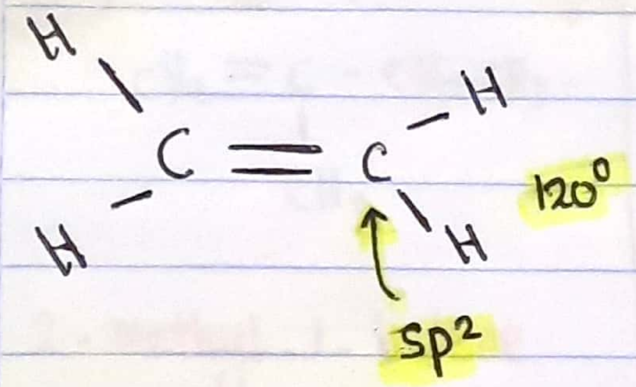
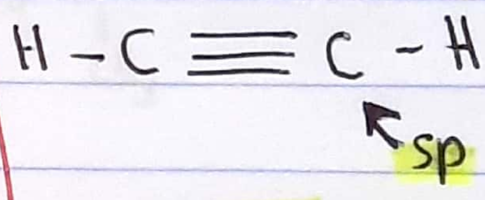
Ali Mohanna

الدرس: اليوم: التاريخ: / /

chapter 3 : alkenes & alkynes

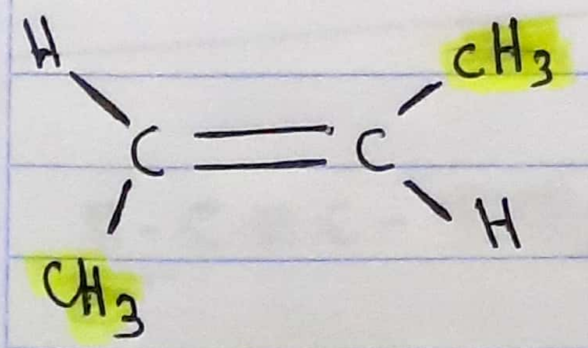

H
H
C
C
H
H
120°
sp²



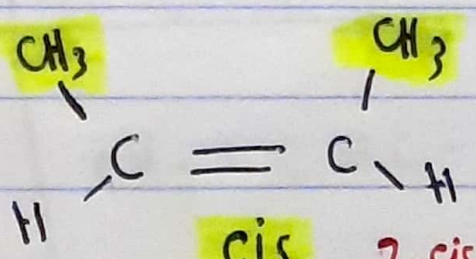
ethyne

*ملاحظات :- * الدوران حول الرابطة الثنائية ممنوع أما الرابطة الأحادية يمكن ذلك ويسمى conformation

* لا يمكن أن تحول cis إلى Trans بشكل تلقائي لكن يمكن ذلك من خلال كسر رابطة وبعدها يربط


H
CH3
C
C
CH3
H

trans


CH3
CH3
C
C
H
H

cis

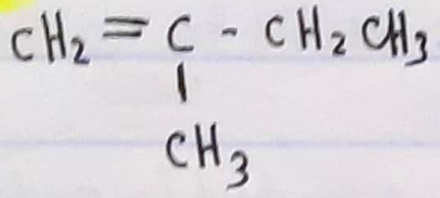
2-cis bytene

قطبي أكثر وبالتالي روابطه البينية أقوى وبالتالي الغليان أعلى

isomers

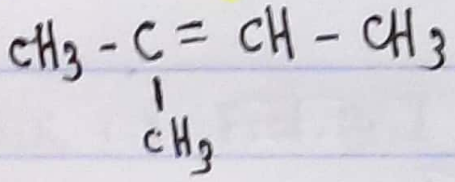
لايوجد cis و trans

لايوجد trans و cis
لأن المجموعات متكررة



$CH_2=C(CH_3)-CH_2CH_3$

2-methyl-1-butene



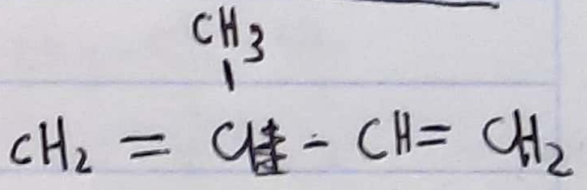
$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$

2-methyl-2-butene

diene
يحتوي على رابطتين ثنائيتين

$CH_2=CH-CH=CH_2$

1,3-butadiene



$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$

2-methyl-1,3-butadiene

$H-C\equiv C-CH_2CH_3$

1-bytyne

$CH_3-C\equiv C-CH_3$

2-bytyne

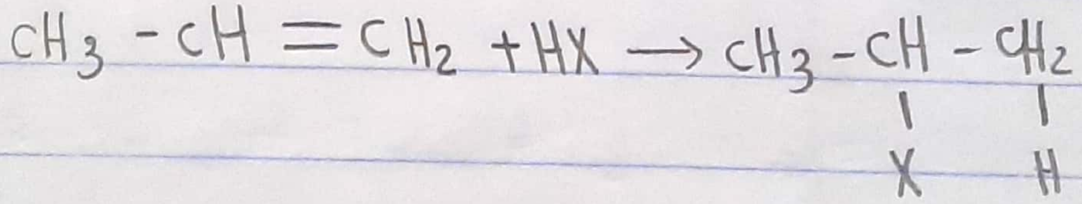
isomers

الدرس: اليوم: الاثنين التاريخ: 3/14

* Reaction of alkene :-

↳ HX (X = F, Cl, Br, I

① Addition of hydrogen halidies :-



$$CH_3-CH=CH_2 + HX \longrightarrow CH_3-\underset{X}{CH}-\underset{H}{CH_2}$$

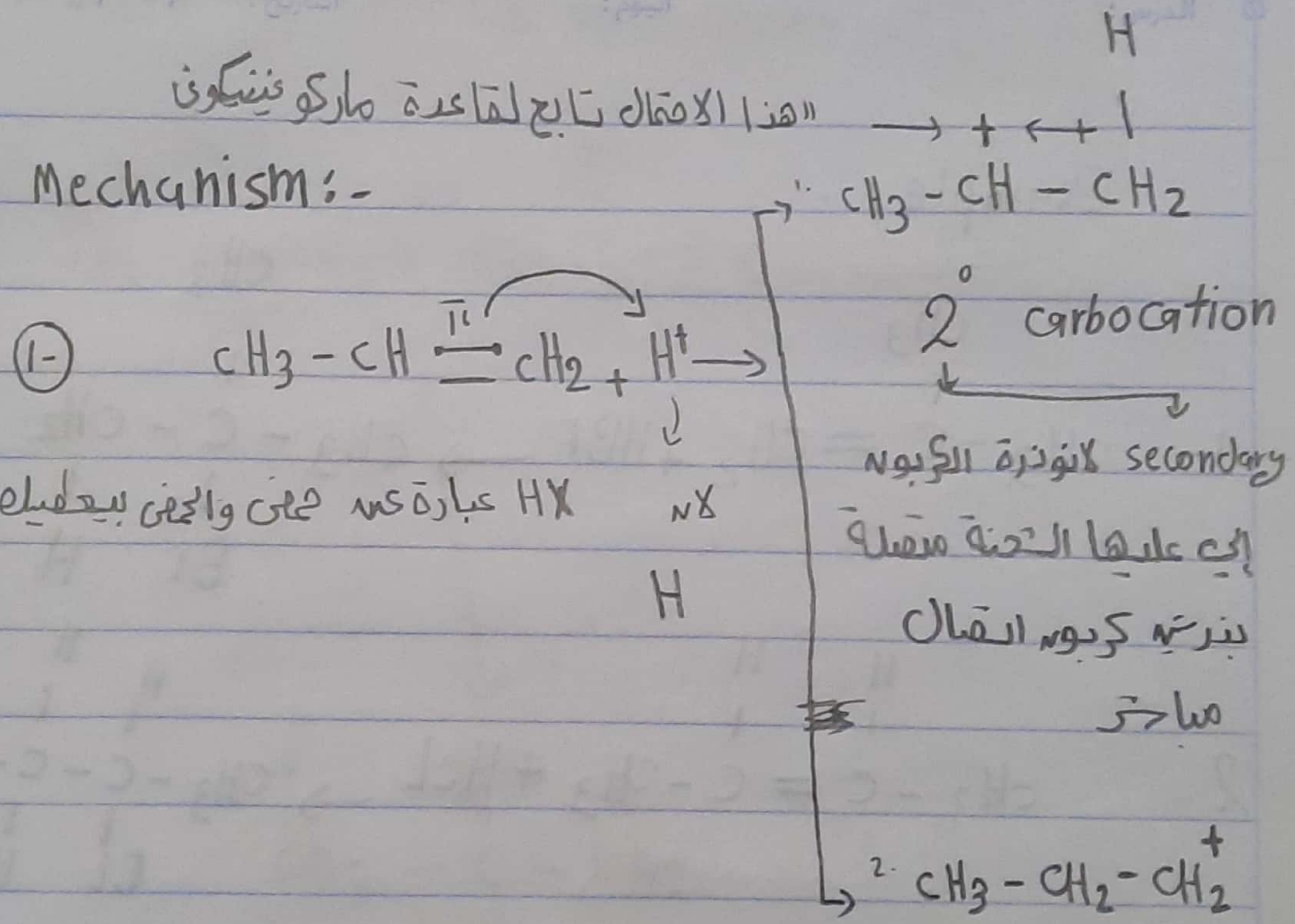
(MarKoviniKoves rule) : يتم اضافة الهيدروجين إلى ذرة الكربون التي تحتوي على أكبر عدد من ذرات الهيدروجين

كي حتى يحصل على الكاتيون الأكثر استقرارا

" ذرتي الكربون المكونتين للرابطة الثنائية "

* Mechanism :-

* Mechanism:-



① $CH_3-CH\overset{\pi}{=}CH_2 + H^+ \rightarrow$

1. $CH_3-\overset{+}{C}H-\overset{H}{C}H_2$

"هذا الاحتمال تابع لقاعدة ماركو فنيكوف

2° carbocation

لانو ذرة الكربون secondary

إلي عليها الشحنة متصلة

بذرتين كربون اتصال

مباشر

2. $CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H_2$

هذا الاحتمال غير تابع لماركو فنيكوف

$1^\circ C^+$ → " carbocation "

