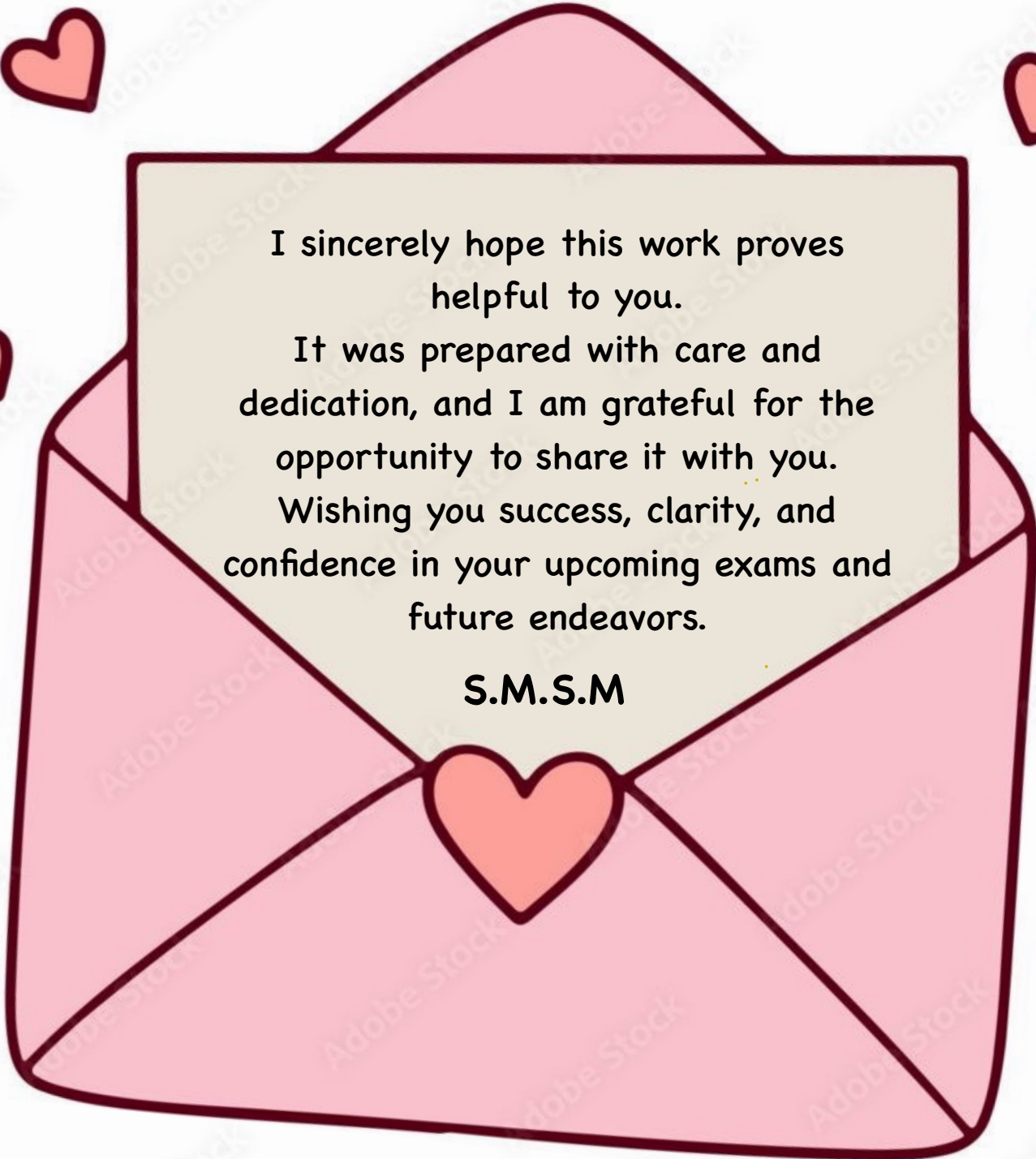




Organic Chemistry



BY: S.M.S.M



I sincerely hope this work proves
helpful to you.

It was prepared with care and
dedication, and I am grateful for the
opportunity to share it with you.

Wishing you success, clarity, and
confidence in your upcoming exams and
future endeavors.

S.M.S.M

Chapter-1

Bonding and Isomerism

• التماكب

(Isomerism): جزيئات لها نفس الصيغة لكن يختلف ترتيب الذرات → هذا مهم جداً في الطب لأن بعض الأدوية لها صيغ متماثلة واحدة فعالة والثانية قد تكون ضارة

الروابط الكيميائية: كيف ترتبط الذرات لتكوين الجزيئات (مثل الجلوكوز، البروتينات، الدهون... إلخ)

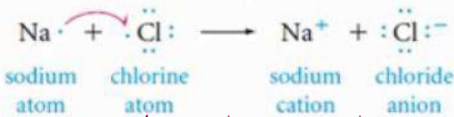
Organic chemistry is the chemistry of carbon compounds.

الكيمياء العضوية = تيماء مركبات الكربون

الروابط الكيميائية Chemical Bonding

الرابط الأيونية

Ionic Bonding

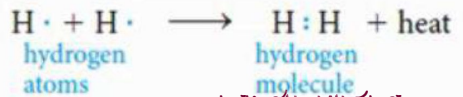


تكون عندما تنقل ذرة إلكترونات لذرة أخرى.
مثال:

- الصوديوم (Na) يفقد إلكترونًا $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$
- الكلور (Cl) يكتسبه $\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^-$

الرابط التساهمية

Covalent Bonding

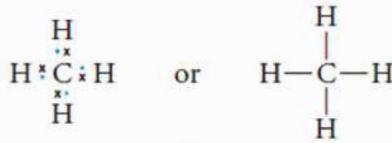


تتشارك الذرات إلكتروناتها.
مثال:



Carbon and the Covalent Bond

الكربون و الرابطة التساهمية



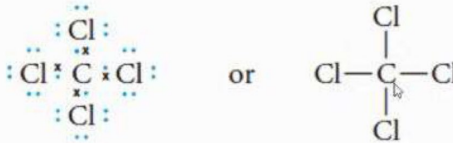
methane

مثال 1 : الميثان (CH_4)

الكربون يرتبط بـ 4 ذرات هيدروجين عبر روابط تساهمية مفردة

مثال 2 : رباعي كلوريد الكربون (CCl_4)

نفس الفكرة لكن مع 4 ذرات كلور



tetrachloromethane
(carbon tetrachloride)

أهمية الكربون؟

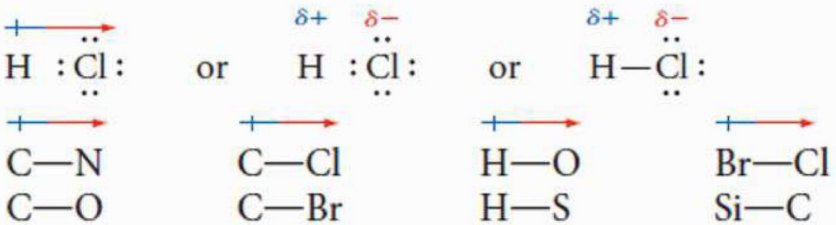
لديه 4 إلكترونات خارجية → يمكنه تكوين 4 روابط → وهذا يجعله مثاليا لبناء جزيئات الحياة

Polar Covalent Bonds

الروابط التساهمية القطبية

ليست كل الروابط التساهمية متساوية. عند اختلاف الكهروسلبية:

الذرة الأقوى تسحب الإلكترونات أكثر → تصبح δ^- والضعف تصبح δ^+



$\text{H} - \text{Cl}$

→ الكلور يسحب الإلكترونات أكثر

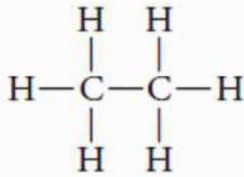
$\text{Cl} = \delta^-$

$\text{H} = \delta^+$

جميع هذه الروابط بين الكربون وذات أخرى هي روابط قطبية وهي أكثر قدرة على ممارسة النشاط الكيميائي وهي القوة المحركة لمعظم التفاعلات الكيميائية

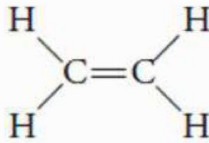
Carbon-Carbon Single and Multiple Covalent Bonds

الروابط الأحادية والمتعددة للكربون



ethane

رابطة أحادية (C—C):
الإيثان
أضعفهم وأطولهم



ethene

(ethylene)
رابطة ثنائية (C=C):
الإيثين
أقوى وأقصر منه الأحادية



ethyne

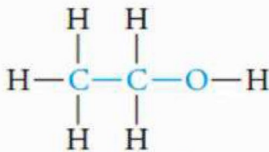
(acetylene)

رابطة ثلاثية (C≡C): الإيثاين
أقوى وأقصر الروابط

Isomerism التماكب

Molecules that have the same kinds and numbers of atoms but different arrangements are called **isomers**.

الجزئيات التي تحتوي على نفس أنواع ونفس عدد الذرات ولكن ترتيب الذرات فيها مختلف تسمى تماكبات (isomers)



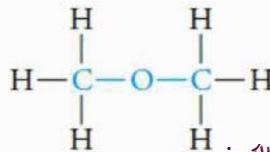
ethanol

(ethyl alcohol)

bp 78.5°C

الإيثانول فيه:
ذرتي كربون

and



methoxymethane

(dimethyl ether)

bp -23.6°C

هنا الأكسجين في الوسط بين الكربونين،
وما في مجموعة OH.

هذا يجعله إيثير وليس كحول

نفس المكونات → لكن ترتيبها مختلف → فيصير الجزيء مختلف تماماً

الصيغة البنائية
Condensed formula
Line angle formula
Three dimensional formula

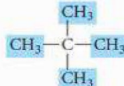
1. Condensed formula



طريقة مختصرة للتأثيل الجزيء بدونه صيغته
مثال:
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$
تظهر ترتيب الذرات بدونه صيغته الوابط



isopentane



neopentane

Sometimes these formulas are abbreviated even further. For example, they can be printed on a single line in the following ways:



n-pentane



isopentane



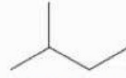
neopentane

1. كل طرف خط يمثل ذرة كربون.
2. كل زاوية = كربون.
3. الهيدروجينات لا تكتب (مفروضة).
4. العناصر الأخرى يجب كتابتها (...O-N-Cl)

2. Line angle formula



n-pentane



isopentane



neopentane

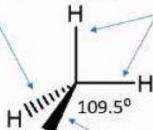
الصيغة ثلاثية الأبعاد

3. Three dimensional formula

→ رابطة داخل مستوى الورقة
يرسم خط متقطع (—)

يعني الذرة راجعة إلى الخلف، بعيداً عن الناظر

Bond behind the plane of the paper



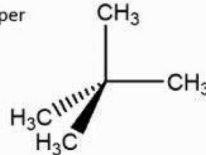
methane

→ رابطة في نفس مستوى الورقة يرسم خط عادي (—)

Bond in the same plane of the paper

Bond out of the plane of the paper

رابطة خارجة من مستوى الورقة
يرسم مثلث ممتلئ (▲)
يعني الذرة نحو الناظر

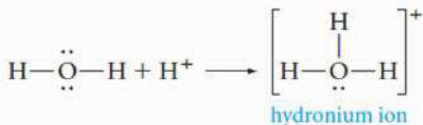


2,2-dimethylpropane
Neopentane
نيوبنتان

Formal Charge الشحنة الشكلية

Formal charge = valence es - $\frac{1}{2}$ bonding es - unshared es

الشحنة الشكلية = إلكترونات التكافؤ - نصف إلكترونات الروابط - الإلكترونات غير المرتبطة

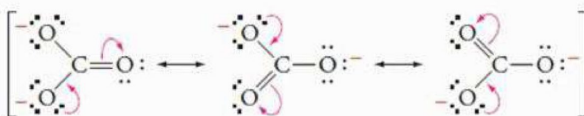


12

تركيبات الرنين

Resonance Structures

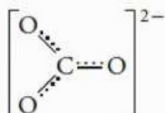
They are equivalent structures for the same molecule and differ from one another only in the arrangement of the electrons.



three equivalent structures for the carbonate ion

الرنين يحدث عندما يمكن رسم الجزيء بأكثر من شكل لنفس الذرات ولكل الإلكترونات (الروابط) تتحرك.

الذرات ثابتة
الإلكترونات تتوزع بأكثر من طريقة



carbonate ion
resonance hybrid

الشكل الصحيح هو الشكل العجيب وهو الذي يجمع بين الأشكال الثلاثة

البقي في الرابطة الثنائية موزعة بالتساوي فالروابط لها نفس الكثافة الإلكترونية على الثلاث روابط. لذلك يمكن وضعها مع أي رابطة مع روابط سيجما

Classification According to Functional Group (تصنيف حسب المجموعة الوظيفية)

Table 1.6 The Main Functional Groups

	Structure	Class of compound	Specific example
A. Functional groups that are a part of the molecular framework		alkane	CH_3-CH_3
		alkene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
		alkyne	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
		arene	
B. Functional groups containing oxygen			
1. With carbon-oxygen single bonds			
		alcohol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
		ether	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

Structure: $\text{C}-\text{C}$ فقط روابط أحادية
Example: CH_3-CH_3 (الإنثان)
الكاتات = روابط مزدوجة فقط

Structure: $\text{C}=\text{C}$ بالاطة مزدوجة
Example: $\text{CH}_2=\text{CH}$ (الينيثا)
وجود بالاطة مزدوجة يغير التفاعل

Structure: حلقة بنزين
Example: البنزين
يحتوي على حلقات عطرية

مجموعات وظيفية تكون جزءاً من هيكل الجزيء
(carbon-carbon bonds)

مجموعات تحتوي أكسجين

B. Functional groups containing oxygen

1. With carbon-oxygen single bonds

رابطة واحدة $\text{C}-\text{O}$

(continued)

Table 1.6 continued

	Structure	Class of compound	Specific example
2. With carbon-oxygen double bonds*		aldehyde	مجموعة $\text{C}=\text{O}$ في نهاية السلسلة $\text{CH}_2=\text{O}$
		ketone	مجموعة $\text{C}=\text{O}$ في وسط السلسلة CH_3CCH_3
3. With single and double carbon-oxygen bonds		carboxylic acid	مجموعة كربوكسيلي $\text{CH}_3\text{C}-\text{OH}$
		ester	$\text{CH}_3\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$
C. Functional groups containing nitrogen**		primary amine	أمين أولي $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
		nitrile	نيتريل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$

(continued)

Table 1.6 continued

Structure	Class of compound	Specific example
مجموعات أكسجين و هيدروجين D. Functional group with oxygen and nitrogen $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}\text{—NH}_2$	أמיד أولي primary amide	$\text{H—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}\text{—NH}_2$
E. Functional group with halogen مجموعة هالوجين —X	alkyl or aryl halide	CH_3Cl
F. Functional groups containing sulfur مجموعات تحتوي كبريت $\text{—}\overset{\text{ }}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}\text{—SH}$	ثيول (ألكول كبريتي) thiol (also called mercaptan)	CH_3SH
$\text{—}\overset{\text{ }}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}\text{—S—}\overset{\text{ }}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}\text{—}$	ثيو إثير thioether (also called sulfide)	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{S}$

16

المجموعة	رمزها	مثالها	فكرة بسيطة
alkane	C—C	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	روابط مفردة
alkene	C=C	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	رابطة مزدوجة
alkyne	C≡C	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	رابطة ثلاثية
alcohol	—OH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	كحول
ether	C—O—C	CH_3OCH_3	إثير
aldehyde	—CHO	CH_3CHO	طرف C=O
ketone	—CO—	CH_3COCH_3	وسط C=O
acid	—COOH	CH_3COOH	حمض
ester	—COO—	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	ناتج حمض + كحول
amine	—NH ₂	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	أساس نيتروجيني
nitrile	—C≡N	CH_3CN	رابطة ثلاثية مع N
amide	—CONH ₂	CH_3CONH_2	حمض + أمين
thiol	—SH	CH_3SH	مثل الإثير OH بس كبريت
thioether	C—S—C	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$	مثل الإثير بس كبريت

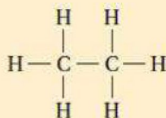
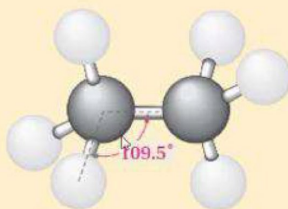
Chapter-2 Alkanes and Cycloalkanes; Conformational and Geometric Isomerism

The Structures of Alkanes

هذه الجزيئات البسيطة يتكون من كربونتيه

ethane

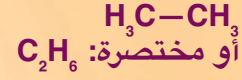
الصيغة العادية



or



يتكوّن الإيثان من ذرتين كربون، وكل كربون مرتبط بأربع روابط (رابطة واحدة مع الكربون الآخر و3 روابط مع الهيدروجين).
الصيغة البنائية:

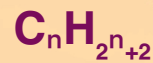


الإيثان هو من أبسط الألكانات.
الألكانات → روابطها كلها أحادية بين الكربون والهيدروجين.
كل كربون يعمل 4 روابط دائماً.
النموذج الكروي يوضح شكل الجزيء في الحقيقة.

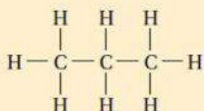
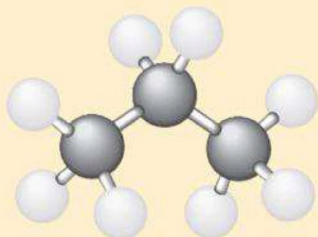
البروبان يتكون من 3 ذرات كربون متصلة في سلسلة مستقيمة.
الصيغة البنائية:



الألكان التالي بعد الإيثان.
يزيد عدد الكربون → يزيد طول السلسلة → يزيد عدد الهيدروجين.
العلاقة العامة للألكانات:



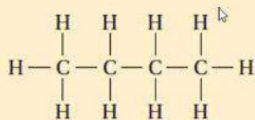
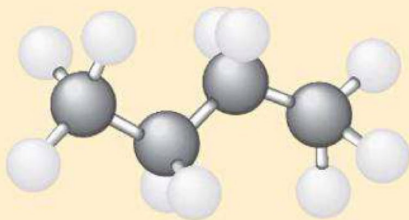
propane



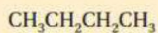
or



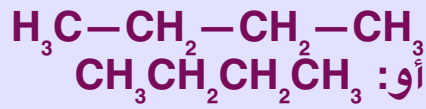
butane



or



البيوتان يتكوّن من 4 ذرات كربون في سلسلة مستقيمة.
الصيغة البنائية:



عندما يزداد عدد الكربونات، تبدأ تظهر احتمالية
الأيزومرات (المتشكلات).
البيوتان هو أول ألكان يمتلك متشكلات.



الصيغة العامة للألكانات



في الجدول يظهر أول عشر ألكانات
بداية من البيوتان (4 كربونات)، يبدأ
ظهور المتشكلات.
كلما زاد عدد الكربون، زاد عدد الطرق
لترتيب السلسلة → يزيد عدد الأيزومرات.

ليس للحفظ و لكنه فهم و هو جدول مهم

Table 2.1 Names and Formulas of the First Ten Unbranched Alkanes

نحفظ الاسماء العشرة الاولى فقط

Name	Number of carbons	Molecular formula	Structural formula	Number of structural isomers
methane	1	CH ₄	CH ₄	1
ethane	2	C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	1
propane	3	C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	1
butane	4	C ₄ H ₁₀	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	2
pentane	5	C ₅ H ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	3
hexane	6	C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	5
heptane	7	C ₇ H ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	9
octane	8	C ₈ H ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	18
nonane	9	C ₉ H ₂₀	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	35
decane	10	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	75

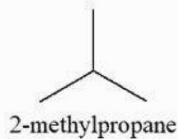
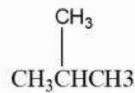
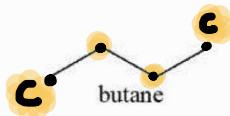
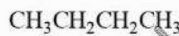
هذا العمود مهم جدا

مشت حفظ و لكنه تعرفها عبي
طريق المحاولة و الخطأ تبدأ دائما
بالسلسلة. ثم تبدأ بالاحتمالات
التفرعات

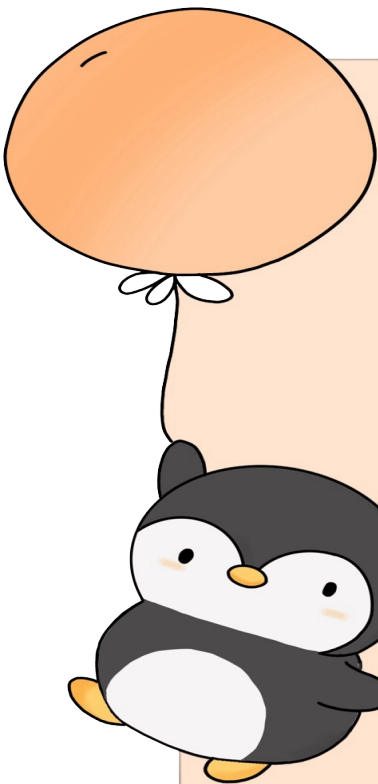
Structural isomers of butane

هذه هي متشكلات لاه لها نفس الصيغة الجزيئية

صيغة خطية الكربون بشكل سلسلة

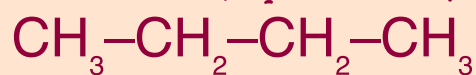


Total # of isomers of butane = 2



البيوتان يمتلك متشكليه (أيزومريه) :

n-butane (سلسلة مستقيمة):



2-methylpropane (أيزوبوتان):



Total number of isomers of butane = 2

الشرح ،

المتشكلات هي جزيئات لها نفس الصيغة الجزيئية ولكن اختلاف في ترتيب الذرات.

البيوتان :

ممكن يكون سلسلة مستقيمة أو سلسلة متفرعة (ذراع جانبي)

الصيغة نفسها C_4H_{10} ولكن الشكل مختلف → وهذا يغير الخصائص الفيزيائية

متشكلات البنات الثلاثة :

pentane (n-pentane) سلسلة مستقيمة —

2-methylbutane — سلسلة فيها فرع واحد

neopentane (2,2-dimethylpropane) —

سلسلة قصيرة مع فرعين

البنات يمتلك 3 متشكلات لأن :

يملك ترتيب 5 ذرات كربون بطرق مختلفة

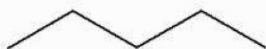
كل ترتيب يعطي جزيء مختلف بالشكل لكن نفس الصيغة C_5H_{12}

قاعدة مهمة :

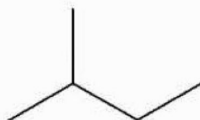
كلما زاد عدد ذرات الكربون → زاد عدد المتشكلات (isomers).



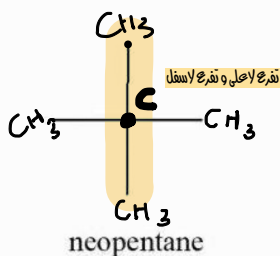
Structural isomers of pentane (C_5H_{12})



pentane



2-methylbutane



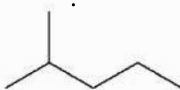
neopentane

Structural isomers of hexane (C_6H_{14})

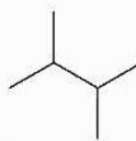
لازم نذكر عليهم



hexane



2-methylpentane



2,3-dimethylbutane



2,2-dimethylbutane



3-methylpentane

Total # of isomers of hexane = 5

الهكسان يمتلك 5 متشكلات :

n-hexane

2-methylpentane

3-methylpentane

2,2-dimethylbutane

2,3-dimethylbutane

Total number of isomers of
hexane = 5



الشرح
الهكسان (6 كربونات) يمكن ترتيبه :
سلسلة مستقيمة
سلسلة فيها فرع واحد
سلسلة فيها فرعين

الكيمياء تستخدم نظام IUPAC

حتى :

يكون لكل مركب اسم واحد واضح

يفهمه أي شخص في أي دولة

لك بعض المركبات لها أسماء شائعة

مداولة أكثر مثل :

aspirin

acetone

acetic acid (الخل)



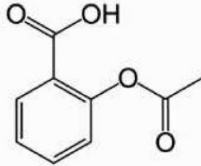
تسمية المركبات العضوية Nomenclature of Organic Compounds

IUPAC¹ names

internationally recognized systems of nomenclature
أسماء علمية عالمية معتمدة

Common names

names that were usually based on source or use of compounds.
أسماء شائعة تأتي من الاستخدام أو مصدر المركب



acetylsalicylic acid (IUPAC name)

aspirin (common name)

الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية

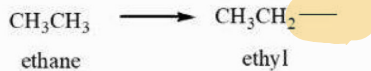
¹IUPAC is the abbreviation of International Union of Pure and Applied Chemistry

تضع قواعد محددة عالمية يجب على الجميع الالتزام بها حتى توحد الأسماء عالميا

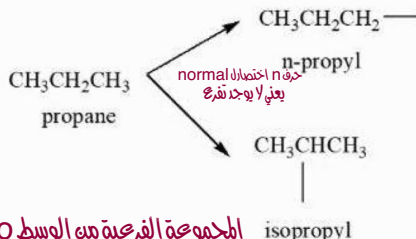
الأسماء على الأدوية. يتكون عبارة عن الأسماء الشائعة ولايجاد الاسم العالمي يتم ايجاده من النشرة الطبية و يمكنه البحث عنه من خلال الاسم في النشرة

IUPAC Rules for Naming Alkanes قواعد IUPAC لتسمية الألكانات

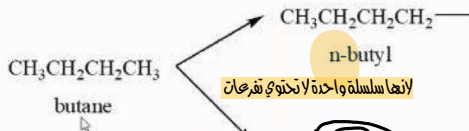
Names of alkyl halogen substituents أسماء بدائل الهالوجين (الألكيلية) الهالوجينات



تعني ان المجموعة الفرعية ستتصل
بمعادلة السلسلة الكبريتية من هذا الفرع

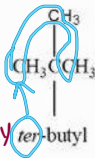
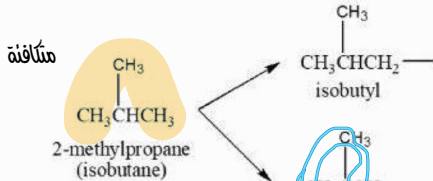


المجموعة الفرعية من الوسط
اي اذرة الكربون في الفرع و المتصلة
بالسلسلة الكربونية تتواجد في وسط ذرات
الفرع



المجموعات الفرعية فصح و حفظ

سميها secondary لان ذرة الكربون في التفرع و المتصلة مع السلسلة الكربونية تتصل بذرتي كربون

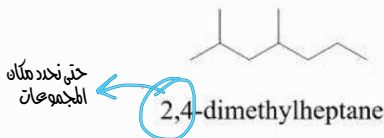


سميها ter لان ذرة الكربون في التفرع و المتصلة مع السلسلة الكربونية تتصل بثلاث ذرات كربون

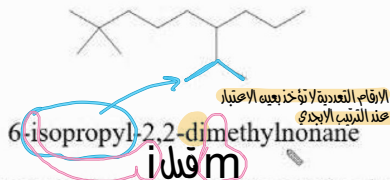
Halogen substituents are named by changing the -ine ending of the element to -o.



تسمية الهالوجينات تتم بتغيير النهاية -ine إلى -o



تجاهل الارقام التعددية .. داي تبترا



و تجاهل سيكندري و تبترا

The only prefix that is used when putting substituents in alphabetical order is "iso". The prefixes sec- and tert- are not used in determining alphabetical order.

البادئة الوحيدة التي تستخدم عند ترتيب البدائل أبجدياً هي "iso". لذلك لا تكتب بشكل مائل البادئات -sec و -tert- لا تؤخذاه في الحساب عند ترتيب البدائل أبجدياً لذلك تكتب بشكل مائل

- عند وجودهاالوجينات أو تفرعات :
1. نرقم السلسلة من الاتجاه الذي يعطي أصغر رقم للتفرعات.
 2. نكتب التفرعات بترتيب أبجدي (عدا sec و tert).
 3. نضيف أرقام مواقعها.

مثال :

2,4-dimethylheptane

يعني :

- سلسلة 7 كربونات (heptane)
- عليها مجموعتان ميثيل
- الأولى على الكربون رقم 2
- الثانية على الكربون رقم 4



في تسمية الألكانات (IUPAC).
عندما يكون لدينا عدة تفرعات (substituents).
لازم نرتب أسماء التفرعات أبجدياً.

لكه في قاعدة مهمة :

✓ نأخذ "iso" في ترتيب الأبجدية

مثلاً :

• isopropyl

تبدأ بحرف i

✗ لكه لا نأخذ "sec" أو "tert"

يعني عند ترتيب :

• sec-butyl

• tert-butyl

نرتبهما حسب كلمة butyl فقط → حرف b



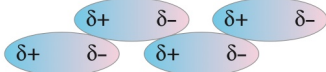
Physical Properties of Alkanes الخصائص الفيزيائية للالكانات

Alkanes are insoluble in water.

لأنها غير قطبية

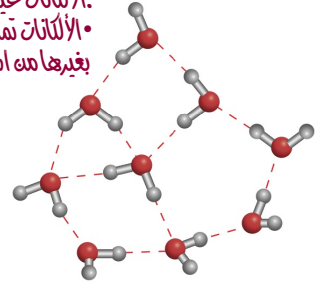
Alkanes have lower boiling points for a given molecular weight than most other organic compounds.

الالكانات غير قابلة للذوبان في الماء.
• الألكانات تمتلك نقطة غليان منخفضة مقارنة
بغيرها من المركبات العضوية ذات الكتلة الجزيئية المشابهة



van der Waals attractions between alkanes molecules

روابط فان دار فان بين جزيئات الألكان

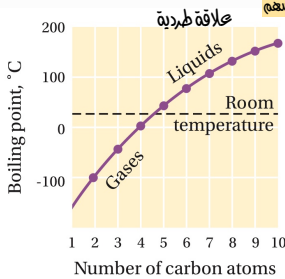


H-bonding between water molecules

روابط هيدروجينية بين جزيئات الماء

لا يستطيع الألكان كسر الروابط البينية و الارتباط مع الماء لذلك يبقى متفوق
مع نفسه

تأثير عدد ذرات الكربون على نقطة الغليان



كل ما يزيد عدد ذرات الكربون بسبب زيادة الوزن الجزيئي بالتالي
تزيد اللاترونات الشحنة الكهربائية التي يحملها كل جزيء أكبر
فتزيد التماسك نقطة الغليان

عشان تعرف اذا هم متشكلات ولا لا بتعد اذا الهج نفس عدد ذرات الكربون و الهيدروجين اذا نفسهم

اذن ايوهمز

Name	Formula	Boiling point, °C
pentane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	36
2-methylbutane (isopentane)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	28
2,2-dimethyl- propane (neopentane)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10

كلما زاد الفرق قل الغليان لأنه اذا
كان عكسوي يعني يكون نفسهم
هياكون التماسك عالي

Pentane, isopentane and neopentane are isomers because they have the same molecular formula (C_5H_{12})

البنتان و الأيوبنتان و النيوبنتان هي متشكلات لأنها تمتلك الصيغة الجزيئية نفسها C_5H_{12}

- الألكانات تحتوي فقط على روابط $C-H$ و $C-C$ ، وهذاي الروابط غير قطبية → لذلك الماء (قطبي) لا يذيبها.
- نقاط غليان الألكانات منخفضة لأن القوى بينها ضعيفة جداً (فان دير فالس فقط).
- بينما الماء يمتلك روابط هيدروجينية قوية → نقطة غليانه عالية جداً



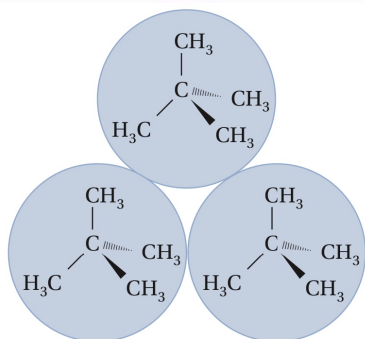
يُظهر الرسم كيف تزداد نقطة الغليان بزيادة عدد ذرات الكربون. والجدول يعرض: اسم المركب، وصيغته، ونقطة غليانه

- نقطة غليان الألكانات تعتمد على عاملين:
- 1 عدد ذرات الكربون (يزيد = تزيد نقطة الغليان)
 - 2 شكل الجزيء

○ السلسلة المستقيمة → تلامس أكبر → قوى بين الجزيئات أكبر → غليان أعلى
○ التفرعات → تلامس أقل → غليان أقل
لذلك:

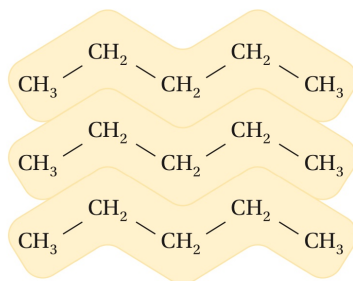
- يغلي أعلى (مستقيم) pentane
- أقل 2-methylbutane
- أقل نقطة غليان (متفرع جداً) 2,2-dimethylpropane





2,2-dimethylpropane
bp 10°C

مساحة سطح التجاذب أقل. بالتالي التجاذب أقل
بالتالي الروابط البينية ضعيفة فتقل درجة الغليان



pentane
bp 36°C

مساحة التجاذب أكبر بالتالي التجاذب أقوى بالتالي الغليان أعلى

الصورة توضح الفرق بشكل واضح:

- نيوبنتان (2,2-dimethylpropane) شديد التقعر → جزيئاته لا تتلامس جيداً → قوى ضعيفة جداً → يغلي بسرعة (نقطة غليان منخفضة جداً).
- بنتان خطي → سطح تلامس أكبر → قوى أقوى → يغلي عند درجة أعلى.

هذه قاعدة مهمة جداً /

كلما زاد التقعر → تنخفض نقطة الغليان

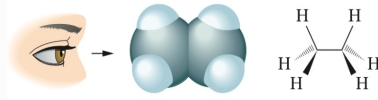


Conformations of Alkanes

Conformations are **stereoisomers**, isomers in which the atoms are connected in the same order but are arranged differently in space. Simply they are formed as a result of the free rotation about the C-C single bond.

تشكيلات الألكانات (Conformations)

التشكيلات هي متشابهات فراغية تختلف بطريقة ترتيب الذرات في الفضاء نتيجة دوران الرابطة الأحادية C-C بحرية



eclipsed

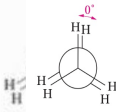
لنعم متوازيين فالزاوية بينهم صفر

متطابقة/محجوبة



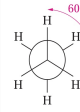
staggered

متباعدة/مفروقة



Newman

يمتد لذرة الكربون الخلفية بدائرة



Newman

لأنه نصفنا
الهيدروجين الخلفي
نصفه ال ١٢٠ = ٦٠

ملاحظة هامة ممنوع
توصيل كل الهيدروجين مع
المرتكز فقط ٣

- الروابط الأحادية بين الكربونات تستطيع الدوران بحرية.
- هذا الدوران يعطي أشكالاً (conformations) مختلفة للجزيء.

◆ Eclipsed (متطابقة):

المجموعات تكون وراء بعض بالضبط → يحدث تنافر → أعلى في الطاقة (غير مستقر).

◆ Staggered (مفروقة):

المجموعات متباعدة عن بعضها → تنافر أقل → أقل طاقة (الأكثر استقراراً).

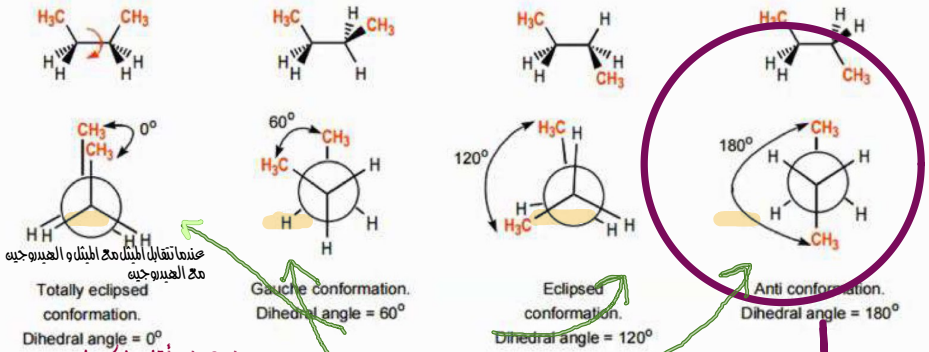
القاعدة الذهبية:

التشكيل المفروق (staggered) هو الأكثر استقراراً دائماً



Conformations of Butane

(C-C) نتيجة دوران الرابطة أنواع تشكلات البيوتان



استقراره أقل ما يكون لأن المجموعتي أقرب ما يمكن

لازم نفرد بينهم في الاسم

مستقر

• البيوتان يدور حول الرابطة الأحادية → يعطي عدة أوضاع (conformations).
• كل وضع له طاقة مختلفة.
• الترتيب من الأقل استقراراً إلى الأكثر استقراراً:

Totally eclipsed (أسوأ وضع - أعلى طاقة) ✗

Eclipsed ✗

Gauche (متوسط) ⚠

Anti (أكثر وضع مريح ومستقر) ✓

السبب؟

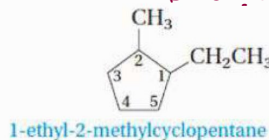
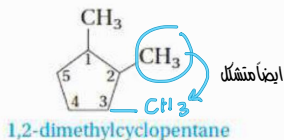
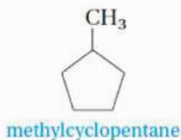
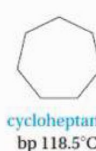
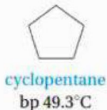
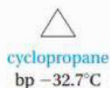
البعد بين مجموعتي CH_3 يقلل التنافر → استقرار أعلى.

هذا الشكل أكثر استقراراً لأن مجموعتي الميثيل أبعد ما يكون عن بعضهما. فتقل قوة التنافر

Cycloalkane Nomenclature and Conformation تسمية السيكلو الكانات والتشكيلات

Cycloalkanes are named by placing the prefix *cyclo-* before the alkane name that corresponds to the number of carbon atoms in the ring. The structures and names of the first six unsubstituted cycloalkanes are as follows:

اول ما نذكره cyclo يعني احنا بنذكر فيه هركب حلقي
بنم تسمية السيكلو الكانات بوضع السابقة سايكلو- (cyclo)
قبل اسم الكانه الذي يوافق عدد ذرات الكربون في الحلقة.



ارقام الغليان ليست حفظ

1. قبل اسم الكانه "cyclo" نضيف بادئة 1.

2. لو فيها تفرجات.

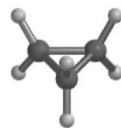
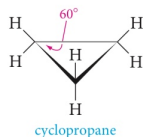
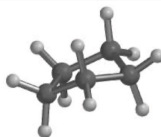
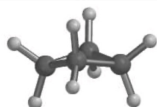
نرقم الحلقة بحيث تحصل التفرجات على اصغر ارقام ممكنة.

• اذا كانه بتفرج واحد، لانتاج ارقام.



Conformations of cycloalkanes

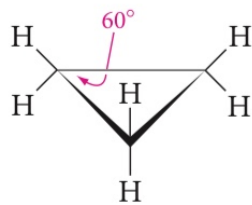
تشكيلات السيكلو الكانات:



C—C—C angle
for planar molecule
observed experimentally

cyclobutane
 90°
 88°

cyclopentane
 108°
 105°



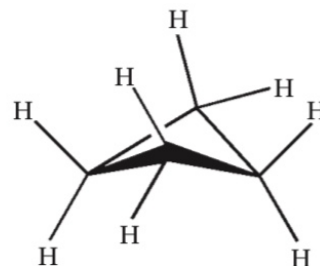
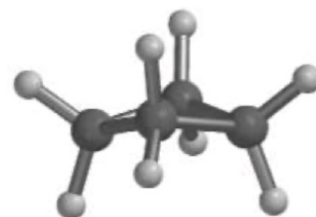
cyclopropane



المفروض يكون الزاوية 109.5 لانو التهجي لرباعي السطح. SP^3 ولكه هذا الزاوية الداخلية 60 وهذا يؤدي الى اقتراب الروابط مع بعضها البعض مما يخلق نوع من التنافس بين الجزيئات فيقلل من استقرار الجزيء في الحلقة لذلك يعتبر السايكلو بروبان اقل المركبات الحلقية استقرارا على الاطلاق



المفترض الزاوية تكون 90 ولكن في الواقع وجدت انها 88 لانه غير مستوي عنده نوع من الانحناء وبعض ذرات الكربون تكون خارج المستوى وهو أكثر استقرارا من الشكل المستوي والسبب ان ذرات الهيدروجين بسبب الانحناء لا تكون متقابلة تماما فيكون هناك نوع من الحيود اي ان الهيدروجين لا يقابل الهيدروجين الذي امامه مباشرة بسبب ان حجم السايكلوبيوتان حجمه أكبر من السايكلو بروبان فيكون عنده نوع من المرونة على عكس السايكلو بروبان الذي هو قاسي جدا ولا يسمح للهيدروجين ان يصبح عنده حيود وهذا الانحناء في السايكلوبيوتان يزيد استقراره حتى لو الزاوية اصغر من المفروض لكه مسألة حيود الهيدروجين. اهم من تناقص الزاوية فالاستقرار الذي سيحققه الجزيء من الحيود أكبر بكثير من عدم الاستقرار الحاصل بسبب نقصان الزاوية

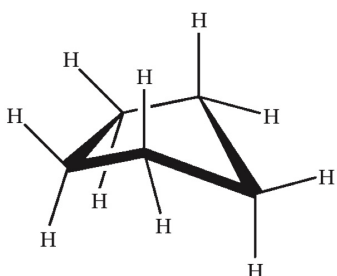
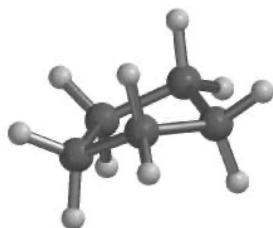


cyclobutane

90°

88°

y



cyclopentane

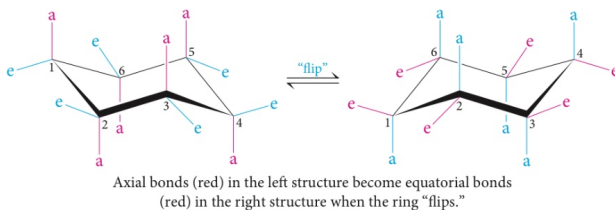
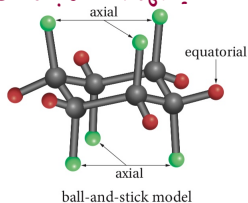
108°

105°

لو انه مستوي لكنت الزاوية 108. لكن العلماء وجدوا انها 105 والسبب هو الانحناءات بسبب حيود الهيدروجين فيحقق نوع من الاستقرار بسبب الانحناء



يسمى هذا الشكل بال chair conformation أي شكل الكرسي

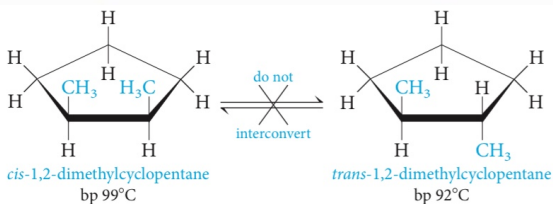


20

Cis-Trans Isomerism in Cycloalkanes

اشياء على جانب واحد

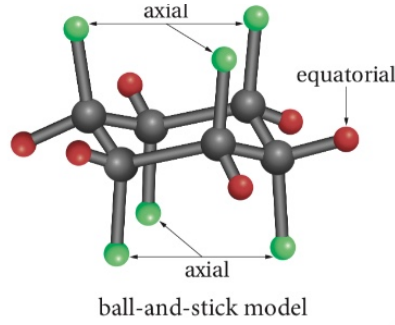
اشياء على جانبيه متقابلين



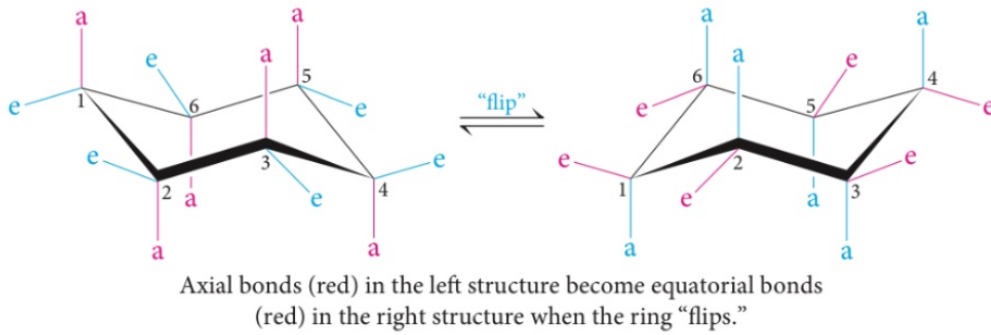
21

السايكلو هكسان الشك غير مستوي يعني غير سداسي في الحقيقة لك فيه تعاريج و هناك اربع ذرات داخل المستوي و ذرتيه خارج المستوي فيكون الزاوية مقدارها 109.5 تمامها لذلك يعتبر السايكلو هكسان أكثر استقرارا منه السايكلو بنتان و أكثرها استقرارا علي الإطلاق لأنه يحقق زاوية رباعي السطوح. و التي يبلغ مقدارها 109.5

هناك نوعين من الهيدروجين باللون الأخضر هو الهيدروجين العمودي علي مستوى الكرب و الحمراء في نفس مستوى الكرب تقريبا

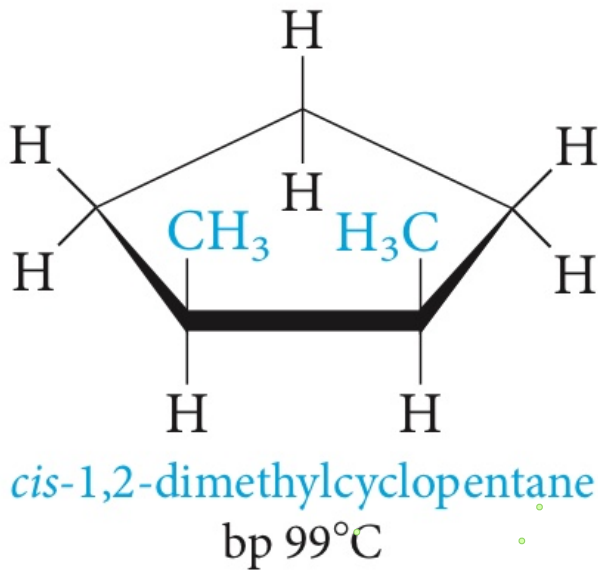
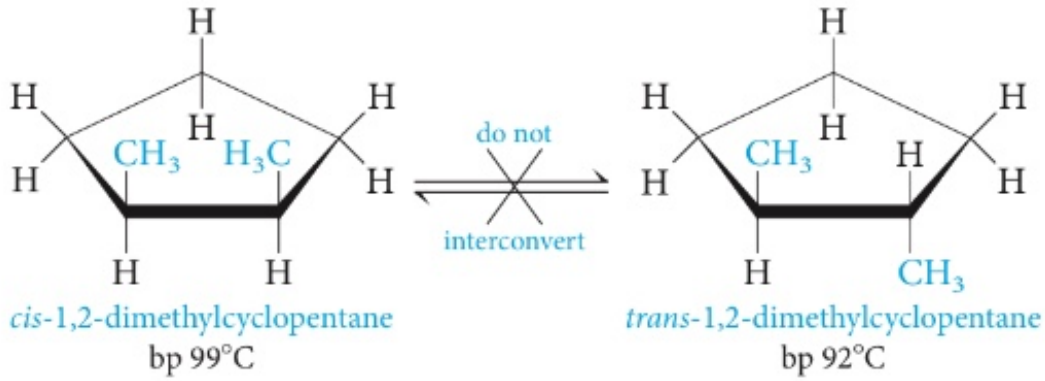


معهم جدا عند عمل flipping للجزء ذرات الهيدروجين ال axial يتحول ل equatorial والعكس.



ممكن اعمل عملية flip يعني ممكن تبديل بين ذرتي كربون في مستواهم و الشكلي في درجة حرارة الغرفة يصير بين الشكلي flipping يعني يتحول من 1 ل 2 و الشك 2 يتحول ل 1 فكل الشكلي يكون موجود به بنفس النسبة في درجة حرارة الغرفة. بنسبة 1 : 1 و السبب انه كلاهما له نفس الاستقرار

عملية القلب flipping لها أهمية كبيرة حيث ان الجزيء يشك نفسه بما يتناسب مع استقراره

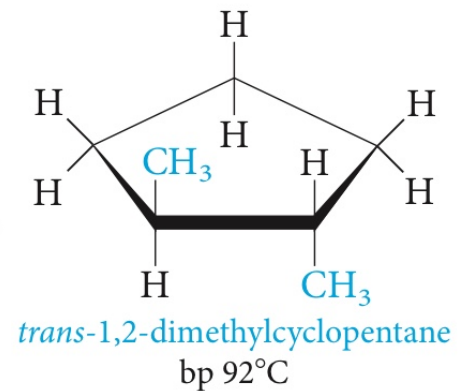


مجموعتي الميثيل في نفس الحانب متجاورتين *cis*

نقطة الغليان هنا في ال *cis* اعلى منه ال *trans* لان مجموعتي الميثيل كثافتهمما الالكترونية مزدوجة اي في نفس الاتجاه مما يزيد منه قطبية الجزيء، وبالتالي الروابط البينية في ه اقوى بالتالي يحتاج حرارة أكثر للغليان

ال *cis* و ال *trans* تختلف عن بعضها البعض في صفاتها الفيزيائية و الكيميائية

هذا التركيب نسبة وجوده أكبر منه الاول في درجة حرارة الغرفة لانه أكثر استقرارا حيث ان التنافريين الهيدروجيين على الموقع ٣، ٥ و مجموعة الميثيل اقل ما يمكن حيث انهما بعد القلب اصبحت المسافة بينهما ابعد ما يكون

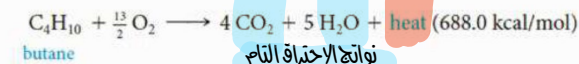
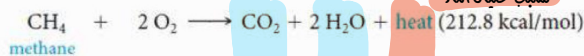


في ال *trans* الكثافة الالكترونية لمجموعتي الميثيل موزعة على سطحي الجزيء بشكل متساوي فيلغي كل واحد منهما الآخر و تصبح غير قطبية. فيحتاج درجة غليان اقل

Reactions of Alkanes تفاعلات الألكانات

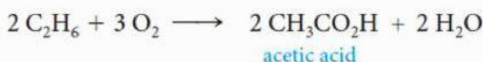
1. Combustion Reaction تفاعلات الاحتراق

A. Complete combustion الاحتراق التام



B. Incomplete combustion احتراق غير تام

تتكون بلمية الأستجيه في الاحتراق غير التام بشكل كامل



22

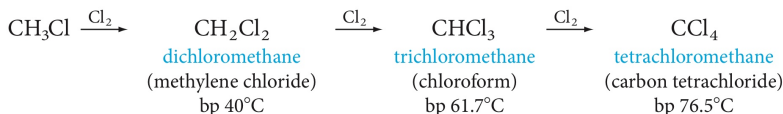
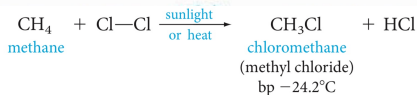
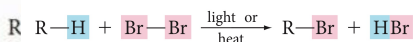
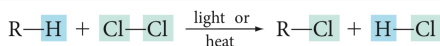
عندما يحترق الألكان بوجود كمية كافية من الأكسجين، ينتج ثاني أكسيد الكربون (CO_2) ماء (H_2O) كمية كبيرة من الطاقة هذه هي الطريقة التي يحترق بها الغاز الطبيعي البتريه البوتان (ولاحات النار)



لو كان الأكسجين قليل، ينتج (أول أكسيد الكربون) CO (الفوسفايد) CH_2O (حمض الأسيتيك) CH_3COOH الشرح إذا لم تتوفر كمية كافية من الأكسجين: الألكان لا يحترق بالكامل ينتج مواد سامة مثل CO أو مركبات عضوية جزئية الاحتراق مثل الفوسفايد وهذا يحدث في: مواقع الغاز السبلة البحرية السبايات عند نقص الأكسجين داخل المحرك

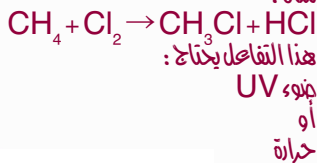


2. Halogenation Reaction تفاعلات الهلجنة



23

الهلجنة = استبدال ذرة هيدروجين في الألكان بذرة هالوجين (Cl أو Br).



هذا التفاعل نفق السيطرة على التفاعل ووجود عدد من الهالوجينات يمكنك تبديل كل ذرات الهيدروجين

Reactions of Alkanes

1. Combustion Reaction

2. Halogenation Reaction

A. Complete combustion

B. Incomplete combustion

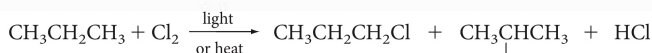


في الاحتراق الكامل تفاعل
الكان مع الأكسجين
بوجود كمية كافية و
الكان يتم احتراقه بشكل
كامل و هو تفاعل يتولد
عنه طاقة و لكنه يحتاج
شعارة للبداية و مثل هذه
التفاعلات تحدث مع غاز
الطهي



معهم مع حيث انه
يمكنه مع خلاله
تحضير مركبات عديدة
مع الكان كل احتراق
له اهميته الاحتراق
الكامل مصدر للطاقة و
غنيز كامل نحضر منه
المركبات

تفاعلات الالكانات قليلة لان الالكانات خاملة. تستخدم كمذيبات انث

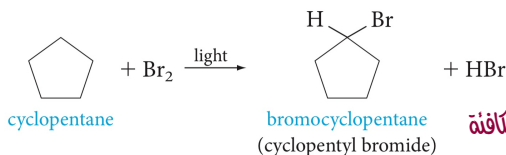


propane

1-chloropropane
(n-propyl chloride)

2-chloropropane
(isopropyl chloride)

الألكان يمكنه أن يعطي أكثر من ناتج بسبب اختلاف مواقع الهيدروجين المستبدل.



cyclopentane

bromocyclopentane
(cyclopentyl bromide)

هناك ناتج واحد فقط لأن كل المجموعات متكافئة

24

هو عبارة عن ذرة أو مجموعة من الذرات
عندها إلكترون فردي غير مرتبط

The Free-Radical Mechanism of Halogenation

A **reaction mechanism** is a step-by-step description of the bond-breaking and bond-making processes that occur when reagents react to form products.

1. Chain-initiating step

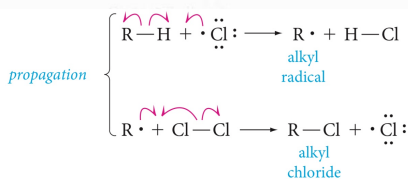
بدء السلسلة



آلية التفاعل هي وصف خطوة بخطوة لعمليات تكسير الروابط وتكوين الروابط التي تحدث عندما تتفاعل المواد المتفاعلة لتكون النواتج.

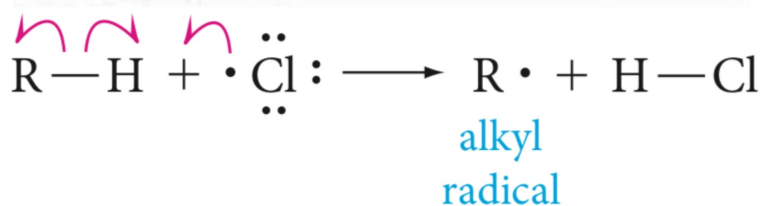
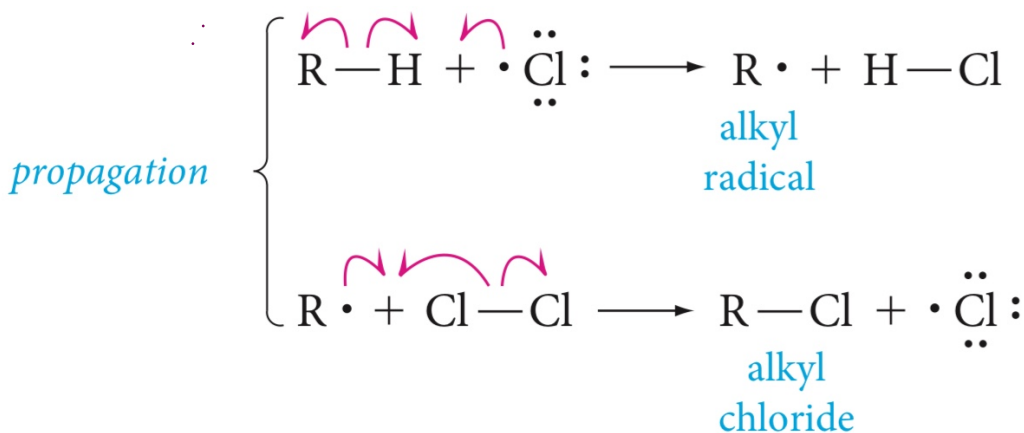
2. chain-propagating steps

خطوات استمرار (انتشار) السلسلة



ناتج الخطوة الأولى يتفاعل مع الألكيل

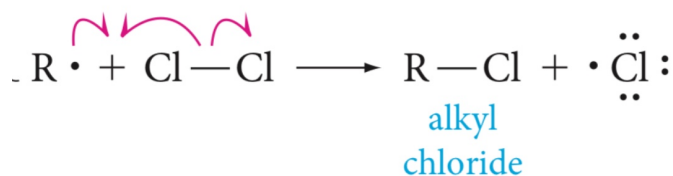
سميت بهذا الاسم لان الكلور راديكال الناتج منه الخطوة الثانية يرجع
يتفاعل مع جزيء R-H اخرى وذلك لوجود ملايه الجزيئات منه



نحرك السهم بنصف رأسه ونكسر الرابطة
بشكل متساوي ونحرك سهم اخر ايضا باتجاه ال R
فالعديد من الجزيئات يتخذ الكربون واحد ويرتبط مع الكلور
ومجموعة الكلور يتصير الكلور راديكال
وكلون غير مستقرة لانه احدى كربونات الكلور
كلون غير واصلة للحد الثماني اي لديه ٧ إلكترونات



الكلور راديكال التي نتجت تتفاعل مع الكلور وتقسّم
الرابطة بين الكلور بالتساوي مع المنتصف ونعمل
سهمين نصف رأسه نحو كل ذرة كلور اي ان كل ذرة
كلور تأخذ الكربون واحد فقط و ترتبط احدهم مع
الكلور راديكال فيلتي الالكترونات معا وينتج الكلور
كلوريد وينتج كلور راديكال

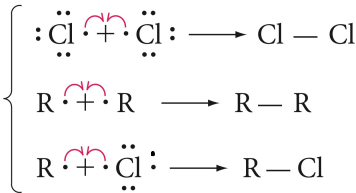


3. Chain-terminating steps

نهاية السلسلة

يُبقى لدينا جزء بسيط من جزيئات الراديكال فنعود لتلقي مع بعضها البعض و نعمل على انتهاء التفاعل

termination



26

الضوء يكسر الكلور $\rightarrow$ جذور حرة.

الجذور الحرة تسرق هيدروجين من الألكان $\cdot\text{R} \rightarrow$

$\text{R}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{R}-\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$ يتفاعل مع

السلسلة تستمر حتى يلتقي جذران ويتوقف التفاعل.



Chapter-3

Alkenes and alkynes: Structure and chemical reactions

الألكينات والألكينات: البنية والتفاعلات الكيميائية

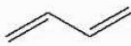


التعريف والتصنيف

Definition Classification

الهيدروكربونات غير المشبعة التي تحتوي على رابطة ثنائية بين كربون وكربون تسمى الألكينات
Unsaturated hydrocarbons that contain a carbon-carbon double bond are called alkenes;
those with a carbon-carbon triple bond are alkynes.* Their general formulas are

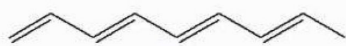
والتي تحتوي على رابطة ثلاثية بين كربون وكربون تسمى الألكينات
الصيغة العامة لها هي



diene



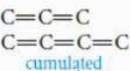
triene



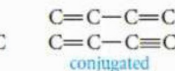
tetraene

مجموعة (الرابطة) متتالية

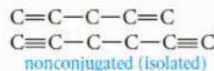
على نفس الكربون



مجموعة (الرابطة) متساوية



متداخلة (الرابطة) مفصولة
برابطة أحادية



غير متداخلة / معزولة (الرابطة)
بعيدانه عن بعضه

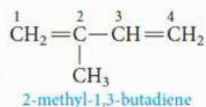
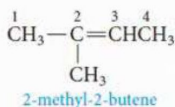
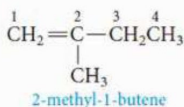
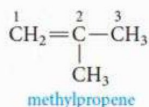
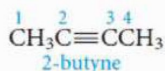
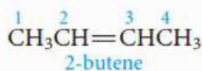
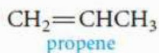
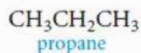
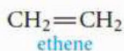


2

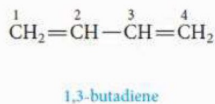
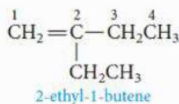
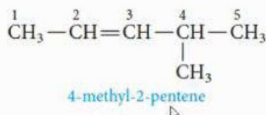
على نفس الكربون



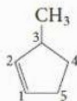
التسمية Nomenclature



3



cyclopentene



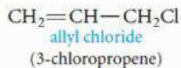
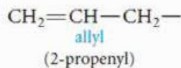
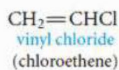
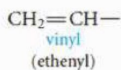
3-methylcyclopentene



1,3-cyclohexadiene



1,4-cyclohexadiene

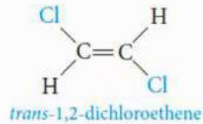


لازم نحفظهم لانهم مجموعات مشهورة بتيجي كالكليه

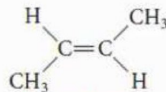
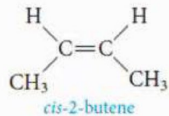
4

Cis-Trans Isomerism in Alkenes

التصاوغات سيس-ترانس في الألكينات



الألكن استقراراً هو ال *Cis* قطبي أكثر لأنه الشحنة السالبة مشتركة في جهة أكثر من الأخرى



عندما تحتوي الرابطة الثنائية على مجموعات مختلفة، لا تستطيع الذرات الدوران حول الرابطة، فيظهور نوعان من الترتيب:

- البدائل المعطاة على نفس الجهة: (سيس) *cis*
- البدائل على جهتيه متعاكسيه: (ترانس) *trans*

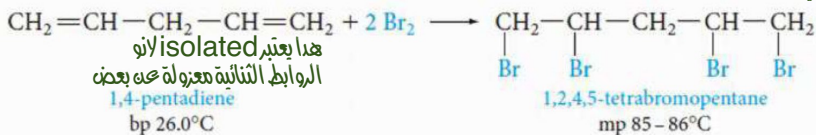
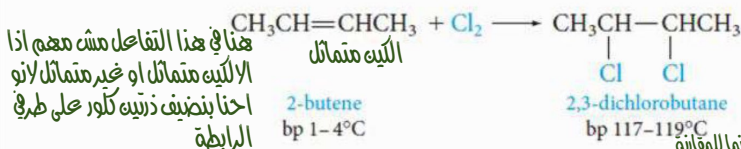
هذا يؤثر على خواص المركب مثل الغليان والذوبان

Addition Reactions of Alkenes

تفاعلات الإضافة للألكينات

1. Addition of Halogens

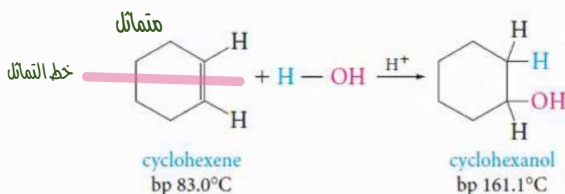
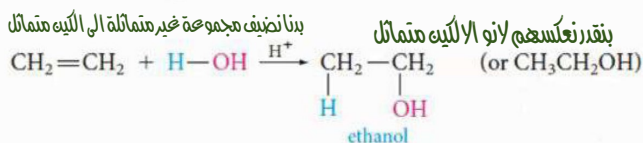
إضافة الهالوجينات



نقاط الغليان ليست الحفظ اطلاقاً و انما للمقارنة

الألكين غني بالأكسجينات، لذلك يتفاعل بسرعة مع الهالوجينات (Cl_2 , Br_2).
الإضافة تكون عبارة للرابطة الثنائية $\rightarrow$ الرابطة تُفقد ويتشكل مركب "داي-هالو" أو "تترا-هالو"

2. Addition of Water

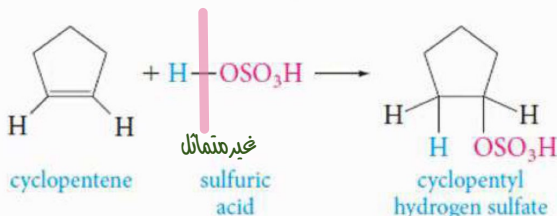
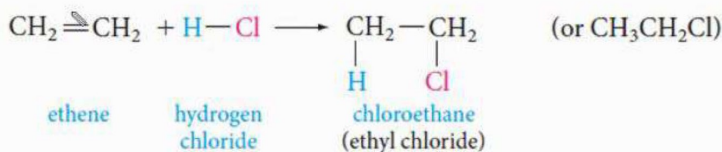


إضافة الماء للألكينات تحتاج حمض H^+ ويحدث ما يلي:

- يذهب لأحد كربوني الرابطة الثنائية H
- يذهب للكربون الآخر OH
- النتيجة = كحول (alcohol)

3. Addition of Acids

3. Addition of Acids



عند إضافة أحماض HX مثل HCl و HBr للألكينات:

- يرتبط بأحد كربوني الرابطة H
- يرتبط بالكربون الآخر X
- الناتج = هالو ألكان

بالنسبة لحمض الكبريتيك H_2SO_4
 يتكوّن مركب كبريتات بسبب أن OSO_3H تلتصق بالكربون بدل Cl

Mechanism of Electrophilic Addition to Alkenes

آلية الإضافة الإلكتروفيلية إلى الألكينات

3.2 Classification of Reagents and Alkenes by Symmetry with Regard to Addition Reactions

	Symmetric	Unsymmetric
Reagents	$\text{Br}-\text{Br}$ $\text{Cl}-\text{Cl}$ $\text{H}-\text{H}$	$\text{H}-\text{Br}$ $\text{H}-\text{OH}$ $\text{H}-\text{OSO}_3\text{H}$
Alkenes	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 

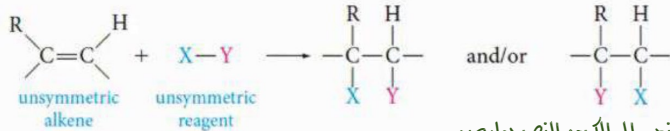
mirror plane

not a mirror plane

محور التماثل

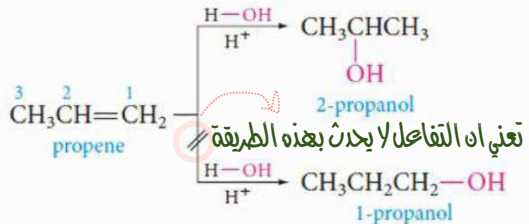
إذا كانت المواد متشابهة، سيكون هناك اختلاف في مكان إضافة الهيدروجين — أي سيضاف الهيدروجين للطرف الذي يفضل تكوينه كربوكاتيون أقوى

الألكينات والكواشف يمكنه أن تكون متماثلة أو غير متماثلة. لماذا هذا مهم؟ لأن تفاعلات الإضافة تتأثر بشدة بعدم التماثل، خصوصاً عندما يدخل $\text{H}-\text{X}$ (مثل HBr). إذا كان الألكين غير متماثل، فالأكسدة أو الإضافة تعطي ناتج رئيسي وناتج ثانوي. وهذا ناتج قاعدة ماركونيكوف



Markovnikov's Rule قاعدة ماركونيكوف

الهيدروجين (H^+) يذهب إلى الكربون الذي يحمل عدد أكبر من الهيدروجينات، والأكسجين (OH^-) يذهب إلى الكربون الأكثر استبدالاً

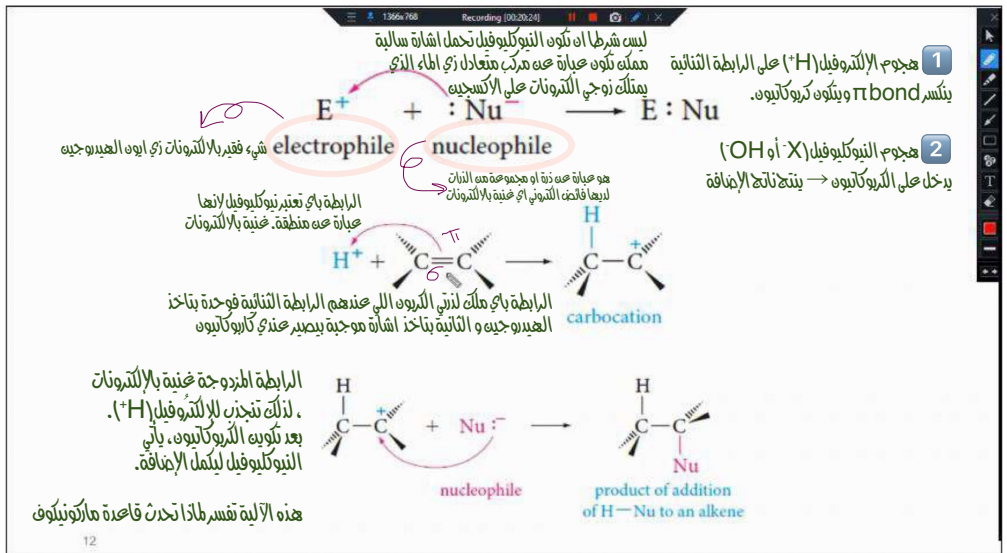
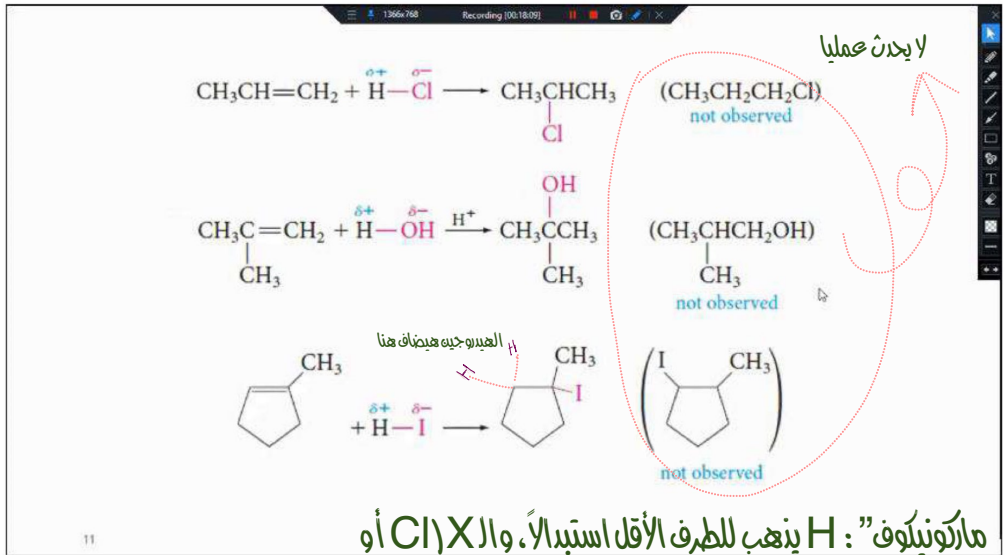


تعني أن التفاعل لا يحدث بهذه الطريقة

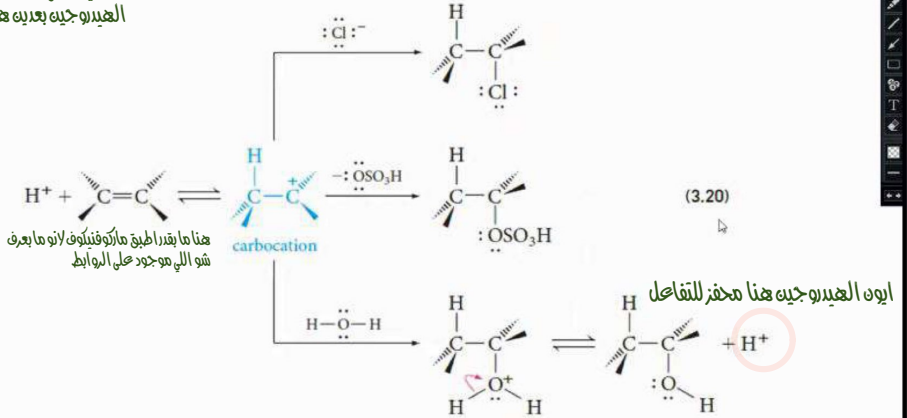
عند الإضافة على ألكين غير متماثل، يتكون أولاً كربوكاتيون (Carbocation). الكربوكاتيون الأكثر استقراراً هو الذي يكون فعالاً في حالة البروبيين:

إذا أضف H للطرف $\text{CH}_2 \rightarrow$ يتكون كربوكاتيون ثانوي مستقر $\rightarrow$ ينتج 2-propanol

هيدروجين H يروح للطرف الذي عليه H كثير. و OH يروح للطرف "القوي". هذا هو ماركونيكوف ببساطة



نضيف على كل واحد منهم
الهيدروجين بعريه هتفاعلو



نضيف ذرة الهيدروجين في ماركوفنيكوف الي ذرة الكربون التي لديها أكبر
عدد من الهيدروجين حينئذ نحصل على مركب كاربوكاتيون أكثر استقرارا

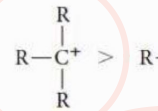
هذه الشريحة مهمة

Explanation of Markovnikov's Rule

لأنه ذرة الكربون التي عليها الرائد يتصل بها بشكل مباشر ذرية كربون



هذا أكثرهم استقرارا لأنه يحصل على
كثافة أكثر لأنه مرتبط ب 3



tertiary (3°) most stable secondary (2°) primary (1°) methyl (unique) least stable

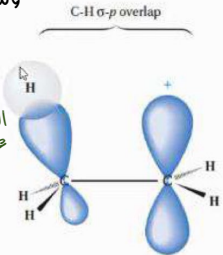
هذا أكثر استقرارا

لأنه ذرة الكربون الموجبة لم تصل إلى الحد الثماني حولها
سبب الكاتيونات فقط بالتالي يكون غير مستقر فعندها يعمل
استقرار لنفسه فينسخ كثافة الكاتيونية مع كثافة ال
CH₃ الي على جانبيها و عدد هـ 2 حتى تعزز الكثافة
عندها ولك حتى لو اختارت كثافة له تصل إلى الحد الثماني
و لكنه تصبح اقرب له

ولكنه هنا لم يجي الكربون تسديده هيلكون عدد
جيرانها اقل لانو جنبها 3 CH₃ واحدة فقط

فهنحصل على كثافة اقل

فيكون secondary أكثر استقرارا لأنه
عنده كثافة أكثر فيصبح اقرب للحد الثماني





الخلاصة (Summary)

1 الإضافة الإلكتروفيلية → أهم تفاعلات الألكينات.

