

# الكيمياء العضوية النظري

---

## المرحلة الاولى



### اساتذة المادة

---

أ.م.د. أمينة عبد الرحمن فياض

أ.م.د. رائد مصطفى السياب

أ.م.د. ضحى فاروق حسين

دكتورة شيماء عبد سعود

## اهمية الكيمياء العضوية The importance of organic chemistry

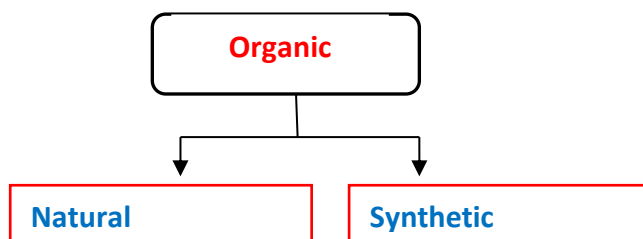
تعد الكيمياء العضوية من العلوم المهمة لكونها تتعلق بدراسة الكائنات الحية (حيوانية او نباتية) وجميع انواع التفاعلات الكيميائية التي تتعلق بها. ايضا تلعب دور مهم في تطوير الحياة من خلال علاقتها المباشرة بالاغذية والادوية ومستحضرات التنظيف بالاضافة الى ان اغلب المواد التي نستخدمها في حياتنا هي مركبات عضوية كالبلاستك وانواع النايلون المختلف بالاضافة الى انواع الوقود التي نستخدمها في الحياة.

## المركبات العضوية Organic compounds

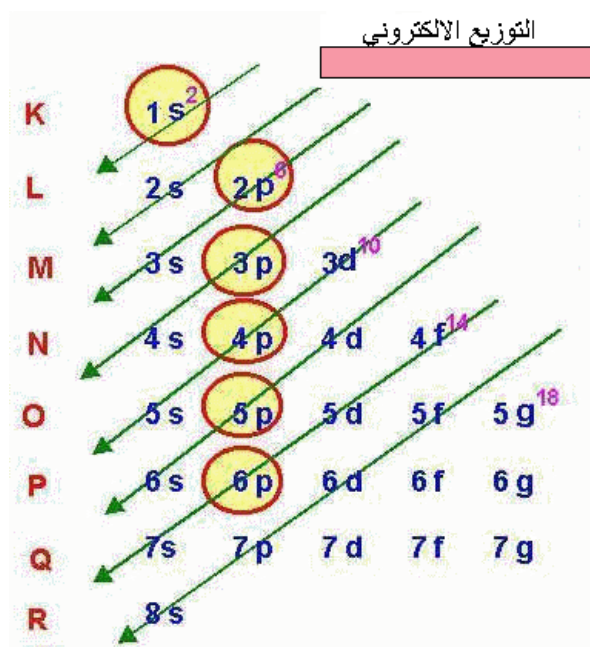
يمكن القول ان المركبات التي تحوي على الكربون (C) Carbon هي مركبات عضوية . غالبا مايكون الكربون مرتبط باحد العناصر التالية ليكون مركبا عضويا: الهيدروجين (H)Hydrogen او الاوكسجين (O) Oxygen او النيتروجين (N) Nitrogen والهالوجينات (X= F, Cl , Br, I) وكذلك الكبريت (S) Sulphur والفسفور (P) phosphorus بالاضافة الى السليكون (Si) Silicon و السلينيوم (Se) Selenium. كذلك ممكن ان تتحد المركبات العضوية مع بعض الفلزات لتكون organ metallic compounds.

كل المركبات التي تشكل استمرارية الحياة هي مركبات عضوية مثل البروتينات, الفيتامينات , الدهون , السكريات, الكربوهيدرات, الانزيمات والهرمونات و الاحماض الامينية والاحماض النووية ( DNA, RNA ). وهذا مايميز الكيمياء العضوية واهمية دراستها فهي ترتبط بشكل مباشر مع كثير من العلوم كالطب والصيدلية بالاضافة الى علوم الزراعة من ناحية

الغذاء والمبيدات وزيادة الانتاج الزراعي والحيواني. كذلك ترتبط باغلب الصناعات فالتقطن والصوف والبلاستيك وكل المركبات المشتقة من النفط الخام هي مركبات عضوية.



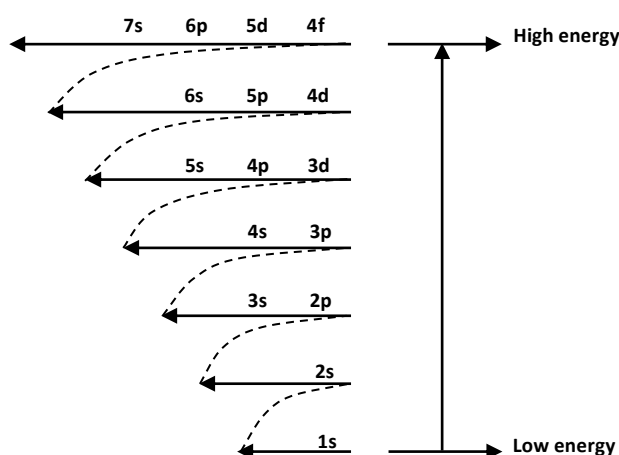
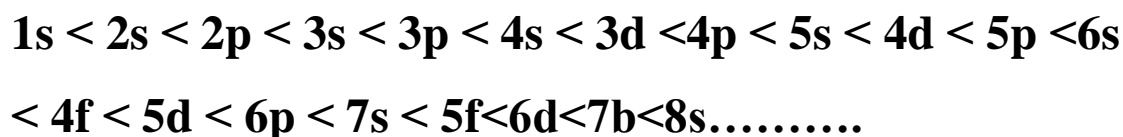
التوزيع الالكتروني في الاغلفة الرئيسية



	First shell	Second shell	Third shell	Fourth shell
Atomic orbitals	s	s , p	s , p , d	s , p , d , f
Number of atomic orbitals	1	1,3	1,3,5	1,3,5,7
Maximum number of electrons	2	8	18	32

## مبدأ اوفباو The aufbau principle

(مستويات الطاقة الثانوية تملأ بالالكترونات حسب تسلسل طاقاتها من الاوطا الى الاعلى) .



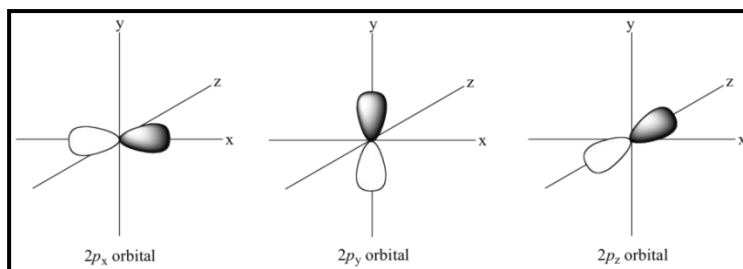
## Hybridisation:

التهجين

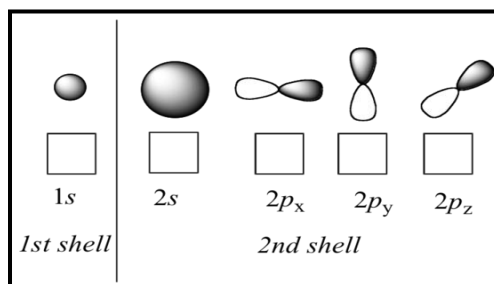
Hybridization happens when atomic orbitals mix to form new atomic orbitals.

هي عملية مزج واعادة توزيع الكثافة الالكترونية للاوربيتالات الذرية وتكوين اوربيتالات مهجنة اكثر استقرارا ومتكافئة في الطاقة وتؤدي الى تكوين اقوى بين الذرات .





التوزيع الفراغي لأوربيتالات P في الفراغ



A number of different types of hybrid orbitals are known for carbon in the organic compounds.

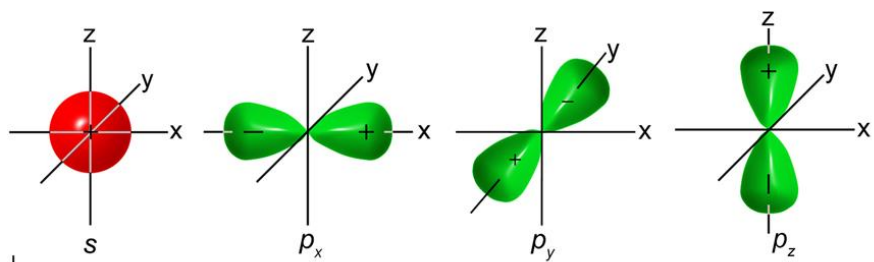
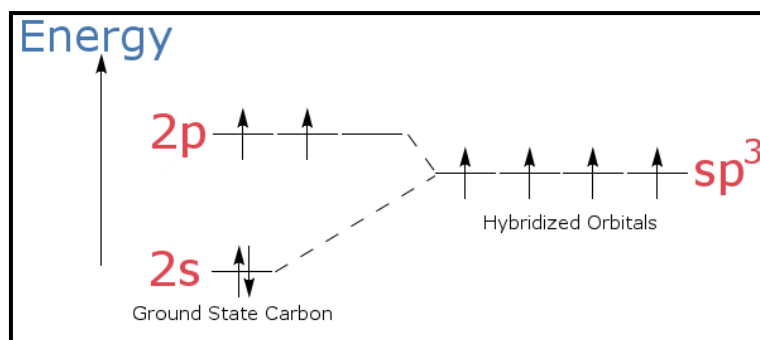
1- [Hybridisation  \$sp^3\$](#)  2- [Hybridisation  \$sp^2\$](#)  3- [Hybridisation  \$sp\$](#)

### **1- Hybridisation $sp^3$**

The simplest alkane, Methane ( $CH_4$ ) has a tetrahedral structure, where the four hydrogens that are attached to the central carbon atom are **arranged symmetrically** about the carbon atom, and arranged as far apart in space as possible.

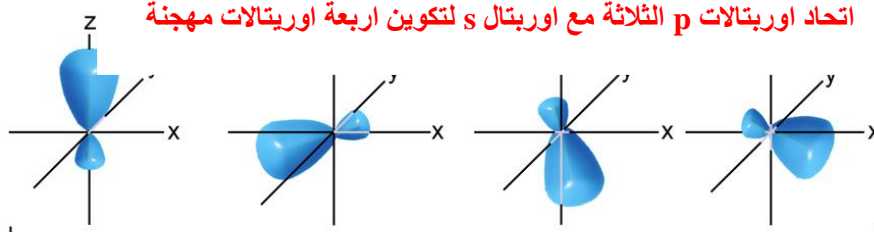
$C_6: 1s^2, 2s^2, 2p^2$

حدث إثارة لذرة الكربون فينتقل الكترون من المستوى الفرعي 2s إلى المستوى الفرعي 2p ليملأ الفلك الخالي 2p<sub>y</sub> وبذلك تصبح لدينا أربعة الكترونات منفردة في مستوى الطاقة الرئيسي الثاني، واحد في S وثلاثة في P وهذا يعني أن الالكترون الذي يقع في الاوربتال S أقل في طاقته من الالكترونات الثلاثة التي تقع في اوربتال P، لحل هذه الاشكالية تقوم ذرة الكربون بعملية إضافية وهي عملية خلط واندماج الاوربتالات الأربعة هذه للحصول على أربعة اوربتالات من نوع جديد هي في الحقيقة هجين تحمل صفات كل من S و P ذات طاقة واحدة وشكل واحد وكثافة الكترونية واحدة وتسمى  $sp^3$  نظرا لأنها ناتجة عن اختلاط اوربتال S وثلاثة اوربتالات P مكون اصرة سكما  $\sigma$

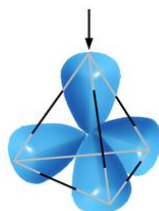


تتحد لتنتج أربعة  
أفلاك من نوع  $sp^3$

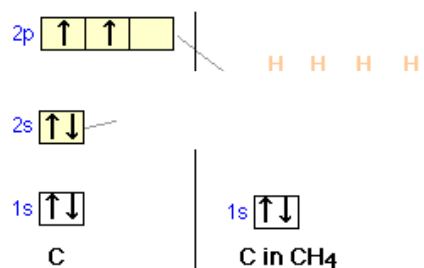
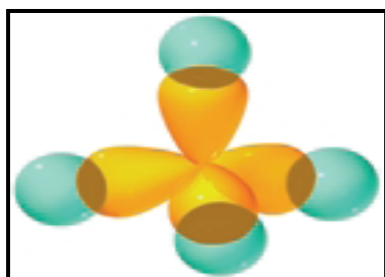
اتحاد اوربتالات p الثلاثة مع اوربتال s لتكوين أربعة اوربتالات مهجنة

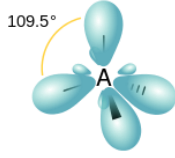


و أخيرا ينتج شكل رباعي الأسطح

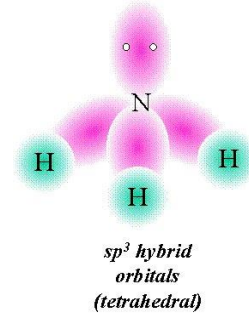


www.chemistrysources.com





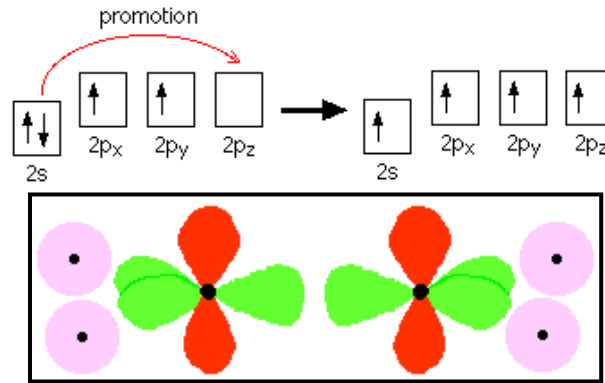
$sp^3$  hybrid orbitals in  $CH_4$



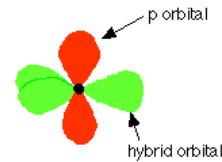
## 2- Hybridisation $sp^2$

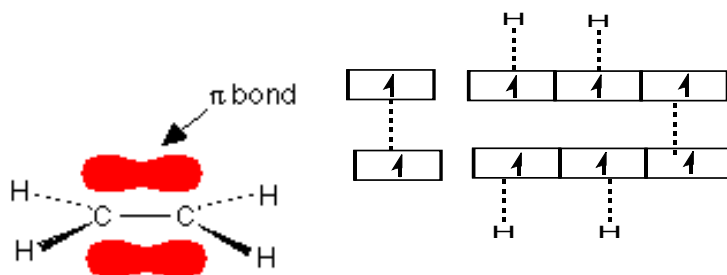
في هذا النوع تقوم الذرة بخلط ودمج اوربتال s مع اوربتالين من p لتكون 3 اوربتالات جديدة ذات شكل واحد وطاقة واحدة وكثافة الكترونية واحدة وتسمى  $sp^2$

الاوربتالات المهجنة الثلاثة  $sp^2$  تشكل محاورها مستوى واحد (مثلث مستوي) وتفصل المحاور زوايا متساوية مقدار كل منها 120 درجة. اما الاوربتالات الغير مهجنة تبقى متعامده على مستوى الاوربتالات المهجنة.



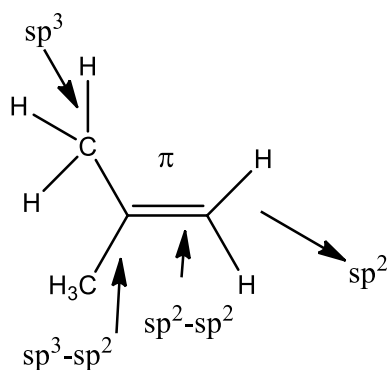
ارتباط الاوربتال  $sp^2$  في ذرة الكربون مع اوروبتال اخر من  $sp^2$  لذرة كربون اخرى يكون الاصرة باي ( $\pi$ ) **pi bond** (الاصرة المزدوجة) كما في الاتلين





Ethene

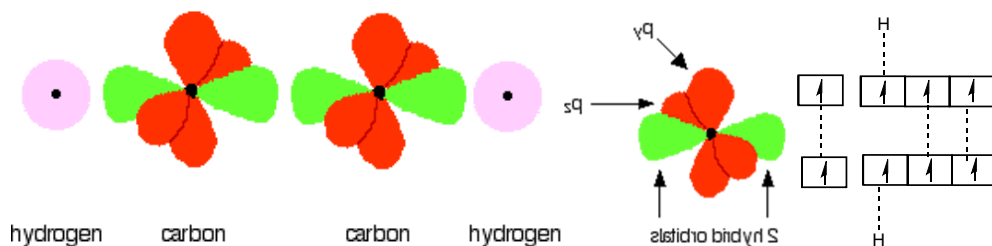
### For example:



### 3- Hybridisation $sp$

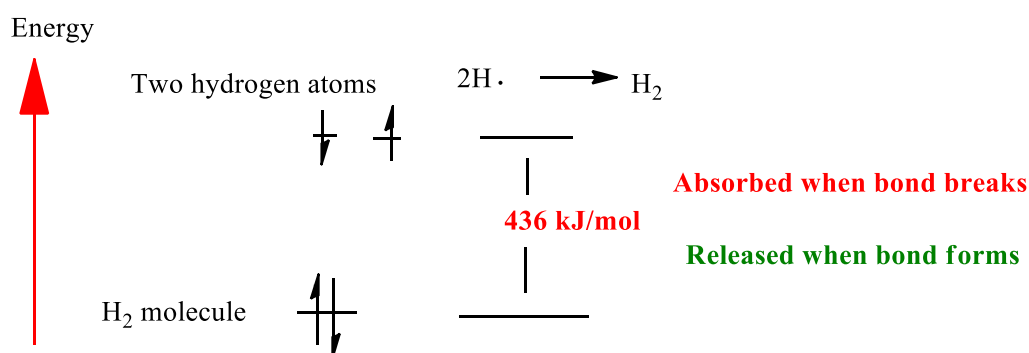
اوربیتال واحد من p يندمج مع اوربیتال واحد من s ليعطي الهجين  $sp$  ويشكل خط مستوى (180 درجة).

كما في الاستلين

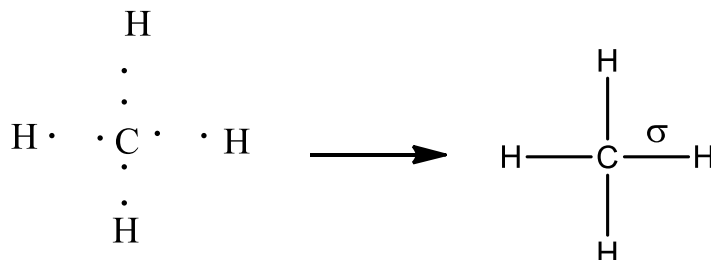


**Sigma bond ( $\sigma$ ):** bonds, which are formed by the head-on overlap of two atomic orbitals along a line drawn between the nuclei, are called **sigma ( $\sigma$ ) bonds**

During the bond-forming reaction  $2 \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$ , 436 kJ/mol (104 kcal/mol) of energy is released. Because the product  $\text{H}_2$  molecule has 436 kJ/mol less energy than the starting  $2 \text{H}\cdot$  atoms, the product is more stable than the reactant and we say that the H - H bond has a bond strength of 436 kJ/mol. In other words, we would have to put 436 kJ/mol of energy into the H-H bond to break the  $\text{H}_2$  molecule apart into H atoms



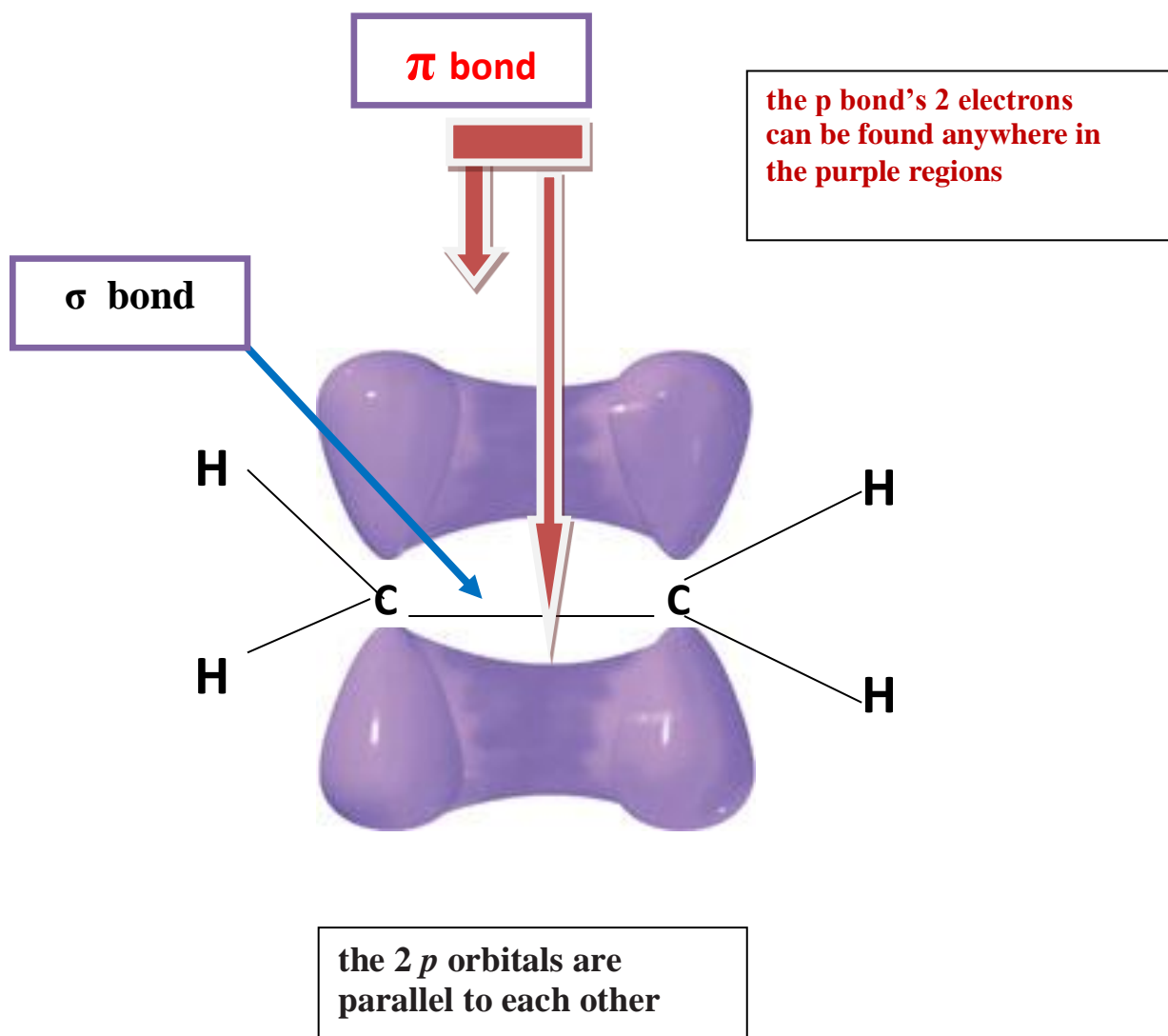
As well:



### pi bond ( $\pi$ )

The carbon-carbon bond results from side-to-side overlap of the two unhybridized  $p$  orbitals. Side-to-side overlap of  $p$  orbitals forms a pi ( $\pi$ ) bond. The maximum overlap to occur, the two  $p$  orbitals that overlap to form the pi ( $\pi$ ) bond must be parallel to each other.