HX عبارة عن حمض والحمض بيعطيك

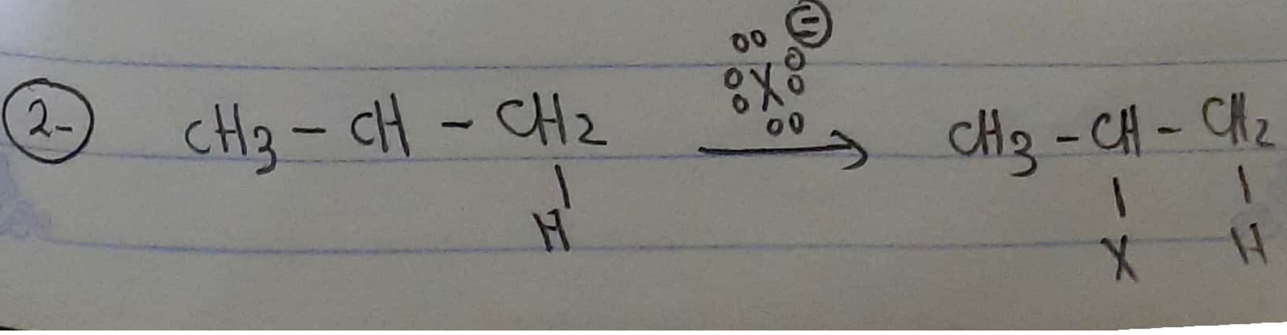
H^+

لا X

H

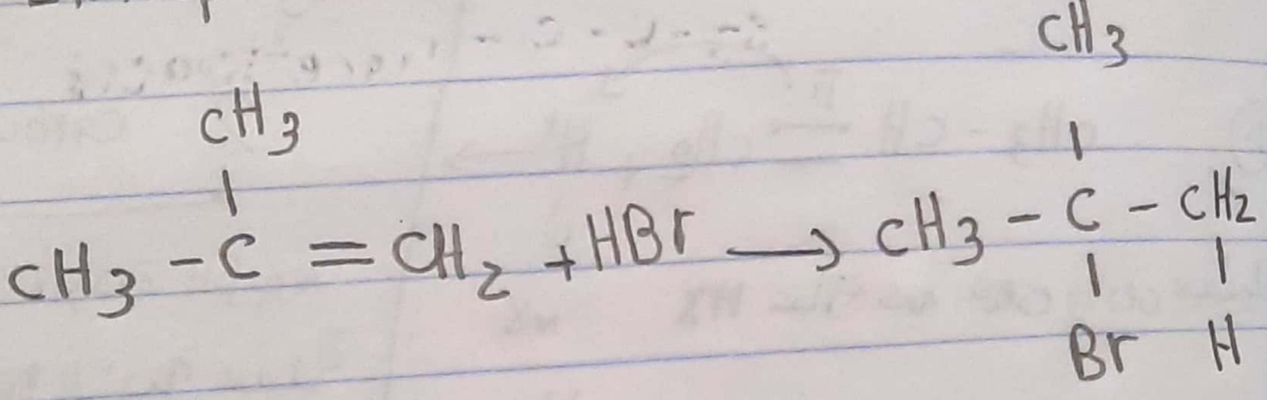
(الاحتمال الأول أكثر قدرة على الاستقرار لأنه يحمل كثافة الكترونية

من جانبين وبالتالي يكون اقرب لتكوين الحد الثماني)

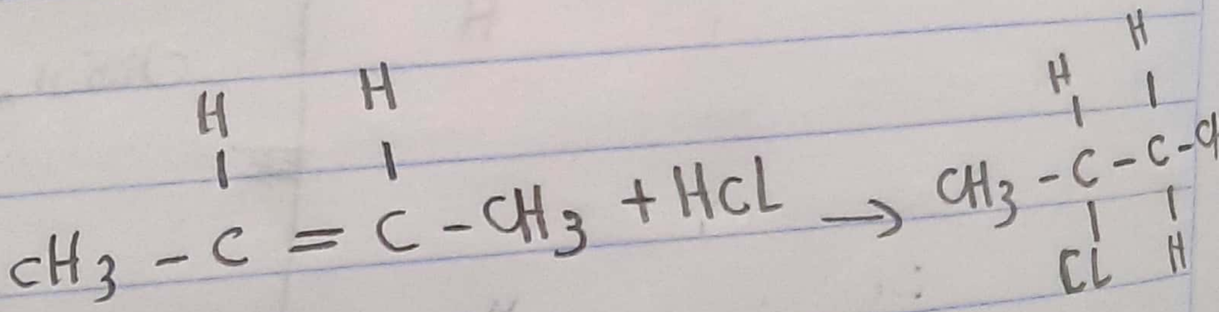


② $CH_3-CH-\underset{H}{CH_2} \xrightarrow{:\ddot{X}:^{\ominus}} CH_3-\underset{X}{CH}-\underset{H}{CH_2}$

Example: -

1-


$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2+HBr\longrightarrow CH_3-\underset{Br}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{H}{CH_2}$$

2-


$$CH_3-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-CH_3+HCl\longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-$$

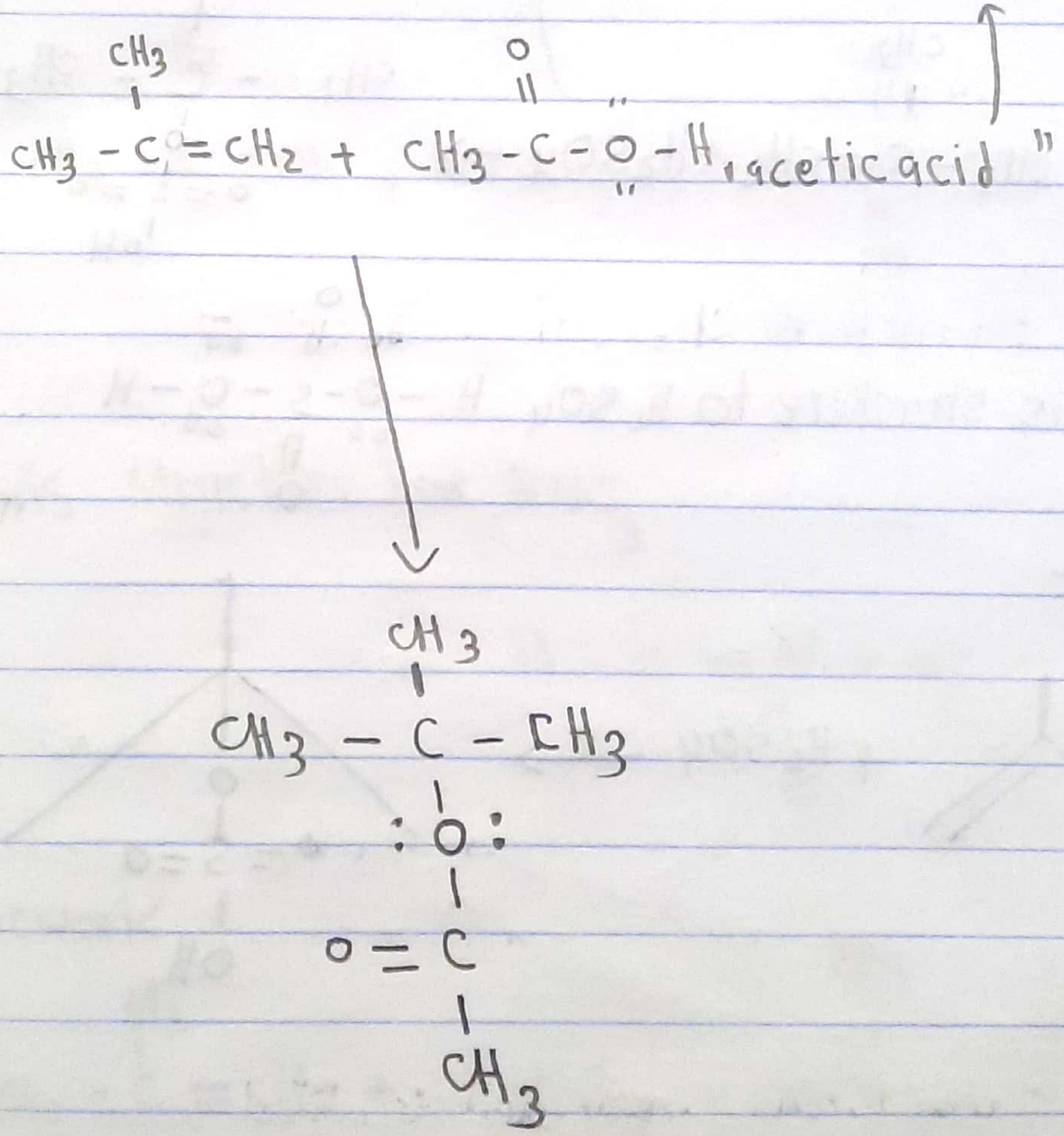
هان بيزبط أنك تضيف وين ما بدك

(لأن الالكين متماثل)

" لو كان غير متماثل بكون أكثر من احتمال "مش مطابقه"

عادي هادا زي HX كبيت بعطيني H (بدون أحماض وبعطيو H ((

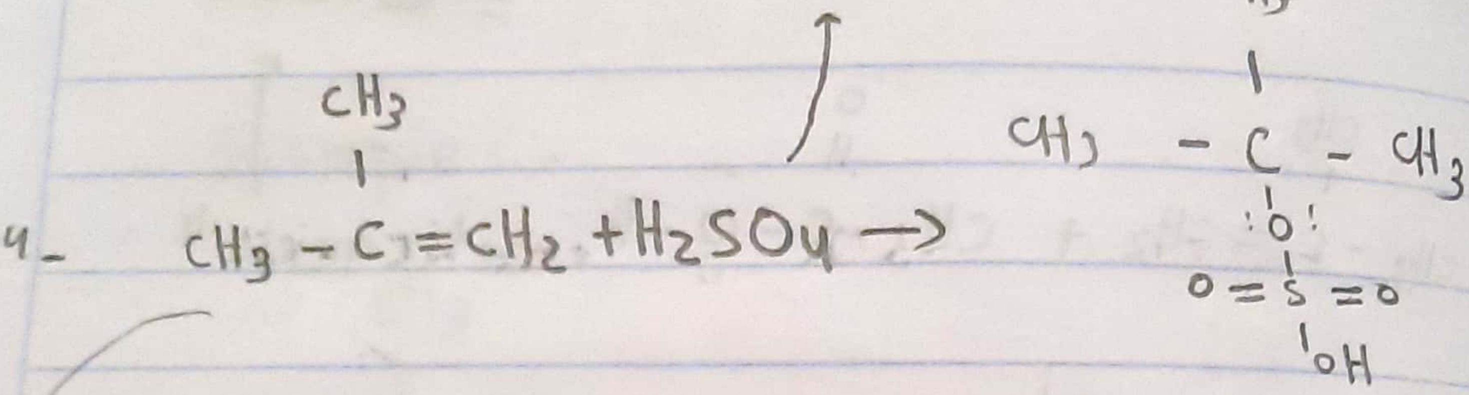
3-



$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}-H$, "acetic acid"

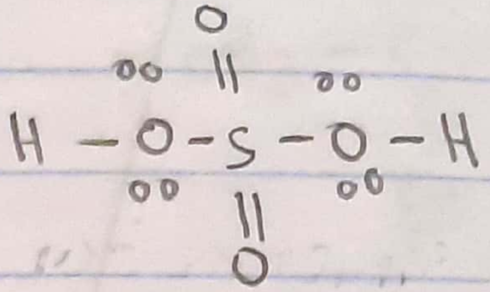
$$CH_3-\underset{\underset{\underset{\underset{O=C-CH_3}{|}}{:\ddot{O}:}}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

