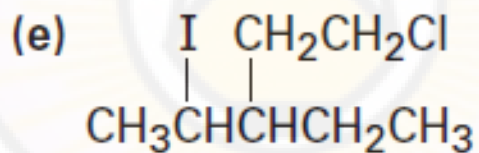
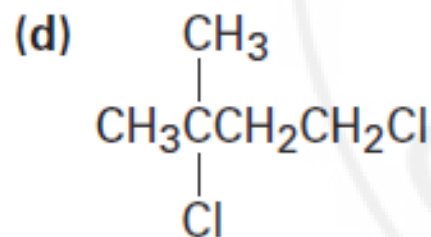
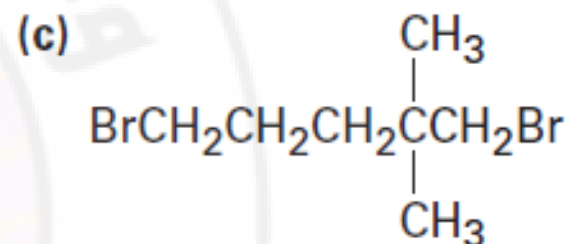
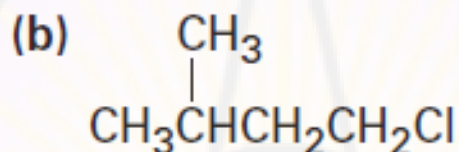
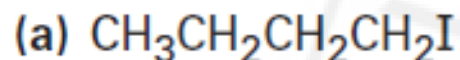
✓ من الجدير بالذكر بأن الهالوجينات هي ذرات أكثر كهروسلبية من الكربون وبالتالي فإن الرابط كربون – هالوجين هو رابط قطبي مع وجود شحنة جزئية سالبة على ذرة الهالوجين وشحنة جزئية موجبة على الكربون

✓ هذا يعني بأن هاليدات الألكيل تسلك سلوك الالكتروفيل (اي محبة للإلكترونات) في التفاعلات القطبية





Give IUPAC names for the following alkyl halides:



Draw structures corresponding to the following IUPAC names:

(a) 2-Chloro-3,3-dimethylhexane

(b) 3,3-Dichloro-2-methylhexane

(c) 3-Bromo-3-ethylpentane

(d) 1,1-Dibromo-4-isopropylcyclohexane

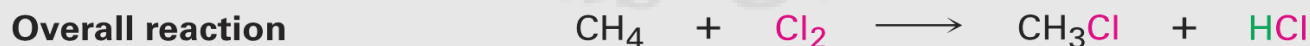
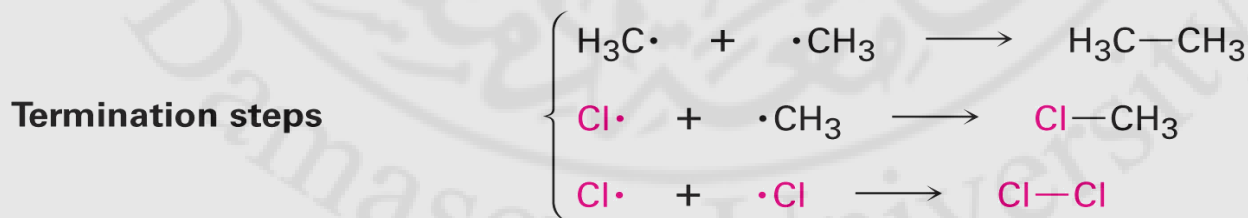
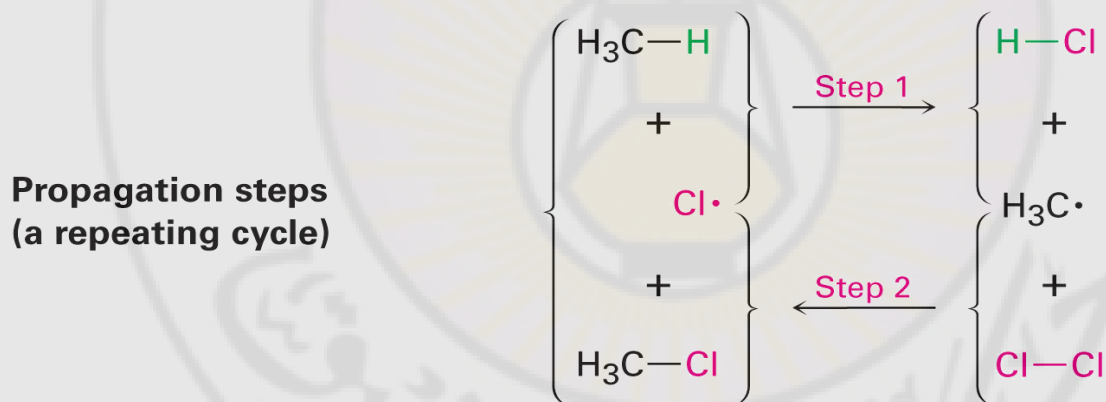
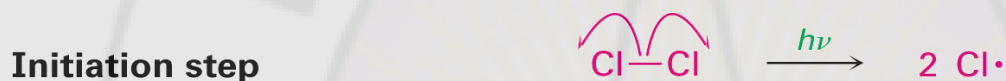
(e) 4-sec-Butyl-2-chlorononane

(f) 1,1-Dibromo-4-tert-butylcyclohexane

# تحضير هاليدات الألكيل : تفاعل الهلجنة الجذري



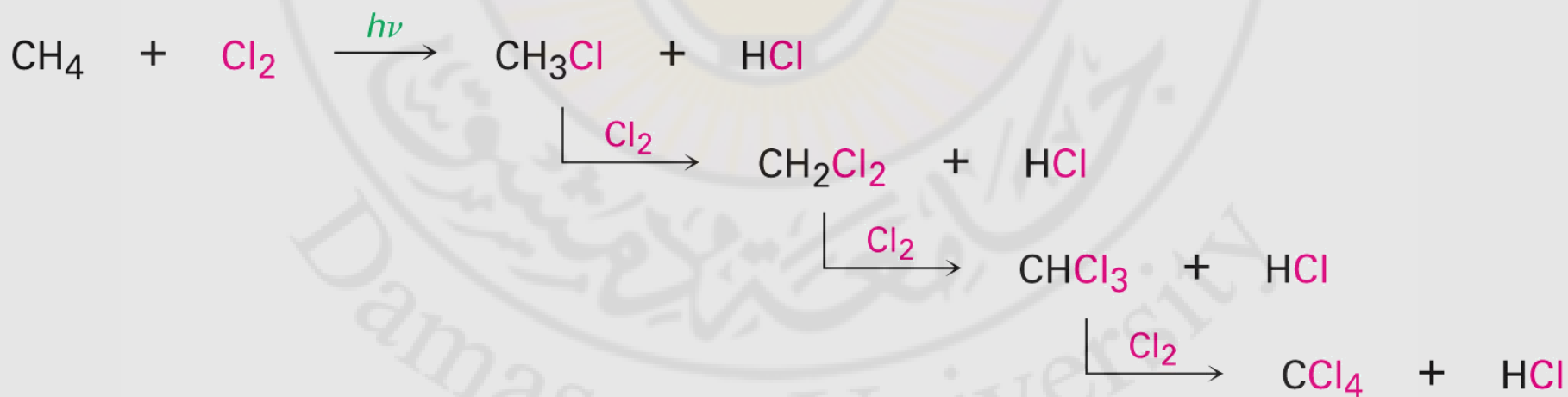
✓ هاليدات الألكيل البسيطة يمكن ان تحضر من تفاعل الألكان مع البروم أو الكلور بوجود الضوء ومن الية تفاعل جذرية :