As shown:



### Bond length طول الاصرة

**Bond length** is the average distance between the centres of two **bonded nuclei**. Bond lengths are typically reported in picometers (pm), where  $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ . For example, the O–H bond length in  $\text{H}_2\text{O}$  is 95.8 pm.

**Although the SI unit for bond length is the picometer (pm),**

**The angstrom ( $\text{\AA}$ ) is still widely used in the chemical literature;**

**$1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ . As a result,  $1 \text{ pm} = 10^{-2} \text{\AA}$ , and  $95.8 \text{ pm} = 0.958 \text{\AA}$ .**

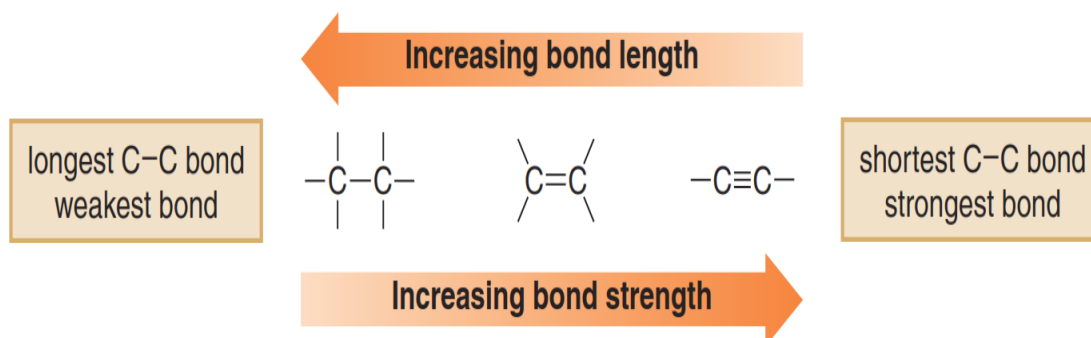
Average bond lengths for common bonds are listed as below

Bond	Length (pm)	Bond	Length (pm)	Bond	Length (pm)
H-H	74	H-F	92	C-F	133
C-H	109	H-Cl	127	C-Cl	177
N-H	101	H-Br	141	C-Br	194
O-H	96	H-I	161	C-I	213

- يزداد طول الاصره في الدورة الواحدة بنقصان العدد الذري بينما يزداد طول الاصره في الزمره الواحده بزيادة العدد الذري

## مقارنة بين الاواصر C-C A Comparison of Carbon-Carbon Bonds

### Bonds



- As the number of electrons between two nuclei *increases*, bonds become shorter and stronger.

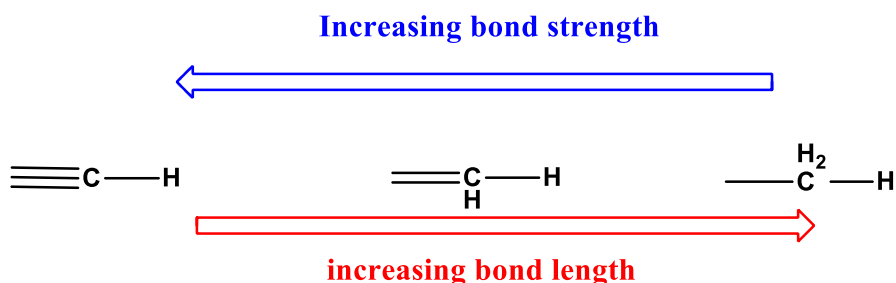
- الاصره كاربون كاربون الثلاثية هي الاقصر والاقوى من المزدوجة والمزدوجة هي اقصر واقوى من المفردة



## مقارنة بين الاواصر C-H A Comparison of Carbon-Hydrogen

### Bonds

تعتمد قوة الاصرة وطولها على نوع التهجين لذرة الكربون كما في الشكل الموضح



لفهم لماذا  $sp$  هي اقوى من  $sp^3$  :

في كل انواع التهجين يوجد اوربتال واحد ل  $2s$  بينما يوجد اختلاف في ال  $2p$  تبعاً لنوع التهجين وهذا مايعرف بنسبة الاوربتال  $s$  (percent  $s$ -character)

$Sp$  hybrid = one  $2s$  orbital /two hybrid orbital = 50% percent  $s$ -character

$Sp^2$  hybrid = one  $2s$  orbital /three hybrid orbital = 33% percent  $s$ -character

$Sp^3$  hybrid = one  $2s$  orbital /four hybrid orbital = 25% percent  $s$ -character

ان الاوربتال  $2s$  يبقي الكثافة الالكترونية قريبة للنواة مقارنة ب اوربتال  $2p$  وبالتالي فان زيادة قيمة نسبة الاوربتال  $s$  يزيد من ابقاء الالكترونات قريبة من النواة وبذلك تصبح الاصرة اقصر واقوى

## Electronegativity السالبية الكهربية أو الكهربية

هي مقياس لمقدرة الذرة أو الجزيء على جذب الإلكترونات نحوها في الروابط الكيميائية. وتعتمد نوعية الرابطة المتكونة اعتمادا كبيرا على الفرق في السالبية الكهربية بين الذرات الداخلة فيها.

حيث تزداد السالبية الكهربية لعناصر دوره الواحده بزيادة العدد الذري بينما في الزمرة الواحدة تزداد بنقصان العدد الذري

As shown below

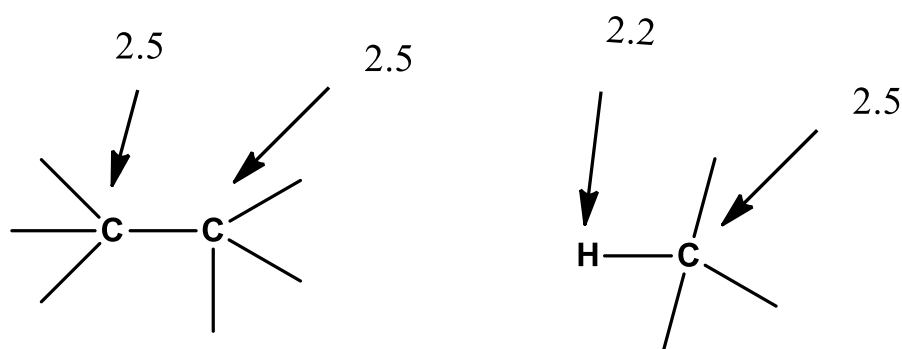
**Table 1.3** The Electronegativities of Selected Elements<sup>a</sup>

1A	2A	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A
H 2.1								
Li 1.0	Be 1.5			B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2			Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0							Br 2.8
								I 2.5

increasing electronegativity

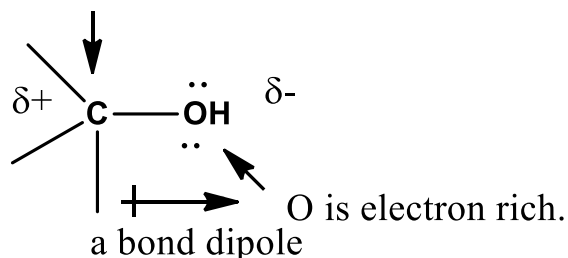
<sup>a</sup>Electronegativity values are relative, not absolute. As a result, there are several scales of electronegativities. The electronegativities listed here are from the scale devised by Linus Pauling.

ارتباط الذرات المتشابه بالسالبية الكهربية او المتقاربة مع بعضها يجعل سحب الذرة للإلكترونات نحوى متساوي فتكون بالواصر التساهمية الغير قطبية non polar (covalent bond)



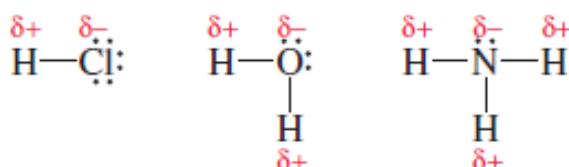
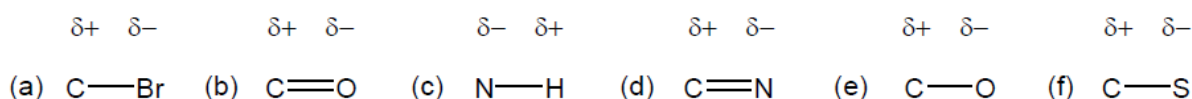
لكن لو كان هذا الفرق كبير سينتقل الإلكترون إلى أحد الذرات وتتكون رابطة أيونية. إضافة إلى ذلك في حالة أن أحد الذرات تقوم بسحب الإلكترونات بقوة أكبر قليلا من الأخرى فإنه تتكون رابطة تساهمية قطبية.

C is electron deficient



**C-O bond is a polar bond.**

### More examples



1- لكل عنصر كيميائي سالبية كهربية مميزة تتراوح بين صفر - 4 على مقياس باولنج. الفلور هو أعلى العناصر في السالبية الكهربية , بينما أقل العناصر سالبية كهربية هو الفرانسيوم \* . السالبية الكهربية:- 1- في المجموعة: كلما اتجهنا من أعلى إلى أسفل قلت السالبية الكهربية وزاد الحجم الذري؛ لذلك تتنافر الإلكترونات مستوى الطاقة الأخير لضعف النواة على جذبها نحوها. وعلى هذا فإن أكثر العناصر سالبية كهربية هي العناصر الموجودة في أعلى الجدول, وأقلها سالبية أسفل الجدول.

2- في الدورة: كلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين زادت السالبية الكهربية وقل الحجم الذري ؛ لذلك تقدر النواة على جذب الإلكترونات غلاف التكافؤ نحوها. وعلى هذا فإن أكثر العناصر سالبية كهربية هي العناصر الموجودة في يمين الجدول، وأقلها سالبية أيسر الجدول.

• **Ionic bonds result from the transfer of electrons from one element to another.**

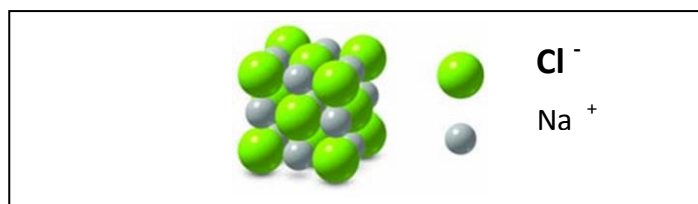
- تنتج الاصره الايونية من انتقال الكترون من احد العناصر الى الاخر
  - الذي يفقد البروتون يصبح ايون موجب والذي يكتسب يصبح ايون سالب
- فيتجاذبان ويرتبطان بقوة جذب الكتروستاتيكية electrostatic interactions

The type of bonding is determined by the location of an element in the periodic table. An ionic bond generally occurs when elements on the **far left** side of the periodic table combine with elements on the **far right** side, ignoring the noble gases, which form bonds only rarely. **The resulting ions are held together by extremely Strong electrostatic interactions.**

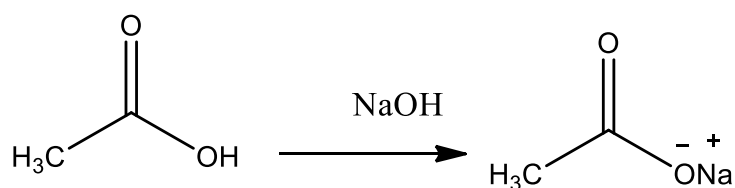
A positively charged cation formed from the element on the left side attracts a negatively charged anion formed from the element on the right side. The resulting **salts** are seen in many of the inorganic compounds with which you are familiar. Sodium chloride (NaCl)

تنشأ الاصره الايونية من ارتباط العناصر في اقصى اليسار من الجدول مع العناصر في اقصى اليمين من الجدول الدوري باستثناء الغازات الخاملة. واليونات الناتجة ترتبط بروابط الكتروستاتيكية قوية. الايونات الموجبة تتكون من العناصر في اقصى اليسار الجدول الدوري واليونات السالبة المتجاذبة لها تكون في اقصى اليمين مثال ذلك كلوريد الصوديوم

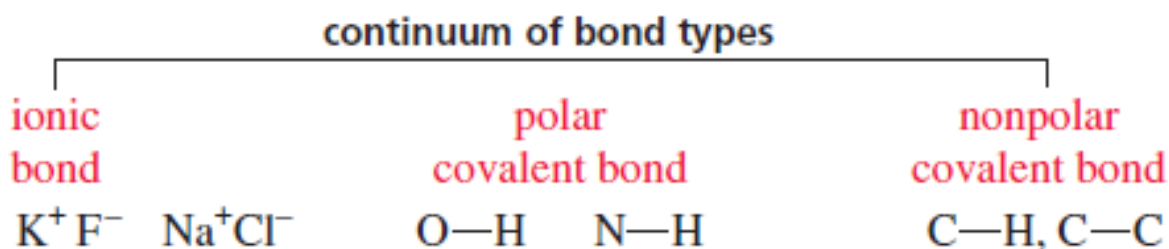
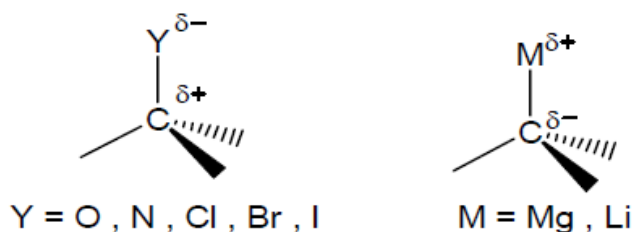
NaCl-- An ionic crystalline lattice



وكذلك ملح خلات الصوديوم Sodium acetate



❖ تزداد الصفة الايونية **Ionic Character** بزيادة قطبية الاصرة ,وعليه تكون الاصرة الايونية اكثر قطبية من الاصرة التساهمية المستقطبة والتي هي اكثر قطبية من الاصرة التساهمية النقية (غير مستقطبة).



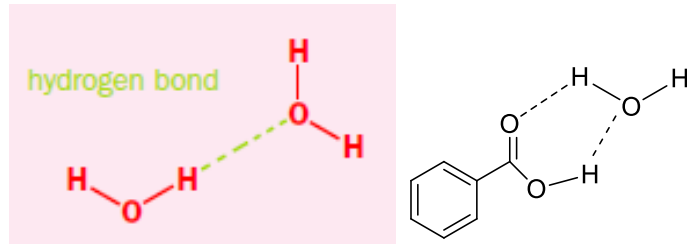
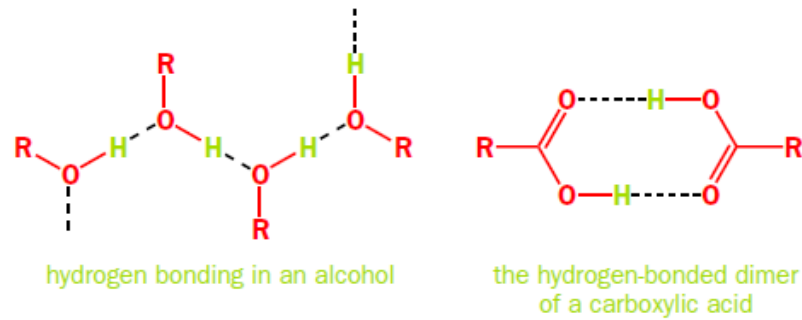
## الاصرة الهيدروجينية Hydrogen Bond

وهي الاصرة التي تنشأ بين الجزيئات المستقطبة حيث يحصل تجاذب كهربائي بين ذرة تحمل  $\delta^-$  في جزيئة مع ذره تحمل  $\delta^+$  في جزيئة اخرى او في نفس الجزيئة مثل (H<sub>2</sub>O, HF, R-) NH<sub>3</sub>, R-OH

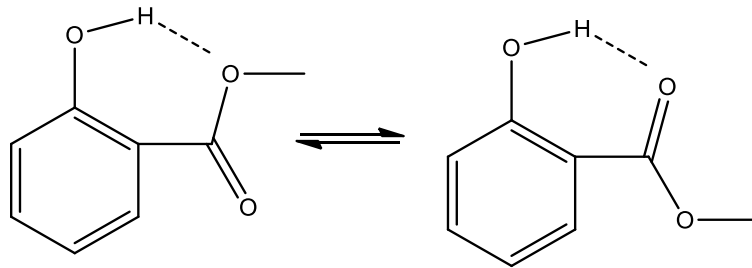
ويرمز لهذه الاصرة بخط متقطع - - - - وتكون على نوعين:

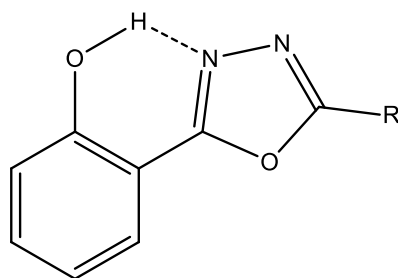
### 1- Intermolecular Hydrogen bonding او اصر هيدروجينية بينية

وتحدث بين جزيئتين مختلفتين من نفس المادة او من مادة اخرى



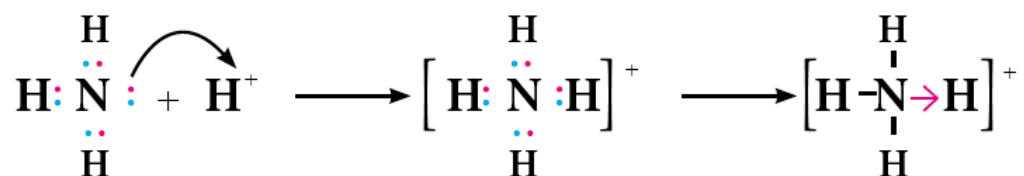
### 2- Intramolecular H hydrogen bonding (ضمن نفس الجزيئة)



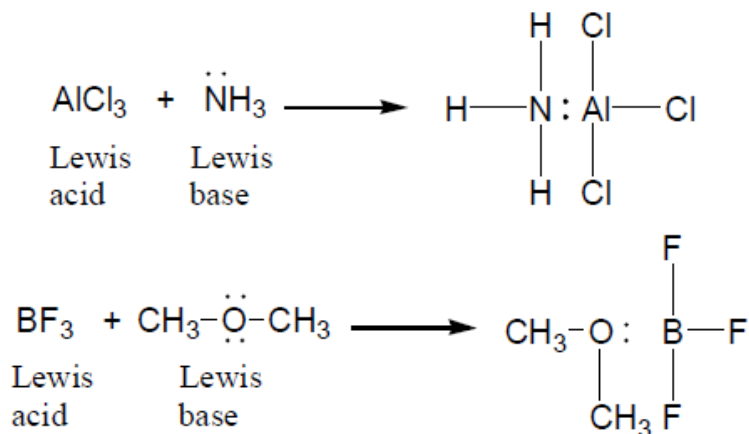
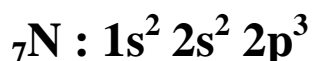
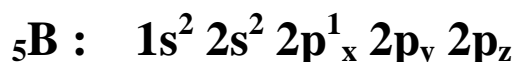


### الاصرة التناسقية Coordination Bond

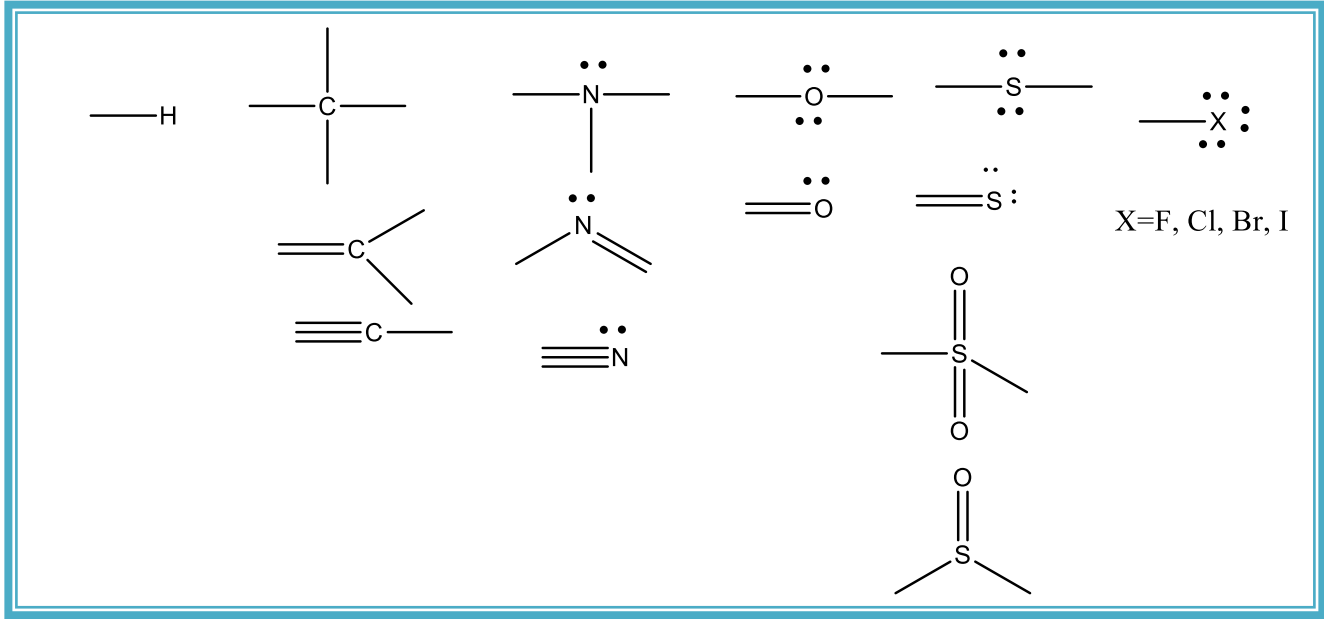
تسمى الاصرة المتكونة نتيجة اشتراك زوج الكتروني حر ( غير متاصر ) كما في ذرة النيتروجين مع ذرة تمتلك اوربتال فارغ جاهز لاستقبال هذا المزدوج الالكتروني لتكوين الاصرة التناسقية Coordination Bond والتي يعبر عنها ب  $\rightarrow$  يتجه من الذرة الواهبة للالكترونات Doner الى الذرة الكاسبة للالكترونات Acceptor كما في تفاعل الامونيا مع البروتون لتكوين ايون الامونيوم الرباعي  $\text{NH}_4^+$