2 إذا كان الألكين غير متمائل → يوجد احتمال لإنتاج ناتجيه، لكنه الطبيعة تختار واحداً.

3 قاعدة ماركونيكوف:

- يذهب للطرف الغني بالهيدروجينات H
- يذهب للطرف الأكثر استبدالاً X/OH

4 السبب الحقيقي:
استقرار الكاربوكاتيون الوسيط.

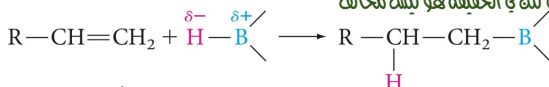
5. النيوكليوفيل يدخل بعد الإلكتروفيل

لك ما كان لدى الكاربونة الموجبة مجموعات مجاورة أكثر تكون أكثر استقراراً

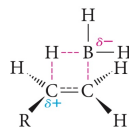
هدرجة-أكسدة الألكينات | طريقة تصنيع الكحول بخطوتين

4. Hydroboration-Oxidation of Alkenes (two-step alcohol synthesis)

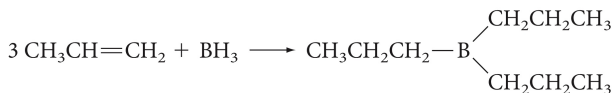
يظهر في البداية أنه مخالف ماركوفنيكوف و لكنه في الحقيقة هو ليس مخالف



العلماء اخذوا القاعدة و طويعها لتتماشي مع الكيمياء الحديثة



transition state for hydroboration

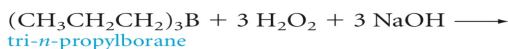


propene

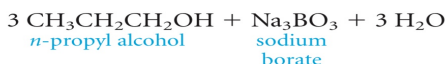
borane

tri-*n*-propylborane

كيف بنعمل كحول منه الناتج
عنه طريق الأكسدة باستخدام الماء المؤكسد و الصودا الكاوية و بنحتاج ثلاث جزيئات لنستطيع تكسير الروابط



tri-*n*-propylborane

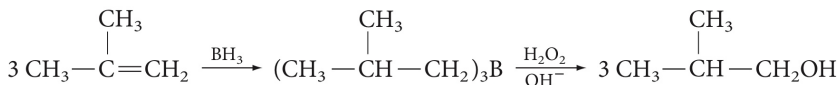
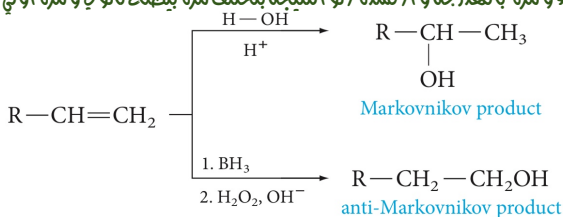


n-propyl alcohol

sodium borate

النص الحديث لقاعدة ماركوفنيكوف هو انه اذا اضيفت مادة الي الكية فان الجزء المطلوب منه
هذه المادة يضاف الي ذرة الكربون التي لديها العدد الأكبر من الهيدروجين

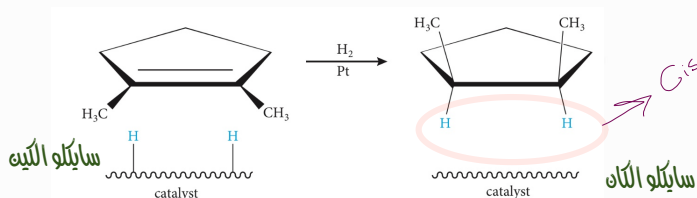
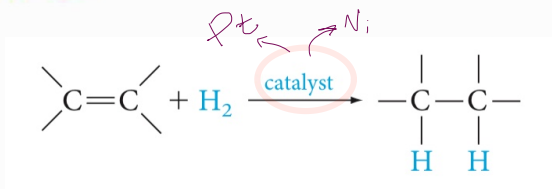
بنحضر الكحول بأنتمس طريقة مرة باضافة الماء و مرة بالهدرجة و الأكسدة لانو النتيجة بتختلف مرة بيطلع ثانوي و مرة اولي



هذا الكحول اولي لانه مجموعة الهيدروكسيل ترتبط بذرة كربون تتصل بذرة كربون اخرى واحدة فقط

إضافة الهيدروجين

5. Addition of Hydrogen بنحول الألكين إلى الكان

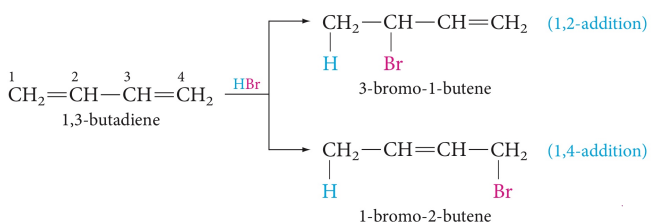


17

6. Additions to Conjugated Systems

الإضافات إلى الأنظمة المترافقة

6.1 Electrophilic Additions to Conjugated Dienes الإضافات الإلكتروفيلية إلى الداينيات المترافقة



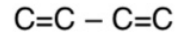
resonance

18

🎯 السلايد : Additions to Conjugated Systems
Electrophilic Additions to Conjugated Dienes 6.1
✓ الإضافات الإلكتروفيلية إلى الداينينات المترافقة

🔵 أول شيء... شو يعني "Conjugated Dienes"؟

الداينين المترافق = مركب يحتوي على:



روابط مزدوجة مفصولة برابطة واحدة فقط.

هذا الترتيب يجعل الإلكترونات ممتدة ومتنقلة (Delocalized)، وهذا يعطي المركب:

- ثباتاً إضافياً
- إمكانية تكوين ناتجين مختلفين عند الإضافة

🔵 شو يعني Electrophilic Addition؟

الإلكتروفيل (E⁺) = جزء يحب الإلكترونات، فيبحث عن رابطة غنية بالإلكترونات → الرابطة المزدوجة.

الداينين المترافق عنده رابطتين مزدوجتين، فالموضوع بصير أمتع 😍.

🔵 ماذا يحدث عند إضافة هالوجين مثل HBr؟

الإضافة الإلكتروفيلية على داينين مترافق تنتج نوعين من النواتج:

✓ (1) Addition-1,2 (إضافة 1,2)

يعني الإضافة صارت على نفس الرابطة المزدوجة:

E⁺ يذهب للكربون 1

Nu⁻ يذهب للكربون 2

➡ يعطي الناتج "القريب" (direct product)

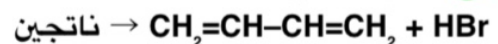
✓ (2) Addition-1,4 (إضافة 1,4)

الإلكترونات تتحرك (resonance)، فيصير الكربوكاتيون موزّع على أربع كربونات.

وبالتالي ممكن النيوكليوفيل Nu⁻ يدخل على الكربون الرابع.

➡ يعطي الناتج "البعيد" (conjugated product)

🟢 مثال السلايد:



(1) ناتج Addition-1,2:

bromo-2-butene-1

✓ البروم يدخل على الكربون 2

✓ الهيدروجين يدخل على الكربون 1

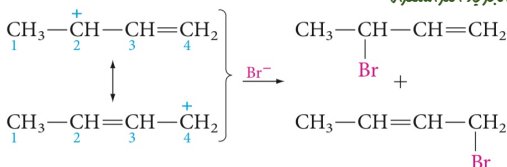
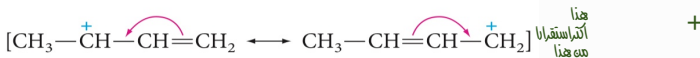
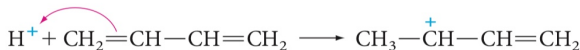
(2) ناتج Addition-1,4:

bromo-1-butene-3

✓ البروم يدخل على الكربون 4

✓ الهيدروجين يدخل على الكربون 1

(بعد إعادة ترتيب الإلكترونات)



لأنه الرتبة يحصل لالو فيعمل نقل للرابطة الثانية منه مكانه لآخر
بالتالي بينم توزيع الشحنة اطوحية بالتالي يصبح الجزئي أكثر استقرارا

البروتون H^+ يهاجم الكربون الأول

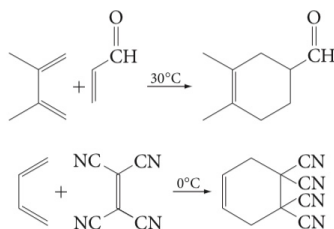
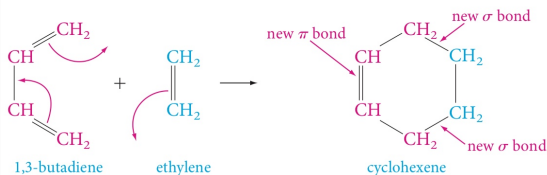
يتكون كبروكاينيوه Allylic

يحصل رتبة

هجوم Br^- في موقعيه $\rightarrow$ ناتج 1,2 أو 1,4

سايكلو لانو هي طلع عذري حلقة و
اديشه لانو هضيف مركب الي مركب

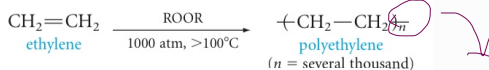
6.2 Cycloaddition to Conjugated Dienes: The Diels-Alder Reaction



تفاعل دايلز ألدر = داييه + مركب يحتوي رابطة مزدوجة $\rightarrow$ حلقة سداسية.
هو من أشهر التفاعلات في الكيمياء العضوية

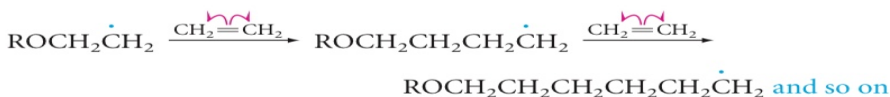
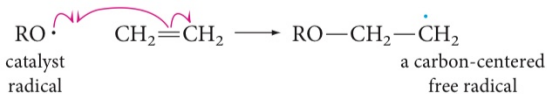
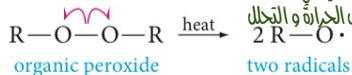
7. Free-Radical Additions; Polyethylene

هذا السلايد يشرح كيف يتحول الإيثيلين ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) إلى بوليمر كبير جدا (Polyethylene = Freeradicals) من خلال آلية الجذور الحرة



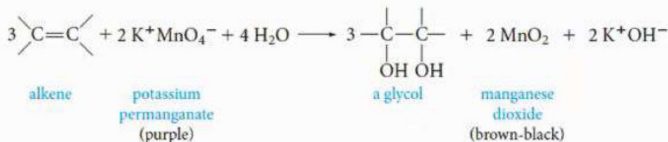
وزنه الجزيئي عالي جدا وهذا الوزن الذي يقدّر بالآلاف يعطي

البلاستيك (البوليمر) لوجهة عالية تقاوم عوامل الحرارة والتحلل



8. Oxidation of Alkenes

8.1 Oxidation with Permanganate; a Chemical Test



Hexane does not react with purple KMnO_4 (left); cyclohexene (right) reacts, producing a brown-black precipitate of MnO_2 .

1 Initiation (بداية التفاعل)

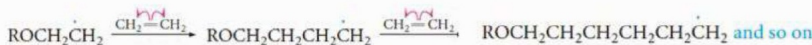
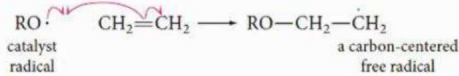
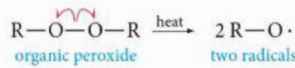
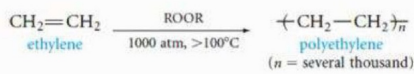
يتكسر $\rightarrow$ يعطي جذور (فوق أكسيد RO-OR) (peroxide)
 $RO\cdot$

2 Propagation (الاستمرار)

الجذر $RO\cdot$ يهاجم الرابطة المزدوجة في الإيثيلين :
 $RO-CH_2-CH_2\cdot$
 ثم هذا الجذر يهاجم جزيء آخر من الإيثيلين... وهكذا

فتتكون سلسلة طويلة جداً :
 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$

7. Free-Radical Additions; Polyethylene



3 Termination (إنهاء التفاعل)

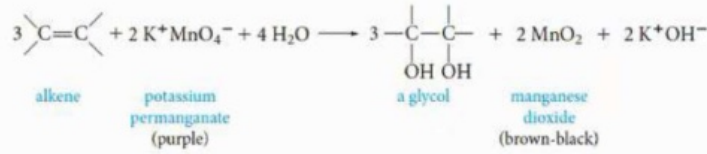
جذران يلتقيان $\rightarrow$ تتوقف السلسلة.

تبسيط :

الإيثيلين يتحول إلى بلاستيك بولي إيثيلين عن طريق جذور حرة تكبر السلسلة خطوة خطوة

8. Oxidation of Alkenes

8.1 Oxidation with Permanganate; a Chemical Test



Hexane does not react with purple KMnO_4 (left); cyclohexene (right) reacts, producing a brown-black precipitate of MnO_2 .

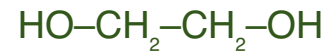
22

أكسدة بالبرمنغنات – اختبار كيميائي

المعادلة:



النتيجة:



الملاحظة:

بنفسجي $\rightarrow$ يتحول إلى بني KMnO_4
لأن MnO_4^- (بنفسجي) يتحول إلى MnO_2 (بني)

لذلك، هذا اختبار يكشف وجود الرابطة المزدوجة.



تبسيط:

إذا وضعت برمنغنات على ألكين، اللون البنفسجي يختفي $\rightarrow$ يعني موجود رابطة مزدوجة.

★ 8.2 Ozonolysis of Alkenes

تفكك الألكينات بالأوزون

: يشق الرابطة المزدوجة إلى قسمين $\rightarrow$ يعطي O_3

- ألدهيدات
- أو كيتونات
- حسب نوع الألكين

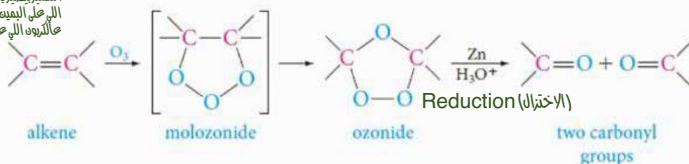
أمثلة

فورمالدهيد + أسيتالدهيد $\rightarrow$ 1-butene

8.2 Ozonolysis of Alkenes

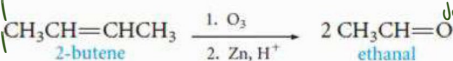
التفسير: يصير في الرابطة الثنائية فالكربون
التي على الكربون حطماناً أن تصبح
عالكربون التي على اليسار حطماناً أن تصبح

المركب فيه مجموعة الكربونيل بعد الاختزال
بواسطة الخاضعية



هنا تكون عذري ناتجيه مختلفيه
بسبب أنو الالكليه غير متماثل

الفرق بين عذري انهم متشكلات العذري نفس
الصيغة الجزيئية و يختلفو في البنائيه



هنا تكون عذري ناتج واحد و لكن ٢ مول
بسبب انه الالكليه متماثل

23

8.3 Other Alkene Oxidations

Various reagents can convert alkenes to epoxides (eq. 3.47).



This reaction and the chemistry of epoxides are detailed in Chapter 8. نموذج هو جمل

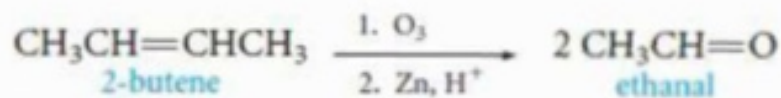
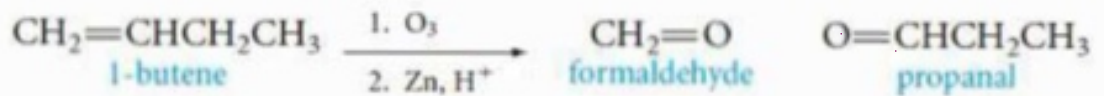
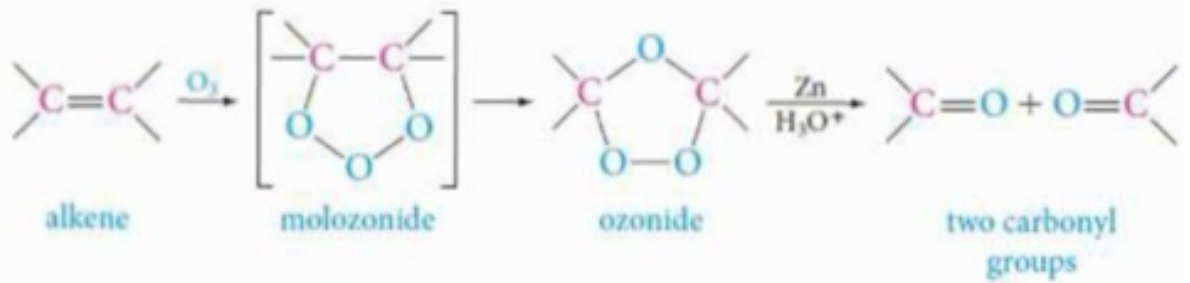
Like alkanes (and all other hydrocarbons), alkenes can be used as fuels. Complete combustion gives carbon dioxide and water.



الأكسدة بالاحتراق الكامل لالكانه او الالكليه
(3.48)

24

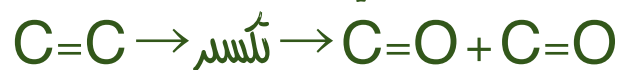
8.2 Ozonolysis of Alkenes



- الأوزون O_3 يدخل على الرابطة المزدوجة $C=C$ ليُكسرها بالنص
- كل طرف من الرابطة يتحول إلى carbonyl group ($C=O$)

يعني بدل رابطة مزدوجة
بتصير عندك ألدهيد أو كيتون.

👉 الفكرة الأساسية:



🔵 التبسيط جداً

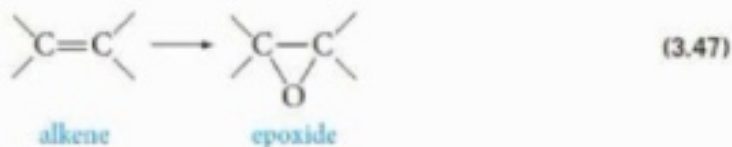
الأوزون = مقص

يقص الرابطة المزدوجة

ويحول كل طرف إلى مشتق أكسجيني (ألدهيد / كيتون)

8.3 Other Alkene Oxidations

Various reagents can convert alkenes to epoxides (eq. 3.47).



This reaction and the chemistry of epoxides are detailed in Chapter 8.

Like alkanes (and all other hydrocarbons), alkenes can be used as fuels. Complete combustion gives carbon dioxide and water.



يمكنك لعدة كواشف تحويل الألكينات إلى إبيوكسيدات

Epoxide = حلقة ثلاثية تحتوي O
(شكل مثلث، O على رأس المثلث)

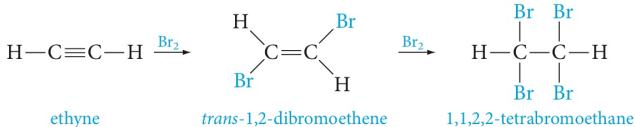
المعادلة:



Addition Reactions of Alkynes

يتخذ التفاعلان لانتاج غير مشبعة

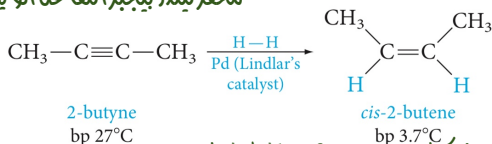
1. Addition of Halogens



2. Addition of Hydrogen

محفز ليندر يجبر التفاعل انو يطلع cis

With an ordinary nickel or platinum catalyst, alkynes are hydrogenated all the way to alkanes. However, a special palladium catalyst (called **Lindlar's catalyst**) can control hydrogen addition so that only 1 mole of hydrogen adds.

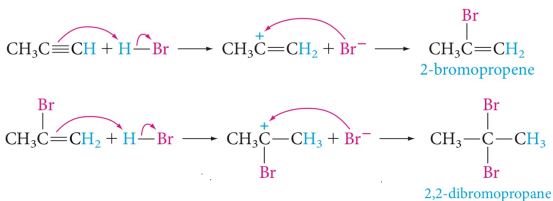


ممكن نضيف كم هيدروجين وبصلا باطة احادية

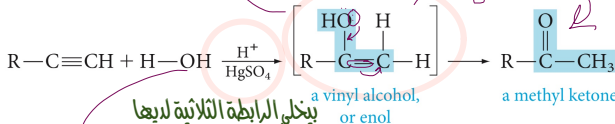
استخدام محفز النيكل او البلاتين العادي، يتم هدرجة الألكاينات بالكامل حتى تتحول الى الألكانات. لكن، محفز بلاديوم خاص (يسمى محفز ليندر Lindlar's catalyst) يستطيع التحكم في إضافة الهيدروجين بحيث يضاف مول واحد فقط من الهيدروجين.

3. Addition of Acids

لازم نطبق قاعدة ماركوفنيكوف



4. Addition of Water

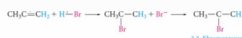


عملية التحول هي بتسميها tautomerization

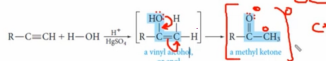
العلاقة بينهم ايزومر

يتخلي الرابطة الثلاثية لديها قدرة اكبر للتفاعل مع الماء

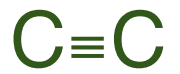
هذا غير مستقر يصير لالو اعاده تشكل ينتقل الهيدروجين على الطرف



n of Water



الألكاين فيه رابطة ثلاثية :



ما تضيف HX (مثل HBr) :

1. أول إضافة :

الرابطة الثلاثية تتحول لرابطة مزدوجة (alkene)، والهيدروجين

والهالوجين ينضافوا حسب Markovnikov

→ الهالوجين على الكربون الأكثر استبدالاً.

2. ثاني إضافة :

الرابطة المزدوجة المتكونة تنكسر وتنضاف H و X مرة ثانية

→ يعطي geminal dihalide

(الهالوجينين X-X على نفس الكربون).

● التبسيط

الألكاين ما تضيف عليه HBr مرتين :

👉 بصير الكربون عليه Br-Br

(جيمينال = على نفس الكربون)

هكذا



• يضيف للألكاين مرتين HX

• الإضافة تتبع Markovnikov

• الناتج النهائي : geminal dihalide

• ليس Geminal؟ لأن الرابطة الثلاثية تتحول لمزدوجة ثم لواحد مفرد، فالكربون الأوسط بقدر يحمل 2 هالوجين

2. Addition of Hydrogen

With an ordinary nickel or platinum catalyst, alkynes are hydrogenated all the way to alkanes. However, a special palladium catalyst (called **Lindlar's catalyst**) can control hydrogen addition so that only 1 mole of hydrogen adds.

25 باستخدام محفز النيكل أو البلاتين العادي، يتم هدرجة الألكاينات بالكامل حتى تتحول إلى ألكانات.

لكن، محفز بلاديوم خاص (يسمى محفز ليندلر

Lindlar's catalyst) يستطيع التحكم في إضافة الهيدروجين بحيث يضاف مول واحد فقط من الهيدروجين.

● مع محفز ليندلر (Pd/Lindlar's catalyst):

الألكاين $\xrightarrow{\text{H}_2 / \text{Lindlar}}$ ألكين فقط

✓ يتوقف التفاعل هنا

✓ ما بصير ألكان

✓ الناتج دائماً cis-alkene

لأن ليندلر محفز "موقف للنشاط" — يسحب بريك قبل ما يكمل الهدرجة.

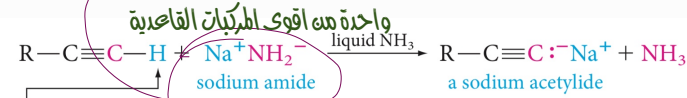
الملخص:

المحفز ماذا يحدث؟

Ni أو Pt الألكاين → ألكان (هدرجة كاملة)

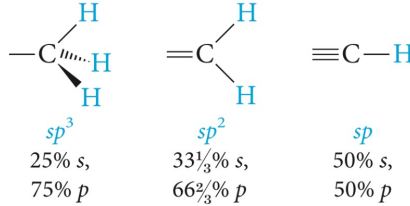
Lindlar الألكاين → ألكين (هدرجة جزئية فقط)

5. Acid-base reaction



this hydrogen is weakly acidic

عندة نوعه الحمضية



increasing acidity

27

☆ أول نقطة: ليش الهيدروجين في الألكاين حمضي؟

☆ ثاني نقطة: شو دور NaNH_2 ؟

الهيدروجين الموجود على الألكاين النهائي ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) يعتبر أكثر حموضة من الهيدروجينات الموجودة على الألكين أو الألكان.

ليش؟

لأن الكربون في الرابطة الثلاثية يكون:

وظيفته:

1 ينتزع الهيدروجين الحمضي من الألكاين

→ مهجن (sp (50% s-character)

وكل ما نسبة s تزيد → الإلكترونات تقترب أكثر من النواة → يصبح الذرة أكثر قدرة على تحمل الشحنة السالبة.

يعني:

2 يتكون:

- أقل حموضة (الألكانات) sp^3
- وسط (الألكينات) sp^2
- أعلى حموضة (الألكاينات) sp

3 يتوازن الشحنات:

لذلك:

من: H^+ يسحب البروتون NH_2^- :

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

- $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ an acetylide ion (أيون أسيتايد قوي جدًا)
- NH_3 (أمونيا)

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^- + \text{Na}^+ \rightarrow \text{Sodium acetylide}$ يرتبط به

الهيدروجين في الألكاين النهائي فقط بقدر ينشال بسهولة.

☆ ثالث نقطة: ليش مهم الأسيتايد ($\text{C}\equiv\text{C}^-$) بالعضوية؟

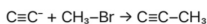
لأنه:

● نيوكليوفيل قوي جدًا

ممتاز في تفاعلات SN_2

● نستخدمه لتطويل سلسلة الكربون

مثلاً:



(يكبر الهيكل الكربوني)

ولهذا يعتبروه أهم تفاعل في الألكاينات.

الممسوحة ذ



1. الألكاين النهائي عنده هيدروجين حمضي

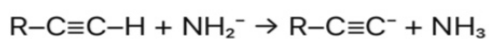
• لأن كربونه sp

• لأنه يحتوي 50% s-character

• يعني قادر يحمل شحنة سالبة بسهولة.

2. NaNH_2 قاعدة قوية جدًا

تسحب H من الألكاين:



3. الناتج المهم: الأسيتايد



هذا النيوكليوفيل نستخدمه لبناء سلاسل كربونية أطول.

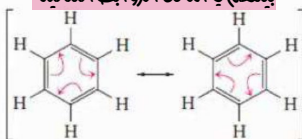
Chapter-4

Aromatic Compounds

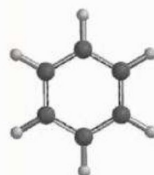
1

Some Facts About Benzene

البنزين من اشهر المركبات الاربوماتية وله 2
resonance structures الفرق
بينهم في امكانه الروابط الثنائية



Benzene is a resonance hybrid of these two contributing structures.



Properties:
colorless liquid
bp 80°C
mp 5.5°C

Figure 4.1
Ball-and-stick and space-filling
models of benzene.

ما يثبت ان هذا الشكل هو الصحيح ان
العلماء انهم عندما قاسو طول الرابطة
للبنزين وجدوا ان جميع الاطوال
متساوية اي ان كل واحدة منهم 0,1

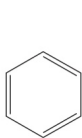
2

العلماء حلكوا انو ولا واحد من الشكليه صحيح رغم انهم قريبين من الواقع لكن الشكل الصحيح انه نيسمه
حلقة سداسية بداخلها دائرة هذه الدائرة تعني انه يوجد فوق الرابطة توزيع متساوي للالكترونات على السطح
بمعنى ان الروابط ليست ثنائية وليست احادية هي رابطة بينهم لو اخذنا المتوسط بيطول 0,1 فلذلك البنزين
يشبه الاكليه لكنه لا يتفاعل مثله بتفاعلات الاضافة وانما بتفاعلات الابدال والسبب ان الرابطة فيه هي
0,1 وهي رابطة اقوى من الاحادية واضعف من الثنائية

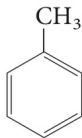
Nomenclature of Aromatic Compounds

Some common names accepted by IUPAC

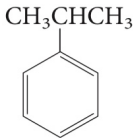
هذه أسماء شائعة ولكنها تعتمد في الإيوبات



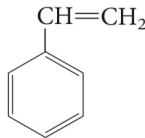
benzene



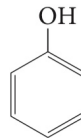
toluene



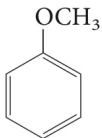
cumene



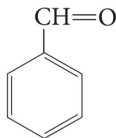
styrene



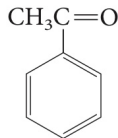
phenol



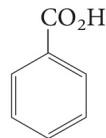
anisole



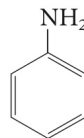
benzaldehyde



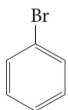
acetophenone



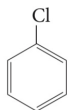
benzoic acid



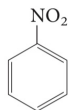
aniline



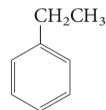
bromobenzene



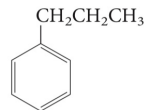
chlorobenzene



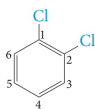
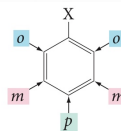
nitrobenzene



ethylbenzene

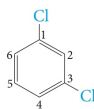


propylbenzene

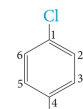


ortho-dichloro-
benzene

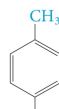
مثال ١,٢ داي كلورو بنزين



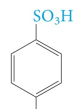
meta-dichloro-
benzene



para-dichloro-
benzene



para-xylene**
في هونو Meta و Ortho

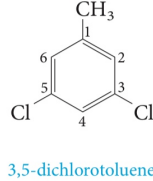
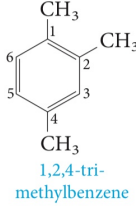
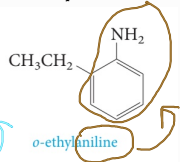
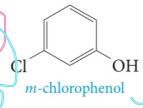
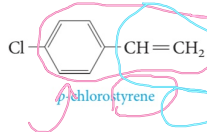
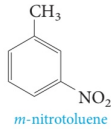
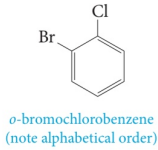


para-chlorobenzenesulfonic acid

هذه مجموعات (Monosubstituted benzene) يعني عليها مجموعة فرعية واحدة
هناك أنواع أخرى عليها مجموعتين أو ٣ أو ٤

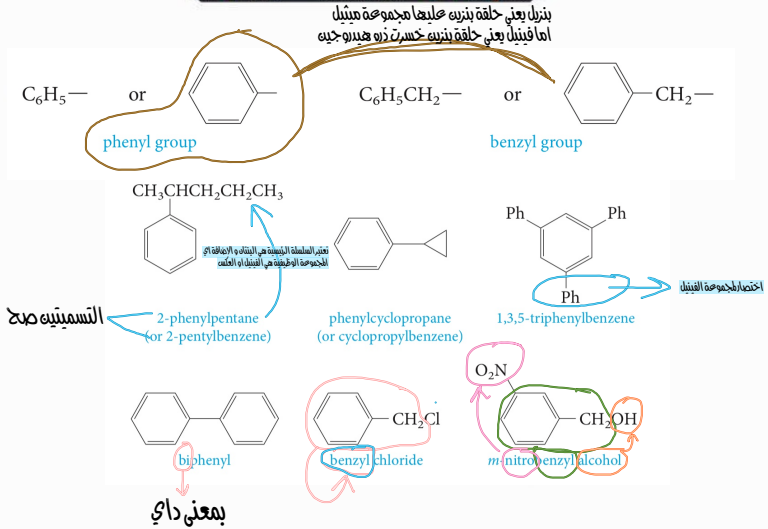
له يكون عذري مجموعتيه وظيفتيه لازم نراعي الترتيب الابجدي

المكون الاساسي للمركب هو انيلينو و هيا عليه مجموعه فرعيه و هي الانيل



مادة استخدمت في صنع الطرقة خاصة القذائف فعملت على سحق الطعوفات الطبيعية كالحبال

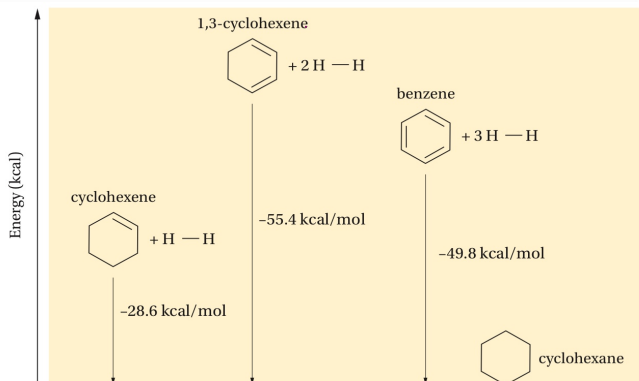
ما بقدر نستخدم ال ortho system له يكون في ثلاث مجموعات لانه فقط يستخدم في حالة مجموعتيه وظيفتيه فقط



The Resonance Energy of Benzene

Figure 4.3

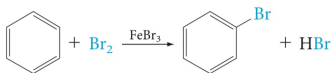
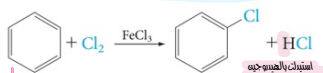
Comparison of heat released by the hydrogenation of cyclohexene, 1,3-cyclohexadiene, and benzene to produce cyclohexane.



Stabilization energy, or resonance energy, is the difference between the actual energy of the real molecule (the resonance hybrid) and the calculated energy of the most stable contributing structure.

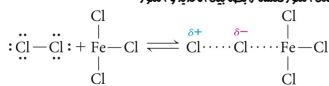
Electrophilic Aromatic Substitution Reactions

1. Chlorination Reactions



Mechanism

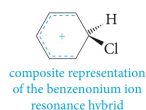
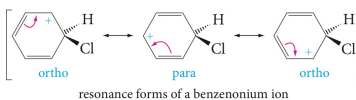
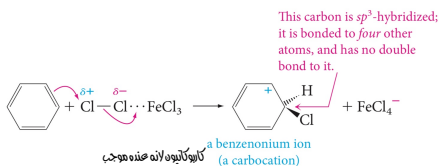
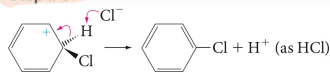
Step #1

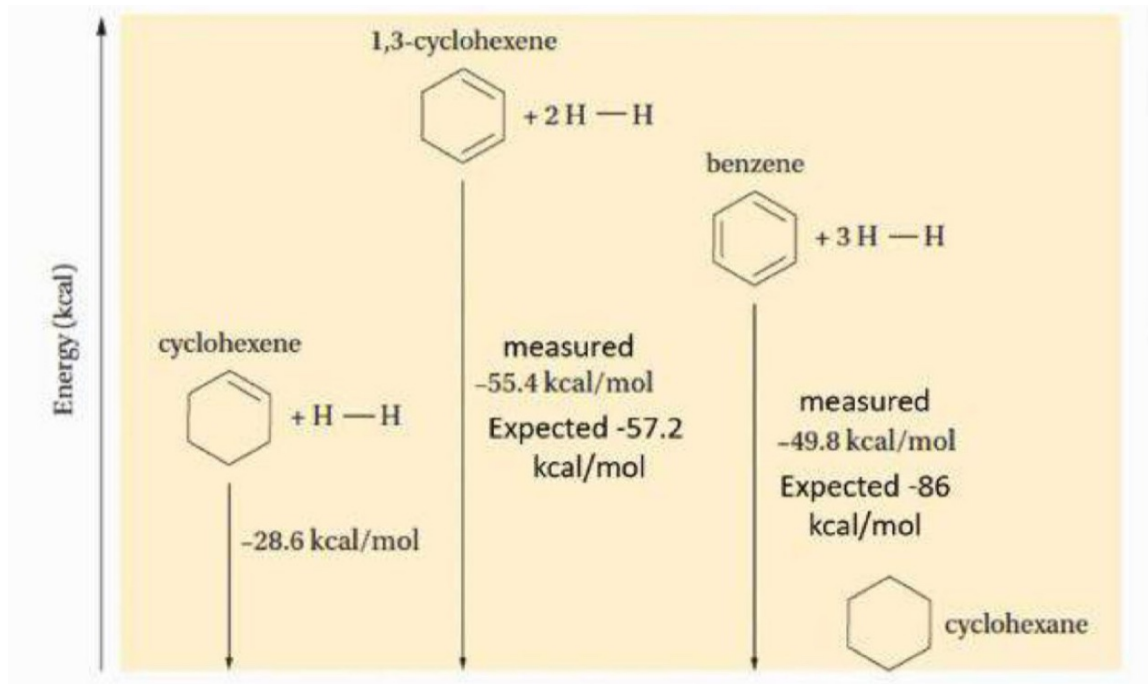


جمعنا لويس والكلور يستطيع انكسار زوجا من الالكترونات مع الكلور فتتشأ بايطة بينه والكلور

المنتج النهائي انه الحديز حوله اربع ذرات كلور
و ينشط الكلور و يصبح + Cl يعني صار عندنا المتوفيات
لانو هنتضيف حال البنزينه بنا نعمل استبدال باستخدام الالكترونات

Step #3





وجد ان البنزين يتمتع باستقرار غير طبيعي بعد القيام بالتجربة الاتية و هي قياس الطاقة المنطلقة من اضافة جزيء من الهيدروجين الى السايكلو هكسيه الذي يوجد به رابطة ثنائية واحدة فقط فوجدوا ان مقدار الطاقة المنطلقة - 28.6

و عند قياس السايكلو هكسيه الذي يحتوي رابطينيه توقع العلماء عند اضافة جزيئين من الهيدروجين ان تكون كمية الطاقة المنطلقة ضعف التجربة الاولى

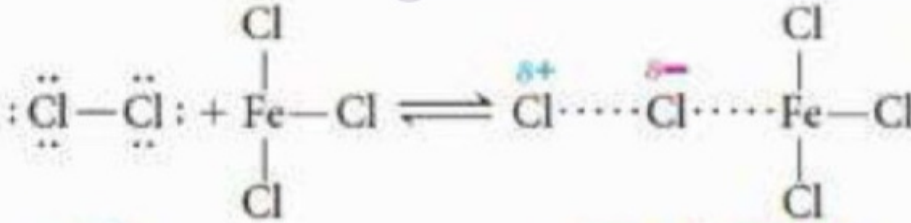
و لكن تفاجؤا ان الطاقة اقل من المتوقع بقليل

و عند مقارنة الطاقة المنطلقة من التجربة الاولى مع البنزين نفسه عند اضافة ثلاث جزيئات من الهيدروجين كان المتوقع ان تكون الطاقة ثلاث اضعاف التجربة الاولى و لكنه عمليا كان هناك فرق كبير في الطاقة حيث انها كانت اقل بكثير من المتوقع و هذا الفرق في الطاقة يفسر استقرار البنزين حيث انه. حقق لنفسه قدر كبير من الاستقرار

Mechanism

Step # 1

حمض لويس و بالتالي يستطيع اكتساب زوج من
الالكترونات من الكلور فتتشأ رابطة بين الحديد و الكلور

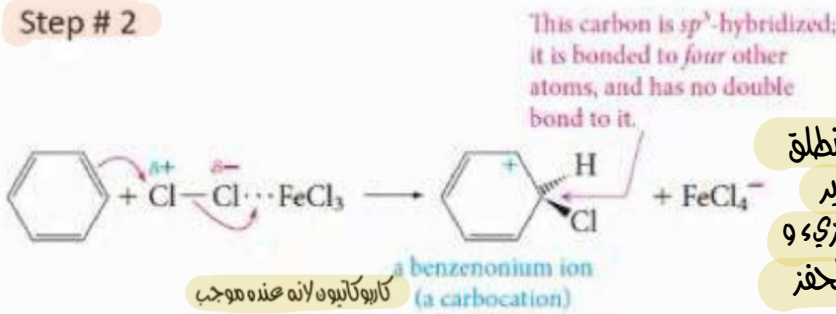


weak
electrophile

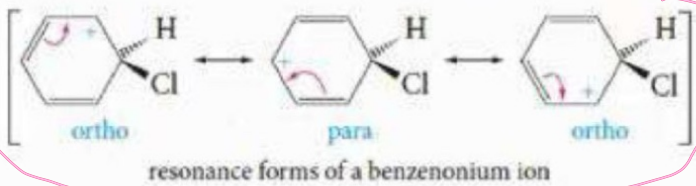
strong electrophile

المحصلة النهائية انه الحديد حوله اربع ذرات كلور
و ينشط الكلور و يصبح Cl^+ يعني صار عندني الكترول فيلك
لانو هنضيف عالبنزينه بدنا نعمل استبدال باستخدام الالكترونات

Step # 2



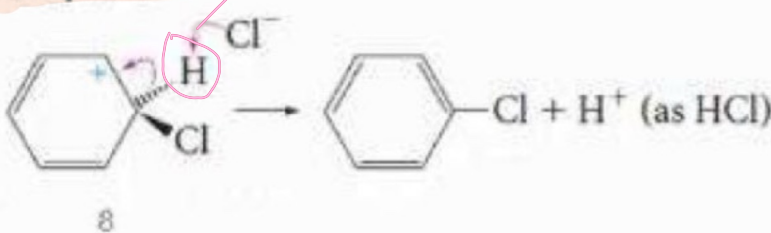
لكه هنا يصير مشكلة في الاستقرار لانه مركب البنزينه الذي انطلق
منه التفاحل أكثر استقرارا من ايون البنزينه الناتج فهو غير
مستقر لان الالكترونات اصبحت لانحوم حول سطح كل الجزيء و
بالتالي حتى يحقق الاستقرار يستبدل Cl^- التي اكتسبها المحفز



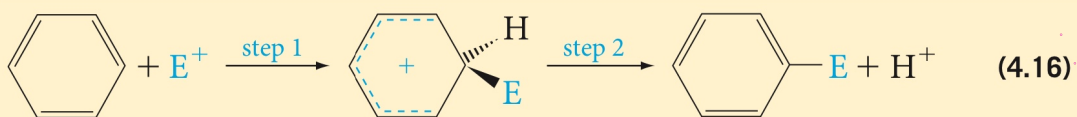
composite representation
of the benzenonium ion
resonance hybrid

هذا الشكل يمثل كل الاشكال السابقة و يمثل الواقع
الحقيقي لانتشار الشحنة الموجبة على سطح الجزيء
هذا ايون البنزينه يعمل تنقل للإشارة الموجبة على سطح الجزيء لان
الشحنة تحاول توزيع نفسها على كامل سطح الكاربوكاتيون و توزيع
الشحنة و هذا يحقق نوع من الاستقرار للكاربوكاتيون

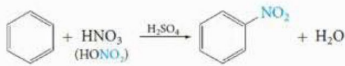
Step # 3



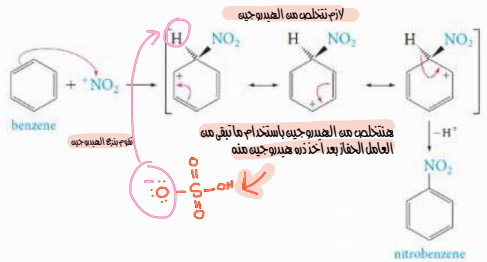
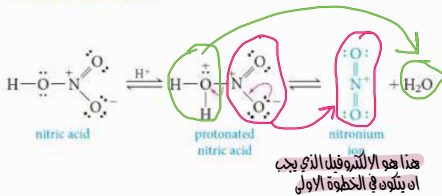
تقوم ال Cl^- بإزالة ذرة الهيدروجين فيصبح HCl و
يتحرك الهيدروجين الكترولاته حول الحلقة و بالتالي يرتبط
ال H^+ مع ال Cl^- و يتحرك الهيدروجين زوج
الالكترونات يعود للحلقة فيرجع البنزينه يتعافى من جديد و
يرجع استقراره كما كان



Nitration Reaction

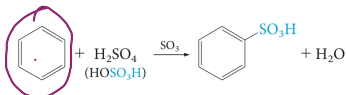


Mechanism



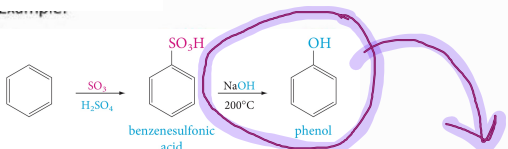
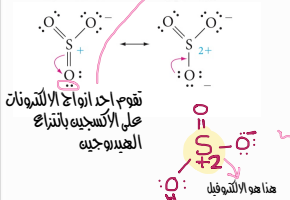
9

3. Sulfonation Reaction



Mechanism

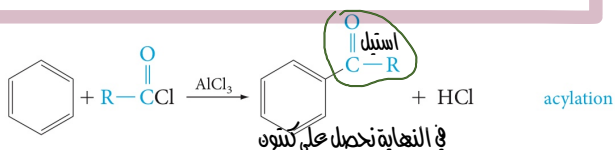
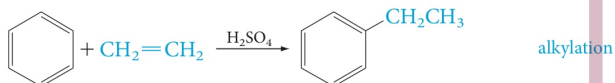
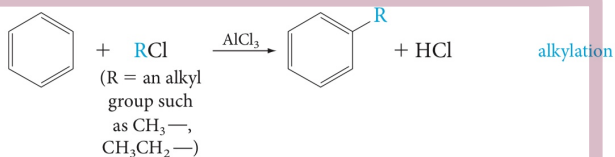
*Sulfuric acid provides a proton catalyst as shown in the following equilibrium:



البنزينه لو حطيناه مع صودا كاوية على
200 درجة تتحول المجموعه الى
هيدروكسيل. وبالتالي نحصل على الفينول

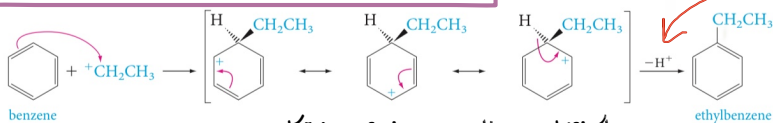
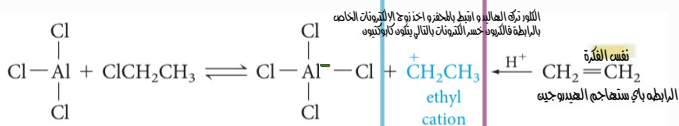
10

4. Alkylation and Acylation



11

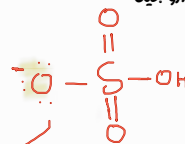
Mechanism of Alkylation



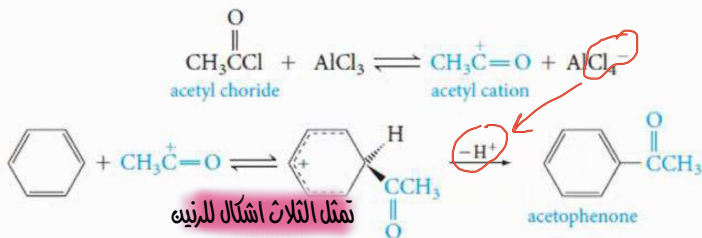
لكي نتخلص من الهيدروجين نستخرج ذرة كلور
 لتعمل على التخلص من الهيدروجين

12

هذا بالنسبة لامتافاة الكلي ما يتبقى بعد
 اخذ الهيدروجين هو الذي سيتخلص منه
 الهيدروجين



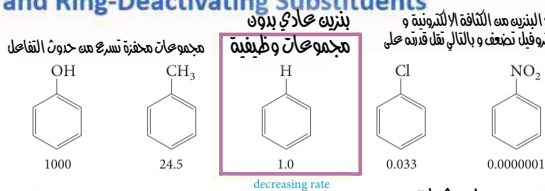
Mechanism of Acylation



13

Ring-Activating and Ring-Deactivating Substituents

هي مجموعات تدفع كثافة الإلكترونات
 من خلالها إلى داخل الحلقة و عندئذ
 تعزز الكثافة الإلكترونية من
 المجموعات الوظيفية إلى داخل
 الحلقة تزيد قدرة البنزين على عملية
 الهجوم على الإلكتروفيل



مجموعات تثبط التفاعل لأنها تفرغ البنزين من الكثافة الإلكترونية و
 بالتالي قدرته على الهجوم على الإلكتروفيل تضعف و بالتالي تقل قدرته على
 التفاعل

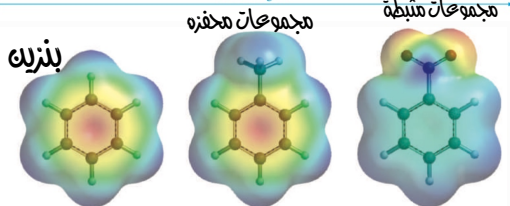


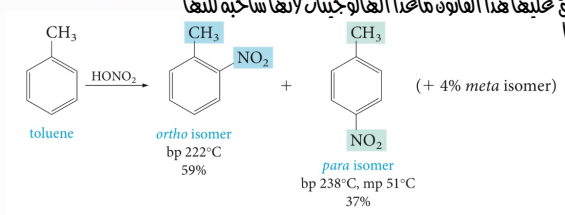
Figure 4.6

Electrostatic potential maps of benzene (left), toluene (middle), and nitrobenzene (right). The pi electron clouds in benzene and toluene are electron-rich (red), while the pi electron cloud in nitrobenzene is electron-deficient (blue).

14

Ortho, Para-Directing and Meta-Directing Groups

كل المجموعات بنظيرة عليها هذا القانون واحد العالوجينات لانها ساحبة للكتها
توجه نحو اوتو و پارا



15

Table 4.1 Directing and Activating Effects of Common Functional Groups (Groups are Listed in Decreasing Order of Activation)

Substituent group	Name of group	
$-\text{NH}_2, -\text{NHR}, -\text{NR}_2$	amino	Activating
$-\text{OH}, -\text{OCH}_3, -\text{OR}$	hydroxy, alkoxy	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{NHC}-\text{R} \end{array}$	acylamino	
$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{R}$	alkyl	
$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$	halo	Deactivating
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$	Carboxylic Acid	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	carboxamido, carboalkoxy	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Sulfonic Acid	
$-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrile	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{N}^+ \text{O}^- \end{array}$	Nitro	

كلهم عندهم الكتونات غير
رابطة هذه الكتونات تنتقل
الى الحلقة و تغرز الكثافة

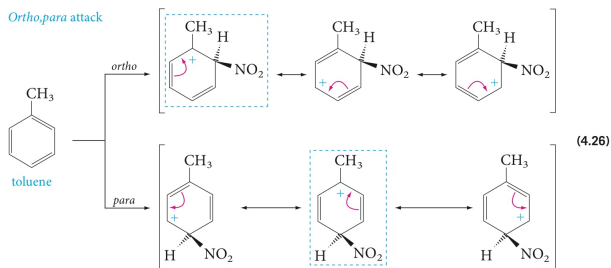
مجموعات دافعة و اذ لم تملك الكتونات غير رابطة

Aldehyde or Ketone

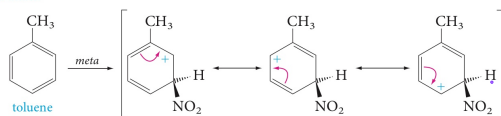
16

1. Ortho,Para-Directing Groups

Ortho,para attack



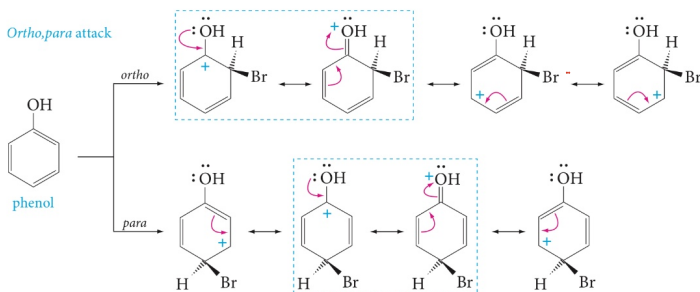
Meta attack



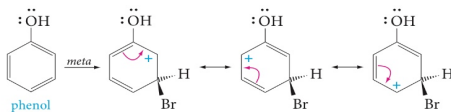
17

توزيع الشحنة على الكربون والأكسجين وهو أكثر استقراراً

Ortho,para attack

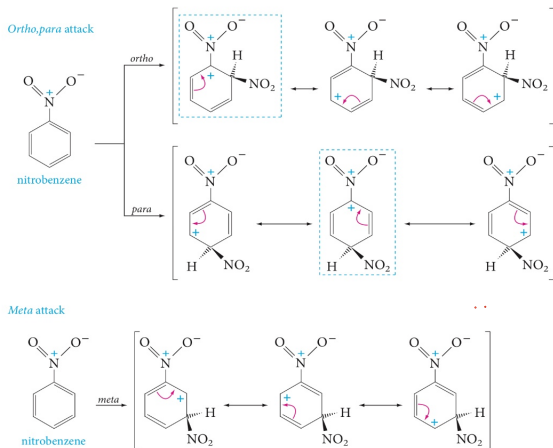


Meta attack



18

2. Meta-Directing Groups



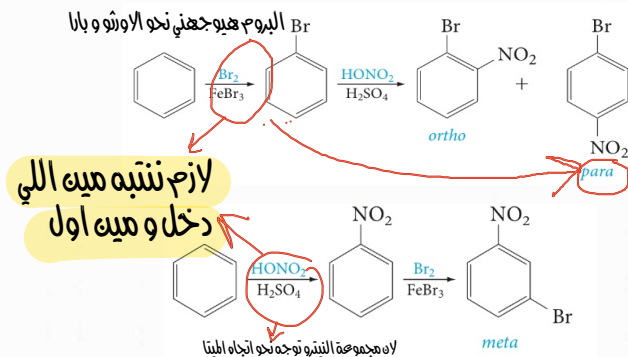
19

Specificity of Halogens

In all *meta*-directing groups, the atom connected to the ring carries a full or partial positive charge and will therefore withdraw electrons from the ring. All *meta*-directing groups are therefore ring-deactivating groups. On the other hand, ortho,para-directing groups in general supply electrons to the ring and are therefore ring activating. With the halogens (F, Cl, Br, and I), two opposing effects bring about the only important exception to these rules. Because they are strongly electron withdrawing, the halogens are ring deactivating; but because they have unshared electron pairs, they are ortho,para directing.

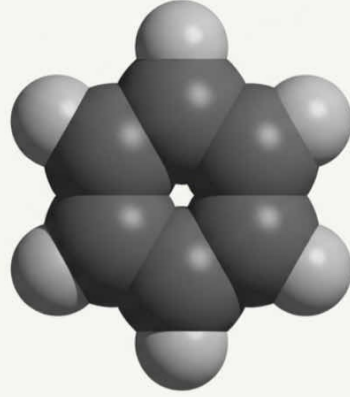
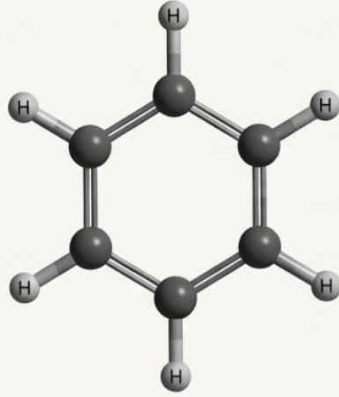
20

The Importance of Directing Effects in Synthesis

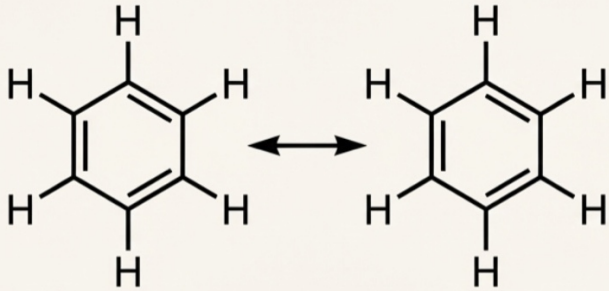


المركبات الأروماتية: لغز البنزين

رحلة لكشف سر استقراره وتفاعلاته الفريدة



لغز سلوك البنزين: يبدو كالألكين، لكنه يتصرف بشكل مختلف تمامًا



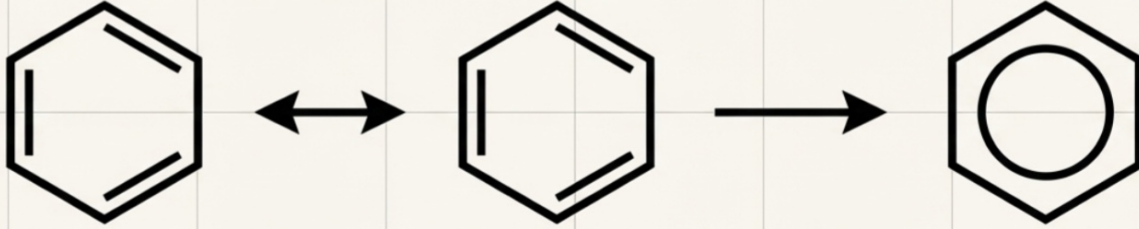
يحتوي البنزين على روابط ثنائية،
تمامًا مثل الألكينات.

لكنه لا يتفاعل مثلها!
الألكينات تخضع لتفاعلات الإضافة،
بينما يفضل البنزين تفاعلات
الاستبدال.

**لماذا هذا التناقض؟ ما الذي
يجعل البنزين مميزًا جدًا؟**

الدليل الأول: حقيقة الهيكل الجزيئي

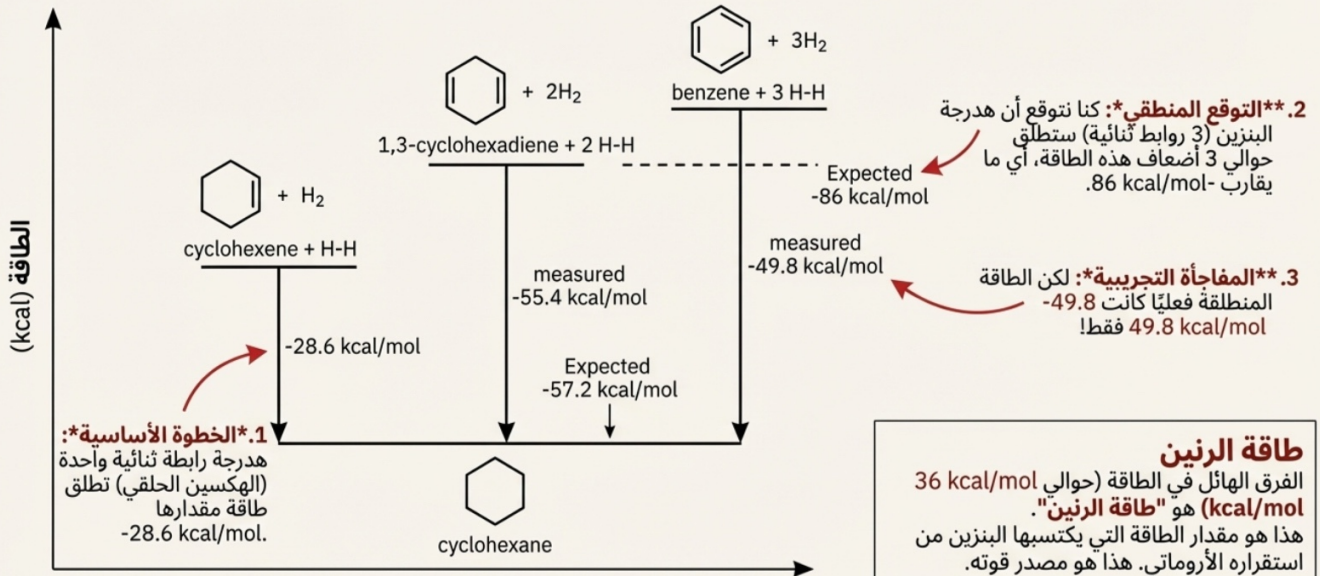
لا يمثل أي من شكلي الرنين البنزين بشكل صحيح. الحقيقة هي هجين منهما.



دليل القياس

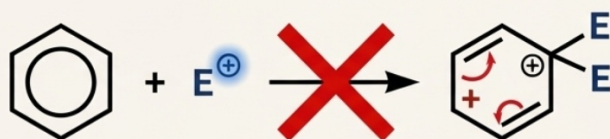
أثبتت القياسات أن جميع روابط الكربون-كربون في البنزين متساوية في الطول. هي ليست أحادية ولا ثنائية، بل حالة وسطية (رتبة الرابطة ~1.5).

الدليل القاطع: طاقة الاستقرار غير الطبيعية للبنزين

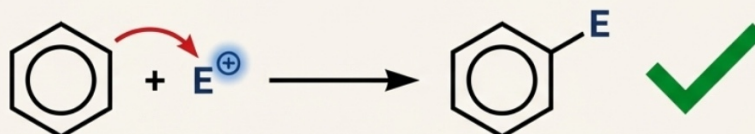


التفاعل المُمَيَّز: الاستبدال الإلكتروفيلي العطري

للحفاظ على **استقراره الأروماتي الثمين**، يتجنب البنزين تفاعلات الإضافة التي من شأنها كسر **نظام الرنين**. بدلاً من ذلك، يخضع لتفاعلات الاستبدال.



[Addition Product - AROMATICITY LOST]



[Substitution Product - AROMATICITY RETAINED]

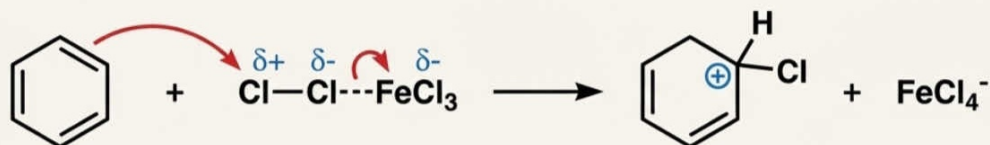
تتبع جميع هذه التفاعلات آلية عامة من ثلاث خطوات، وسنستكشفها باستخدام مثال الكلورة.

فك شفرة الآلية (1/3): تكوين إلكتروفيل قوي

حلقة البنزين غنية بالإلكترونات ولكنها مستقرة جدًا. لمهاجمتها، نحتاج إلى **إلكتروفيل قوي جدًا**.