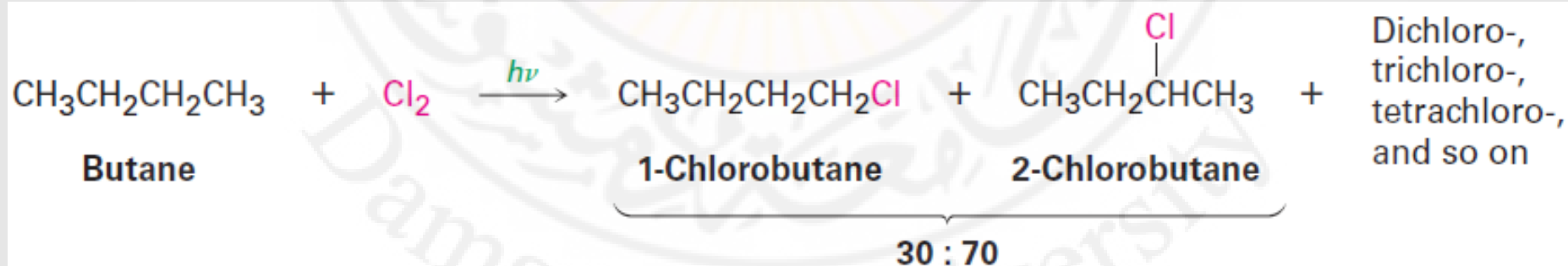
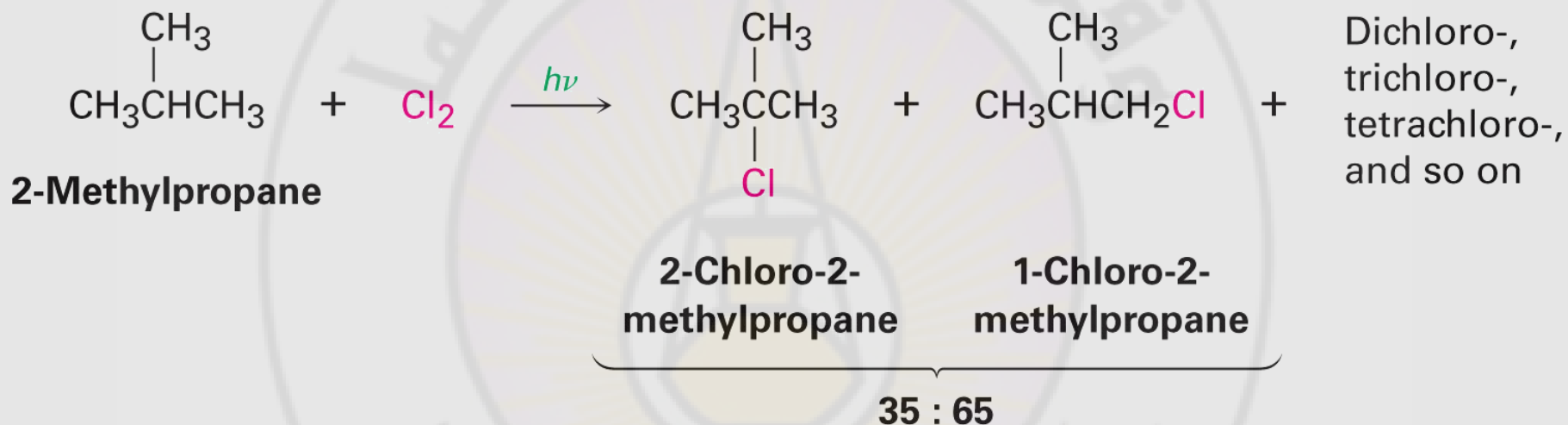
# تحضير هاليدات الألكيل : تفاعل الهلجنة الجذري



- ✓ تتطلب تفاعلات الاستبدال الجذرية ثلاث مراحل وهي : البدء والتكاثر والانتهاء
- ✓ تعتبر هذه الطريقة في تحضير هاليدات الألكيل من الطرق الضعيفة وغير المرغوبة وذلك بسبب مزيج مركبات هاليدات الألكيل الناتجة عن هذا التفاعل والتي يصعب فصلها .
- ✓ فعلى سبيل المثال ان تفاعل هلجنة الميثان لا يتوقف عند مرحلة كلور الميثيل وانما يقود الى مزيج من ثنائي كلورو وثلاثي كلورو وحتر رباعي كلور الكربون :



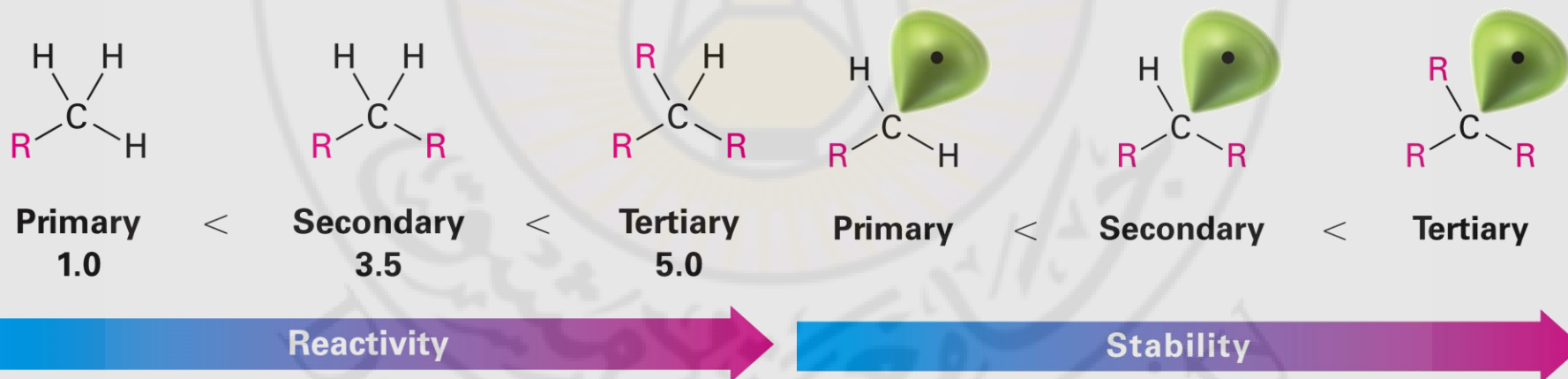
# تحضير هاليدات الألكيل : تفاعل الهلجنة الجذري