اذن تنتج هذه الاصرة من Doner ( $\delta^-$ ) و Acceptor ( $\delta^+$ )

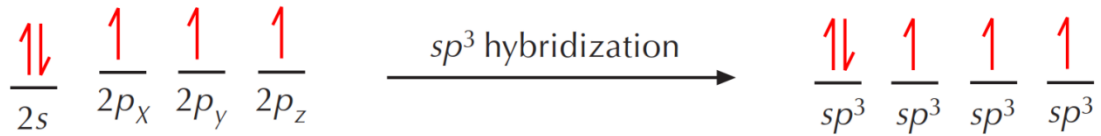






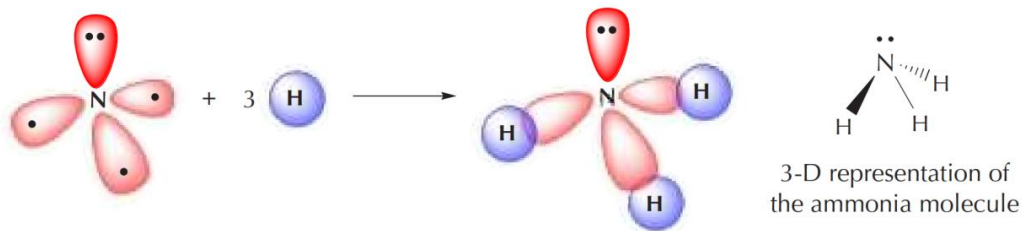
### أصرة كاربون- نيتروجين & كاربون-أوكسجين

تهجين النيتروجين والأوكسجين يتبع نفس قواعد تهجين في الكربون. على سبيل المثال في حالة تهجين  $sp^3$  فإنه يكون أربعة أوربتالات  $sp^3$  مع فارق واحد عن الكربون أن ثلاثة منها فقط تحوي على الكترون منفرد قابل للتأصل أما الأوربتال الرابع فيحوي على مزدوج الكتروني غير متأصل

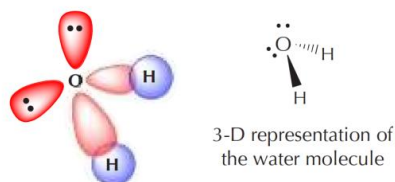


Nitrogen: 5 valence electrons

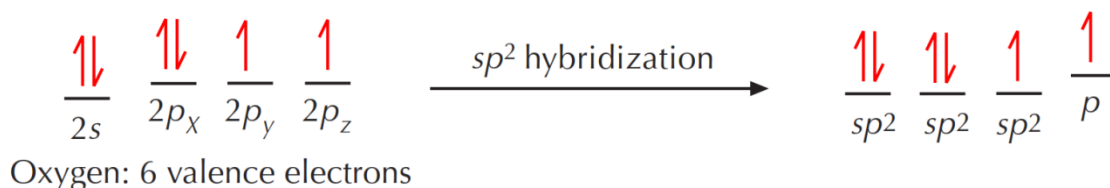
الثلاث أوربتالات  $sp^3$  ممكن أن تتأصل مع بقاء المزدوج الإلكتروني كما في تكوين الأمونيا



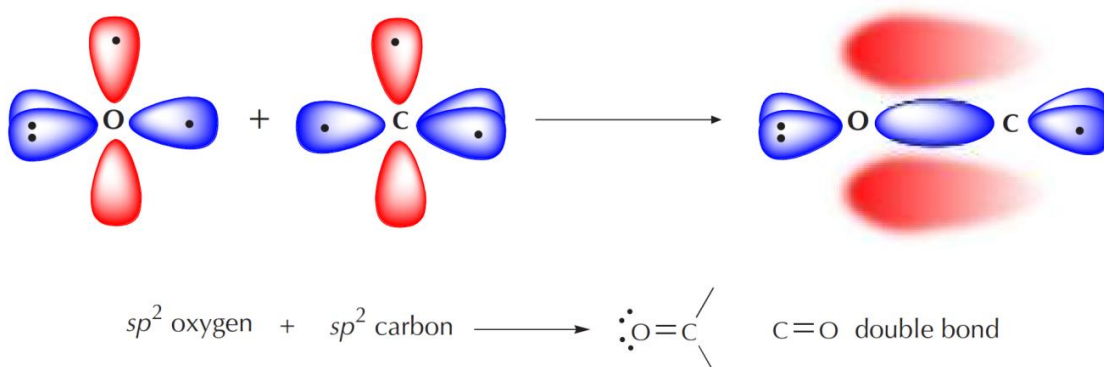
نفس الشيء ينطبق على الأوكسجين في تكوين تهجين  $sp^3$  الفارق سيكون للأوكسجين أوربتالين  $sp^3$  مع الكترون غير مزدوج وأوربتالين يحوي كل منها على مزدوج الكتروني كما هو الحال في جزيئة الماء وكذلك في الأثيرات.



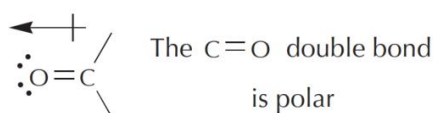
ايضا النيتروجين والوكسجين ممكن ان تاخذ تهجين  $sp^2$  وايضا يكون بشكل مشابه للكربون مع فارق بسيط جدا لناخذ الاوكسجين ونلاحظ الفارق كما في المثال فيتكوين مجموعة الكربونيل ( $C=O$ ).



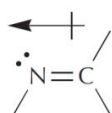
الاوربتال  $sp^2$  الذي يحوي على الكترون مفرد في الوكسجين يتصل مع الاوربتال  $sp^2$  لذرة الكربون ليكون الاصره سكما وتهجين من نوع  $sp^2-sp^2$  اما الاوربتال  $p$  في الوكسجين يتداخل مع الاوربتال  $p$  لذرة الكالابون ذات التهجين  $sp^2$  ليكون الاصره باي في مجموعة الكربونيل.



Notice that the  $\pi$  bond in the  $C=O$  "double bond" appears distorted, indicating higher electron density around the oxygen than around the carbon. This is because **the  $C=O$  bond is polar**. The more electronegative oxygen atom attracts bonding electrons towards itself more strongly than carbon.



A similar analysis for nitrogen leads to the picture and geometry of a  $C=N$  double bond:



اما بالنسبة لتكوين الاصره الثلاثية (sp) في النيتروجين فهو نفس تكوين الاصره الثلاثية في الكربون مع فارق واحد هو وجود مزدوج الكتروني على ذرة النيتروجين اما بالنسبة للاوكسجين فتكون الاصره الثلاثية يرافقه وجود شحنة موجبة على الاوكسجين



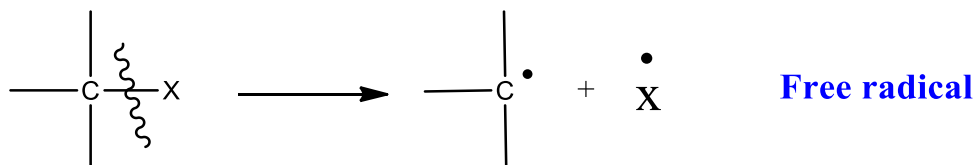
## كسر الاواصر cleavage of bonds

يحدث التفاعل الكيميائي نتيجة لكسر اواصر وتكون اواصر جديدة وهذا الكسر ممكن ان يحدث بطريقتين

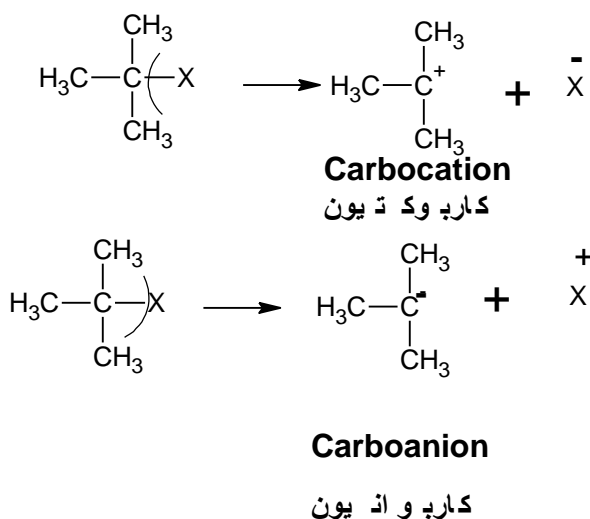
- الاولى: كسر متجانس homogeneous cleavage .
- الثانية: هي كسر غير متجانس heterogeneous cleavage .

### 1- Homogeneous cleavage

تحتفظ كل ذرة بالكتروناتها الخاصة بها



### 2- Heterogeneous cleavage



ناتج هذه الانشطارات تسمى الوسيطات الفعالة reactive intermediate

### 1- الجذور الحرة Free radicals مثال

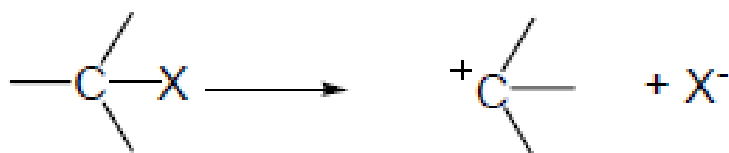


وهو وسيط فقير للإلكترونات حيث يحوي على سبعة إلكترونات في غلاف التكافؤ لذلك يتفاعل كباحث عن الإلكترونات (Electrophile) ويرمز له  $\text{E}^+$ .

### 2- الكاربو كاتيون Carbocation

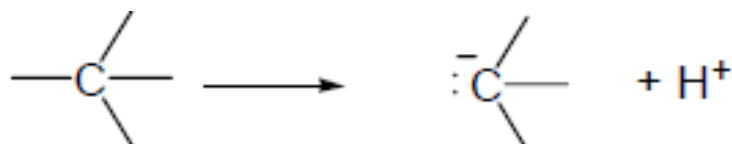
وهو الاسم الاحداث لايون الكاربونيوم Carbonium وهو ايضا فقير بالإلكترونات يحوي على 6

الإلكترونات في غلاف التكافؤ لذا يتفاعل ايضا كالكتروفيل Electrophile



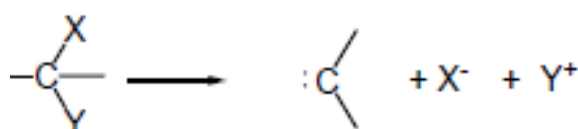
### 3- الكاربو انيون Carboanion

وهو غني بالإلكترونات حيث يمكن ان يمنح زوج الإلكترونات لذلك يتفاعل كـ نكليوفيل Nucleophile .



### 4- الكاربين Carbene

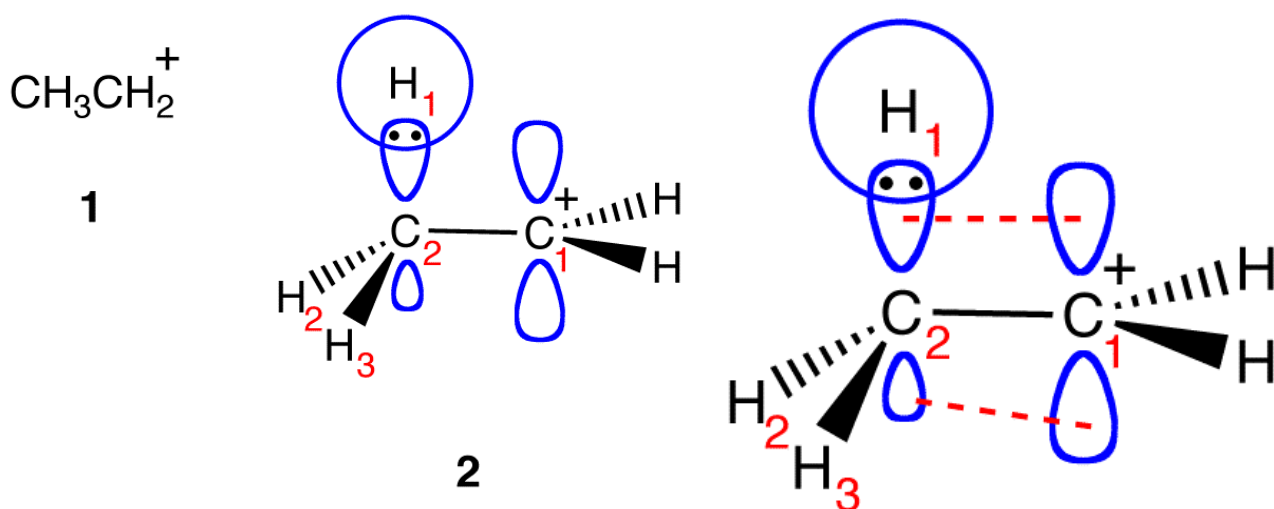
ينشأ نتيجة لانشار غير متجانس لمجموعتين في نفس الذرة وهو يحوي على ستة إلكترونات لذل يتفاعل كـ الكتروفيل



### What is Hyperconjugation ?

Hyperconjugation is the stabilising interaction that results from the interaction of the electrons in a  $\sigma$ -bond (usually **C-H** or **C-C**) with an adjacent empty or partially filled p-orbital or a  $\pi$ -orbital to give an extended molecular orbital that increases the stability of the system.

فوق التعاقب هو تداخل الكتروني يزيد استقرار الجزيئة ينتج من تداخل الكترونات الاصره سكما (C-H or C-) مع اوربيتال باي او  $\pi$  المجاور (الفارغ و الممتلىء جزئياً) ليعطي زيادة استقرار من خلال تمدد الشحنة.

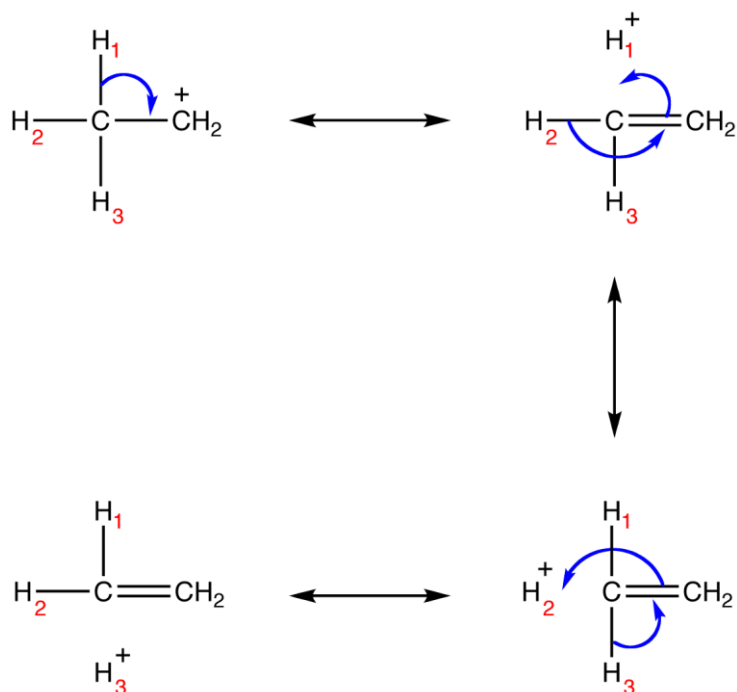


تداخل وامتداد الكترونات الاصره سكما يقل من تركيز الشحنة الموجبة فيزيد الاستقرار وايضا يزيد من زمن بقائها.

هذا التداخل في جزيئة الاثلين ليس قويا بما فيه الكفاية لمنع الدوران حول الاصرة  $C_1-C_2$  لذلك فان الالكترونات في الاصره سكما  $C_2-H_2$  &  $C_3-H_3$  ايضا سوف تشارك مع الاوربتال الفارغ باي في ذرة الكربون  $C_1$ .

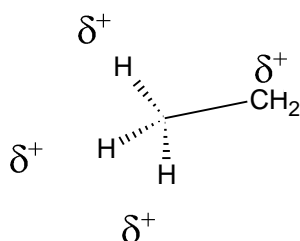


ويمكن توضيح الظاهرة فوق التعاقب لذرة الاثلين كما يلي:



Based on the above resonance forms, the structure of the ethyl carbocation can be shown roughly as follows

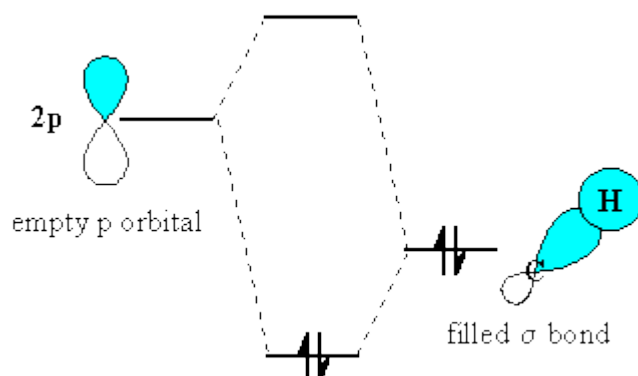
الاشكال الرنينية  
للاثايل كاربوكاتيون



Primary carbocation

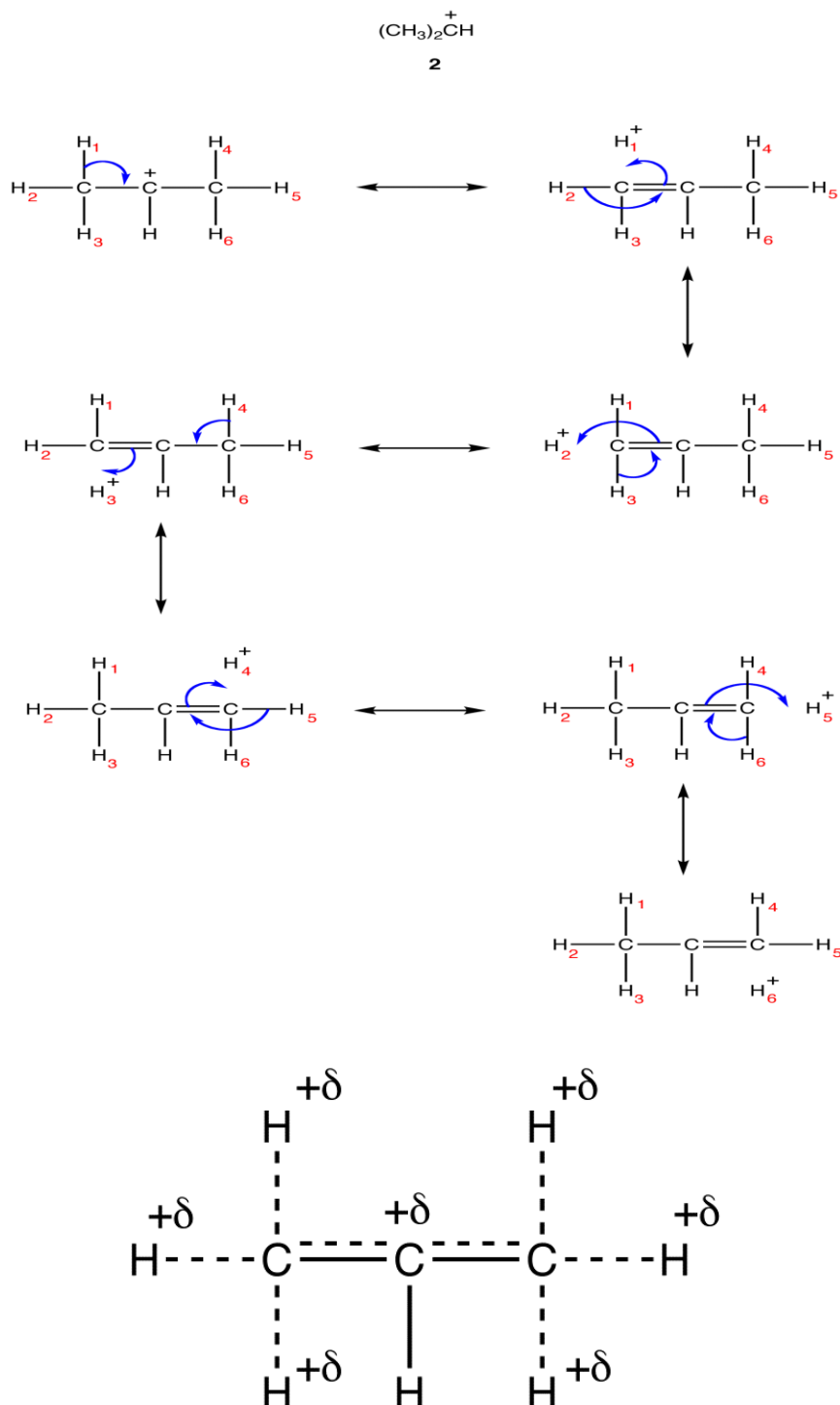
❖ كاربوكاتيون اولي

ان انتشار الشحنة الموجبة يؤدي الى حفظ طاقة الاوربتال وبالتالي يزيد الاستقرار (ملاحظة: نقصان الطاقة في اي نظام كيميائي او فيزيائي او بايولوجي يؤدي ان النظام يزداد استقراره)



نلاحظ ان في فوق التعاقب للايناييل كاربو كاتيون فان الشحنة +1 قد تمت مشاركتها مع ثلاثة هايدروجينات  
الذره المجاوره للكاربو كاتيون اما في ظاهرة فوق التعاقب لل isopropyl carbocation  
نلاحظ كما في الشكل

وعليه يمكن كتابة الشكل الرنيني له كما يلي



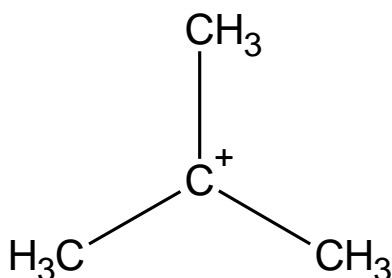


نلاحظ ان الشحنة الموجبة في الكربو كاتيون الثانوي **secondary carbocation**

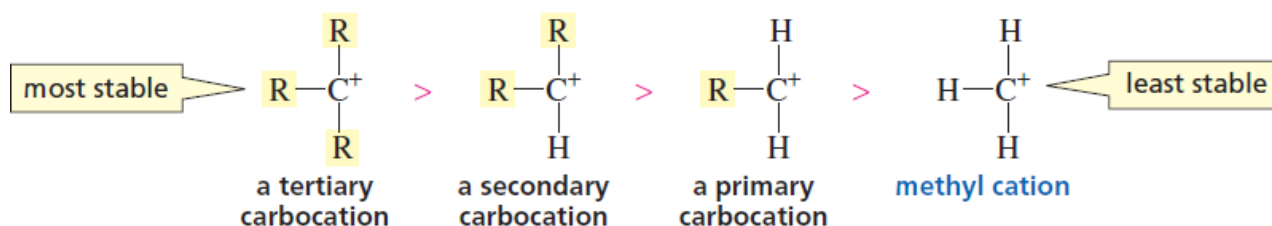
تتوزع بين ستة ذرات هيدروجين مجاورة بالاضافة الى ذرة الكربون حاملة الشحنة وعلية فان الكربوكاتيون الثانوي يكون اكثر استقرار من الكربوكاتيون الاولي وبنفس الطريق يمكن ان نستنتج ان الكربو كاتيون الثالثي اكثر استقرار حيث تتشارك تسعة هيدروجينات مجاوره في الشحنة الموجبة