ملاحظة : لازم نعمل تمثيل لويس مع عشان
نعرف نحل

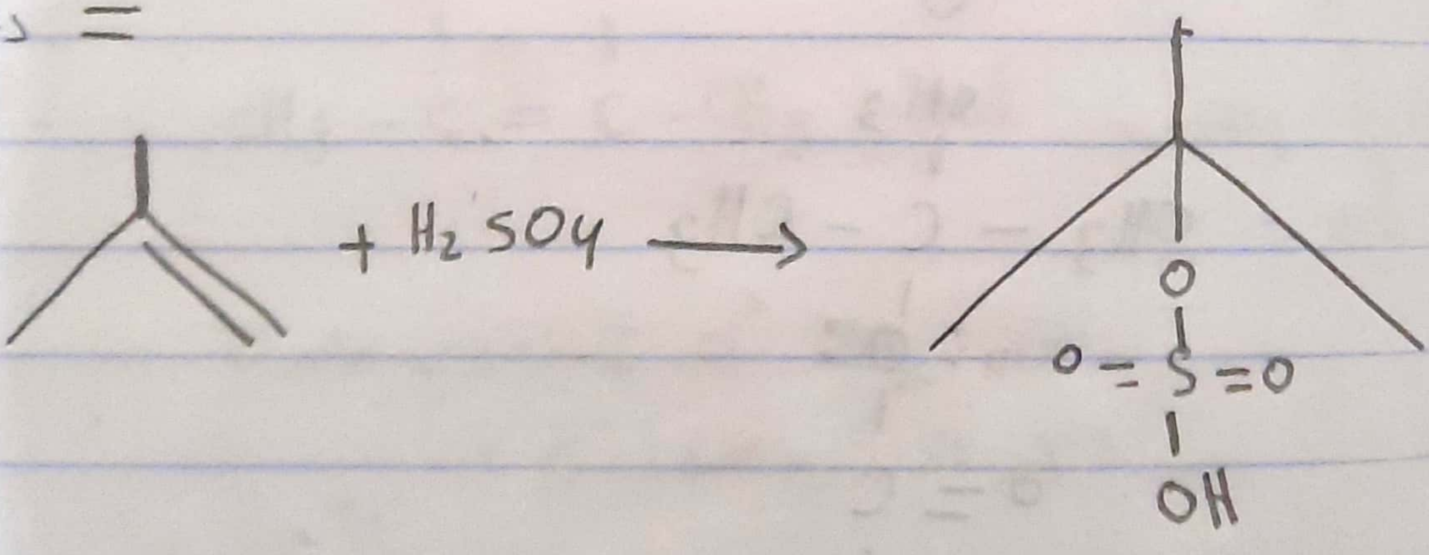


4- $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2+H_2SO_4\rightarrow CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3$ with $-O-SO_2-OH$ below C

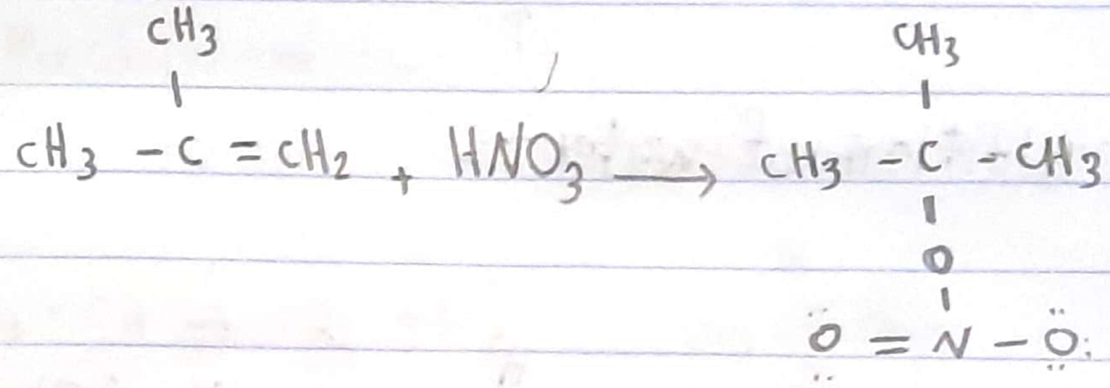
Lewis structure to H_2SO_4



=

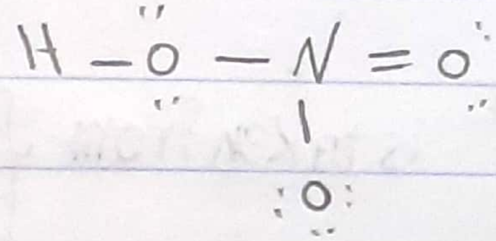


5-



$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 + HNO_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{\underset{\underset{\ddot{O}=N-\ddot{O}:}{|}}{O}}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$$

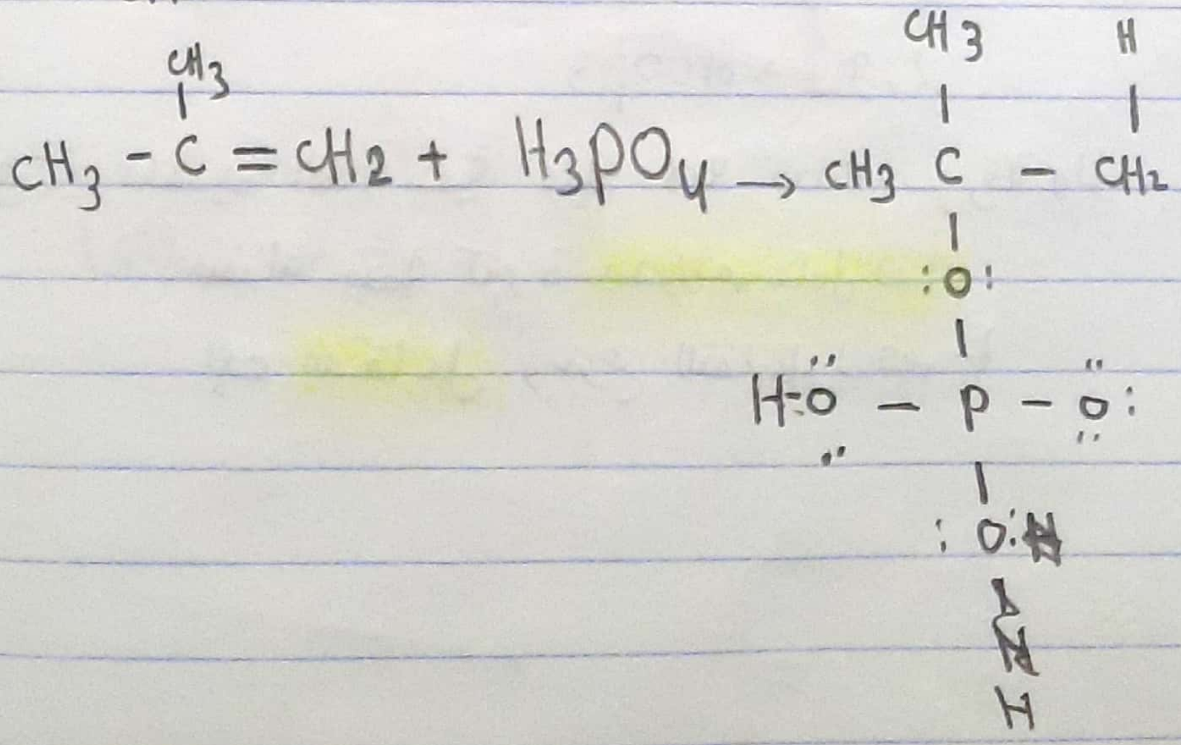
Lewis structure for HNO_3



$$H-\ddot{O}-N=O \quad \underset{:O:}{|}$$

Homework

6-

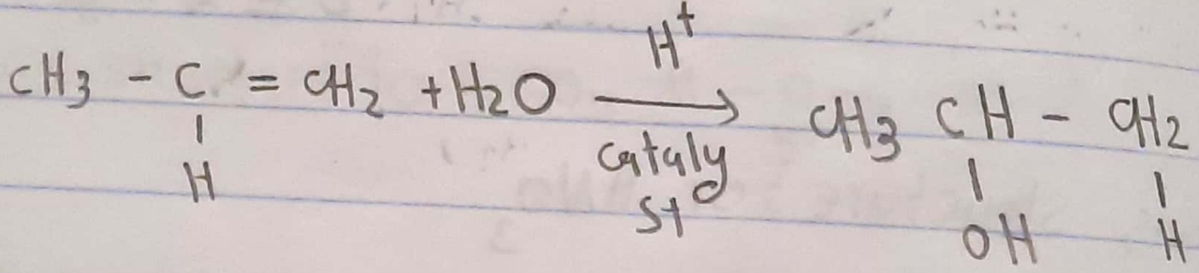


$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 + H_3PO_4 \rightarrow CH_3\,\underset{\underset{:O:}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{H}{|}}{CH_2}$$

$$H\text{-}\ddot{O}-\underset{\underset{\underset{\underset{H}{|}}{:O:}}{|}}{\overset{|}{P}}-\ddot{O}:$$

الماء عشان ضعيف بالتالي يحتاج إلى مساعد كي يتفاعل

②) Addition of water :-



$$CH_3-\underset{|\atop H}{C}=CH_2+H_2O\xrightarrow[\text{catalyst}]{H^+}CH_3\underset{|\atop OH}{CH}-\underset{|\atop H}{CH_2}$$

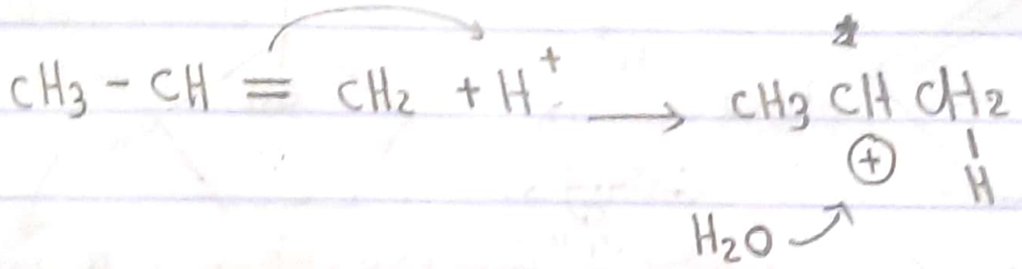
H^+ is taken from
- → H_2SO_4 "محفز قوي"
- → H_3PO_4