# Relative Reactivity



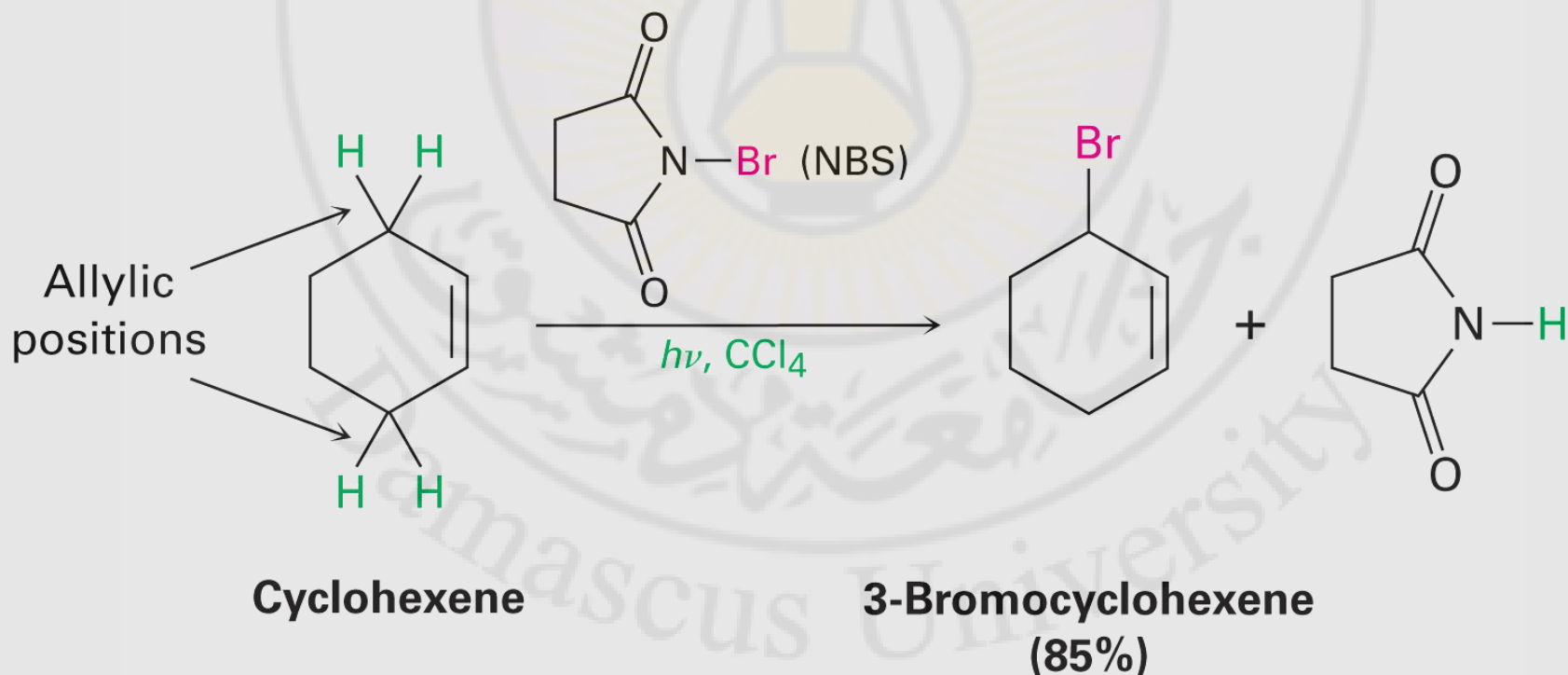
- Based on quantitative analysis of reaction products, relative reactivity is estimated
- Order parallels stability of radicals
- Reaction distinction is more selective with bromine than chlorine



# تحضير هاليدات الألكيل من الألكن : Allylic Bromination



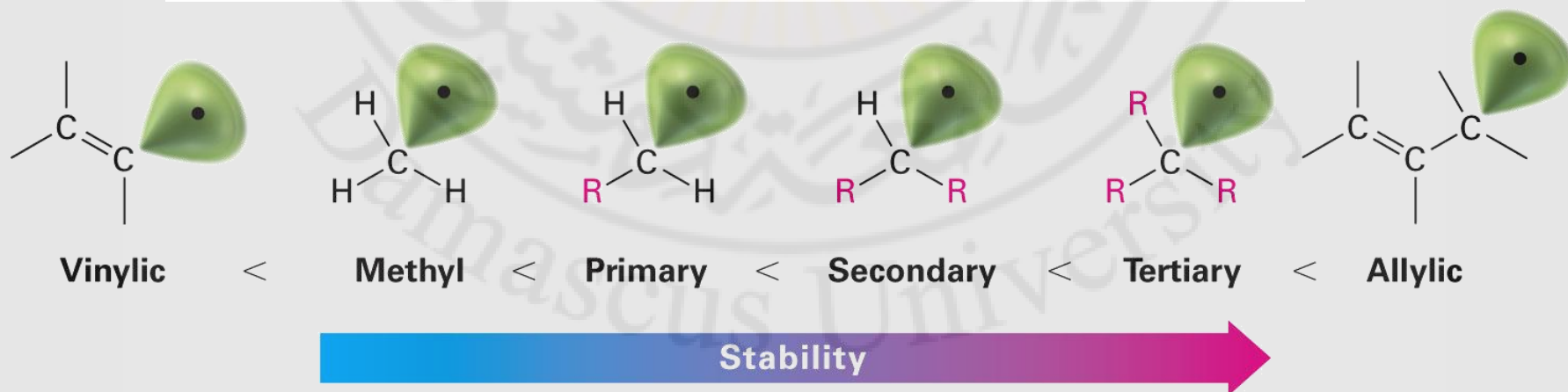
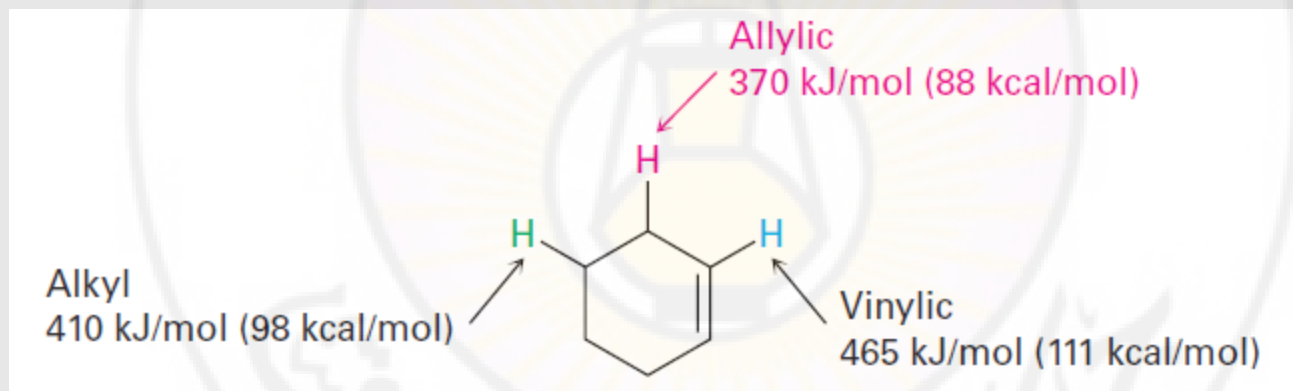
- طريقة أخرى لتحضير هاليدات الألكيل انطلاقاً من الألكن وهي بتفاعل **NBS N-bromosuccinimide** مع الألكينات بوجود الضوء ليعطي وبشكل حصري المركب الناتج عن استبدال الهيدروجين (الموجود على الكربون المجاور للرابط المضاعف وهو ما يعرف بالموقع الأليلي) بالبروم