Q: ارسم ال Hyperconjugation للكربوكاتيون *tert-butyl*

Tertiary carbocation

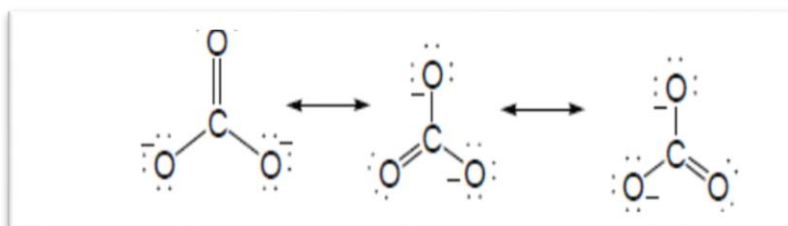


وعلية يمكن تلخيص استقرار الكربوكاتيون كالتالي

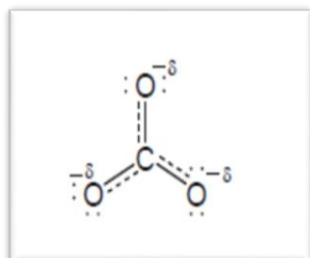


## الرنين والاشكال الرنينية The resonance and resonance structures

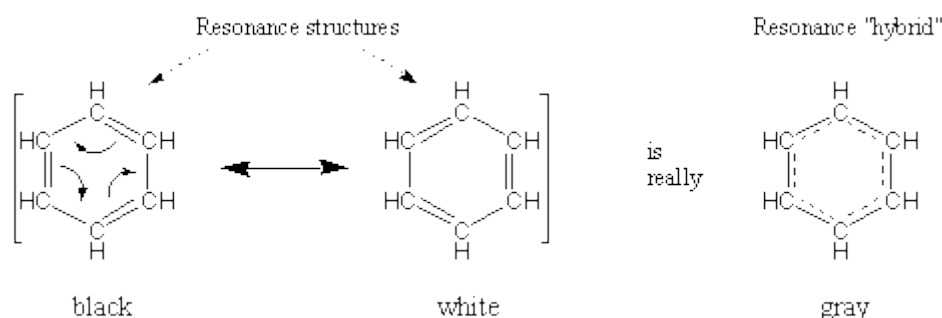
في كثير من الجزيئات او الايونات يمكن كتابة اكثر من صيغة للمركب وجميع هذه الصيغ متكافئة يطلق عليها اشكال رنينية كما في ايون الكربونات  $\text{CO}_3^-$



من التراكيب الثلاثة نجد ان هناك اواصر C-O مفردة واواصر مزدوجة وكما هو معروف فان الاواصر المفردة هي اطول من الاواصر المزدوجة الا ان الدراسات اثبتت ان جميع اواصر هذا الايون هي متساوية وقيمها كانت اقصر من الاواصر المفردة واطول من الاواصر المزدوجة ايضا وجد ان كل ذره من ذرات الاوكسجين الثلاثة تحمل سحنة سالبة جزئيا وبذلك يكون الايون الحقيقي هو عبارة عن هجين من الصيغ الثلاثة السابقة ويكون شكل هذا الهجين :

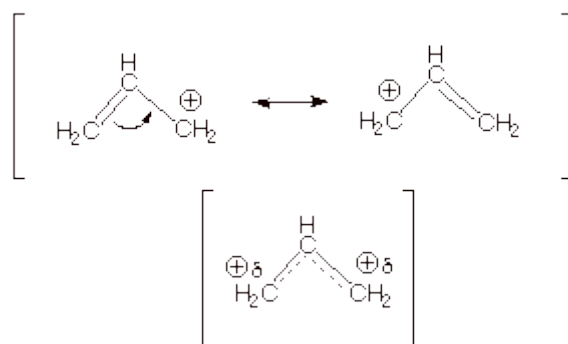


ونفس الحال وجد مع حلقة البنزين حيث الكثافة الالكترونية متوزعة بشكل متساوي والفارق بين اطوال الاواصر يكاد يكون معدوم وايضا يعزى هذا الى الرنين والى وجود اكثر من شكل رنيني كما في ادناه



يلعب الرنين دور مهم في الكيمياء العضوية وايضا في استقرار المركبات الوسطية بالاضافة الى ان هذا الرنين قد يكون مسؤول في احيان كثيرة على اعطاء اكثر من ناتج او ظهور ناتجين احدهما يكون الناتج الرئيسي Major product وناتج ثانوي miner product اعتمادا على استقرار المركب الوسطي

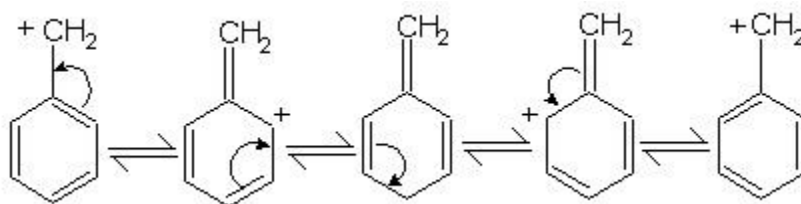
مثال اخر مهم هو الرنين للكاربوكاتيون الاليلي Allylic carbocation



لكون طاقة الرنين اكبر من طاقة فوق التعاقب وايضا حدوث فصل في الشحنات يكون استقرار الكاربوكاتيون الاليلي اكبر من استقرار ايون الكاربوكاتيون الثالثي ولكون زيادة عدد الاشكال الرنينية تقلل طاقة المركب اي

بعبارة اخرى المركب الذي له فرضا اربعة اشكال رنينية يكون اقل استقرار من المركب الذي له خمسة اشكال والذي له ستة اكثر استقرار من الذي له خمسة ويعني بالاكثر استقرار اي الاقل طاقة والاكثر زمنا من حيث التواجد في المحيط (غاز او محلول او منصهر) ولهذا الاكثر استقرار هو دائما يعطي الناتج الاكثر اي Major product

البنزايل كاربوكاتيون يعد اكثر استقرارا من الاليل كاربوكاتيون لكون الاول له اشكال رنينية اكثر انتشار للشحنات اكثر كما في الشكل:-



### بعض القواعد المهمة في الرنين

1- عند كتابة الصيغ الرنينية يجب ان تتغير مواقع الالكترونات دون ان تتغير مواقع الذرات

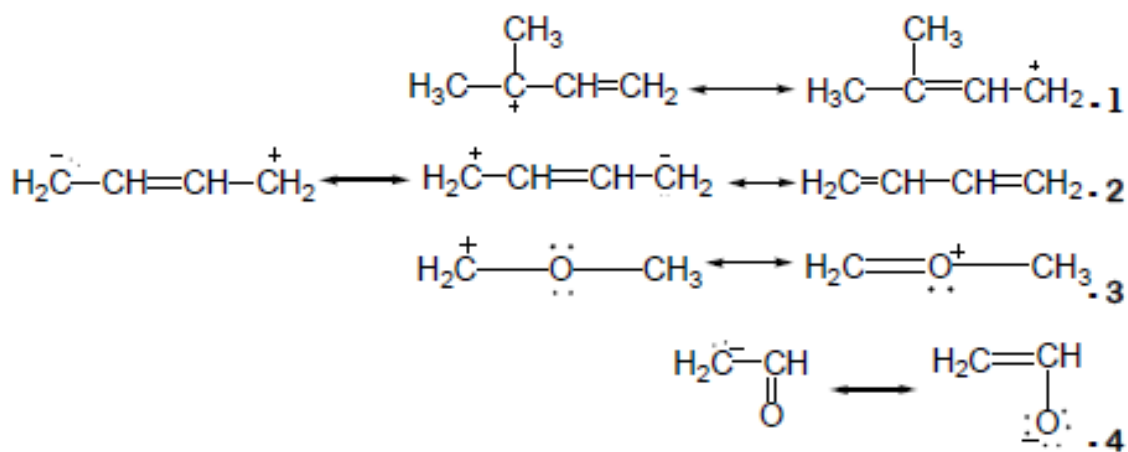
2- يجب ان يكون في كل صيغة رنينية نفس العدد من الالكترونات المفردة

3- الصيغة الرنينية التي توجد فيها الشحنة السالبة على ذرة ذات سالبية كهربائية عالي تكون اكثر ثبات

4- يقل استقرار الشكل الرنيني الذي يحصل فيه فصل في الشحنات (السالبة والموجبة)

لتحديد الصيغ الرنينية الاكثر ثباتا فيمايلي

5- الصيغة الرنينية التي تكون فيها لكل ذرة ترتيب غاز حامل تكون اكثر استقرار



1 -  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}^+-\text{CH}=\text{CH}_2$  إن هذا البناء هو الأكثر ثباتاً لأن الشحنة الموجبة تقع على ذرة كربون ثالثة.

2 -  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  لأنه يتفوق برابطة تساهمية عن البنائين الآخرين كما يوجد فصل للشحنات في البنائين الآخرين.

3 -  $\text{H}_2\text{C}=\ddot{\text{O}}^+-\text{CH}_3$  لأن جميع ذراته تحمل تركيب الغاز الخامل .

4 -  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\ddot{\text{O}}^-$  لأن الشحنة السالبة موجودة على ذرة الأكسجين الأعلى كهروسالبية .

## أنواع التفاعلات الكيميائية :

### 1- التفاعلات الباعثة للحرارة Exothermic Reaction

**An exothermic reaction is a chemical or physical reaction that releases heat. It gives out energy to its surroundings.**

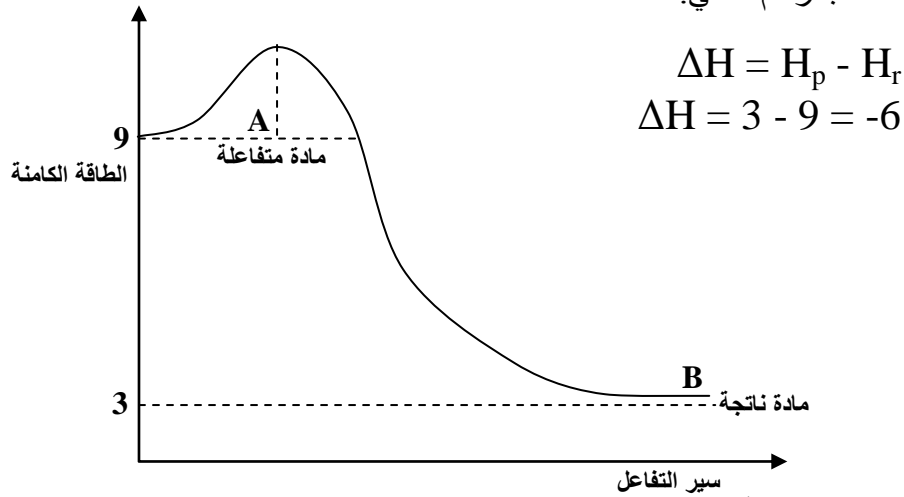
يمكن التعبير عن طاقة المواد الناتجة والمتفاعلة بالفرق بالإنثالبي ( $\Delta H$ ) حيث يساوي:

$$\Delta H = H_{\text{Product}} - H_{\text{Reactant}}$$

(أ) إن التفاعلات الباعثة تكون طاقة المواد المتفاعلة أعلى من طاقة الناتجة وطبقاً للمعادلة أعلاه تكون قيمتها سالبة.

(ب) يستمر التفاعل بدرجة حرارة الغرفة وعملية التبريد تعجل من سرعة التفاعل ويكون باتجاه واحد وليس متعاكس.

ج) الطاقة الكامنة للمواد الناتجة أوطأ من المتفاعلة فتكون مستقرة وبالتالي الناتج أكثر استقراراً ويمكن تمثيل هذا النوع من التفاعلات بالرسم التالي:



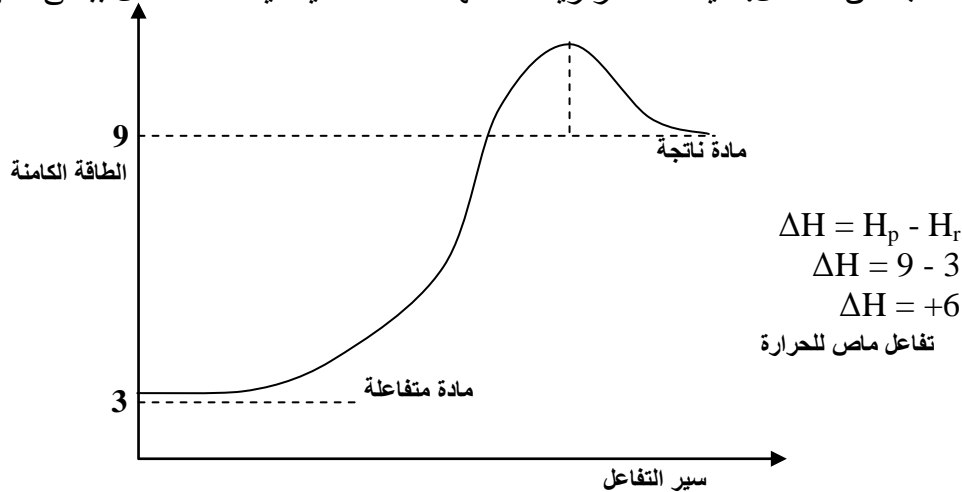
## 2- التفاعلات الماصة للحرارة Endothermic Reaction

**The term endothermic describes a process or reaction in which the system absorbs energy from its surroundings in the form of heat**

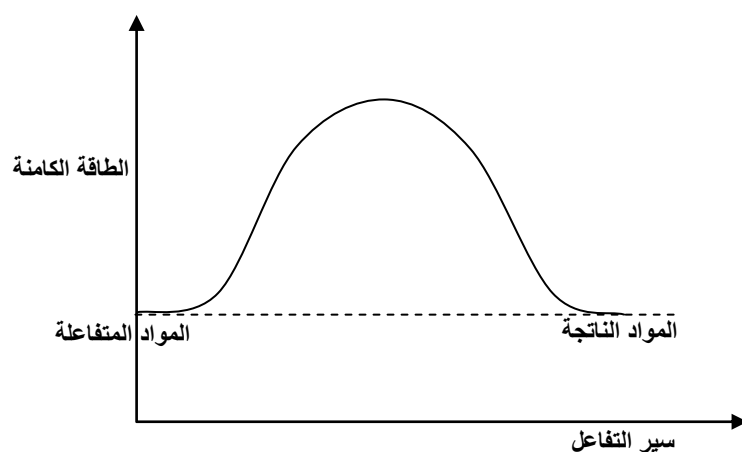
أ) طاقة المواد المتفاعلة تكون بمستوى أوطأ من الناتجة وبالتالي فإن  $\Delta H = +$ ، لذلك يجب تسخين المحلول للتعجيل من سرعة التفاعل.

ب) يكون التفاعل متعاكس أي ممكن رجوع المواد الناتجة إلى أصلها (المتفاعلة) واستقرارية المواد الناتجة أقل من المتفاعلة.

ج) صفات المواد الناتجة من التفاعل: قليلة الاستقرار، طاقتها الكامنة عالية، يحدث التفاعل ببطء لأنها تحتاج لطاقة.



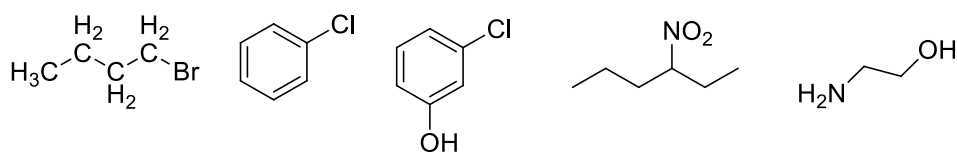
3. النوع الثالث: تكون فيه طاقة المواد المتفاعلة مساوية لطاقة المواد الناتجة وهذه الحالة نادرة الحدوث.



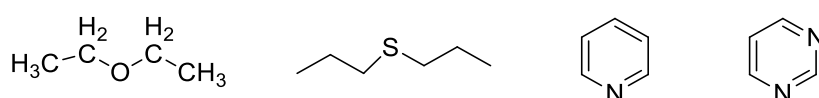
## تصنيف المركبات العضوية

تصنف المركبات العضوية الى

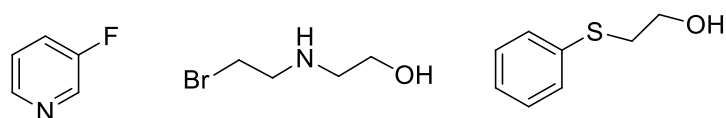
- 1- الهيدروكربونات حيث تحتوي على الهيدروجين والكربون فقط
- 2- الهيدروكربونات المعوضة حيث يتم استبدال ذرة او اكثر بدلا من الهيدروجين او الكربون مثال ذلك المركبات التالية



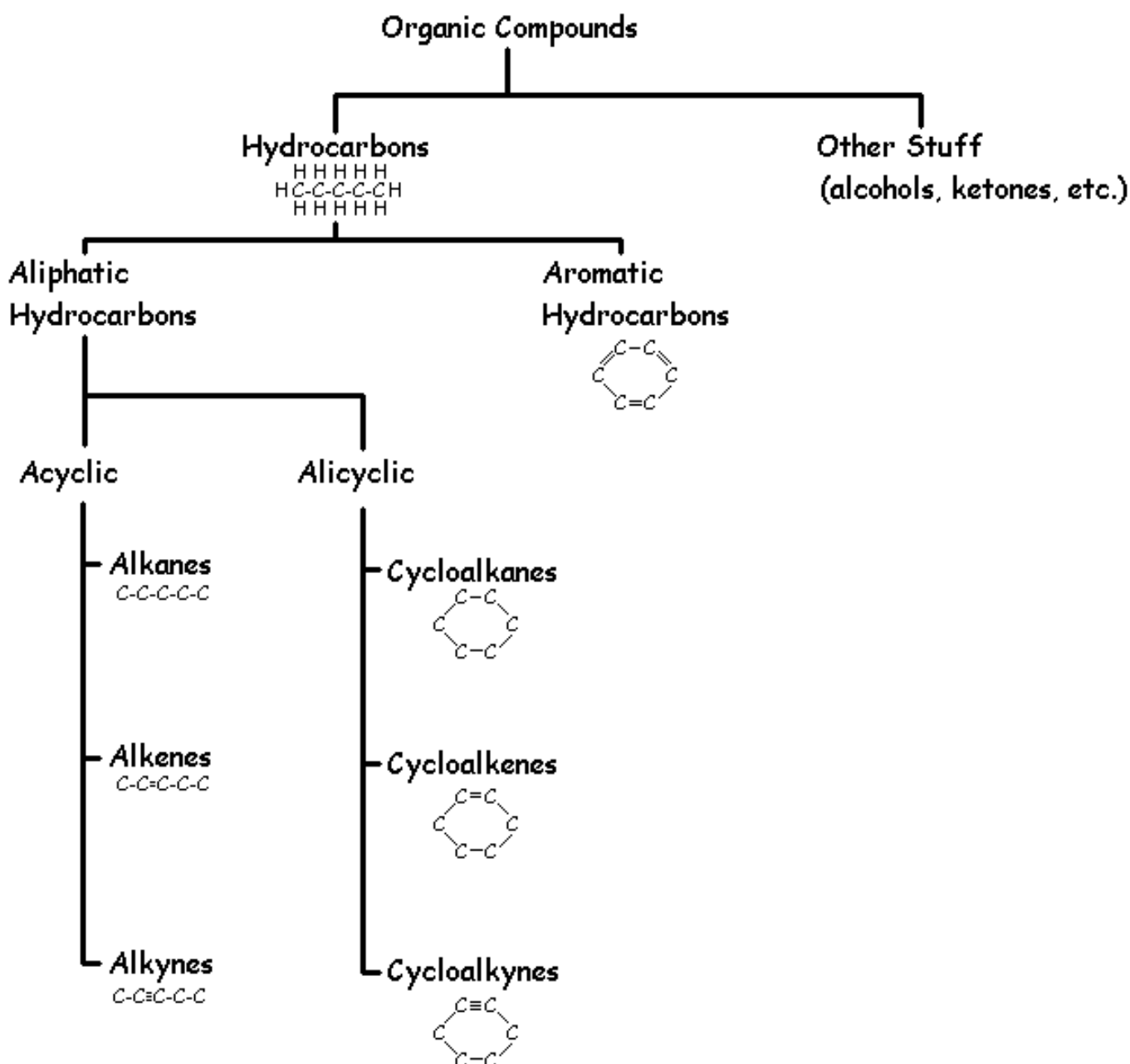
احلت ذره او اكثر بدل الهيدروجين



احلت ذره او اكثر بدل الكربون



احلت ذره او اكثر بدل الهيدروجين والكربون



## Function groups المجاميع الفعالة

وهو الجزء الفعال في المركب العضوي الذي تتركز عليه التفاعلات والتي تعكس الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب العضوي من خلاله وكثير من المركبات العضوية قد تحوي على اكثر من Function groups والجدول التالي يوضح بعض هذه المجاميع

<u>Family name</u>	<u>Function group</u>	<u>Name ending</u>	<u>Simple example</u>
Alkane	$\text{C}—\text{C}$	-ane	$\text{CH}_3—\text{CH}_3$
Alkene	$\text{C}=\text{C}$	-ene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Alkyne	$\text{C}\equiv\text{C}$	-yne	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
Alcohol	$\text{C}—\text{OH}$	-ol	$\text{CH}_3—\text{OH}$
Ether	$\text{C}—\text{O}—\text{C}$	ether	$\text{CH}_3—\text{O}—\text{CH}_3$
Amine	$\text{C}—\text{NH}_2$	-amine	$\text{CH}_3—\text{NH}_2$
Aldehyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—H} \end{array}$	-al	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$
Ketone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C—C—C} \end{array}$	-one	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$
Carboxylic acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$	-oic acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \end{array}$

Next week

الهيدروكربونات الالفاتية

1- الالكانات s **Alkane**



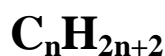
# الالكانات (البرافينات) Alkanes(PARAFFINS)

الالكانات مركبات مشبعة (Saturated compounds) تحتوي على الكربون والهيدروجين فقط ترتبط ذرات الكربون فيما بينها باواصر مفردة. C-C and C-H (الفرق بين السالبية قليل بينهما) ونوع التهجين  $sp^3$  لها اي هرم رباعي السطوح tetrahedral وترتبط بزواوية مقدارها 109.5 وتتواجد الالكانات بنوعين: acyclic and Alicyclic.