2,3 → droops

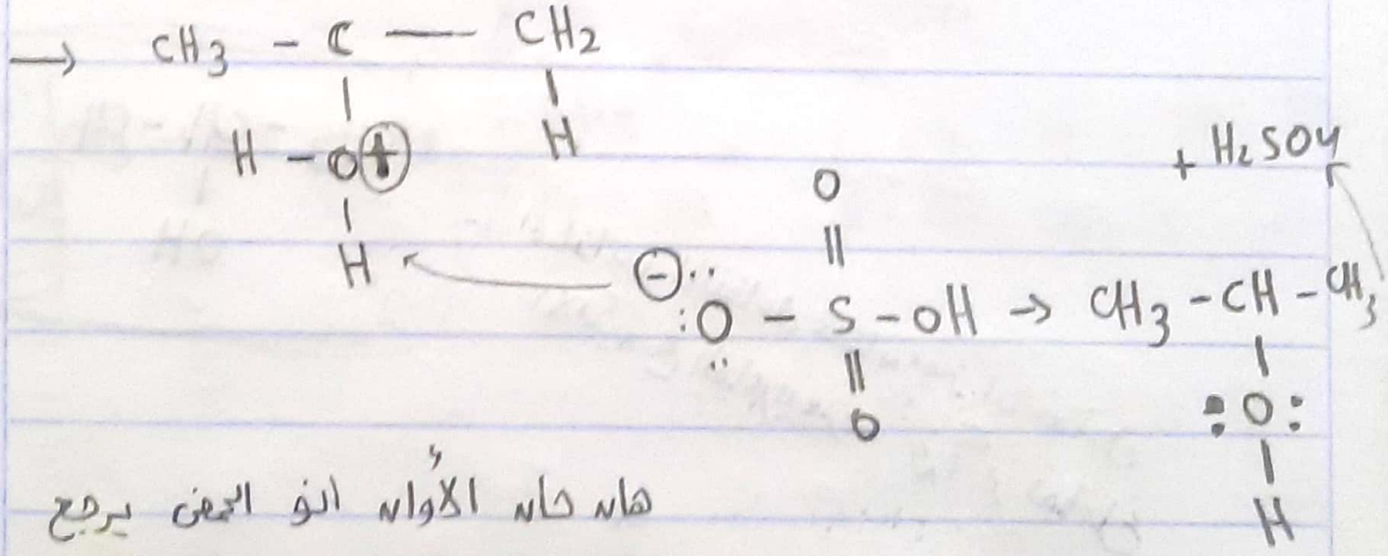
نضيف الغاز بكمية قليلة لأنه يتحلل بسرعة ولو ضفناه بكمية كبيرة يتحول من عامل حفاز إلى متفاعل ويدخل للتفاعل رقم 1

* Mechanism :-

قاعدة ماركونيكوف

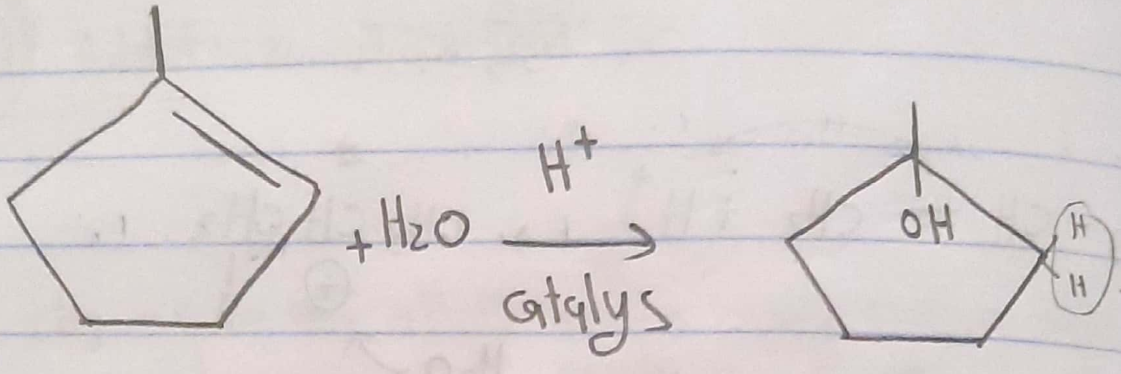


$$CH_3-CH=CH_2+H^+\longrightarrow CH_3\underset{\oplus}{C}H\underset{|}{\overset{}{C}}H_2\text{-}H \quad H_2O\nearrow$$

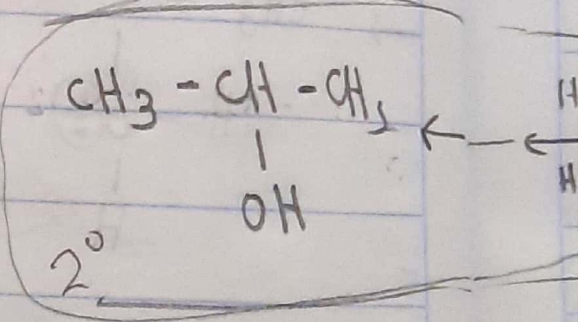


$$\longrightarrow CH_3-\underset{\underset{H}{|}}{\underset{H-\overset{\oplus}{O}}{\overset{}{\underset{|}{C}}}}-\underset{\underset{H}{|}}{CH_2}\quad \overset{\ominus}{:O}-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}}-OH\rightarrow CH_3-\underset{\underset{H}{\overset{|}{:O:}}}{\overset{}{\underset{|}{C}H}}-CH_3+H_2SO_4$$

هاد حان الأوان انو الحمض يرجع يأخذ ال H إلي اعطاها بالأول



"هاد H مش لازم نحطها لأنها واضحة لكن وضعناها للتوضيح"



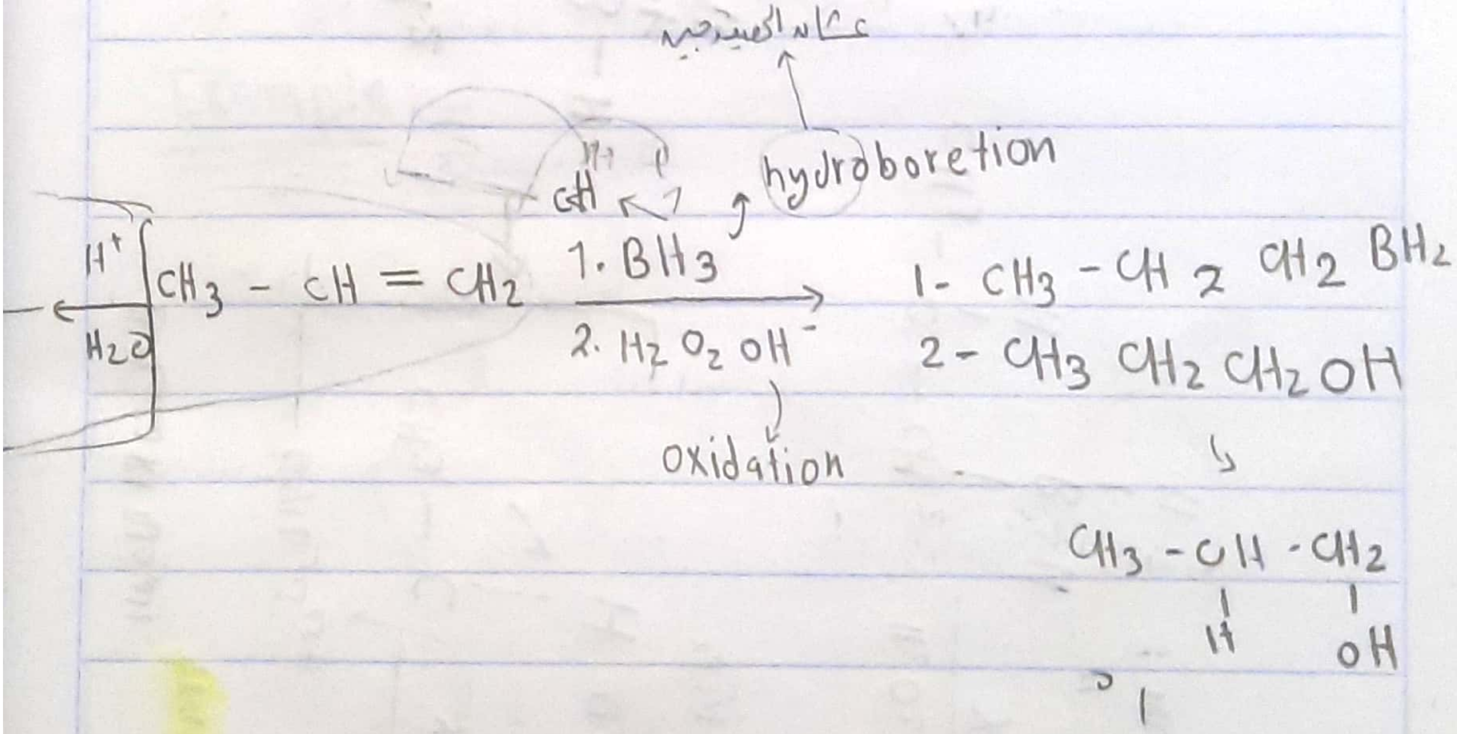
$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

2°

← اعملنا هذا التفاعل عشان نميز ان تفاعل
الالكين مع الماء بيعطي 2° آخر تفاعل

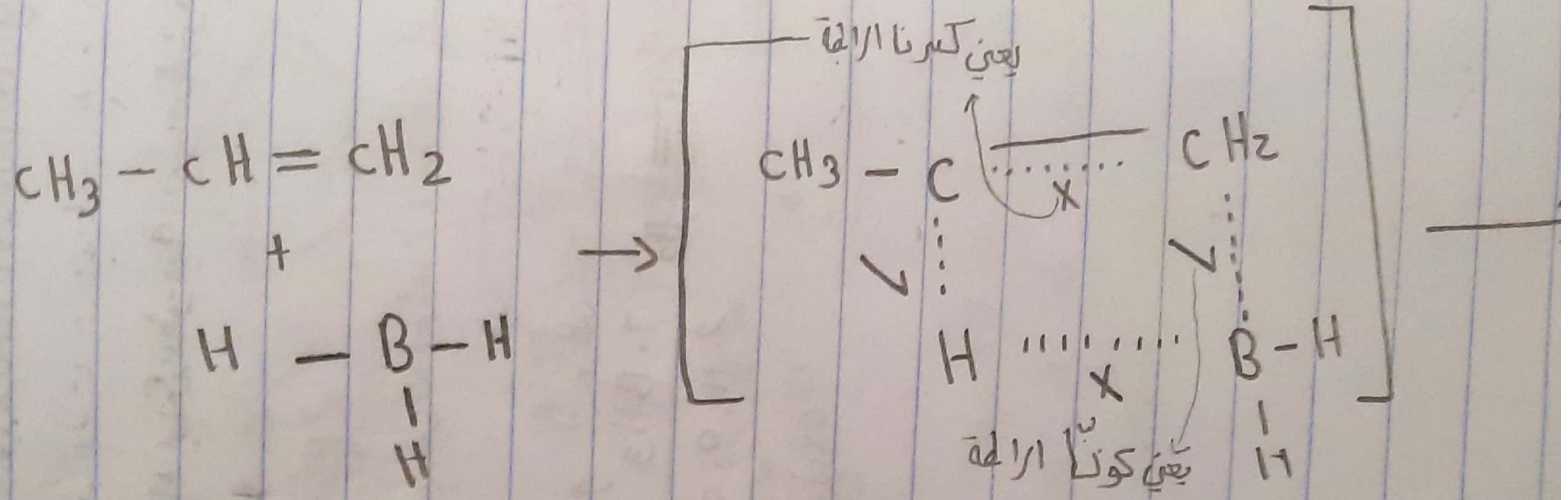
(3-) Hydroboretionoxidation reaction :-

" في هذا التفاعل يتم اضافة الماء ولكن بطريقة غير مباشرة ومعاكسة لقاعدة ماركوفنيكوف "