# Allylic Stabilization



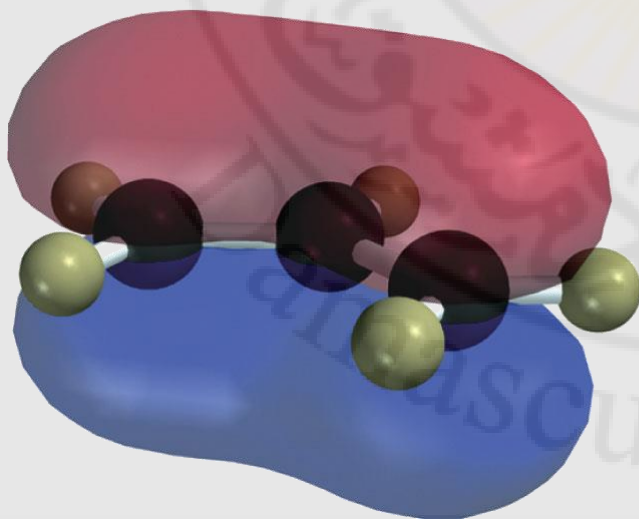
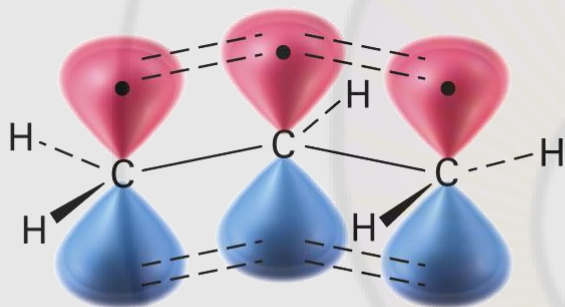
- Allyl radical is delocalized
- More stable than typical alkyl radical by 40 kJ/mol
- Allylic radical is more stable than tertiary alkyl radical



# Stability of the Allyl Radical: Resonance Revisited



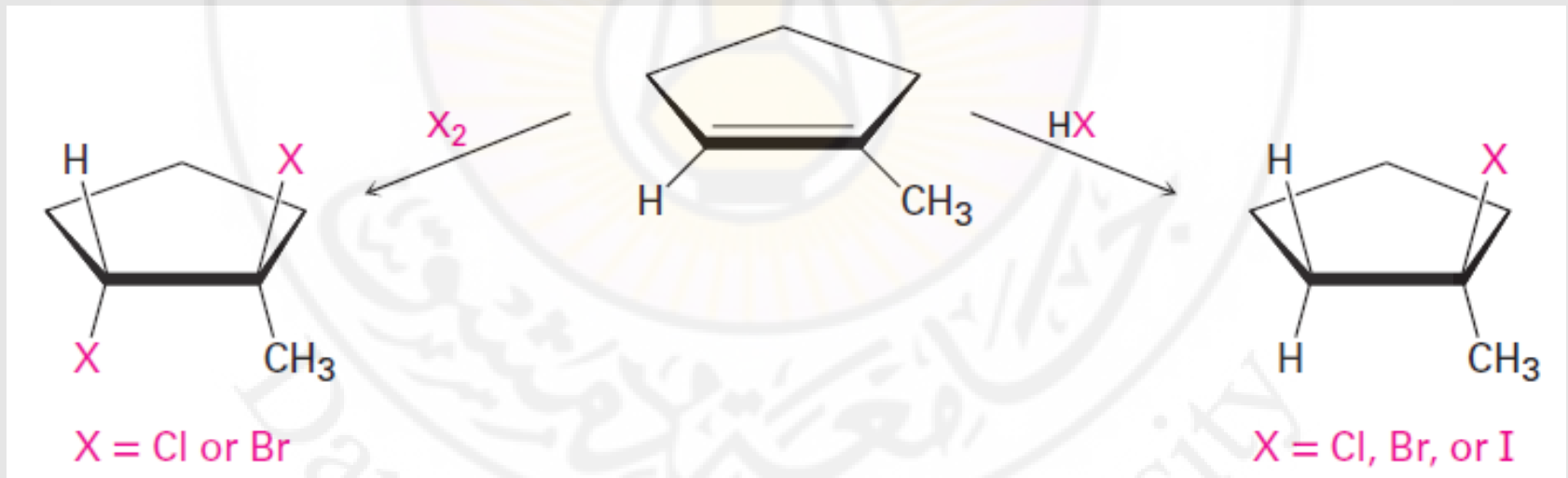
- Three electrons are delocalized over three carbons



# تحضير هاليدات الألكيل



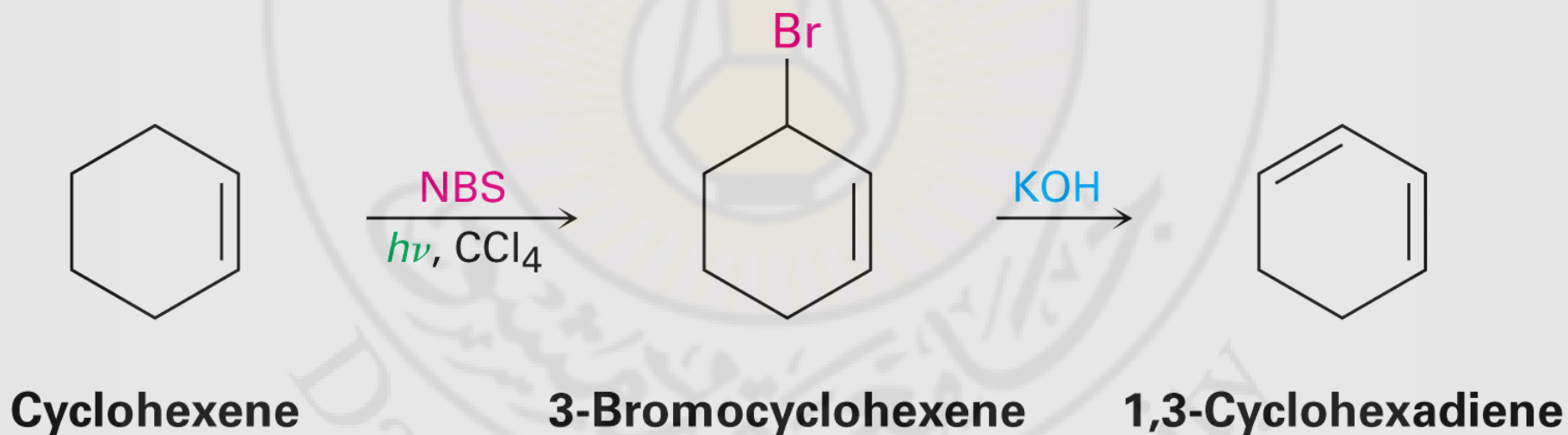
- ✓ من الطرق الأخرى لتحضير هاليدات الألكيل هي :
- ✓ إما اضافة الهالوجين على الرابطة المضاعف
- ✓ أو اضافة هيدروجين الهالوجين على الرابطة المضاعف