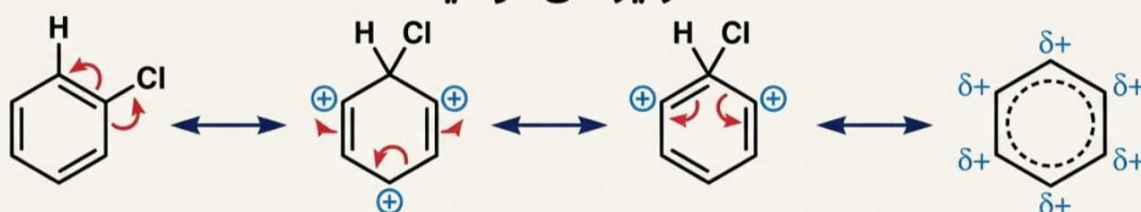


فك شفرة الآلية (2/3): هجوم الحلقة وتكوين أيون البنزونيوم



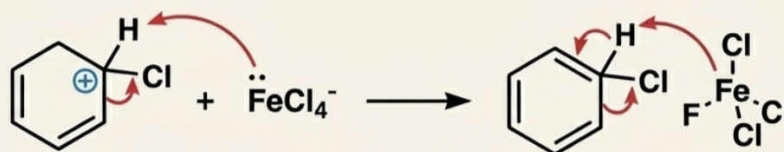
تهاجم إلكترونات باي (π) في حلقة البنزين **الإلكتروفيل القوي**، مما يؤدي إلى كسر الأروماتية مؤقتًا وتكوين **أيون كربوني موجب** وسيط يُعرف بأيون البنزونيوم.

التركيز على الوسيط

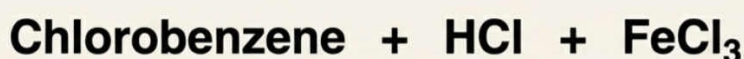


هذا الأيون غير مستقر نسبيًا لأنه **فقد الأروماتية**، لكنه يكتسب بعض **الاستقرار من خلال الرنين**، حيث تنتشر الشحنة الموجبة عبر الحلقة.

فك شفرة الآلية (3/3): نزع البروتون واستعادة الأروماتية



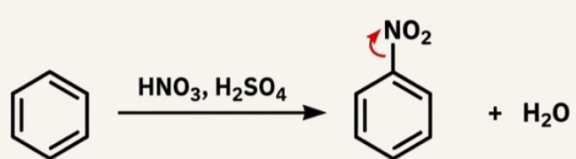
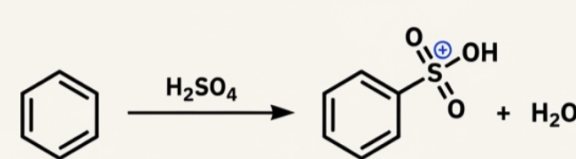
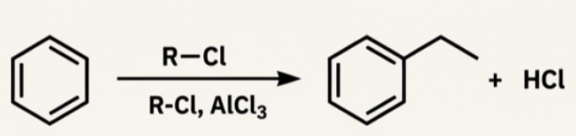
لإعادة تكوين النظام الأروماتي المستقر، تقوم القاعدة (FeCl_4^-) بإزالة بروتون من ذرة الكربون التي تحمل من تحمل الكلور. يعود زوج الإلكترونات من رابطة C-H إلى الحلقة، يعيد نظام باي (π) العطري.



النتيجة النهائية هي **استبدال ذرة هيدروجين بذرة كلور**، مع الحفاظ على **استقرار حلقة البنزين**.

عائلة تفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي العطري

الآلية هي نفسها، ما يتغير هو الإلكتروفيل.

1. النيترة (Nitration) 	2. السلفنة (Sulfonation) 
3. ألكلة فريدل-كرافتس (Friedel-Crafts Alkylation) 	4. أسيلة فريدل-كرافتس (Friedel-Crafts Acylation) 

التحكم في الحلقة: تأثير المجموعات المستبدلة

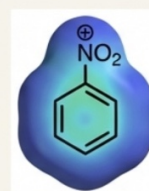
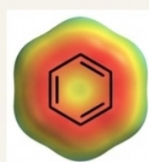
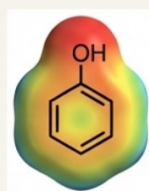
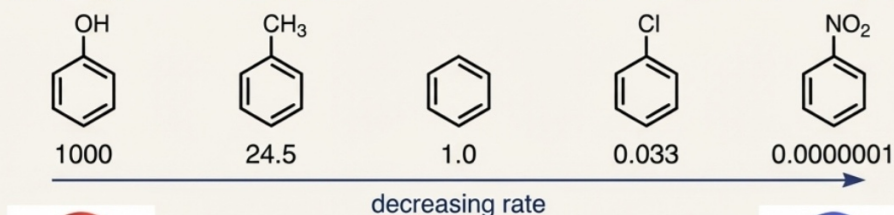
ماذا يحدث عندما لا نبدأ بالبنزين، بل ببنزين مستبدل؟

مفهوم 1: التفاعلية (سرعة التفاعل)

المجموعات المستبدلة تغير من كثافة الإلكترونات في الحلقة، مما يجعلها إما أكثر أو أقل تفاعلية من البنزين.

مجموعات منشطة: تزيد من سرعة التفاعل

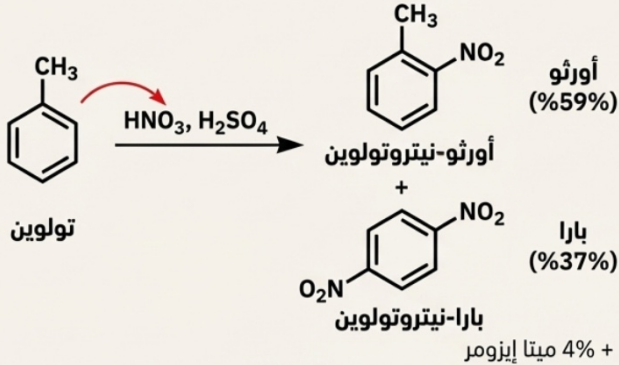
مجموعات مثبطة: تقلل من سرعة التفاعل



المجموعات الموجهة: تحديد موقع الهجوم التالي

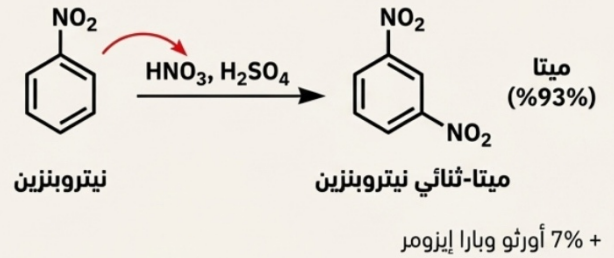
لا تؤثر المستبدلات على السرعة فحسب، بل **توجه الإلكترونات القادم إلى مواقع محددة.**

مجموعات موجهة لأورثو وبارا



المجموعات المنشطة (مثل CH_3) توجه إلى الموضعين أورثو وبارا.

مجموعات موجهة لميتا

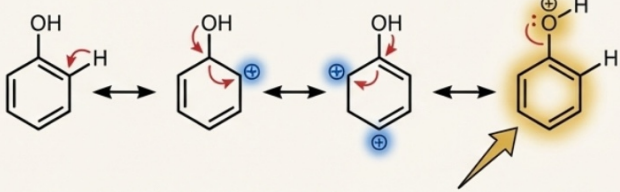


معظم المجموعات المثبطة (مثل NO_2) توجه إلى الموضع ميتا.

تفسير التوجيه لأورثو والبارا: استقرار الكربوكاتيون هو المفتاح

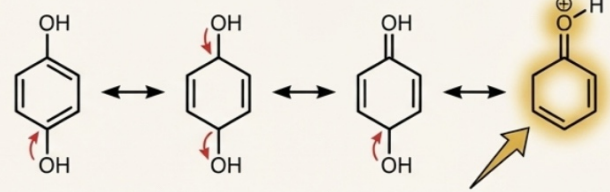
مثال: مجموعة الهيدروكسيل (OH) كمنشط قوي.

Ortho Attack



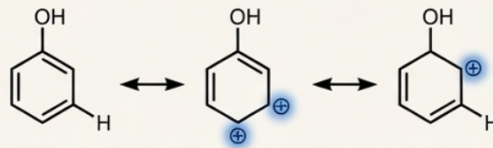
في حالتي الهجوم على أورثو وبارا، تظهر بنية رنين إضافية ومستقرة بشكل خاص، حيث يمكن للمجموعة المانحة للإلكترونات (OH^-) أن تساهم بزواج من الإلكترونات لتثبيت الشحنة الموجبة.

Para Attack



في حالتي الهجوم على أورثو وبارا، تظهر بنية رنين إضافية ومستقرة بشكل خاص، حيث يمكن للمجموعة المانحة للإلكترونات (OH^-) أن تساهم بزواج من الإلكترونات لتثبيت الشحنة الموجبة.

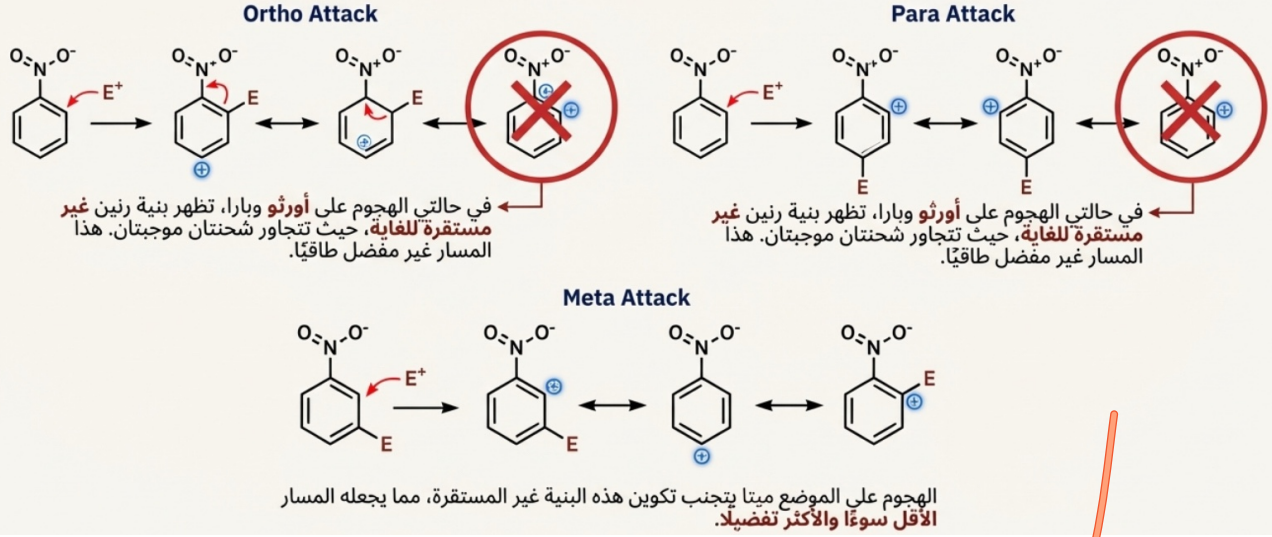
Meta Attack



هذا التثبيت الإضافي غير ممكن في حالة الهجوم على الموضع ميتا.

تفسير التوجيه للميتا: تجنب المسار غير المستقر

مثال: مجموعة النيترو (NO_2) كمثبط قوي.



حالة خاصة ومهمة: الهالوجينات

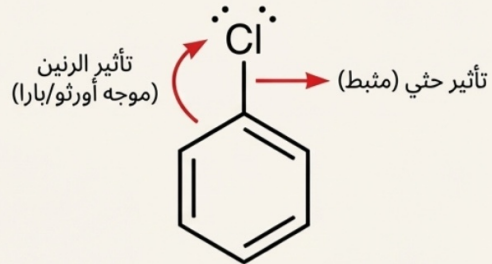
الهالوجينات هي المجموعة الوحيدة التي تعتبر **مثبطة** للحلقة ولكنها توجه إلى الموضعين **أورثو وبارا**.

1. التأثير الحثي (Inductive Effect)

بسبب كهروسالبيتها العالية، تسحب الهالوجينات الكثافة الإلكترونية من الحلقة عبر الرابطة سيجما، مما يجعل الحلقة أقل تفاعلية (مثبطة).

2. تأثير الرنين (Resonance Effect)

على الرغم من ذلك، يمكن لأزواج الإلكترونات غير الرابطة على الهالوجين أن تساهم في تثبيت الكربوكاتيون الوسيط أثناء الهجوم على أورثو وبارا، الهجوم على أورثو (تماماً مثل المجموعات المنشطة).

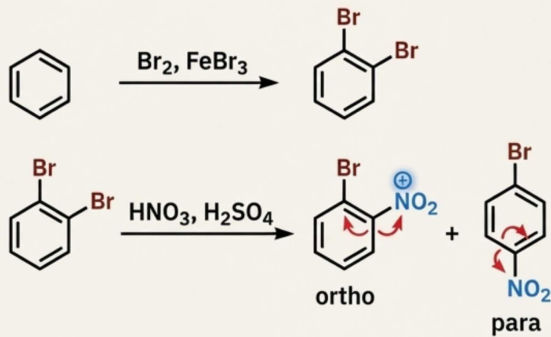


التأثير الحثي يسيطر على **التفاعلية** (السرعة)، بينما تأثير الرنين يسيطر على **التوجيه** (الموضع).

قوة التخليق العضوي: ترتيب الخطوات يصنع الفارق

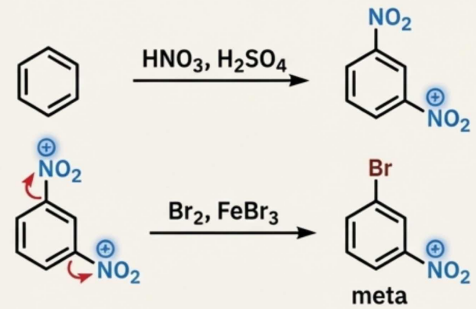
فهم تأثيرات المجموعات الموجهة ضروري لتصميم مسارات تخليقية لإنتاج مركبات محددة.

المسار أ: الحصول على نواتج أورثو/بارا



البداية بالبرومة (موجه أورثو/بارا) تنتج خليطاً من *ortho*- و *para*-bromonitrobenzene.

المسار ب: الحصول على ناتج ميتا



البداية بالنيترة (موجه ميتا) تنتج بشكل أساسي *meta*-bromonitrobenzene.

Chapter-5

Stereoisomerism

1

Isomers

Constitutional Isomers

They have different connectivity.

لا يستطيعون تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاته بالتالي ما يوجد منه رابط فيه هو عبارة عن تفاعل dipole-dipole ويشمل ايضا قوى فاندرفال

$$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$$

ethanol
(ethyl alcohol)
bp 78.5°C

$$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ | & & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ | & & | \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$$

methoxymethane
(dimethyl ether)
bp -23.6°C

الفرق في درجة الغليان فيهما تدل على انهما يختلفان عنه بعضهما في الخواص الفيزيائية و الكيمائية و هذا يدل انهما isomers

Your hands are mirror images of each other.

Stereoisomers

They have the same connectivity.

نفس طريقة الترابط بين الذرات و لكن الاختلاف في مكان الذرات في الفراغ

Enantiomers

They are mirror images of each other.



Diastereomers

They are **NOT** mirror images of each other.

2

CamScanner الممسوحة ضوئياً بـ

Diastereomers

cis-2-butene
أند فطيمية

trans-2-butene

They have the same connectivity
لأنه القوية في هذا المجموعات في الفراغ

cis-2,3-dichloro-2-butene

trans-2,3-dichloro-2-butene

Diastereomers are not mirror images of each other.

هما *isomers* لأنهم نفس الكربون والهدروجين في النوع والعدد ولأن الترتيب في الفراغ مختلف

left right

Your hands are mirror images of each other.

Enantiomers (Chiral molecules)

Chiral molecule

mirror

rotate 120° about the C—Cl bond to superimpose central carbon, H and Cl

The positions of the methyl and ethyl groups are *not* superimposed.

حالة من عدم التطابق إذ هما جزيئات مختلفة

Model of 2-chlorobutane and its mirror image. The mirror image is not superimposable on the original molecule. The two forms of 2-chlorobutane are enantiomers.

ما ينطبقهم بطريقة الكف لأن اليد في محورين بينما المركبات في ثلاثة أبعاد

Your hands are mirror images of each other.

left right

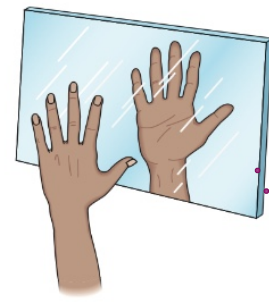
Chiral (stereogenic) center: مركزية مختلفة أو ذرات مختلفة

mirror

Two enantiomers of 2-chlorobutane

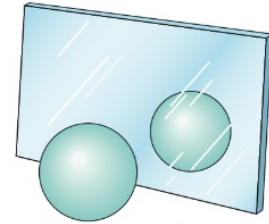
They are mirror images of each other.

The mirror image of a left hand is not a left hand, but a right hand.



Chiral object

The mirror image of a ball is identical with the object itself.

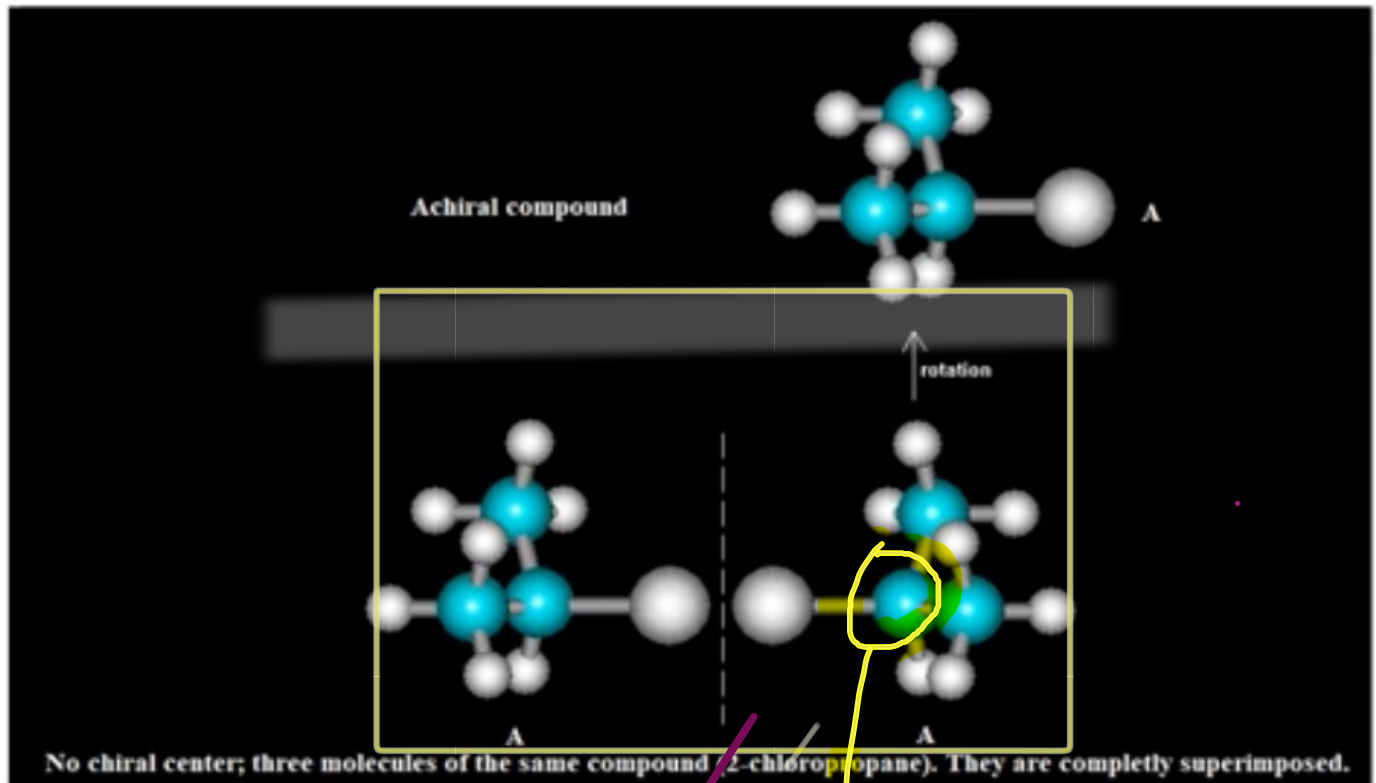


Achiral object

متى تفقد الكيرالية؟ في حالة التطابق

لنفي صفة الكيرالية عنه

Achiral molecules



محاطة بمجموعتي ميثيل اذو ليست
كأيرل لان عليها مجموعتيه متكبرات

قد يبدو في البداية انه Enantiomers
لكن لو اخذت الجزيء عملناو rotation
بعدها بنطابقو مع الجزيء الثاني فحينطبقو
تماما اذو هو achiral

هما جزيئيه لنفس المركب و هما
achiral (not enantiomers)

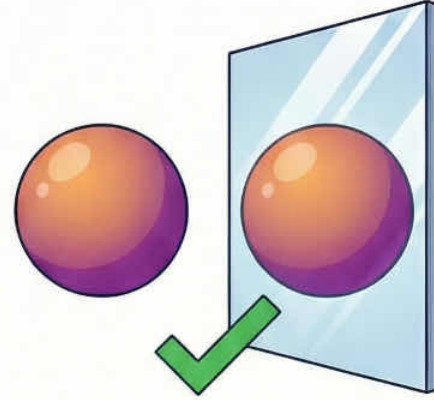
الكيرالية والمصاوغات المرآتية

المفهوم الأساسي: الكيرالية مقابل عدم الكيرالية



الجسم الكيرالي (Chiral)

هو جسم لا يمكن مطابقته على صورته في المرآة، مثل اليد البشرية.



الجسم غير الكيرالي (Achiral)

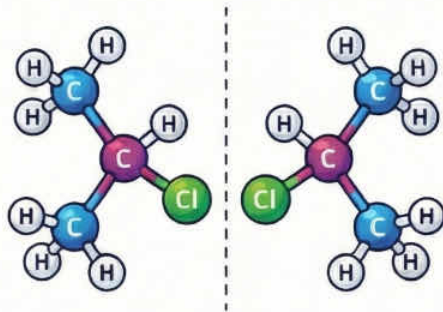
هو جسم يمكن مطابقته على صورته في المرآة، مثل الكرة.

الكيرالية في الجزيئات: المصاوغات المرآتية (Enantiomers)

ما هي المصاوغات المرآتية؟

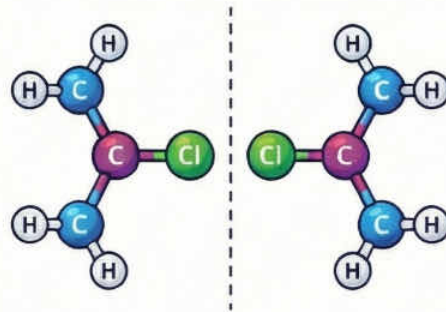
هي جزيئات كيرالية تمثل أزواجًا من الصور المرآتية غير المتطابقة.

مثال على جزيء كيرالي:
2-كلوروبوتان



صورته في المرآة لا يمكن أن تتطابق معه، مما يشكل زوجًا من المصاوغات المرآتية.

مثال على جزيء غير كيرالي:
2-كلوروبوبان



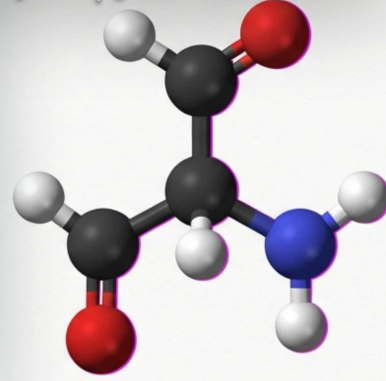
صورته في المرآة تتطابق معه تمامًا، لذا فهو جزيء واحد فقط.

الكيمياء الفراغية: عالم الجزيئات الكيرالية

فهم التناظر، الانعكاس، والتطابق



اليد اليمنى



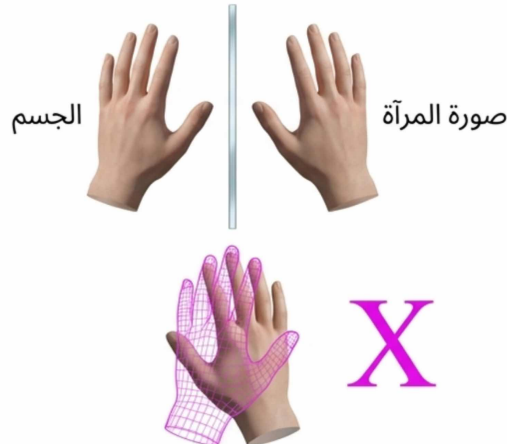
المصاوغ المرآوي

سؤال بسيط:
لماذا لا
يتطابق الحذاء الأيسر
مع القدم اليمنى؟



الجواب يكمن في خاصية أساسية
تُعرف بـ "اليدوية" أو
"الكيرالية". هذه الخاصية لا
تقتصر على الأشياء التي نراها، بل هي
جوهرية في عالم الكيمياء.

الكيرالية: عندما لا تتطابق صورة المرآة مع الأصل



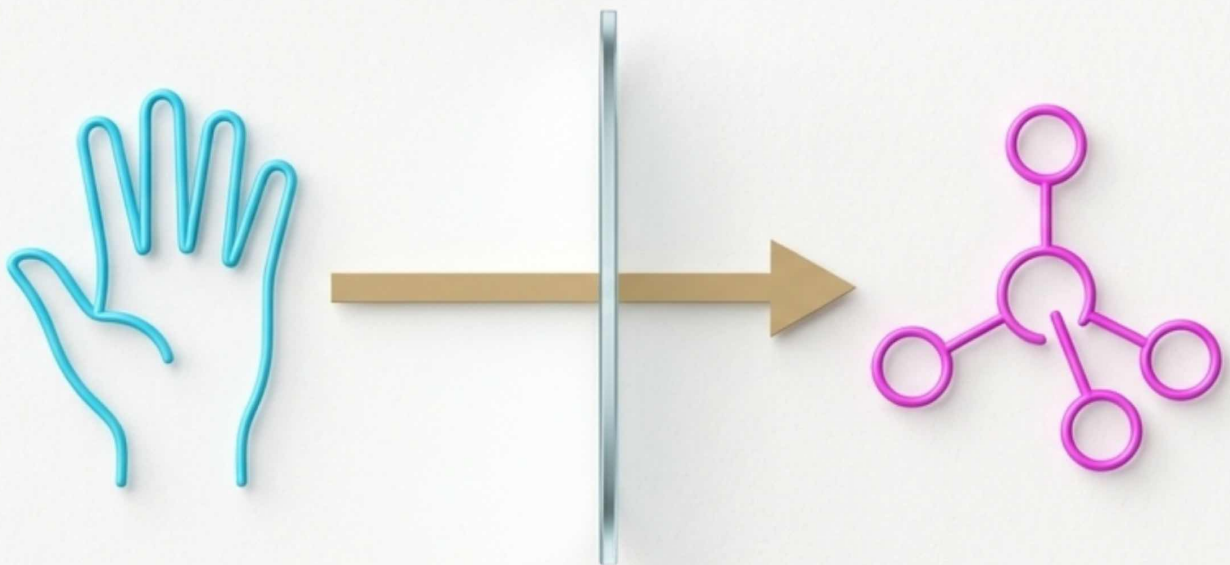
يُطلق على الجسم صفة "كيرالي" (chiral) إذا كان لا يمكن مطابقته على صورة مرآته. الأيدي البشرية هي المثال المثالي. اليد اليسرى هي صورة مرآة لليد اليمنى، لكن لا يمكنك وضعهما فوق بعضهما البعض بشكل متطابق.

اللا-كيرالية: التطابق المثالي بين الأصل وصورة المرآة



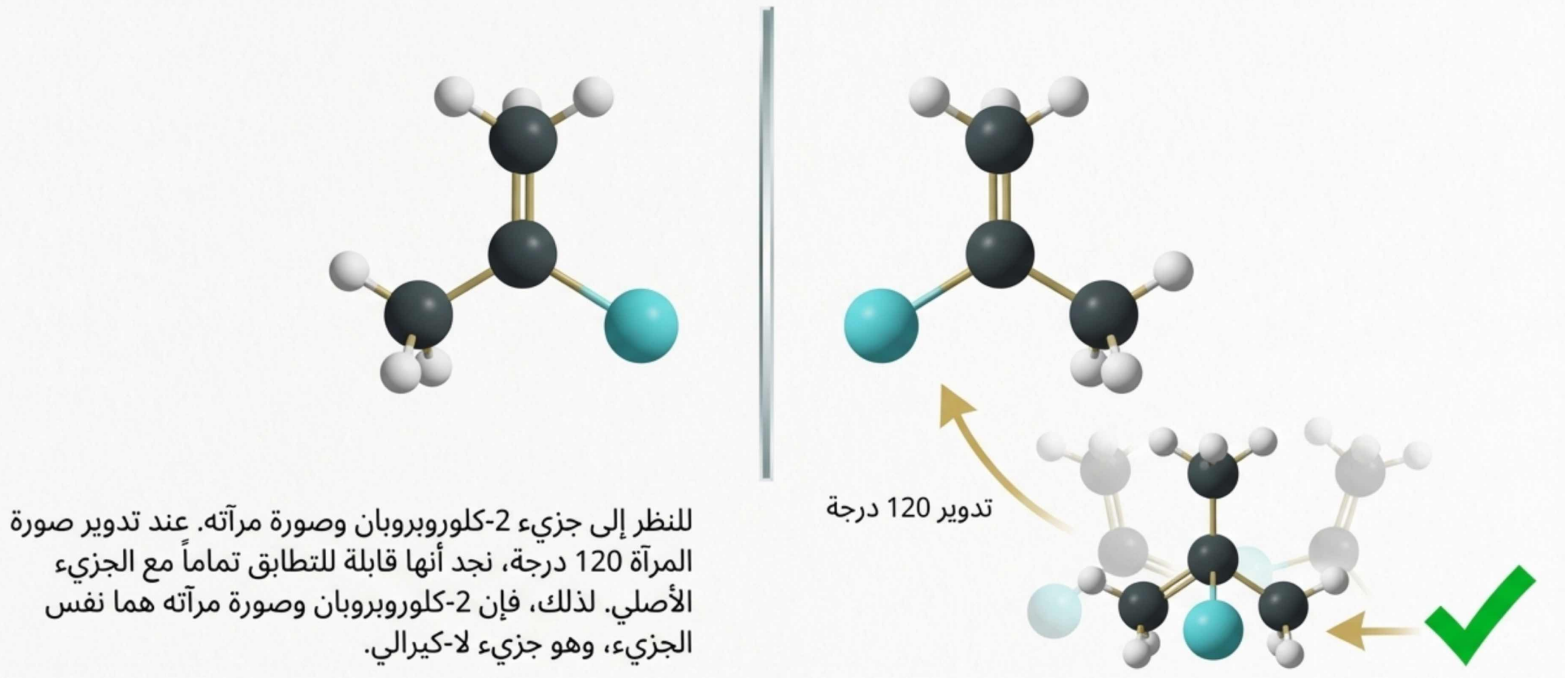
على النقيض، يكون الجسم "لا-كيرالي" (achiral) إذا كان يمكن مطابقته على صورة مرآته. على سبيل المثال، صورة المرآة لكرة هي كرة أخرى، ويمكن مطابقتهما تماماً.

من العالم المنظور إلى العالم الجزيئي

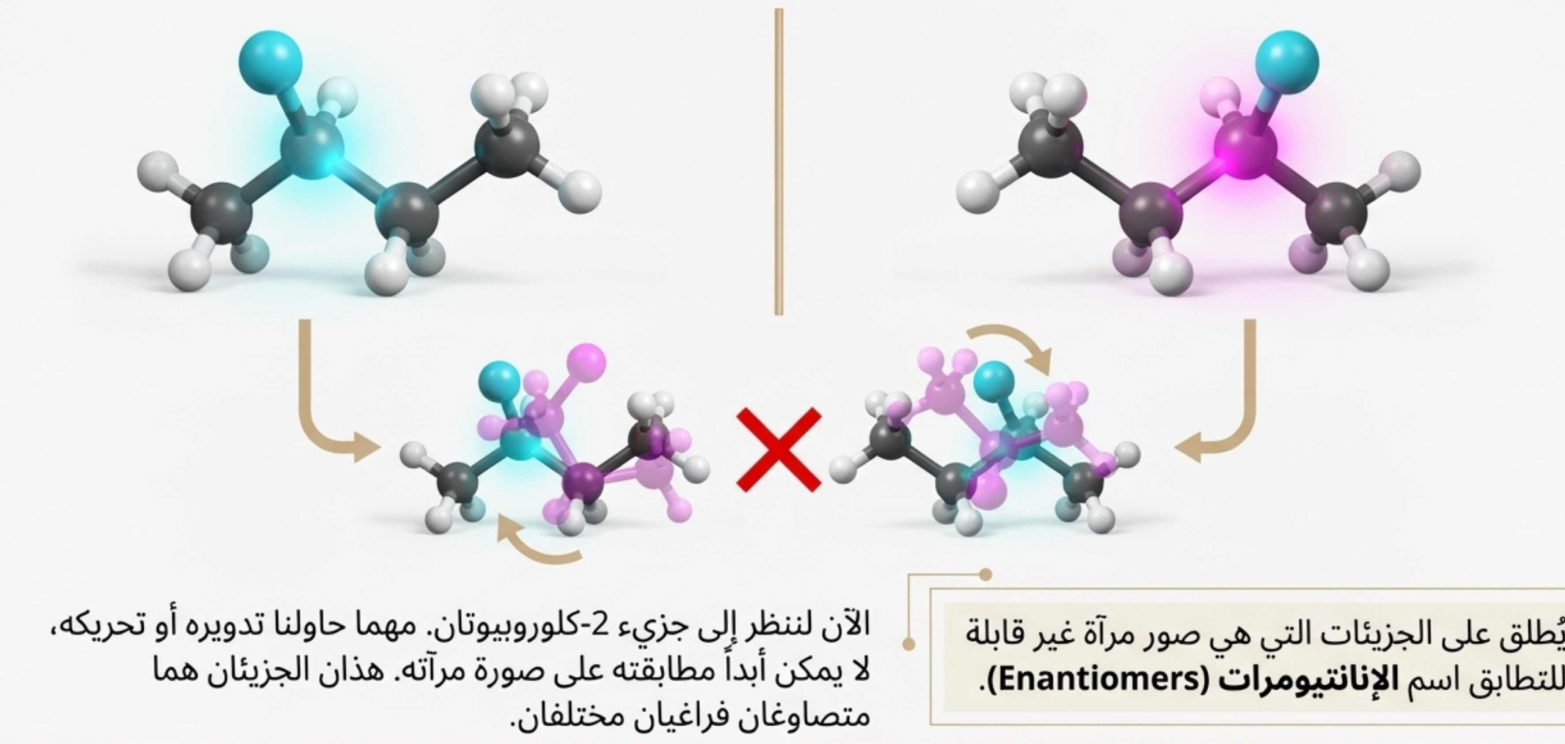


هذه الخاصية نفسها - الكيرالية واللا-كيرالية - هي خاصية أساسية تحدد سلوك وبنية الجزيئات.

مثال على جزيء لا-كيرالي: 2-كلوروبروبان

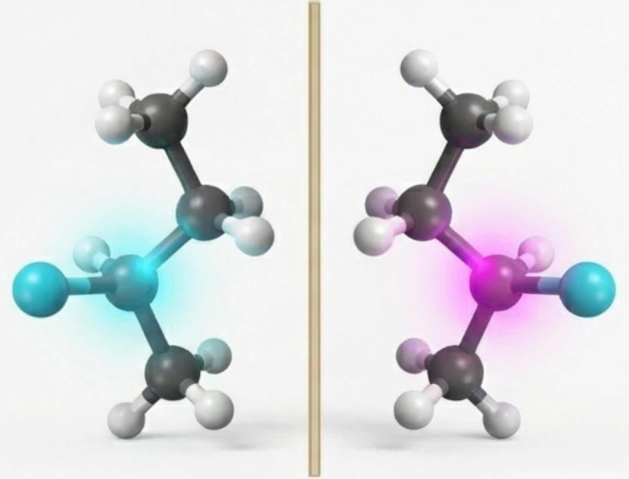


مثال على جزيء كيرالي: 2-كلوروبوتان

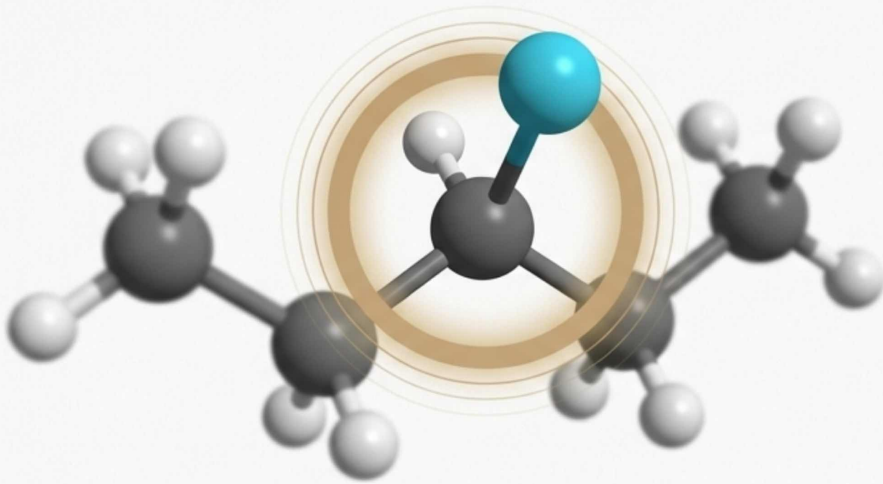


ما هي الإنانتيومرات؟

- هي جزيئات تمثل **صور** مرآة لبعضها البعض.
- هي **غير قابلة للتطابق** (هي غير (nonsuperimposable).
- تعتبر نوعاً من **المتصاوغات الفراغية** (stereoisomers).
- يمتلك جزيء كيرالي إنانتيومر واحد فقط.

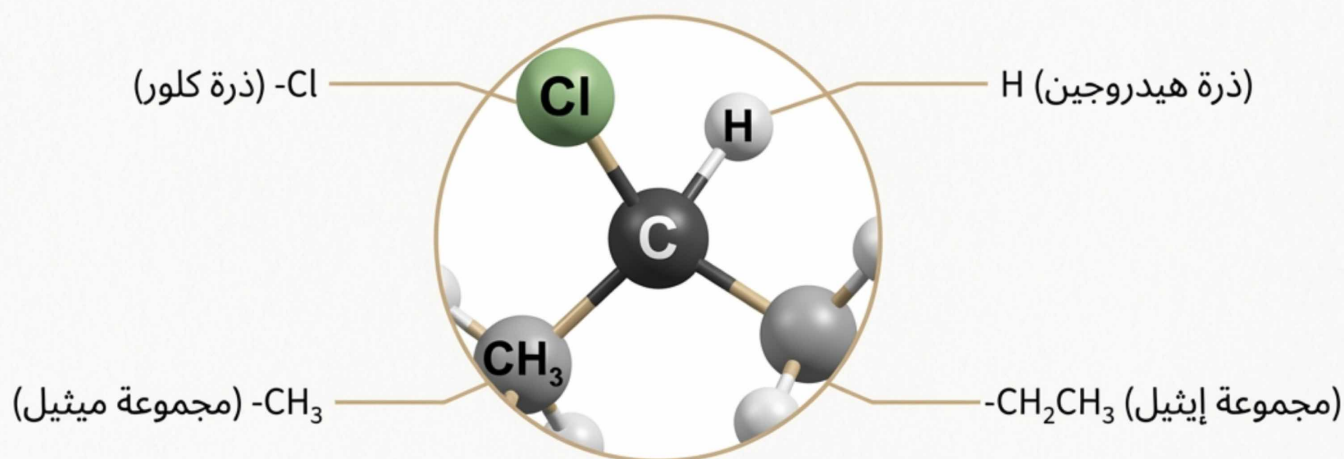


ما هو مصدر الكيرالية في الجزيء؟



ما الذي يجعل جزيء مثل 2-كلوروبوتان كيرالياً، بينما 2-كلوروبوبان ليس كذلك؟
السِر يكمن في ذرة كربون معينة.

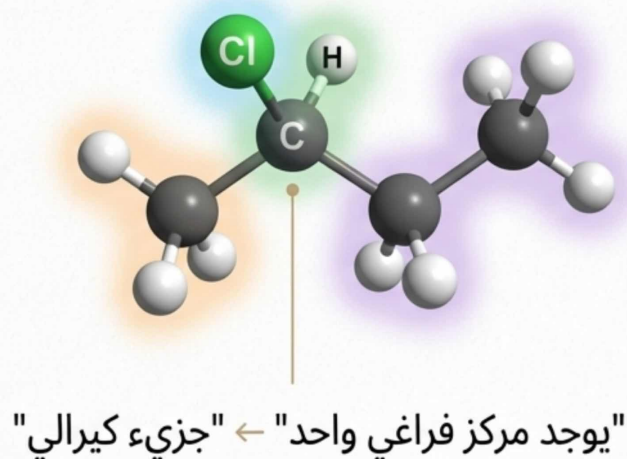
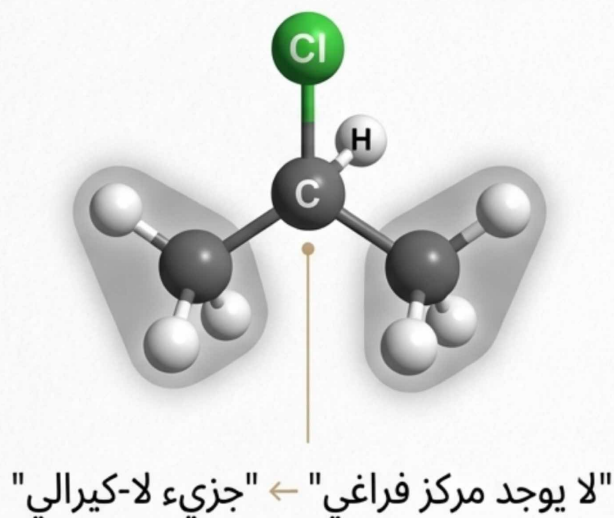
المركز الفراغي: ذرة كربون مرتبطة بأربع مجموعات مختلفة



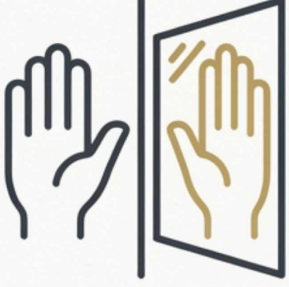
المركز الفراغي (Stereogenic Center) هو ذرة كربون ترتبط بأربع ذرات أو مجموعات ذرية مختلفة. هذا الترتيب غير المتناظر هو سبب وجود الكيرالية.

قاعدة بسيطة لتحديد الكيرالية

القاعدة: إذا احتوى جزيء على مركز فراغي واحد، فهو جزيء كيرالي.

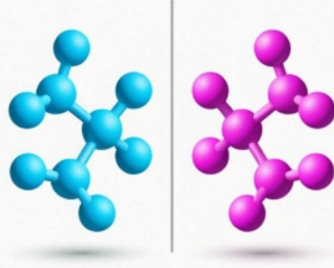


ملخص المفاهيم الأساسية



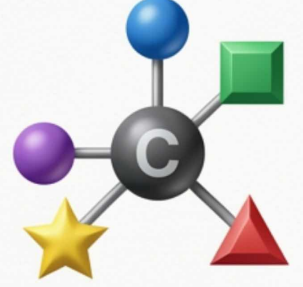
الكيرالية (Chirality)

خاصية الجسم الذي لا يمكن مطابقته على صورة مرآته.



الإنانتيومرات (Enantiomers)

زوج من الجزيئات التي هي صور مرآة غير قابلة للتطابق.



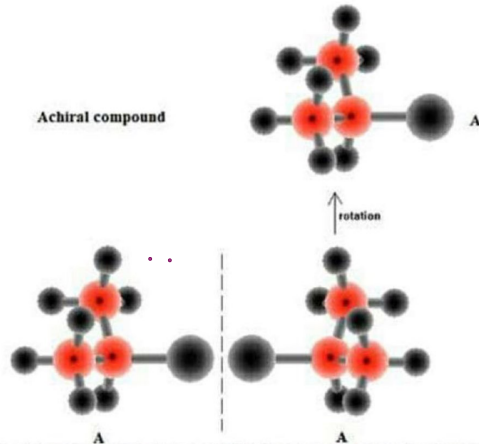
المركز الفراغي (Stereogenic Center)

ذرة كربون مرتبطة بأربع مجموعات مختلفة، وهي المصدر الشائع للكيرالية.

الكيرالية: بصمة الطبيعة في الكيمياء.

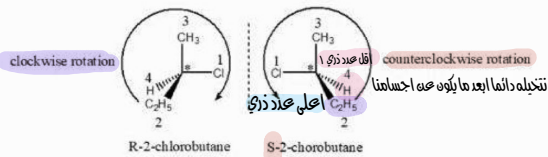
من السكريات والأحماض الأمينية إلى لولب الحمض النووي (DNA)،
"اليدوية" الجزيئية هي أساس بنية الحياة.

Achiral molecule

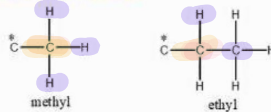


Configuration and the R-S System

تعطي المجموعات حول الكايرل سنتر افضلية حسب العدد الذي



Giving priority (methyl versus ethyl)

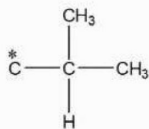


الذرة الاولى المرتبطة مع المركز الكيرالي
الذرات المرتبطة مع الذرة الاولى
المرتبطة بالمركز الكيرالي

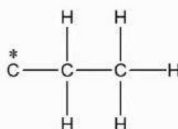
1 st set of atoms:	C	C
Atomic number:	6	6
2 nd set of atoms:	H,H,H	C,H,H
Atomic number:	3	8

Ethyl group has higher priority than methyl group.

Giving priority (isopropyl versus ethyl)



isopropyl



ethyl

1st set of atoms:

C

C

Atomic number:

6

6

2nd set of atoms:

C,C,H

C,H,H

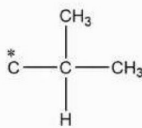
Atomic number:

13

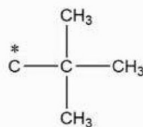
8

Isopropyl group has higher priority than ethyl group.

Giving priority (isopropyl versus *tert*-butyl)



isopropyl



tert-butyl

1st set of atoms:

C

C

Atomic number:

6

6

2nd set of atoms:

C,C,H

C,C,C

Atomic number:

13

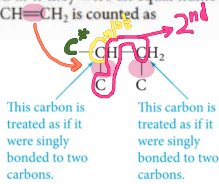
18

***Tert*-butyl group has higher priority than Isopropyl group.**

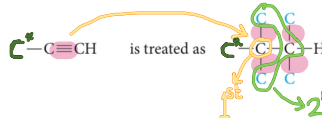


In case of multiple bonds, priority is given as follows:

Multiple bonds are treated as if they were an equal number of single bonds. For example, the vinyl group —CH=CH_2 is counted as



Similarly,



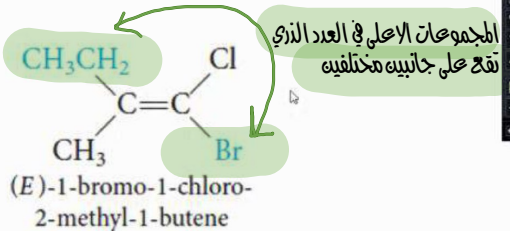
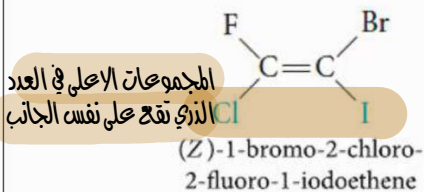
and



ليست هذه جنس الكربون مثل X
الأسجيه، نيتروجيه...
بنحول الثانية لا حادية ثم نعلس

The E-Z Convention for Cis-Trans Isomers

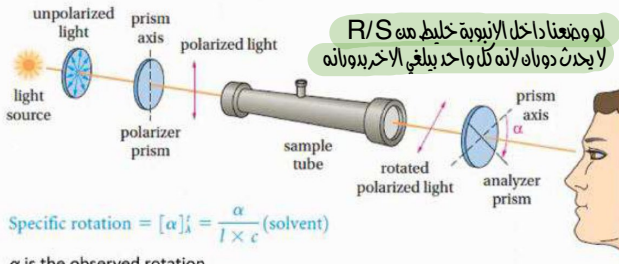
بيعتد على اعطاء افضليات بناء على العدد الذي



ملاحظة هامة/ بنعطي الاولويات عن طريق انه نقارن المجموعات على نفس ذرة الكربون ممنوع نقارن مجموعتيه على كربونتيه مختلفتيه



Polarized Light and Optical Activity



$$\text{Specific rotation} = [\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \times c} (\text{solvent})$$

α is the observed rotation

l is the length of the sample tube in decimeters

c is the concentration in grams per milliliter

t is the temperature of the solution

λ is the wavelength of light (For sodium vapor lamp, $\lambda = 589.3 \text{ nm}$)

Figure 5.9

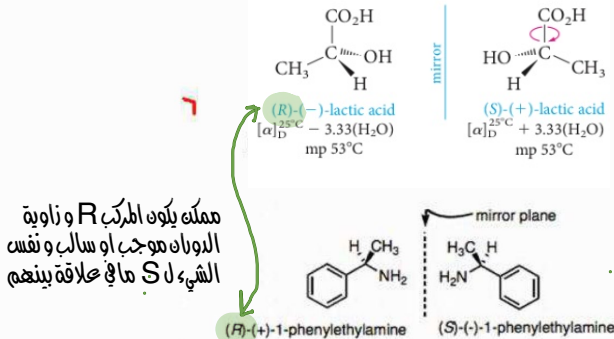
Diagram of a polarimeter.

للتعبير به Enantiomers
حيث الخصائص الفيزيائية والبيولوجية

- الضوء العادي يكون غير مستقطب (يهتز في جميع الاتجاهات).
- منشور الاستقطاب يحوّل الضوء إلى ضوء مستقطب (اتجاه واحد).
- بعض المواد النشطة ضوئياً تدور مستوى الضوء المستقطب.
- سبب النشاط الضوئي: وجود مركبات كيرالية (Chiral).
- جهاز القياس يسمى البولاريمتر (Polarimeter).
- زاوية الدوران تُرمز بـ α .
- إذا دار الضوء:
 - لليمين $\rightarrow$ dextrorotatory (+)
 - لليسار $\rightarrow$ levorotatory (-)
- Enantiomers:
 - يدوران الضوء بنفس المقدار وباتجاهين متعاكسين.
- معادلة الدوران النوعي:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times c}$$
- طول أنبوب العينة (ديسيمتر).
- تركيز المحلول (غ/مل).
- الدوران النوعي ثابت للمادة عند نفس درجة الحرارة وطول الموجة.
- لا توجد علاقة مباشرة بين R/S و $+$ و $-$.

Examples:



Definition:

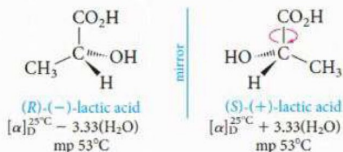
Racemic mixture: A 1:1 mixture of a pair of enantiomers. Therefore, it will not rotate the plane of polarization (optical activity = zero).



Properties of Enantiomers

1. Enantiomers have identical *achiral properties*, such as melting point, boiling point, density, and various types of spectra. Their solubilities in an ordinary, achiral solvent are also identical. However, *enantiomers have different chiral properties*, one of which is the *direction* in which they rotate plane-polarized light (clockwise or counterclockwise).

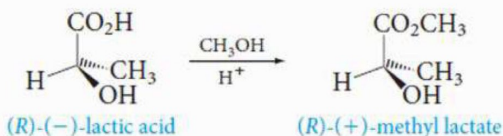
يختلفون عن بعض هذه الناحية
الفيزيائية وهي اختلاف زاوية الدوران
اذ اتجاه دوران الضوء هو صفة
فيزيائية تميز الانيوميرز عن بعضها
البعين



13

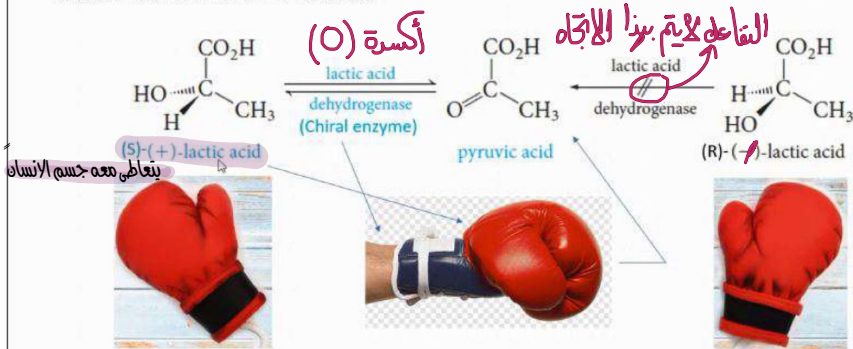


2. There is no obvious relationship between configuration (R or S) and sign of rotation (+ or -).



14

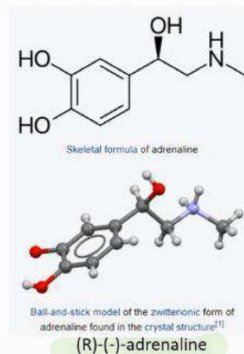
3. Enantiomers often behave differently in a biological setting because these properties usually involve a reaction with another chiral molecule.



Imagine that the chiral enzyme is your left hand which fits best with the left-handed boxing glove (S-lactic acid) and not with the right-handed boxing glove (R-lactic acid).

15

Enantiomers differ in many types of biological activity. One enantiomer may be a drug, whereas its enantiomer may be ineffective. For example, only (–)-adrenaline is a cardiac stimulant; (+)-adrenaline is ineffective. One enantiomer may be toxic, another harmless. One may be an antibiotic, the other useless. One may be an insect sex attractant, the other without effect or perhaps a repellent. Chirality is of paramount importance in the biological world.

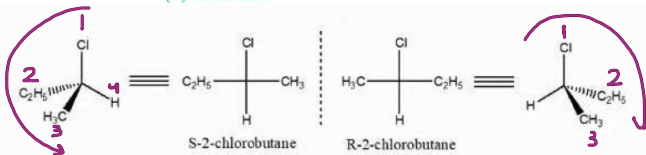
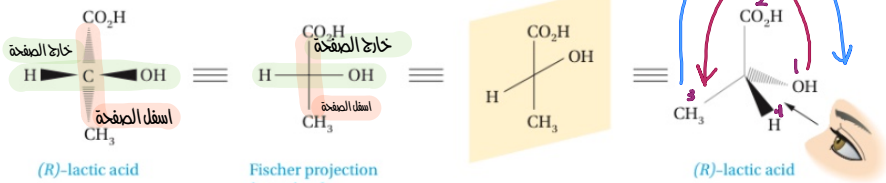


يتعاطى معه الجسم ولا يتعاطى مع S

لو وضعنا في الجسم خليط من اديناالين S-R سيتعاطى الجسم مع R و لكنه S سيكون غير نشط

Fischer Projection Formulas

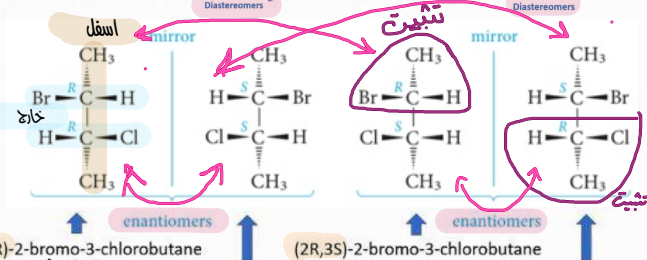
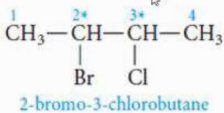
بمعكس الاتجاه الي يطلع معن الانو
العديد جيه مقدرت يكون العدم بعكس



17

ملك يكون عكسي مدرتي فراغي واحد يكون عكسي 2 Enantiomers

Compounds with More Than One Stereogenic Center; Diastereomers



طالما مختلفين اذن هما ايزومرز

(2S,3S)-2-bromo-3-chlorobutane

(2R,3S)-2-bromo-3-chlorobutane

(2S,3R)-2-bromo-3-chlorobutane

Maximum # of stereoisomers = $2^n = 2^2 = 4$, where n = # of stereogenic centers

Maximum # of pairs of enantiomers = $2^n/2 = 4/2 = 2$ pairs of enantiomers

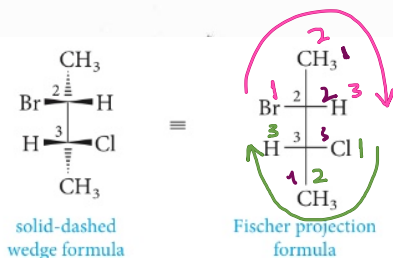
Some relationships:

1-2 and 3-4 are pairs of enantiomers (they are mirror images of each other)

1-3, 1-4, 2-3, and 2-4 are pairs of diastereomers (they are **NOT** mirror images of each other)

18

Representation of a molecule with two stereogenic centers using Fisher projection formula

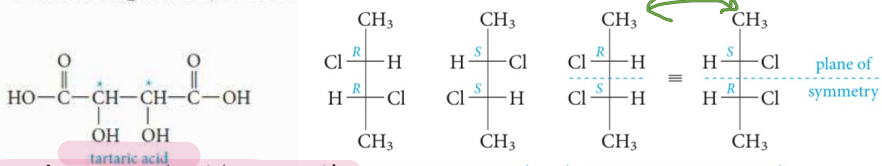


(2R,3R)-2-bromo-3-chlorobutane

19

Meso Compounds

A *meso* compound: is an achiral diastereomer of a compound with stereogenic centers. Its stereogenic centers have opposite configurations. Also, they have a plane of symmetry that is perpendicular to the plane of the paper and bisects the central C-C bond. Being achiral, *meso* compounds are optically inactive.



Enantiomers 4 المقترض حسب القاعدة له 4

لكن الجزئي 3/4 هما جزئي واحد اذن المجموع 3

Configuration
[α]_D²⁰ (H₂O)
Melting point, °C

(R,R)
+12
170

(S,S)
-12
170

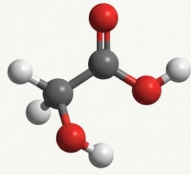
meso (R,S)
0
140

الصفة القياسية له
تختلف لان الميو
قطبيته تختلف

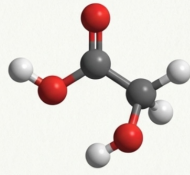
Notice that the total # of stereoisomers of tartaric acid = 3, therefore it does **NOT** obey the above-mentioned 2ⁿ rule. Why? Because it has a *meso* form.

20

لنتعرف على توأم حمض اللاكتيك



(S)-lactic acid



(R)-lactic acid

المتصاوغات المرآتية (Enantiomers) هي جزيئات كيرالية (chiral) تمثل صورًا مرآتية لبعضها البعض ولا يمكن تركيب إحداها على الأخرى. تمامًا مثل يديك اليمنى واليسرى.

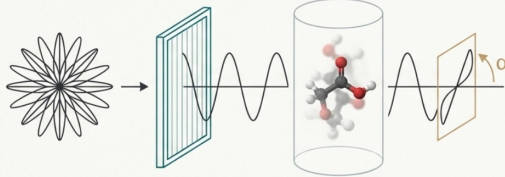


الدليل الأول: اختلاف خفي في الضوء

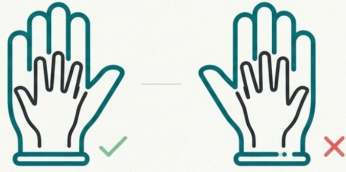
النشاط البصري (Optical Activity):

المتصاوغات المرآتية لها القدرة على تدوير مستوى الضوء المستقطب.

تدور المتصاوغات المرآتية الضوء بمقدار متساو ولكن في اتجاهين متعاكسين. هذه الخاصية الكيرالية (chiral property) هي أول فرق جوهري نلاحظه بينهما.



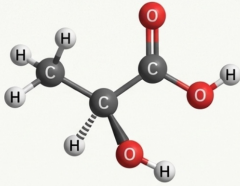
عالم الأجسام الحية: عالم كيرالي



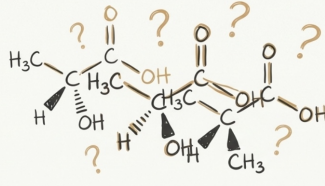
لماذا؟ لأن الإنزيم كيرالي ويمكنه التمييز بين الأيدي اليمنى واليسرى.

معظم الجزيئات البيولوجية، مثل الإنزيمات، كيرالية. هذا يعني أنها تتفاعل بشكل مختلف تمامًا مع المتصاوغات المرآتية المختلفة.

التحدي: كيفية تمثيل عالم ثلاثي الأبعاد على ورقة ثنائية الأبعاد؟



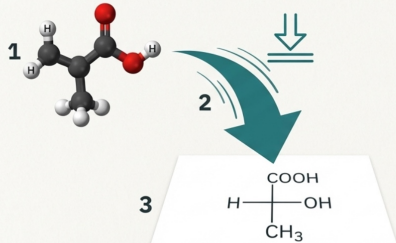
تمثيل واضح ثلاثي الأبعاد



رسم ثنائي الأبعاد غامض

التمييز بين المتصاوغات المرآتية أمر بالغ الأهمية، لكن رسم هياكلها ثلاثية الأبعاد باستخدام الأوتاد والشرطات يمكن أن يكون مرهقًا وغير واضح. كيف يمكننا توحيد طريقة تمثيلها؟

من ثلاثي الأبعاد إلى ثنائي الأبعاد: كيف يعمل؟



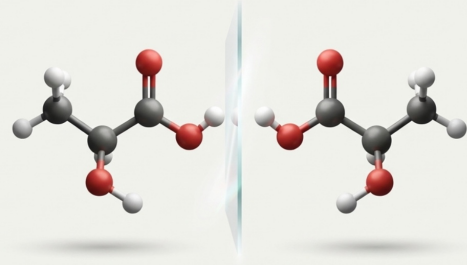
(R)-lactic acid

تخيل "تسوية" الجزيء ثلاثي الأبعاد على الصفحة.

يتم عرض الذرة الكيرالية كقطاع لخطين.

جزيئان، قصة واحدة؟

استكشاف عالم المتصاوغات المرآتية (Enantiomers) من خلال حمض اللاكتيك.



متطابقان في كل شيء... تقريبًا

الخصائص الفيزيائية للمتصاوغات المرآتية	
نقطة الانصهار (Melting Point)	متطابقة (53°C)
نقطة الغليان (Boiling Point)	متطابقة
الكثافة (Density)	متطابقة
الذوبانية في المذيبات غير الكيرالية (Solubility in achiral solvents)	متطابقة

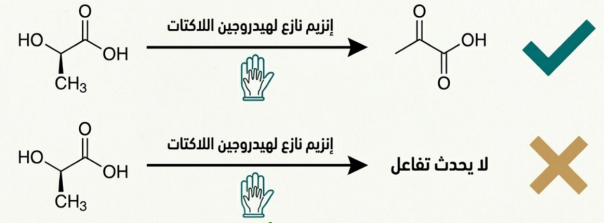
تشابه المتصاوغات المرآتية في نفس الخصائص الفيزيائية. فكيف يمكننا التمييز بينهما؟

فرق بسيط، ولكن هل له أهمية؟



لقد وجدنا اختلافًا واحدًا في كيفية تفاعل هذه الجزيئات مع الضوء. ولكن هل لهذا التمييز الدقيق أي عواقب في العالم البيولوجي؟

الاختبار الحقيقي: حمض اللاكتيك في الجسم

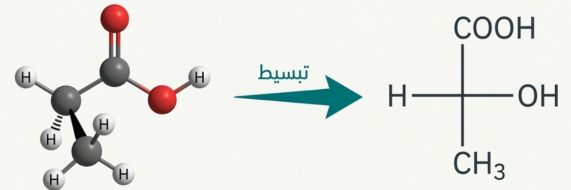


يتعرف إنزيم نازع لهيدروجين اللاكتات على متصاوغ (S) ويؤكسده، ولكنه لا يتفاعل مع متصاوغ (R).

الكيرالية ليست مجرد مفهوم نظري، بل هي أساس الكيمياء الحيوية.

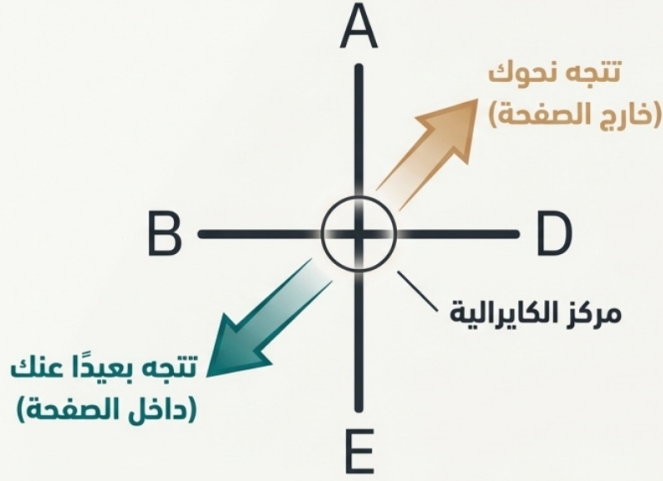
تقديم مسقط فيشر

مسقط فيشر هو تمثيل ثنائي الأبعاد لجزيء كيرالي يستخدم لتمثيل التركيب الفراغي للمتصاوغات.



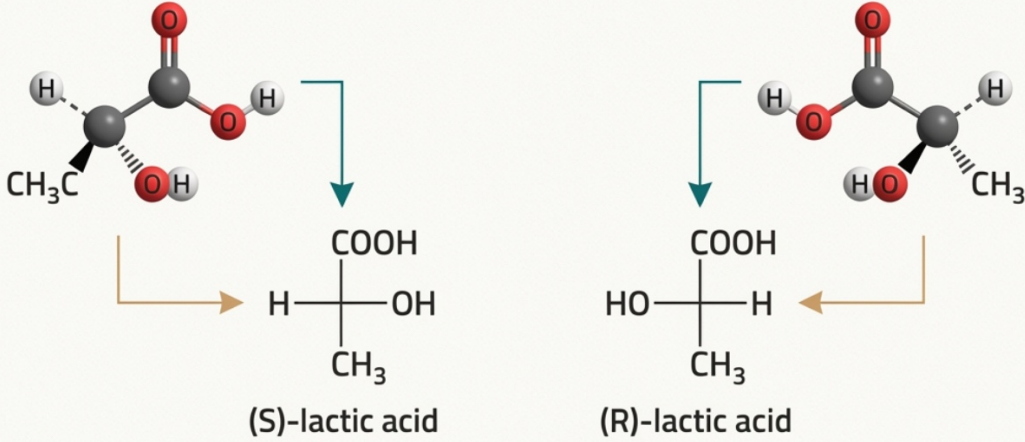
يوفر طريقة سريعة وموحدة لمقارنة التكوينات الفراغية للجزيئات الكيرالية.

قواعد مسقط فيشر



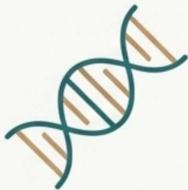
- **الخطوط الأفقية:** تمثل روابط تتجه (خارج الصفحة).
- **الخطوط العمودية:** تمثل روابط تتجه بعيداً عنك (داخل الصفحة).
- **السلوط العمودية:** السلسلة الكربونية: توضع عادةً بشكل عمودي.
- **التقاطع:** يمثل مركز الكيرالية (الذرة غير المتماثلة).

توأما حمض اللاكتيك، برؤية جديدة



باستخدام مساقط فيشر، يصبح الاختلاف في الترتيب الفراغي بين المتصاوغين (R) و (S) واضحاً على الفور.

ما وراء حمض اللاكتيك: أهمية الكيرالية الكونية



قصة حمض اللاكتيك ليست فريدة من نوعها. الكيرالية هي مبدأ أساسي في الكيمياء والبيولوجيا.

• في الأدوية

قد يكون أحد المتصاوغات دواءً منقذاً للحياة، بينما يكون الآخر غير فعال أو حتى ساماً.