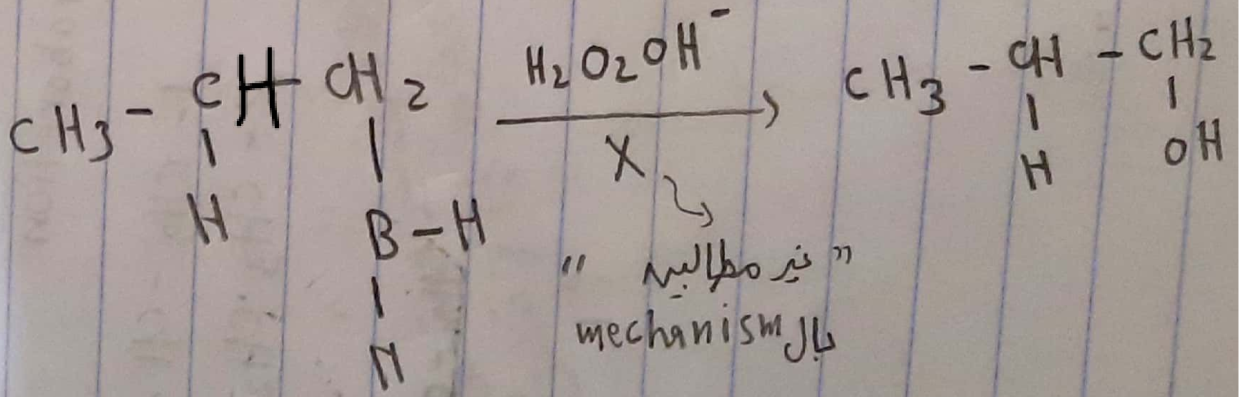

عكس الهيدروجين
hydroboretion
H^+
H_2O
$CH_3 - CH = CH_2 \xrightarrow[2.\ H_2O_2\ OH^-]{1.\ BH_3}$
oxidation
1- $CH_3 - CH_2\ CH_2\ BH_2$
2- $CH_3\ CH_2\ CH_2OH$
او
$CH_3 - CH - CH_2$
H
OH

Mechanism:

المرحلة الانتقالية **transition state**


يعني كسرنا الرابطة
يعني كونّا الرابطة
X
X

$$CH_3-CH=CH_2 + H-\underset{H}{B}-H \rightarrow \left[CH_3-\underset{H}{C}\cdots CH_2 \cdots \underset{H}{B}-H \right]$$

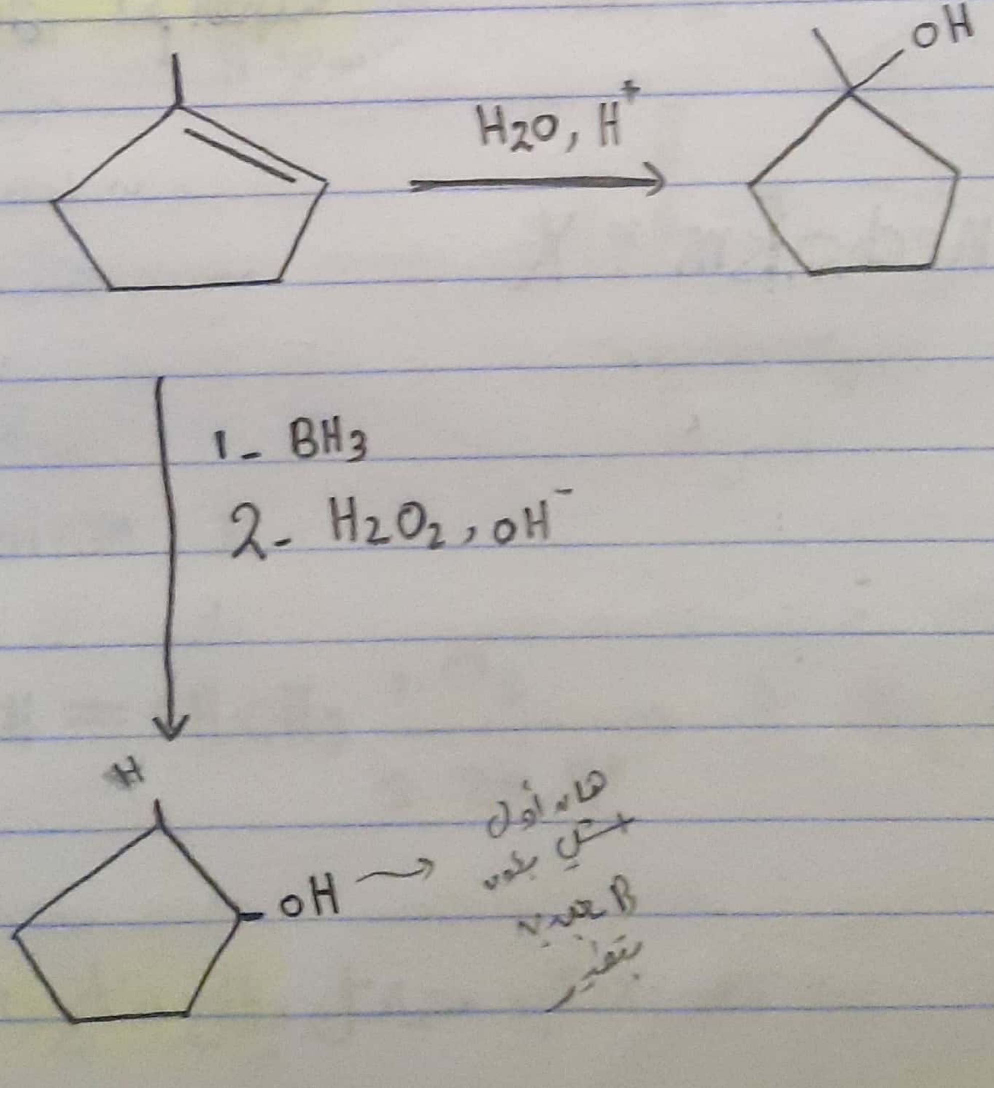

" غير مطالبين "
بال mechanism

$$CH_3-\underset{H}{CH}-\underset{\underset{H}{B-H}}{CH_2} \xrightarrow[X]{H_2O_2\,OH^-} CH_3-\underset{H}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$$

* النص الحديث لقاعدة ماركو فنيكوف : عند اضافة مادة إلى الكين فإن الشق الموجب من المركب يضاف إلى ذرة الكربون التي تحتوي على أكبر عدد من ذرات الهيدروجين

" بعكس البنتوم طبقنا القاعدة واحنا بنفكر فيها العكس "

Example:-

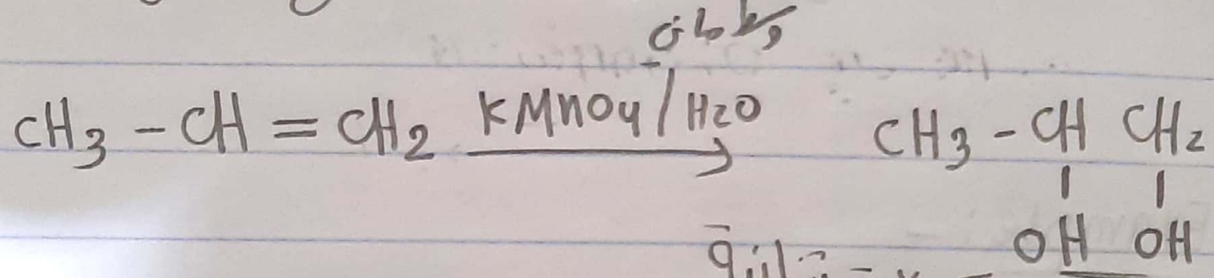


هاد أول شي بكون B بعدين بتغير

اليوم: الثلاثاء التاريخ: 3/15 الدرس:

4-) oxidation reaction :-

a- by using KMnO4



وطاطان

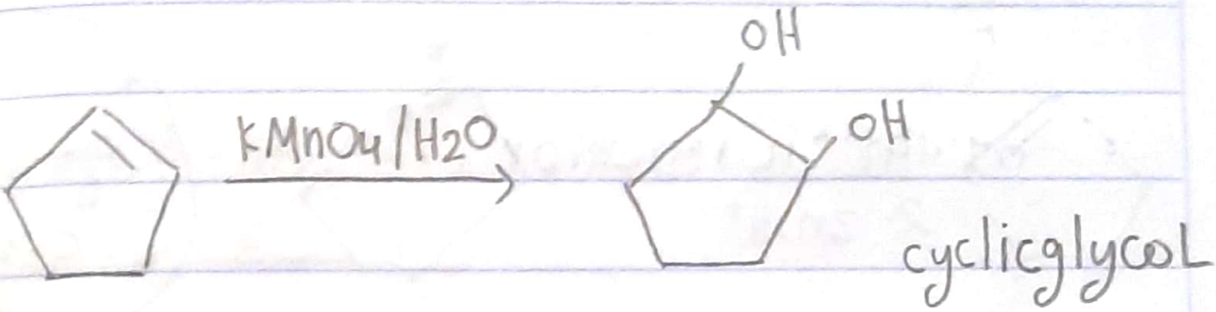
$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{KMnO_4/H_2O} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}\ \underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

كحولات ثنائية ⟵

glycol "ام العائلة"

Mechanism : X

CamScanner الممسوحة ضوئيا بـ



b- By using O_3 "ozonolysis'

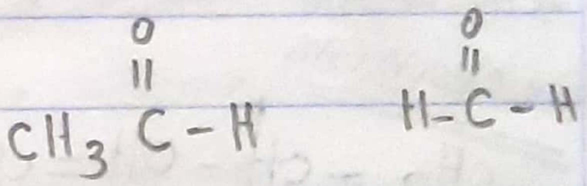
معناها تكسير دا

$$CH_3-CH \neq CH_2 \xrightarrow[2.\ Zn,\ H^+]{1.\ O_3} CH_3-CHO + OCH_2$$

نكسر الرابطة هنا ونضيف جزئ O لكل طرف حيث ترتبط O برابطة ثنائية

بوجود H^+

يكافئ



$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \qquad H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