# استخدام تفاعل Allylic Bromination



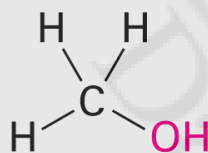
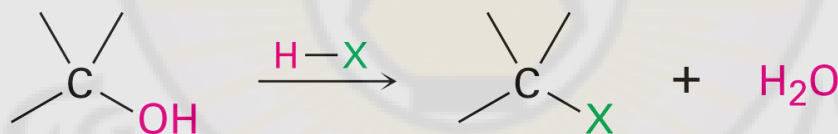
- تفاعل Allylic bromination مع NBS يقود الى تشكيل وهذا الاخير بوجود اساس يعطي ثنائي رابط مضاعف مترافق conjugated diene وبالتالي هذا التفاعل مهم في اصطناع بعض المركبات المعقدة



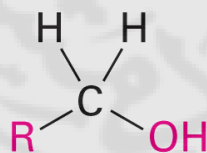
# تحضير هاليدات الألكيل انطلاقا من الأغوال



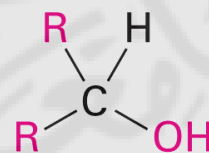
- ان الطريقة الأكثر شيوعا في تحضير هاليدات الألكيل هي انطلاقا من الأغوال التي بدورها يمكن الحصول عليها بارجاع المركبات الكربونيلية
- نظرا لأهمية هذه العملية فقد تم تطوير العديد من الطرق التي تسمح بتحويل الأغوال الى هاليدات الألكيل
- ان ابسط هذه الطرق تعتمد على على معاملة الغول ب  $\text{HCl}$  أو  $\text{HBr}$  أو  $\text{HI}$