Acyclic alkanes have the molecular formula  $C_nH_{2n+2}$

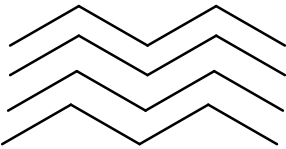
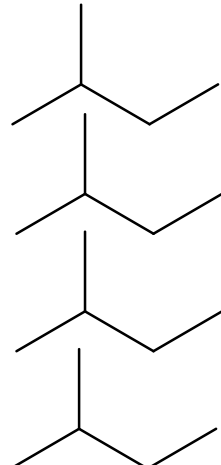
(where n = an integer) and contain only chains liner& branched of carbon atoms. They are also called saturated hydrocarbons because they have the maximum number of hydrogen atoms per carbon.

تعتبر الالكانات مركبات خاملة لعدم وجود مجموعة فعالة لذلك تتفاعل تفاعلات محدوده. وعلى العموم فالالكانات الاولى هي مركبات غازية وتزداد درجة الغليان الى هذه المركبات بزيادة عدد ذرات الكربون حيث تتحول الى مركبات سائلة عند ما تكون n تساوي 5 وتزداد درجة الغليان حتى تصبح مواد صلبة عند n تساوي 18 حيث تكون البرافينات وانواع الشمع wax



Number of carbon	Base +Suffix	Name of Hydro-carbons	Molecular formula		Boiling point (°C)		Melting point (°C)
1	Meth+ ane	Methane	CH <sub>4</sub>	Increase ↓	-167.7	Increase ↓	-182.5
2	Eth + ane	Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		-88.6		183.3
3	Prop+ ane	Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		-42.1		-187.7
4	But+ ane	Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		-0.5		-138.3
5	pent+ ane	Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		36.1		-129.8
6	Hex+ ane	Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		68.7		-95.3
7	Hept+ ane	Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>		98.4		-90.6
8	Oct+ ane	Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>		127.7		-56.8
9	Non+ ane	Nonane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>		150.8		-53.5
10	Dec+ ane	Decane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>		174.0		-29.7
16	Hexadec+ ane	Hexadecane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>		287		18
30	Triacot+ ane	Triacotane	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>		450		66

الالكانات المتفرعة لنفس عدد الذرات تقل درجة الغليان فيها مقارنة بالمستقيمه الحاويه على نفس عدد ذرات الكربون وذلك لزيادة المسافة البينية بين الجزيئات مما يؤدي الى نقصان قوى التجاذب بين الجزيئات (قوى فاندرفال)

<p>مسافة بينية قليلة قوة تجاذب اكبر</p> <p>درجة غليان اعلى لانها تحتاج الى طاقة</p> <p>اضافية للتغلب على قوة التجاذب</p>		<p>مسافة بينية كبيره قوة تجاذب اقل</p> <p>درجة غليان اوطا لانها لا تحتاج الى طاقة</p> <p>عالية للتغلب على قوة التجاذب</p>	
--	---	---	---

مثال ذلك ايزومرات الهكسان

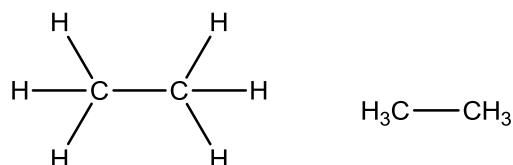
Physical Properties of Hexane Isomers

Isomer	Structure	Bp, °C	Mp, °C	Density at 20°, $d_4^{20}$ , g ml <sup>-1</sup>
hexane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	68.7	-94	0.659
3-methylpentane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	63.3	-118	0.664
2-methylpentane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	60.3	-154	0.653
2,3-dimethylbutane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_3 \end{array}$	58.0	-129	0.661
2,2-dimethylbutane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	49.7	-98	0.649

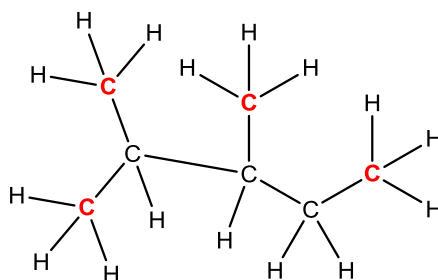
جميع الالكانات لاتذوب بالماء ولكنها تذوب ببعض المذيبات وكثير من الالكانات السائلة تعد مذيبات عضوية جيدة مثل الهكسان والسيكلوهكسان.

\* أنواع ذرات الكربون: يوجد هناك ثلاث أنواع من ذرات الكربون وتصنف كالتالي:

(1) **ذرة الكربون الأولية:** وهي الذرة التي ترتبط بذرة كربون واحدة وتحمل ثلاث ذرات هيدروجين وأبسط مثال عليها هو جزيئة الايثان



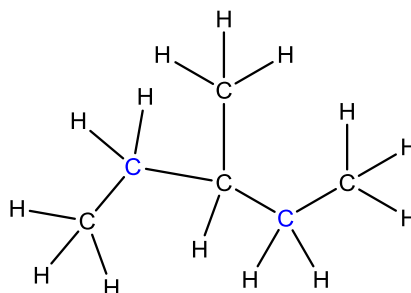
أما في جزيئة 2,3-dimethylpentane فيوجد فيه أربعة ذرات كربون أولية



➤ يرمز الى ذرة الكربون الأولية بالرمز 1°

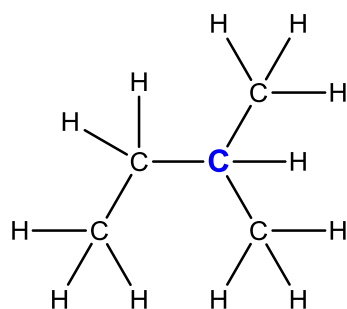
(2) **ذرة الكربون الثانوية:** وهي ذرة الكربون المتصلة بذرتين من الكربون وترتبط بهيدروجينين (2H) كما في

3-methylpentane حيث يحوي على ذرتي كربون ثانوية وثلاث ذرات أولية وواحدة ثالثة



➤ يرمز الى ذرة الكربون الثانوية بالرمز 2°

(3) **ذرة الكربون الثالثة:** وهي الذرة المتصلة بثلاث ذرات كربون وهيدروجين واحد.

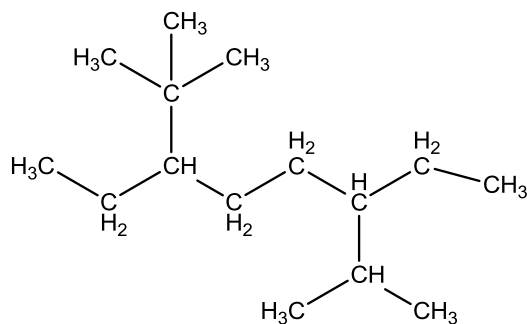
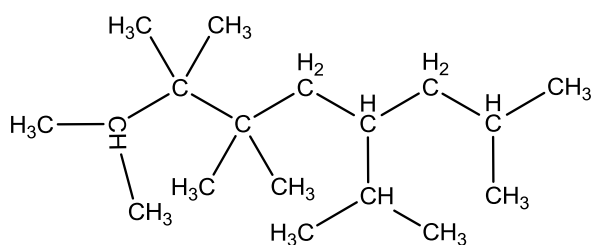


isopentane or 2-methylbutane

يرمز الى ذرة الكربون الثالثة بالرمز 3°

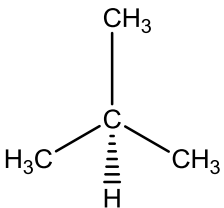
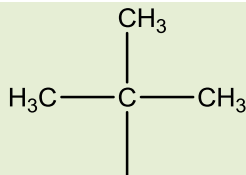
(4) الرباعية: التي تتصل بأربع ذرات كربون ولا يتصل بهيدروجين. ويرمز لها 4°

س: بين انواع ذرات الكربون في المركبات التالية



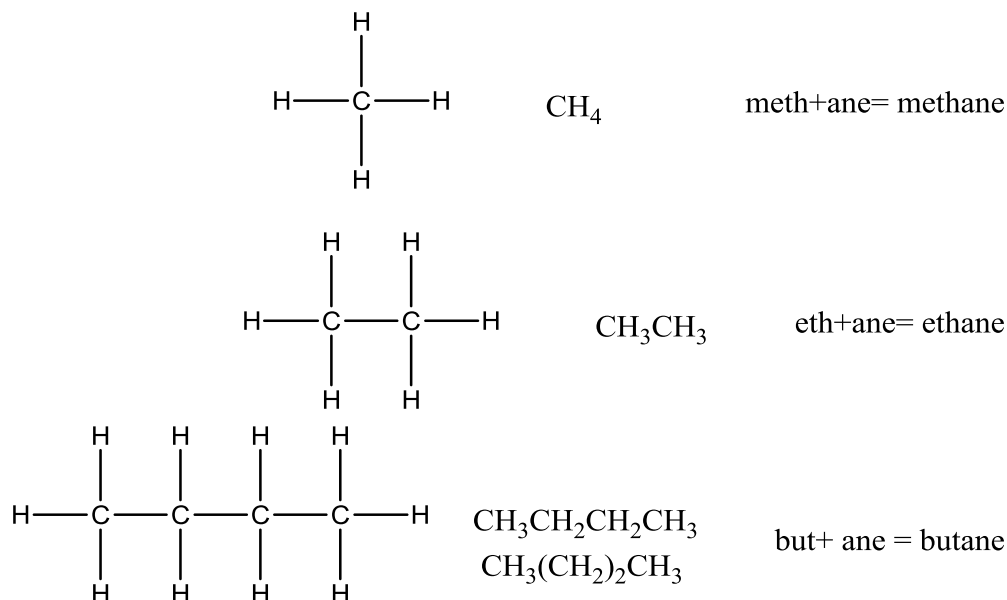
## Alkyl group مجاميع الألكيل

مجموعة الألكيل هي مجاميع مشتقة من الألكان تنتج من الكان ناقص لذرة هيدروجين  $(C_nH_{2n+1})$

Alkane	Name of alkane	Alkyl group	Name of Alkyl group
CH <sub>4</sub>	methane	-CH <sub>3</sub>	Methyl
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	ethane	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ethyl
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	propane	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	n-propyl
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	propane	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>3</sub> 	iso-propyl
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	n-butane	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	n-butyl
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	n-butane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> 	iso-butyl
	isobutane		tert-butyl or t-butyl t= tertiary

## Nomenclature of Alkanes تسمية الألكانات

The names methane, ethane, propane and butane have historical roots. From pentane on, alkanes are named using the **Greek word for the Number of carbon atoms, plus** the **suffix (ane)** to identify the molecule as an **alkane**.

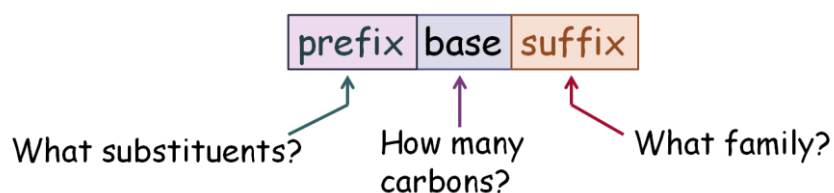


- **IUPAC: International Union of Pure and Appled Chemistry**

الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية

- **each name consist of 3 parts**

- **prefix** : indicates position (1,3,...etc.) , number (di, tri, tetra ...etc.) and type of branches (alkyl or substituent groups)
- **parent (base)** : indicates the length of the longest carbon chain or ring
- **suffix** : indicates the type of hydrocarbon (ane, ene, yne)

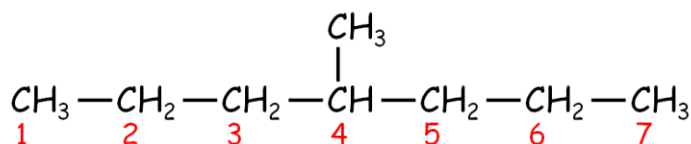


Carbon	parent name	Carbon	parent name
1C	meth	6C	hex
2C	eth	7C	hept
3C	prop	8C	oct
4C	but	9C	non
5C	pent	10C	dec

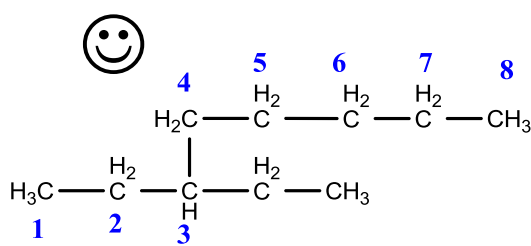
## Rule of Nomenclature of Alkane

1- The parent name of the hydrocarbon is that given to the **longest continuous** chain of carbon atoms in the molecule.

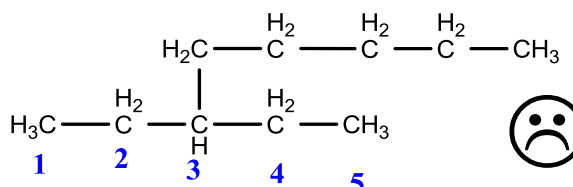
اختر أطول سلسلة ممكنة في الألكان (قد لا تكون مكتوبة بصورة مستقيمة).



4-methylheptane

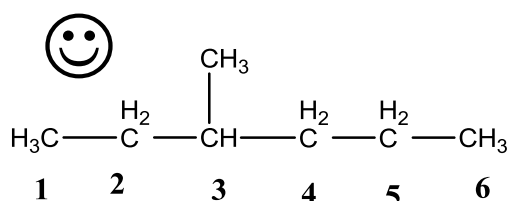


3-ethyloctane

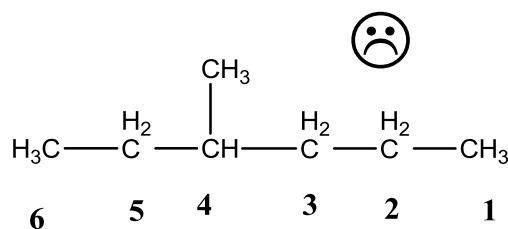


2- Number in the direction that gives the smaller numbers for the locations of the branches.

يبدأ ترقيم ذرات الكربون من الجهة الأقرب للتفرع في السلسلة



3-methylhexane



3. Use prefixes *di-*, *tri-*, *tetra-*, when there is more than one alkyl branch of the same kind.

3- في حال وجود أكثر من مجموعة متفرعة من نفس النوع، نستخدم

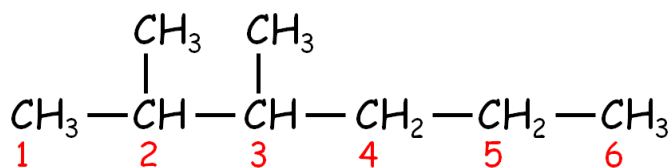
prefixes: **di-**, **tri-**, **tetra-**,

كما في الجدول المبين

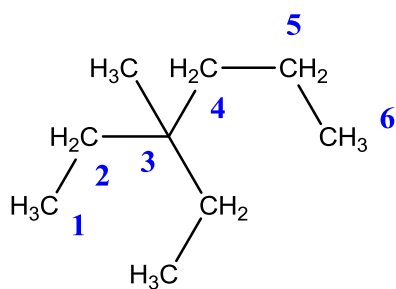
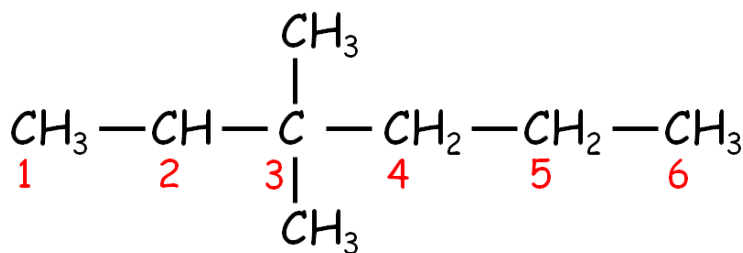
### Greek Prefixes Used in Naming Molecular Compounds

Prefix	Meaning
mono-	1
di-	2
tri-	3
tetra-	4
penta-	5
hexa-	6
hepta-	7
octa-	8
nona-	9
deca-	10

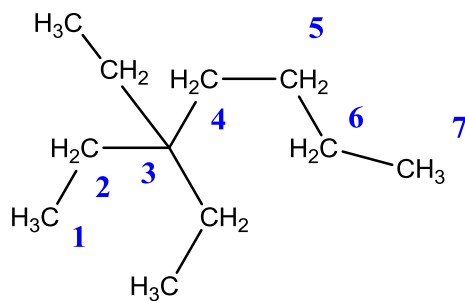
## 2,3-dimethylhexane



## 3,3-dimethylhexane

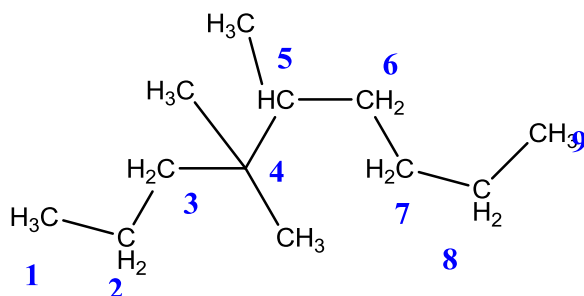


3-ethyl-3-methylhexane



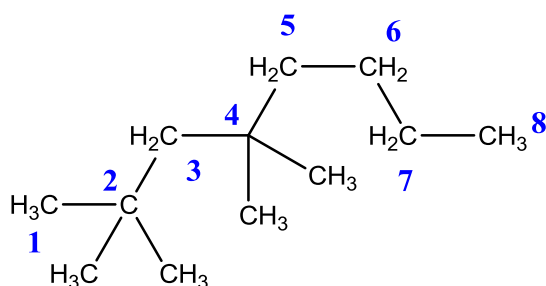
3,3-diethylheptane



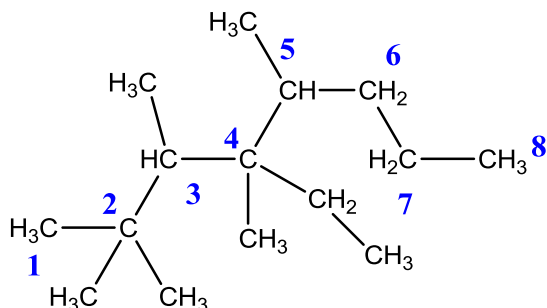


4,4,5-trimethylnonane

➤ يفصل الرقم عن الاسم ب (-)، والرقم عن الرقم بفاصلة (,) )



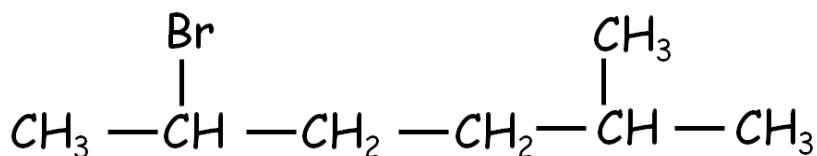
2,2,4,4-tetramethyloctane



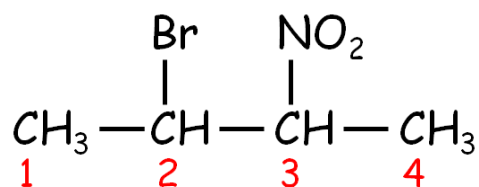
4-ethyl-2,2,3,4,5-pentamethyloctane

4- If there is an equal branch of both sides of the series, we nomenclature from the closest to the first derivative of the letters in English alphabetically

4- إذا وجد تفرع متساوي من الجهتين للسلسلة، فإننا نرقم من الجهة الأقرب للمشتق الأول في الحروف الانجليزية (مجموعات الكيل أو أي مجموعات أخرى) ويستثنى من الترتيب الهجائي البادئات (ثنائي ، ثلاثي ، رباعي).