• في الطبيعة

تحدد الكيرالية رائحة الليمون (ليمونين) ورائحة البرتقال (ليمونين).

فهم التمييز بين اليمين واليسار على المستوى الجزيئي يفتح الباب لفهم أعمق لعالمنا.

لهم نفس الصفات الفيزيائية و يختلفو فقط في الـ Chiral properties

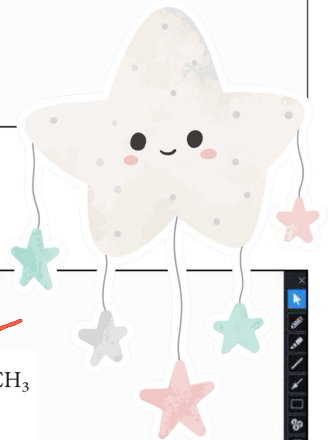
المعطيات التي واجهت العلماء عدم القدرة على فصلهم الى اذ تم تطوير طريقة لفصل

Enantiomers Versus Diastereomers: Chiral and Achiral Properties

تختلف عن بعضها في الصفات الفيزيائية و الكيميائية بالتالي يمكن فصلهم عن بعضهم فيزيائيا أو كيميائيا

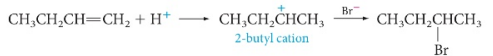
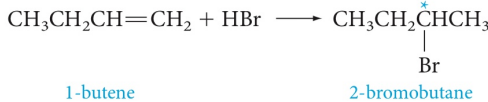
There is an important, fundamental difference between enantiomers and diastereomers. Because they are mirror images, enantiomers differ *only* in mirror-image (chiral) properties. They have the same achiral properties, such as melting point, boiling point, and solubility in ordinary solvents. Enantiomers cannot be separated from one another by methods that depend on achiral properties, such as recrystallization or distillation. On the other hand, diastereomers are *not* mirror images. They may differ in *all* properties, whether chiral or achiral. As a consequence, diastereomers may differ in melting point, boiling point, and solubility, not only in direction but also in the number of degrees that they rotate plane-polarized light—in short, they behave as two different chemical substances.

21

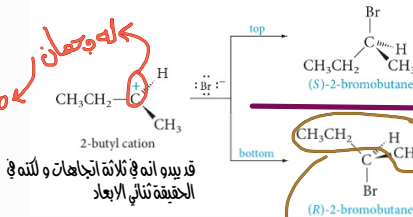


الكيمياء الفراغية Stereochemistry and Chemical Reactions

Example 1



↓ C⁺ Br⁻!
C⁺ Br⁻ 50%
↑ Br



قد يبدو انه في ثلاثة اتجاهات و لكنه في الحقيقة ثنائي الابعاد

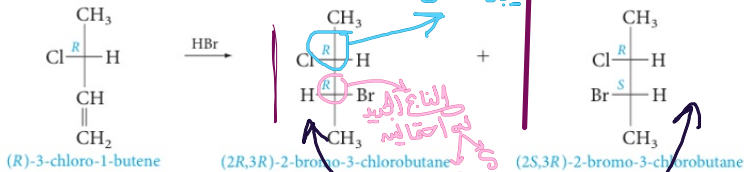
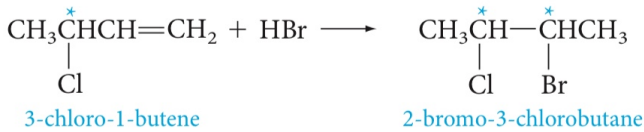
العلاقة بينهم نفس علاقة اليد اليمنى باليسرى
Enantiomers

mirror 1:1

سبب انحراف الروابط عند ارتباط البروم هو ان الشكل اصبح رباعي فيجب ان تكون الزاوية 109.5 و ليس 90

Stereochemistry and Chemical Reactions

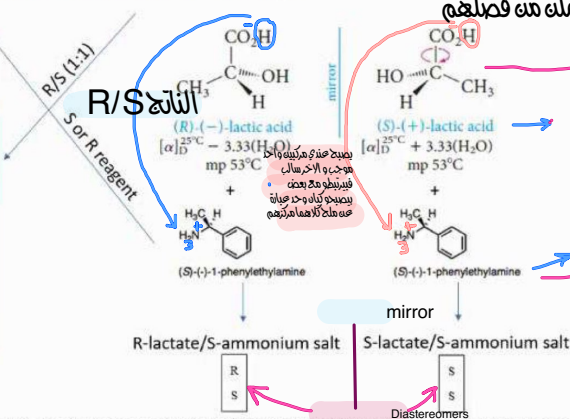
Example 2



Diastereomers

24

Resolution of a Racemic Mixture

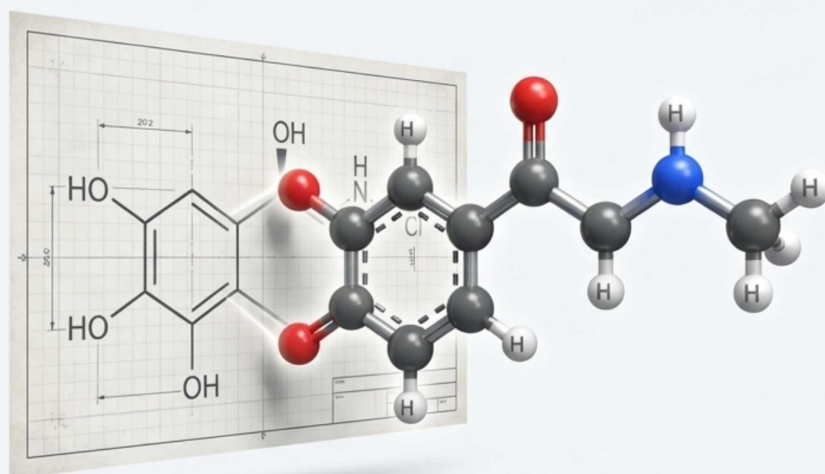


The two products are diastereomers which differ in properties. Therefore, they can be separated by ordinary achiral methods, such as distillation or recrystallization.

25

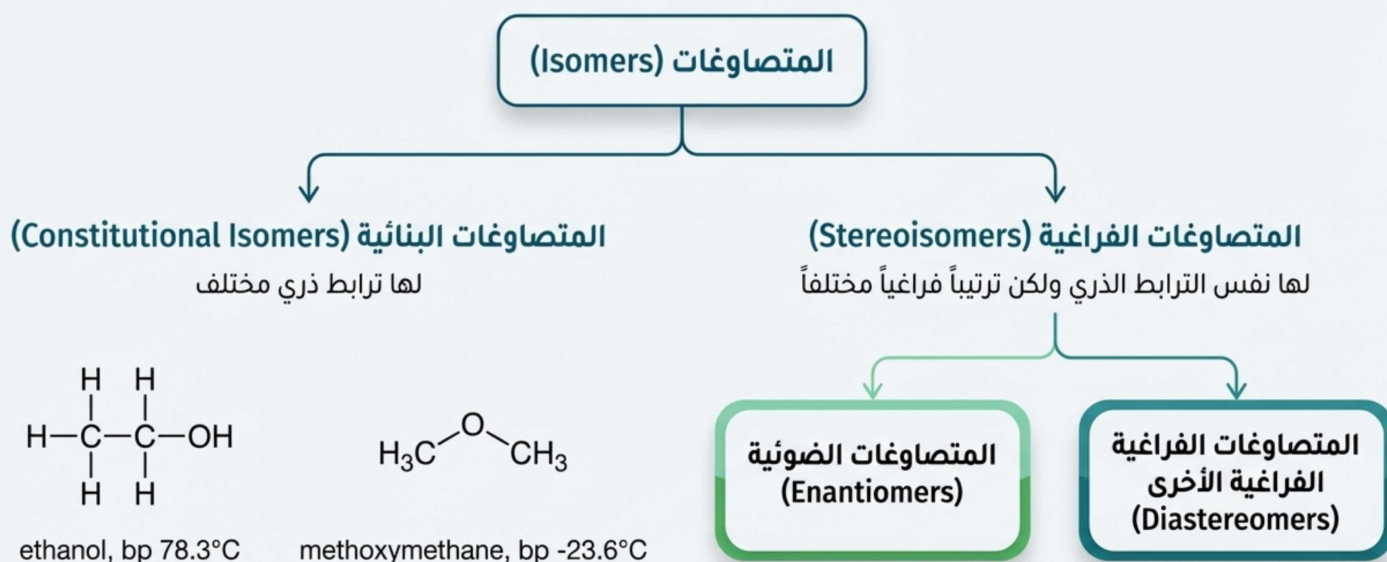
رحلة إلى عالم الجزيئات ثلاثي الأبعاد

مقدمة في التصاوغ الفراغي



ماذا لو تشابهت الصيغة الجزيئية واختلفت الخواص؟

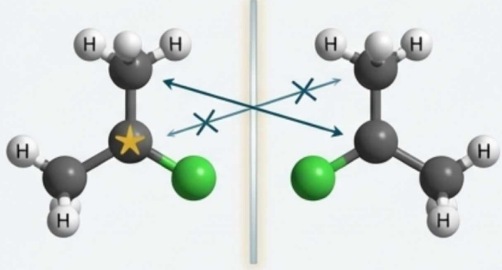
هذا هو عالم المتصاوغات (Isomers): مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف في ترتيب الذرات.



الخاصية الكيرالية: سر "اليدوية" في الجزيئات

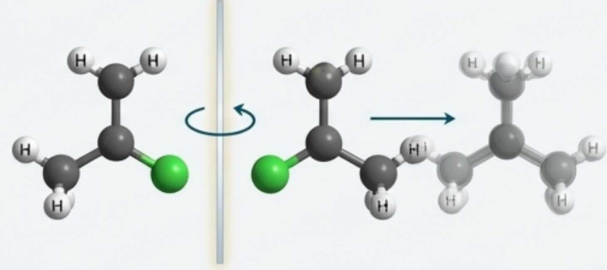
يداك هما صورتان مرآويتان لبعضهما البعض، لكن لا يمكنك مطابقتها تماماً. هذه هي هذه هي الكيرالية.

الجزيء الكيرالي (Chiral Molecule)



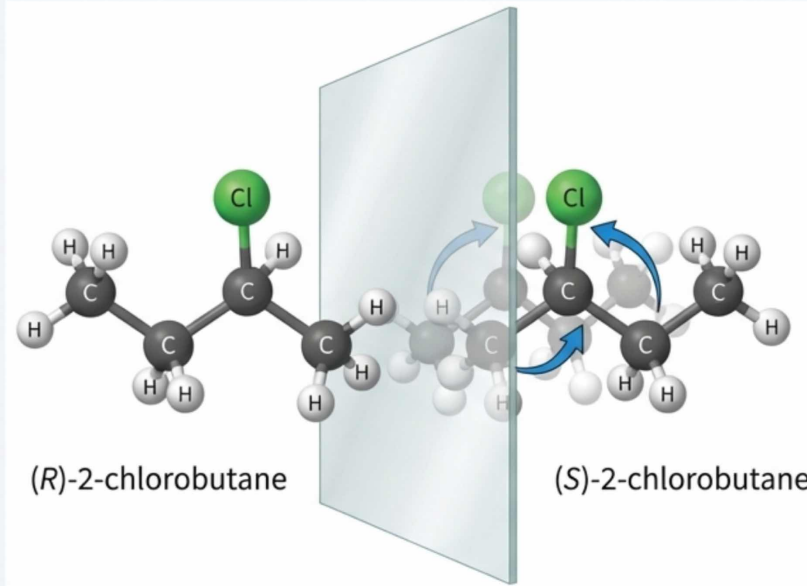
الجزيء الكيرالي هو جزيء لا يمكن مطابقته على صورته في امراة. السبب عادة هو وجود مركز كيرالي (أو مركز ستيريوجيني): ذرة كربون مرتبطة بأربع مجموعات مختلفة.

الجزيء غير الكيرالي (Achiral Molecule)



المتصاوغات الضوئية (Enantiomers): توائم جزيئية لا تتطابق

المتصاوغات الضوئية هي جزيئات كيرالية تمثل صوراً مرآوية غير متطابقة لبعضها البعض.



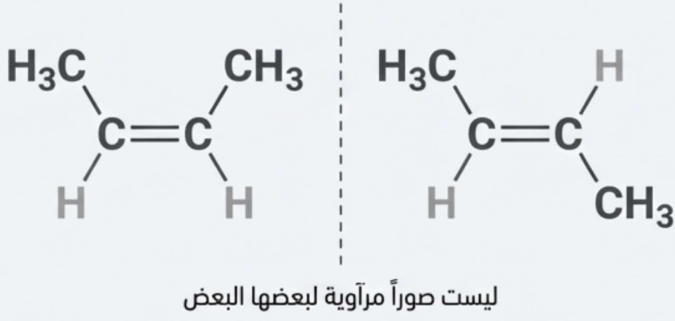
- ✓ هي أزواج من المتصاوغات الفراغية.
- ✓ هي صور مرآوية لبعضها البعض.
- ✓ هي صور مرآوية لبعضها البعض.
- ✓ هي غير قابلة للتطابق.

المتصاوغات الفراغية الأخرى (Diastereomers): أشقاء، وليسوا توأم

المتصاوغات الفراغية الأخرى هي متصاوغات فراغية ليست صوراً مرآوية لبعضها البعض.

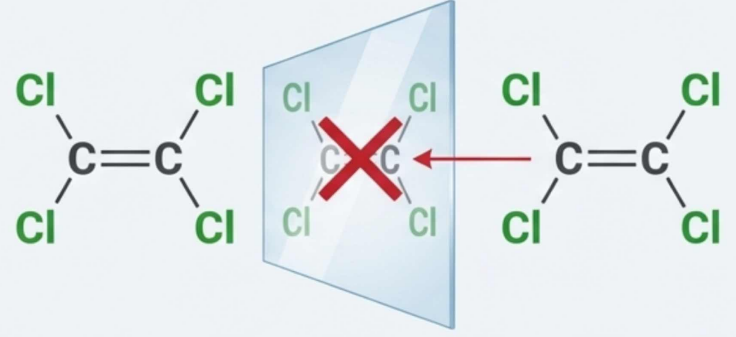
على عكس المتصاوغات الضوئية، ليس لها علاقة 'الصورة بالمرآة'.

مثال 1



هذه متصاوغات فراغية، لكنها ليست صوراً مرآوية لبعضها البعض.

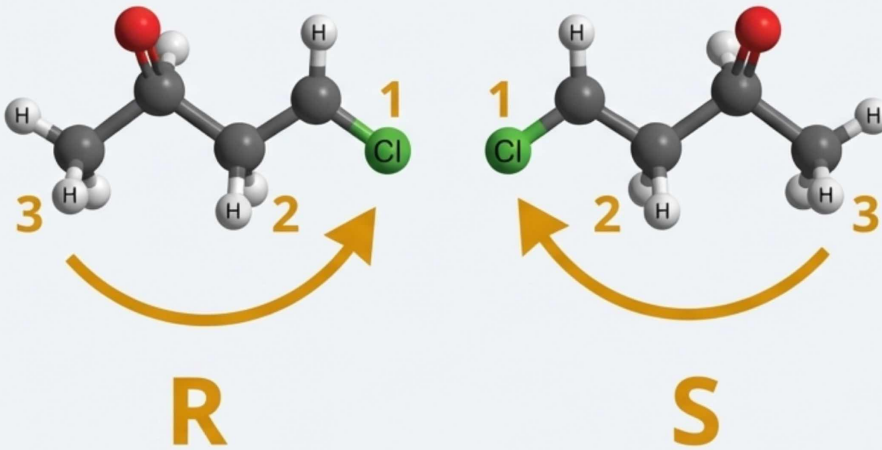
مثال 2



انعكاس المتصاوغ cis في المرآة ليس المتصاوغ trans. فهما متصاوغان فراغيان آخزان.

كيف نمح كل متصاوغ فراغي هوية فريدة؟ نظام R/S

لتحديد الترتيب الفراغي الدقيق (Absolute Configuration) حول مركز كيرالي، نستخدم نظام كان-إنجولد-بريلوج لتحديد الأولويات.



1. **حدد الأولويات:** قم بترتيب المجموعات الأربع المرتبطة بالمركز الكيرالي من 1 (الأعلى) إلى 4 (الأدنى) بناءً على العدد الذري.

2. **وجه الجزيء:** انظر إلى الجزيء بحيث تكون المجموعة ذات الأولوية الأدنى (4) موجهة بعيداً عنك.

3. **تتبع المسار:** ارسم سهماً من المجموعة 1 إلى 2 إلى 3.

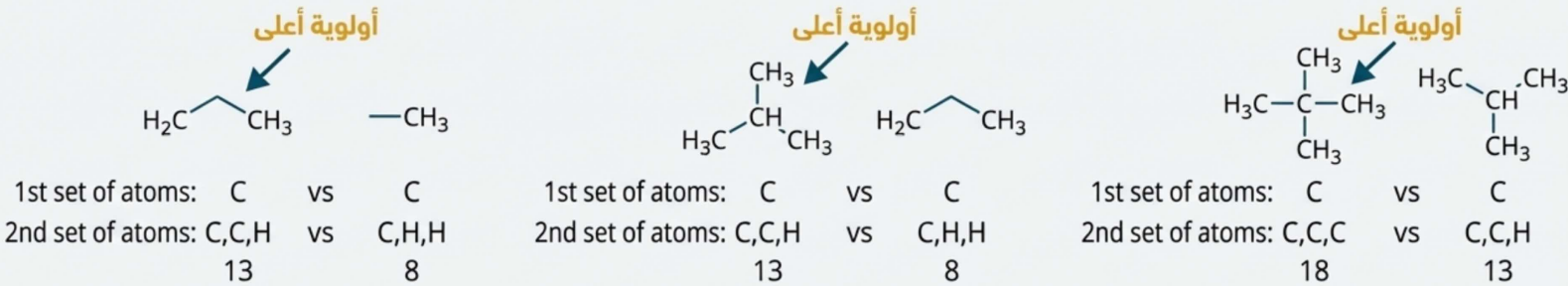
• مع عقارب الساعة ← R (من الكلمة اللاتينية Rectus، وتعني "يمين")

• عكس عقارب الساعة ← S (من الكلمة اللاتينية Sinister، وتعني "يسار")

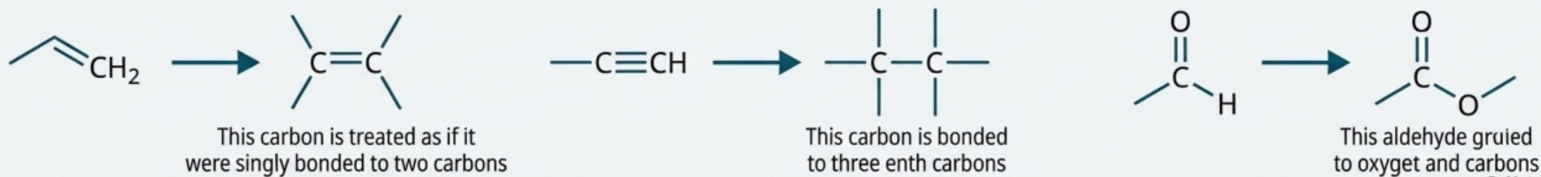
فك شجرة الأولوية: قواعد حاسمة

القاعدة 1: الأولوية للأعلى في العدد الذري.
(Br > Cl > O > N > C > H)

القاعدة 2: إذا تساوت الذرات الأولى، قارن الذرات التالية حتى تجد أول نقطة اختلاف.



القاعدة 3: تُعامل الروابط المزدوجة والثلاثية كما لو كانت الذرات مرتبطة بعدد مكافئ من الذرات المفردة.



كيف "نرى" الاختلاف؟ النشاط الضوئي

التحدي

المتساويات الضوئية لها نفس الخواص الفيزيائية (نقطة الانصهار، نقطة الغليان، الكثافة). فكيف نفرق بينها؟

الحل

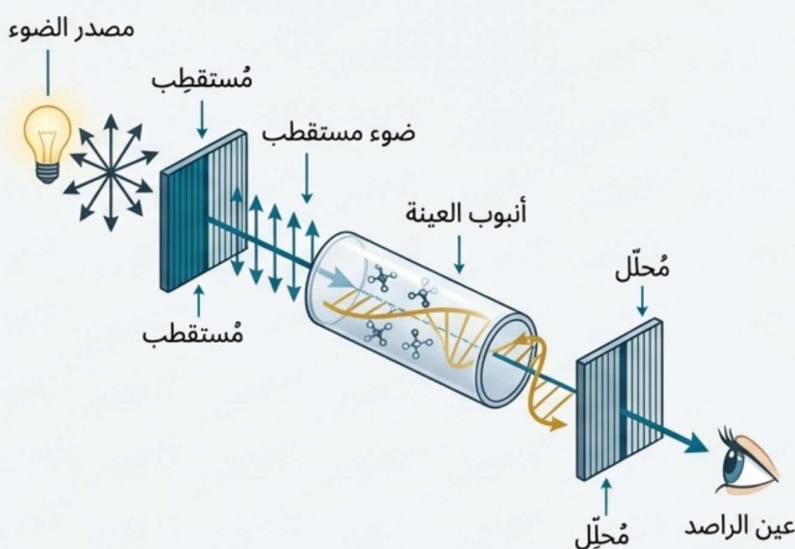
من خلال تفاعلها مع الضوء المستقطب في مستوى (plane-polarized light).

مفاهيم أساسية

- المركبات النشطة ضوئياً (Optically Active): المركبات الكيرالية التي تقوم بتدوير مستوى الضوء المستقطب.
- (Dextrorotatory (+): يدير الضوء مع عقارب الساعة.
- (Levorotatory (-): يدير الضوء عكس عقارب الساعة.

ملاحظة مهمة

لا يوجد علاقة مباشرة بين R/S و +/- . يتم تحديدها بالتجربة فقط.



قياس الدوران: بصمة فريدة لكل مركب كيرالي

الدوران النوعي $[\alpha]$ هو مقياس معياري لدوران الضوء لمادة كيميائية.

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times c}$$

$[\alpha]$: الدوران النوعي (Specific rotation)

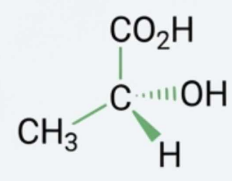
α : الدوران الملاحظ (Observed rotation)

l : طول أنبوب العينة بالديسيمتر

c : تركيز المحلول بالجرام لكل مليلتر

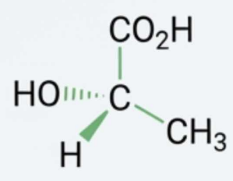
يتم تحديد درجة الحرارة (T) والطول الموجي للضوء (λ) (عادة خط الصوديوم D، 589.3 نانومتر).

لمتصاوغات الضوئية دوران نوعي متساوٍ في المقدار ولكنه متعاكس في الإشارة.



(R)-(-)-lactic acid

$[\alpha] = -3.33^\circ$



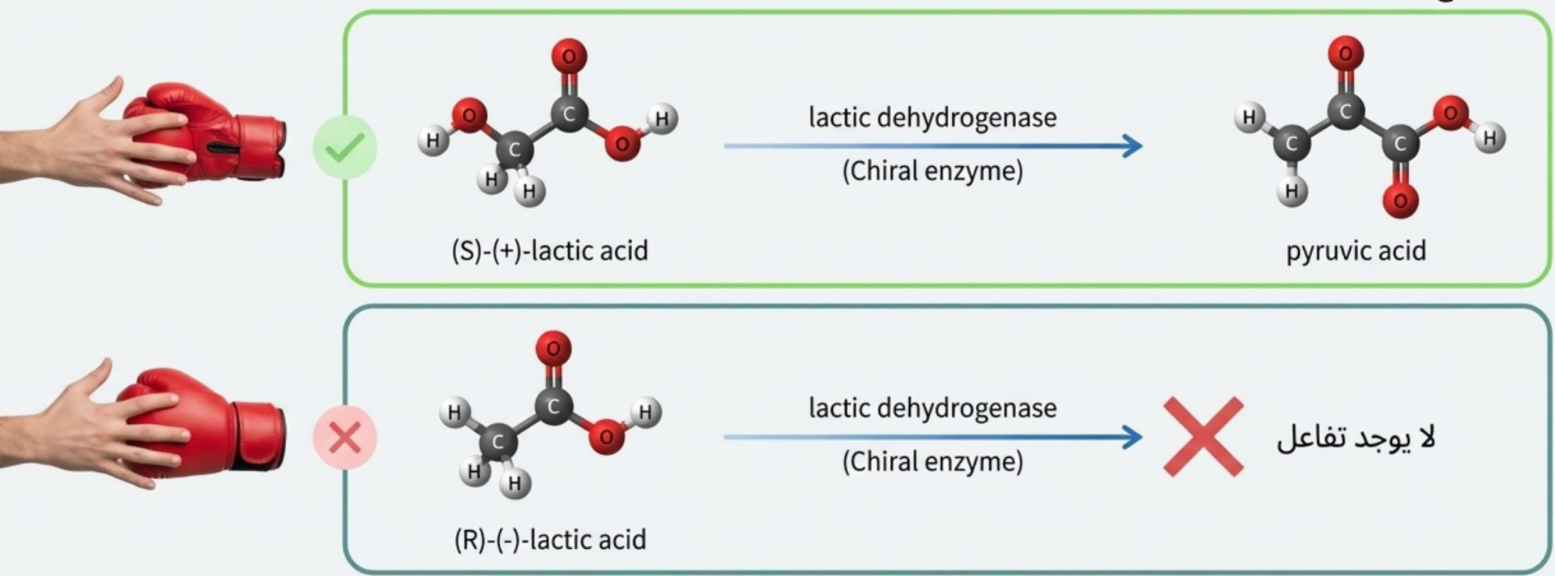
(S)-(+)-lactic acid

$[\alpha] = +3.33^\circ$

شفرة الحياة ثلاثية الأبعاد: الأهمية البيولوجية الهائلة للكيرالية

الأنظمة البيولوجية (الإنزيمات، المستقبلات) هي نفسها كيرالية. لذلك، تتفاعل بشكل مختلف مع المتصاوغات الضوئية المختلفة.

تخيل أن إنزيمًا هو يدك اليمنى. سوف يتناسب تمامًا مع قفاز أيمن (أحد المتصاوغات الضوئية)، ولكنه لن يتناسب مع قفاز أيسر (المتصاوغ الآخر).



الأدرينالين: عندما يغير الشكل كل شيء

غالبًا ما يكون لأحد المتصاوغات الضوئية للدواء التأثير العلاجي المطلوب، بينما قد يكون الآخر غير فعال، أو ضارًا، أو له تأثير مختلف تمامًا.

Case Study: Adrenaline

• (-)-adrenaline: منبه قوي للقلب

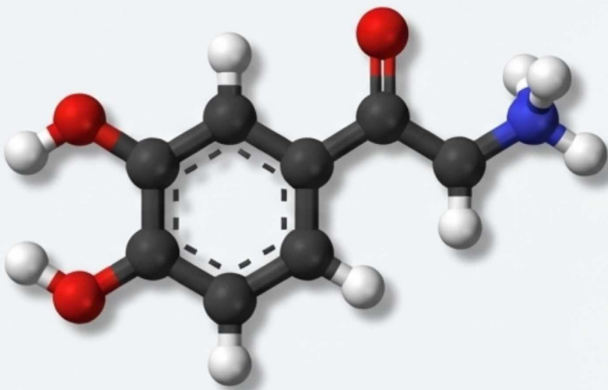
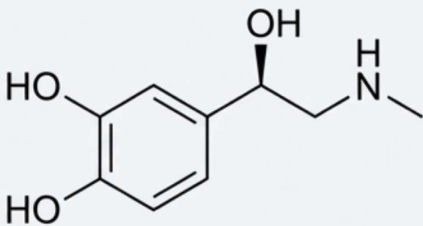


• (+)-adrenaline: غير فعال



يمكن أن يكون أحد المتصاوغات مضادًا حيويًا، والآخر غير ضار. أو يمكن أن يكون جاذبًا للحشرات الجنسية، والآخر طاردًا. الكيرالية ذات أهمية قصوى في العالم البيولوجي.

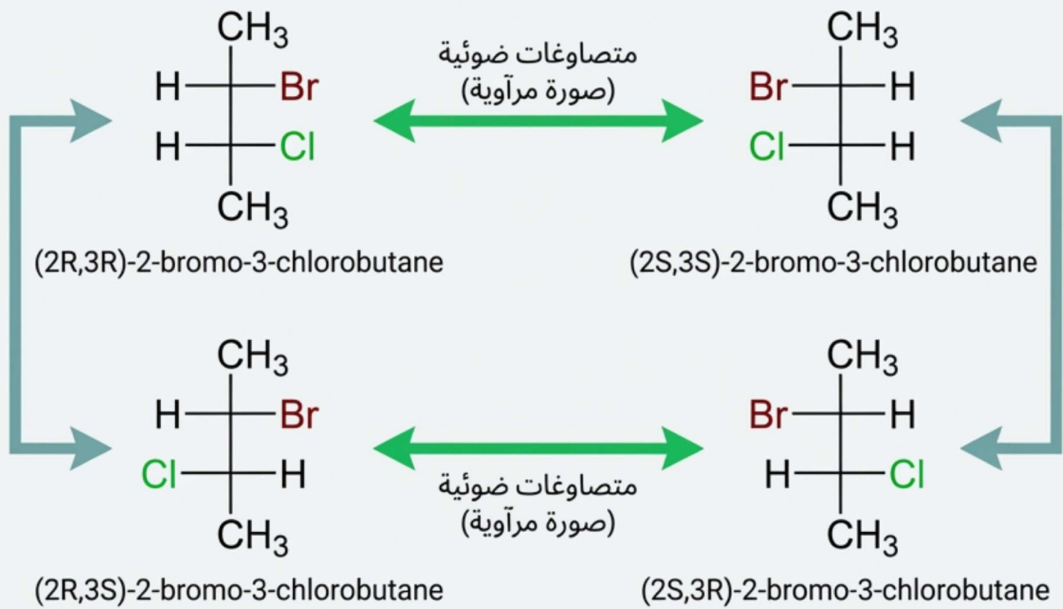
Adrenaline



جزيئات بشخصيات متعددة: أكثر من مركز كيرالي واحد

الحد الأقصى لعدد المتصاوغات الفراغية الممكنة هو 2^n ، حيث n هو عدد المراكز الكيرالية.

مثال: 2-bromo-3-chlorobutane ($n=2$, max stereoisomers = $2^2 = 4$)

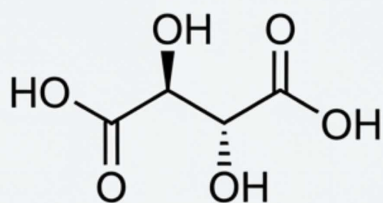


مركبات الميزو: عندما يلغي التناظر الداخلي الكيرالية

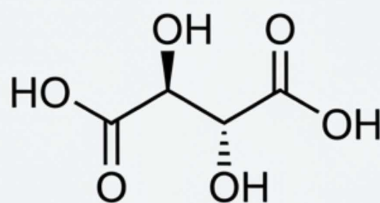
مركب الميزو هو مركب غير كيرالي يحتوي على مراكز كيرالية.

Classic Example: Tartaric Acid

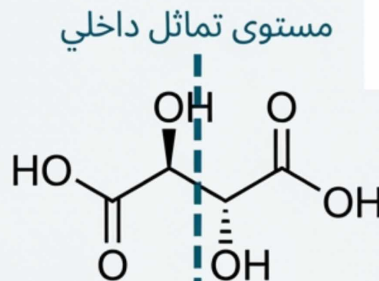
متصاوغان ضوئيان (Enantiomers)



(2R,3R)-tartaric acid



(2S,3S)-tartaric acid



meso-tartaric acid
(2R,3S)

غير كيرالي (Achiral)

يحتوي على مستوى تماثل داخلي (symmetry) يجعل الجزيء ككل متطابقاً مع صورته في المرآة.

النتيجة: حمض التارتاريك له 3 متصاوغات فراغية فقط، وليس 4 المتوقعة من قاعدة 2^n .

تحدي الكيمائي: فصل التوائم الجزيئية

The Problem

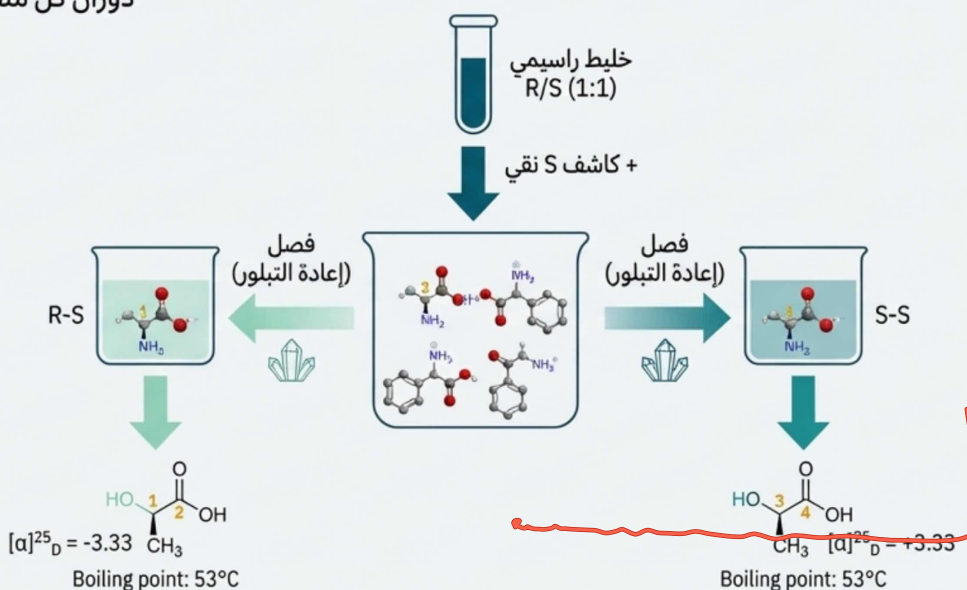
خليط 1:1 من المتصاوغات الضوئية يسمى **خليط راسيمي** (Racemic Mixture). هذا الخليط غير نشط ضوئياً لأن (optical activity = 0) لأن دوران كل متصاوغ يلغي الآخر.

The Challenge

كيف نفصلهم إذا كانت لهم نفس الخواص الفيزيائية (نقطة انصهار، الذوبانية)؟

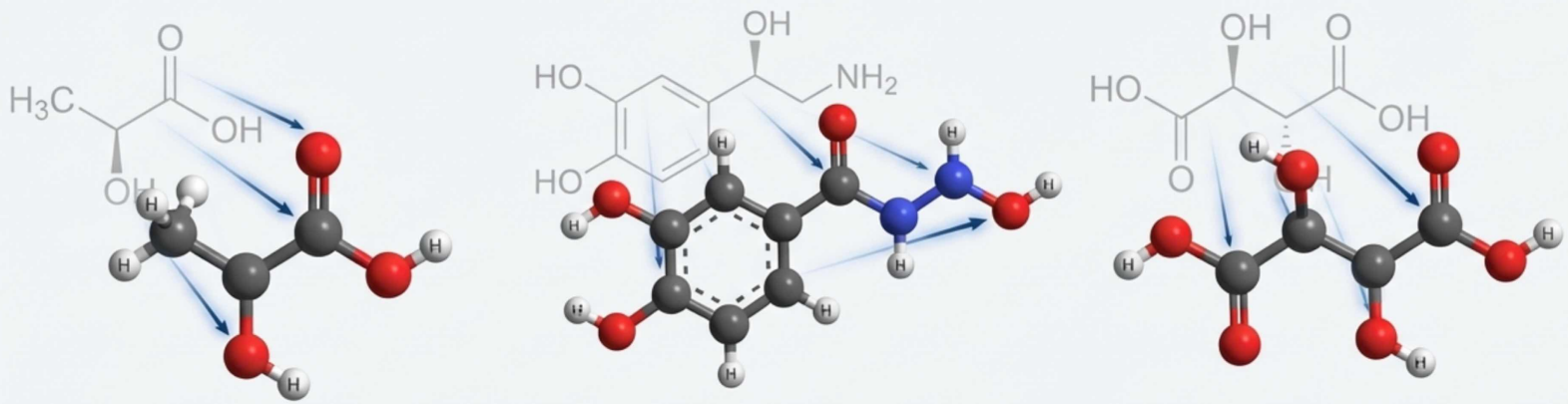
The Strategy: Resolution

1. تفاعل الخليط الراسيمي مع كاشف كيرالي نقي.
2. ينتج عن هذا زوج من المتصاوغات الفراغية الأخرى (diastereomers).
3. للمتصاوغات الفراغية الأخرى خواص فيزيائية مختلفة، لذا يمكن فصلها.
4. بعد الفصل، يتم إزالة الكاشف الكيرالي لاستعادة المتصاوغات الضوئية النقية.



من الصيغة ثنائية الأبعاد إلى الواقع ثلاثي الأبعاد: الشكل يحدد الوظيفة

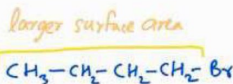
لقد رأينا أن ترتيب الذرات في الفضاء ليس مجرد تفصيل أكاديمي. إنه يحدد خصائص الجزيء، وتفاعلاته، ودوره في العالم البيولوجي.



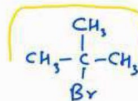
في الكيمياء، وخاصة في كيمياء الحياة، البنية ثلاثية الأبعاد ليست مجرد شيء مهم - إنها كل شيء.

لا يسمى إلا بالهاليد
المركب العضوي

Chapter-6 Organic Halogen Compounds; Substitution and Elimination Reactions



n-butyl bromide



Ter-butyl bromide



رغم انهم نفس الصيغة الجزيئية الا
انه الصفات مختلفه تماما

تمتلك على الاقل زوج من الالكترونات وظرفيتها
انه يتسال فيه محتاج للالكترونات وبتعطيه

مع الكتروليت اي غنية بالالكترونات
Nucleophilic Substitution
ذره او مجموعه من الذرات
تحتل شحنة سالبة



ethyl bromide

ethanol

Leaving group

Classification of Nucleophiles

Oxygen nucleophiles

1. HO^- hydroxide
2. RO^- alkoxide
3. H_2O water
4. ROH alcohol
5. $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ carboxylate

Nitrogen nucleophiles

6. NH_3 ammonia
7. RNH_2 primary amine
8. R_2NH secondary amine
9. R_3N tertiary amine

Sulfur nucleophiles

10. HS^- hydrosulfide
11. RS^- mercaptide
12. R_2S thioether

Halogen nucleophiles

13. I^- iodide

Carbon nucleophiles

14. $\text{C}\equiv\text{N}^-$ cyanide
15. $\text{C}\equiv\text{CR}^-$ acetylide

بناء على الذره المهاجمة

لانه الذره الغنية
بالالكترونات هي
الأكسجين وهي التي
تقوم بالهجوم

هتعمل الهجوم

استبدال باستخدام الكتروليت
الذره المهاجمة لايتبدل بوممايه

التيترجيه التي ستقوم بالهجوم
وهي تمتلك زوج واحد فقط من
الالكترونات وهو اقل عدد ممكن

كيف يتم التفاعل بالتفصيل

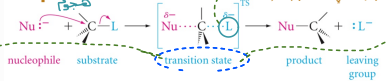
Leaving group

Nucleophilic Substitution Mechanisms

Bimolecular Nucleophilic Substitution

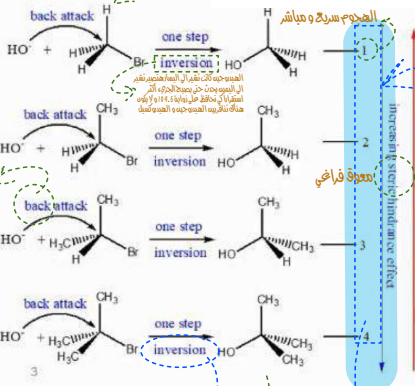
1 S_N2 Mechanism

يتكون أيضا خلال الخطوة الواحدة

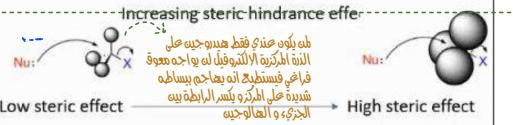


Examples

التفاعل يتم في خطوة واحدة يعبر مرافقنا العبدون بسيل البروم و سيلول يعاخر البروم



In S_N2 mechanism methyl halide > 1° alkyl halide > 2° alkyl halide > 3° alkyl halide



Rate of reaction = $k [\text{HO}^-] [\text{alkyl halide}]$

That is why we have the number 2 in the abbreviation (S_N2). That is, the reaction rate depends on the concentration of both reactants.

Bimolecular

لأن التفاعل سيتم في خطوة واحدة أنه سيعتمد على تركيز الـ 2 في نفس الوقت

تفاعل 1 أسرع من 2 أسرع من 3 أسرع من 4

السبب

عند 3 والكيل برومايد 3 مجموعات ميثيل حجمها كبير بالتالي الالكتروليد يواجه صعوبة في الوصول الى الذرة المرترية لذلك سيكون التفاعل بطي جدا

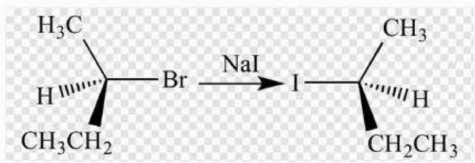
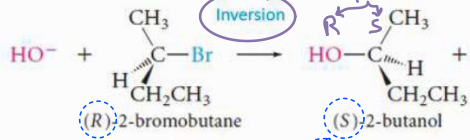
نفس

لا يقبله إلا إذا كان المركب كبريتا ليعمل كـ substrate

When inversion is important and attracts our attention?!!

لأنه هنا يبدأ بمفاعل كبريتا أنه يكون S_N2

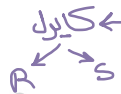
له أهمية كبيرة إذا كان له المفاتيح



معهم / مهمون نريد حدوث inversion يتحول الـ R الى S لأن هذا يعتمد على الأولوية فقد يكون المجموعه المهاجمة التي ستدخل محل

المجموعه المهاجرة لها نفس الأولوية فبقى R هي R و S هي S انه الـ inversion يعني انه المجموعه هتتقلب التي كانت تشير الى يمينه الشائبة ستشير الى يسارها و لكنه هذا الايثر دائما على R و S لانها تعتمد على الأولوية

Back attack 1 step S_N2 inversion

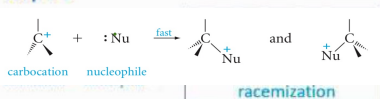


2. S_N1 Mechanism

Step # 1

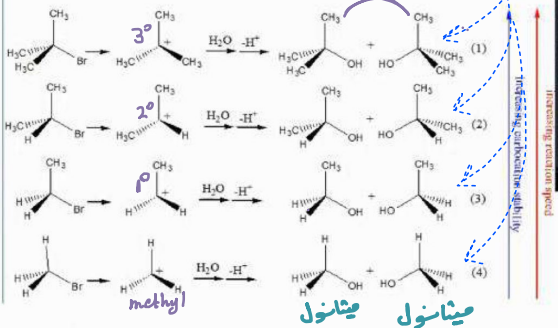


Step # 2



Examples

قد يبدو انهم enantiomers لكن لو عملت rotation هينطبق على بعض اذنه ليسو كذلك و اصلا ما في كايال سنتر



In S_N1 mechanism,

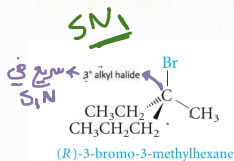
3° alkyl halide > 2° alkyl halide > 1° alkyl halide > methyl halide

Rate of reaction = K [alkyl halide]

That is why we have the number 1 in the abbreviation (S_N1).

That is, the reaction rate depends on the concentration of **ONLY** one reactant (alkyl halide).

When racemization is important and attracts our attention?!!



لازم يتكون في الخطوة الأولى كايونيتيون

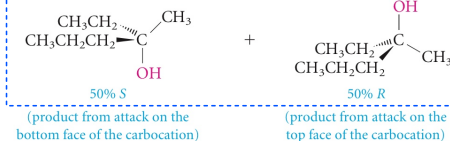


Your hands can be considered as a racemic mixture

علاقتهم كعلاقة اليد اليمنى باليسرى اذ هما عبارة عنه enantiomers 2

racemic mixture

لا تدور في الضوء Optically inactive جهاز البوليمتر



The final product is a racemic mixture. Therefore, it is optically inactive.

unimolecular nucleophilic substitution

سرعة التفاعل تعتمد على تركيز متفاعل واحد
[alkyle halide]

mechanism

alkyle halide
متفاعل واحد لديها
أحد سرعة تفاعل
أبطأ

في خطوتين
2 steps

S.M.S.M

Step 1 (الخطوة الأولى)

مغادرة المجموعة المهاجرة

مع الألكترونات
تكون

كاربوكاتيون
planer

Carbocation

الأسرع

30

المعنى استقراراً
(حوله مجموعات رابطة
التي فتقل +)

الأسرع

المقل استقراراً على الأقطاب
(لا يوجد حوله أي مجموعات
تجاذبية)

بطيء جداً أو
لا يحدث من الأساس

Zero speed

هجوم من أعلى
هجوم من أسفل

planar
Carbocation
سواء من أعلى أو أسفل

مستبدلة المركزية المهاجرة (substrate)

Nucleophilic
هجوم

Step 2 (الخطوة الثانية)

Chiral
المجموعات المهاجرة
(مستبدلة مركزية)

planer
لأنه مستوي

A Chiral
لأنه مستوي
planer

50% هجوم من أسفل
50% هجوم من أعلى

enantiomers
غير متطابقين

Racemic mixture

لا يبرهن في البولي كيميائية

racemization
تطابق
not enantiomers

Racemic mixture
لا يتغير

ای تعامل با ینم با ینم و اما هذاک تنافس ینهم

مهمه 16x

S_N2 versus S_N1

In S_N2 mechanism,
One step mechanism
Inversion takes place.

Rate of reaction = $k [Nu][alkyl\ halide]$

methyl halide > 1° alkyl halide > 2° alkyl halide > 3° alkyl halide

In S_N1 mechanism,
Two step mechanism
Racemization takes place.

Rate of reaction = $k [alkyl\ halide]$

3° alkyl halide > 2° alkyl halide > 1° alkyl halide > methyl halide

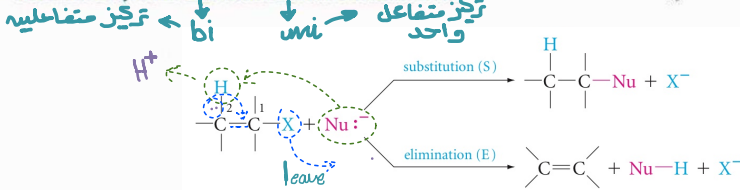
Table 6.2 Comparison of S_N2 and S_N1 Substitutions

Variables	S_N2	S_N1
Halide structure		
Primary or CH_3	Common	Rarely*
Secondary	Sometimes	Sometimes
Tertiary	Rarely	Common
Stereochemistry	Inversion	Racemization
Solvent	Rate is retarded by polar protic solvents and increased by polar aprotic solvents	Because the intermediates are ions, the rate is increased by polar solvents
Nucleophile	Rate depends on nucleophile concentration; mechanism is favored when the nucleophile is an anion	Rate is independent of nucleophile concentration; mechanism is more likely with neutral nucleophiles

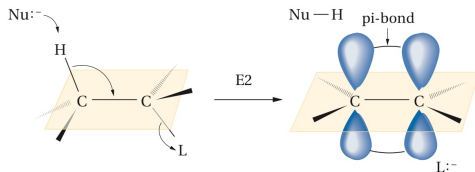
*Allyl and benzyl substrates are the common exceptions (see Problem 6.7b).

کها یدرت elimination یدرت substitution
مهمه نظریه کلا استبدال یتبعه E

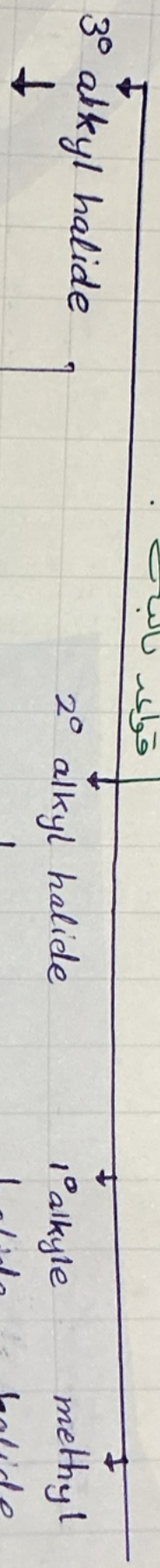
Dehydrohalogenation, an Elimination Reaction; the E2 and E1 Mechanisms



E2 mechanism



$3^\circ < 2^\circ < 1^\circ$ methyl $\rightarrow$ حسب طحونه افراني $\rightarrow$ حسب استقرار الكاربوكاتيون $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ methyl



SN2
 فطلة ثابتة

حسب استقرار الكاربوكاتيون
 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ methyl

S_N1

بطيء جدًا في S_N2 مرتبة

أن سرعته تحول إلى

عرض بسبب طحونه افراني

يتم بآلية على جطونه

في S_N1

ضعيف

S_N1

secondary carbocation

مستقر

S_N2

محو قاراني

أقل من 3°

يتطوّر لطور

إلى بنية المركزية

وكس

الاربعة مع X

S_N2

إجباريًا

S_N1

لو عكست افراني

عند اجراء على

رفع درجة تركيز Nu^- استقرام

من Nu^- قوي

هجوم أضعف

جطونه لسرعة

الانظمة كحون

التفاعل في

خطوة واحدة

S_N2

لو خربت Nu^-

S_N2

المحو ق افراني مخفض

جدًا

يغري به Nu^-

فيجوده طرية "attach"

بطرية خاطفة

وسرعة جطونه

واحدة في S_N2

S.N.S.N

1 step $\rightarrow$ S_N2

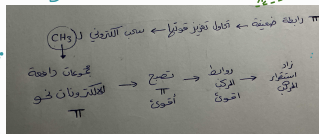
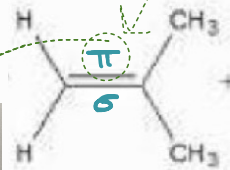
E2 mechanism

نفس فكرة الكربوكسيون

In E2 mechanism,
3° alkyl halide > 2° alkyl halide > 1° alkyl halide
كلما زاد عدد المجموعات الفرعية على الكربون زاد استقراره

Rate of reaction = $K [HO^-][alkyl\ halide]$
That is why we have the number 2 in the abbreviation (E2).
That is, the reaction rate depends on the concentration of both reactants.
لأنه في خطوة واحدة فيها متفاعليه اذنه
سرعته تعتمد على تركيزهما

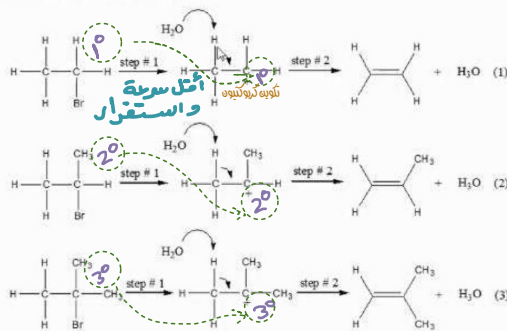
Increasing reaction speed
Increasing alkene substituents



لاضعف
هنا لا يوجد
مجموعات رافعة

لأنه
عندنا
مجموعات
رافعة
هنا اقوى
الرابطة
المزدوجة

E1 mechanism



Increasing reaction speed
Increasing stability of carbocation

In E2 mechanism,
3° alkyl halide > 2° alkyl halide > 1° alkyl halide

Rate of reaction = $K [alkyl\ halide]$
That is why we have the number 1 in the abbreviation (E1).
That is, the reaction rate depends on the concentration of both reactants.

نفس ترتيب
لكنه ليس بمتماثل

الخطوة الاولى هي الرابطة التالي هي التي تحدد سرعه التفاعل و
بما انها تكون منه متفاعل واحد و هو هاليد الكليل اذنه ستعتمد
على تركيزه هو فقط اذنه E1

استقرار
الكربوكسيون

عند المجموعات
الفرعية

E2 versus E1

In E2 mechanism,
One step mechanism

Rate of reaction = $k [\text{Nu}][\text{alkyl halide}]$

3° alkyl halide > 2° alkyl halide > 1° alkyl halide

In E1 mechanism,
Two step mechanism

Rate of reaction = $k [\text{alkyl halide}]$

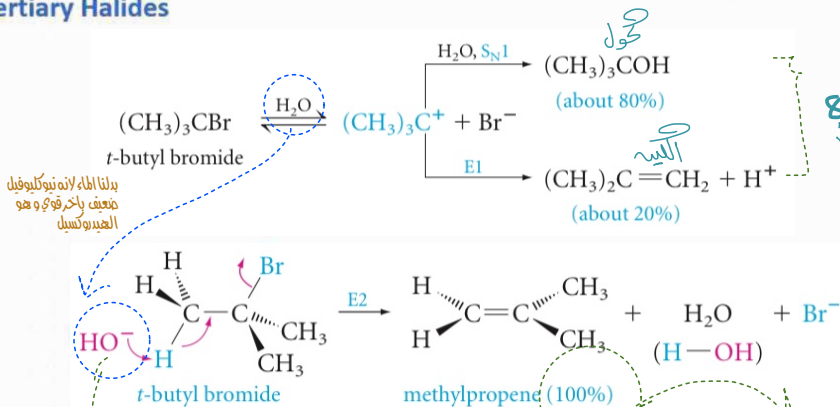
3° alkyl halide > 2° alkyl halide > 1° alkyl halide

Notice that alkyl halides have the same reactivity toward **E2** and **E1**. That is, 3° alkyl halide > 2° alkyl halide > 1° alkyl halide. **Why?? The reasons have been discussed before.**

14

Substitution and Elimination in Competition

Tertiary Halides



15

مشتقات كانه 3° alkyl halide
 H_2O (نيوكليروفيل ضعيف) هي يستطيع
انه اكون في بركه ويغيره كبريتيد

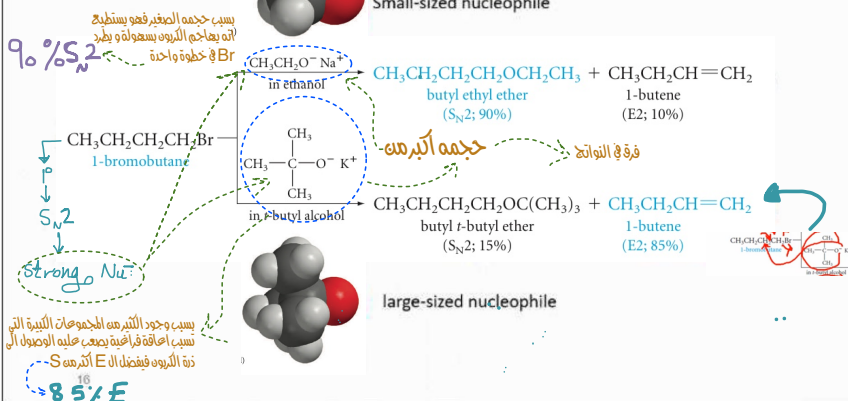
• كانه هنا هسكتك، لنيوكليروفيل
الضعيفه (H_2O)
• نيوكليروفيل قويه (OH^-)
• هسكتك قويه يعني ان يوجه
• هسكتك القوي هسكتك
• ان يستطيع بست ان
• الهسكتكات الهسكتك عاليه
• ياتر كوان انه هسكتك
• هسكتك اللينيه هسكتك

3° alkyl halide
• هسكتك انه تم استقامه
• ما ينفج هسكتك مع هسكتك لا اكون
• هسكتك هسكتك 100%

متلازمة معاً والله بسبب مختلفة

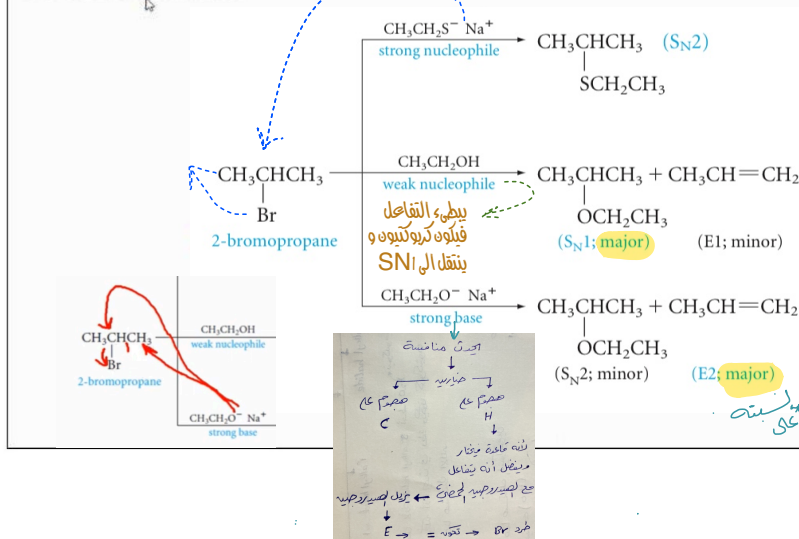
Substitution and Elimination in Competition

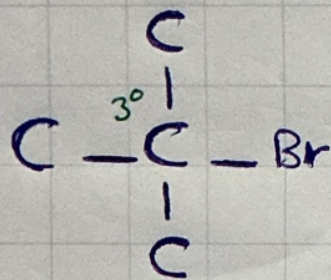
Primary Halides



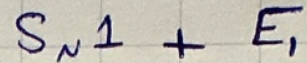
Substitution and Elimination in Competition

Secondary Halides

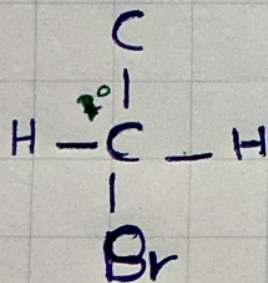




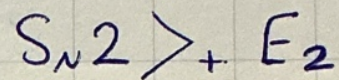
نيوكليوفاي ضعيف



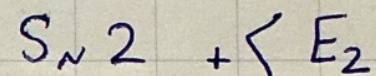
نيوكليوفاي قوي



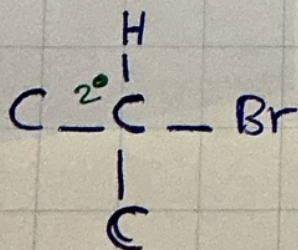
نيوكليوفاي صغير الحجم



نيوكليوفاي كبير الحجم

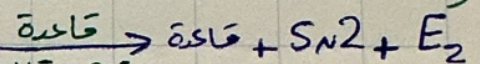
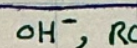


major ← نسبة أعلى

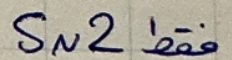
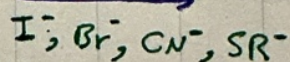


نيوكليوفاي قوي

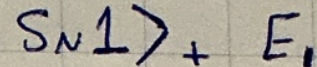
قاعدة



ليس قاعدة



نيوكليوفاي ضعيف



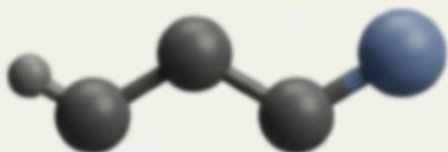
↓
major

L.M.A.H

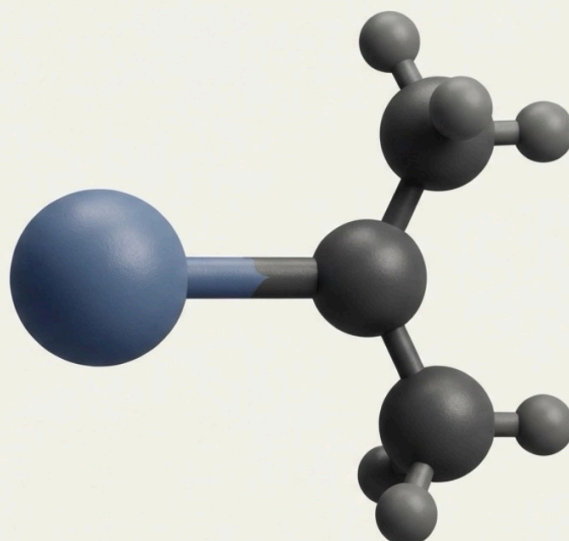
كيمياء الهالوجينات العضوية: التفاعل والاستبدال والحذف

Bromine atoms Arionic

فهم ميكانيكية التفاعل من خلال الرابطة القطبية



مركبات الهالوجين العضوية (Alkyl Halides) هي البوابة لفهم التفاعلات العضوية. السر يكمن في الرابطة القطبية: ذرة الكربون تعاني من نقص إلكتروني وتصبح هدفاً، بينما الهالوجين مستعد للرحيل.



تصنيف النيوكليوفيلات: المهاجمون المحتملون

نيوكليوفيلات الكبريت والهالوجين والكربون

10. HS^- (هيدروكبريتيد)
11. RS^- (ميركاتيد)
12. R_2S (ثيوإيثر)
13. I^- (يوديد)
14. $\text{C}\equiv\text{N}^-$ (سيانيد)
15. $\text{C}\equiv\text{CR}^-$ (أسيثيليد)

نيوكليوفيلات النيتروجين

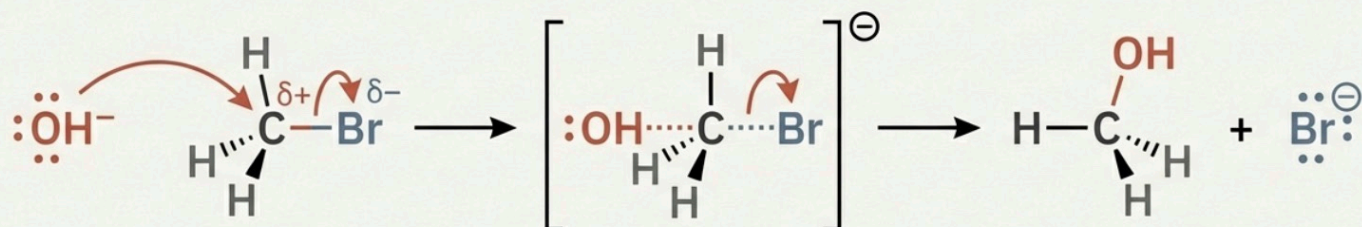
6. NH_3 (أمونيا)
7. RNH_2 (أمين أولي)
8. R_2NH (أمين ثانوي)
9. R_3N (أمين ثالثي)

نيوكليوفيلات الأكسجين

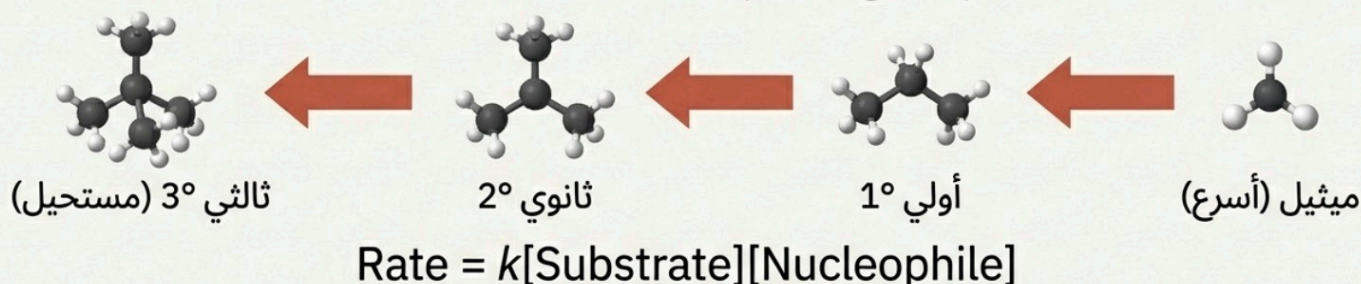
1. HO^- (هيدروكسيد)
2. RO^- (ألكوكسيد)
3. HOH (ماء)
4. ROH (كحول)
5. R-COO^- (كربوكسيلات)

ملاحظة: النيوكليوفيل (باحث عن النواة) هو العنصر الغني بالإلكترونات الذي يبدأ الهجوم.

ميكانيكية SN2: الهجوم الخلفي المباشر



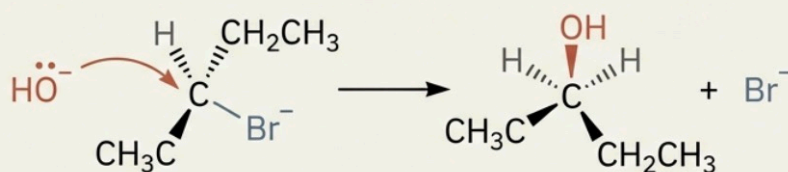
خطوة واحدة. النيوكليوفيل يضرب الكربون من الخلف في نفس لحظة خروج المجموعة المغادرة. كلما زاد الازدحام، أصبح الهجوم مستحيلاً.



الكيمياء الفراغية لـ SN2: انقلاب المظلة



انقلاب المظلة في الرياح

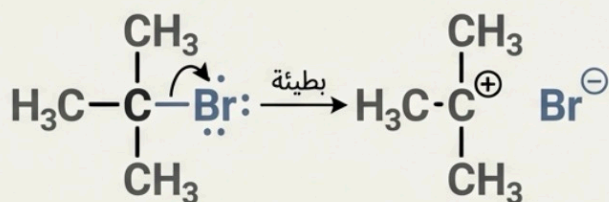


انقلاب والدن (Walden Inversion)

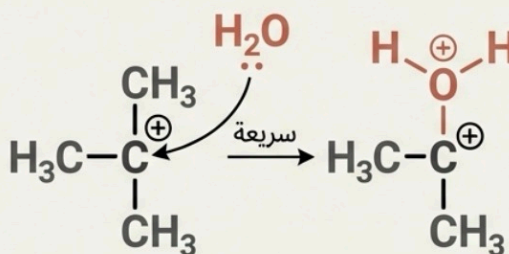
الهجوم الخلفي يجبر الروابط الأخرى على الانقلاب للجانب الآخر، تماماً كما تنقلب المظلة في يوم عاصف. إذا بدأت بتوزيع فراغي (R)، سينتهي بك الأمر بتوزيع (S).

ميكانيكية SN1: الانتظار والصبر

الخطوة 1: المغادرة (بطيئة)



الخطوة 2: الهجوم (سريعة)



استقرار الكاتيون الكربوني

ثالثي 3° (الأكثر استقراراً)

↑

ثانوي 2°

↑

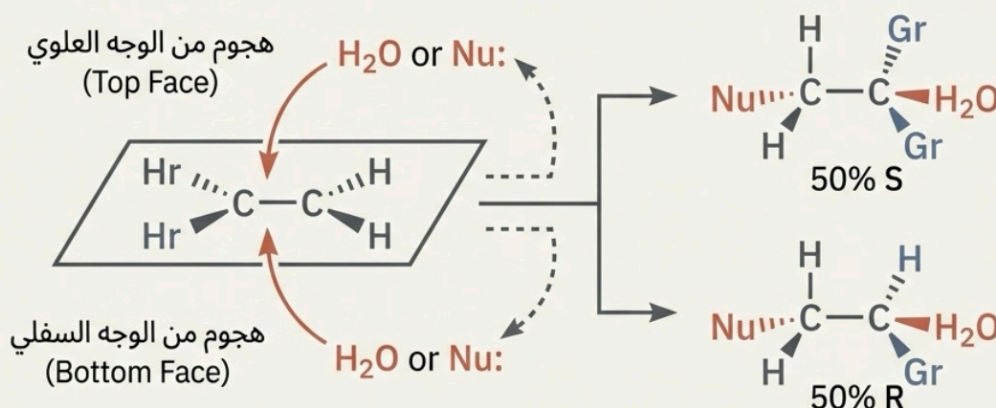
أولي 1° (غير مستقر)

↑

ميثيل (الأقل استقراراً)

معدل التفاعل = $k[\text{Substrate}]$ فقط.
يعتمد التفاعل على استقرار الكاتيون الكربوني.

الكيمياء الفراغية لـ SN1: المزيج الراسيمي



الكاتيون الكربوني مسطح. يمكن للنوكليوفيل الهجوم من الأمام أو الخلف باحتمالية متساوية، مما ينتج عنه مزيج راسيمي (Racemic Mixture).