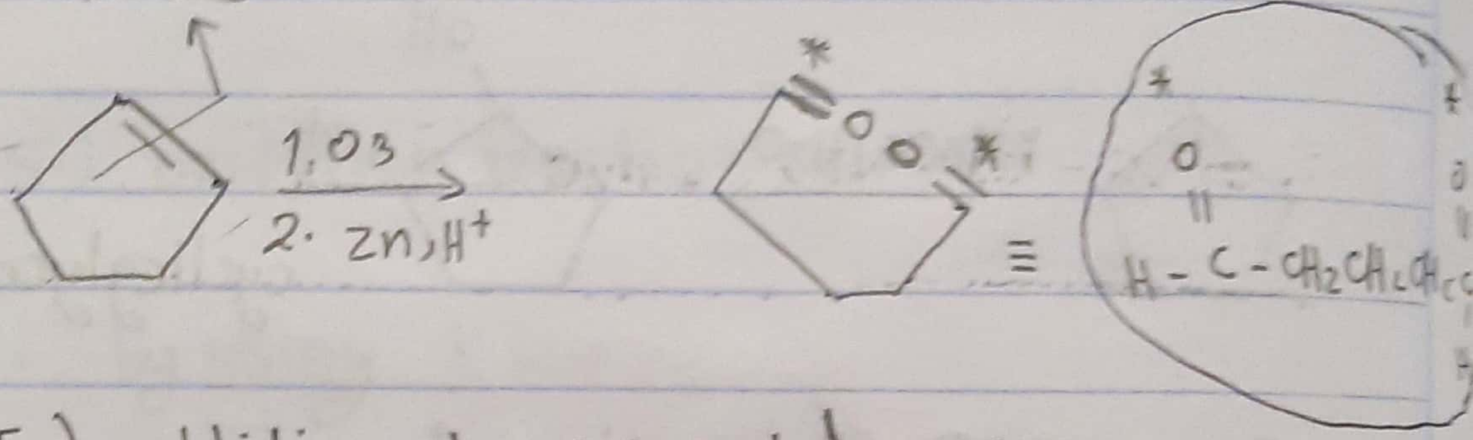
acytealdehyde

Mechanism: X

$$CH_3CH=CHCH_3 \xrightarrow[2.\ Zn,H^+]{1.\ O_3} 2\ CH_3CH=O$$

اذا كان الالكين متماثل يطلع لناتج واحد

يعني كسرت ال رابطة



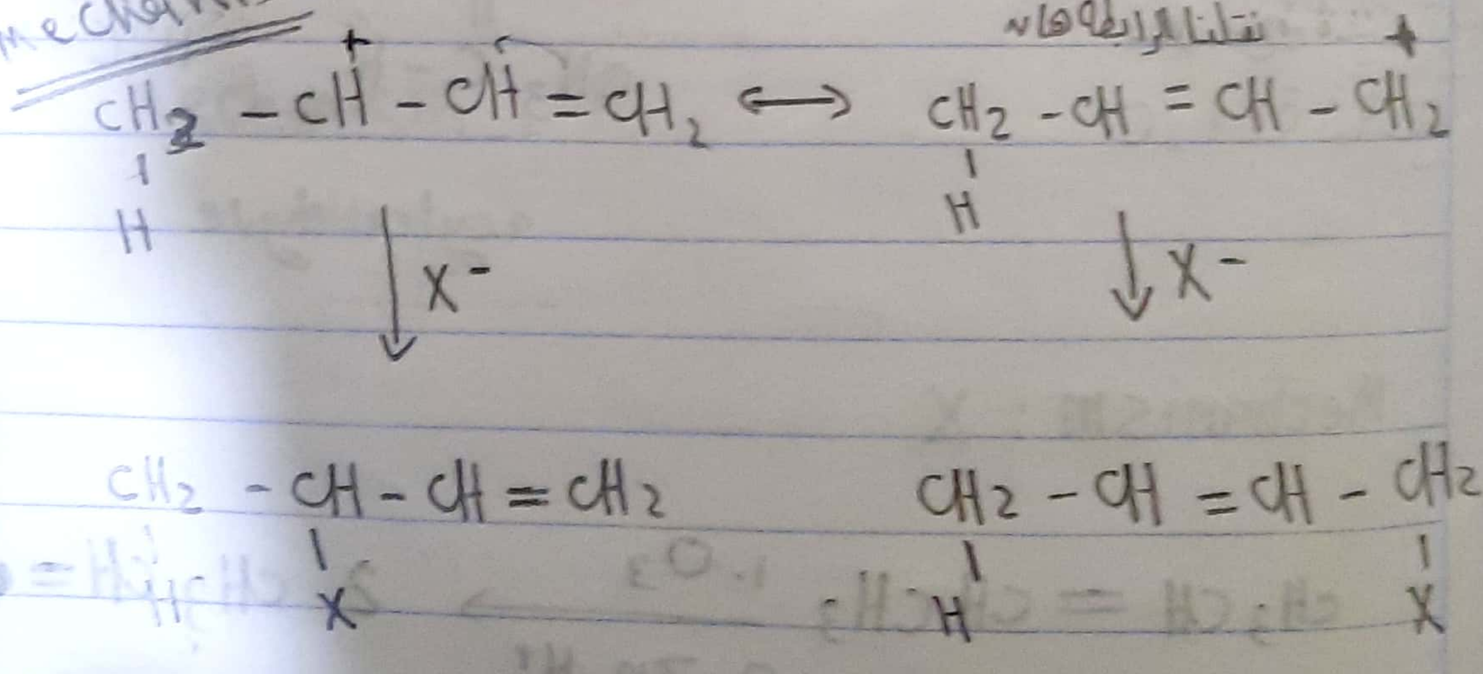
5-) addition to cojugated system :-

يعني المركب يحتوي رابطة ثنائية يليها رابطة أحادية و يليها رابطة ثنائية وهكذا

بارتبط ال H ع الطرف البعيد أو الطرف اليسار

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + HX \longrightarrow$$

mechanism



نقلنا الرابطة هان

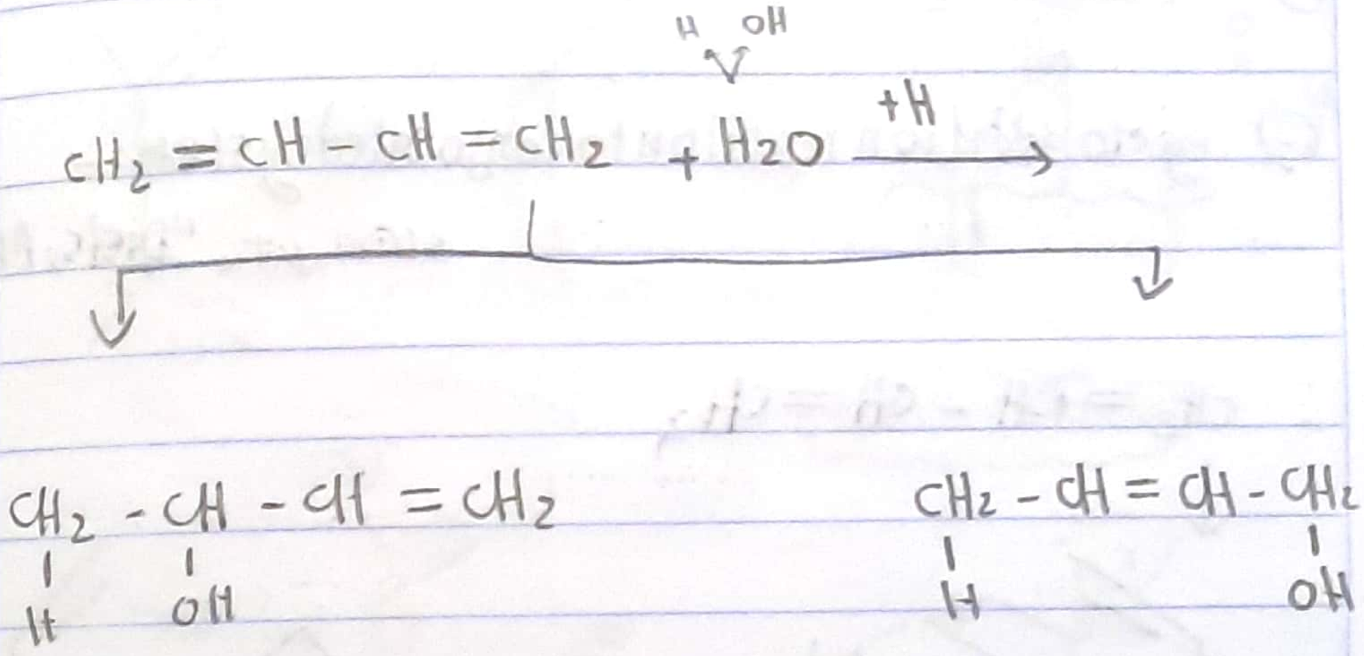
$$\underset{\underset{H}{|}}{CH_2}-\overset{+}{C}H-CH=CH_2 \longleftrightarrow \underset{\underset{H}{|}}{CH_2}-CH=CH-\overset{+}{C}H_2$$

$$\downarrow X^- \qquad\qquad \downarrow X^-$$

$$\underset{\underset{H}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{X}{|}}{CH}-CH=CH_2 \qquad \underset{\underset{H}{|}}{CH_2}-CH=CH-\underset{\underset{X}{|}}{CH_2}$$

لأنو ضفنا X,H ← 1,2 - addition produc ع ذرة كربون 2,1

1,4- addition product



$$CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{+H}$$

$$\underset{H}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-CH=CH_2 \qquad \underset{H}{CH_2}-CH=CH-\underset{OH}{CH_2}$$

* ملاحظة: كل تفاعل انت سويتو على الالكين العادي بتقدر تحلو على conjocated ولكن يوجد ناتجين والسبب بداله system