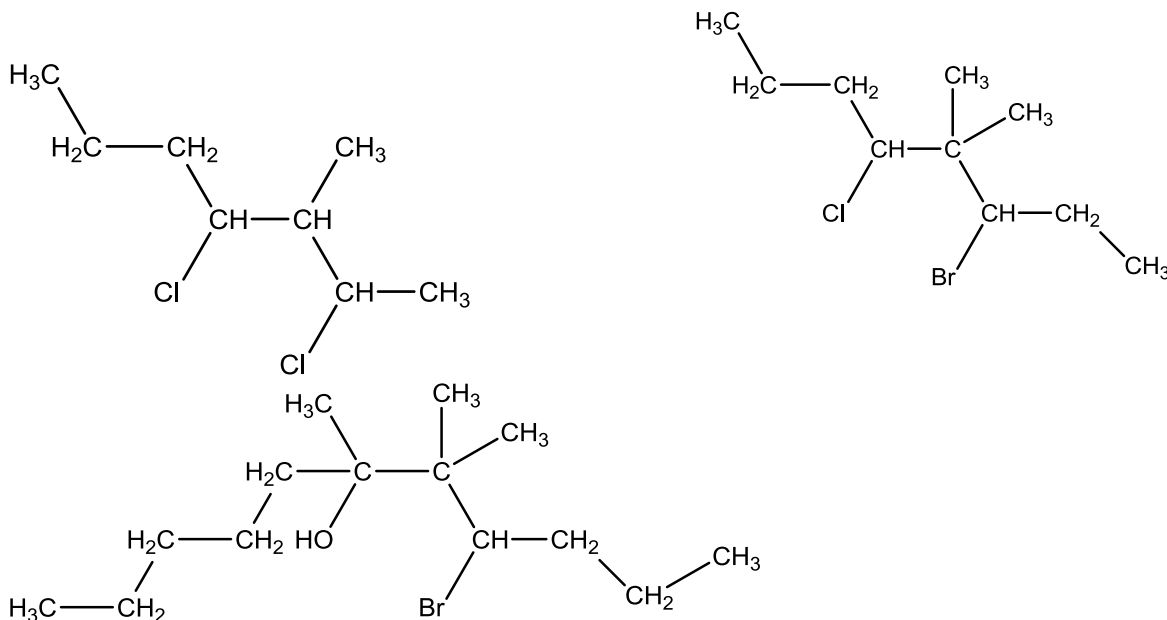
2-bromo-5-methylhexane



2-bromo-3-nitrobutane

Function group	name
-NH <sub>2</sub>	amio
-F	fluoro
-Cl	chloro
-Br	bromo
-I	iodo
NO <sub>2</sub>	nitro
-CH=CH <sub>2</sub>	vinyl
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (ph)	phenyl
phCH <sub>2</sub> -	benzyl
-OH	hydroxy

**Q1-Give the name of all structures below**



**Q2 write the molecular structure of:**

- 3,4,5,5-tetramethyldecane
- 4,5-dibromo-3-fluoro-5-methylnonane
- 3-bromo-2,4-dichloro-4,7-dimethyloctane

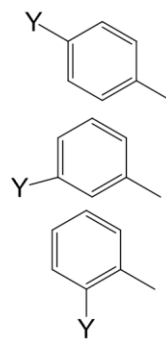
**Notes: short name of some function grope and alkyl**

methyl	=	Me
ethyl	=	Et
propyl	=	pr
butyl	=	Bu
<i>tert</i> -butyl	=	<i>t</i> -Bu
Phenyl	=	ph
Aryl	=	Ar
benzyl	=	bn

### Structural Isomers of Alkanes

حلقة البنزين المعوضه بمجموعة  
او اكثر تسمى

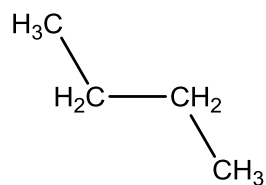
aryl



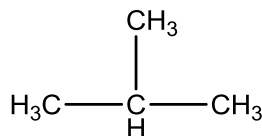
Y=Me, NH<sub>2</sub>,  
OH, OCH<sub>3</sub> .....etc.

carbons	Name	isomers
1	<b>Methane</b>	1(no isomer)
2	<b>Ethane</b>	1(no isomer)
3	<b>Propane</b>	1 (no isomer)
4	<b>Butane</b>	2
5	<b>Pentane</b>	3
6	<b>Hexane</b>	5
7	<b>Heptane</b>	9
8	<b>Octane</b>	18
20	<b>Eicosane</b>	366,319

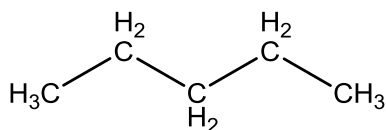
For example



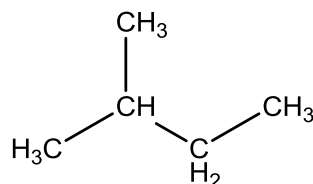
n-butane  
Chemical Formula:  $C_4H_{10}$



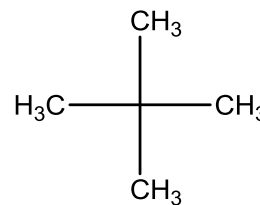
isobutane or 2-methyl propane  
Chemical Formula:  $C_4H_{10}$



n-pentane  
Chemical Formula:  $C_5H_{12}$



isopentane  
or 2-methylbutane  
Chemical Formula:  $C_5H_{12}$



neopentane  
2,2-dimethylpropane  
Chemical Formula:  $C_5H_{12}$

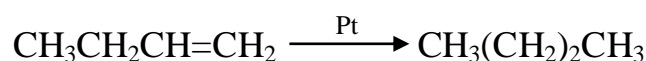
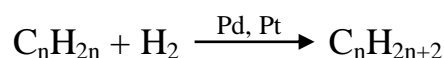
Q: Write the isomer structure of hexane.

Q: write names and the possible structure for C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> and its isomers.

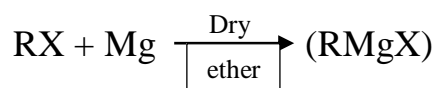
### تحضير الألكانات

يمكن الحصول على الأفراد الخمسة الأولى (C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) بواسطة التقطير التجزيئي للنفط والغاز أما الأفراد العليا (C<sub>6</sub> فأعلى) وبسبب ازدياد أيزومراتها فمن الصعوبة الحصول عليها من هذه الطريقة إضافة لعدم جدواها الاقتصادية لذا يتم اللجوء إلى طرق أخرى للتحضير ومنها:

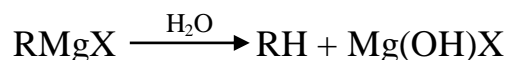
(1) هدرجة الأوليفينات: تتلخص هذه الطريقة بإضافة الهيدروجين إلى الآصرة المزدوجة وتحويلها لآصرة مفردة وتكوين الألكان المقابل وباستخدام عوامل مساعدة، مثل Pt، Ni، Pd.



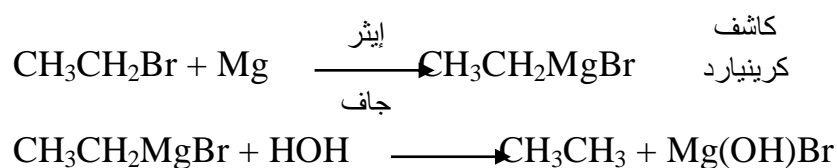
(2) يمكن تحضير الألكانات في المختبر باستخدام كاشف كرينيارد: تتلخص هذه الطريقة بتحضير كاشف كرينيارد من تفاعل هاليد الألكيل بوجود إيثر جاف مع Mg وتكوين الكاشف:



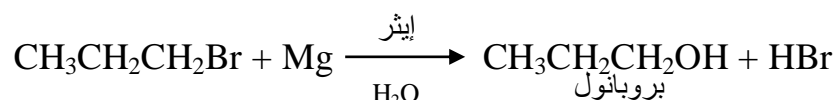
بعدها تحصل عملية التحلل المائي للكاشف وتكوين الألكان.



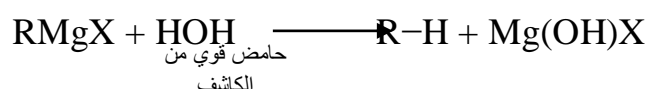
س/ باستخدام هاليد ألكيل مناسب حضر الإيثان؟



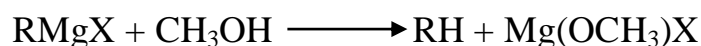
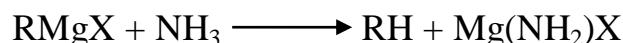
س/ لماذا يستخدم الإيثر جاف غير رطب في التفاعل؟  
 ج/ لو كان الإيثر غير جاف أي يحتوي على كمية من الماء فسوف يكون هناك احتمال عدم تكون كاشف كرينيارد وإنما تكون الكحول المقابل من هاليد الألكيل كما في المعادلة:



ملاحظة: كاشف كرينيارد هو R-Mg-X الآصرة بين R-Mg تساهمية ذات قطبية عالية، و Mg-X آصرة أيونية ( $\text{RMg}^+\text{X}^-$ ) إن القطبية العالية لآصرة (C-Mg) يجعلها ذات خواص أيونية لذا يمكن اعتبار كاشف كرينيارد ملح المغنيسيوم لحامض ضعيف جداً هو الألكان لذا يحتاج لحامض أقوى منه لإزاحته من ملحه المقابل.

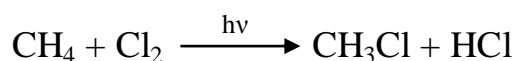


س/ لماذا يستخدم الماء في هذا التفاعل بالرغم من وجود بعض المواد الأخرى مثل الأمونيا ( $\text{NH}_3$ ) والكحولات التي تستطيع توفير البروتون؟  
 ج/ وذلك كون الماء هو أرخص ثمناً وبالتالي الجدوى الاقتصادية أفضل.

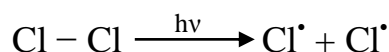


ميكانيكية التفاعل: سلسلة من الخطوات الافتراضية التي تفسر الوصول إلى الناتج النهائي في التفاعل.

مثلاً إن تفاعل الميثان مع الكلور تحت تأثير الضوء أو الحرارة يكون كلوريد الميثيل  $\text{CH}_3\text{Cl}$  وغاز  $\text{HCl}$ ، فكيف يمكن لجزيئة الميثان التحول إلى كلوريد الميثيل وهل أن التحول يتضمن أكثر من خطوة إذن خطوات التحول إلى هذه الجزيئة تسمى بالميكانيكية للتفاعل.

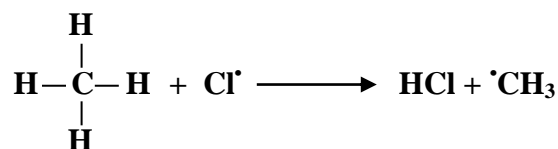


1) تفاعل الإنشطار (توليد الجذور الحرة) Initiation:



تعمل الطاقة على كسر الآصرة بين كلور-كلور وتوليد جذور حرة للكلور. إن قوة الآصرة بين  $\text{Cl}-\text{Cl}$  هي أضعف من قوة الآصرة بين  $(\text{C}-\text{H})$  لذلك يفسر تكون جذور حرة للكلور بدل  $(\text{C}-\text{H})$ .

2) تفاعل الانتشار أو النمو (Propagation)

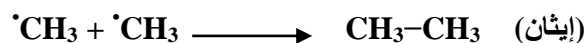


جذر الكلور له القدرة على كسر آصرة  $(\text{C}-\text{H})$  لأن له طاقة وأضيفت له طاقة أخرى خارجية وبالتالي تمكن من كسر آصرة  $(\text{C}-\text{H})$  فنحصل على  $(\text{HCl})$ . ولو فرضنا أن جذر الكلور يتحد مع جذر الكلور الآخر يكون  $(\text{Cl}_2)$  أي يرجع إلى المواد المتفاعلة وبالتالي يكون هذا التفاعل غير مفيد.

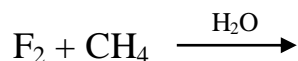
3) تفاعل الانتهاء (Termination)



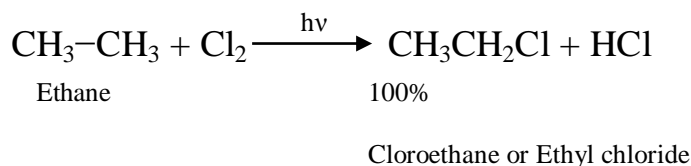
الجذر الحر المتكون بالخطوة الثانية للمثيل يهاجم أما جذر الكلور أو جذر المثيل فلو هاجم الكلور تكون الناتج أما إذا هاجم جذر مثيل آخر فسيتكون الإيثان وهذا يظهر تكون الإيثان كناتج عرضي في التفاعل.



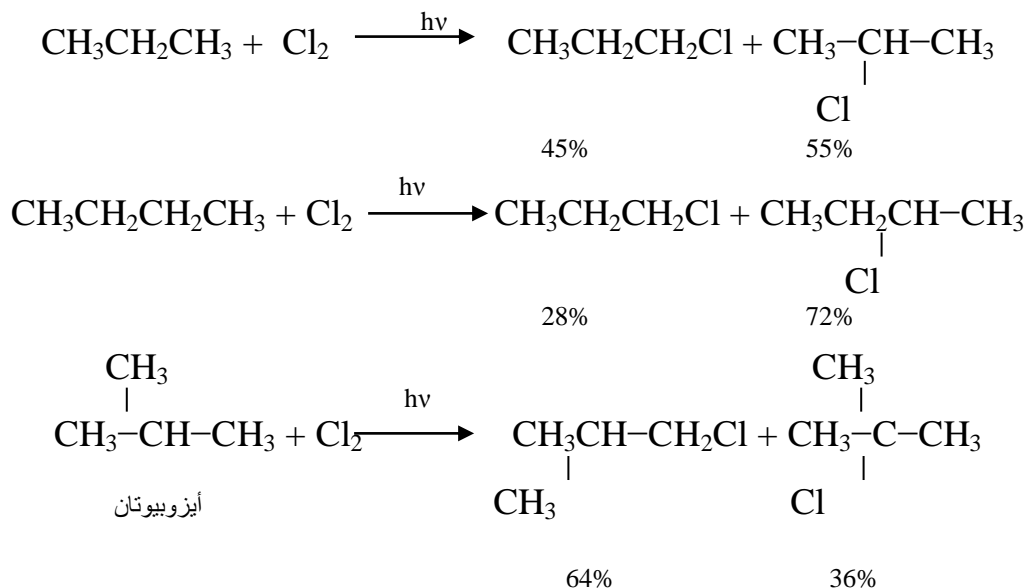
س/ هل إن سرعة تفاعل الهالوجينات الأربعة متساوية عند تفاعلها مع الميثان؟  
ج/ كما نعلم أن ترتيب الهالوجينات حسب العدد الذري هو F, Cl, Br, I حيث أن الفلور أقل عدد ذري واليود هو أعلى الهالوجينات عدداً ذرياً، وإن سرعة التفاعل تعتمد على الهالوجين الأكثر فعالية فالأكثر فعالية هو الأسرع تفاعل أي الذي ينتهي أسرع لأنه كلما ازداد العدد الذري ازدادت المسافة بين النواة والإلكترونات فنقل فعالية العنصر، والطاقة التي تتوزع على الهالوجين ذو الحجم الصغير (الفلور) تكون أكثر من نفس الطاقة على الهالوجين الأكبر حجماً فتفاعله أسرع، لذا يلاحظ أن التفاعل مع الفلور ممكن أن يحصل حتى في الظلام أي بمعزل عن الطاقة لكن اليود يجب أن يعرض إلى طاقة أو يسخن حتى يتم التفاعل. ولذلك نلاحظ أنه عند تفاعل الفلور مع الميثان يوضع  $\text{H}_2\text{O}$  على التفاعل والسبب هو لتخفيف طاقة الفلور لأن طاقته عالية بسبب حجمه الصغير ولأنه يولد حرارة قد تؤدي للانفجار فالماء هو لتهدئة التفاعل وليس كعامل مساعد.



\* تفاعل الهالوجينات مع باقي البارافينات (غير الميثان):

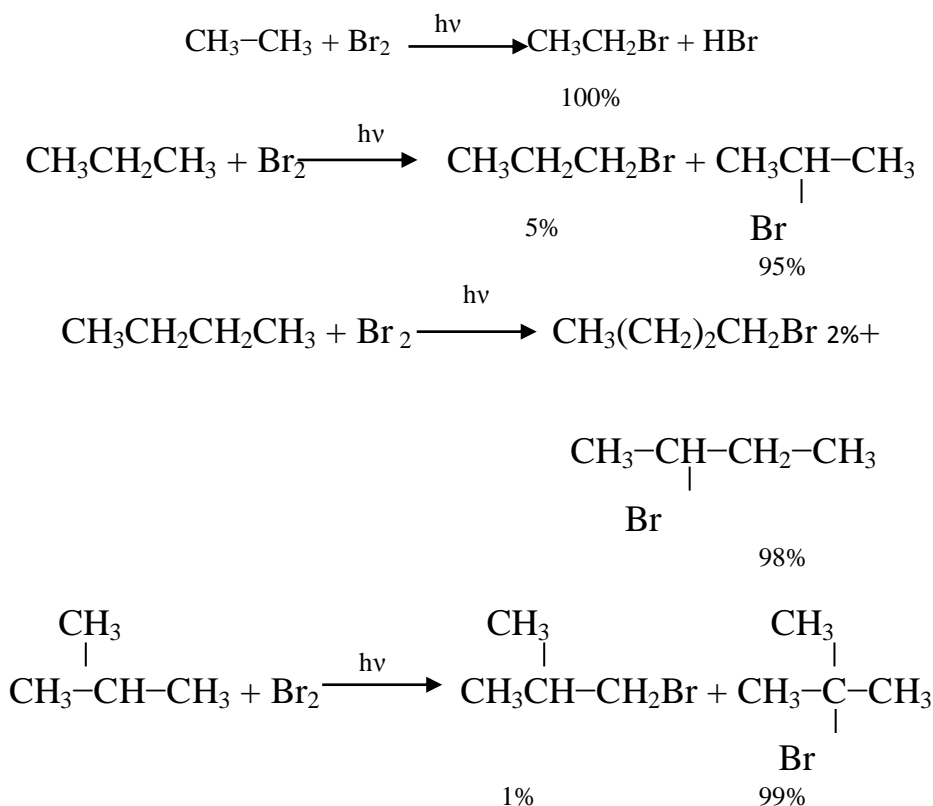






\* أكتب أسماء المركبات الناتجة في المعادلات السابقة؟

لاحظ في المعادلات التالية نفس الألكانات سيتم مفاعلته مع البروم وانتبه لنسب النواتج وكذلك لدرجة الحرارة التي يحصل فيها التفاعل:



\* العوامل التي تؤثر في تحديد نوعية ونسب المركبات المتكونة من عملية الهلجنة للألكانات هي:

- 1) فعالية الهالوجين المستخدم والتي تترتب بالشكل التالي  $F > Cl > Br > I$ .
- 2) قابلية الهالوجين لانتقاء ذرات الهيدروجين من الألكان أي عدد ذرات الهيدروجين الأولية والثانوية والثالثية والمحتمل استبدالها بالهالوجين.
- 3) استقرارية الجذور الحرة وسهولة تكونها جراء عملية الهلجنة وتترتب الاستقرار حسب الترتيب التالي:  $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ .

4) الانتقائية: تقل مع الفعالية فالأكثر انتقائية هو الأقل طاقة وترتيبها كالتالي:

$I > Br > Cl > F$  ، إذن انتقائية اليود أكبر من البروم وهكذا.

\* بقي لدينا السؤال المطروح هو اختلاف نسب النواتج عند الهلجنة بهالوجينات مختلفة مع نفس الألكان والجواب هو:

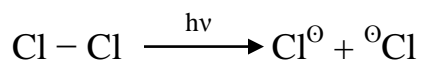
كما علمنا أن الكلور يمتلك طاقة عالية أكثر من البروم ما يساعده على تكوين جذور حرة من النوع  $1^\circ$  ,  $2^\circ$  ,  $3^\circ$  بنسب عالية لذلك وبسبب طاقته العالية فإن له القابلية على الاصطدام بتسع ذرات هيدروجين أولية ستكون أكثر من قابلية اصطدامه بـ (1 H) ثنائية لذا فإن الناتج الرئيسي سيكون من الجذر الأولي.

لكن نلاحظ في حالة البروم وبالنظر لقلّة فعاليته مقارنةً مع الكلور نجد أنه لا يستطيع تكوين الجذور الأولية لأنها تحتاج لطاقة تنشيط عالية لا يمتلكها البروم بالرغم من وجود (9 H) أولية لذا فإن البروم لا يكون جذوراً أولية إلا بنسب ضئيلة جداً لذا سيكون الناتج الأساسي هو الجذر الثالثي لأنه سيكون ذات استقرارية عالية وطاقة تنشيط واطئة.

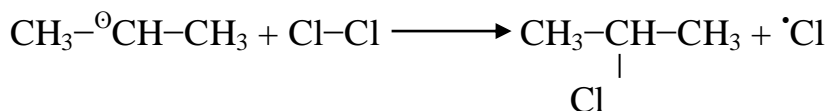
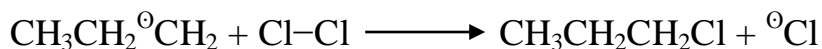
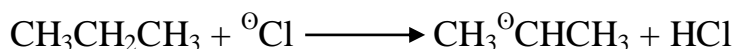
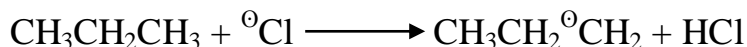
س/ أعطي ناتج وميكانيكية تفاعل الكلور مع البروبان؟

ج/ الميكانيكية لهذا التفاعل يتضمن ثلاث خطوات وهي كالتالي:

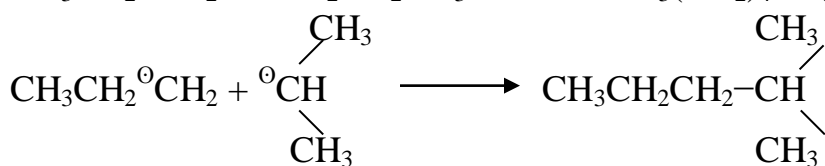
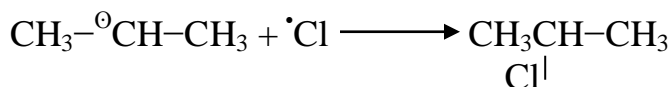
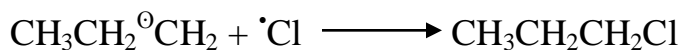
1) Initiation (الانشتار) خطوة البدء



2) propagation (الانتشار)



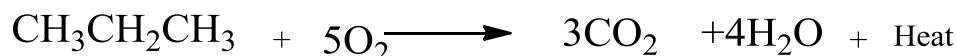
3) Termination (خطوة الانتهاء)



\* أكتب أسماء المركبات الناتجة في التفاعل السابق.

## أكسدة واحتراق الالكانات Oxidation and Combustion of alkanes

أن أهم استخدام للالكانات هو كوقود وبوجود الأوكسجين تحترق الالكانات (تتأكسد) مكونة ثاني أكسيد الكربون وماء. والأهم في ذلك انطلاق كميات كبيرة من الحرارة أي انه تفاعلات طاردة للحرارة.



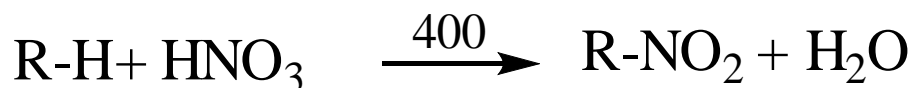
❖ اكتب معادلة احتراق كل مما يأتي

1-Hexane

2-octane

## تفاعل النترنة للالكانات Nitration reaction

يمكن تحويل الالكانات الى نيترو- الكان بمعاملتها بحمض النتريك عند درجات عالية .



## الالكانات الحلقية cycloalkane

عبارة عن هيدروكربونات مشبعة ترتبط ذراتها بشكل حلقي . الصيغة العامة لها

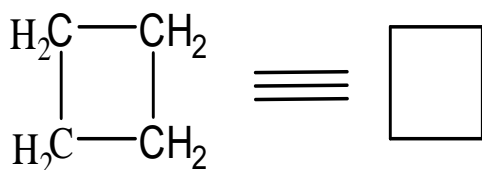


تشبه الالكانات المفتوحة من حيث الخواص الفيزيائية .

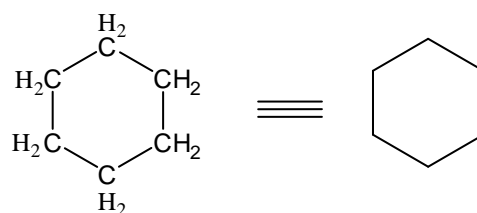
اما بالنسبة للخواص الكيميائية فإنها تشبه الالكانات المفتوحة في عدم نشاطها فيما عدا الالكانات الحلقية التي تتكون من ثلاث ذرات كربون او اربع ذرات فإنها نشيطة كيميائياً وهذا يرجع الى التوتر الزاوي لهذين المركبين .