المزيج الراسيمي كزوج من الأيدي

مقارنة المواجهة: S_N1 مقابل S_N2

S_N1



الركيزة (Substrate):
يفضل الثلاثي 3°



النوكليوفيل (Nucleophile):
يعمل مع الضعيف/المحايد



الكيمياء الفراغية (Stereochemistry):
مزيج راسيمي

معدل التفاعل (Rate):
Uni-molecular (يعتمد على الركيزة فقط)

S_N2



الركيزة (Substrate):
يفضل الأولي 1°



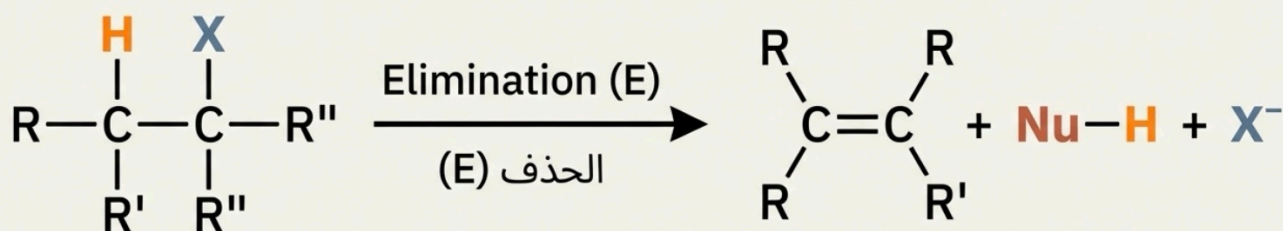
النوكليوفيل (Nucleophile):
يحتاج قوياً



الكيمياء الفراغية (Stereochemistry):
انقلاب كامل (Walden)

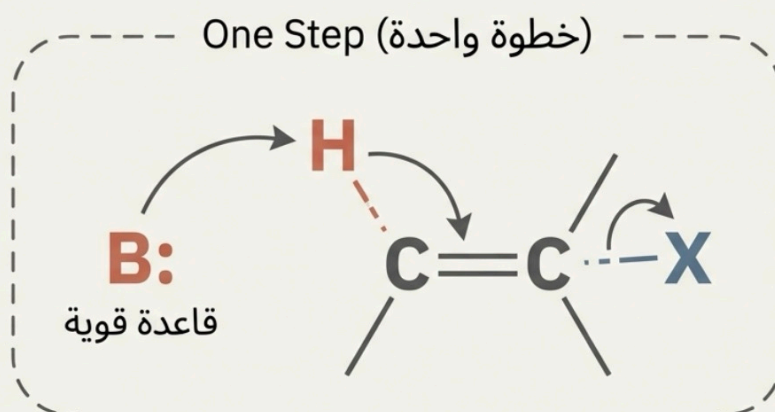
معدل التفاعل (Rate):
Bi-molecular (يعتمد على الاثنين)

تفاعلات الحذف: تكوين الرابطة المزدوجة



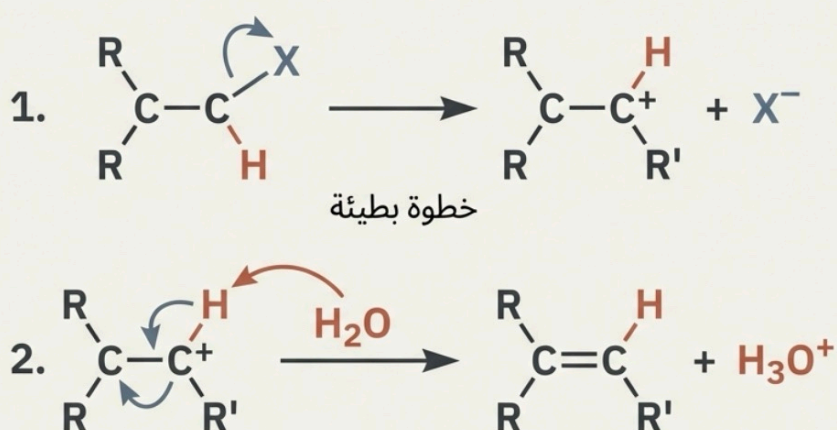
بدلاً من الاستبدال، تقوم القاعدة بانتزاع بروتون (H^+) ، وتغادر المجموعة (X^-) لتتكون رابطة "باي" مزدوجة. هذا التفاعل ينافس دائماً تفاعلات الاستبدال.

ميكانيكية E2: الرقص المتزامن



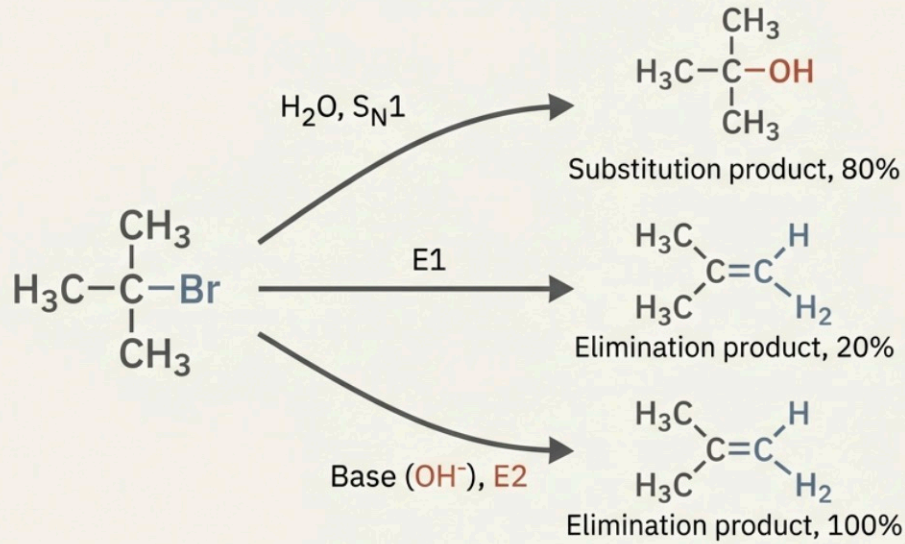
تنتزع القاعدة الهيدروجين، وتتكون الرابطة المزدوجة، ويغادر الهاليد.. في آن واحد.
هذا التفاعل يفضل الهاليدات الثالثية 3°.

ميكانيكية E1: المسار الكاتيوني



خطوتان. يتكون الكاتيون الكربوني أولاً (تماماً مثل SN1)، ثم تفقد الجزيئة بروتوناً.
غالباً ما يحدث E1 و SN1 معاً لأنهما يبدآن بنفس الخطوة.

حلبة المنافسة: الهاليدات الثائية 3°

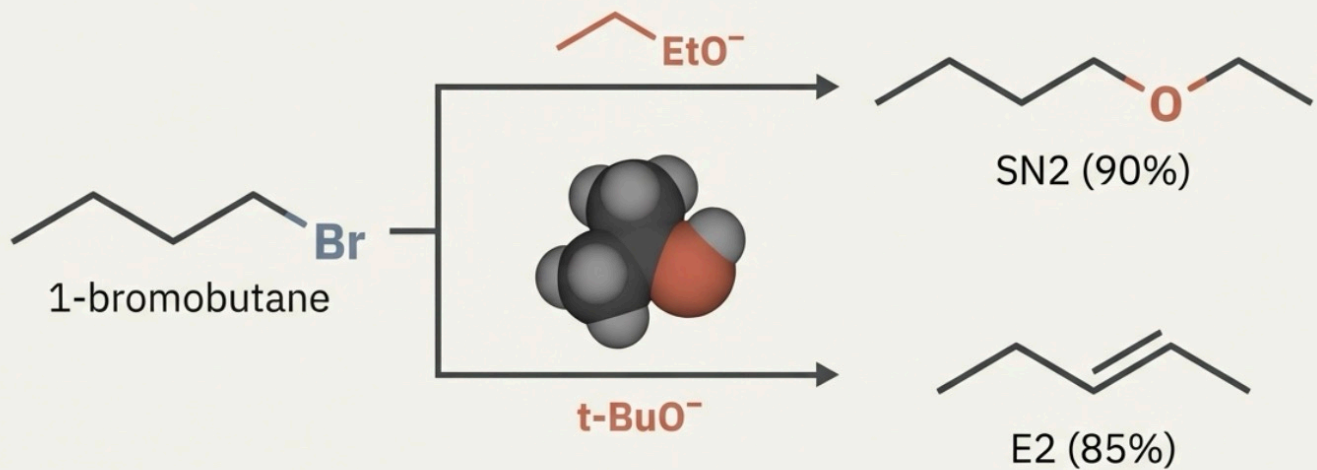


SN2 مستحيل بسبب
الازدحام.

مع قاعدة قوية ← حذف E2.

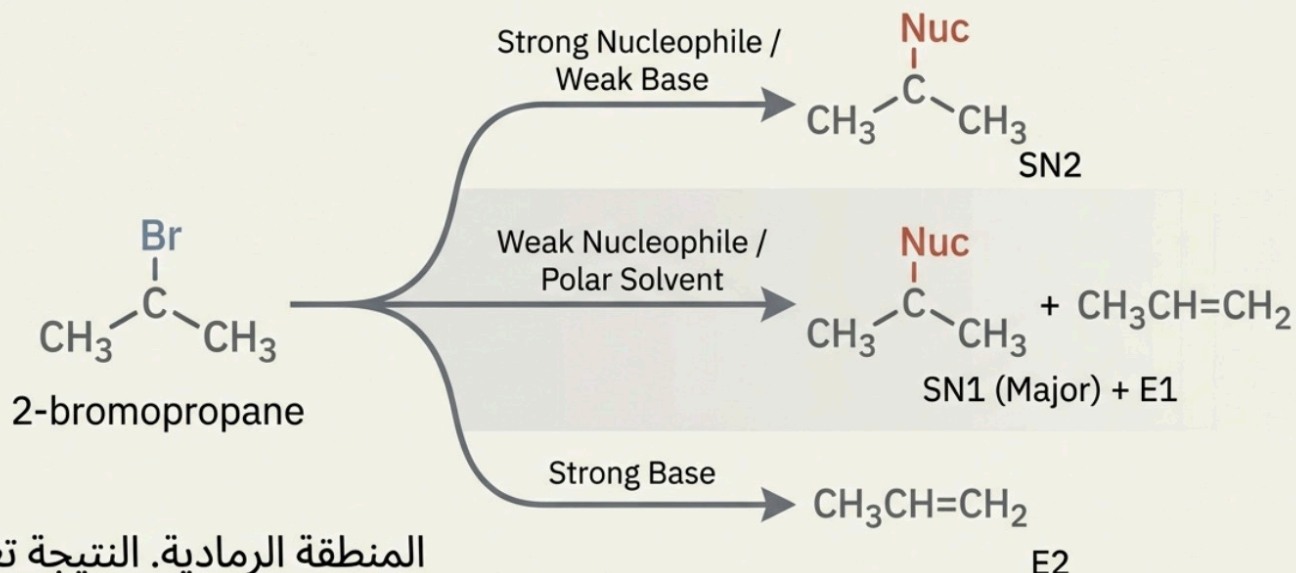
بدون قاعدة قوية (مذيب فقط)
← خليط SN1 (الأساسي) و E1.

حلبة المنافسة: الهاليدات الأولية 1°

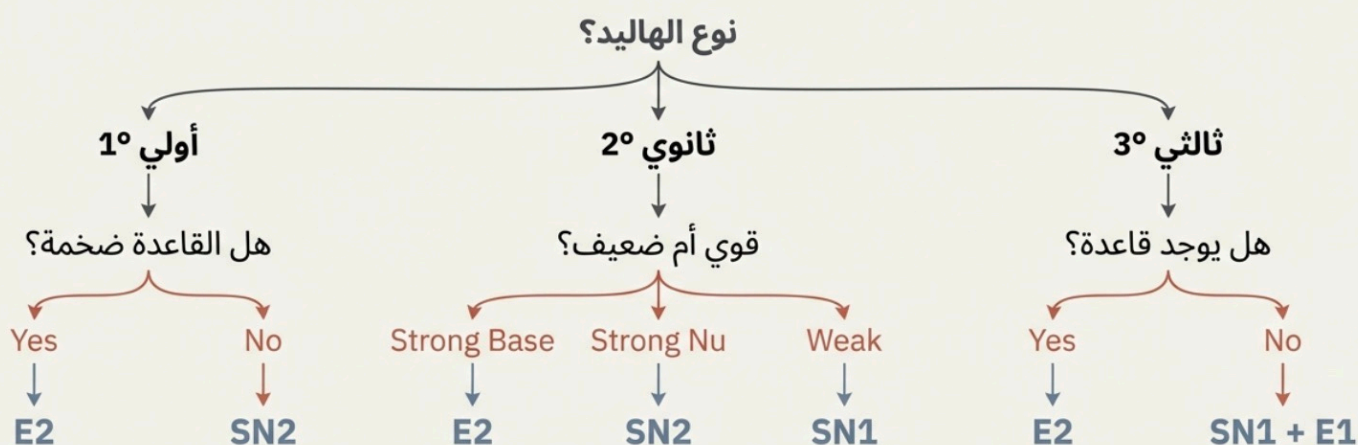


عادةً الباب مفتوح لـ SN2. ولكن إذا كانت القاعدة ضخمة جداً (Large Bulky Base)، فإنها لا تستطيع الوصول للاستبدال، وتجبر التفاعل على الحذف E2.

حلبة المنافسة: الهاليدات الثانوية 2°



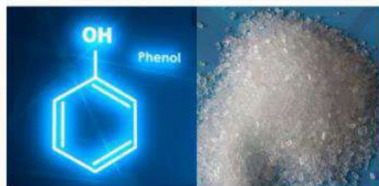
الخلاصة: كيف تتوقع نتيجة التفاعل؟



"التفاعل الكيميائي هو نتيجة توازن القوى بين إعاقة الهيكل وقوة المهاجم."

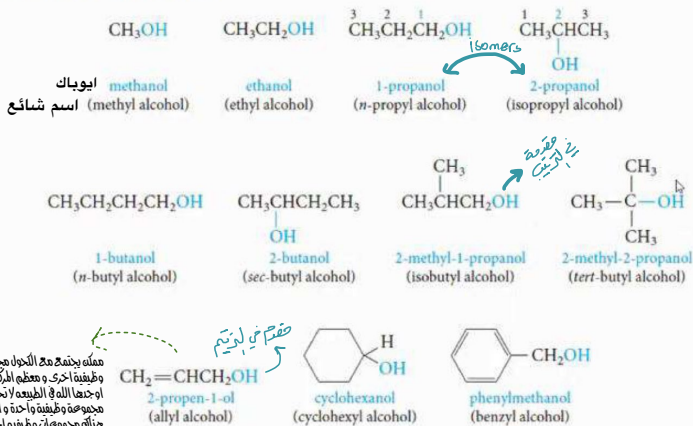
Chapter-7

Alcohols, Phenols, and Thiols



1

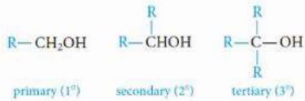
Nomenclature of Alcohols



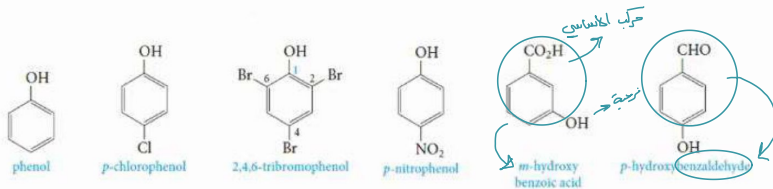
2

كم مجموعة فرعية على الكربون التي تحمل الهيدروكسيل

Classification of Alcohols



Nomenclature of Phenols



Hydrogen bonding network

الجزئيات كلها في حالة تفاعلات تام يعني هناك روابط فيه هشة رابطة هيدروجينية هياكلهم معا في شبكة هيدروجينية تقسم فترة التخل في تفاعلاته أو الطوب في تراكبه

الكحول مع الماء يكونوا ابط هيدروجينية مع نفسه او مع الماء

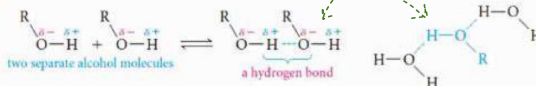
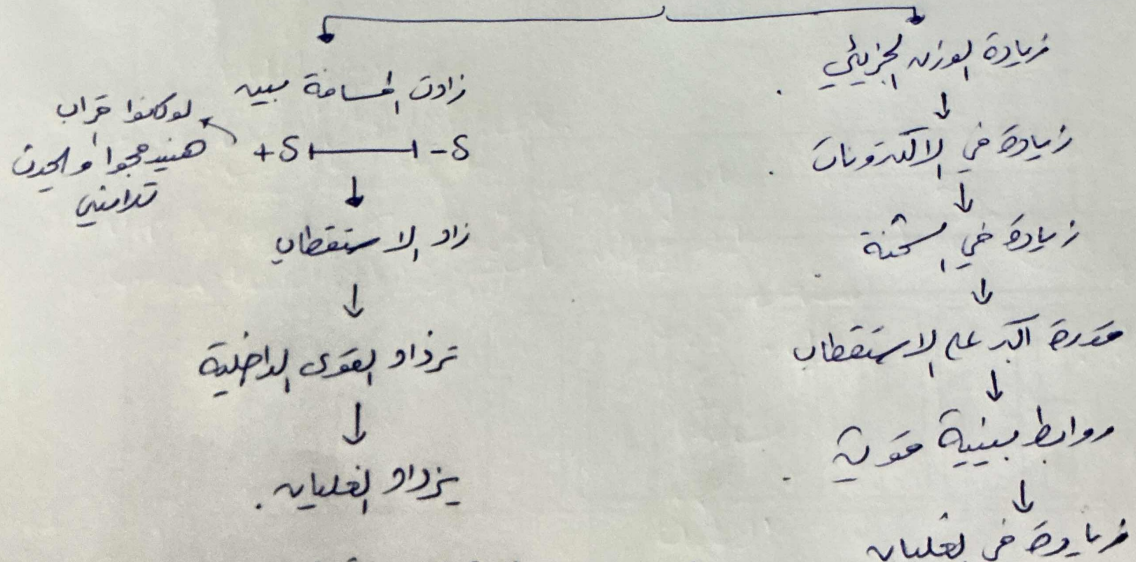


Table 7.1 Boiling Point and Water Solubility of Some Alcohols

Name	Formula	bp, °C	Solubility in H ₂ O g/100 g at 20°C
methanol	CH ₃ OH	65	completely miscible
ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	78.5	completely miscible
1-propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97	completely miscible
1-butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	117.7	7.9
1-pentanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	137.9	2.7
1-hexanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	155.8	0.59

+5 | -5

زيارة حول إبله



* الذائبيك / حصار واحدة الذي يقبل الذوايه في 1009 سنة طار عند درجه حرارة 23
(لكن اذن درجه الحرارة ترون الذائبيك).
↓
الذائبيك

زبانہ مولانا

alkyne like compound

يصنع المركب يشبه الكافور في الرائحة
+ على الرغم من وجود OH وبقائه قطبي
- الا انه زيادة في طول السلسلة غير قطبية

nonpolar $\rightarrow$ hydrophobic part

منادى خط الاستواء CH_2 لك حقه

سید اکرے یکرہ لہار

لا يقبل الدواء فيه ← يصيب عنه عذو ويعيد نفسه الكاه
و يصيب الكاه منبوز في طرف الحرق

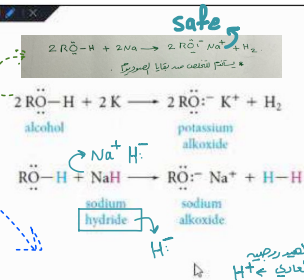
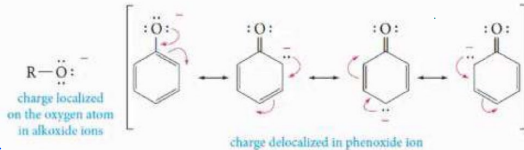
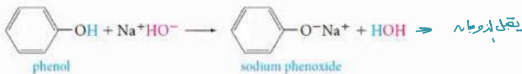
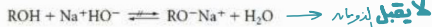
او به نقل از دانشیه

* عند اربع دران كرمه
في اسلة تقوى لداية
حيوة (محسوسة)

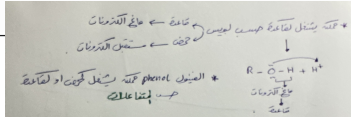
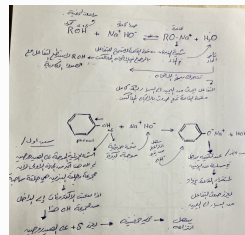
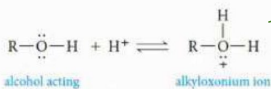
* عند عرض دوران کربوهیڈرات
المركب على (Border line)
يبدأ التدرج على اليسار

عند احتسابه ست کریمه
یصیح غیر قابل احتساب
(انخفاض ۴۴)

The Acidity of Alcohols and Phenols



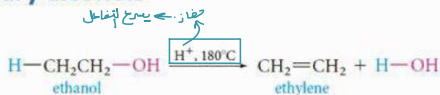
The Basicity of Alcohols and Phenols



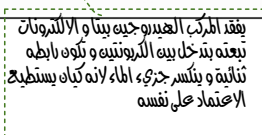
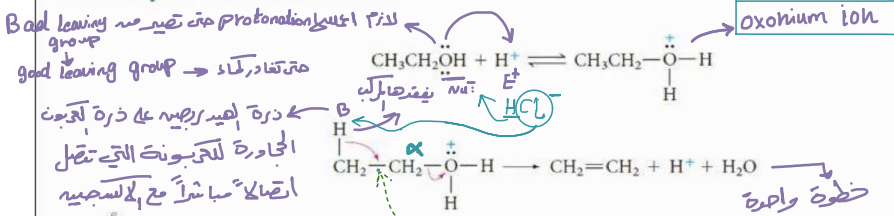
Reactions of Alcohols

1. Dehydration reaction

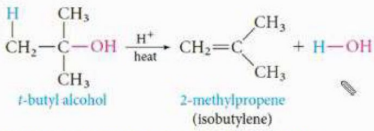
Dehydration of primary alcohols



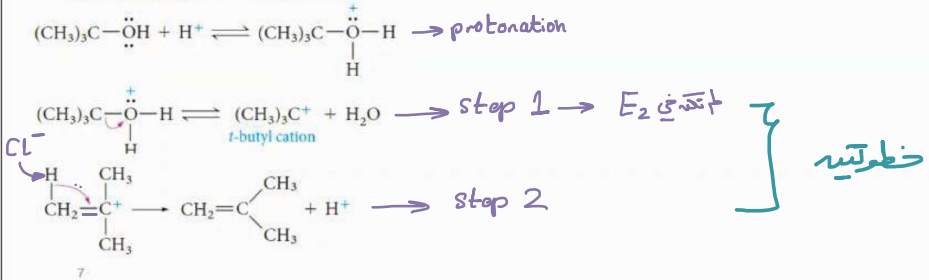
E2 dehydration mechanism



Dehydration of tertiary alcohols



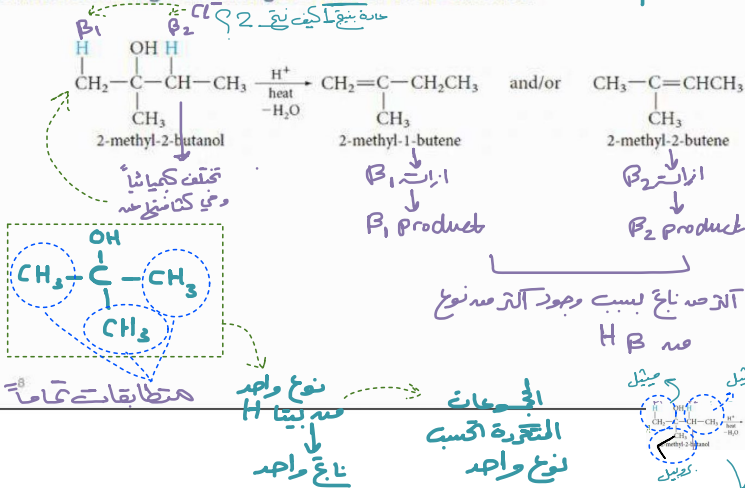
E1 dehydration mechanism



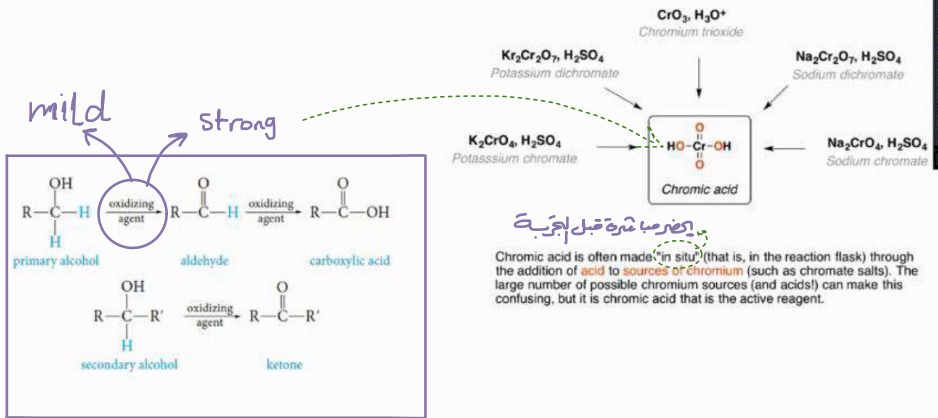
E1 mechanism

The ease of alcohol dehydration is $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ (the same as the order of carbocation stability).

Sometimes a single alcohol gives two or more alkenes. → صمغی حل مسائل

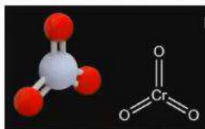


4. Oxidation of Alcohols to Aldehydes, Ketones, and Carboxylic Acids

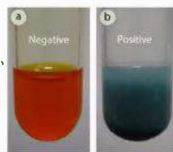
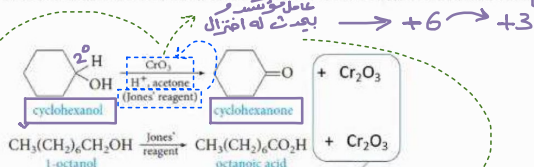


تغير لون 1°
 2° 3° $\rightarrow$ يتغير اللون
 من اللون البرتقالي إلى الأخضر

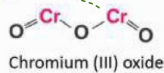
Reaction of a primary alcohol, secondary alcohol, and aldehyde with the chromic acid reagent; Chromic Acid (Jones') Test



3° alcohol gives negative test

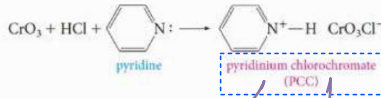
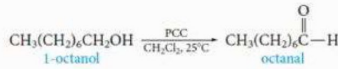


Negative (a) and positive (b) results for the chromic acid test.



How to stop the oxidation of primary alcohols at the aldehyde stage?

By using mild oxidizing agents, such as **PCC**.



في حالة
لينا توقف
عند الأليد
ب Jones
صيفه الأليد
يكونه حوض
لانه قوي
لقد استعملنا
ب Jones
صيفه الأليد
يكونه حوض
لانه قوي

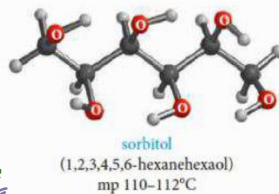
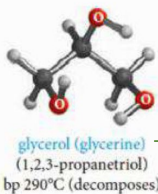
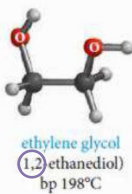
إذا أردنا نكمل الحوض
نضيف عامل مؤكسد قوي
 H_2CrO_4 حوض 2

يعامل الكحول الأولي
نخفضه إلى الأليد
نقطة

13

Alcohols with More Than One Hydroxyl Group

ethylene ← CH_2CH_2
ethylene ← $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
glycol



زيادة الغليان
عند قدرة
أكسدة تكوين
روابط هيدروجينية
تزيد اقوى الجاذبية
زيادة درجة الغليان

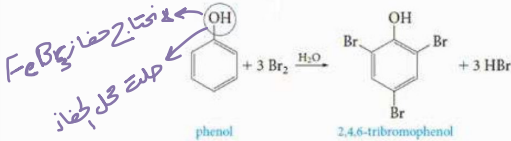
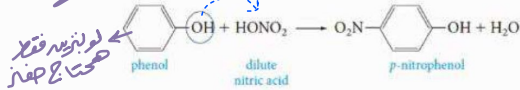
14

Aromatic Substitution in Phenols

The ring activating group (OH) gives phenol the ability to react under mild conditions.

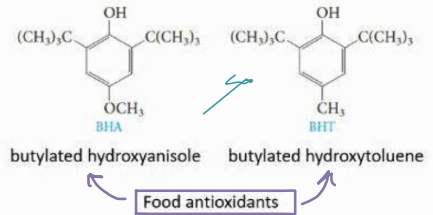
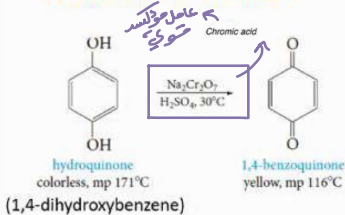
القدرة على التفاعل
تتطلبون متوسطة
سرعة

تجعلها لتفاعل لبروز حجاز للنسبة نشطة

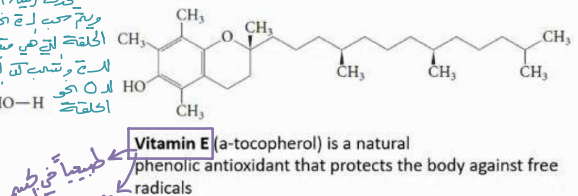
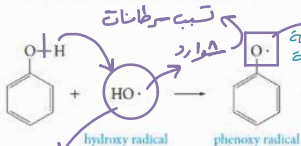


15

Oxidation of Phenols



Phenols as Antioxidants

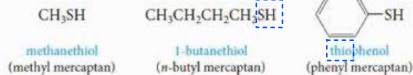


عند طهي الطعام بسبب الحرارة
و يتأكسد فيتامين E. وينتقل إلى
الجسم عن طريق تناول
الطعام

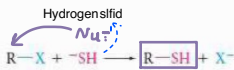
طبيعي في الجسم
مقاوم للأكسدة

غاز سلفيد $\rightarrow$ H_2O / H_2S $\rightarrow$ $as Nu^-$

Thiols Naming



Preparation



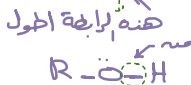
Thiols are more acidic than alcohols. The pK_a of ethanethiol, for example, is 10.6 whereas that of ethanol is 15.9. Hence, thiols react with aqueous base to give thiolates.



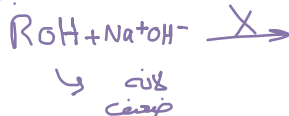
17



لأنه يمتنع لهيدروجين
ببساطة
للقاعدية OH^-



لانها قاذية O في
الجولك لثوري



الكحولات والفينولات والثيولات: القصة الكيميائية

الفصل السابع: من البنية الجزيئية إلى التفاعلات الحيوية



المجموعة الوظيفية هي بطل القصة: تحدد هوية المركب وسلوكه. نادراً ما توجد المجموعات الوظيفية بمفردها؛ معظم المركبات في الطبيعة تحتوي على مجموعات متعددة تتفاعل معاً.

تسمية الكحولات: النظام الشائع مقابل الأيوباك

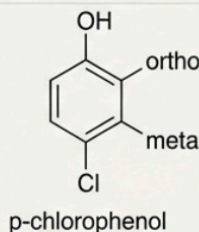
	نظام الأيوباك (IUPAC)	الاسم الشائع (Common Name)
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	ميثانول (Methanol)	كحول ميثيلي (Methyl alcohol)
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	إيثانول (Ethanol)	كحول إيثيلي (Ethyl alcohol)
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2-بروبانول (2-Propanol)	كحول أيزوبروبيلي (Isopropyl alcohol)

ملاحظة: لاحظ أن الاسم الشائع ينتهي بكلمة 'alcohol' بينما الأيوباك يستخدم اللاحقة '-ol'.

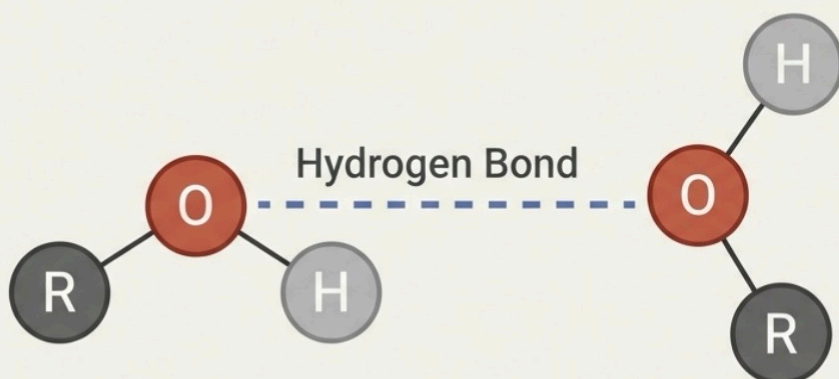
تصنيف الكحولات: المفتاح لفهم التفاعلات

أولي (Primary 1°)	ثانوي (Secondary 2°)	ثالثي (Tertiary 3°)
$R-CH_2OH$	R_2-CHOH	R_3-C-OH
ذرة الكربون الحاملة للـ OH ترتبط بذرة كربون واحدة.	ذرة الكربون الحاملة للـ OH ترتبط بذرتي كربون.	ذرة الكربون الحاملة للـ OH ترتبط بثلاث ذرات كربون.

تسمية الفينولات



القوة الخفية: الروابط الهيدروجينية



الشبكة الهيدروجينية
(Hydrogen Bonding Network):
الجزيئات في حالة تشابك تام.

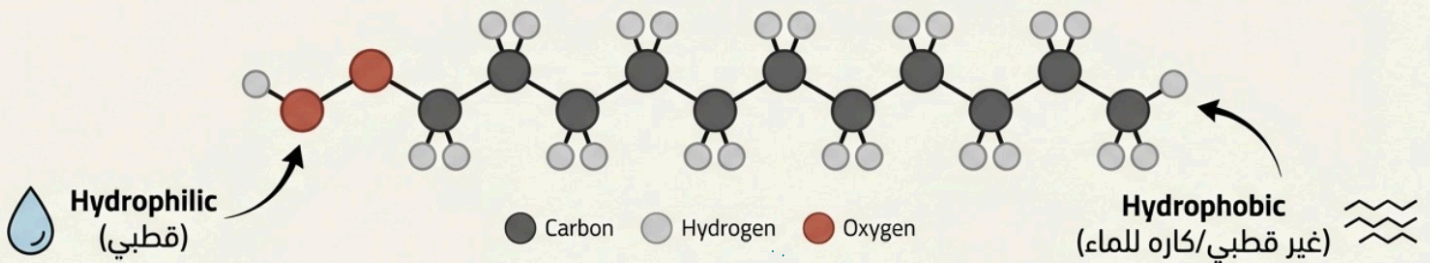
تشبيه المنخل: تخيل كوب ماء فيه ملايين الروابط؛ إنها مترابطة مثل خيوط المنخل أو الطوب المرصوص. لكسر هذا الترابط (الغليان)، نحتاج طاقة هائلة.

هذا يفسر درجات الغليان المرتفعة للكحولات مقارنة بالمركبات الأخرى.

العوامل المؤثرة على درجة الغليان



الذائبية في الماء: صراع المحبة والكراهية



مقياس الذائبية Solubility Scale

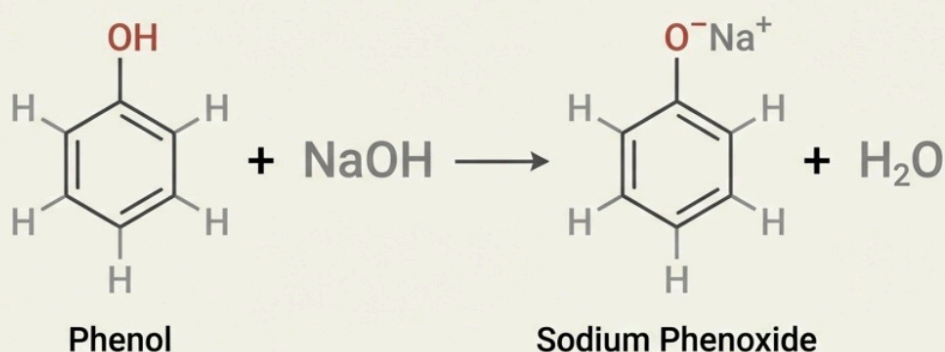
1-3 ذرات كربون	4-5 ذرات كربون	6+ ذرات كربون فأكثر
ذائبية تامة (Miscible) الجزء القطبي يسيطر.	ذائبية محدودة (Borderline) يبدأ الجزء الكاره للماء بالمقاومة.	غير ذائب (Insoluble) السلسلة الطويلة تمنع الذوبان (شبيهاً بالألكان).

”الشبيه يذيب الشبيه (Like dissolves like)“

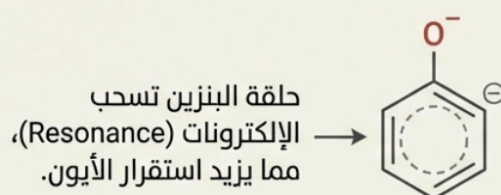
حامضية الكحولات والفينولات



الكحولات: حامضية ضعيفة جداً.
لا تتفاعل مع القواعد القوية.

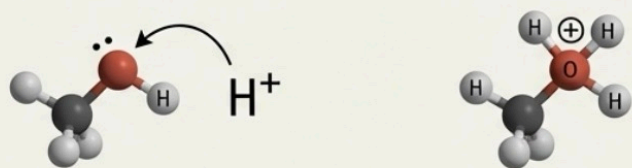
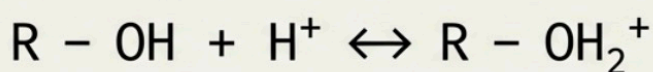


الفينولات: أكثر حامضية.
تتفاعل كلياً مع NaOH.



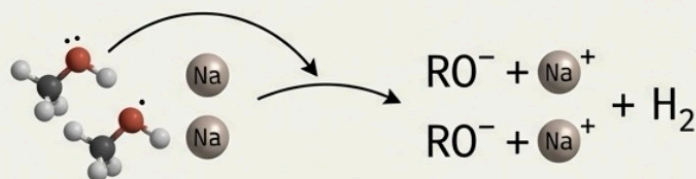
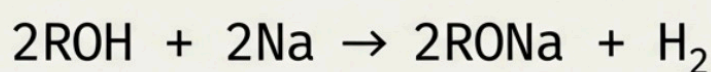
الازدواجية: الكحول كحمض وكقاعدة

كقاعدة



كقاعدة: الكحول يمتلك أزواج إلكترونات حرة، تمكنه من استقبال بروتون لتكوين أيون الأوكسونيوم.

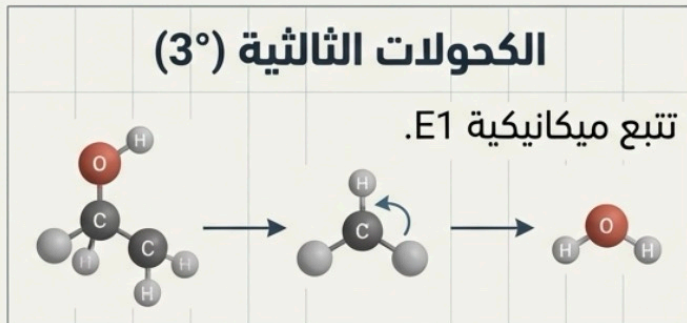
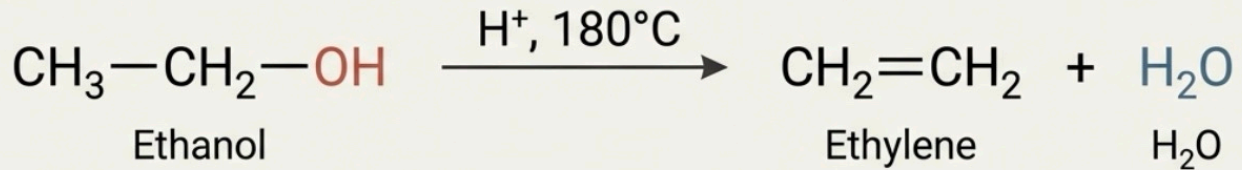
كحمض



كحمض: التفاعل مع فلز نشط يطرد الهيدروجين ويكون ألكوكسيد.

ملاحظة: يستخدم هذا التفاعل للتخلص من بقايا الصوديوم.

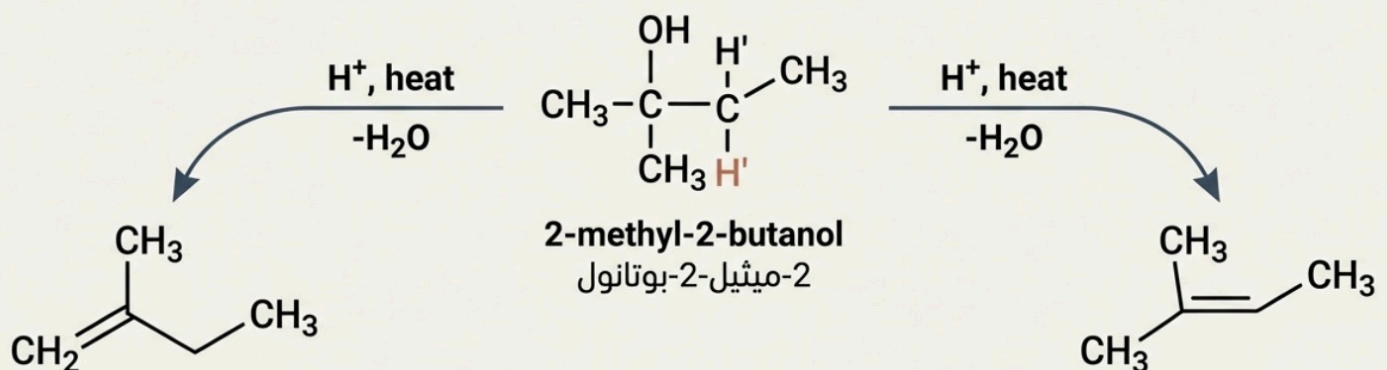
تفاعلات الحذف: نزع الماء



سهولة نزع الماء: 3° > 2° > 1°

(نفس ترتيب استقرار الكاتيون الكربوني)

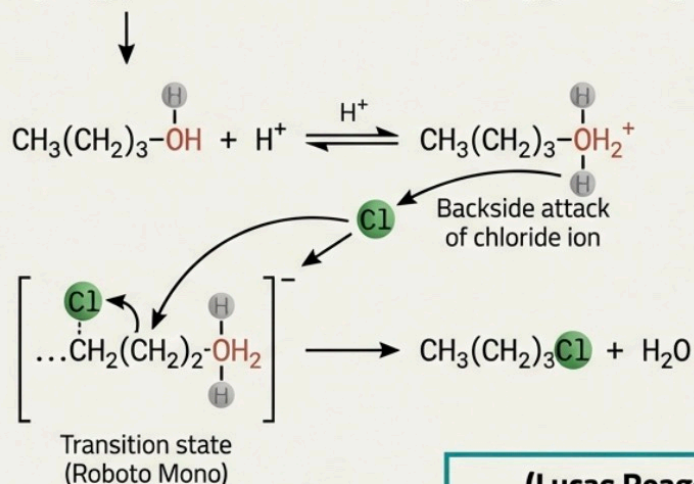
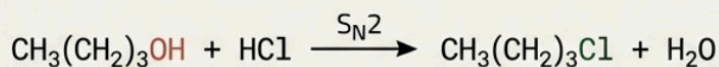
قاعدة زيتسيف: كيف نحدد الناتج الرئيسي؟



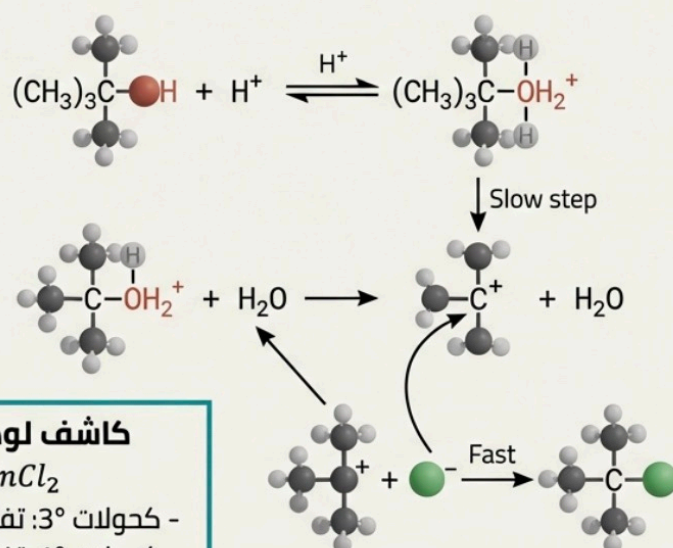
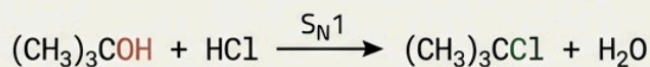
الناتج الرئيسي هو الألكين الأكثر استقراراً (الأكثر تفرعاً). (تم اتي Dubai, يتم نزع الهيدروجين من ذرة الكربون المجاورة التي تحمل *أقل عدد من ذرات الهيدروجين ("الفقر يزداد فقراً").

تفاعلات الاستبدال: تكوين هاليدات الألكيل

Scheme 1: تفاعل بطيء / Slow reaction



Scheme 2: تفاعل سريع / Fast reaction



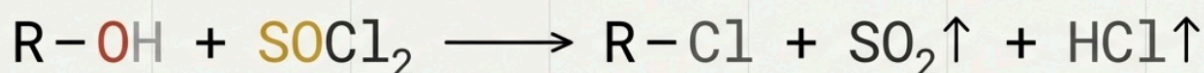
كاشف لوكاس (Lucas Reagent)

Formula: $\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$

- كحولات 3°: تفاعل سريع جداً وعكارة فورية.
- كحولات 1°: تفاعل بطيء جداً يحتاج حرارة.

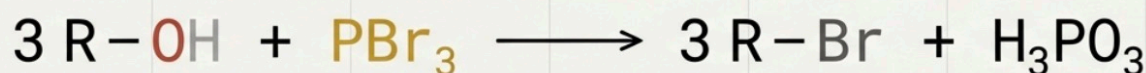
طرق أخرى للاستبدال: الكلورة والبرمرة

1. التفاعل مع كلوريد الثيونيل (SOCl_2)



يستبدل OH ب Cl. ميزته أن النواتج الجانبية غازات، مما يسهل التنقية.

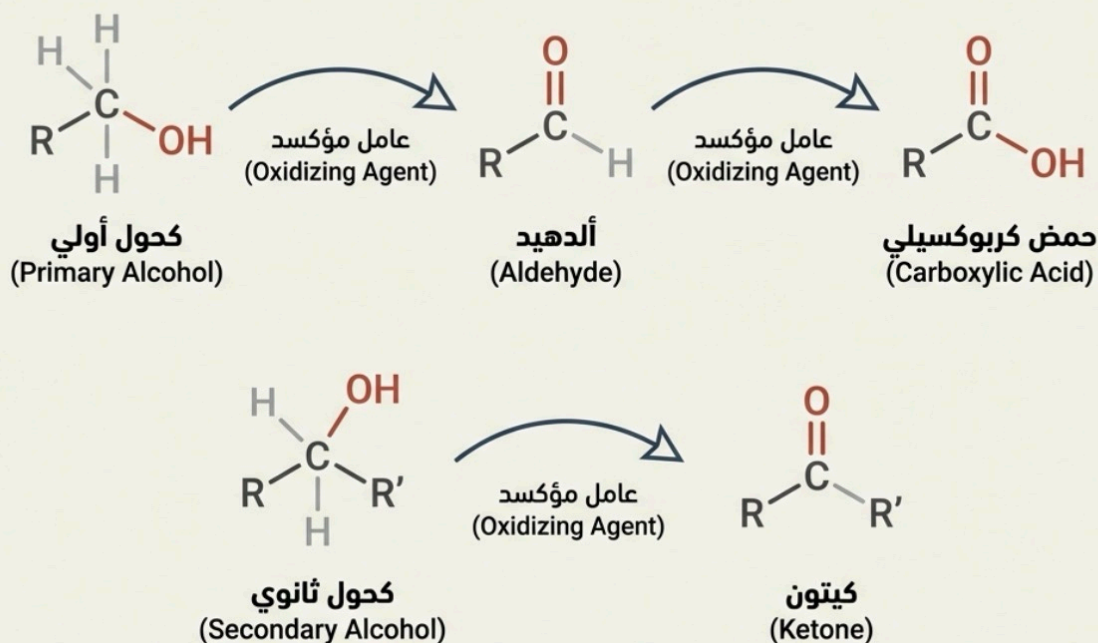
2. التفاعل مع ثلاثي بروميد الفوسفور (PBr_3)



تحويل الكحول إلى بروميد الألكيل.

تستخدم هذه الطرق بشكل أساسي مع الكحولات الأولية والثانوية.

الأكسدة: زيادة محتوى الأكسجين

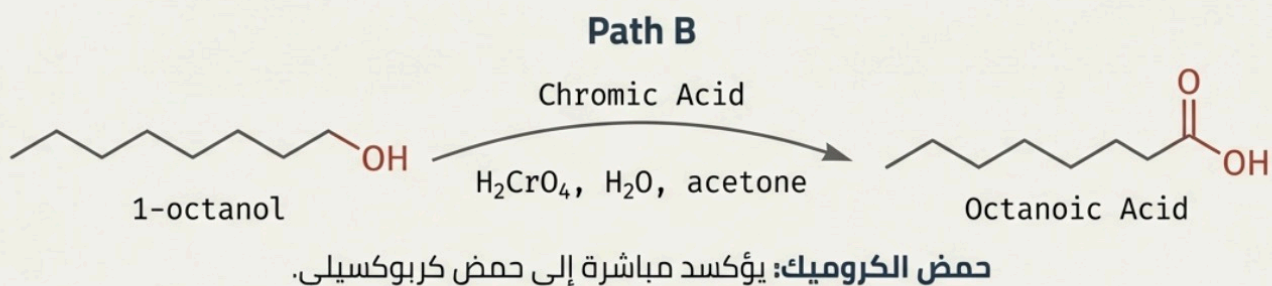
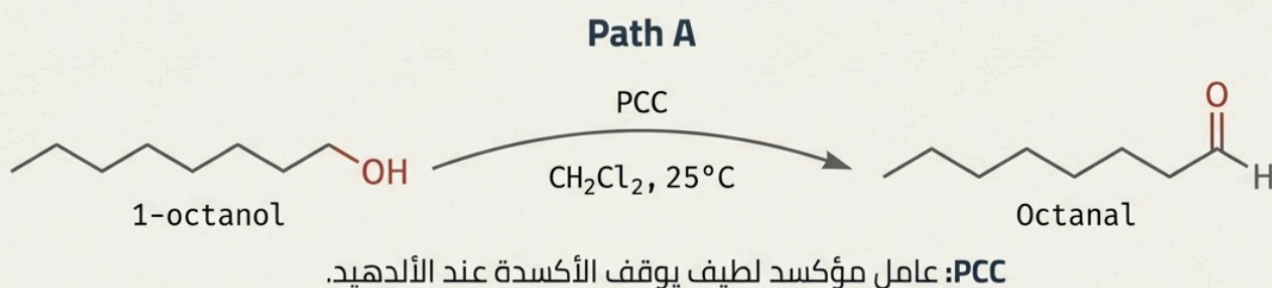


العامل المؤكسد الشائع

حمض الكروميك
(H_2CrO_4)

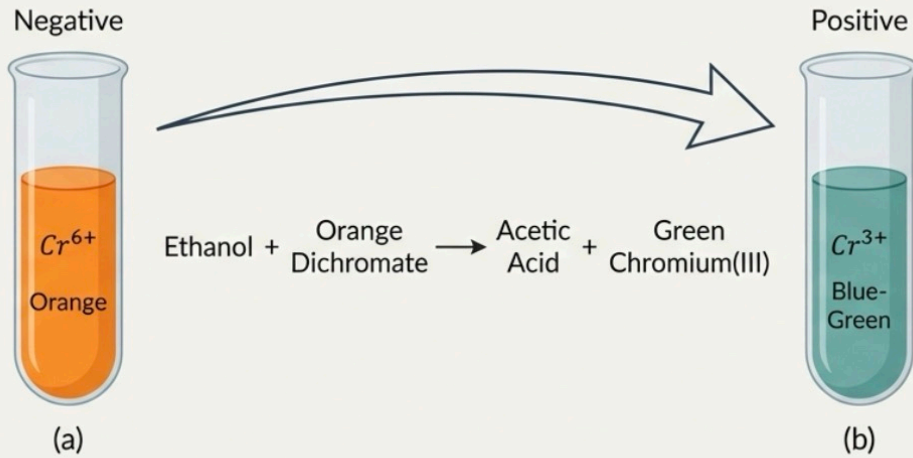
يعرف بـ **كاشف جونز**
(Jones Reagent).

التحكم في الأكسدة: التوقف عند الألدهيد



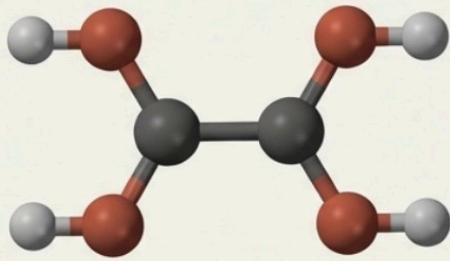
الكحولات الثالثية 3° : لا تتأكسد.

كيمياء في الحياة: اختبار فحص الكحول



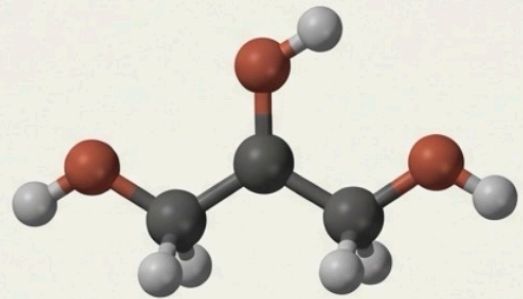
- يعتمد الاختبار على أكسدة الإيثانول في النفس.
- التغير اللوني: يتحول من البرتقالي إلى الأخضر عند حدوث الأكسدة.

كحولات متعددة الهيدروكسيل



إيثيلين جليكول (Ethylene Glycol)

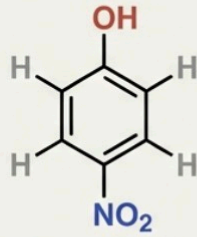
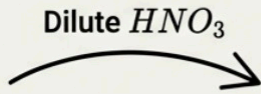
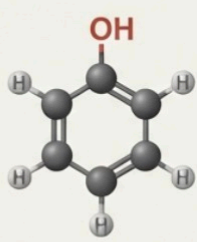
يحتوي مجموعتي OH . يستخدم كمضاد للتجمد.



جلسرين (Glycerol)

يحتوي ثلاث مجموعات OH . لزج جداً ودرجة غليانه عالية ($290^{\circ}C$) بسبب شبكة الروابط الهيدروجينية القوية.

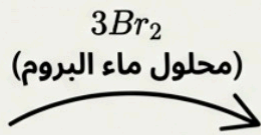
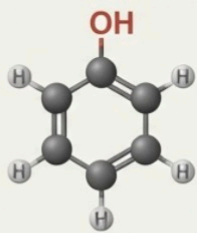
تفاعلات الفينولات: الاستبدال الأروماتي



p-Nitrophenol
ب-نيتروفينول

مجموعة OH منشطة للحلقة
(Activating Group).

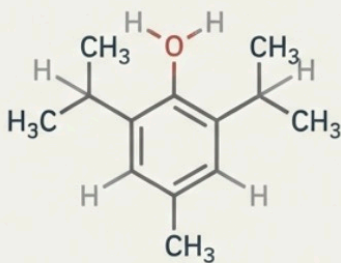
توجه الاستبدال نحو المواقع أرثو
(ortho) و بارا (para).



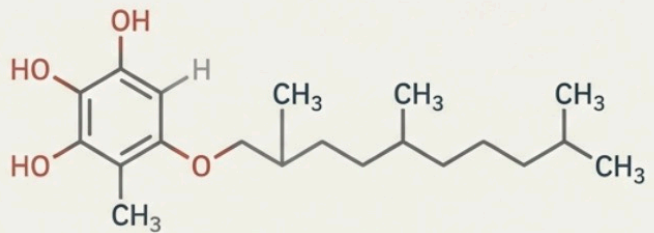
2,4,6-Tribromophenol
2,4,6-ثلاثي بروموفينول

التفاعل يتم في ظروف معتدلة ولا
يحتاج عوامل حفازة قوية.

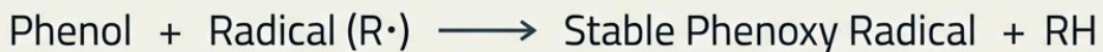
الفينولات كمضادات للأكسدة



BHT

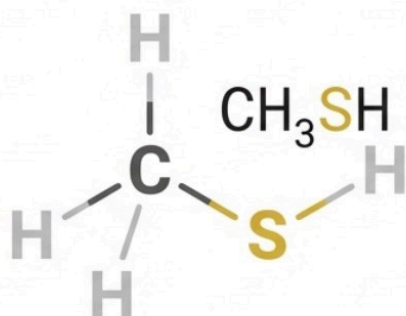


Vitamin E (α -tocopherol)



- تعمل الفينولات كـ 'كانسات للشقوق الحرة' (Radical Scavengers).
- تتبرع بروتون وإلكترون لإيقاف التفاعل المتسلسل المدمر.

الثيولات: الثيولات: الأخ الشقيق للكحولات



الثيولات: Methanethiol
(Methyl mercaptan)

• **التسمية:** تسمى أيضاً 'مركبتان'.
تستبدل O بـ S.

• **الرائحة:** روائح كريهة ومميزة (مثل الغاز).

• **الحامضية:** الثيولات أكثر حامضية من الكحولات ($pK_a \approx 10$).

• **التفاعل:** تتأكسد لتكوين روابط ثنائية الكبريت (Disulfide —S—S).

ملخص التفاعلات والكواشف

الناتج (Product)	الكواشف (Reagents)	نوع التفاعل (Reaction Type)
Alkenes	$H^+ / Heat$	نزع الماء (Dehydration)
Alkyl Halides	$HCl / ZnCl_2$ (Lucas), $SOCl_2$, PBr_3	الاستبدال (Substitution)
Aldehyde	PCC	أكسدة أولي (1° Oxidation)
Carboxylic Acid	Jones Reagent	أكسدة أولي قوي (1° Strong Oxidation)
Ketone	Jones / PCC	أكسدة ثانوي (2° Oxidation)
Sodium Phenoxide (Soluble)	$NaOH$	كشف الفينول



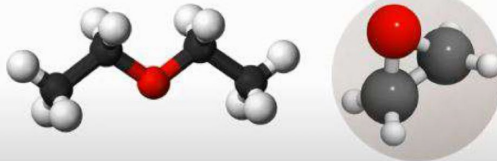
Organic Chemistry



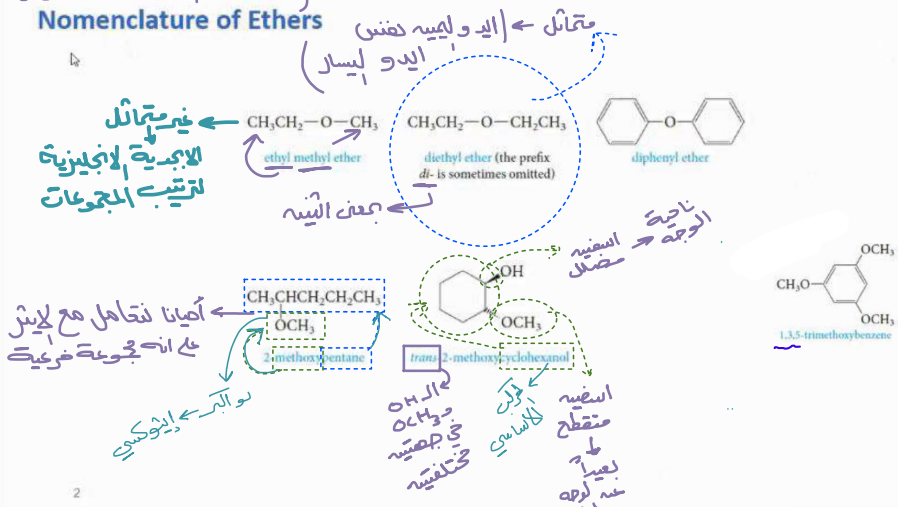
BY: S.M.S.M

Chapter-8

Ethers and Epoxides



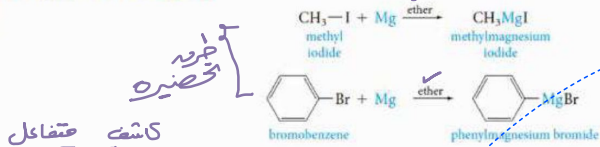
Nomenclature of Ethers



جزء عضوي
جزء غير عضوي
معدن

Organometallic Compounds; Carbanions

1. Grignard Reagent

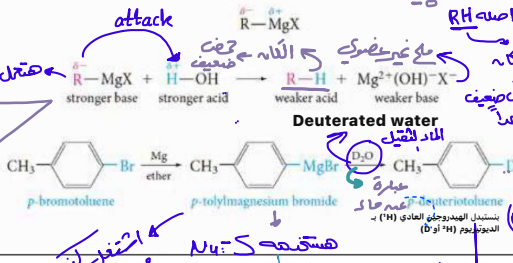


عنت الكربوكسيل
Nu: (C-)
Nu: (C-)
نقل ك Nu:

Grignard Reagents are considered to be strong bases (carbanions)

① كيفية تفاعل
أركان مع كاشف
جربنارد

② الاضرار الهامة
التي تسببها جربنارد
حيث انه لو تفاعل
لمرطبة (H₂O)
يسبب الى اكله
مع حمود الوقت



نستعمل ك
قوي جداً
لأنه اصغر
الكانه
يتم تفاعل
مع E
تقلل من
المادة
قاعدة المراسلة (R)
قوية جداً

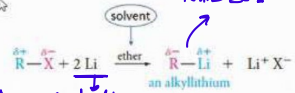
هستعمله ك Nu:
ياخذ واحدة من ذرات
D₂O

أهمية هذا التفاعل هو
استعمال جربنارد لاستبدال
الهيدروجين بـ D في مركبات العضوية

Organometallic Compounds; Carbanions

2. Organolithium Compounds

بعض الطرق جربنارد
تقريب



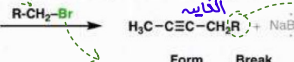
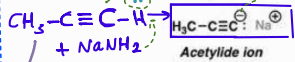
Organometallic

يكون في الغالب
بدرج أعلى
elongation
(أزود كربون على المركب)

3. Acetylides

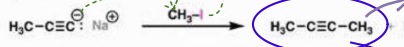
(الفرع مع جربنارد) Mg Li

مع تفرعات
تسبب جربنارد
والأرجونوليسوم



حصول
مركب
مع
مركب
صغير

Specific Example:

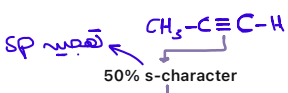


Note: works best for primary (and methyl) alkyl halides

Form Break
C-C C-Br
لا يمكن
الانتماء
NaNH₂

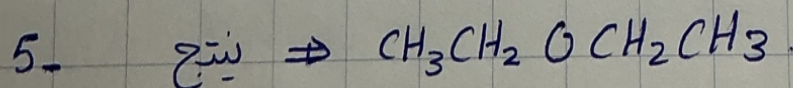
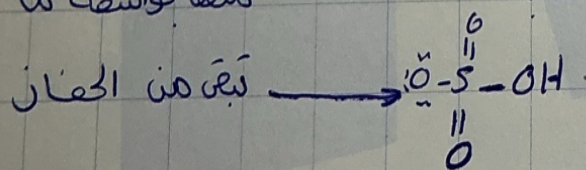
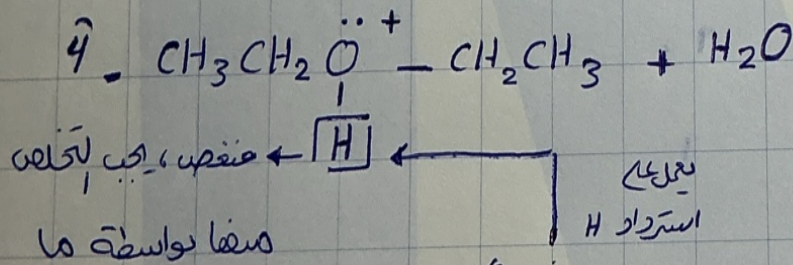
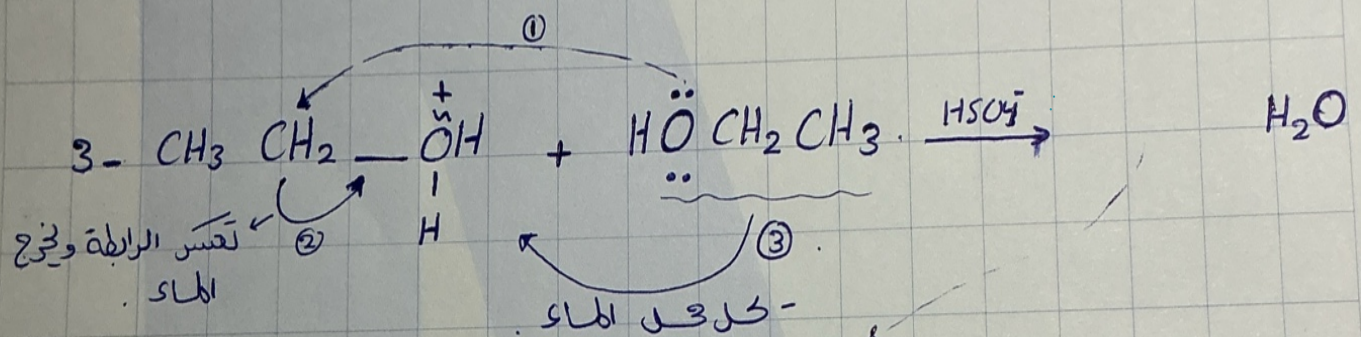
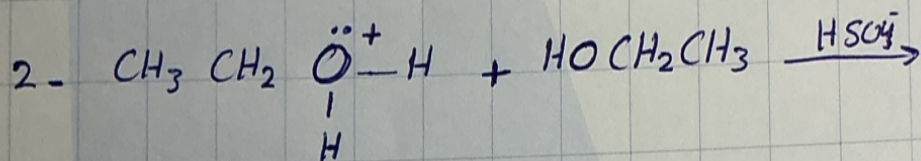
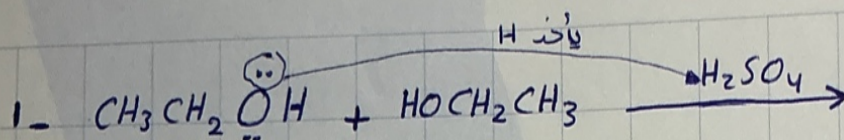
بأنه استبدل
نشط انه مجموعة
الأكسجين
حتى استطيع إزالة H

لو ماخلت مع NaNH₂



لأنه تفاعل مع لانيه لا يوجد
هيدروجين حرة
أزالت مع المركب
على طرف
الرابطة

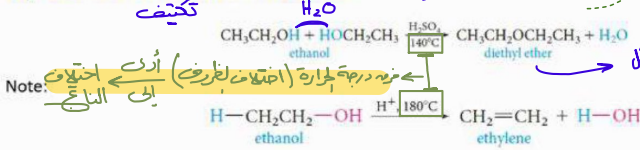
رفع حمضية الهيدروجين
إزالة



آلية التفاعل

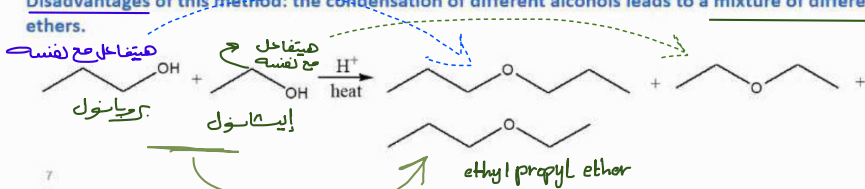
Preparation of Ethers

1. By Condensation of Alcohols

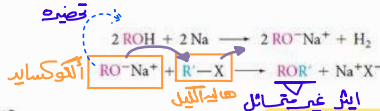


The above-mentioned reactions provide a good example of how important it is to control reaction conditions and to specify them in equations.

Disadvantages of this method: the condensation of different alcohols leads to a mixture of different ethers.



2. Williamson Synthesis; Preparation of Symmetric and Asymmetric Ethers



Which alkyl halides work best?