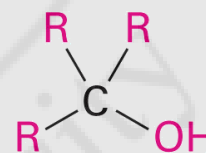
Methyl



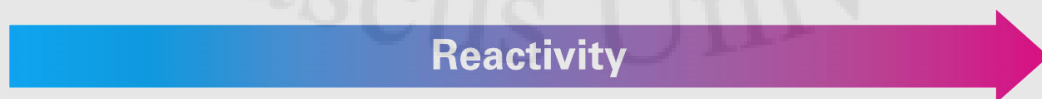
Primary



Secondary



Tertiary

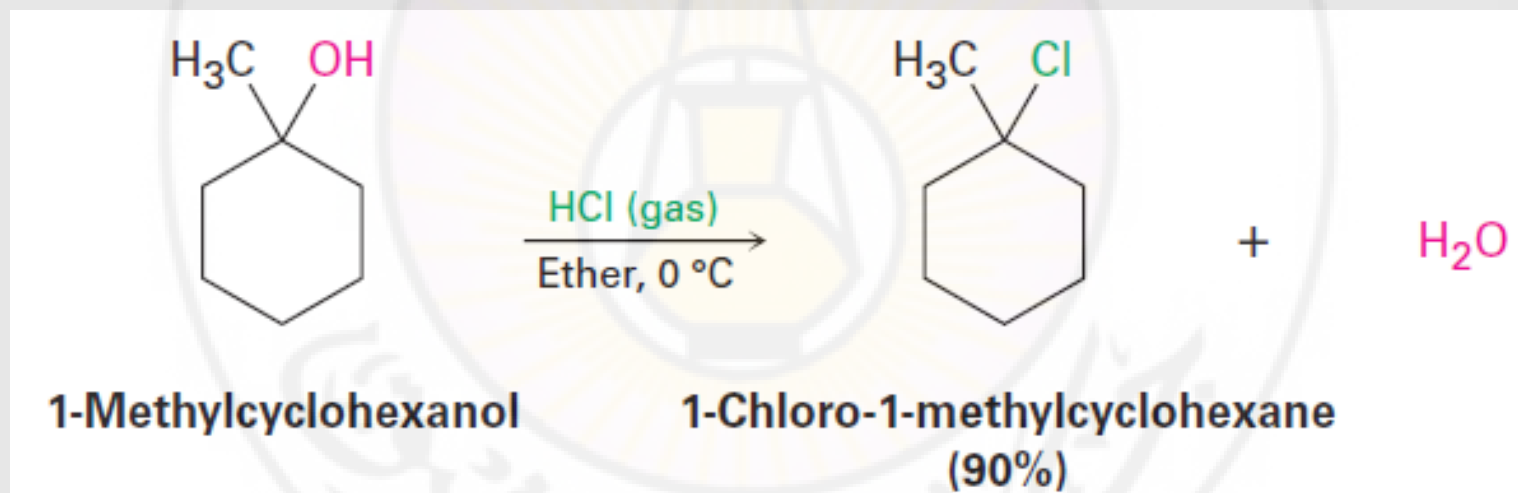


Reactivity

# تحضير هاليدات الألكيل انطلاقا من الأغوال



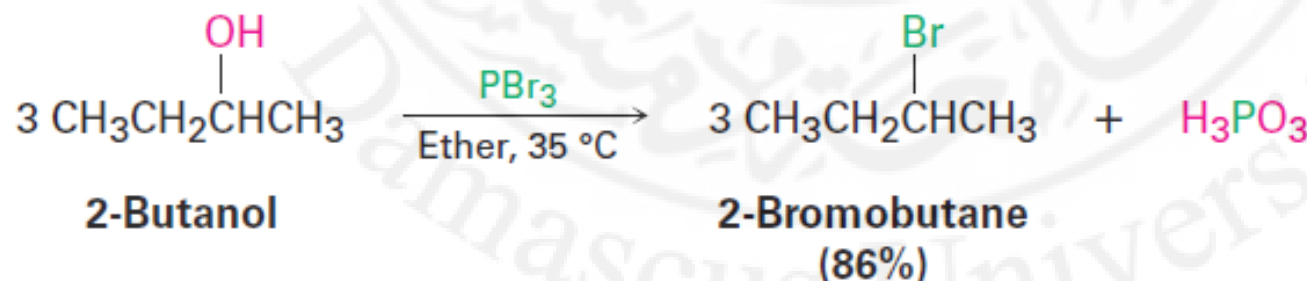
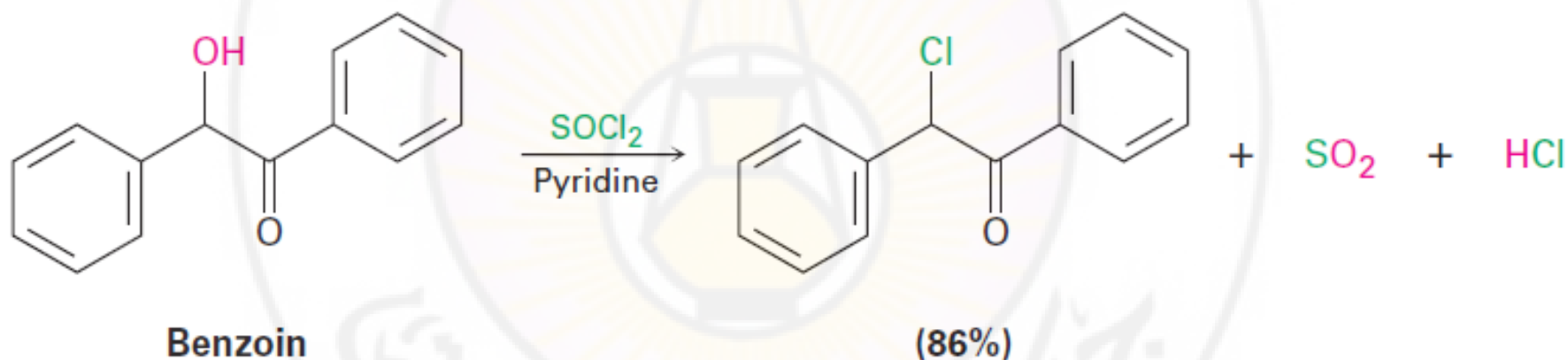
- تتفاعل الأغوال الثالثية بسهولة حيث عادة يتم التفاعل بإمرار غاز HCl أو HBr في المحلول الاتيري البارد للغول الثالثي



# تحضير هاليدات الألكيل انطلاقا من الأغوال



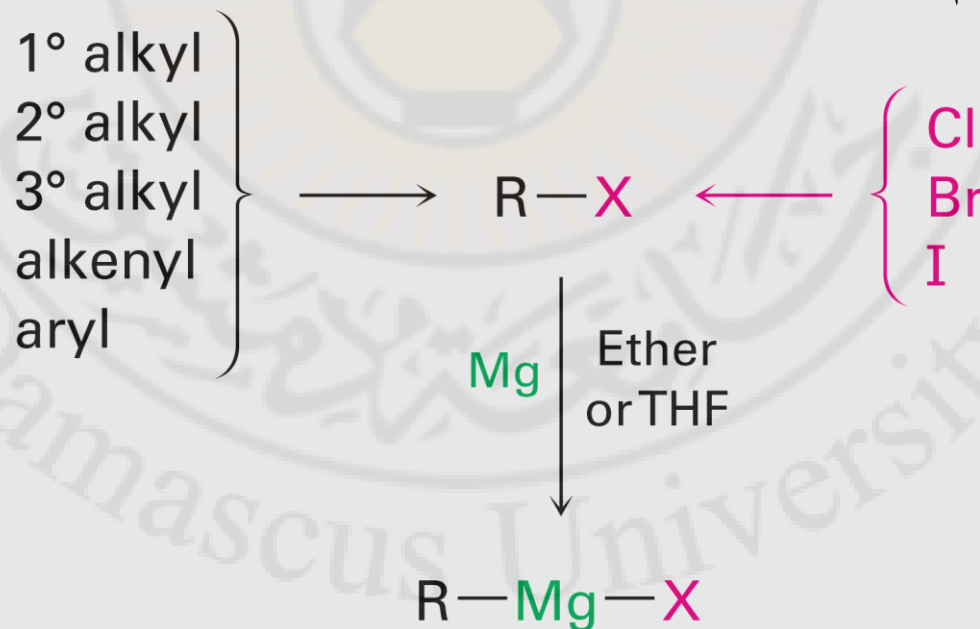
- بينما يتم تحويل الاغوال الثانوية والاولية الى من خلال تفاعلها مع كلور التيونيل  $\text{SOCl}_2$  أو الفوسفور ثلاثي البروميد  $\text{PBr}_3$



# تفاعلات هاليدات الألكيل : تحضير كواشف Grignard Reagents



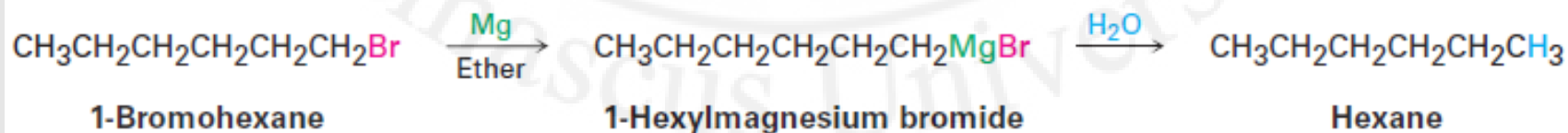
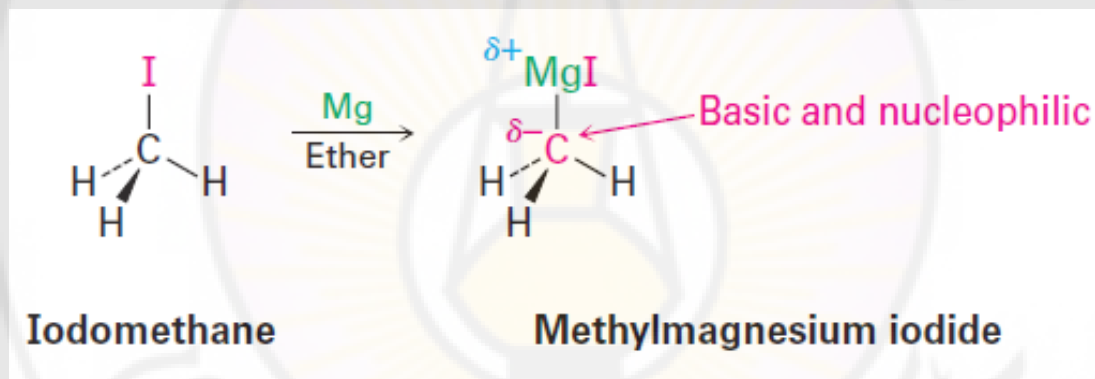
- يمكن لهاليدات الألكيل ان تتفاعل مع معدن المغنزيوم في الايتر أو في ريعاى هيدرو الفوران THF لتعطي مركبات ألكيل مغنزيوم هاليد أو ما يعرف باسم كواشف غرينيار
- كواشف غرينيار هي عبارة عن مركبات عضوية معدنية *organometallic* لأنها تحتوي على رابط كربون - معدن وفي حالتنا هذه هو عبارة عن رابط كربون - مغنزيوم