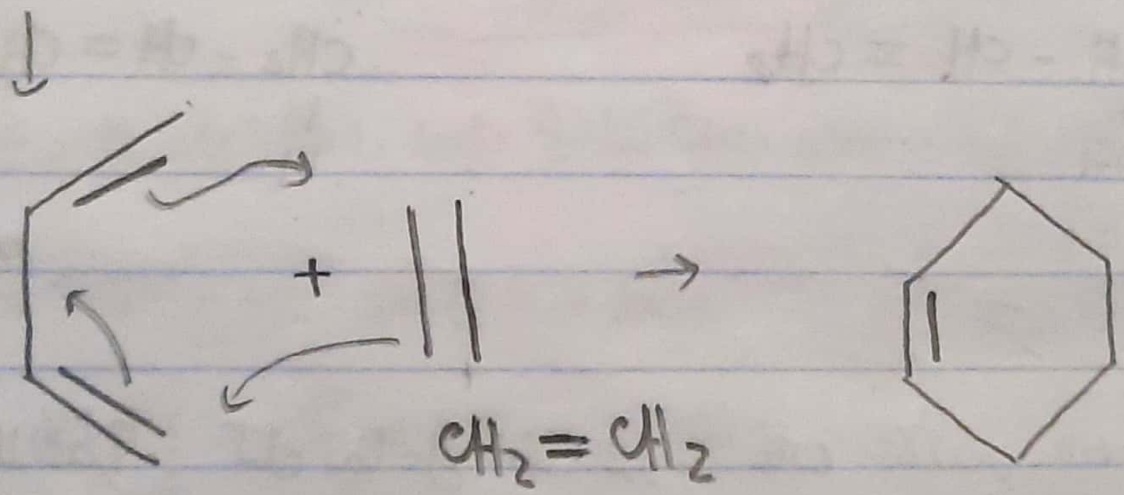
انه يوجد Resonase

لانه ينتج م هذه العملية cyclo

6-) cyclo addition reaction to conjocated system: -

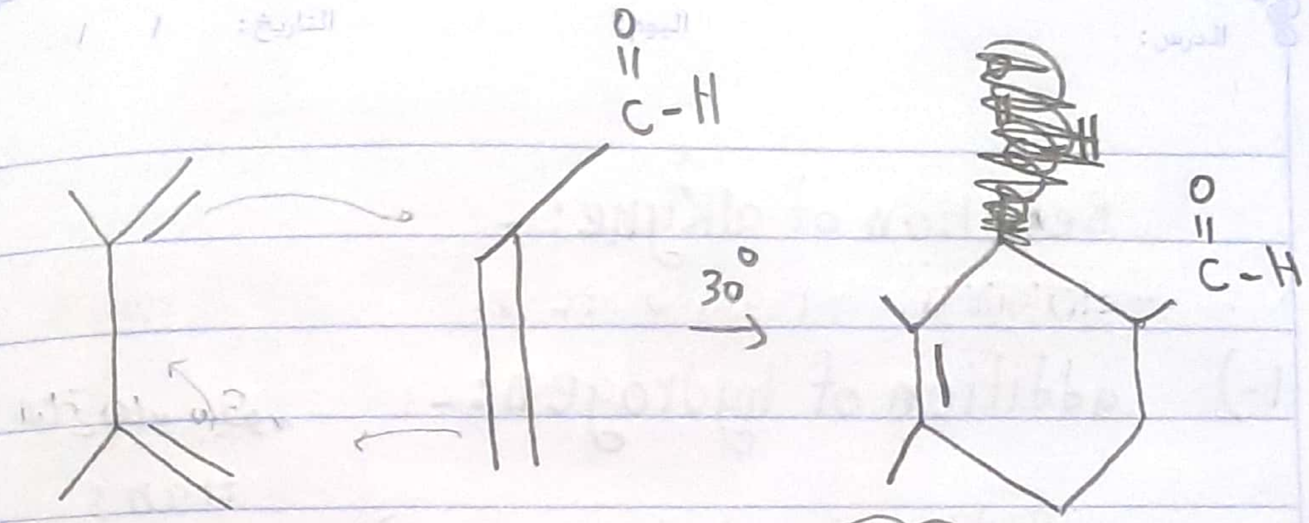
نسبة للعلماء ← "Diels, Alder"

$CH_2=CH-CH=CH_2$

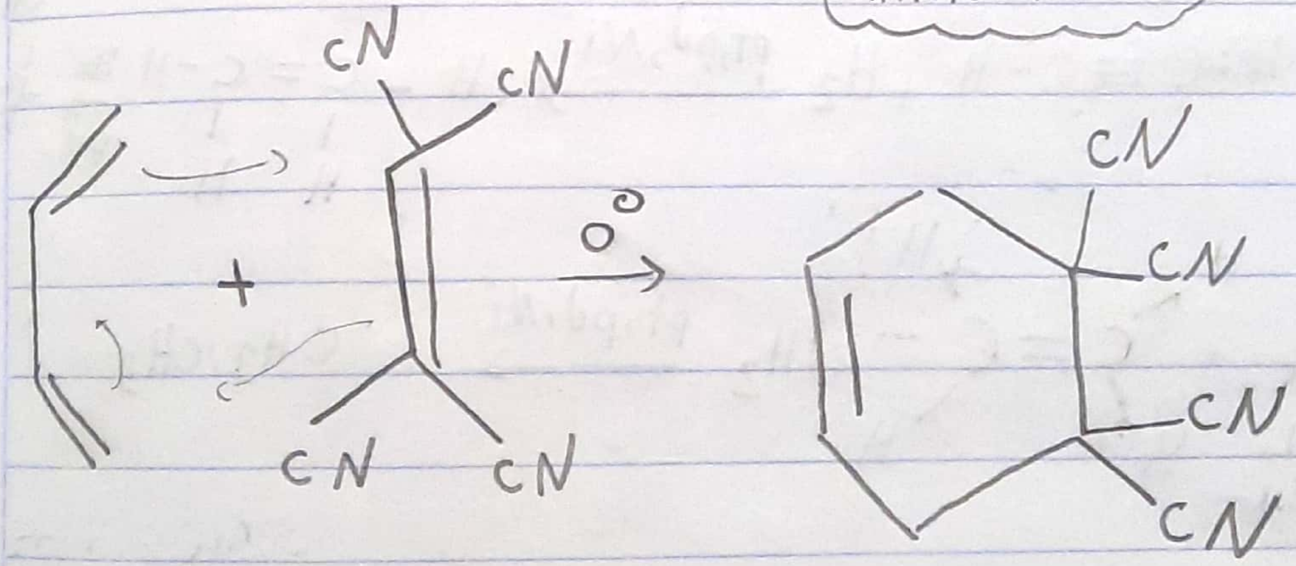


cyclo~~hexane~~
hexene

" كل حدثم بالمتقابلات
يشكل راحلة
مستقبلية "



nitrile : C≡N

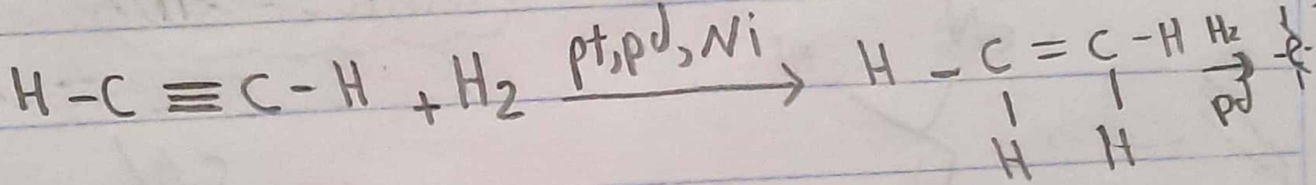

CN
CN
+
CN
CN
0°
CN
CN
CN
CN

Reaction of alKyne:-

1-) addition of hydrogen:-

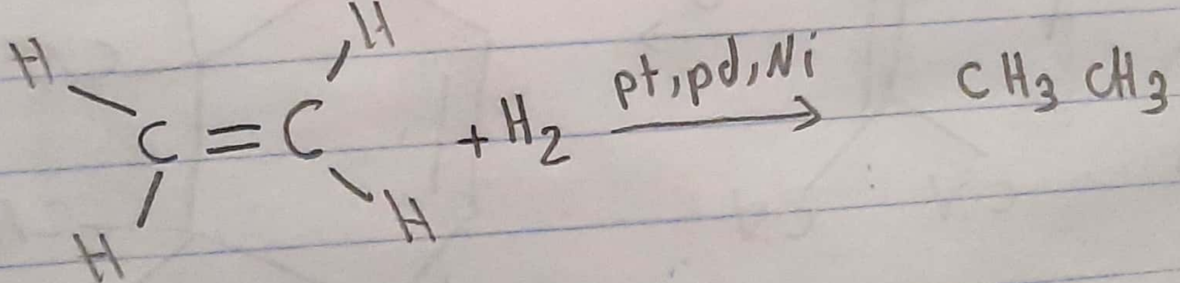
الناتج هان بيكون trans

واحد من هدول التلاتة



$H-C\equiv C-H + H_2 \xrightarrow{pt, pd, Ni} H-\underset{H}{\underset{|}{C}}=\underset{H}{\underset{|}{C}}-H \xrightarrow[pd]{H_2}$

* تابع الكينات

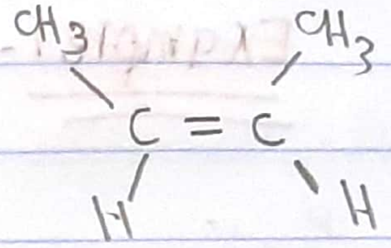


$\boxed{pd / caCO_3}$ → Lindlar's catalyst

حطيناها ع $caCO_3$

هان الناتج بيكون cis

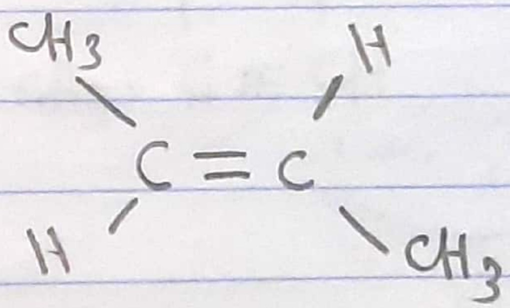
$CH_3-C\equiv C-CH_3 + H_2 \xrightarrow[\text{catalyst}]{\text{Lindlar's}}$