- The Williamson Ether synthesis is an $\text{S}_\text{N}2$ reaction
- Methyl and primary alkyl halides are best, since they have the least steric hindrance

Methyl halides: work well



Primary alkyl halides: work well



Since the second step is an $\text{S}_\text{N}2$ reaction, it works best if R' in the alkyl halide is primary and not well at all if R' is tertiary.

Advantages of this method: leads ONLY to one ether product.

التفاعل يتم بطريقة $\text{S}_\text{N}2$ بالتالي

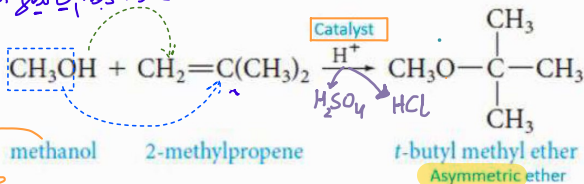
يفضل تكون $\text{R}' \leftarrow \text{primary} \leftarrow \text{SN}_2$ سريع

إذا كان 2°، 3° فهو مع بعضه يكون E بدل S
بالتالي لا تصلح على الناتج المطلوب.

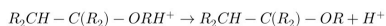
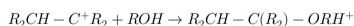
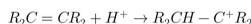
Preparation of Ethers

3. Acid catalyzed Addition of Alcohols to Alkenes

مع ذرة الكربون التي لديها أكبر عدد H



The reaction follows Markvinicov's rule



لا شيء حدث

ضعيف (الكحول

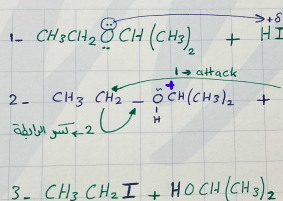
بشغل على الحامض ضعيفه)

نحتاج Catalyst

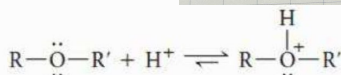
التبعية الثقيلة

الانحياز هو كبت حامض كبريتيك
لذلك لا يوجد كثير من التفاعلات

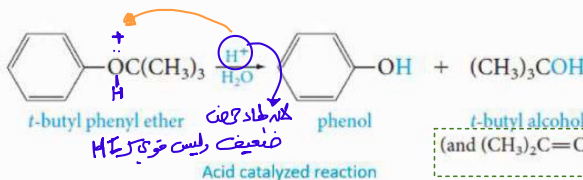
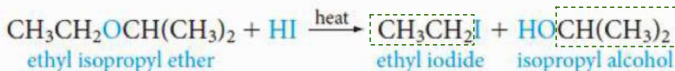
Reactions of Ethers; Cleavage of Ethers



هناك بروتون في
على يسار الاكسجين
والذي على اليسار
لانه ليس هو المحور
يكون المحور الفائق
لما اقل في سيعمل التوصل

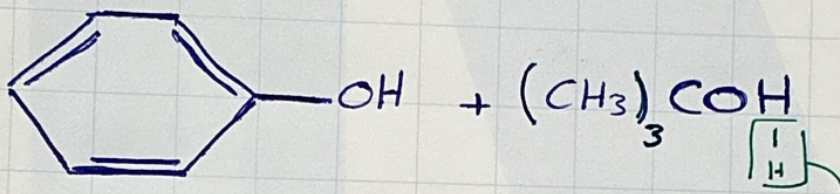
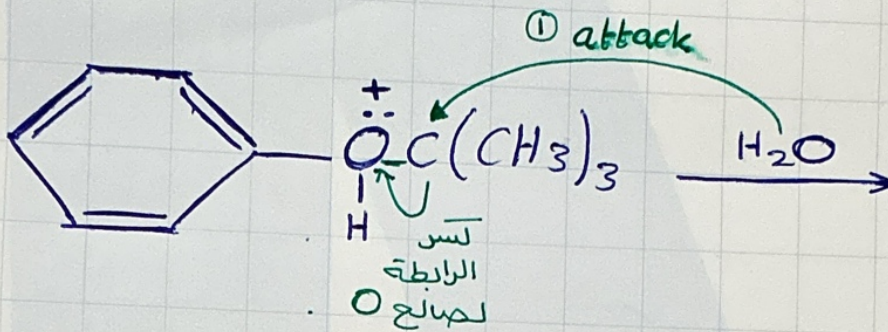
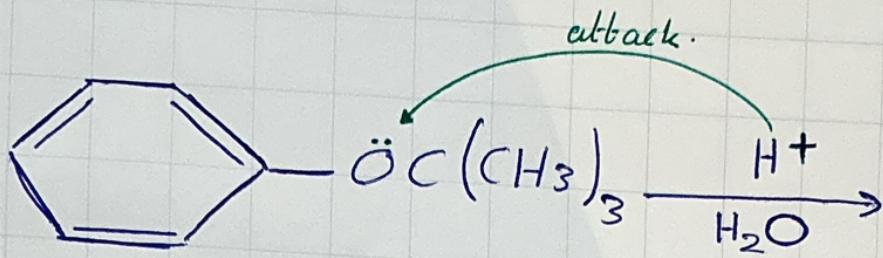


أيضا يتفاعل

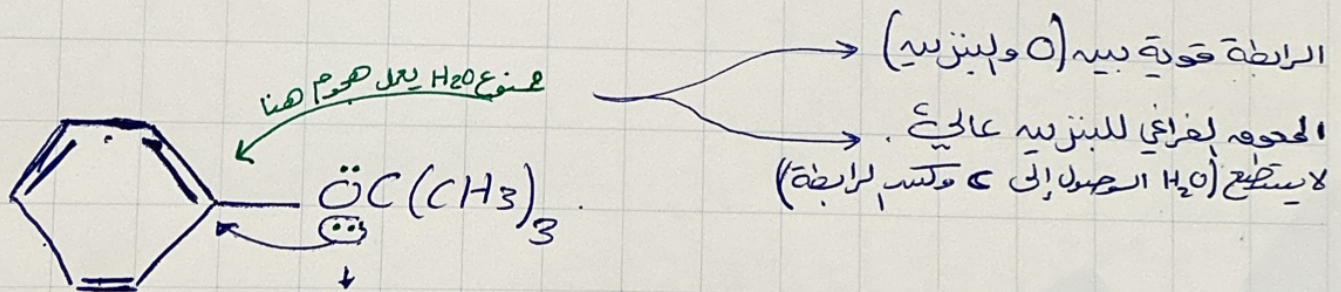


Acid catalyzed reaction

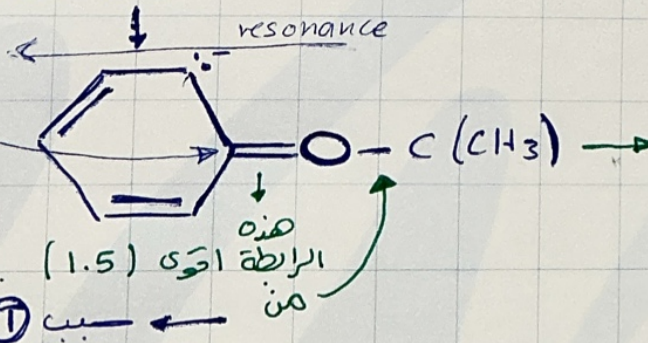
نتائج تفاعل E (الذات)
لانه كل S يافض E



هذه الهيدروكسيلية يقوم بـ catalyst باسترداده
حتى يحدث له regeneration



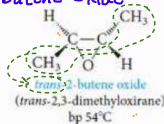
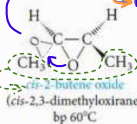
انواع الإلكترونات
تتحلل استقرار رئيسي
"انتقال الإلكترونات"



② سبب 2
حتى لو كانت الرابطة
أحادية يصعب على
الهيدروكسيلية هجومه
هنا بسبب وجود
الكثافة (محور فراغي)
عالي جداً

Epoxides (Oxiranes) → حلقه ثلاثية

Nomenclature

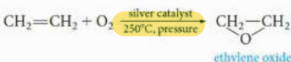


مجموعه تسمى حلقه (isomers) المثلثية

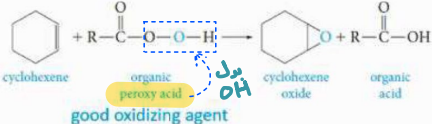
1-butene oxide

الكيفية لتفاعل غير متجانسة

Preparation of Epoxides



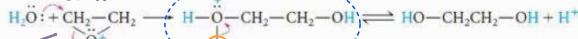
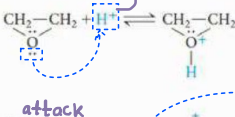
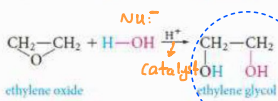
This method is suitable only for ethylene oxide.



This method is suitable for all other epoxides.

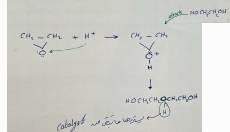
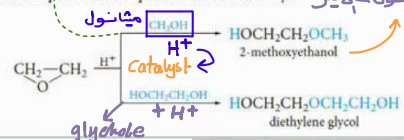
Reactions of Epoxides; Ring Opening Reaction

1. Acid-catalyzed ring opening

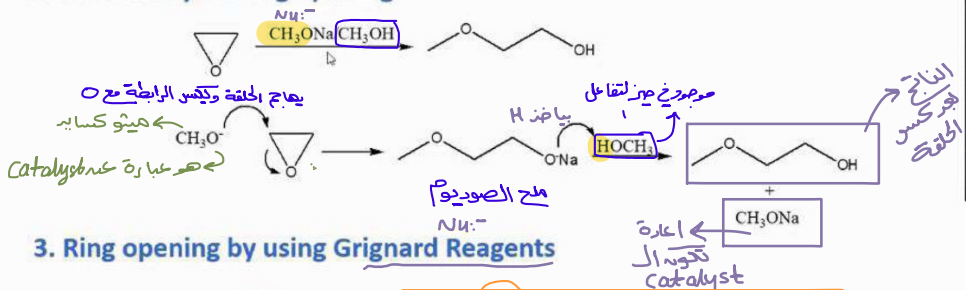


الخطوة الأولى
 نلاحظ هنا
 مما يتبين منه
 الكاتاليز

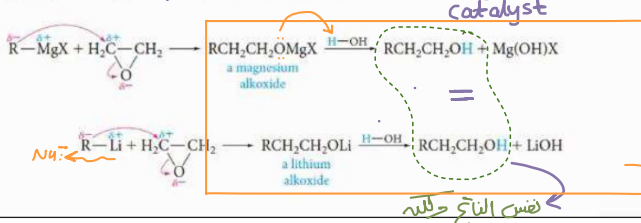
Other nucleophiles add to epoxides in a similar way.



2. Base-catalyzed ring opening



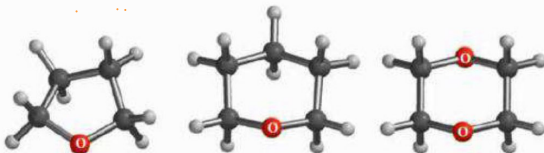
3. Ring opening by using Grignard Reagents



Organometallic nucleophile

Hydrolysis ← تحويل alkoxide ← Neutral Form

Cyclic Ethers



يستخدم كإيثيل على diethyl ether
 لتخليق جزيئات



tetrahydrofuran (oxolane)
bp 67°C



tetrahydropyran (oxane)
bp 88°C



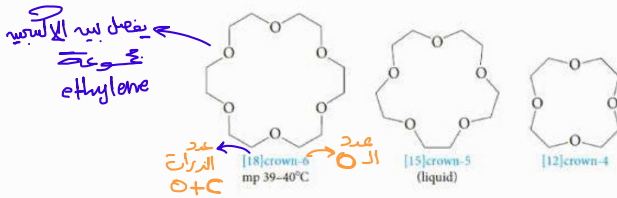
1,4-dioxane
bp 101°C

They are useful solvent that not only dissolve many organic compounds but are miscible with water.

كل ما يدخل بتحلل روابط هيدروجينية مع الماء

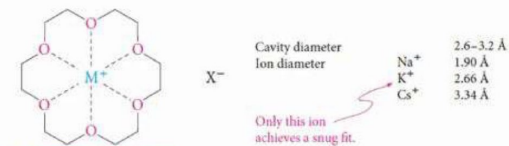
تسمية التاج Crown Ethers

They are cyclic ethers have a crownlike shape.



15

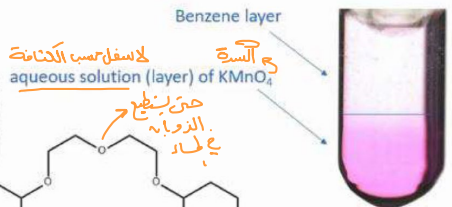
Molecular Recognition (Host-Guest Chemistry)



تقلل المواد من طبقة
إلى بحرية لاصات التفاعل

Phase Transfer catalysis

However, if some dicyclohexyl[18]crown-6 is dissolved in the benzene, it is possible to extract the potassium permanganate from the water into the benzene! The resulting "purple benzene," containing free, essentially unsolvated permanganate ions, is a powerful oxidizing agent.*



16

يستعمل

الطريقه بسبب اختلاف الكثافه منفصله



لا تحدث تصادمات فلا يحدث تفاعل



نستخدم crown ← يذوب ← في ← بسبب وجود O
الطبقة العضويه ← بسبب وجود ethylene



يأخذ البوتاسيوم (K^+) ويذهب داخل الحلقة



ينتقل إلى الطبقة العضويه



يتجذب ما تبقى من السائل (MnO_4^-) فيتجذب
الحديد إلى المختلط مع (K^+)



تجذب إلى K^+ في الطبقة العضويه



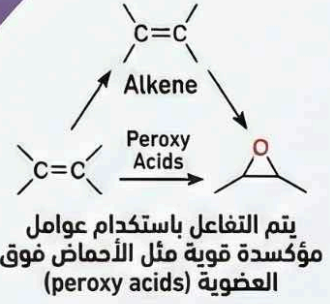
تفاعل MnO_4 مع الالهيد



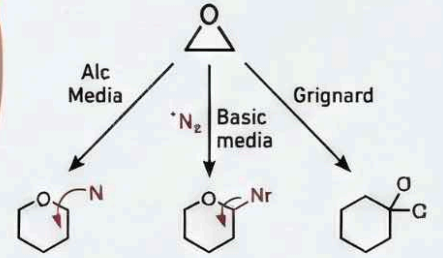
يحدث التفاعل

خريطة مفاهيم: الإيثرات والإيبوكسيدات

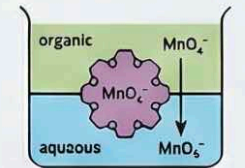
تحضر عن طريق أكسدة الألكينات.



تفاعلات فتح الحلقة



الحلقة المشدودة تتفاعل بسهولة مع النيوكليوفيلات في وسط حمضي، قاعدي، أو باستخدام كواشف جرينيارد.



حفز انتقال الطور (Phase Transfer Catalysis)
تستخدم الإيثرات التاجية لنقل الأيونات (مثل MnO_4^-) بين طبقات سائل غير ممزجة لتسهيل التفاعل.

الإيثرات التاجية (Crown Ethers)



أنواع خاصة وتطبيقات

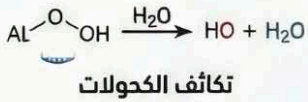
مركبات خاملة نسبياً تُستخدم كمذيبات ممتازة.



تستخدم في تثبيت كواشف جرينيارد واستخلاص المركبات العضوية.



طرق التحضير الرئيسية



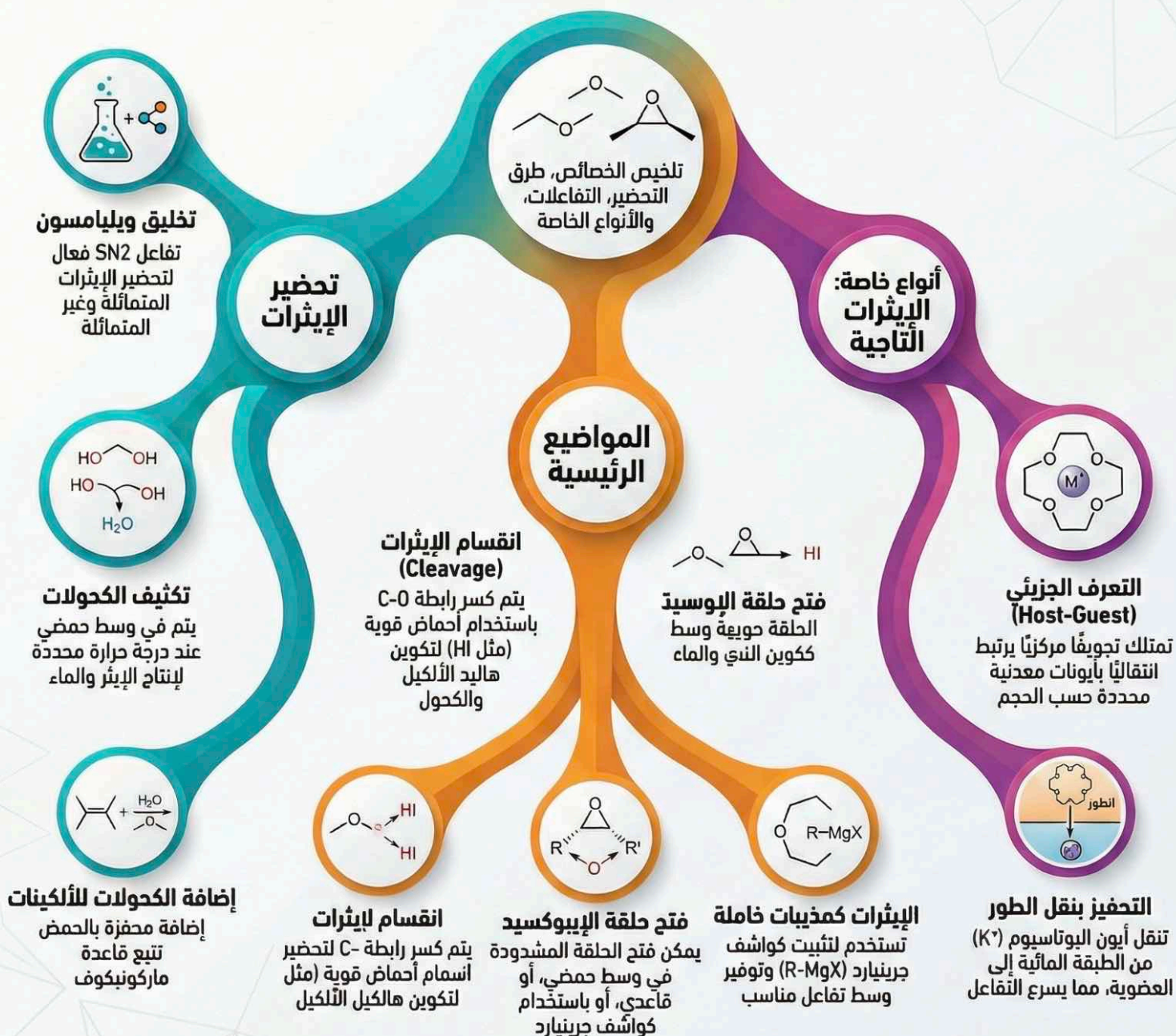
التفاعل الأساسي: الانقسام بالأحماض القوية



الإيثرات التاجية

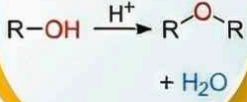
إيثرات حلقة كبيرة تستخدم أيونات معدنية بحجم مناسب لتجويبها.

خريطة ذهنية: الإيثرات والإيبوكسيدات



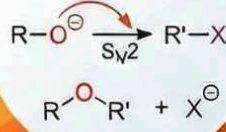
خريطة ذهنية لآليات تفاعل الإيثرات والإيبوكسيدات

1. تخفيف الكحولات (Condensation of Alcohols)



يتفاعل جزيئان من الكحول
في وجود حمض لتكوين إيثر
وماء.

2. تخليق ويليامسون (Williamson Synthesis)

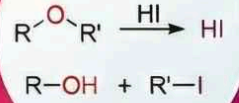


تفاعل استبدال نيوكليوفيلي
(S_N2) بين أيون الألكوكسيد
وهاليد الألكيل.

تحضير الإيثرات (Preparation of Ethers)

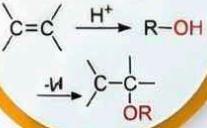
تفاعلات الإيثرات

انقسام (شطر) الإيثر



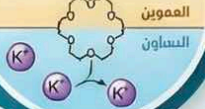
يتم كسر رابطة الإيثر باستخدام
أحماض قوية مثل HI لإنتاج كحول
وهاليد الألكيل.

3. إضافة الكحولات (Addition of Alcohols to Alkenes)



3. إضافة الكحولات إلى الألكينات
تتم الإضافة المحفزة بالحمض وتتبع
قاعدة ماركوفنيكوف.

التحفيز بنقل الطور (Phase Transfer Catalysis)



تطبيق خاص: الإيثرات الناجية

آلية العمل

يحتجز الإيثر التاجي الأيون
المعدني في تجويفه وينقله عبر
الطبقات لتسهيل التفاعل.

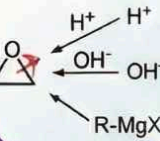
تفاعلات الإيبوكسيدات

فتح الحلقة (Ring Opening)



التفاعل الرئيسي للإيبوكسيدات
بسبب إجهاد الحلقة.

آليات فتح الحلقة

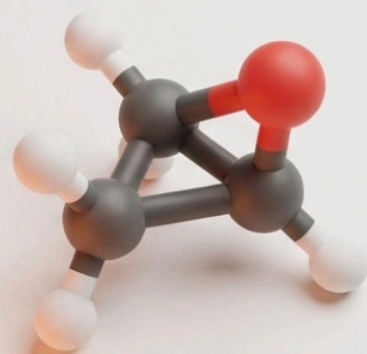
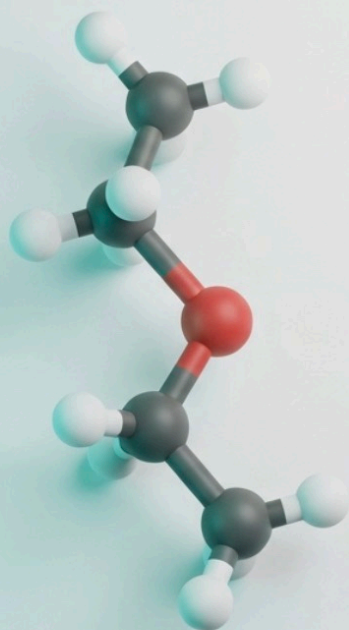


تتم عبر التحفيز بالحمض، أو
التحفيز بالقاعدة، أو باستخدام
كواشف جرينيارد.

يستخدم الإيثر التاجي لنقل
الأيونات (مثل K⁺) من الطبقة
المائية إلى العضوية.

الإثيرات والإيبوكسيدات: من الاستقرار إلى التوتر إلى التوتر الحلقي

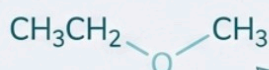
الكيمياء العضوية: الخصائص، التحضير،
وميكانيكات التفاعل



تسمية الإثيرات: الشائع مقابل النظامي

أسماء شائعة (Common Names)

نظام أيوباك (IUPAC)

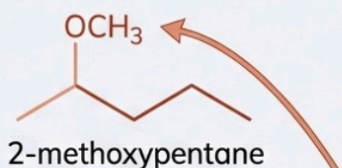


Ethyl methyl ether

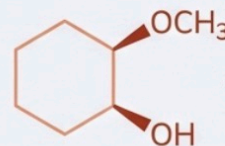
Alkyl + Alkyl + Ether



Diethyl ether

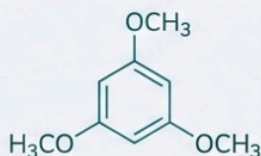


2-methoxypentane



trans-2-methoxycyclohexanol

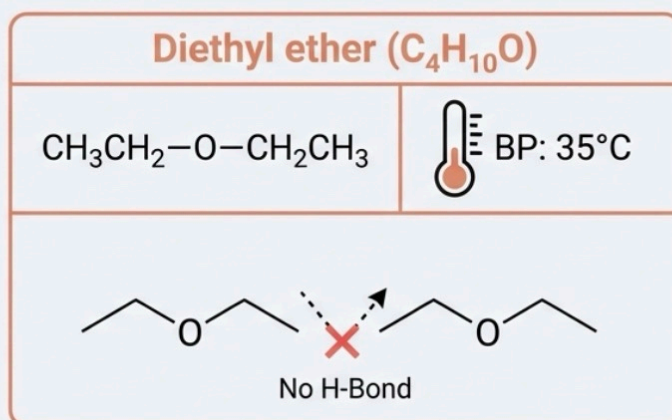
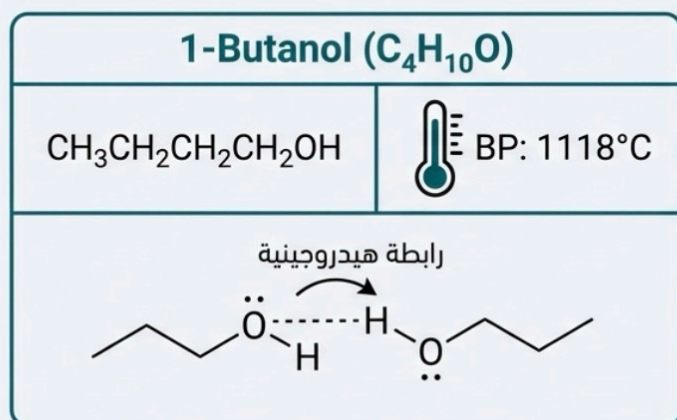
Special Case



1,3,5-trimethoxybenzene

في التسمية الشائعة نذكر مجموعة الألكيل، الألكيل، متبوعة بكلمة 'إثير'، بينما في نظام IUPAC نعتبر المجموعة الأصغر كبدل، 'الكوكسب'.

الخصائص الفيزيائية: لماذا تختلف الإيثرات عن الكحولات؟



Compound	Formula	bp	mol wt	Water solubility (g/100 mL, 20°C)
1-butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	118.4	66.73	0.25
diethyl ether	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃	235.3	122.98	0.14
pentane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	287.7	148.45	0.03

الروابط الهيدروجينية: الإيثرات لا تستطيع تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها (غياب مجموعة -OH)، مما يؤدي إلى درجات غليان منخفضة مقارنة بالكحولات.

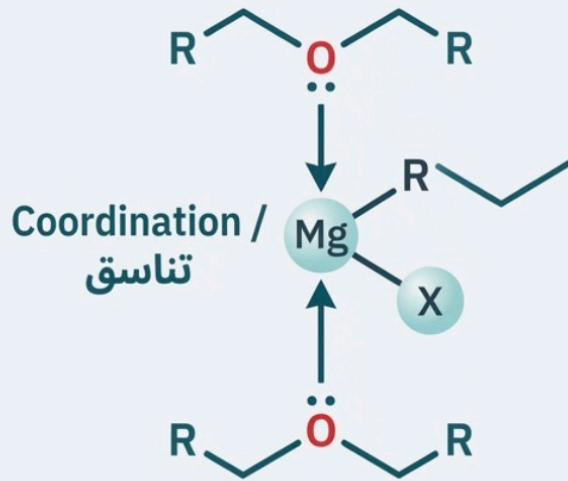
المذيب المثالي للتفاعلات العضوية



- **الخمول الكيميائي**
لا تتفاعل مع معظم الكواشف.
- **الإذابة**
تذيب معظم المركبات العضوية بفضل قطبيتها المتوسطة.
- **التطاير**
سهولة الإزالة بعد التفاعل (درجة غليان غليان منخفضة).

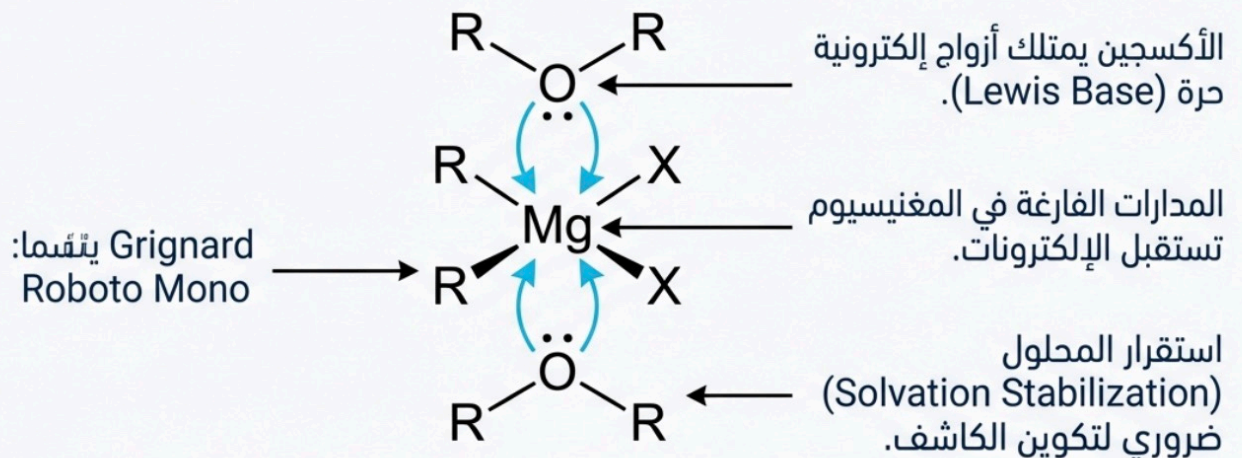
الإثيرات كمذيبات: دور قاعدة لويس

الإثيرات مركبات خاملة كيميائياً (لا تتفاعل مع الأحماض المخففة أو القواعد).



استقرار كاشف جرينارد:
تعمل ذرة الأكسجين في الإثير كقاعدة لويس (Lewis Base)، حيث تمنح زوجاً من الإلكترونات لمدارات المغنيسيوم الفارغة، مما يساعد على إذابة واستقرار كاشف جرينارد.

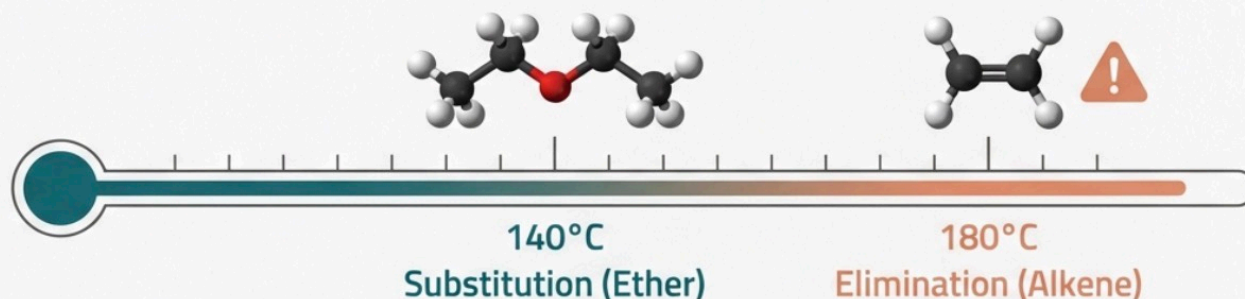
سر كاشف جرينارد: لماذا نستخدم الإثير؟



Pro-Tip

بدون الإثير، يصعب تكوين كاشف جرينارد R-Mg-X واستقراره.

تحضير الإيثرات: نزع الماء من الكحولات

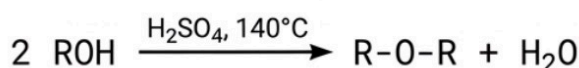


قيود: Limitations

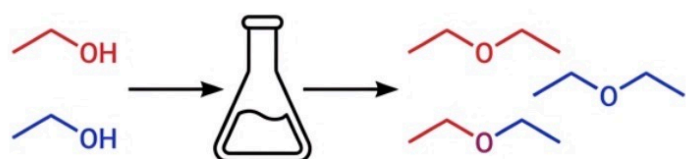
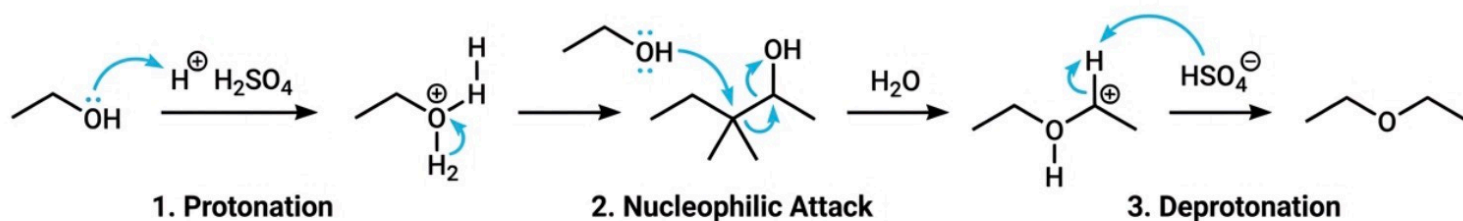
هذه الطريقة فعالة فقط لإنتاج الإيثرات المتماثلة (Symmetrical Ethers) من الكحولات الأولية. خلط أنواع مختلفة من الكحولات يؤدي إلى خليط من النواتج غير المرغوبة.

تحضير الإيثرات (١): نزع الماء من الكحولات

General Equation



The Mechanism

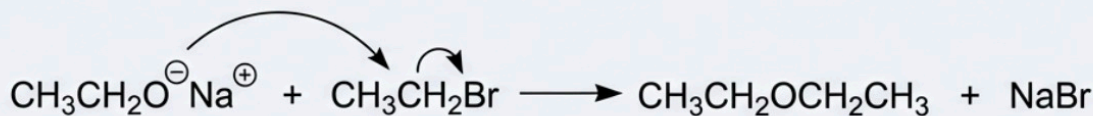


The Critical Limitation: The Symmetry Problem

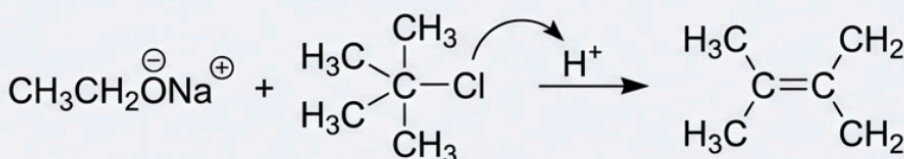
طريقة محدودة: تصلح فقط لتحضير الإيثرات المتماثلة. خلط الكحولات المختلفة يؤدي إلى مزيج من النواتج.

ملحوظة: هذا التفاعل يحدث عبر آلية $\text{S}_{\text{N}}2$ ، ودرجة الحرارة (١٤٠ م) مهمة لتجنب تكون الألكين (E1 عند ١٨٠ م).

تفاعل ويليامسون: الطريقة العامة لتحضير الإثيرات



يعمل جيداً: إعاقة فراغية قليلة (Low Steric Hindrance)

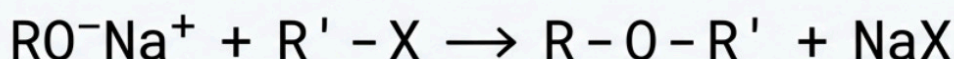


فشل التفاعل: إعاقة فراغية عالية (High Steric Hindrance) → انتزاع (Elimination)

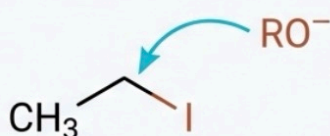


يفضل استخدام هاليد ألكيل أولي للحصول على أفضل النتائج، لأن التفاعل يتبع ميكانيكية S_N2 .

تفاعل ويليامسون: الطريقة العامة للتحضير

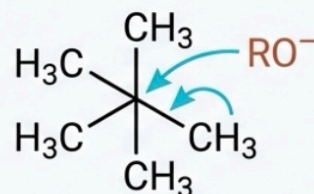


الظروف المثالية 



هاليدات أولية أو ميثيل: التفاعل سريع (S_N2)

حالة الفشل 



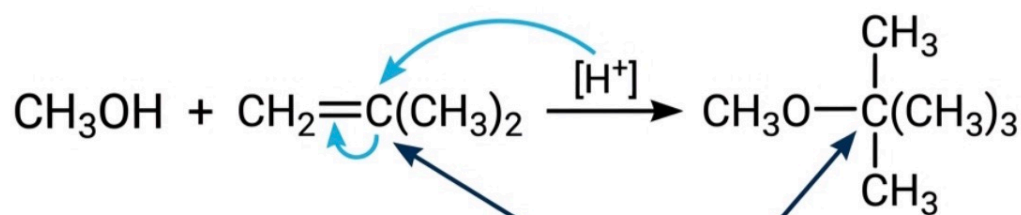
هاليدات ثالثة: يحدث حذف (Elimination) بدلاً من الاستبدال.

مثال: لتحضير t-butyl methyl

Correct Path: $\longrightarrow CH_3-I + (CH_3)_3CO^-Na^+$ (Correct)

Incorrect Path: $(CH_3)_3C-I + CH_3O^-$ (Wrong - leads to Alkene)

تحضير الإثيرات (٣): إضافة الكحول للألكينات



يضاف البروتون ليكون الكاتيون الثلاثي الأكثر استقراراً
(قاعدة ماركوفنيكوف).

فائدة التفاعل: طريقة ممتازة لحماية مجموعات الكحول أو تحضير إثيرات بها مجموعات
ثلاثية ضخمة (Sterically hindered).

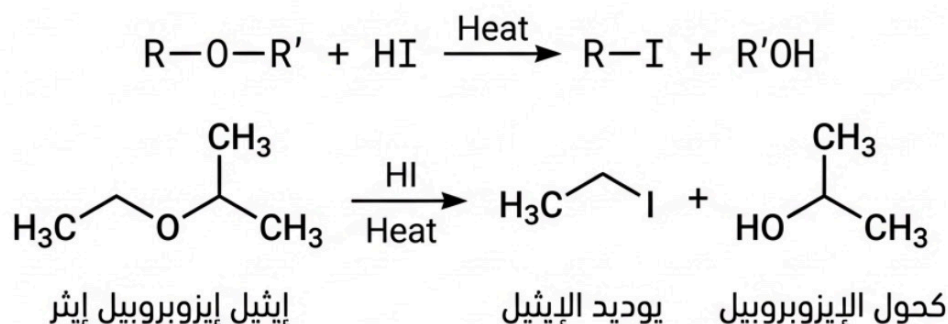
تفاعلات الإيثرات: الانشطار الحمضي



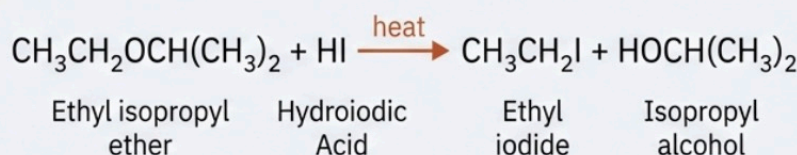
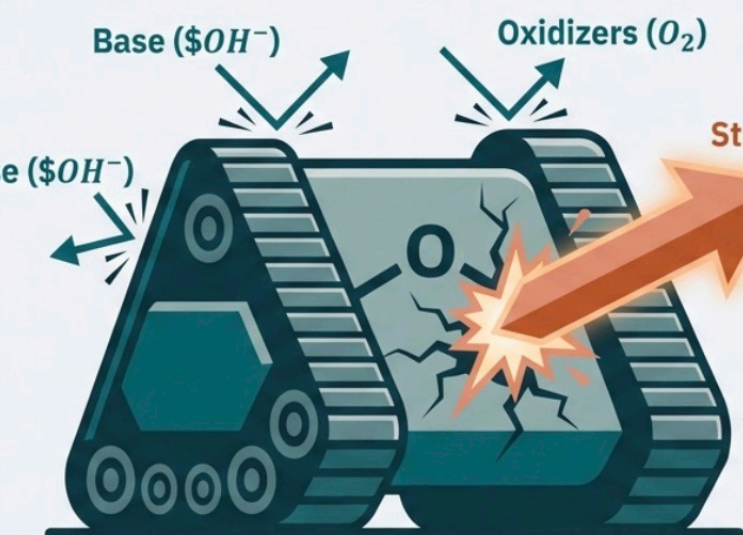
الإيثرات خاملة تجاه القواعد والعوامل المؤكسدة، لكنها تنشط بالأحماض القوية المركزة والحرارة.

ملاحظة هامة

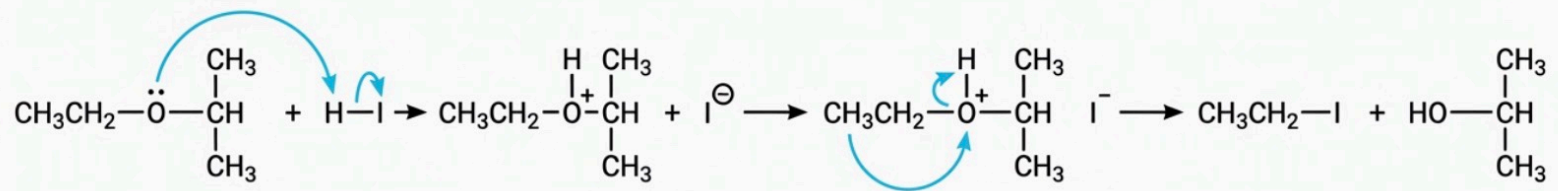
شروط التفاعل:
أحماض قوية (HI أو HBr) مع التسخين.
 HCl ضعيف جداً لهذا التفاعل.



تفاعلات الإيثرات: الانشطار الحمضي



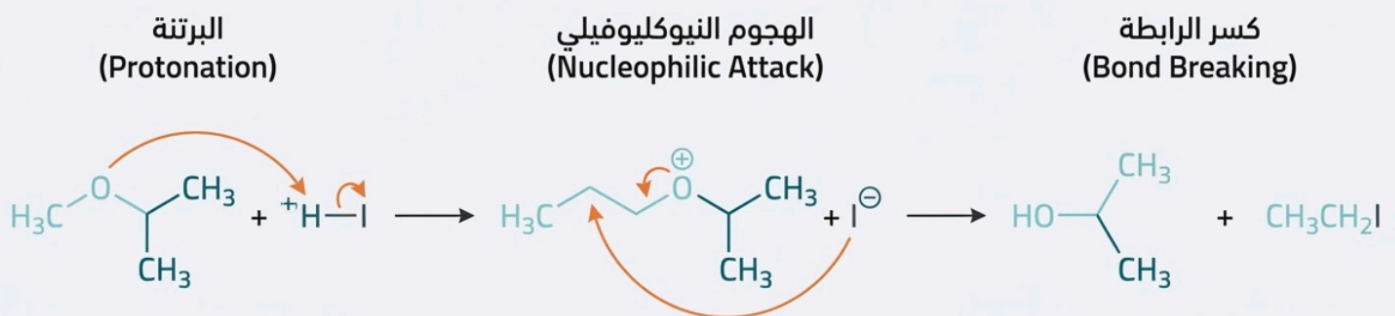
ميكانيكية الانشطار: خطوة بخطوة



البروتنة تحول مجموعة الألكوكسي إلى مجموعة مغادرة جيدة.

Insider Logic:
الهجوم يحدث على الكربون
ذات الإعاقة الفراغية الأقل
($\text{S}_{\text{N}}2$)

ميكانيكية الانشطار: المسار $\text{S}_{\text{N}}2$ (للمجموعات الأولية)



الهجوم يحدث على ذرة الكربون الأقل إعاقة فراغية (Less Steric Hindrance)

ميكانيكية الانشطار: المسار S_N1 (للمجموعات الثلاثية)

كسر الرابطة التلقائي
(Spontaneous Bond Breaking)

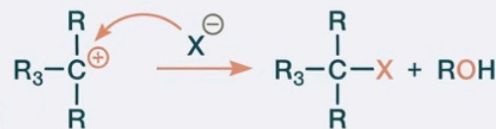
تكوين الكاتيون الكربوني المستقر
(Formation of Stable Carbocation)

الهجوم النيوكليوفيلي
(Nucleophilic Attack)



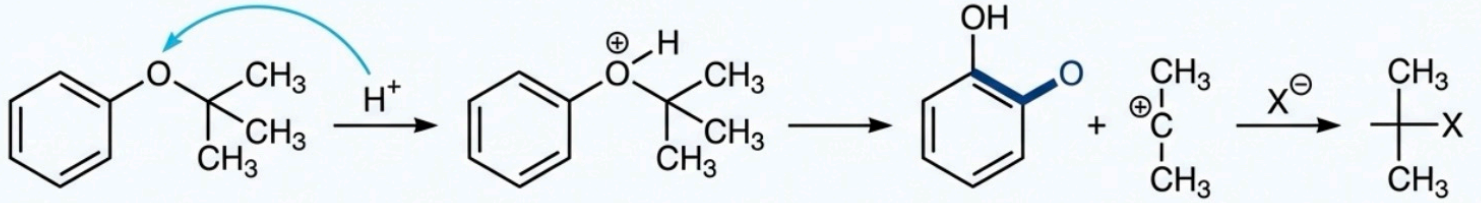
في حالة وجود مجموعة ألكيل ثالثة، ينكسر الرابط تلقائياً...
لتكوين كاتيونيوتس (Cairo Regular).

كاتيون كربوني مستقر
(Stable Carbocation)



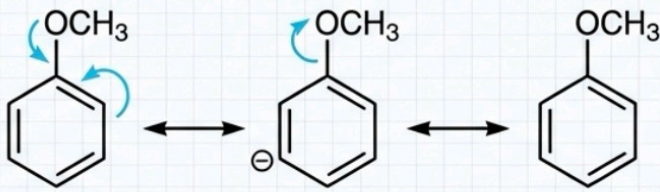
في حالة وجود مجموعة ألكيل ثالثة، ينكسر الرابط تلقائياً لتكوين كاتيون كربوني مستقر،
مما يوجه التفاعل عبر ميكانيكية S_N1 .

استثناء الفينول: الرابطة التي لا تنكسر



Insider Logic

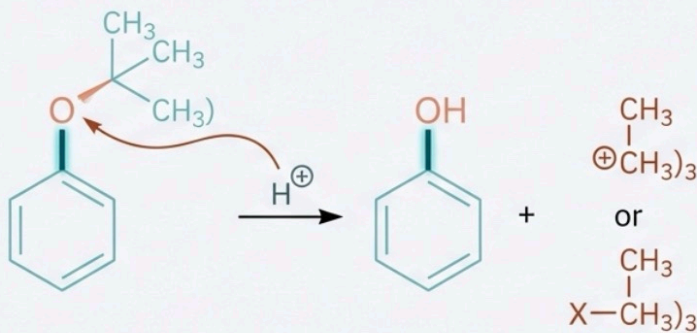
لماذا لا تنكسر رابطة فينول-أكسجين؟



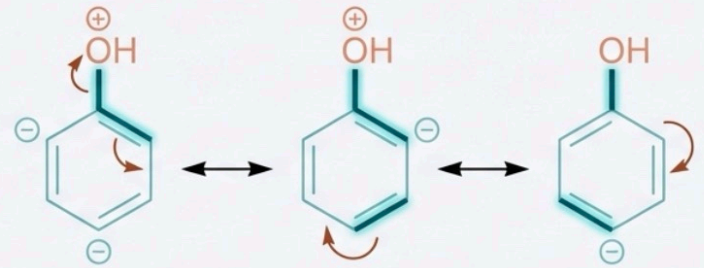
1. **الرنين: Resonance**: أزواج الإلكترونات على الأكسجين تشارك في رنين الحلقة، مما يعطي الرابطة طابع الرابطة المزدوجة.

2. **التجهين: Hybridization**: كربون الحلقة sp^2 ، مما يجعل الرابطة أقصر وأقوى من الروابط العادية.

استثناء الفينولات: لماذا لا ينكسر رابط الأريل؟



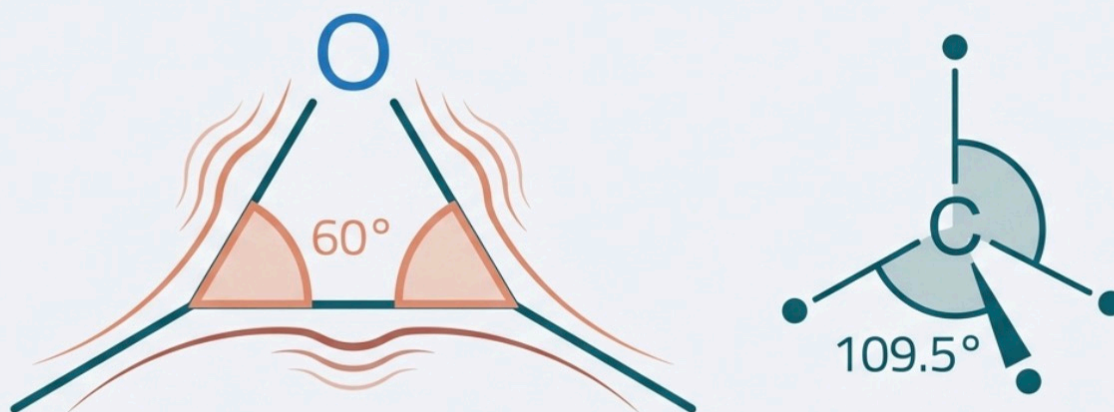
Resonance Zoom-In



Double Bond Character
(خواص الرابطة المزدوجة)

الرنين (Resonance) يقوي الرابط بين الأكسجين وحلقة البنزين (رابط أقصر وأقوى)، مما يمنع انكساره. الانكسار يحدث فقط في جانب مجموعة الألكيل.

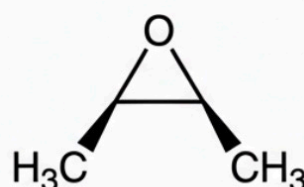
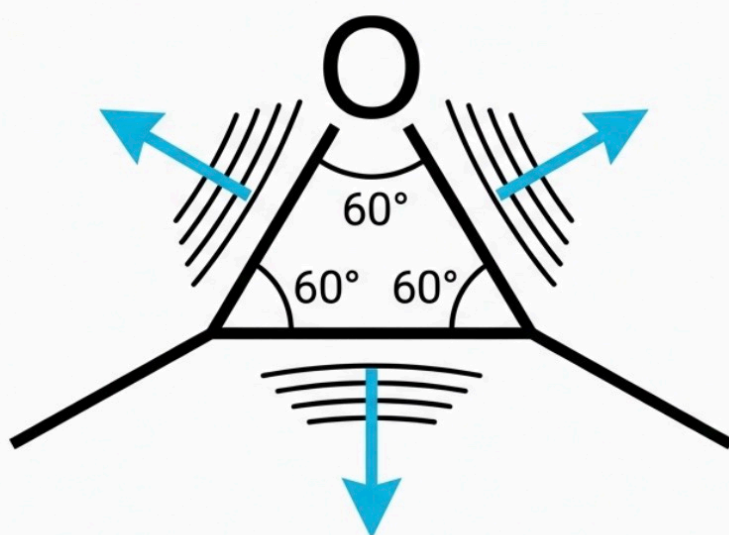
الإيبوكسيدات: توتر في الحلقة



الإيبوكسيدات هي إثيرات حلقة ثلاثية الأضلاع. تعاني من "توتر زاوي" (Angle Strain) شديد، مما يجعلها نشطة جداً كيميائياً مقارنة بالإثيرات العادية.

الإيبوكسيدات: توتر الحلقة الثلاثية

Also known as Oxiranes



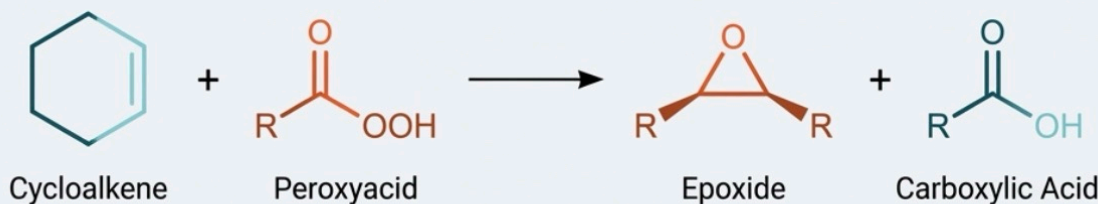
cis-2-butene oxide



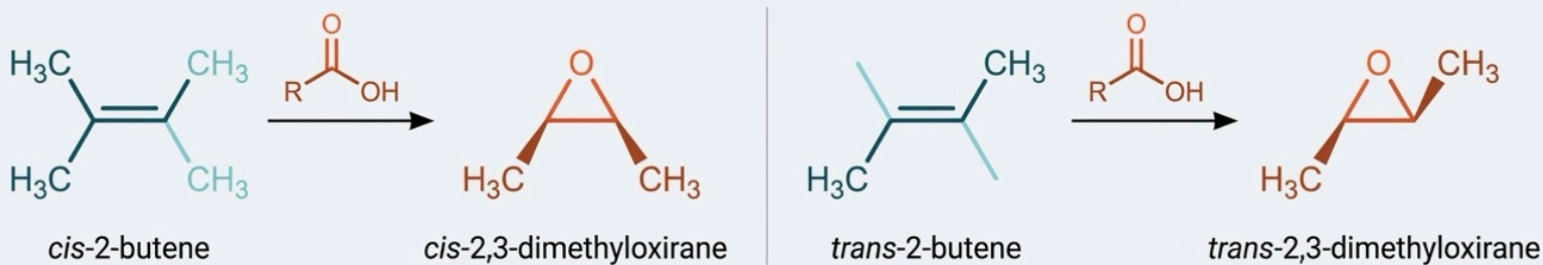
trans-2-butene oxide

التوتر الزاوي (Angle Strain): زوايا الرابطة 60° تجعل هذه الحلقات غير مستقرة ونشطة كيميائياً للغاية، بعكس الإثيرات الخطية.

تحضير الإيبوكسيدات: الأكسدة باستخدام بيروكسي حمض



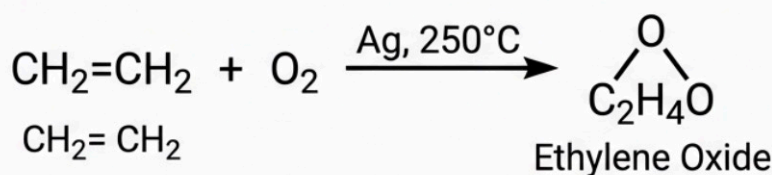
محدد فراغياً Stereochemistry Preservation



يحافظ التفاعل على الكيمياء الفراغية للألكين: ال *cis* يعطي *cis* وال *trans* يعطي *trans*.

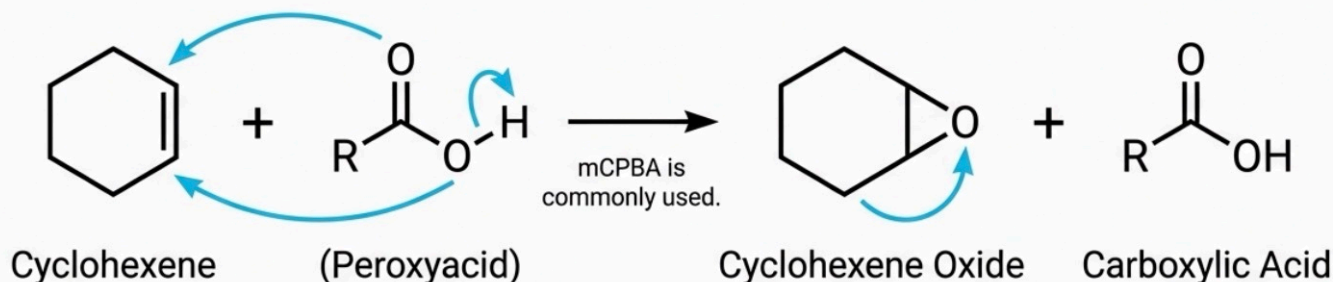
تحضير الإيبوكسيدات

1. الأكسدة الصناعية (Industrial Oxidation)

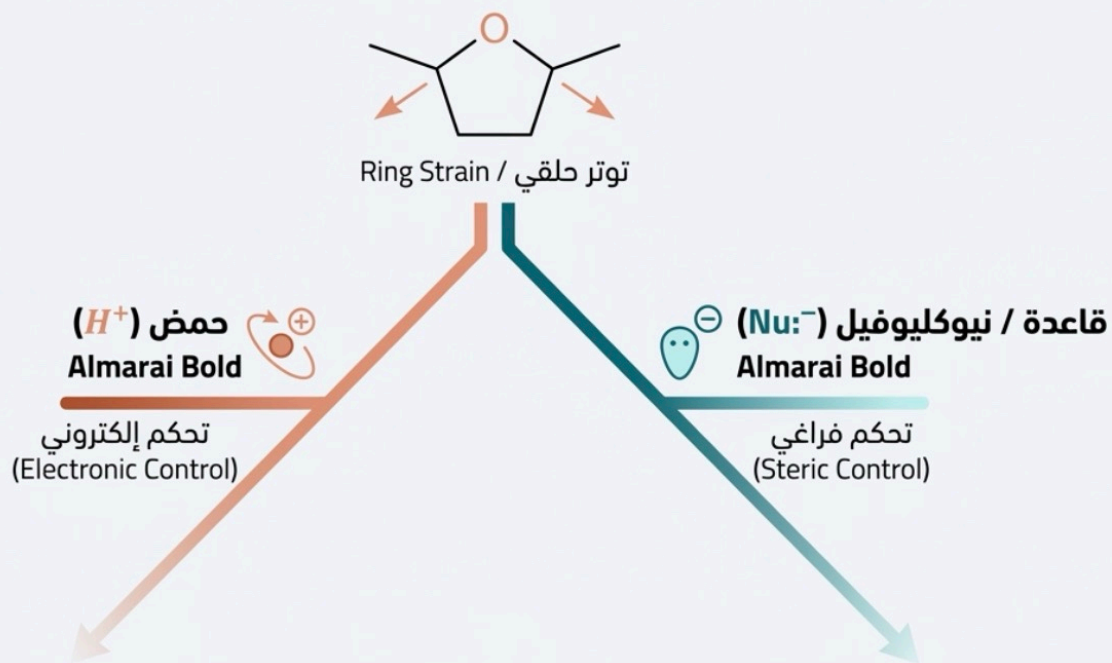


Insider Logic
خاصة بالإيثيلين فقط.

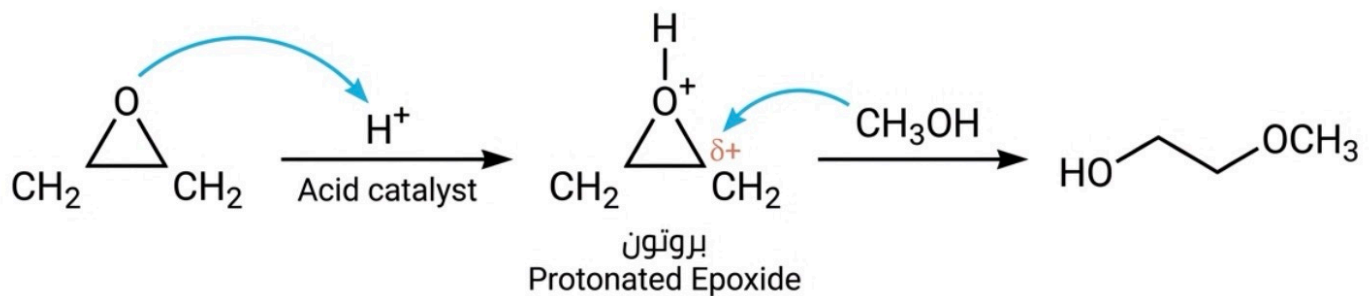
2. الأكسدة المخبرية (Laboratory Peroxyacid Oxidation)



تفاعلات فتح الحلقة: الحمض مقابل القاعدة



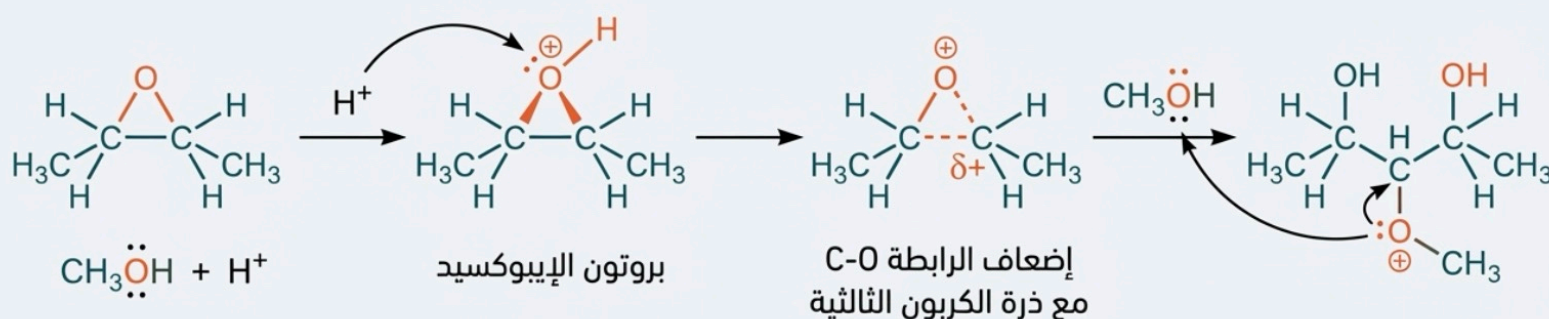
فتح الحلقة في الوسط الحامضي



قاعدة Insider Logic

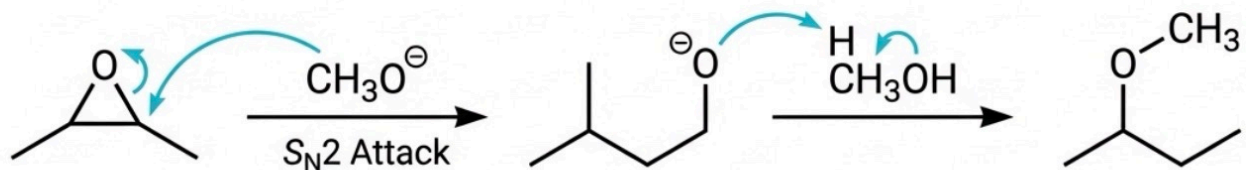
القاعدة: في الوسط الحامضي، النيوكليوفيل يهاجم الكربون الأكثر تفرعاً.
السبب: الرابطة تضعف عند الكربون الأكثر قدرة على تحمل الشحنة الموجبة الجزئية.

فتح الحلقة في الوسط الحمضي: التحكم الإلكتروني



في الوسط الحمضي، يهاجم النيوكليوفيل ذرة الكربون الأكثر تفرعاً (الأكثر استقراراً للشحنة الموجبة الجزئية).

فتح الحلقة في الوسط القاعدي

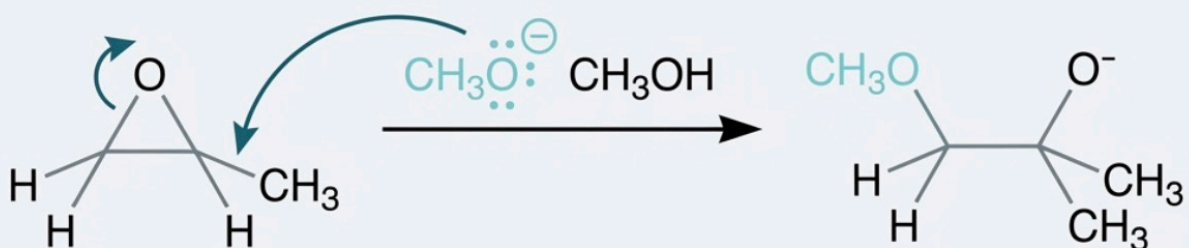


Insider Logic

القاعدة: في الوسط القاعدي، النيوكليوفيل يهاجم الكربون الأقل إعاقة فراغية.
السبب: تحكم العوامل الفراغية (Steric Hindrance) التفاعل.

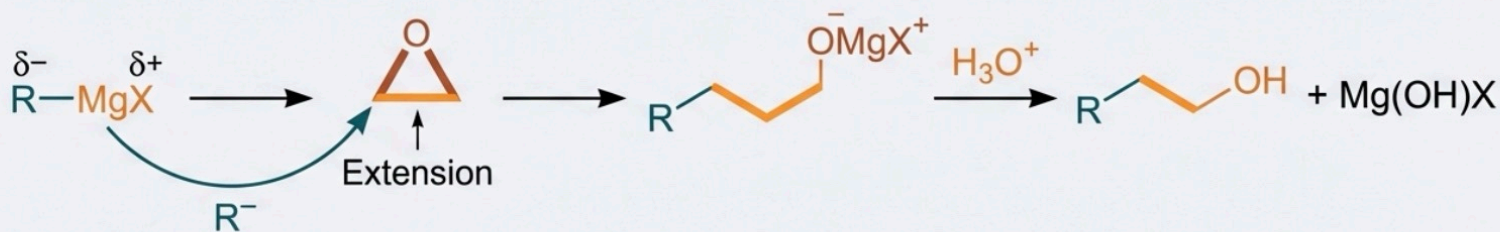
مكان الهجوم	الوسط
الأكثر تفرعاً	حمضي
الأقل تفرعاً	قاعدي

فتح الحلقة في الوسط القاعدي: التحكم الفراغي



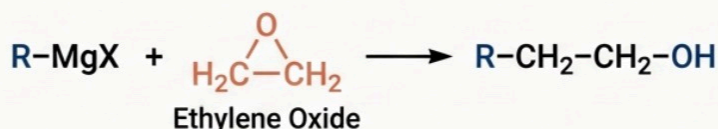
في الوسط القاعدي (النيوكليوفيلي)، يحدث الهجوم على ذرة الكربون الأقل إعاقة فراغية ($\text{S}_{\text{N}}2$) تقليدي.

استخدام كواشف جرينارد مع الإيبوكسيدات

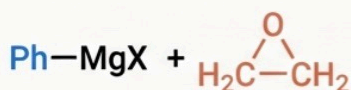


هذا التفاعل مفيد جداً لتطويل السلسلة الكربونية بمقدار ذرتي كربون، وينتج كحولات أولية.

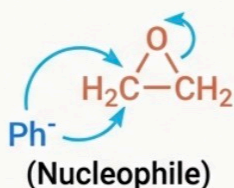
بناء السلاسل الكربونية: تفاعل جرينارد مع الإيبوكسيد



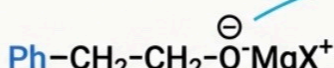
1. Reactants:



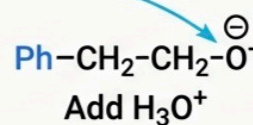
2. Attack:



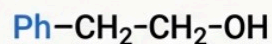
3. Intermediate:



4. Workup:



5. Product:

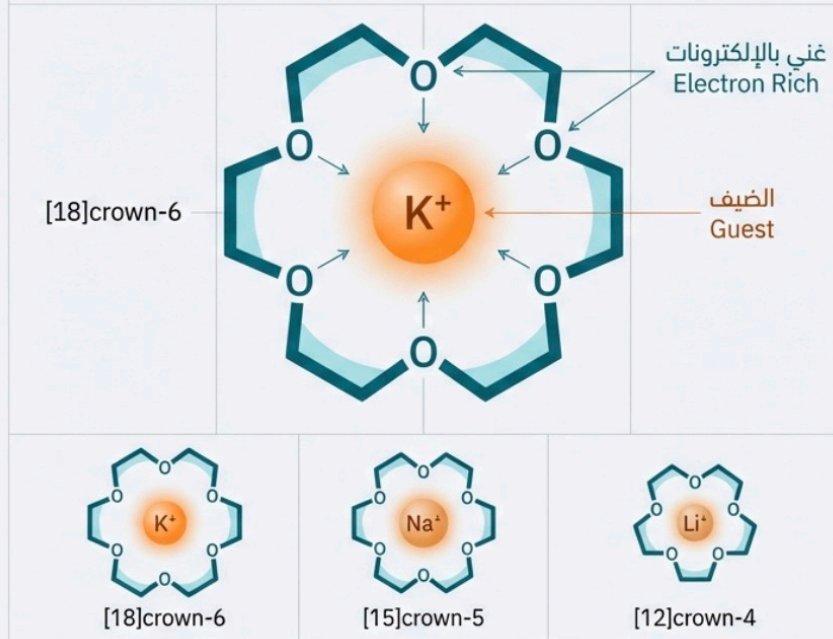


أهمية التفاعل: تحويل كاشف جرينارد إلى كحول أولي مع زيادة طول السلسلة الكربونية بذرتين.

قاعده Insider Logic

القاعدة: كاشف جرينارد (نيوكليوفيل قوي) يهاجم الإيبوكسيد عند الكربون الأقل إعاقة فراغية (Steric Hindrance). النتيجة: الكحول الناتج دائماً كحول أولي.