# تفاعلات هاليدات الألكيل : تحضير كواشف Grignard Reagents غرينيار



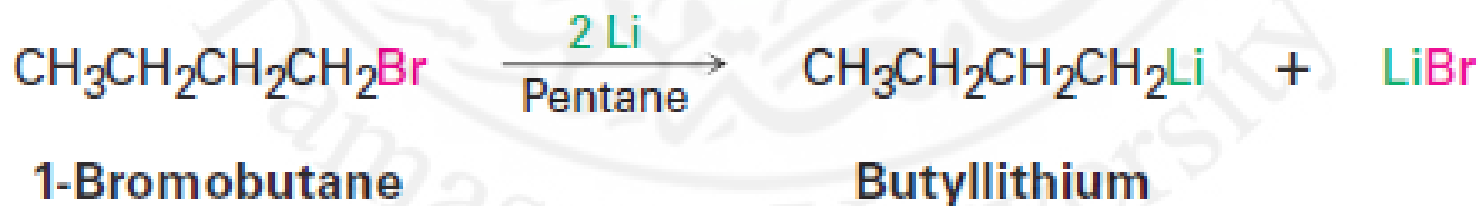
- تتميز كواشف غرينيار بان الرابط كربون – مغنزيوم هو رابط مستقطب مما يجعل من الكربون نيكليوفيل (محب للنواة) وكذلك أساس في نفس الوقت



# Organometallic Coupling Reactions



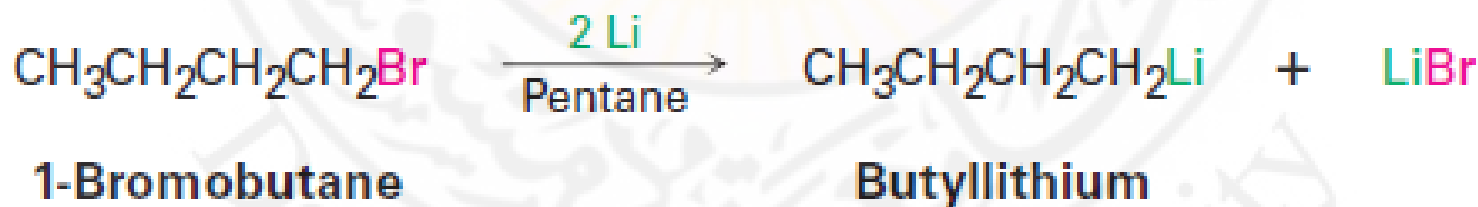
- بالإضافة الى كواشف غرينيار يمكن تحضير العديد من المركبات العضوية المعدنية انطلاقا من هاليدات الألكيل فعلى سبيل المثال يمكن تحضير مركبات الكيل الليثيوم اعتبارا من تفاعل الكيل هاليد مع معدن الليثيوم
- مركبات الكيل الليثيوم هي عبارة عن اسس ونيكليوفيلات بنفس الوقت بشكل مشابه لكواشف غرينيار
- تعود أهمية مركبات ألكيل الليثيوم العضوية الى امكانية استخدامها في تحضير ما يعرف باسم كواشف جيلمان **Gilman reagents** وهي عبارة عن مركبات **lithium diorganocopper compounds**





# تفاعلات التزاوج للمركبات العضوية المعدنية

- بالإضافة الى كواشف غرينيار يمكن تحضير العديد من المركبات العضوية المعدنية انطلاقا من هاليدات الألكيل فعلى سبيل المثال يمكن تحضير مركبات الكيل الليثيوم اعتبارا من تفاعل الكيل هاليد مع معدن الليثيوم
- مركبات الكيل الليثيوم هي عبارة عن اسس ونيكليوفيلات بنفس الوقت بشكل مشابه لكواشف غرينيار

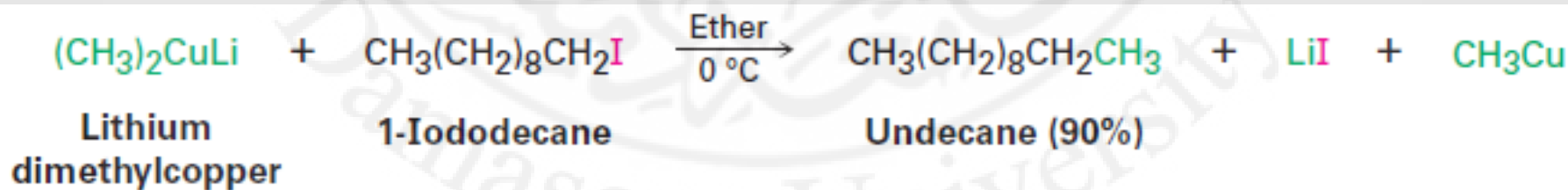
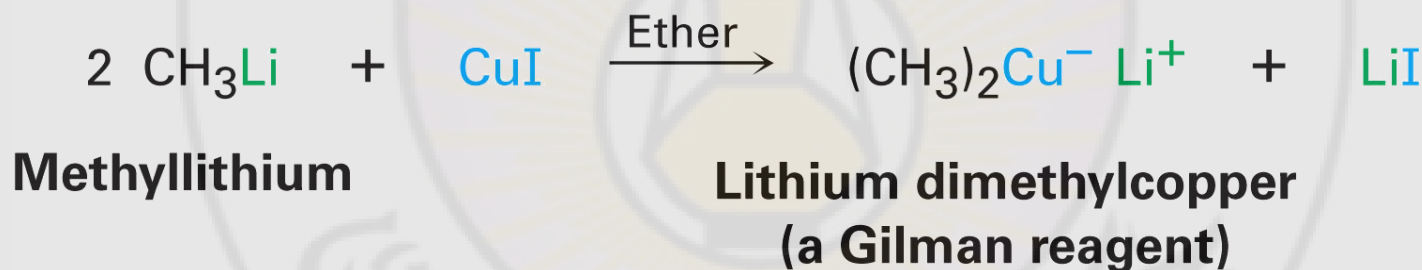