CH3
CH3
C = C
H
H

cis - alkene

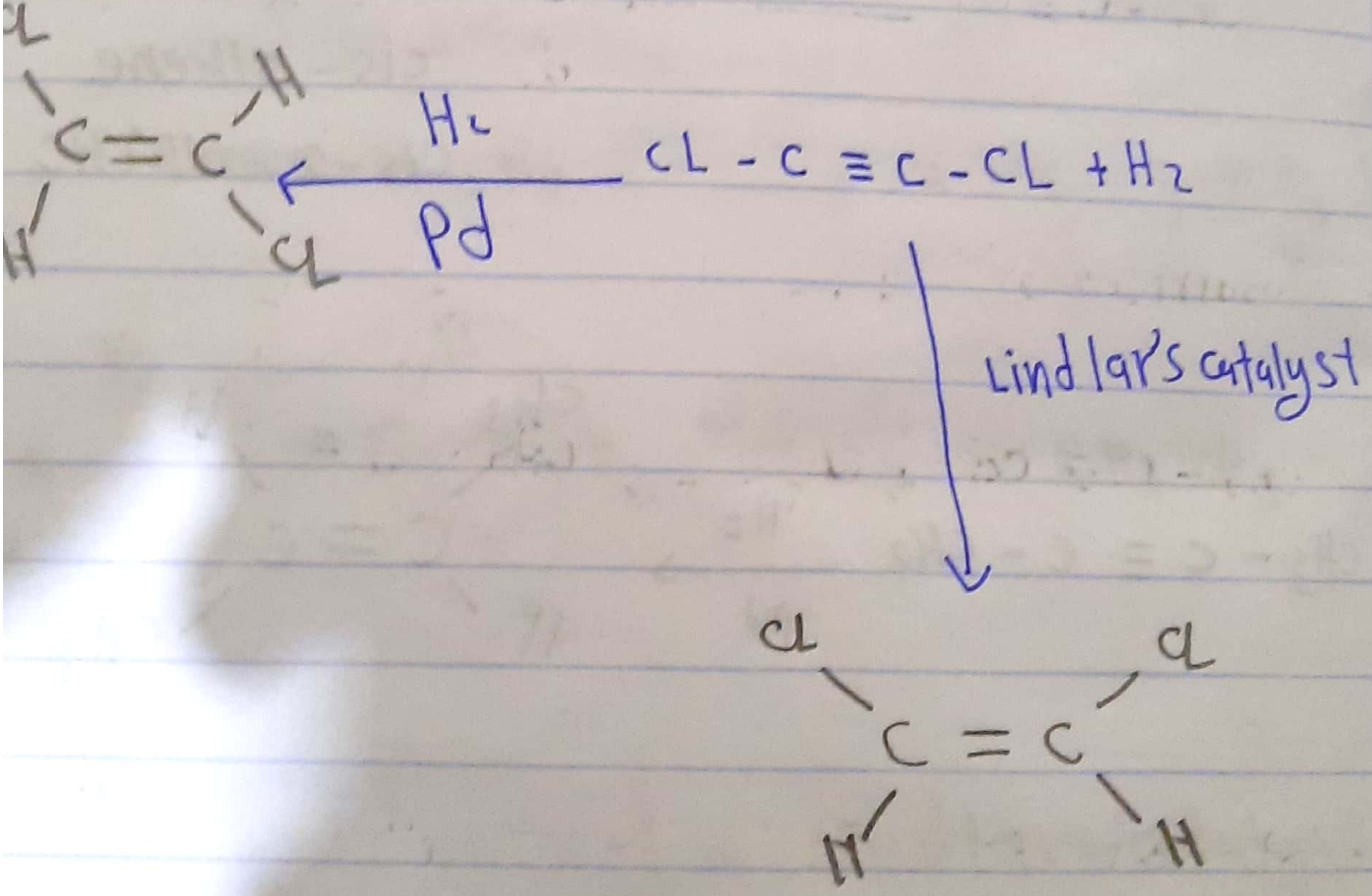
cis-2- alkene

$CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[pd]{H_2}$


CH3
H
C = C
H
CH3

Mechanism: X

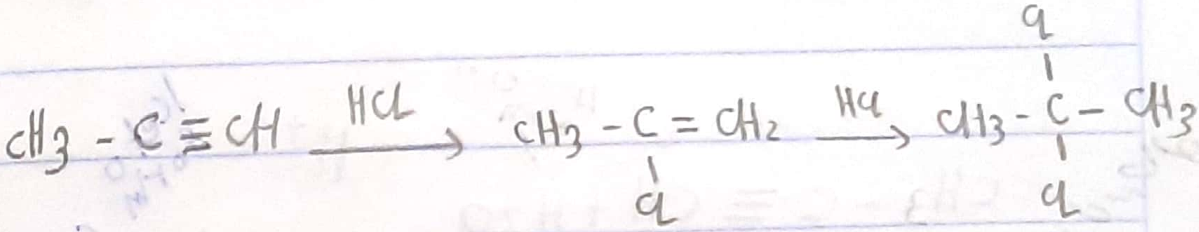
Example:-


Cl
H
C=C
H
Cl
H₂
Pd
CL - C ≡ C - CL + H₂
Lindlar's catalyst
Cl
Cl
C = C
H
H

نطبق ماركو فينيكوف

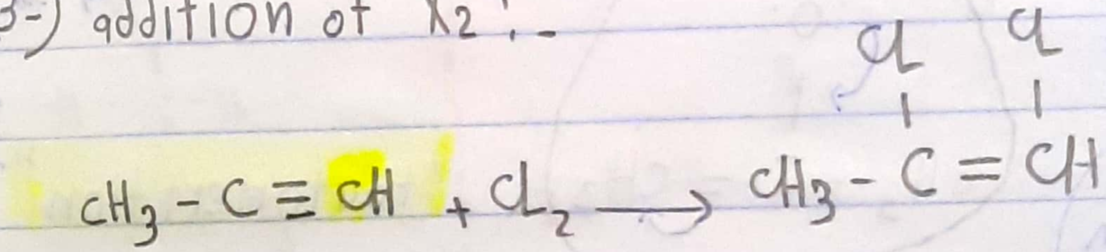
↗

2-) addition of HX :-

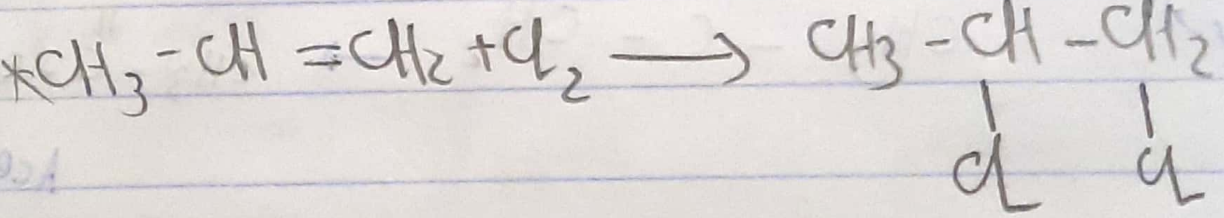


$$CH_3-C\equiv CH \xrightarrow{HCl} CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-CH_3$$

3-) addition of X₂ :-

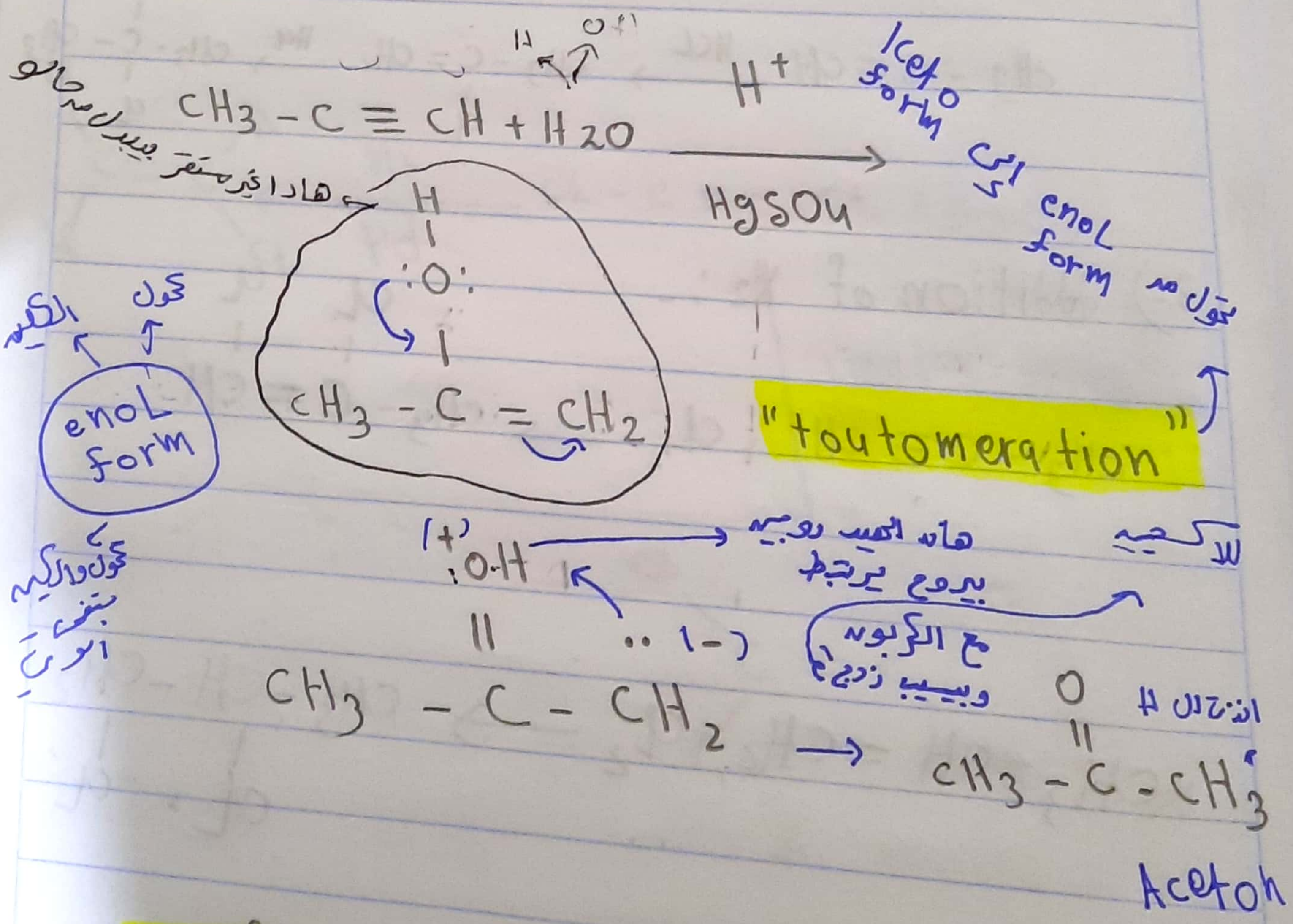


$$CH_3-C\equiv CH + Cl_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{Cl}{|}}{C}=\overset{\overset{Cl}{|}}{CH}$$



$$*CH_3-CH=CH_2+Cl_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}$$

4-) addition of water:-



$$CH_3-C\equiv CH + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H^+} CH_3-C(OH)=CH_2 \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

هادا غير مستقر بيبدل مكانو

enol form

كحول

الكين

كحول والكين بنفس الوقت

"toutomeration"

تحول من enol form الى Keto form

هاد الحيد زوجيه بيروح يرتبط مع الكربون وبيصير زوجي للاكسجين

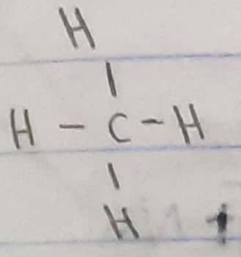
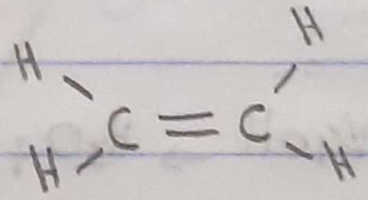
انتقال H

Aceton

Ketoform يكون اكثر استقرار من enolform

2022 3 21 التاريخ: الاثنين اليوم: الدرس:

Acidity of alkynes:-

		$H-C\equiv C-H$
sp^3	sp^2	sp
S → 25%	S → 33.3%	S → 50%
P → 75%	P → 66.7%	P → 50%
+ NaOH → X	+ NaOH → X ؟	+ NaOH → ✓
لا يستطيع انتزاع OH ولا يستطيع ان يضاف الى الكربون لانه الكربون مشبع	لا يستطيع OH انتزاع الـ H لكن يمكن ان يضاف OH الى الكربون	

كلما زادت نسبة خواص فلك S

في الالكاين بسبب الكثافة الالكترونية العالية للفلك S (50%

يكون مستقرا وبالتالي بتزيد الكهروسالبية وبالتالي يستطيع

المركب ان يتفاعل ويفقد الهيدروجين

"Carboancion"

$$\mathrm{H-C\equiv \underset{\sim}{C-H} + NaOH \rightarrow H_2O + H-C\equiv \overset{-}{C}\,Na^{+}}$$

(:)

هان كأنه Na بيعادل السالب

$$\mathrm{H-C\equiv \overset{-}{C}\!:Na^{+} + NH_3}$$

$$\mathrm{H-C\equiv \overset{-}{C}\!:Na^{+} + NH_3}$$

$$\mathrm{H-C\equiv C-H + Na^{+}NH_2 \rightarrow H-C\equiv C\!:\overset{-}{}Na^{+} + NH_3}$$