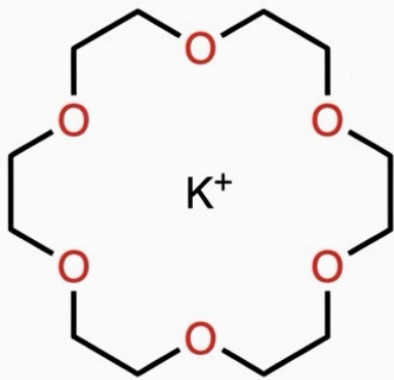
الإيثرات التاجية: كيمياء المضيف والمضيف



الإيثرات التاجية (Crown Ethers) لها تجويف محدد يستطيع "اصطياد" كاتيونات كاتيونات فلزية محددة. مثال: [18]crown-6 يناسب أيون البوتاسيوم (K^+).

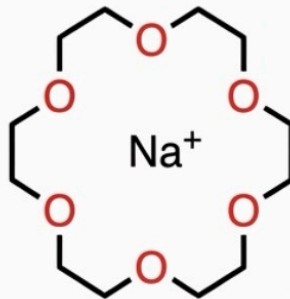
الإيثرات التاجية: كيمياء المضيف والمضيف

Host-Guest Chemistry



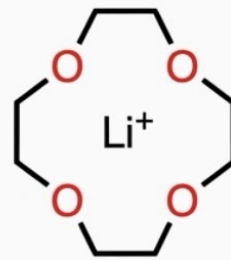
[18]crown-6

Fits K^+



[15]crown-5

Fits Na^+



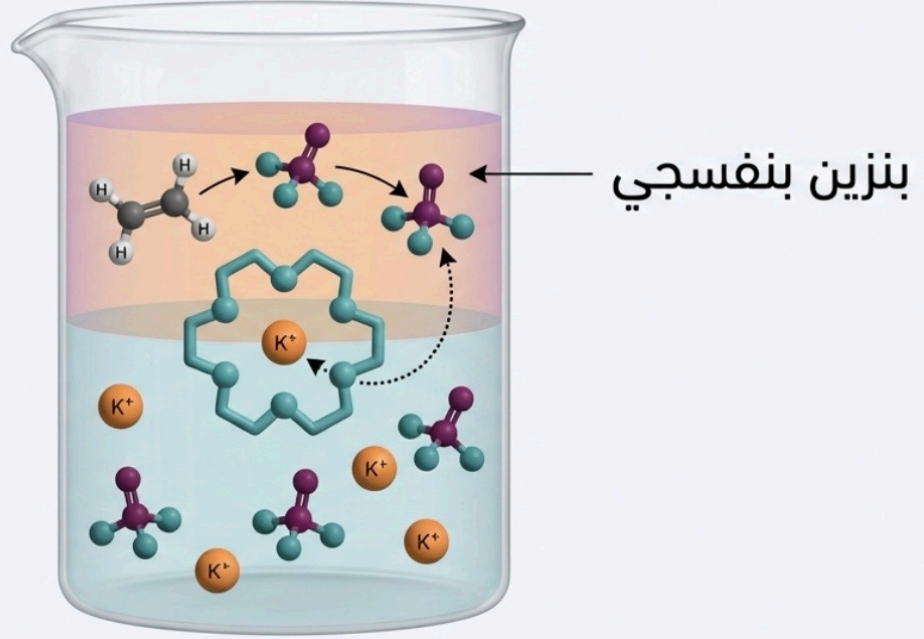
[12]crown-4

Fits Li^+

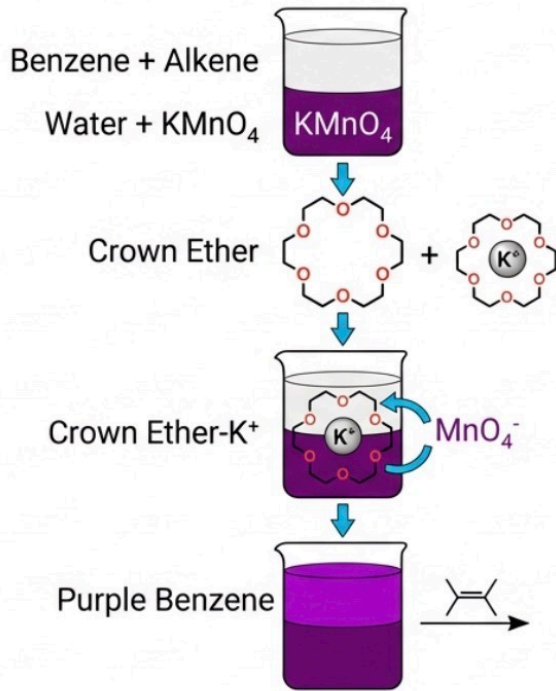
التصميم الجزيئي:

- الداخل: غني بالإلكترونات (أكسجين) لجذب الكاتيون.
- الخارج: هيدروكربوني (غير قطبي) ليذوب في المذيبات العضوية.

حفز نقل الطور (Phase Transfer Catalysis)



حفز انتقال الطور: قصة البنزين البنفسجي



1. The Problem

لا يحدث تفاعل الأيونات (MnO_4^-) لا تذوب في البنزين.

2. إضافة Crown Ether

يقوم "باحتطاف" أيون البوتاسيوم (K^+).

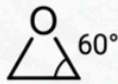
3. Transport

البنزين "يقو" المسطاف على (Crown Ether-K^+) ونمؤلة الأتعلم على ، البنزين (MnO_4^-) وتاروين بحسيت بوريلي المتجالت.

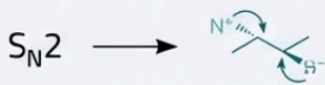
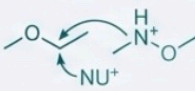
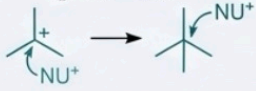
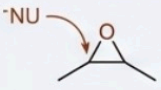
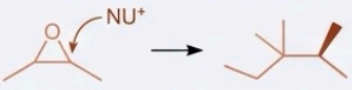
4. البنزين البنفسجي:

برمنجات حرة ونشطة للغاية في الوسط العضوي.

ملخص الفصل: الإيثرات مقابل الإيبوكسيدات

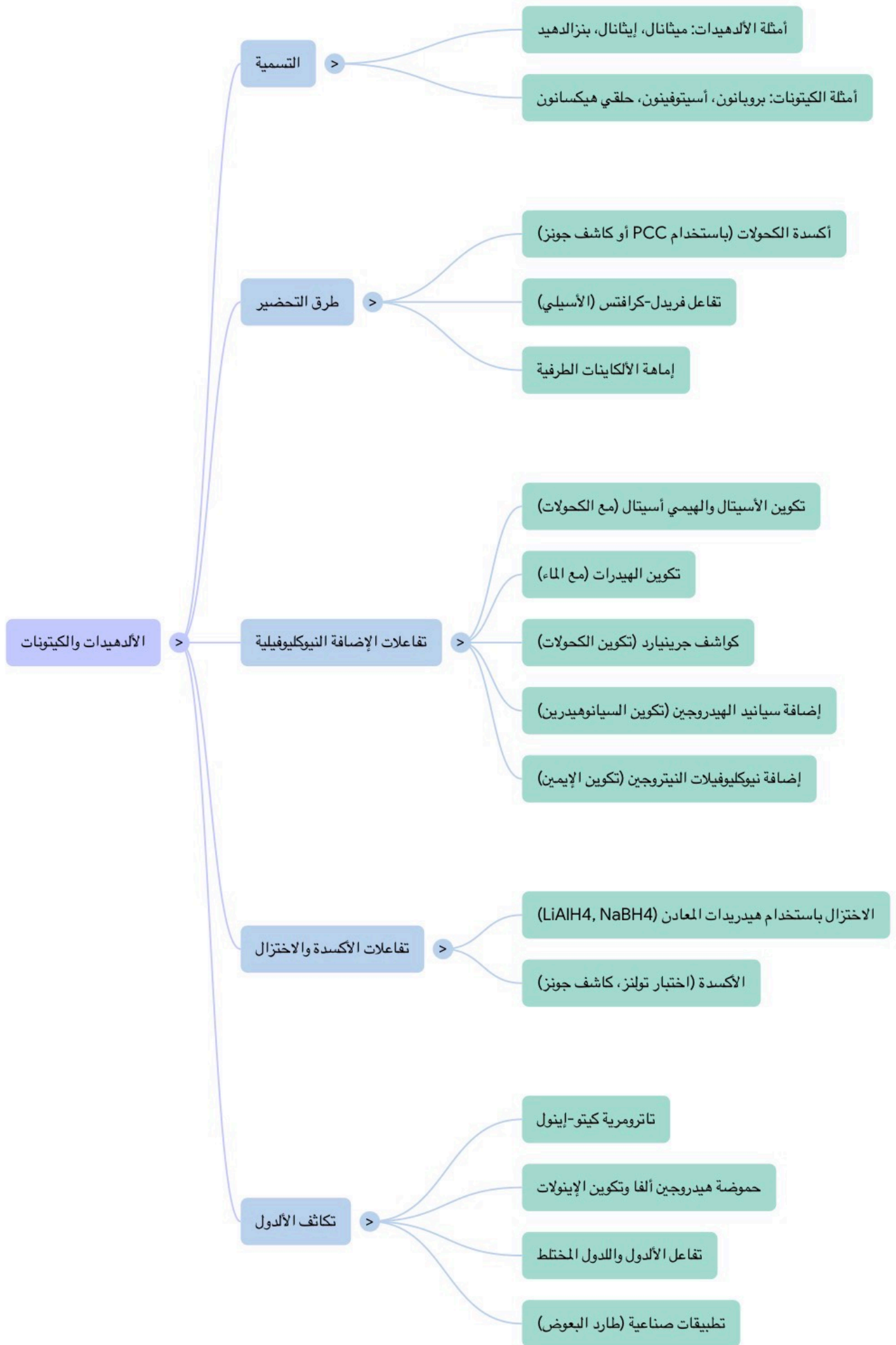
Ethers (الإيثرات)	Epoxides (الإيبوكسيدات)
التفاعلية: Low (Inert / الخمول)	التفاعلية: High (Strain / التوتر)
البنية: Open chain, stable (sp^3). $R-CH_2-O-CH_2-R'$	البنية: 3-membered ring, strained (60°). 
Key Reaction: التفاعل الرئيسي: Cleavage by HI/HBr only (Acidic)	Reaction: التفاعل الرئيسي: Ring Opening (Acidic: More Sub / Basic: Less Sub).
Major Use: الاستخدام الرئيسي: Solvents.	Use: الاستخدام الرئيسي: Synthesis intermediates

ملخص التوجيه (Regioselectivity Cheat Sheet)

تكوين ويليامسون Williamson Synthesis	شرط Condition	آلية Mechanism
	Primary Halide هاليد أولي 	$S_N2 \rightarrow$ 
تكسير الإيثر بالحمض Ether Cleavage (Acid)	Condition	النتيجة Outcome
	Primary vs Tertiary أولي مقابل ثالثي	Attack less hindered (S_N2) مهاجمة الأقل إعاقه  Carbocation (S_N1) كاثيون كربوني 
فتح الإيبوكسيد بالحمض Epoxide Opening (Acid)	Condition	المهاجمة Attack
	H^+ 	More Substituted Carbon أكثر استبدالاً 
فتح الإيبوكسيد بالقاعدة Epoxide Opening (Base)	Condition	المهاجمة Attack
	Nucleophile نيوكليوفيل 	Less Substituted Carbon أقل استبدالاً 



أدوات الكيميائي



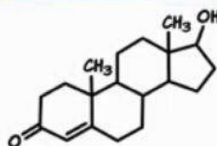
Chapter-9

Aldehydes and Ketones



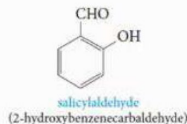
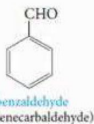
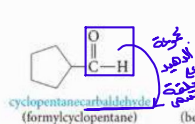
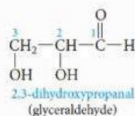
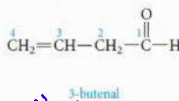
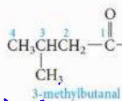
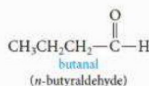
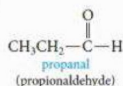
Cinnamaldehyde

TESTOSTERONE

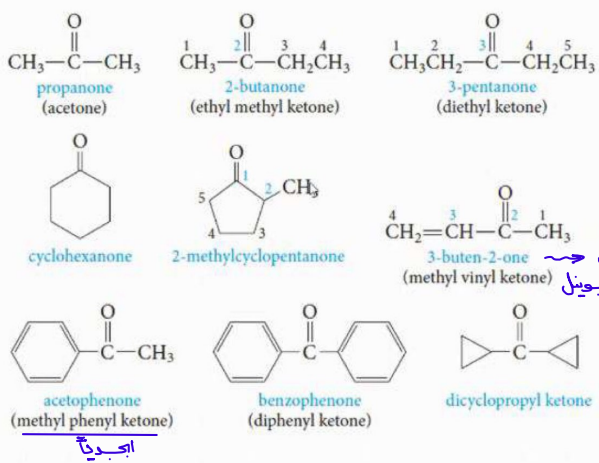


1

Nomenclature of Aldehydes and Ketones



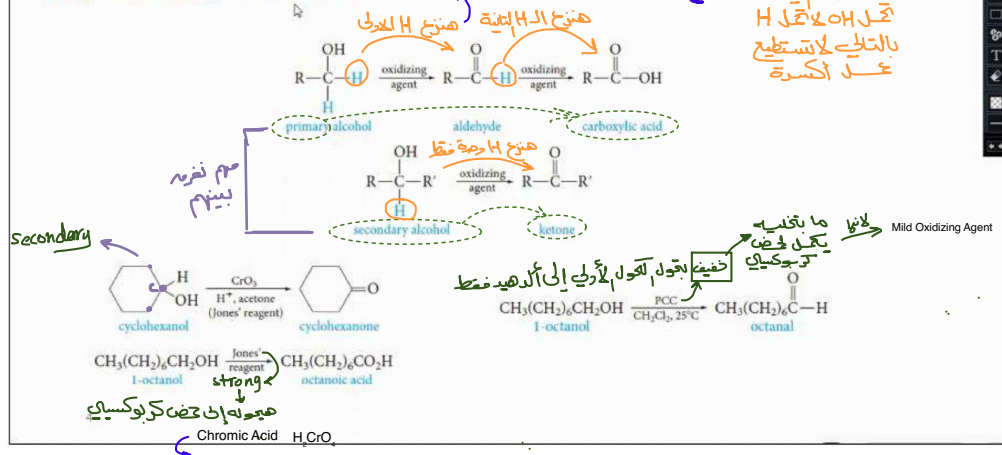
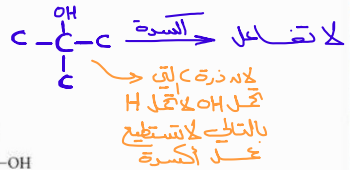
2



من طرف
المترب للكتونيل

Synthesis of Aldehydes and Ketones

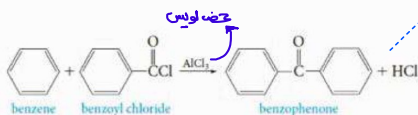
1. By Oxidation of Alcohols



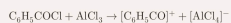
يصير في نفس لحظة التفاعل

Synthesis of Aldehydes and Ketones

2. By Friedel-Craft Acylation of Aromatic Compounds



1. تكوين كاشف الأسيلة (أيون الأسيل).



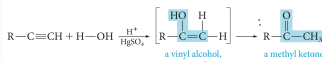
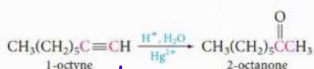
1. هجوم البنزين على أيون الأسيلة



1. استعادة AlCl₃ وتكوين HCl



3. By Hydration of Terminal Alkynes



Handwritten notes:

- من ← لو رابطته الثلاثية
- غير طهرية (في الداخل)
- له يحدث تفاعل

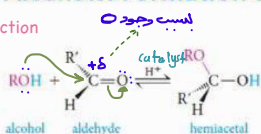
Reactions of Aldehydes and Ketones; Nucleophilic Addition to Carbonyl Groups

1. Addition of Alcohols: Formation of Hemiacetals and Acetals

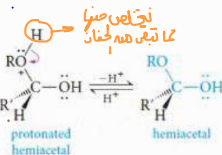
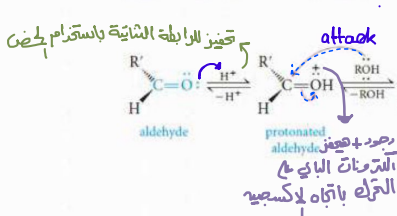
Acid catalysed reaction

Handwritten notes:

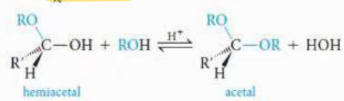
- لا يحصل تفاعل
- تنشيط مجموعة الكربونيل



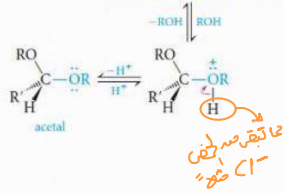
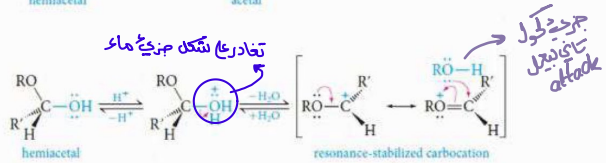
A hemiacetal contains both alcohol and ether functional groups on the same carbon atom.



In the presence of **excess alcohol**, hemiacetals react further to form **acetals**. $\rightarrow$ diether
 $\downarrow$
 $2OR$



An acetal has two ether functional groups on the same carbon atom.



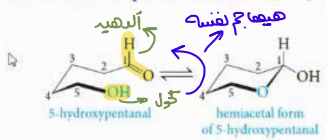
كحول + الدهيد $\rightarrow$ هيمي اسياتال $\rightarrow$ اسياتال

هجوم نيوكليوفيلي داخلي

تفاعل بينه وبين الجزيء المستقر

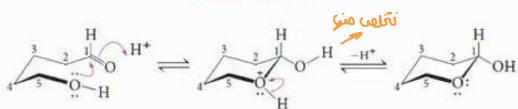
داخل

Intramolecular Nucleophilic Addition; Cyclic Hemiacetal $\rightarrow$ الكحول هيجام نفسه



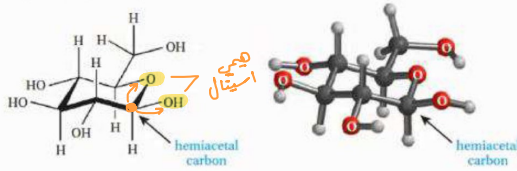
In a cyclic hemiacetal, the ether functional group is cyclic.

نفس لسابوه ولنه تستبدل
 الرابطة داخل $\rightarrow$ اعلاه الكفاية



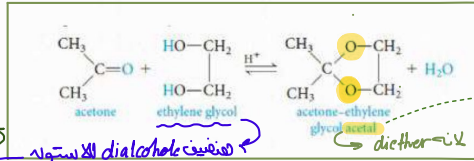
For example, glucose is an important carbohydrate that exists as a cyclic hemiacetal.

يعتبر هيمي اسياتال



يكونوا راضية
بأنه مثل الألفيد

Ketones also form acetals. If, as in the following example, a glycol is used as the alcohol, the product will be cyclic.

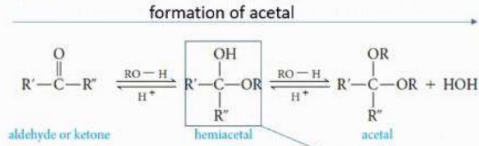


صنعنا عليه لانه
صغنا جبرلتية

يفتح بدل ما نضيف على طولية

اصفنت جزئي لكان مرتبة لنفس لجري

To summarize, aldehydes and ketones react with alcohols to form, first, hemiacetals and then, if excess alcohol is present, acetals.



hydrolysis of acetal

الريفة
نضيف H₂O + H⁺

مقا اجمع الاستيال
ار ليعني استيال لاصلام كيتونه

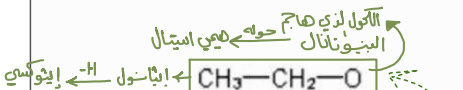
The hemiacetal intermediate usually cannot be isolated.

صيرح لاصلام

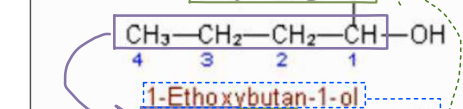
لهي أستيال لا تستطيع فصله لذلك لو ما قدرنا فصله

دكه هناك كمية زائدة من الكحول -> هتفلم منه الريفه اوليتونه -> استيال مباشرة

Nomenclature of hemiacetals and acetals



الأكول لزي هاجم
البيوتانال
حولته هيمي استيال



نسميه على أنه كحول
مجموعة الأيتوكسي
فريقته على كربونه رقم 1

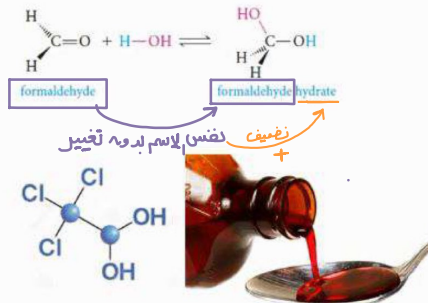
اساس المركب قبل
ما لاقول إلى
هيمي استيال

- ① عند ذرة الكربون
C-OH
C-OR
هيمي كيتال
- ② نزيد المركب لأصله
(حسب عدد ذرات C)
نضيف المجموعات الفرعية
- ③

كانه ألكانه
مجموعة
أيتوكسي
نفس الكربون

Reactions of Aldehydes and Ketones; Nucleophilic Addition to Carbonyl Groups

2. Addition of Water; Hydration of Aldehydes and Ketones



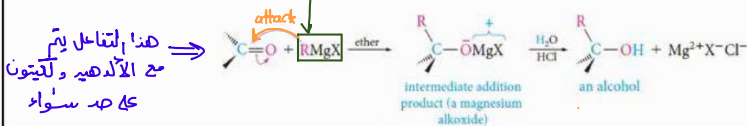
Chloral hydrate (trichloroacetaldehyde hydrate) is used in medicine as sedative.

مسكن ومهدئ

11

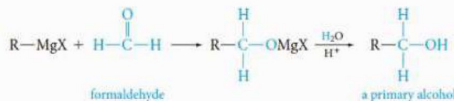
Reactions of Aldehydes and Ketones; Nucleophilic Addition to Carbonyl Groups

3. Addition of Grignard reagents $\rightarrow Nu^-$



Formaldehyde gives primary alcohols.

الحالة الوحيدة التي ينتج فيها كحول أولي



من نوع الألدهيد يؤثر على طبيعة الناتج

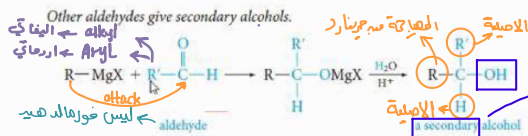
نورمالدهيد
كحول أولي
أي ألدهيد
كحول ثانوي

صورمالدهيد + جرينارد

لانه يحق له شرط الأولي

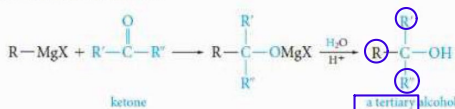
الغرومالدهيد
الآلدهيد التي سترتبط مع R
عندها 2H
جرينارد

Other aldehydes give secondary alcohols.

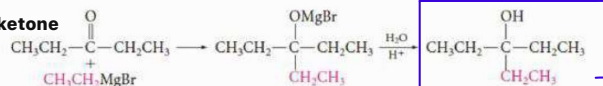


اي الذهبية
غير لاديه
يعطى كقول نلوي

Ketones give tertiary alcohols.



Diethyl ketone



کے ذریعے

13

مهم ← كول ← ثاني ← ثالثي

↓ ↓ ↓

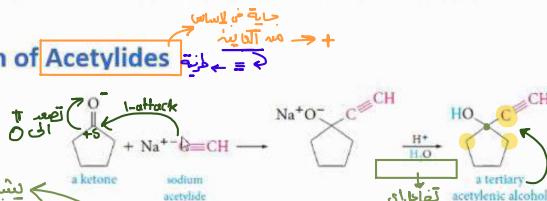
حورما الرهيبة اي الرهيبة كيتو

↓ ↓ ↓

الغورما الرهيبة الرهيبة كيتو

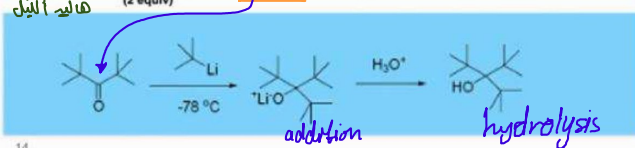
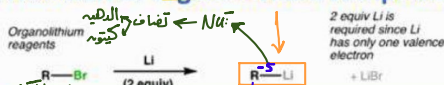
Reactions of Aldehydes and Ketones; Nucleophilic Addition to Carbonyl Groups

4. Addition of Acetylides



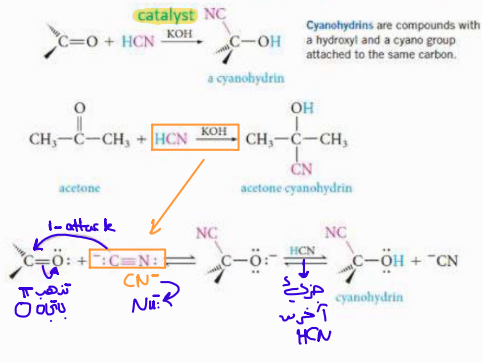
Hydrolysis

5. Addition of organolithium compounds

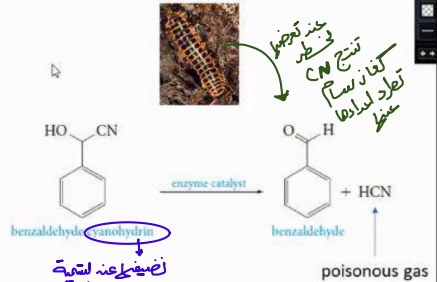


Reactions of Aldehydes and Ketones; Nucleophilic Addition to Carbonyl Groups

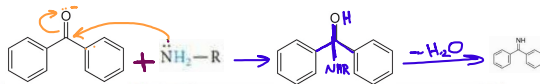
5. Addition of Hydrogen Cyanide; Cyanohydrins



Cyanohydrin chemistry plays a central role in the defense system of *Apheloria corrugata*.

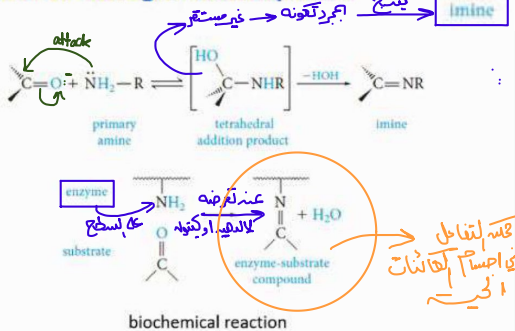


15



Reactions of Aldehydes and Ketones; Nucleophilic Addition to Carbonyl Groups

6. Addition of Nitrogen Nucleophiles



16

Reactions of Aldehydes and Ketones

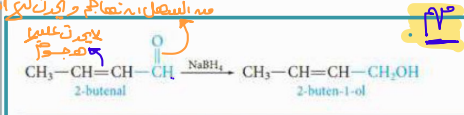
7. Reduction reaction

The most common metal hydrides used to reduce carbonyl compounds are **lithium aluminum hydride (LiAlH₄)** and **sodium borohydride (NaBH₄)**.

التجارب التي تستخدم في عملية الاختزال

من السهل استخدامهم ويتركز على الاختزال

صوديوم بورايد

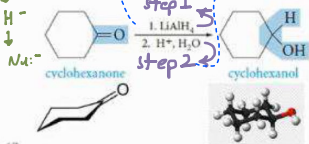
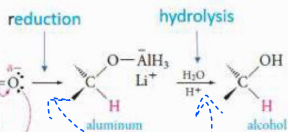


Because a carbon-carbon double bond is not readily attacked by nucleophiles, it remains intact during the course of the reaction.

لا اضع للكسبة والكربونيل عند الاختزال لا تتحلل الرابطة الثنائية

يحدث فقط تحيئة الكربونيل
يقول ان كحول هذه ليس من السهل ان

لا تلتصق الرابطة يحدث عليها هجوم نيوكليوفيل
الثنائية في الكسبة من ايدها



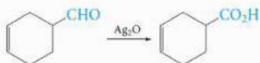
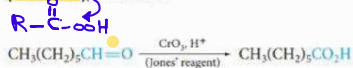
17

Reactions of Aldehydes and Ketones

8. Oxidation reaction

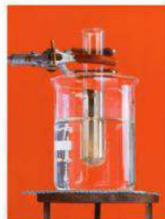
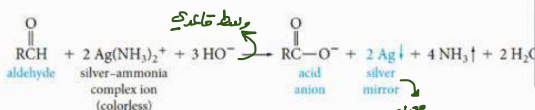


Because the reaction occurs easily, many oxidizing agents, such as **KMnO₄**, **CrO₃**, **Ag₂O**, and peracids (**RCOOOH**), will work.



18

Tollens' silver mirror test: A laboratory test that distinguishes aldehydes from ketones takes advantage of their different ease of oxidation. In the this test, the silver-ammonia complex ion is reduced by aldehydes (but not by ketones) to metallic silver.*



Tollens' silver mirror test

منه
تترسب على
جدار القدر

كيتول في التأكسدة

Ketones also can be oxidized, but require **special oxidizing conditions**.



مركبات في تفاعلات التأكسدة

Reactions of Aldehydes and Ketones

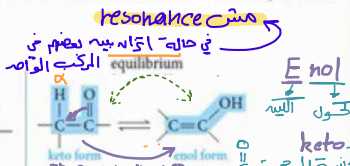
9. Aldol Condensation

Introduction to Aldol Condensation

A. Keto-Enol Tautomerism

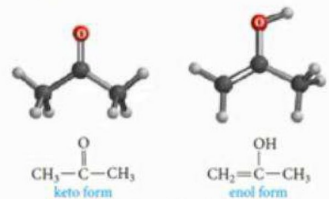
Aldehydes and ketones may exist as an equilibrium mixture of two forms, called the keto form and the enol form. The two forms differ in the location of a proton and a double bond.

An α -hydrogen is attached to the α -carbon atom, the carbon atom adjacent to a carbonyl group.



This type of structural isomerism is called tautomerism (from the Greek *tauto*, the same, and *meros*, part). The two forms of the aldehyde or ketone are called tautomers.

Notice that tautomers are **NOT** resonance structures.



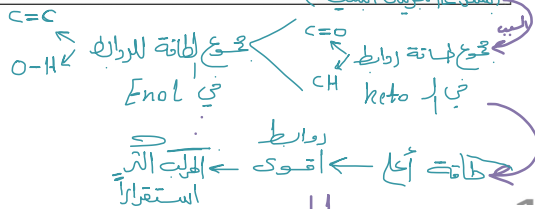
Most simple aldehydes and ketones exist mainly in the keto form. Why?

keto form is more stable than the enol form because the C=O plus C-H bond energy present in the keto form is greater than the C=C plus O-H bond energy of the enol form.

Enol < keto

keto أكثر استقراراً من Enol

(لأنه في الكيتو الرابطة البسيطة)



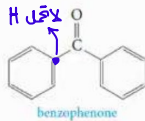
ketone ← chol تحويل لنتريه



حالات نسابة

فينول
enol > keto

→ صوم جداً
في حل طيسا نل

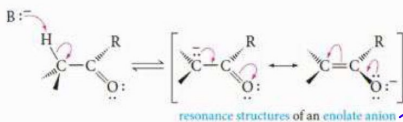


← ما عند الفاصلة

أي الذهب أو كيتو لا عتله ألفا- هيدروجين لا يذوب في الماء

19

Aldol Condensation ← لا يحدث إلا بوجود ألفا-هيدروجين (لوحظي الفا-هيدروجين ← لا تفاعل)



An enolate anion is formed by removal of the α -hydrogen of a ketone or aldehyde.

$\text{Enol} \rightleftharpoons \text{Enolate}^-$

$$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \parallel \\ \text{:}\ddot{\text{C}}\text{:} - \text{CH}_3 \\ \uparrow \\ \text{:}\ddot{\text{C}}\text{:} - \text{H} \\ \mid \\ \text{H} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \mid \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \mid \\ \text{H} \end{array} \right]$$
 enolate anion of acetone

enolate anion of acetone

٢٥٠
٢٥١
٢٥٢
٢٥٣
٢٥٤

2 resonances $\rightarrow$ استقرار

22

① يسحب الإلكترونات
 الكهربية الألكترونية
 للبروتون
 $O^{\delta-}$ $C^{\delta+}$

② يطبق كربون-بنيان
 كتابة التذبذبة منه كربون ألفا
 $C^{\delta+}$ $C^{\delta+}$

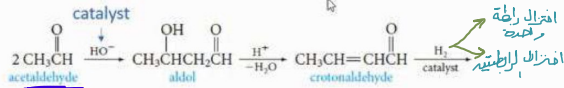
③ يسحب $C^{\delta+}$ ألفا كتابة التذبذبة
 منه البروتون
 $H^{\delta+}$

④ B^- H^+ S H C O

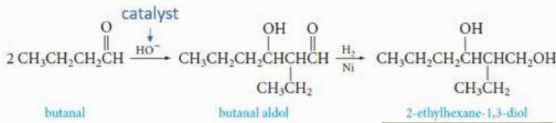
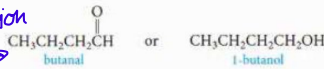
Commercial Syntheses via the Aldol Condensation

عمل تظويل المركبات العضوية

Aldols are useful in synthesis of many commercial organic compounds



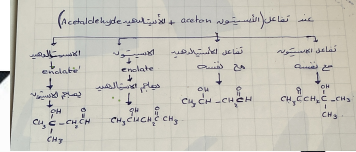
elongation



mosquito repellent

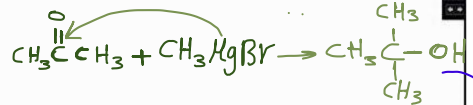
The aldol condensation is also used in nature to build up (and, in the case of reverse aldol condensations, to break down) carbon chains.

25



* اذا عندي ألدهيد أر
ليكمه مربري اعلى تطويل

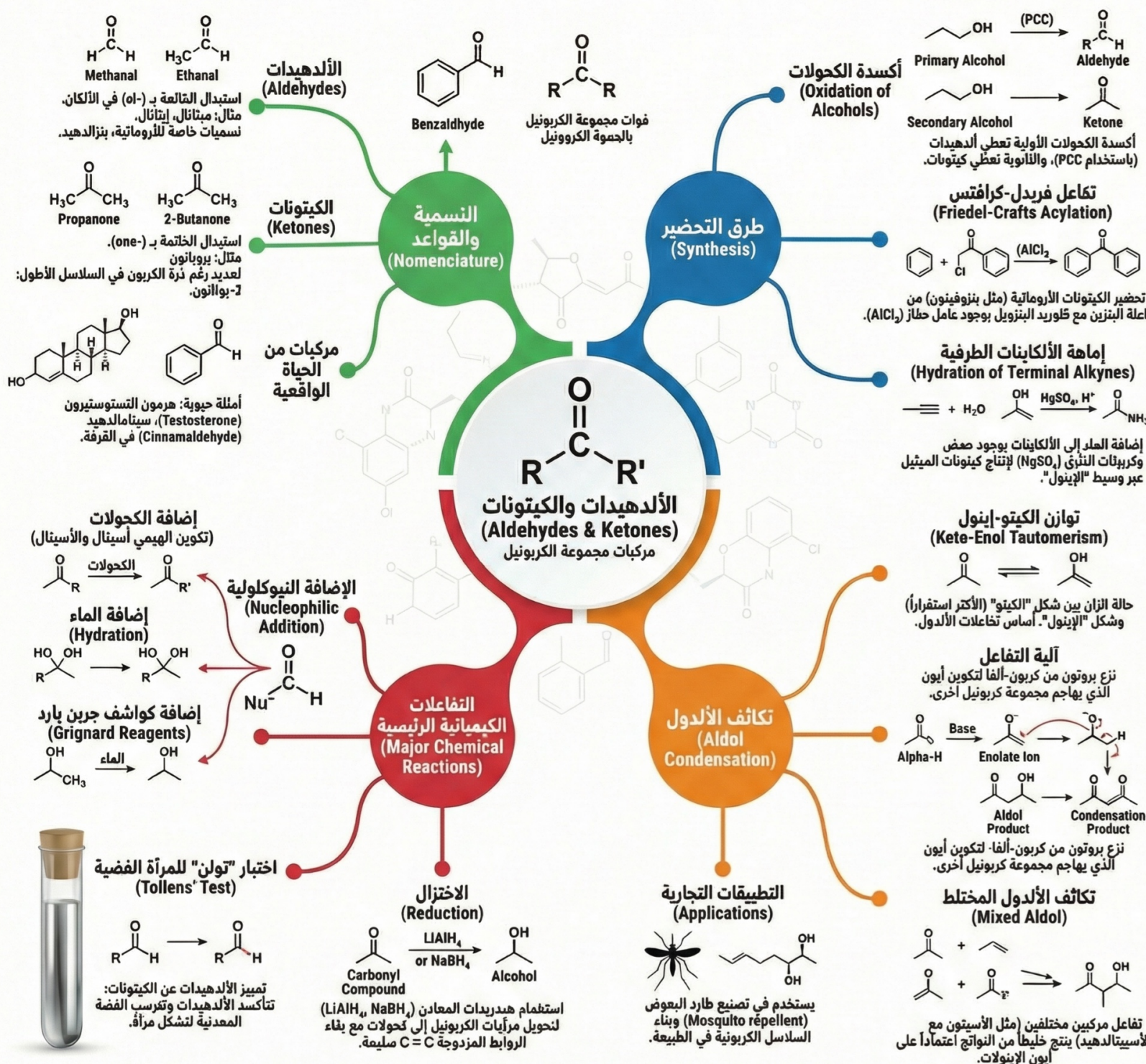
(اضيف 2C) ← Aldol Condensation

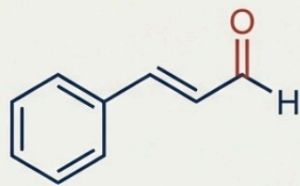


مثال آخر elongation

أهمية
تأثيرية
مادة
طيارة
البخوص

الدليل الشامل للكيمياء العضوية: الألدهيدات والكيوتونات (الفصل التاسع)



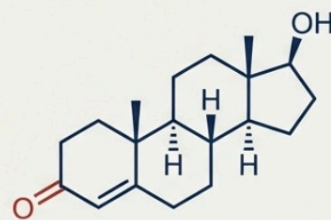


Cinnamaldehyde



الألدهيدات والكيونات: كيمياء مجموعة الكربونيل

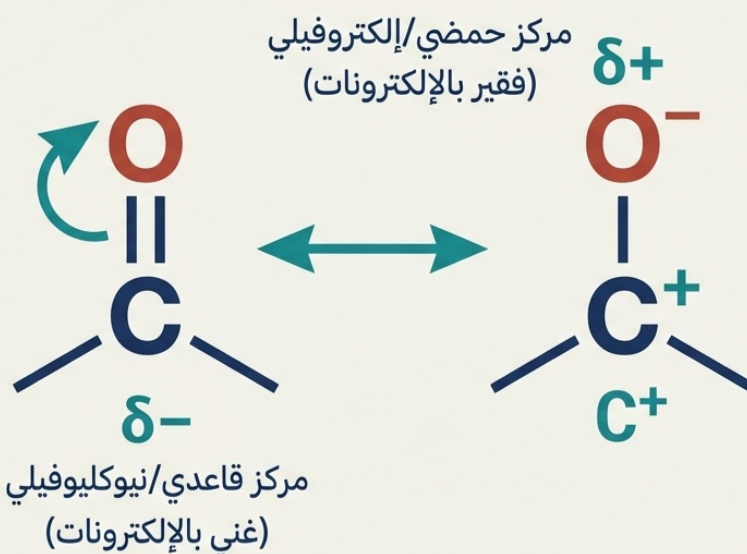
Aldehydes and Ketones:
Chemistry of the Carbonyl Group



1. الألدهيد (Aldehyde): مجموعة الكربونيل طرفية (مرتبطة بهيدروجين واحد على الأقل).
2. الكيتون (Ketone): مجموعة الكربونيل وسطية (مرتبطة بمجموعتي كربون).
- الكيتون (Ketometone): مجموعة الكربونيل وسطية (مرتبطة بمجموعتي كربون).

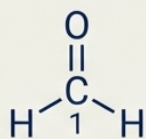
سر الفعالية: قطبية مجموعة الكربونيل والرنين

الرابطية المزدوجة بين الكربون
والأكسجين قطبية للغاية. يسحب
الأكسجين الكثافة الإلكترونية، مما
مما يجعل ذرة الكربون هدفاً سهلاً
للهجوم النيوكليوفيلي.

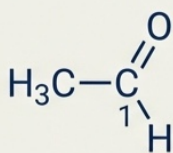


قواعد التسمية النظامية (IUPAC Nomenclature)

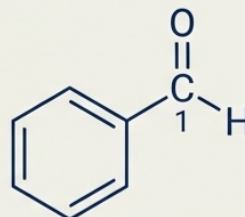
الألدهيدات (-al)



Methanal
(Formaldehyde)



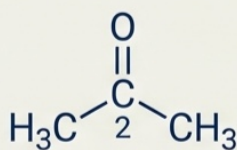
Ethanal
(Acetaldehyde)



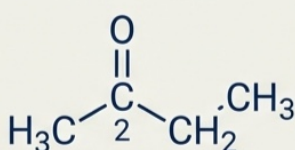
Benzaldehyde

ترقيم السلسلة يبدأ دائماً من الطرف الأقرب لمجموعة الكربونيل.

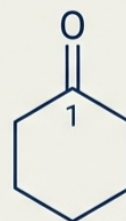
الكيتونات (-one)



Propanone
(Acetone)



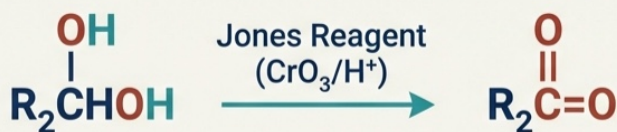
Butanone



Cyclohexanone

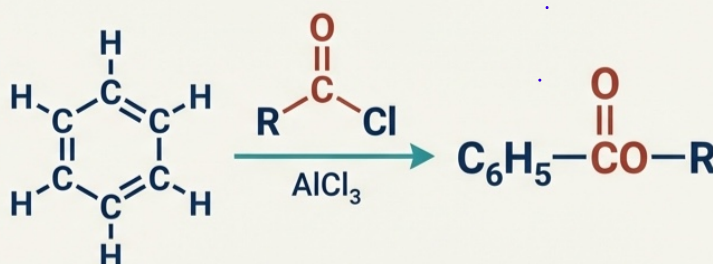
طرائق التحضير: الأكسدة وفريدل-كرافت

1. أكسدة الكحولات

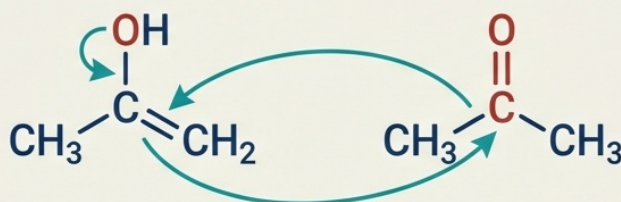
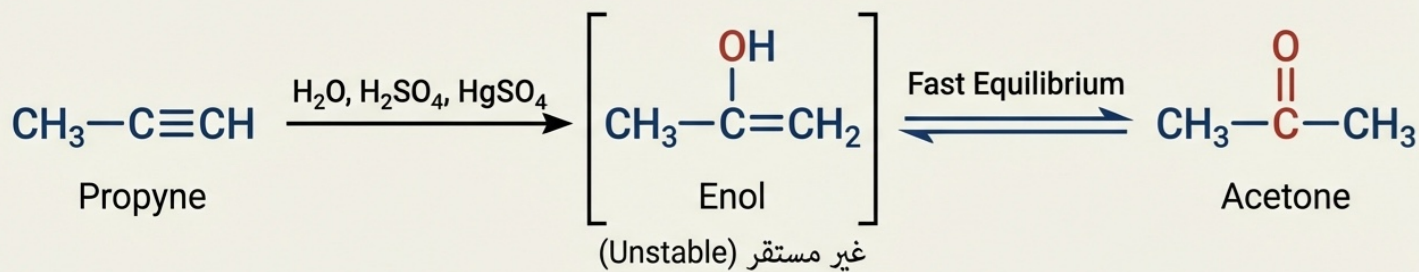


تنبيه: الكحولات الأولية تتطلب PCC لتجنب الأكسدة المفرطة.

2. أسيلة فريدل-كرافت

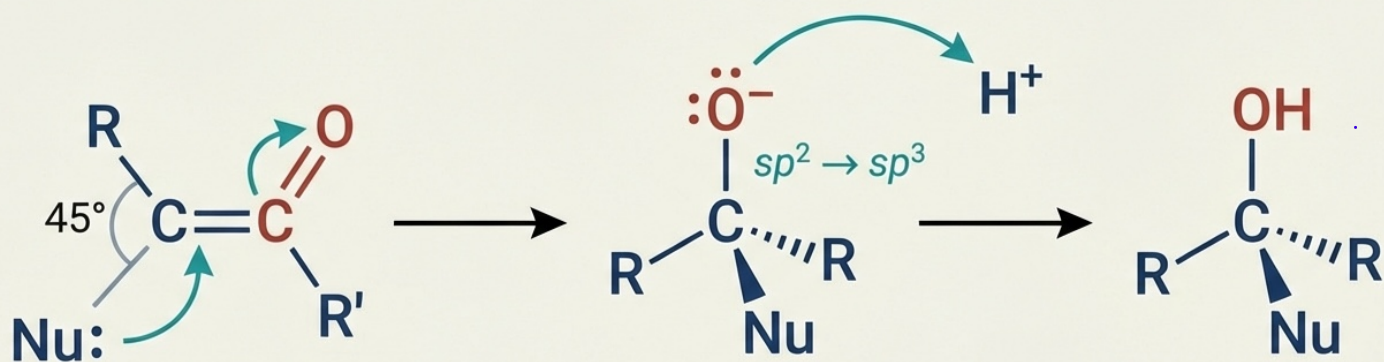


إمالة الألكينات: من الإينول غير المستقر إلى الكيتون



تتبع الإضافة قاعدة ماركوفنيكوف. يتحول الإينول سريعاً إلى الشكل الكيتوني الأكثر استقراراً (Tautomerism).

الميكانيكية العامة: الإضافة النيوكليوفيلية

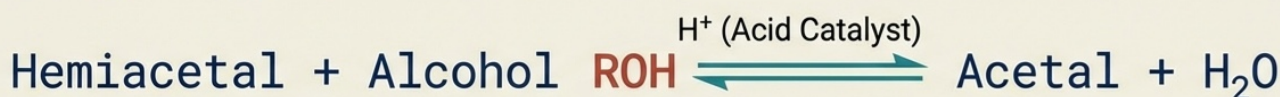
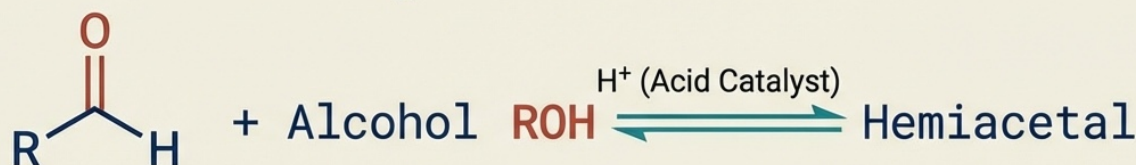


الهجوم النيوكليولي
على الكربون الموجب جزئياً.

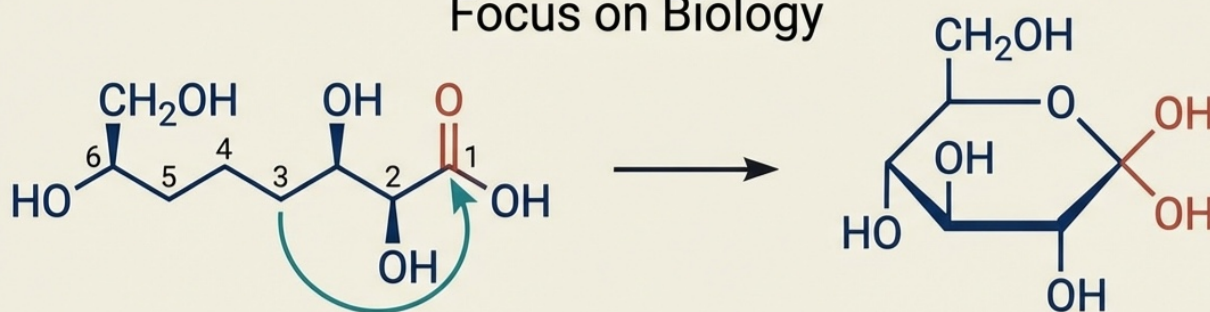
المركب الوسيط (Alkoxide).

البروتنة لتكوين الكحول.

إضافة الكحولات: تكوين الهيمي أسيتال والأسيتال

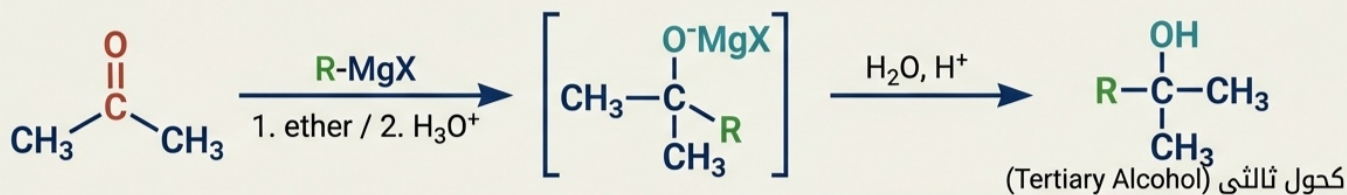
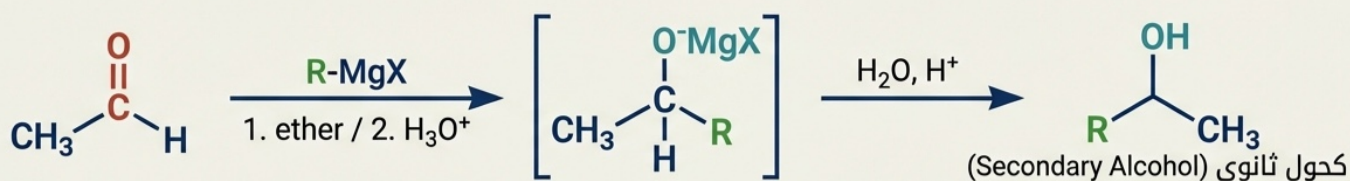
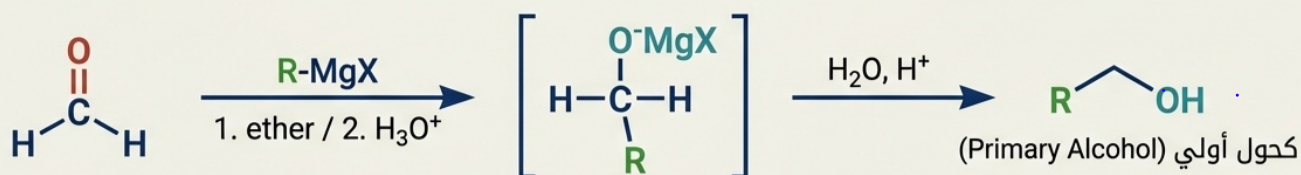


Focus on Biology



يحدث هذا التفاعل بشكل طبيعي في السكريات لتكوين الحلقات (Cyclic Hemiacetals).

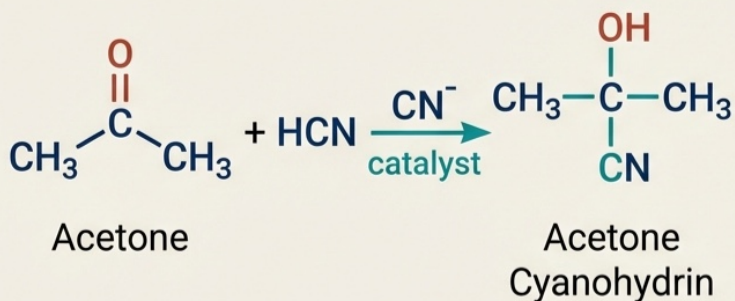
كواشف جرينيارد: بناء هيكل كربوني جديد



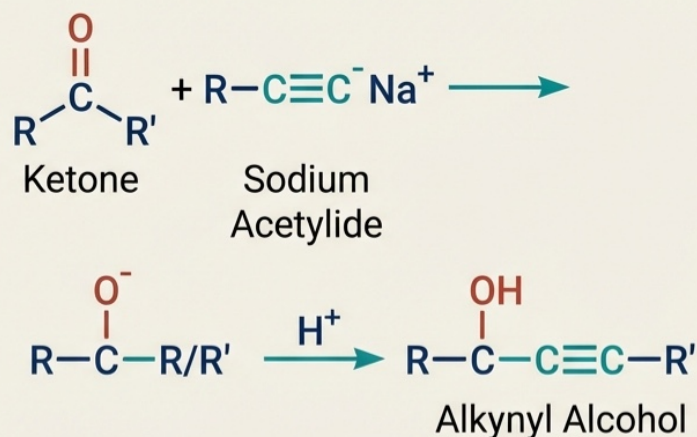
تحذير: يجب أن يكون الوسط جافاً تماماً (Dry) لأن كاشف جرينيارد يتفاعل بشدة مع الماء، مما يؤدي إلى تدميره وتكوين ألكان.

إضافة سيانيد الهيدروجين والأسيتيدات

Cyanohydrin Formation

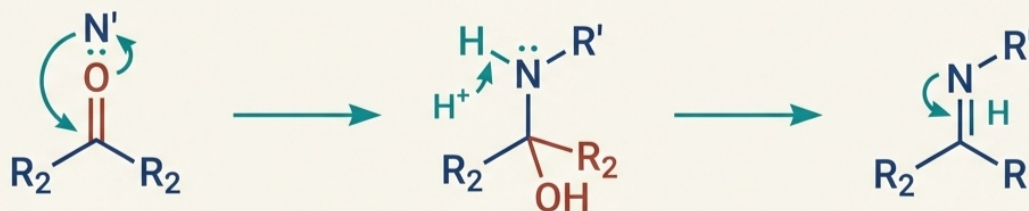
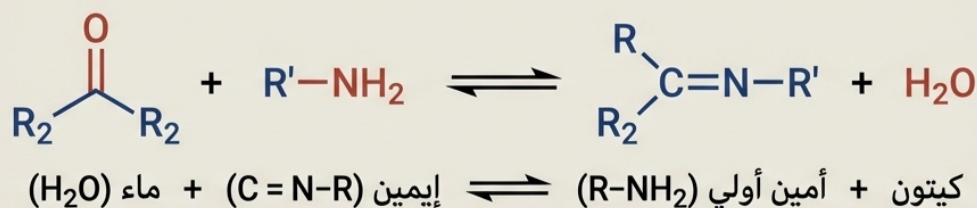


Acetylide Addition



تستخدم هذه التفاعلات لإضافة مجموعات وظيفية جديدة وبناء سلاسل كربونية أطول.

النوكليوفيلات النيتروجينية: تكوين الإيمين

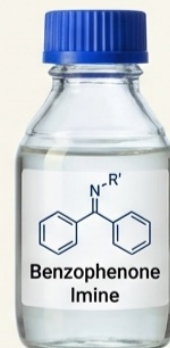


١. هجوم زوج الإلكترونات الحر على النيتروجين على مجموعة الكربونيل

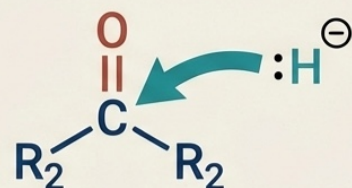
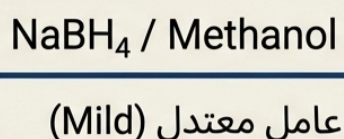
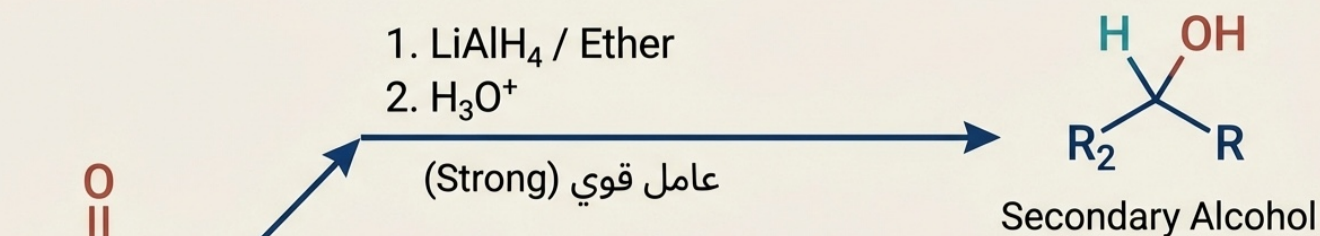
٢. انتقال البروتون لتكوين "كاربنولامين" (مركب H⁺ مركب وسطي)

٣. حذف جزيء ماء (OH و H) لتكوين الرابطة المزدوجة (C=N)

الإيمينات (C=N) تعرف بقواعد شيف (Schiff Bases) وتنتج عن تفاعل إضافة ثم حذف (Condensation).

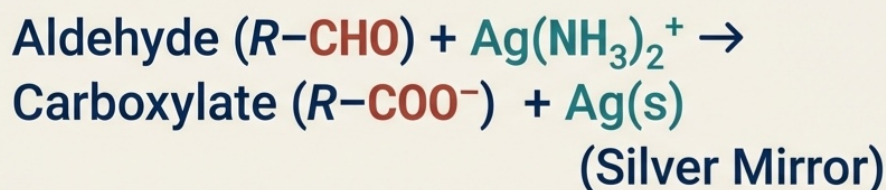


تفاعلات الاختزال: العودة إلى الكحولات



مصدر الهيدريد (H^-) هو الذي يقوم بالهجوم النيوكليوفيلي.

الأكسدة والتمييز المخبري: اختبار تولينز

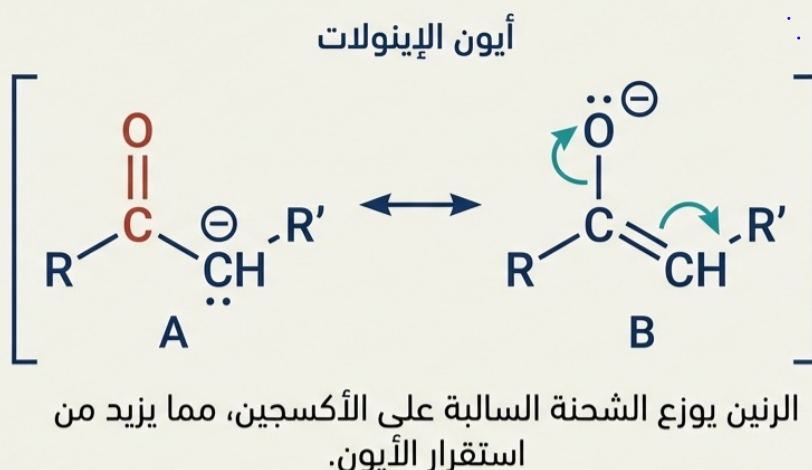
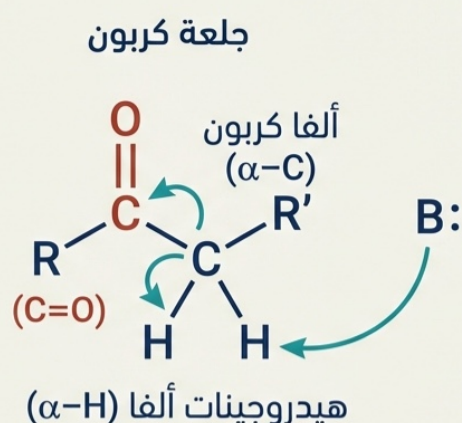


الكيتونات	الألدهيدات
لا تتأكسد في الظروف العادية.	تتأكسد بسهولة (وجود بروتون كربونيل).



اختبار مرآة الفضة (Tollens' Test) إيجابي مع الألدهيدات فقط.

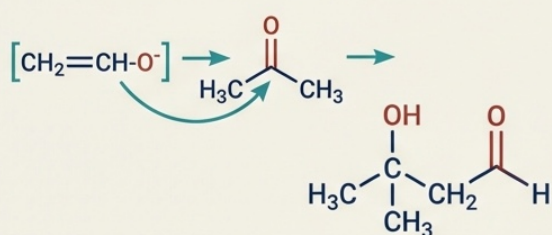
كيمياء كربون-ألفا: التوتوميرية وأيون الإينولات



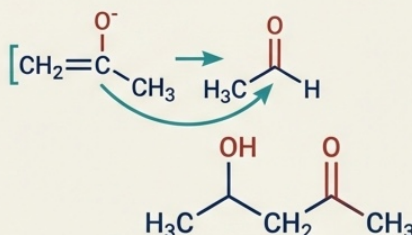
تكاثف الألدول: بناء جزيئات معقدة



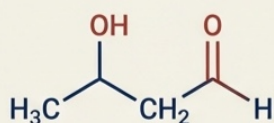
تفاعل الألدول المختلط:
الأسيتالدهيد كإينولات يهاجم الأسيتون



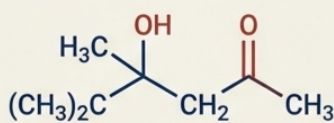
تفاعل الألدول المختلط:
الأسيتون كإينولات يهاجم الأسيتالدهيد



تفاعل الأسيتالدهيد مع نفسه



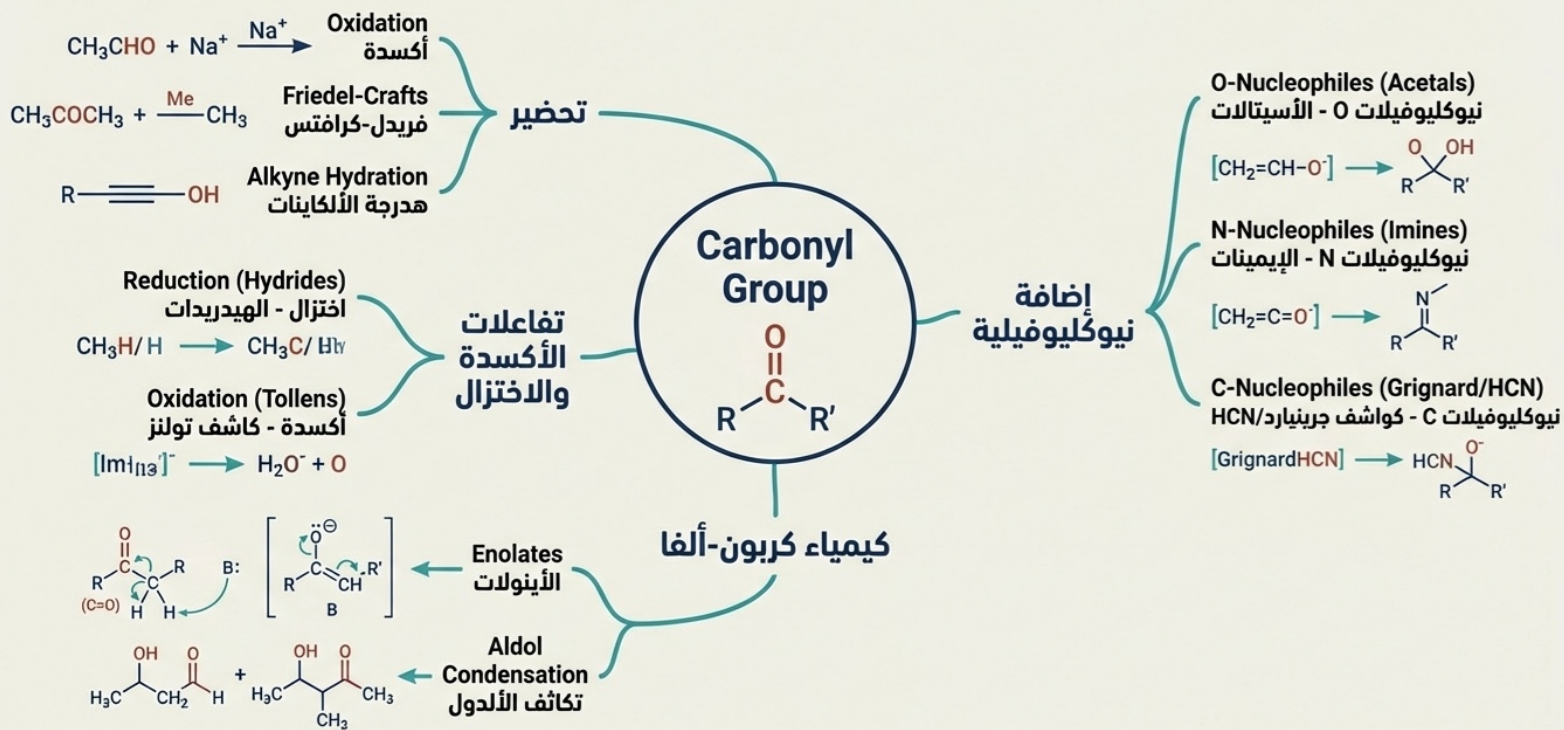
تفاعل الأسيتون مع نفسه

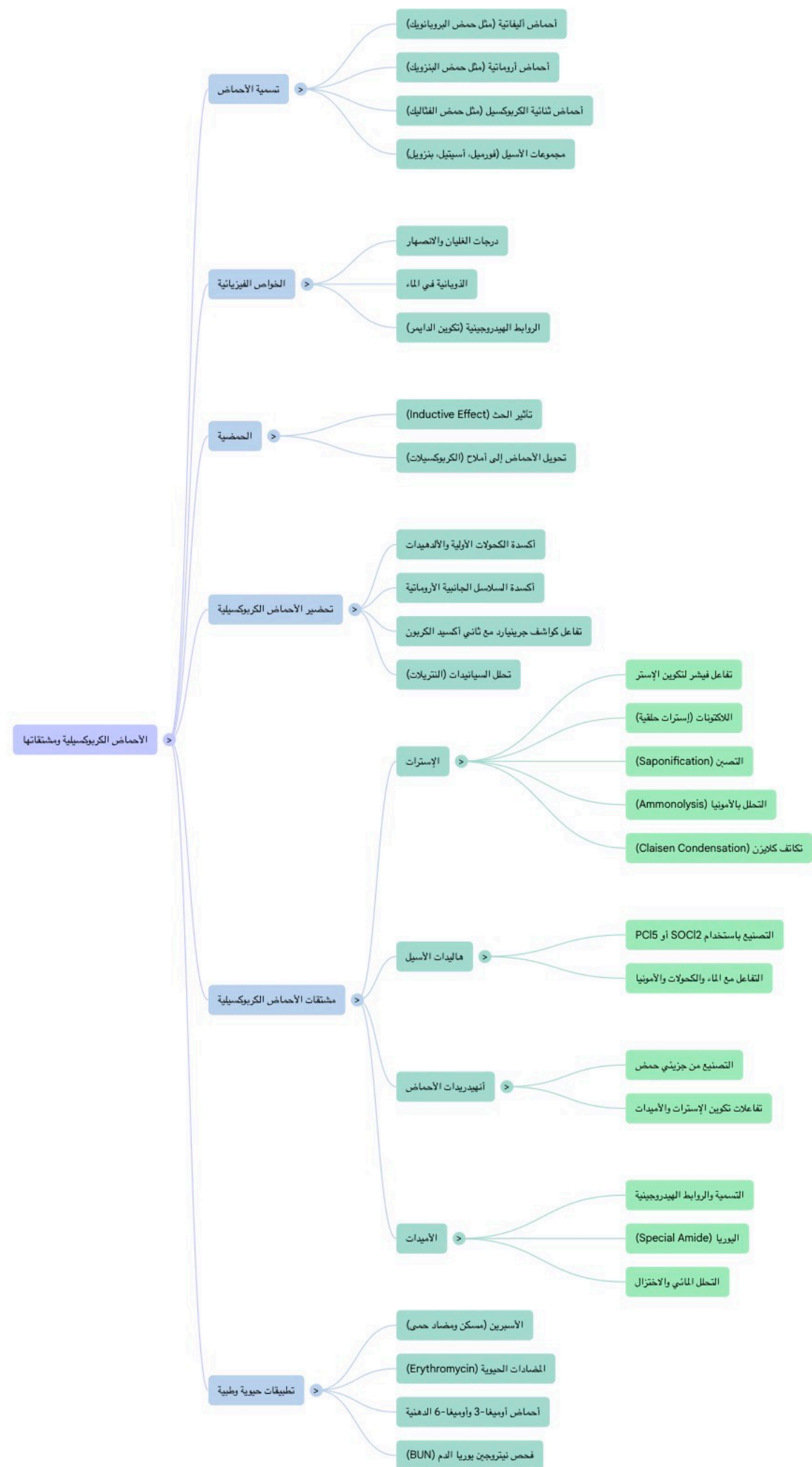


ملخص الآلية

1. تكوين الإينولات
2. الهجوم النيوكليوفيلي
3. التكاثف (فقدان ماء)

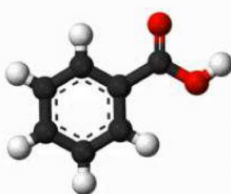
الخريطة الذهنية الشاملة





Chapter-10

Carboxylic Acids and Their Derivatives

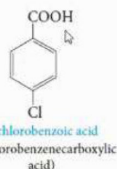
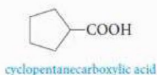
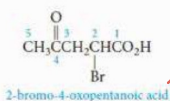
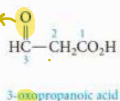
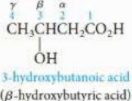
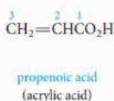
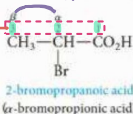


مضاد
البزوبان

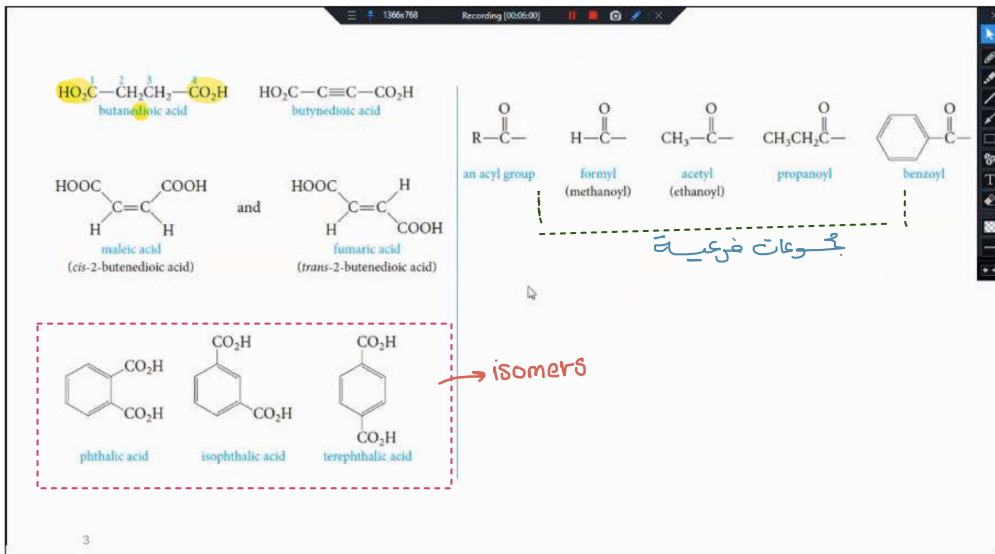
1

Nomenclature of Acids

Commonly



2



1366x768 Recording [0007:59]

Physical Properties of Acids

دراسة الخواص الفيزيائية من الاستقطاب - تربية قوة الارتباط - تربية الكفاءة

Table 10.3 Physical Properties of Some Carboxylic Acids

Name	bp, °C	mp, °C	Solubility, g/100 g H ₂ O at 25°C	
formic acid	101	8	miscible (∞) يذوب بشراهة شديدة	
acetic acid	118	17		
propanoic acid	141	-22		
butanoic acid	164	-8		
hexanoic acid	205	-1.5	1.0	0.06 0.01 0.4 (but 6.8 at 95°C)
octanoic acid	240	17		
decanoic acid	270	31		
benzoic acid	249	122		

كما تزداد درجة الانصهار - تزداد اللزوجة - تزداد اللزوجة - تزداد اللزوجة - تزداد اللزوجة

Hydrogen bonding

دائير

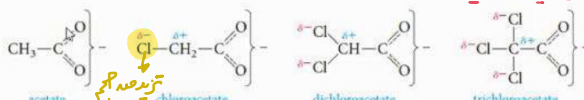
رابط هيدروجيني
 رابط هيدروجيني
 رابط هيدروجيني

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}(\text{R})-\text{OH}$

4

هناك علاقة قوية بين البنية الجزيئية والخواص الفيزيائية والكيميائية

Effect of Structure on Acidity; the Inductive Effect

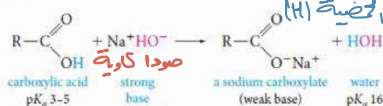


تزداد حموضة حمض

كل ما زاد عدد ذرات (Cl) المرتبطة مع الكربون

Conversion of Acids to Salts

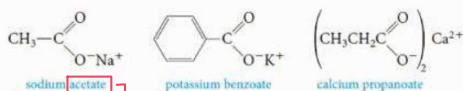
حمض + قاعدة ← ملح + ماء



Inductive Effect
تأثير إلكتروني
عبر الروابط
↓
في ذرات وسلسلة
عذرة معينة
(بعضها أربع ذرات)

Naming of carboxylates

← فقط على مصدر الملح

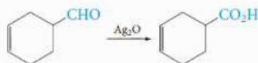
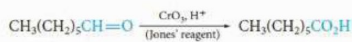
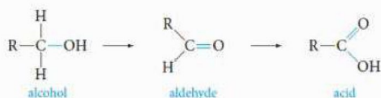


إذا كانا احتياجا

Preparation of Acids

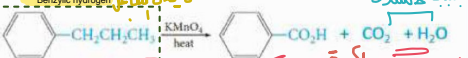
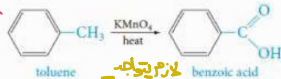
1. Oxidation of Primary Alcohols and Aldehydes

The most commonly used oxidizing agents for these purposes are potassium permanganate (KMnO_4), chromic acid anhydride (CrO_3), nitric acid (HNO_3), and, with aldehydes only, silver oxide (Ag_2O).