# تفاعلات التزاوج للمركبات العضوية المعدنية

## Reactions Organometallic Coupling



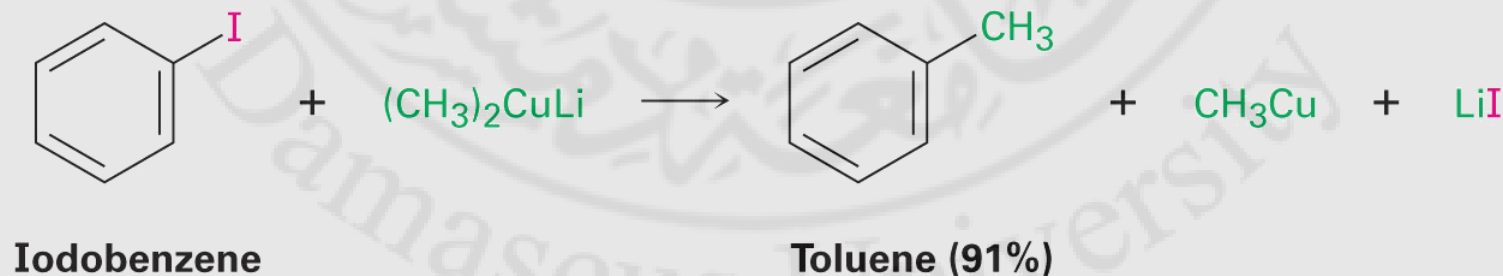
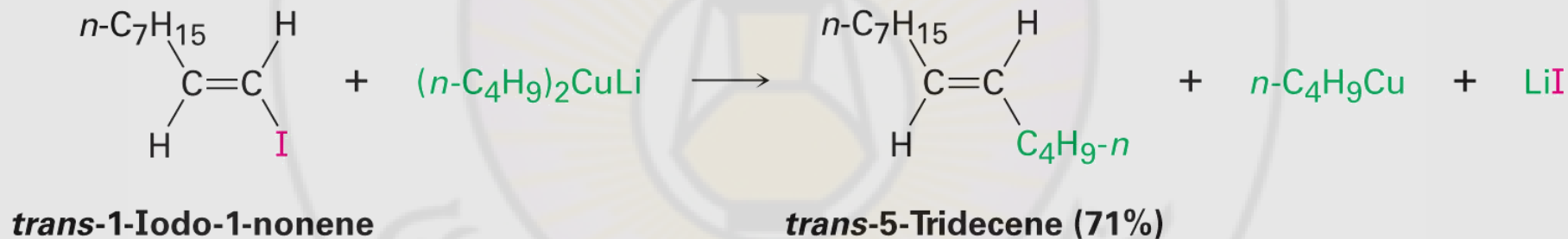
- تعود أهمية مركبات ألكيل الليثيوم العضوية الى امكانية استخدامها في تحضير ما يعرف باسم كواشف جيلمان **Gilman reagents** وهي عبارة عن مركبات **lithium diorganocopper compounds**



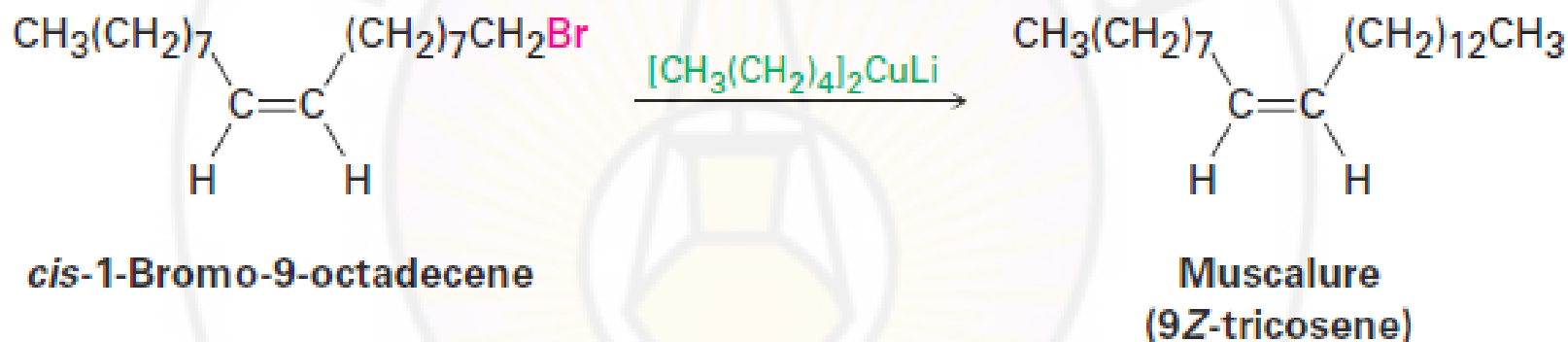
# تفاعلات التزاوج للمركبات العضوية المعدنية Reactions Organometallic Coupling



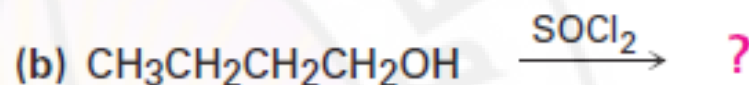
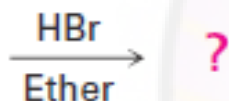
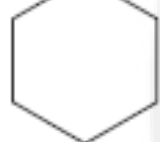
- ان المركبات العضوية المعدنية هي مركبات هامة في الاصطناع لانها تسمح بتحضير مركبات اكثر تعقيدا انطلاقا من مركبات ذات بنى بسيطة كما يوضح المثال التالي



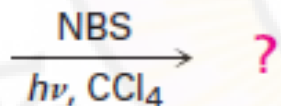
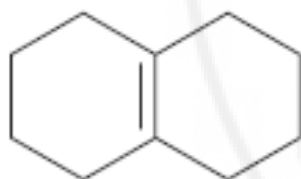
# تفاعلات التزاوج للمركبات العضوية المعدنية Reactions Organometallic Coupling



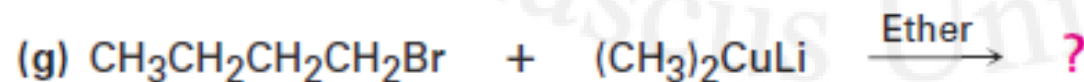
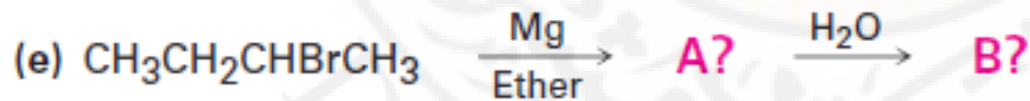
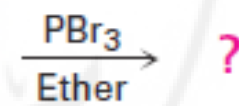
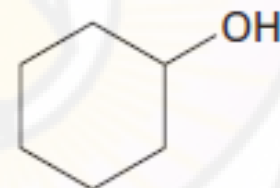
Predict the product(s) of the following reactions:



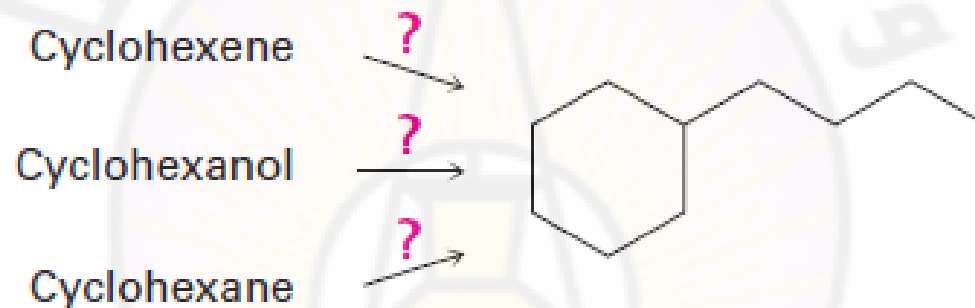
(c)



(d)



How would you carry out the following syntheses?



The syntheses shown here are unlikely to occur as written. What is wrong with each?