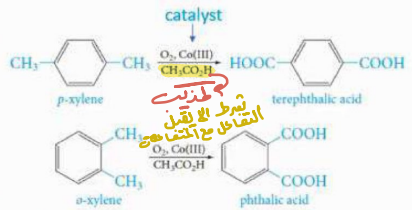
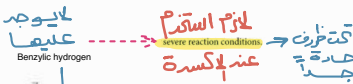


Preparation of Acids

2. Oxidation of Aromatic Side Chains



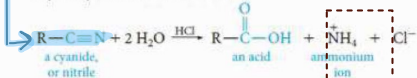
If no C—H bond is in the benzylic position, however, the aromatic ring is oxidized, although only under severe reaction conditions.



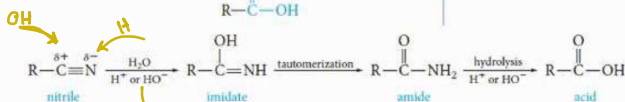
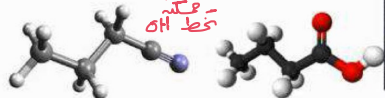
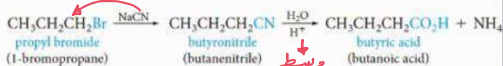
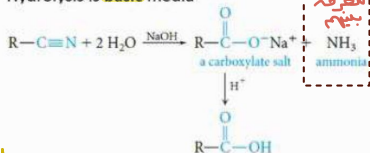
Preparation of Acids

Hydrolysis of Cyanides (Nitriles)

Hydrolysis is **acidic** media

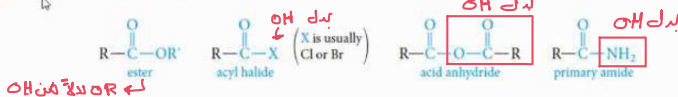


Hydrolysis is **basic** media

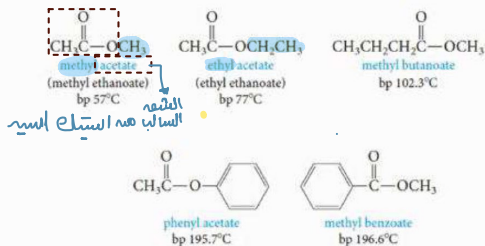


اضافة الماء الى السيانيد
يشبه اضافة الماء الى لانكايه

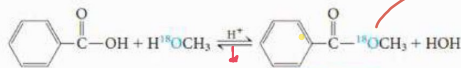
Carboxylic Acid Derivatives



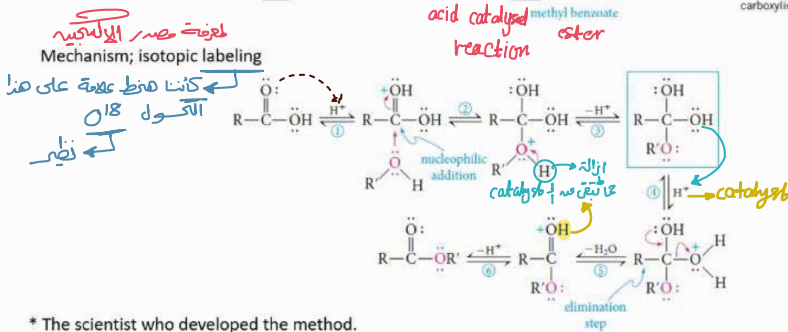
Esters



Preparation of Esters; Fischer* Esterification



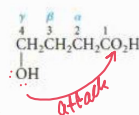
Nucleophilic acyl substitution is substitution of another group for the —OH group of a carboxylic acid.



Lactones (cyclic esters)

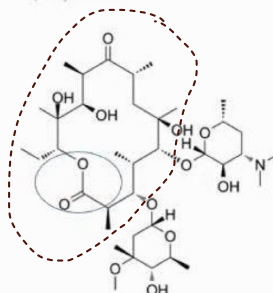
يحلل هجوم داخلي (على نفسه)

هو لنفسه
أقول نحن كيميائيين



إستر حلقي

γ-butyrolactone



antibiotic

المادة هو عملية هذا التفاعل Saponification of Esters

This type of reaction is used to make soaps from fats. That is why it is called saponification of esters.

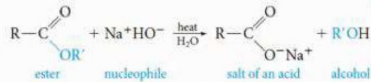
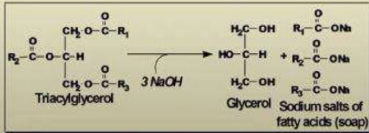


إستر + صودا كايوية ← ماء ← ملح الإستر

Saponification

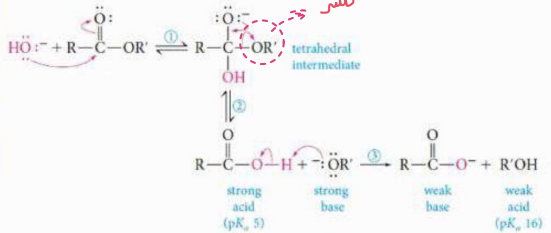
توضيح للمادة

Alkaline hydrolysis produces glycerol and salts of fatty acids (soaps). Soaps cause emulsification of oily material this help easy washing of the fatty materials.



Nucleophilic acyl substitution is substitution of another group for the —OH group of a carboxylic acid.

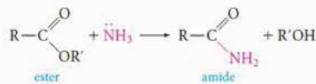
Saponification is the hydrolysis of an ester with a base.



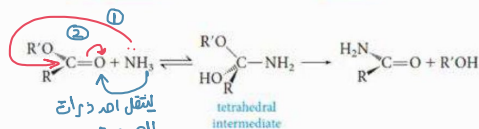
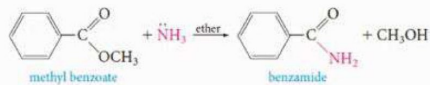
13

Ammonolysis of Esters

Ammonia converts esters to amides.



For example,

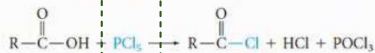
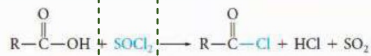


ينتقل امة ذرات
الصغير وحمية
بعد الحذف
الاول

14

Acyl Halides $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-X$

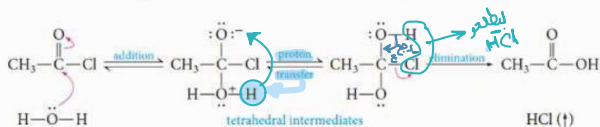
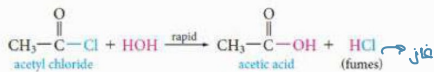
Synthesis



Reactions

Hydrolyzed by water

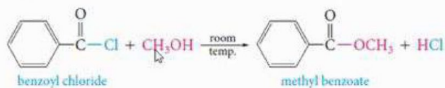
لے ہر جمع الحف اکر دیکھیں



17

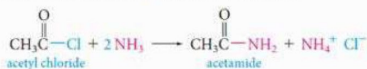
Acyl halides react rapidly with alcohols to form esters.

ایسل ہالائیڈ + کولہ → استر

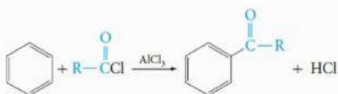


Acyl halides react rapidly with ammonia to form amides.

ایسل ہالائیڈ + امونیا → امیڈ



Acyl halides are used to synthesize aromatic ketones, through Friedel-Crafts acylation of aromatic rings



مر سابقاً فی شابت ۷

18

Acid Anhydrides

Synthesis

$$R-C(=O)OH + HO-C(=O)R \xrightarrow{\text{heat}} R-C(=O)O-C(=O)R + H_2O$$

two acid molecules → an acid anhydride

$$H_2C=CH-C(=O)OH \xrightarrow{135^\circ C} H_2C=CH-C(=O)O-C(=O)CH=CH_2 + H_2O$$

maleic acid → maleic anhydride

$$CH_3CH_2CH_2-C(=O)Cl + Na^+ ^-O-C(=O)CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2-C(=O)O-C(=O)CH_3 + NaCl$$

butanoic ethanoic anhydride

Mixed anhydrides are prepared from two different carboxylic acids.

Reactions

$$CH_3COOCH_3 + HO-H \rightarrow CH_3COOH + CH_3COOH$$

$$CH_3COOCH_3 + RO-H \rightarrow CH_3COOR + CH_3COOH$$

$$CH_3COOCH_3 + H_2N-H \rightarrow CH_3CONH_2 + CH_3COOH$$

$$C_6H_4(OH)(COOH) + CH_3COOCH_3 \rightarrow C_6H_4(OC(=O)CH_3)(COOH) + CH_3COOH$$

salicylic acid + acetic anhydride → acetylsalicylic acid (aspirin)

analgesic and antipyretic drug



Amides

Naming

$H-C(=O)NH_2$ → formamide (methanamide)
 $CH_3-C(=O)NH_2$ → acetamide (ethanamide)
 $CH_3CH_2CH_2-C(=O)NH_2$ → butanamide

$C_6H_5-C(=O)NH_2$ → benzamide (benzenecarboxamide)

Resonance structures

$$\left[\begin{array}{c} \text{O}^- \\ | \\ R-C=N^+-H \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ R-C=N^+-H \end{array} \right]$$

amide resonance

H-bonding

$$R-C(=O)NH_2 \cdots H-C(=O)NH_2$$

Amides are highly polar and form strong hydrogen bonds.

Physical properties

Alkyl substitution on the nitrogen lowers the boiling and melting points by decreasing the hydrogen-bonding possibilities

Compound	bp / mp
formamide ($H-C(=O)NH_2$)	bp 210°C, mp 2.5°C
N,N-dimethylformamide ($H-C(=O)N(CH_3)_2$)	153°C, -60.5°C
acetamide ($CH_3-C(=O)NH_2$)	222°C, 81°C
N,N-dimethylacetamide ($CH_3-C(=O)N(CH_3)_2$)	165°C, -20°C

1366x768 Recording [00:19:09]

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OR}'}{\text{C}}} + \ddot{\text{N}}\text{H}_3 \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}} + \text{R}'\text{OH}$$

ester amide

$$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{Cl} + 2 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2 + \text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$$

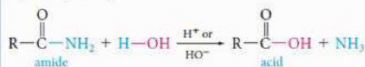
acetyl chloride acetamide

$$\text{CH}_3\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{--}\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{N--H}} \text{CH}_3\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{--}\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{--}\text{OH}$$

acetic anhydride

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \underset{\text{ammonium salt}}{\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-\text{NH}_4^+} \xrightarrow{\text{heat}} \underset{\text{amide}}{\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2} + \text{H}_2\text{O}$$

Hydrolysis by water


$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{amide}}{\parallel}}\text{C}-\text{NH}_2 \xrightarrow[\text{ether}]{\text{LiAlH}_4} \text{RCH}_2\text{NH}_2 \quad \text{amine}$$

$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$
 carbonic acid urea
 mp 133°C

للمرء
عن جسمه

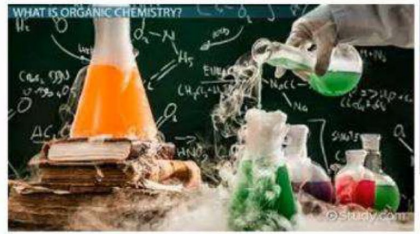
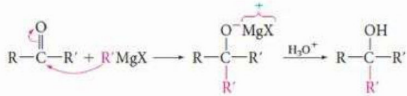
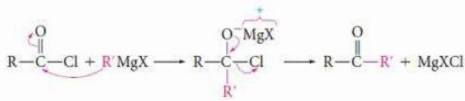
تكون
السبب لنشأ
الأرض من البرق

N diamide



A **blood** urea nitrogen (BUN) test analyzes the level of urea through the detection of the nitrogen within the **molecule**. High levels of urea within the blood can be a sign that certain **body systems** are not functioning properly, especially the kidneys.

Prediction new nucleophilic acyl substitution reactions

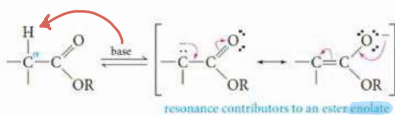


نوکیو فای ← تفاعل الترکوب ← تفاعل الترکوب
 ← جریئارد ← تنقل الایرونات II احوالا لکھیے
 لکھو مقیم بننا لکھو مقیم بننا

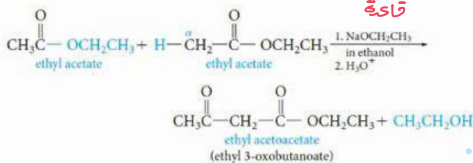
24

The α-Hydrogen of Esters; the Claisen Condensation

Is a reaction by which two **esters molecules** are condensed. It resembles the aldol condensation of aldehydes and ketones. The α-hydrogens of an ester are weakly acidic and can be removed by a **strong base**. The product is an **ester enolate**.



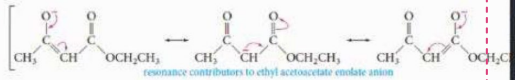
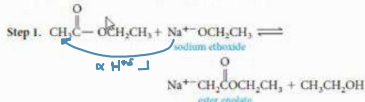
An ester enolate is the anion formed by removing the α-hydrogen of an ester.



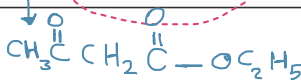
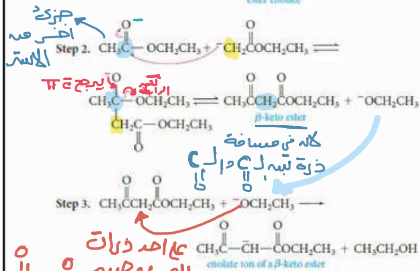
25

Mechanism of Claisen Condensation

The Claisen condensation takes place in three steps.

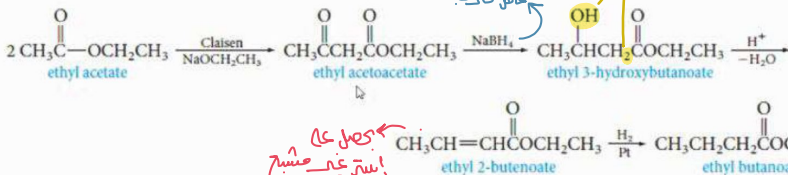


To complete the Claisen condensation, the solution is acidified, to regenerate the β -keto ester from its enolate anion.



① enolate
 ② لها مع مركب آخر
 ③ يتركز ارتباط لييه
 جزئيه

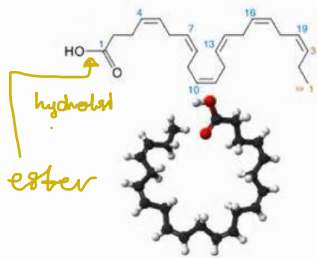
Claisen Condensation as synthetic tool



In this way, the acetate chain is lengthened by two carbon atoms. Nature makes use of a similar process, catalyzed by various enzymes, to construct the long-chain carboxylic acids that are components of fats and oils.

elongation

Both omega-3 and omega-6 fatty acids help maintain healthy skin.



Zródło cennych
kwasów tłuszczowych
EPA i DHA



28



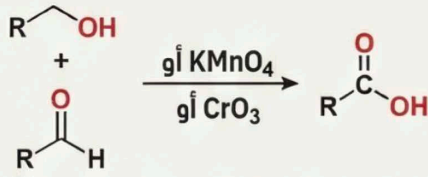
Tons of best wishes for
your bright future.
All the Best.

Prof. Dr. Hussein Alhendawi

29

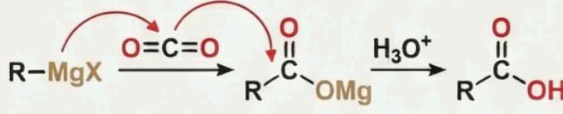
الأحماض الكربوكسيلية: خارطة التفاعلات والتحولات الكيميائية

الأكسدة الكيميائية (Oxidation)



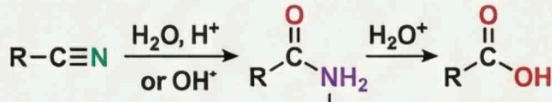
تحويل الكحولات الأولية والألديمينات أو السلاسل الجانبية العطرية إلى أحماض باستخدام KMnO_4 أو CrO_2 .

كواشف جرينيارد وثاني أكسيد الكربون



تفاعل كاشف جرينيارد (R-MgX) مع CO_2 يليه التحلل المائي لإنتاج الحمض الكربوكسيلي.

التحلل المائي للنيتريلات (Nitriles)



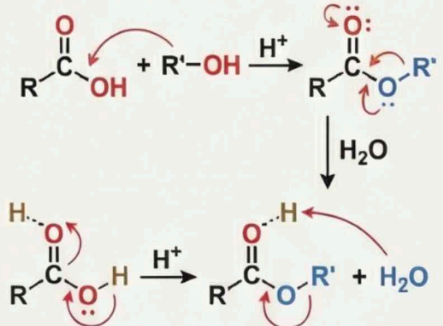
تحويل النيتريلات (R-CN) إلى أحماض كربوكسيلية في أوساط حمضية أو قاعدية.

طرق تحضير
الأحماض الكربوكسيلية
(Preparation)

تفاعلات مشتقات الأحماض
(Derivatives Reactions)



تفاعل فيشر لتكوين الإسترات
(Fischer Esterification)



تفاعل الحمض الكربوكسيلي مع الكحول في وجود حفاز حمضي لإنتاج الإستر والماء.

التصبن
(Saponification)

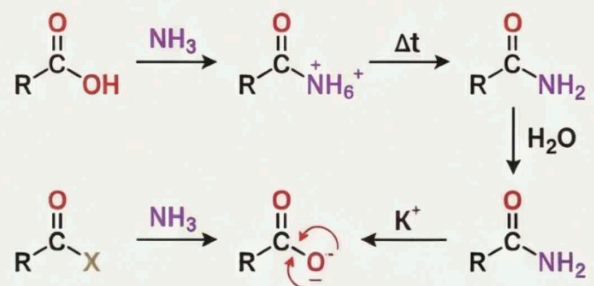


التحلل المائي القاعدي للإسترات (الدهون) لإنتاج الأعلج الحمضية التي تُستخدم كصابون.

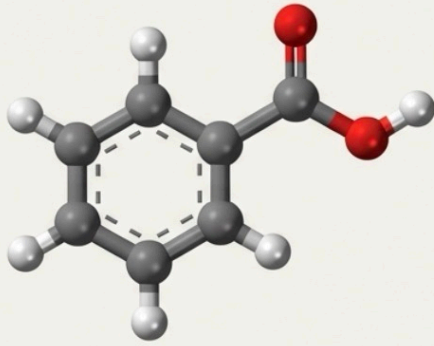
جدول البيانات

درجة الغليان (°C)	حمض الفورميك (Formic)	ذوبان تام
101	حمض الأسيتيك (Acetic)	ذوبان تام
118	حمض البنزويك (Benzoic)	0.4 (قليل الذوبان)
249		

تكوين الأميدات
(Amides Synthesis)



تفاعل الإسترات أو هاليدات الأسيل مع الأمونيا لإنتاج النعيدات والماء أو الكحول.



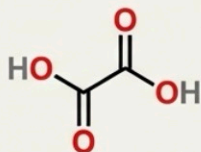
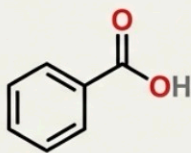
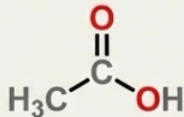
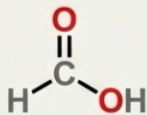
الكيمياء العضوية: الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها

رحلة شاملة في البنية، الخواص، والتفاعلات (Chapter 10)

تتكون المجموعة الوظيفية (Carboxyl) من اندماج مجموعتين: الكربونيل (C=O) والهيدروكسيل (OH-).
الصيغة العامة: R-COOH (أليفاتية) أو Ar-COOH (عطرية).

لغة الكيمياء: قواعد التسمية (Nomenclature)

Structures



Names in Arabic

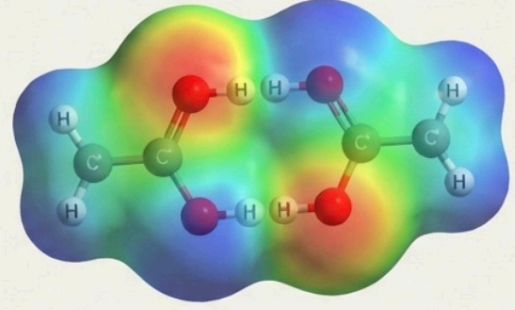
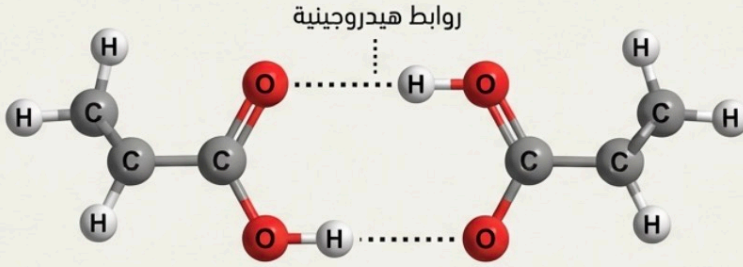
حمض الفورميك (نمل) / ميثانويك (Methanoic)

حمض الأسيتيك (خل) / إيثانويك (Ethanoic)

الأحماض العطرية: حمض البنزويك (Benzoic Acid)

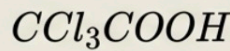
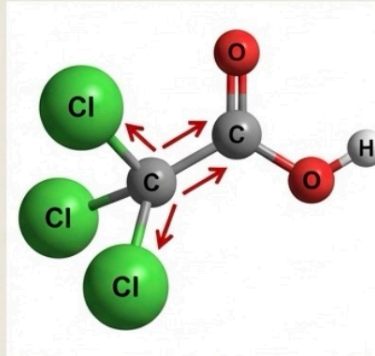
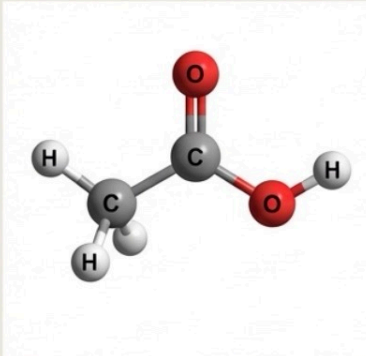
أحماض ثنائية الكربوكسيل: حمض الأكساليك (Oxalic) والسكينيك (Succinic)

الخواص الفيزيائية: سر درجات الغليان المرتفعة



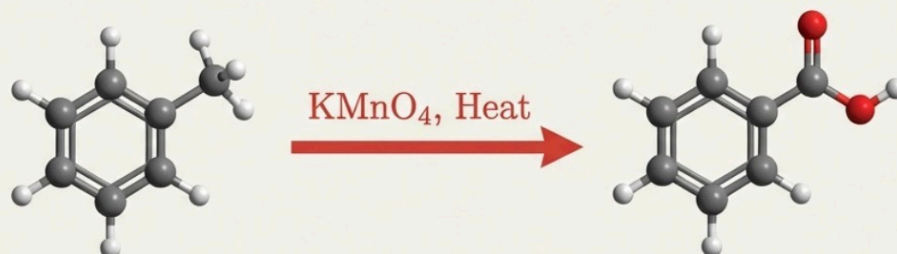
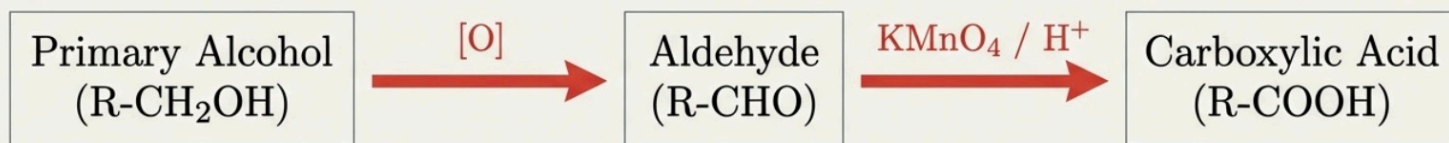
- ترتبط جزيئات الأحماض بروابط هيدروجينية قوية جداً.
- تشكل الجزيئات أزواجاً تعرف بـ 'Dimers'، مما يرفع درجات الغليان لتكون أعلى من الكحولات المقابلة.
- الذوبانية: الأحماض ذات السلاسل القصيرة (1-4 كربون) تذوب تماماً في الماء (Miscible).

الحمضية وتأثير البنية (The Inductive Effect)



- الأحماض الكربوكسيلية تتفكك لتعطي أيون الكربوكسيلات ($R-COO^-$) وبروتون (H^+).
- القاعدة الذهبية: العوامل التي تشتت الشحنة السالبة تزيد من استقرار الأيون وبالتالي تزيد الحمضية.
- المجموعات الساحبة للإلكترونات (EWG): مثل الكلور (Cl) تزيد الحمضية بشكل كبير.

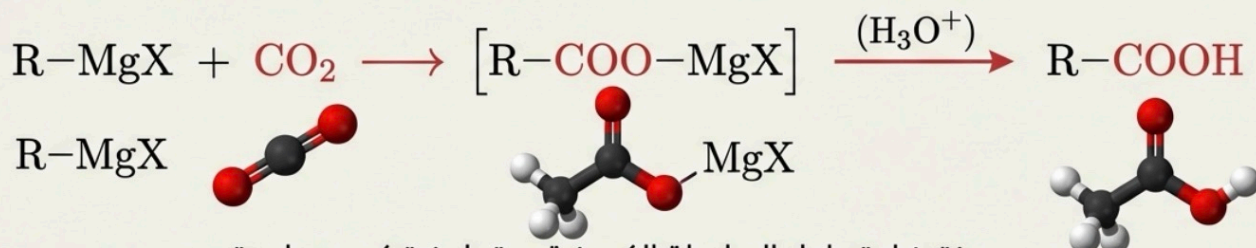
تحضير الأحماض: استراتجية الأكسدة



أكسدة السلاسل الجانبية العطرية تحول أي مجموعة ألكيل إلى حمض بنزويك.

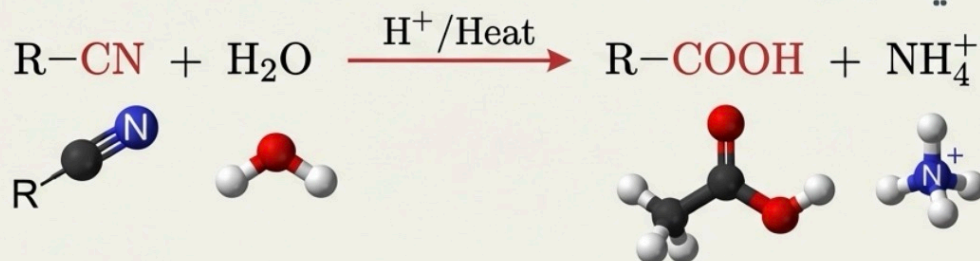
طرق تحضير إضافية: جرينارد والنيتريلات

1. كربنة كواشف جرينارد (Carboxylation)

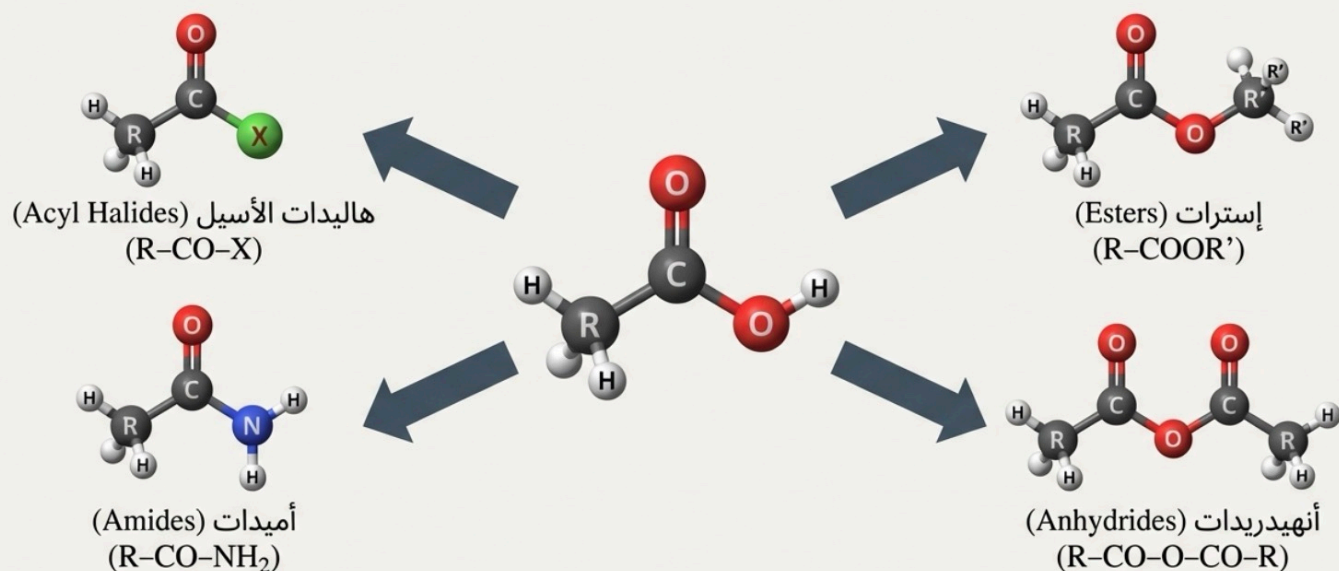


ميزة: زيادة طول السلسلة الكربونية بمقدار ذرة كربون واحدة.

2. التحلل المائي للنيتريلات (Nitriles)

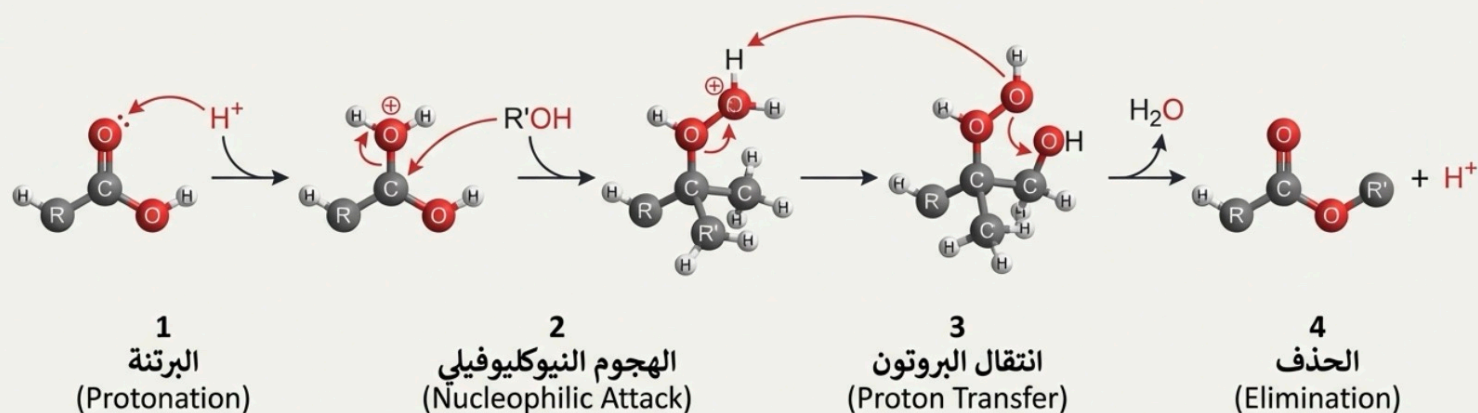
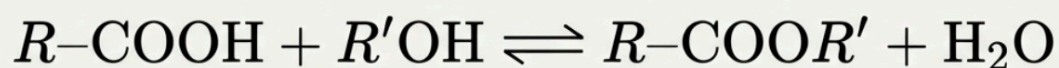


مشتقات الأحماض الكربوكسيلية: شجرة العائلة



المبدأ: تفاعل الاستبدال النيوكليوفيلي (Nucleophilic Acyl Substitution). حيث يتم استبدال مجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) بمجموعة مغادرة أخرى.

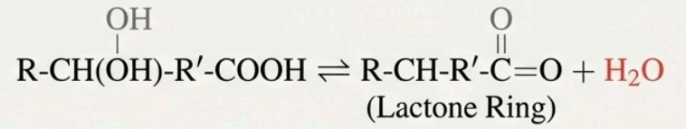
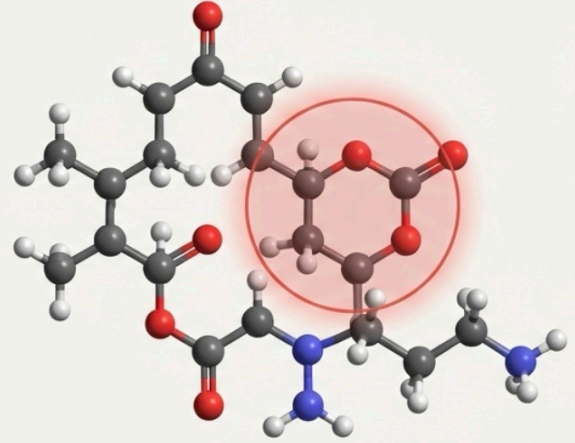
الإسترات: ميكانيكية أسترة فيشر (Fischer Esterification)



اللاكتونات (Lactones): الإسترات الحلقية

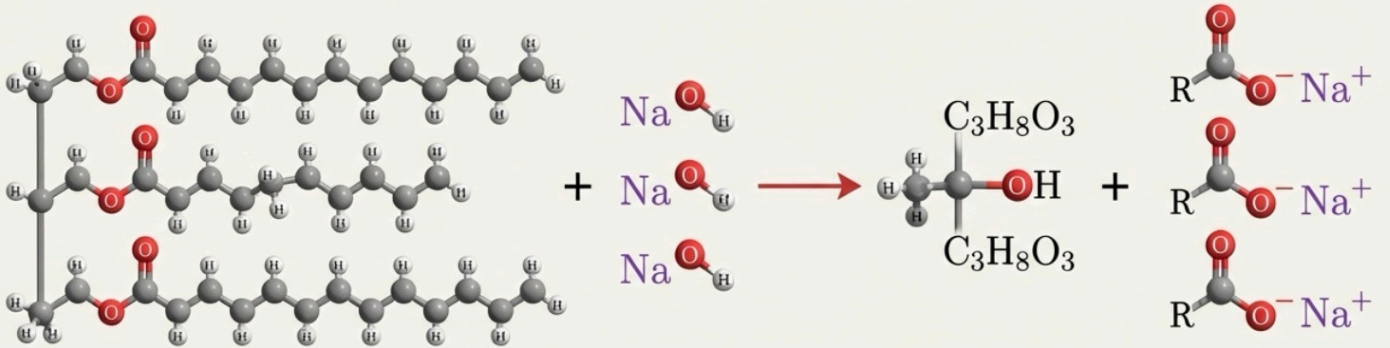
تعريف: إستر حلقى يتكون عندما تحتوي نفس الجزيئة على مجموعة كربوكسيل ومجموعة هيدروكسيل، فيحدث تفاعل داخلي.

مثال طبي: المضاد الحيوي إريثروميسين (Erythromycin) يحتوي على حلقة لاکتون لاکتون ضخمة.



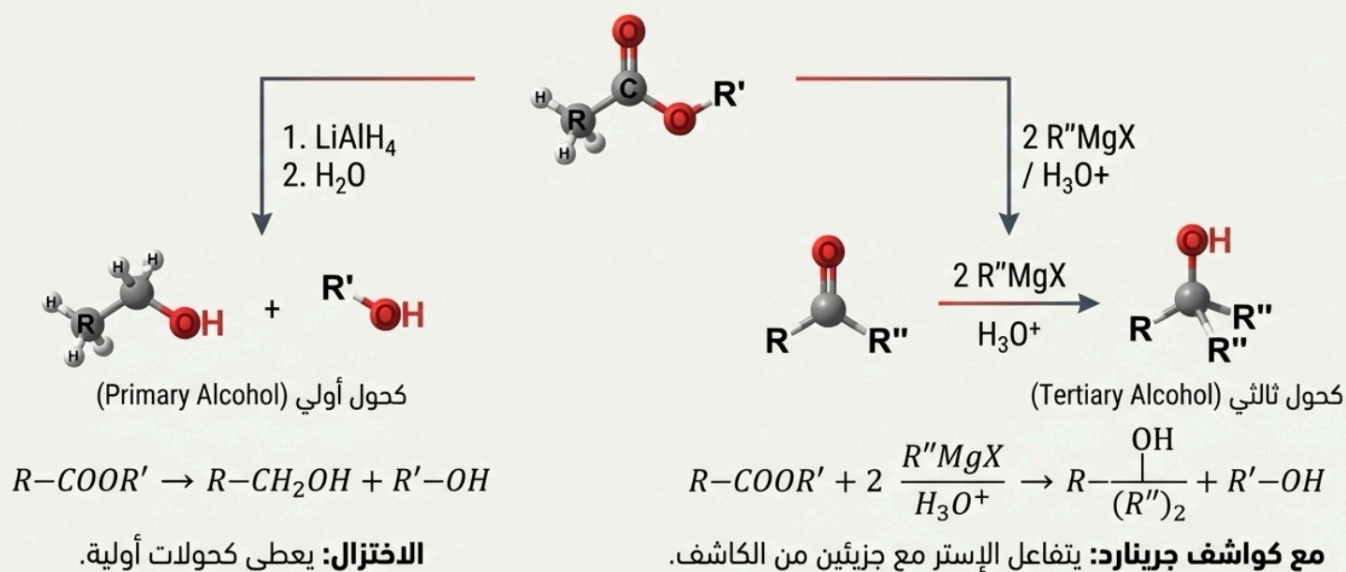
Scientific Editorial

التصبن (Saponification): صناعة الصابون



العملية: التحلل المائي للإسترات (الدهون والزيوت) في وسط قاعدي (NaOH).
النواتج: كحول (الجلسرين) وملح الحمض الكربوكسيلي (الصابون).
ملاحظة: هذا التفاعل غير عكسي.

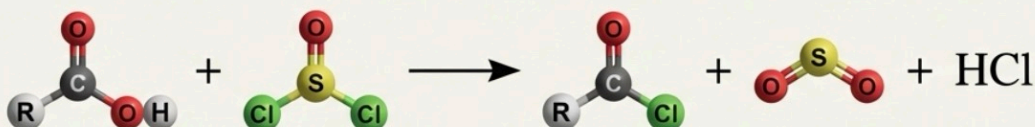
تفاعلات الإسترات: الاختزال وجرينارد



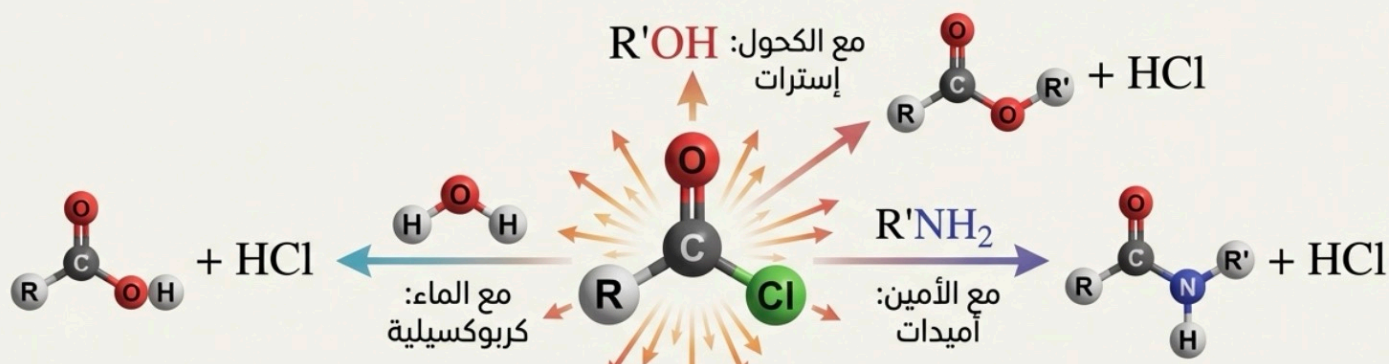
Scientific Editorial

هاليدات الأسيل: المشتقات الأكثر نشاطاً

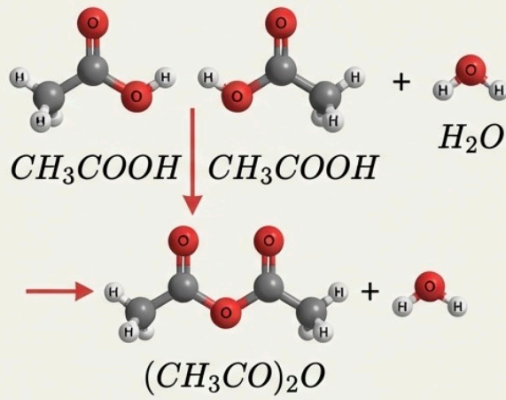
التحضير: من الأحماض باستخدام كلوريد الثيونيل ($SOCl_2$).



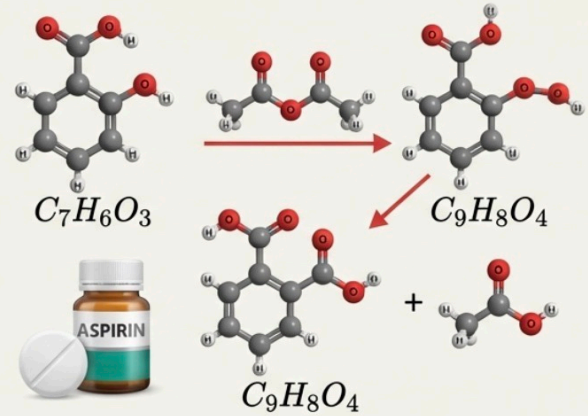
النشاط: تتفاعل بعنف مع الماء وتستخدم كمركبات وسطية لصنع الإسترات والأميدات.



أنهيدريدات الأحماض (Acid Anhydrides)



المعنى: "بدون ماء" (Anhydrous).
تنتج من نزع جزيء ماء من جزيئين حمض.



تطبيق: أنهيدريد الأسيتيك يستخدم في تحضير الأسبرين.

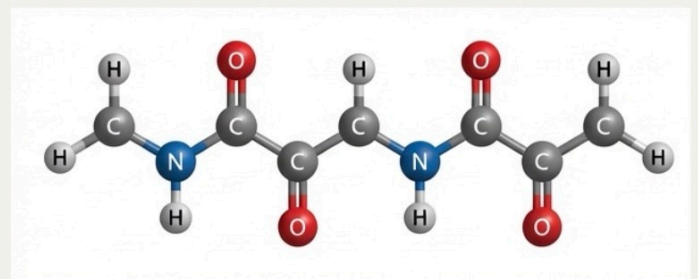
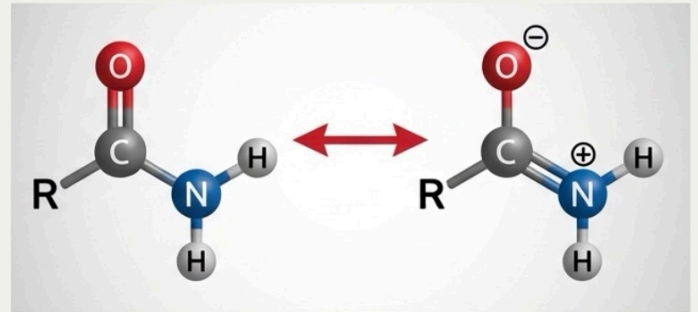
Scientific Editorial

الأميدات: الاستقرار والروابط الببتيدية

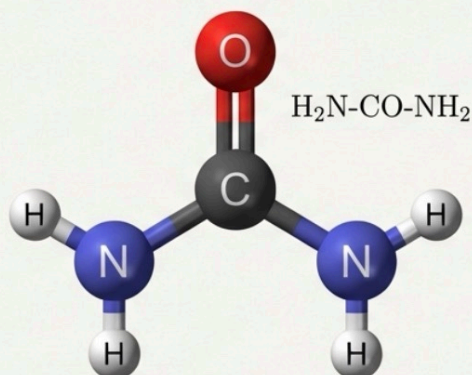
البنية: $R-CO-NH_2$

الخواص: الأكثر استقراراً وأقل نشاطاً كيميائياً بسبب الرنين (Resonance) الذي يمنح رابطة C-N صفة الرابطة المزدوجة الف المزدوجة الجزئية.

قطبية عالية جداً وروابط هيدروجينية قوية.



اليوريا (Urea): مركب حيوي مميز



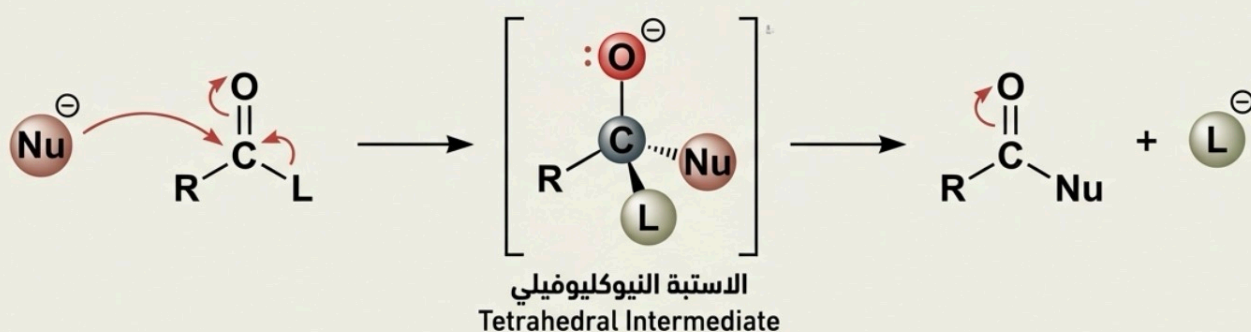
هي "ثنائي أميد"
لحمض الكربونيك.

النتاج النهائي لأيض
النيتروجين في جسم
الإنسان.

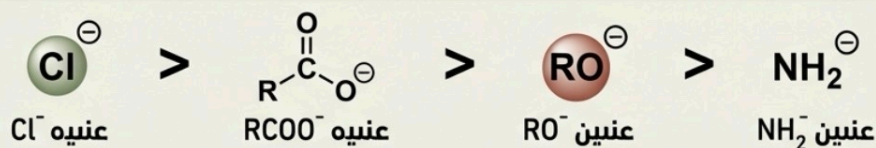
طبيباً: فحص نيتروجين
اليوريا في الدم (BUN)
(BUN) مؤشر حيوي
لوظائف الكلى.



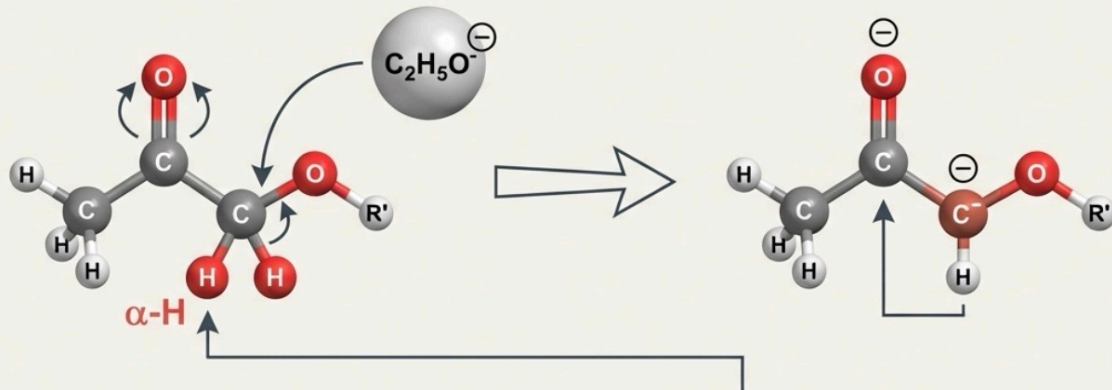
التنبؤ بالتفاعلات: الاستبدال النيوكليوفيلي



القاعدة: التفاعل يحدث إذا كانت المجموعة المغادرة (L) قاعدة أضعف من النيوكليوفيل القادم (Nu).

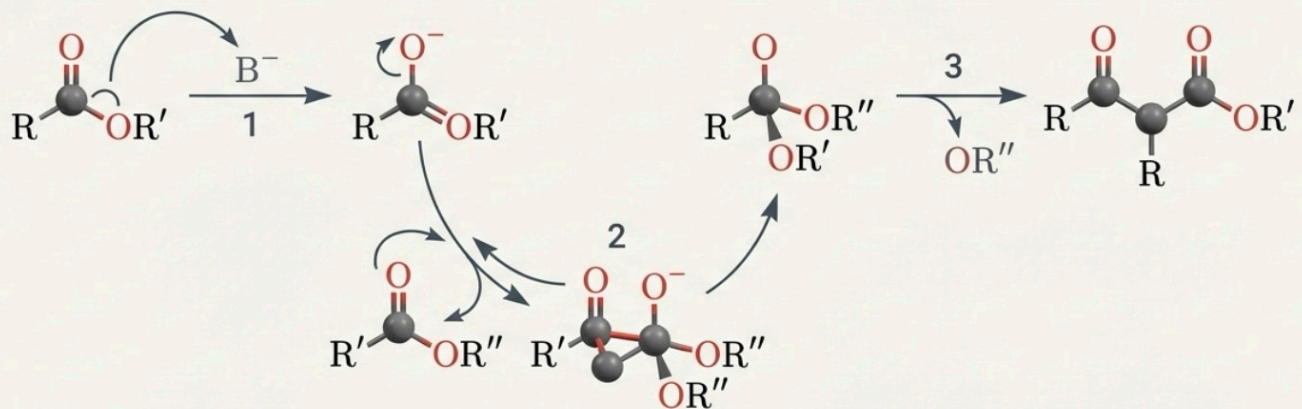


تكاثف كلايزن (Claisen Condensation)



- **المفتاح:** هيدروجين ألفا (α -Hydrogen).
- موجودة على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربونيل.
- **المفهوم:** ذرات الهيدروجين المجاورة لمجموعة الكربونيل حمضية ضعيفة. يمكن نزعها لتكوين أيون الإينولات (Enolate Ion) الذي يهاجم جزيء إستر آخر.

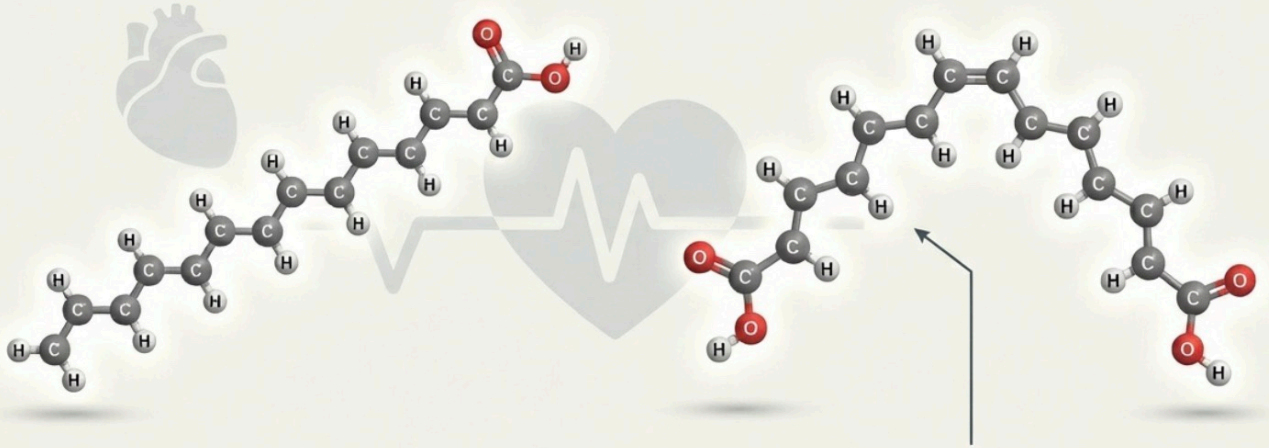
ميكانيكية تكاثف كلايزن: بناء الروابط



الخطوات: تكوين الإينولات -> الهجوم على الإستر -> خروج المجموعة المغادرة.

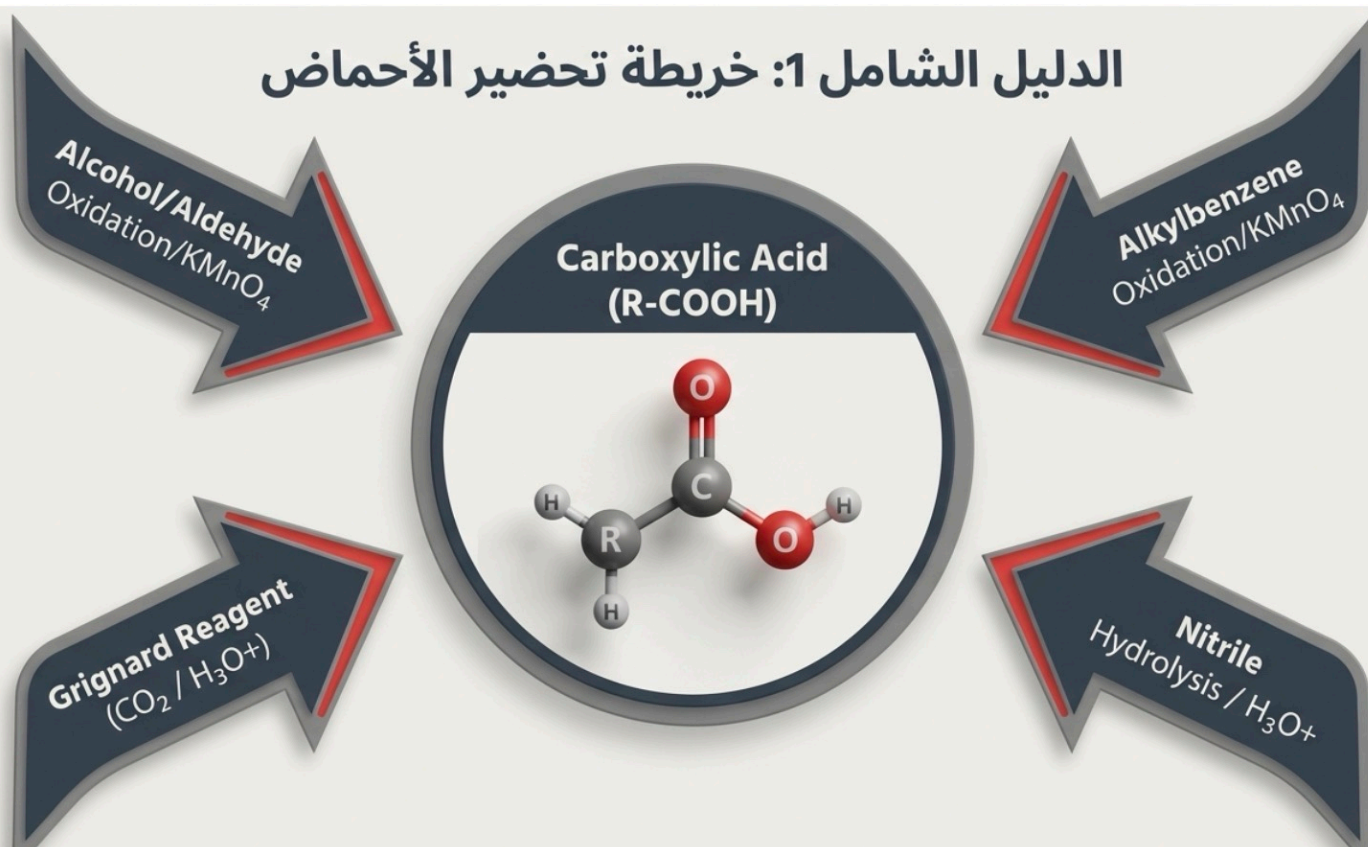
الأهمية: طريقة رئيسية لتكوين روابط كربون-كربون (C-C Bond Formation) وبناء سلاسل أطول.

الأحماض الدهنية: كيمياء الحياة

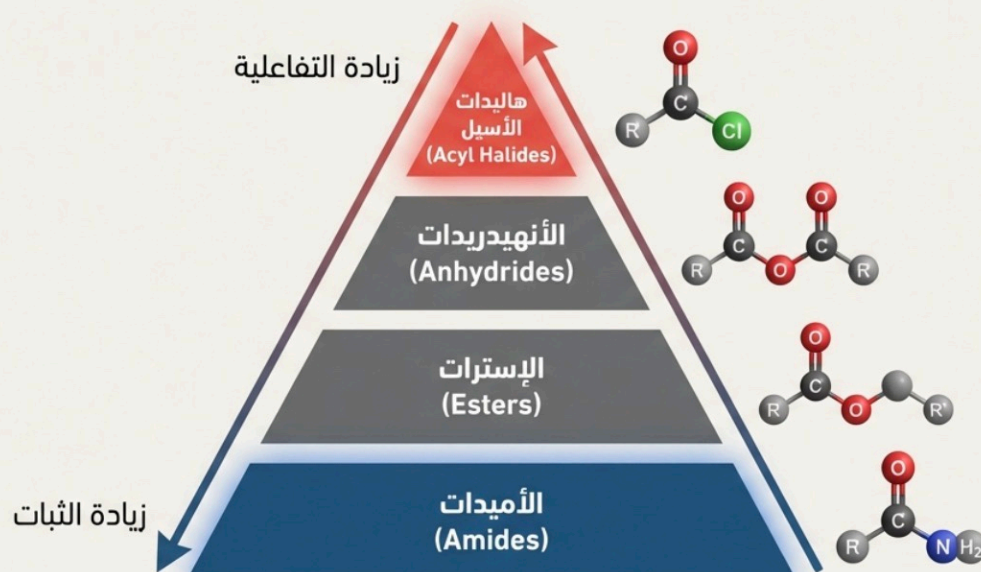


السياق: الدهون والزيوت هي إسترات للجليسرول مع أحماض كربوكسيلية طويلة السلسلة.
أوميغا-3 وأوميغا-6: أحماض دهنية ضرورية لصحة القلب والجلد.

الدليل الشامل 1: خريطة تحضير الأحماض

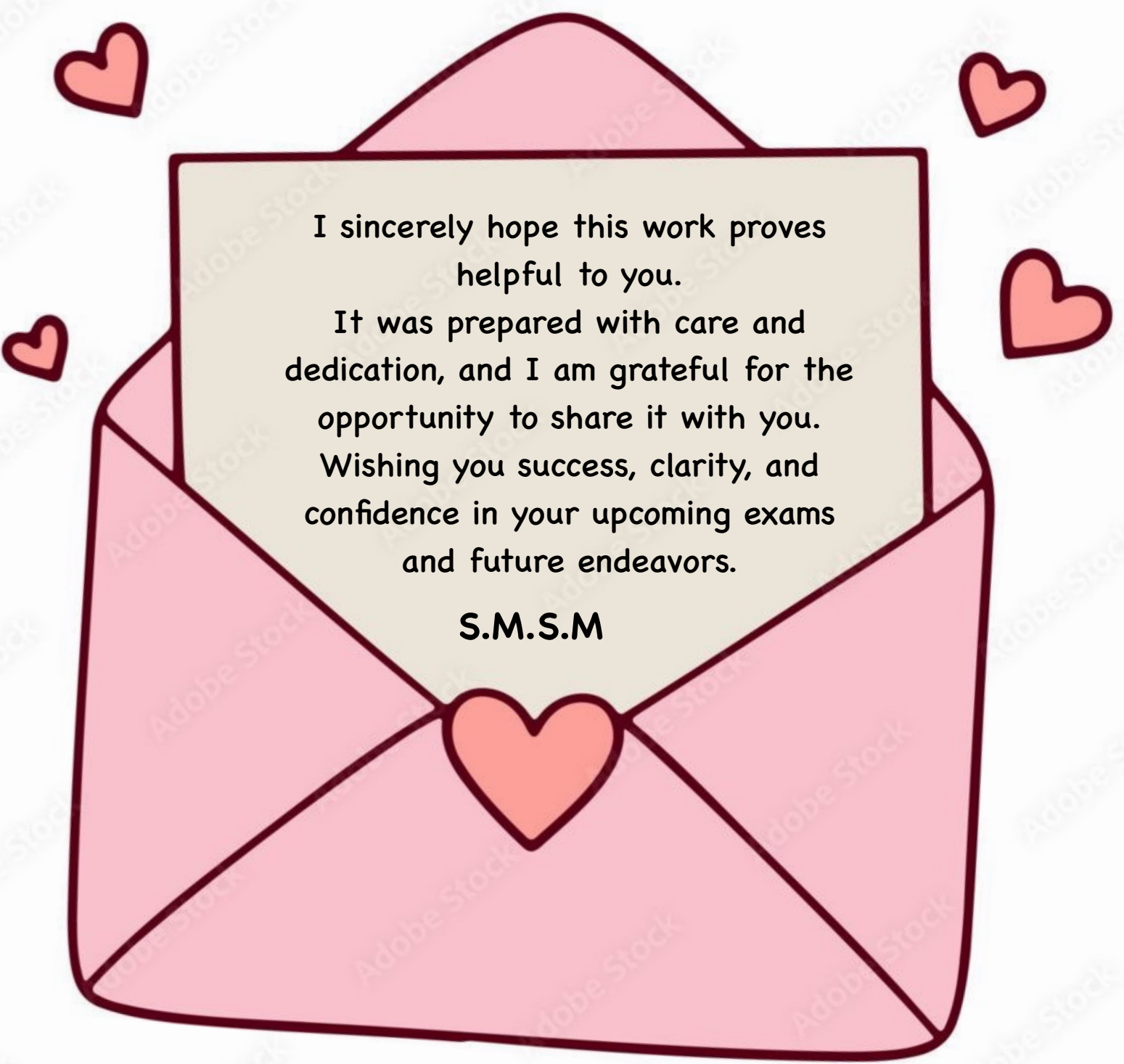


الدليل الشامل 2: هرم النشاط الكيميائي



الخاتمة: فهم كيمياء مجموعة الكربوكسيل هو الأساس لفهم العمليات البيولوجية وتصميم الأدوية الحديثة.





I sincerely hope this work proves
helpful to you.

It was prepared with care and
dedication, and I am grateful for the
opportunity to share it with you.
Wishing you success, clarity, and
confidence in your upcoming exams
and future endeavors.

S.M.S.M