## تسمية المركبات الحلقية Cycloalkane

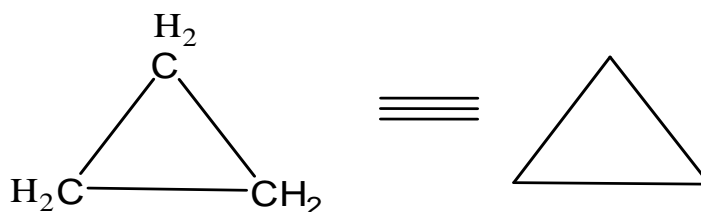
تسمى كما في حالة الالكانات المفتوحة ولكن بإضافة المقطع حلقى بعد اسم الالكان (سايكلو قبل اسم الالكان) cycloalkane



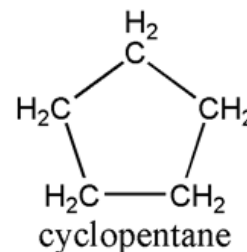
بيوتان حلقى (سيكلوبيوتان)  
Cyclobutane



هكسان حلقى (سيكلوهكسان)  
Cyclohexane

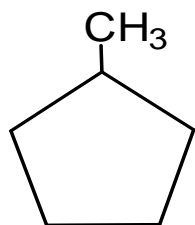


بروبان حلقى (سيكلوبروبان)  
Cyclopropane

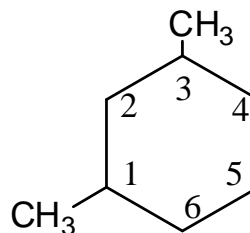


تسمية الالكانات الحلقية التى تحتوى على مجموعات معوضة

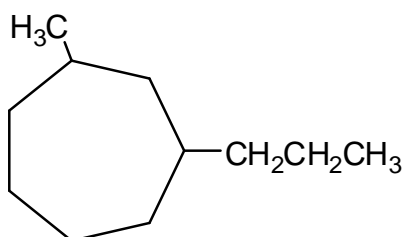
1- Numbering starts at the *most* substituted carbon, and goes around in order to give the *lowest* numbers.



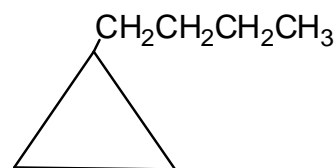
Methylcyclopentane



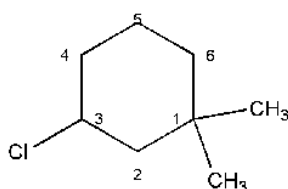
1,3 Dimethylcyclohexane



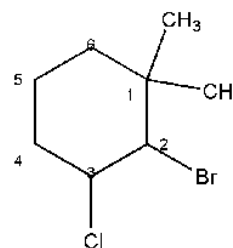
1-methyl- 3- Propylcycloheptane



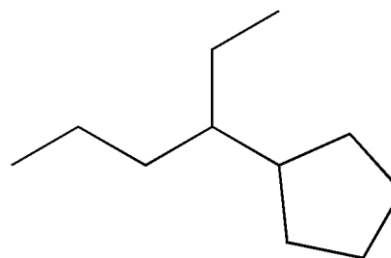
1- Cyclopropylbutane



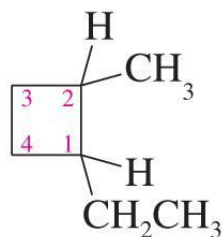
3-chloro-1,1-dimethylcyclohexane



2-bromo-3-chloro-1,1-dimethylcyclohexane

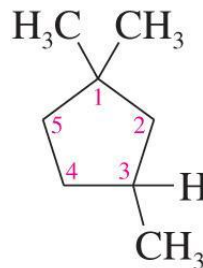


3-cyclopentylhexane



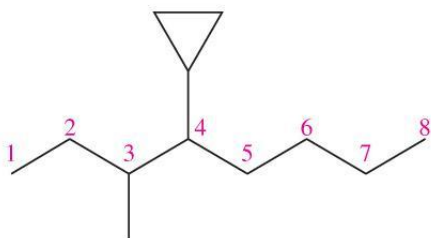
1-ethyl-2-methylcyclobutane

© 2013 Pearson Education, Inc.



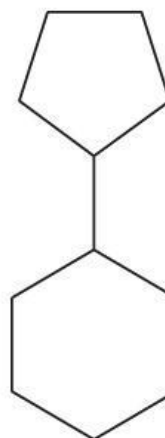
1,1,3-trimethylcyclopentane

2- When there are more acyclic than cyclic carbons, the cyclic part becomes a *cycloalkyl* substituent.



4-cyclopropyl-3-methyloctane

© 2013 Pearson Education, Inc.



cyclopentylcyclohexane

## الشـد الحلقـي في الالكانات الحلقية Ring Strain in Cycloalkanes

تعتبر مركبات البروبان والبيوتان الحلقية ومشتقاتها ذات نشاط كيميائي (ذات طاقة عالية اى قليلة الاستقرار ) بسبب الشد (التوتر) الزاوي لهذين المركبين ومشتقاتهما. وسبب هذا الشد الزاوي (Angle torsional ) كون الزاوية الداخلية فهما اقل من زاوية الهرم رباعي السطوح في الالكانات المفتوحة اى اقل من  $109.5^\circ$

في السايكلو بروبان الذي يأخذ شكل مثلث تكون الزاوية الداخلية فيه تساوي  $60^\circ$  وكذلك في السايكلو بيوتان الذي يأخذ شكل المربع تكون الزاوية الداخلية بمقدار  $90^\circ$  وهذا الشد يزيد الطاقة الداخلية لهذه المركبات فتكون اقل استقرار اى اكثر فعالية.

للبنتان تكون الزاوية الداخلية قريبة من زوايا الهرم رباعي السطوح ( $108^\circ$ )

## structural isomers of cycloalkane الفراغي التركيب

Different conformations of a molecule are, in a sense, isomers: they have the same molecular formula, but are not identical. They differ in regard to the orientation of atoms in space, not atomic connections: stereoisomers

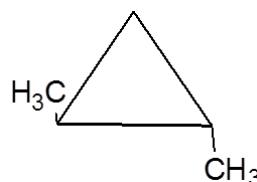
التشكيل الفراغي المختلف للجزيئة يدعى بالايزومرات ومفردها ايزومر Isomer وتكون لها نفس الصيغة الجزيئية لكنها غير متطابقة هذا الاختلاف يعود الى اختلاف اتجاه الذرات في الفراغ .

Stereoisomers that interconvert by rotation around single bonds are conformational stereoisomers

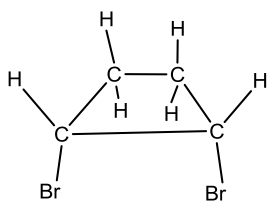
الرابطه كربون – كربون في الالكانات الحلقية لا تملك حرية الدوران بسبب ان الجزيئ حلقى لذلك فإنه ينشأ متشابهات ( isomers ) هندسيه في حالة الالكانات الحلقية التي تحتوي على مجموعتين بديلتين فما فوق . إذا كانت المجموعتان البديلتان في جهة واحدة بالنسبه لمستوى الحلقة سمي المركب سيس cis اما اذا كانت المجموعتان في جهتين مختلفتين فيسمى المركب ترانس trans.



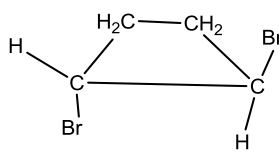
cis -1,2-Dimethylcyclopropane



trans -1,2-Dimethylcyclopropane

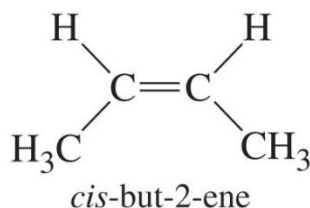


cis-1,2-dibromocyclobutane

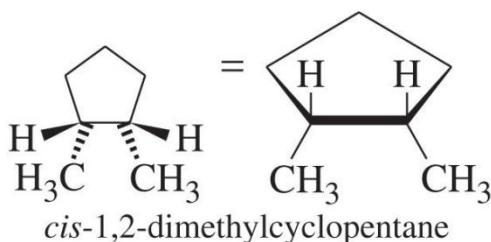
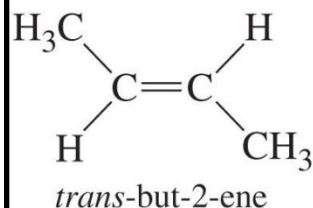


trans-1,2-dibromocyclobutane

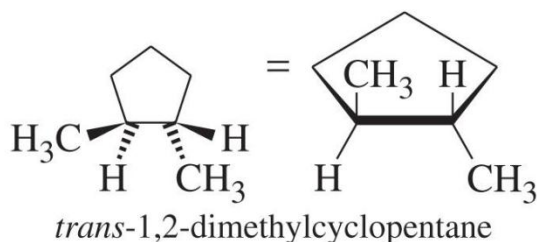




In C=C there is no rotation available also in cycloalkane both have 2 isomer **cis & trans**



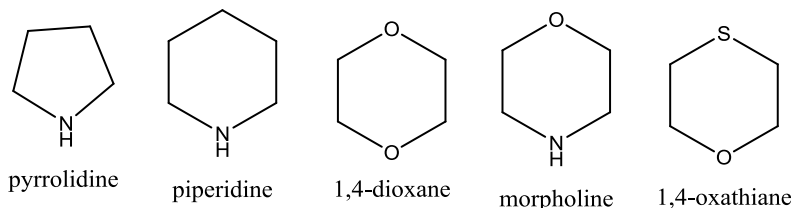
© 2013 Pearson Education, Inc.



## Saturated Heterocyclic compound

تعد الالكانات الحلقية مهمة لان ابدال اي ذرة كاربون او اكثر باخرى غير الكاربون كنيتروجين او اوكسجين او كبريت يعطي صنف مهم من المركبات العضوي والذي يعرف بالحلقات غير المتجانسة المشبعة

مثال ذلك



## Bicyclic Alkanes

وهي حلقتين من الالكانات الحلقية ترتبط بذرة كاربون او ذرتين كاربون لتعي bicyclic alkane

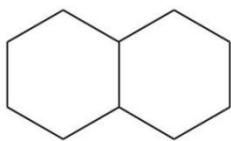
هناك ثلاثة انواع من الارتباط

1-Fused : Fused rings share two *adjacent* carbon atoms and the bond between them. (These are the most common).

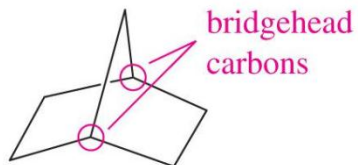
2-Bridged: These share two *non-adjacent* carbon atoms (the bridgehead carbons) and one or more carbon atoms between them.

3-Spiro: The two rings share only one carbon atom. (These are comparatively rare).

*fused bicyclic*



*bridged bicyclic*



*spirocyclic*

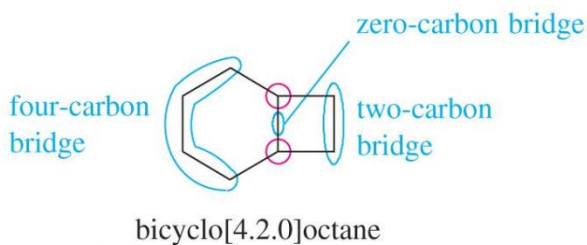


## Nomenclature of Bicyclic Alkanes

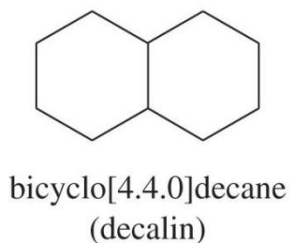
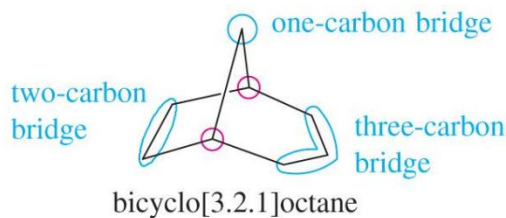
**Rule 1:** The name is based on the number of carbons in the ring systems.

**Rule 2 :** This name is prefixed by bicyclo- (or spiro-), and square brackets with three (or two) numbers.

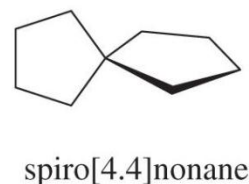
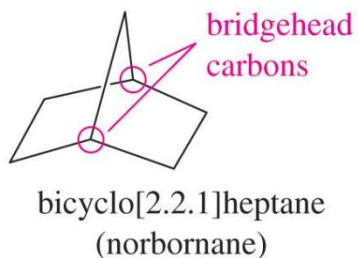
**Rule 3 :** For fused and bridged compounds: count the carbon bridges around the shared atoms, and arrange the three numbers in decreasing order. (Spirocyclic systems only have two numbers, but the same rule applies).



© 2013 Pearson Education, Inc.



© 2013 Pearson Education, Inc.



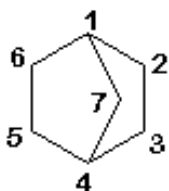
## To sum up Nomenclature of Bicyclic Alkanes

1. Start with one of the bridgehead carbons and number it 1.
2. Proceed round the longest chain of carbons to the second bridgehead.
3. Number the second bridgehead carbon and continue on round the next longest chain of carbons back towards the first bridgehead carbon.
4. Pass over the first bridgehead carbon (it already has the number 1) and along the shortest chain of carbons to the second bridgehead carbon again

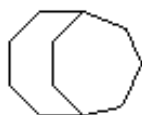
### More examples



bicyclo[2.2.1]heptane  
(aka norbornane)



bicyclo[2.2.1]heptane  
(aka norbornane)



bicyclo[4.3.2]undecane

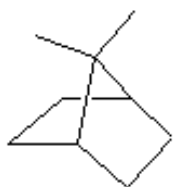


bicyclo[4.1.0]heptane

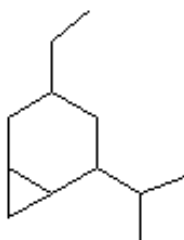


bicyclo[4.1.0]heptane

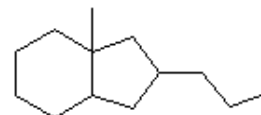
Follow the naming of the following substituted bicycloalkanes:



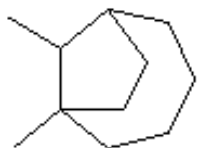
7,7-dimethylbicyclo[2.2.1]  
heptane



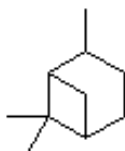
4-ethyl- 2-  
isopropylbicyclo[4.1.0]  
heptane



1- methyl- 8-  
propylbicyclo[4.3.0]  
nonane



1,9-  
dimethylbicyclo[4.2.1]non  
ane

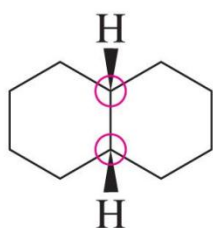


2,6,6-  
trimethylbicyclo[3.1.1]  
heptane

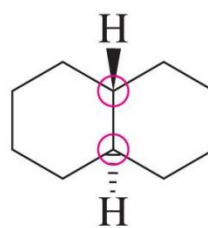
### Cis and trans-Decalin

Decalin is probably the most common bicyclic alkane.

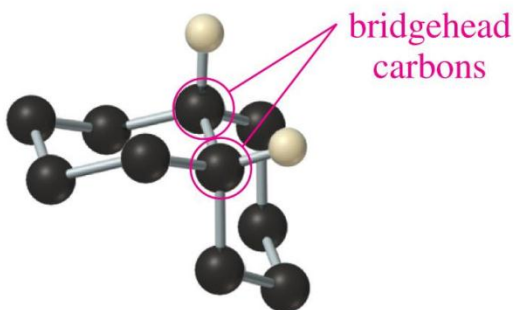
It can exist in two geometric isomers (*cis* and *trans* decalin). Both isomers have both cyclohexanes in chair conformations.



*cis*-decalin

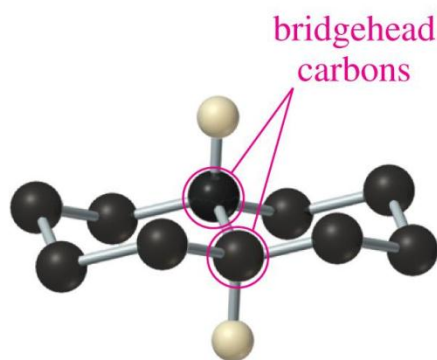


*trans*-decalin



*cis*-decalin

© 2013 Pearson Education, Inc.



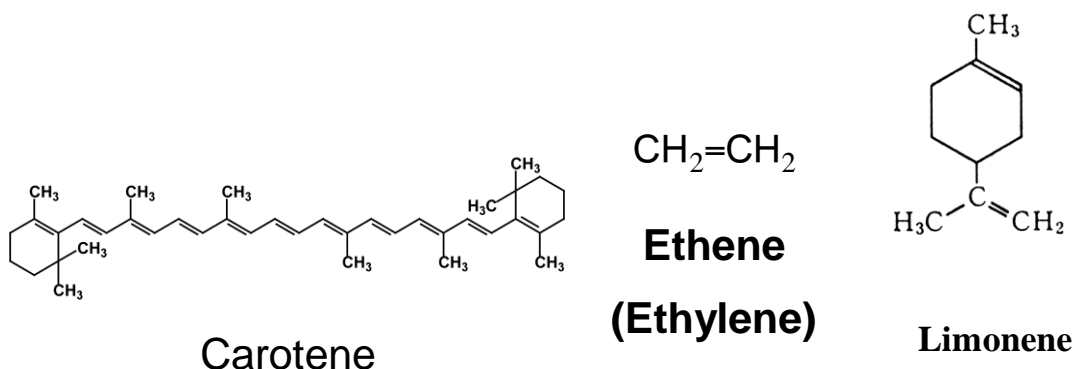
*trans*-decalin

❖ *Cis*-decalin has a *cis* ring fusion (both hydrogens up)  
*Trans*-decalin has a *trans* ring fusion. (one hydrogen up, one down)

❖ *Cis*-decalin is fairly flexible, whereas *trans*-decalin is quite rigid.

## 1-الكينات (الولفينات) Alkenes(Olefins)

الكينات مركبات هيدروكربونية غير مشبعة تحوي على اصرة ثنائية (مزدوجة)  $C=C$  وصيغتها العامة هي  $C_nH_{2n}$  , تنقص الكينات عن الالكانات بذرتي هيدروجين وهي تلعب دور مهم في الطبيعة حيث على سبيل المثال يعتبر الاثلين دور مهم في انضاج الثمار حيث يعد هرمونا نباتيا. وتعتبر الكينات من المركبات المهمة في التي ترتبط بالمنتجات النباتية وبالتغذية كمركب الليمونين في فاكهة الليمون والكاروتين المسؤول عن اللون البرتقالي للجزر والذي يعد مادة اولية لتخليق فيتامين A في الجسم



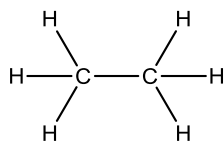
## خواصها الفيزيائية Physical properties

تتشابه خواص الألكانات والألكينات الفيزيائية إلى حد كبير فالحالة الفيزيائية تتدرج حسب الكتل المولية (غازات ابتداءً من الايثين وحتى البيوتين وسوائل من البنزين والهكسين خاصة الخطية منها أما ما فوق فهي مواد صلبة. كذلك تكون درجة الغليان او الانصهار للسلاسل المتفرعة اقل من السلاسل المستقيمة التي لها نفس عدد ذرة الكربون كما في الالكانات ولنفس السبب الاسبق ذكره.

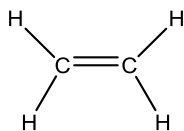
## تسمية الكينات

1- تسمى الكينات بنفس طريقة تسمية الالكانات مع اختلاف واحد هو اضافة المقطع **ene**

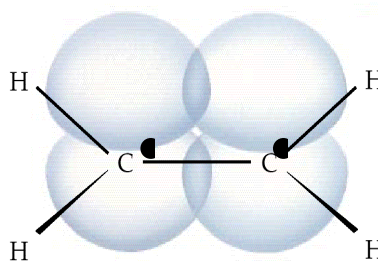
في الكينات بدل ال **ane** في الالكانات ,ايضا لوجود لمركب الميثين لماذا؟



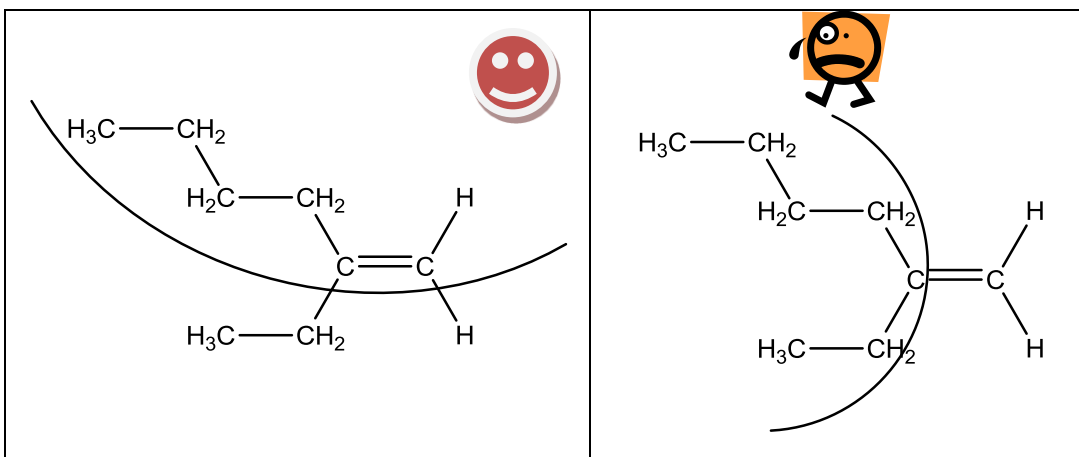
ethane



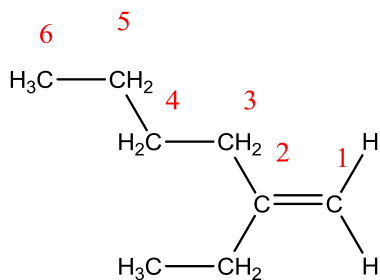
ethene



2- نقوم باختيار اطول سلسلة تحوي على الاصرة المزدوجة

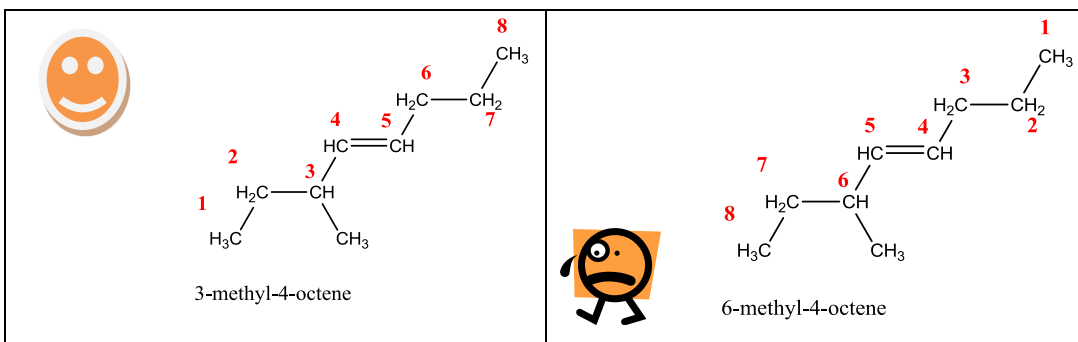


3- نبدء بالترقيم من المكان الاقرب الى الاصرة المزدوجة

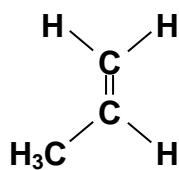


2-ethyl-1-hexene

• في حالة كون طرفي الاصرة المزدوجة متساويين نبدء بالترقيم من اقرب تفرع

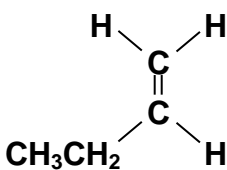


For example:



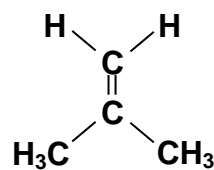
1-

,

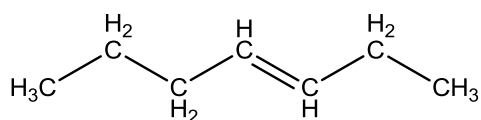
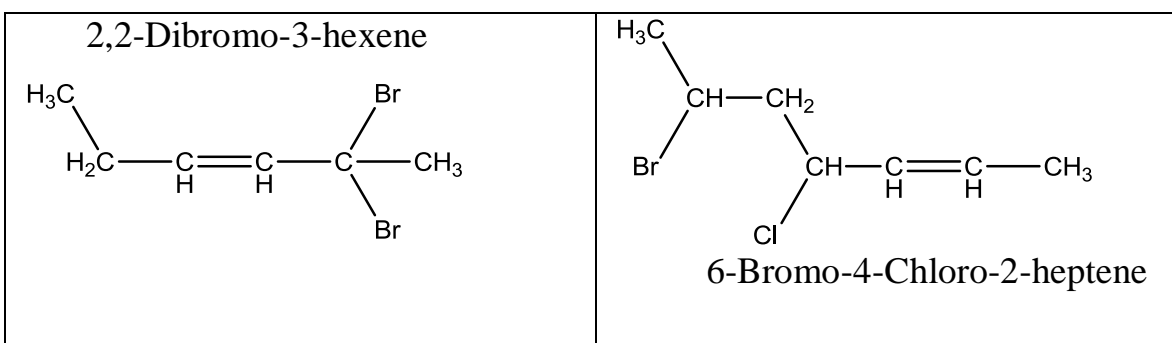


1-Butene

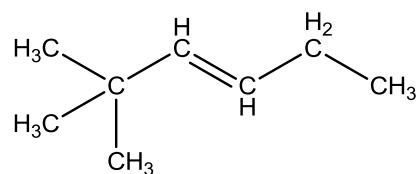
,



2-Methyl-1-

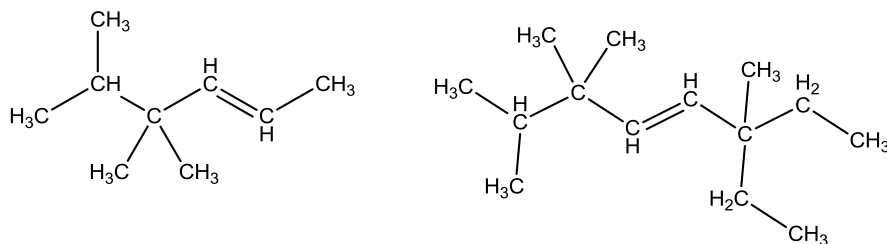


3-heptene



2,2-dimethyl-3-hexene

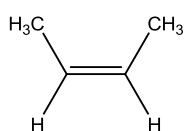
سمي المركبات التالية:



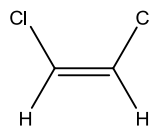
## stereoisomers of alkenes

The stereoisomers of alkenes are simply the geometrical isomers

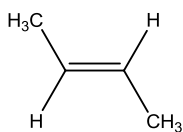
وجود الاصره المزدوجة يعيق دوران المجاميع حول الأصرة اي ان دورانها محدد لذلك يكون للالكينات ايزومرات هندسية تبعا لموقع المجاميع المعوضة. فاذا كانت المجاميع المعوضة المتشابهة في نفس الاتجاه اعلى او اسفل الاصره المزدوجة يعطي الايزومر cis اما اذا كانت المجموعتين متعاكستين فتعطي الايزومر trans



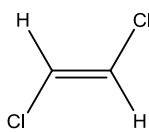
cis-2-butene



cis-1,2-dichloroethene



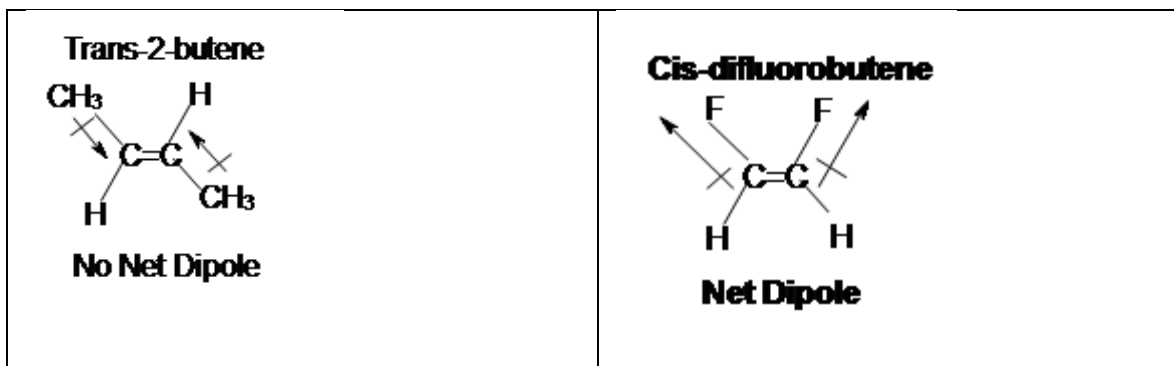
trans-2-butene



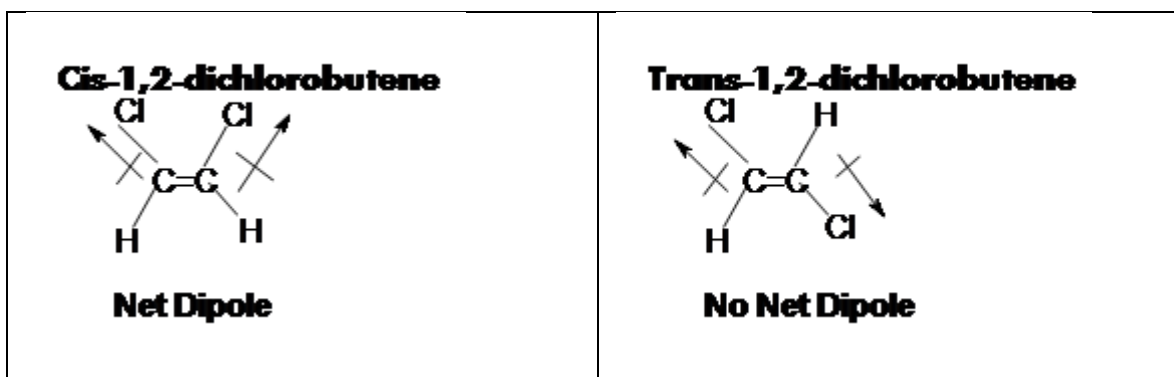
trans-1,2-dichloroethene

تكون الصفات الفيزيائية لهذه الايزومرات مختلفة من حيث درجة الانصهار والغليان والقطبية

اعتمادا على الفرق بين dipole moment

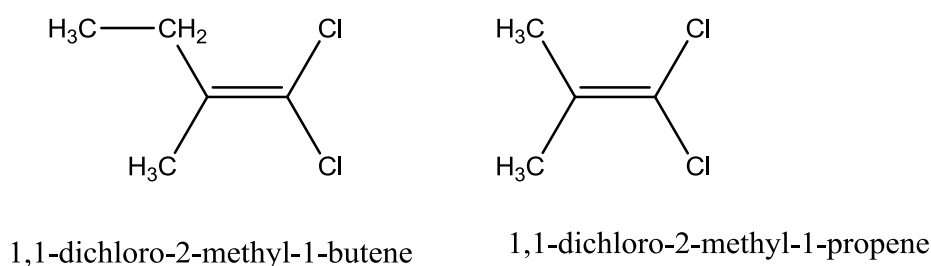






هذا الاختلاف في القطبية بين cis الأكثر قطبية و trans الأقل قطبية يجعل الأيزومرات cis دائما لها درجات غليان أو انصهار أعلى من نظيراتها trans.

**ملاحظة:** الألكينات التي تحتوي على مجموعتين متشابهتين لا يكون لديها أيزومرات مثل ذلك

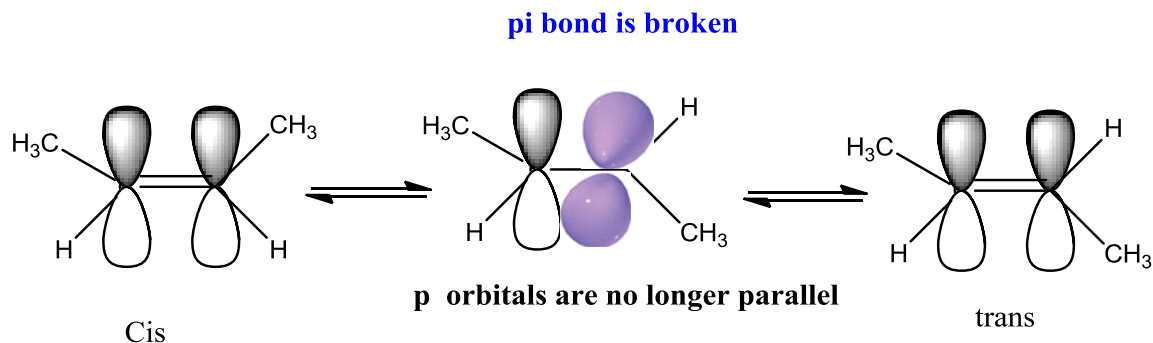


❖ هل ممكن ان يتحول الأيزومر cis to trans ؟

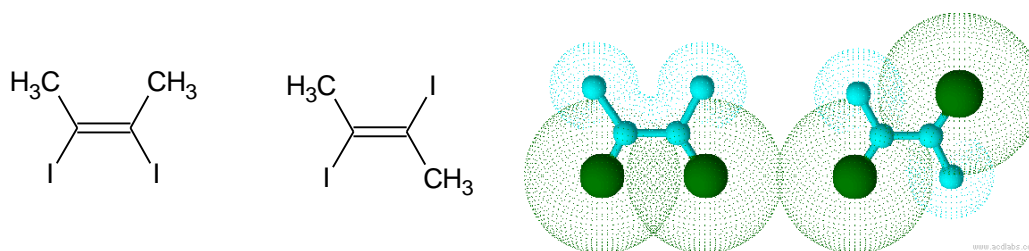
Rotation about a double bond does not readily occur, because it can happen only if the  $\pi$  bond breaks—that is, only if the  $p$  orbitals are no longer parallel ( Figure ). Consequently, the energy barrier to rotation about a carbon–carbon double bond is much greater (about 62 kcal/mol or 259 kJ/mol) than the energy barrier to rotation about a carbon–carbon single bond, which is only about 2.9 kcal/mol or 12 kJ/mol (Section 3.10) ❖

الدوران حول الاصرة المزدوجة لا يحدث الا اذا كسرة الاصره باي وهذا يحدث في حالة واحده عندما يكون الاوربتالين p غير متعامدين على بعضهما عند هذه الحالة فان الطاقة اللازمة للدوران حوالي 62 Kcal/mol or 259 KJ/mol بينما الطاقة اللازمه للدوران حول الاصره المفرد

هو 2.9 kcal/mol or 12kJ/mol



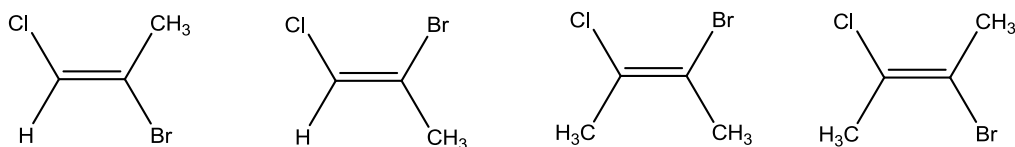
غالبا ما يكون الايزومر trans هو اكثر استقرار من الايزومر cis وذلك لان في الايزومر cis التزاحم الفراغي وقوه التنافر تزيد من طاقة المركب اي اقل استقرار بينما في trans فان المجاميع المتشابه تكون ابعد مايمكن لبعضها فتقل طاقة التنافر والتزاحم الفراغي (الاعاقة الفراغية) steric hindrance كما في المثال التالي



نلاحظ في حالة اليود الكبير الحجم مقارنة بمجموعة الميثيل فان التنافر في الوضعية cis يكون في اقصاه اي ان الطاقة عالية و الاستقرار قليل مقارنة بالايزومر trans

## NAMING ALKENES USING THE E,Z SYSTEM

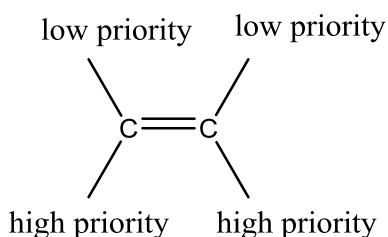
التسمية cis and trans تستخدم في حالة كون وجود مجموعتين متشابهتين اما تكون بنفس الاتجاه لتعطي cis او باتجاه متعاكس لتعطي trans  
اما في حالة وجود ثلاثة او اربعة مجاميع مختلفة فان امكانية ان ياخذ هذا المركب وضعيتين فراغيتين اخرى



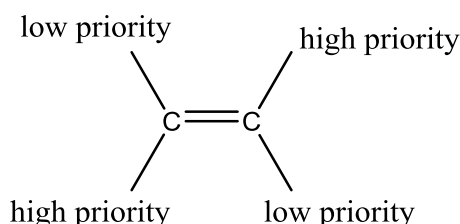
هناك أيضا اختلاف في بعض الصفات الفيزيائية بين هذه الاشكال الفراغية وايضا اختلاف في معدل سرعة تفاعلات هذين الشكلين لذلك استعيض عنها بنظام تسمية اخر وهو نظام

## E&Z

To name an isomer by the E, Z system, we first determine the relative priorities of the two groups bonded to one of the  $sp^2$  carbons and then the relative priorities of the two groups bonded to the other  $sp^2$  carbon. (The rules for assigning relative priorities are explained below.)



**the Z isomer has the high priority groups on the same side of the double bond**



**the E isomer has the high priority groups on opposite sides of the double bond**

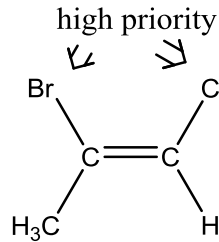
If the two high-priority groups (one from each carbon) are on the same side of the double bond, the isomer is the *Z* isomer (*Z* is for *zusammen*, German for “together”). If the high-priority groups are on opposite sides of the double bond, the isomer is the *E* isomer (*E* is for *entgegen*, German for “opposite”).

يسمى هذا النظام من التسمية بنظام تحديد الاولوية

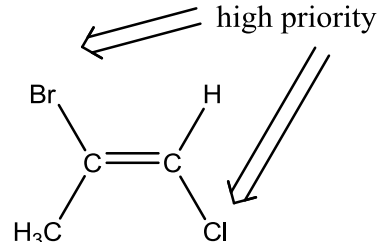
- الاعلى بالاولوية في اتجاه واحد (متجاوره) يطلق عليها *Z*
- الاعلى بالاولوية في اتجاه متضاد (متضادة) يطلق عليها *E*

لمعرفة الاولويات يجب ان نتبع القواعد التالية:

**1- القاعدة الاولى** الاولوية للذرات المتصلة بذرة الكربون للاصره المزدوجة التي لها عدد ذري اكبر اي ان الاولوية تكون كالتالي



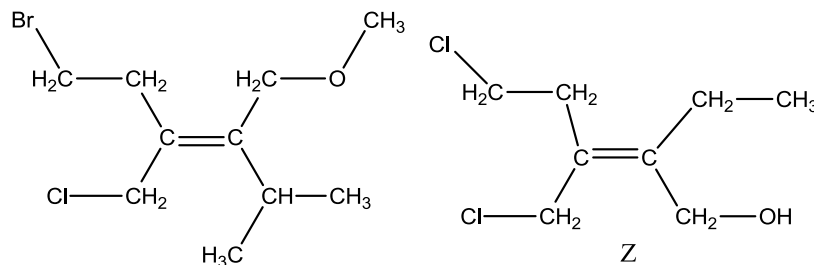
Z isome  
z-1-chloro-2-bromo-propene



E isome  
E-1-chloro-2-bromo-propene

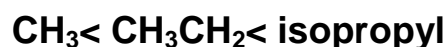
للايزومر Z فان ذرة الكربون الاولى للاصرة المزدوجة ترتبط بين H & Cl هنا الاولوية الى الكلور الاعلى عدد ذري اما للذرة الثانية من الاصره المزدوجة التي ترتبط بالبروم وبمجموعة المثل فكذلك الاولوية هي الى ذر البروم وبالتالي كلا الذرتين التي لها اولوية تكون متجاورة لذلك فان الصيغة الفراغية لهذا المركب هو Z بينما في الصيغة E فان كلا المجموعتين التي لها الاولوية تكون باتجاهين متضادين.

**2- القاعدة الثانية:** اذا كانت الذرات المرتبطة لها نفس العدد الذري يتم تحديد الاولوية من خلال الذرة الثانية المرتبطة بها مثال ذلك

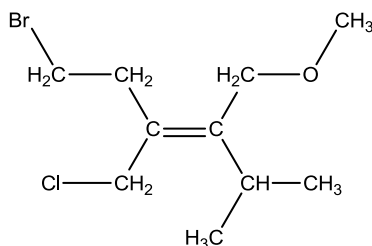


الذرات الاربعة المتصلة الاصره المزدوجة هي كربون فلتحديد الاولوية نلجئ الى تحديد الذرة التي تليها فالمجموعة الاولى الذرة التي تلي الكربون لها الاولوية لانها كلور الاعلى عدد ذري والمجموعة الثانية تتصل بالاكسجين وايضا له اولوية بينما كلا المجموعتين الاخرى 3 و 4 الذرة التي تليها هي كربون فتكون اقل اولوية ولتحديد E or Z فقط سوف ننظر الى المجموعتين 1 و 2 التي لها الاولوية.

بانسبة لمجاميع الاكسيل فالاولوية هي

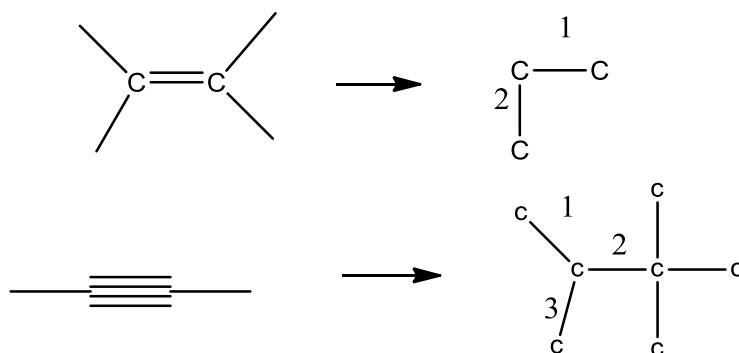


س: بين الأولوية للمجاميع التي ترتبط بذرتي كربون الاصره المزدوجة وحدد الشكل الفراغي لها

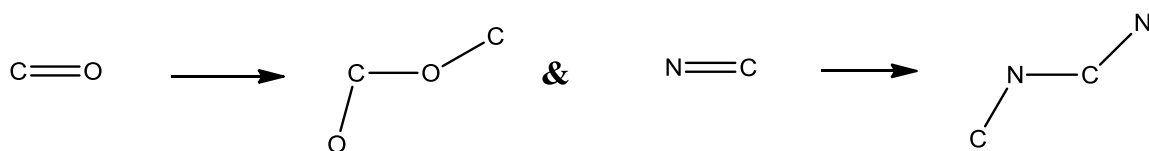


الشكل الفراغي هو E لماذا؟

3-القاعدة الثالثة: في حالة تواجد الاواصر ثنائية او ثلاثية فانها تعد على أساس متكرر مرتين في الاواصر الثنائية وثلاث مرات في الاواصر الثلاثية مثال ذلك



كذلك الحال بالنسبة لمجاميع الكربونيل  $C=O$  والايمين  $N=C$  والنايتريل  $C\equiv N$  فمجموعة الكربونيل والايمين تحسب كالتالي



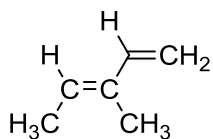
الترتب حسب الأولوية لبعض المجاميع هو كالتالي



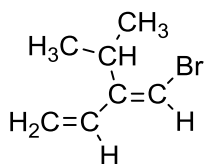
س رتب المجاميع التالية حسب الاولوية



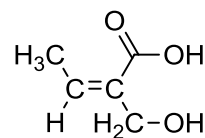
## More examples



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

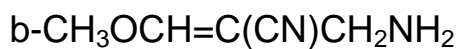
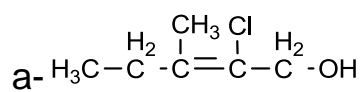


(E)-1-Bromo-2-isopropyl-1,3-butadiene

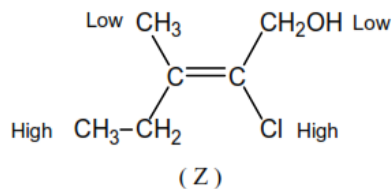
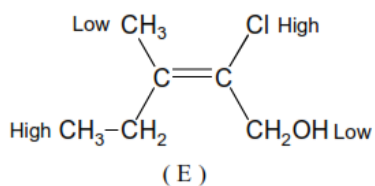


(Z)-2-Hydroxymethyl-2-butenoic acid

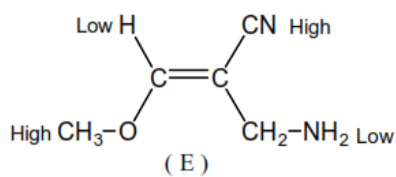
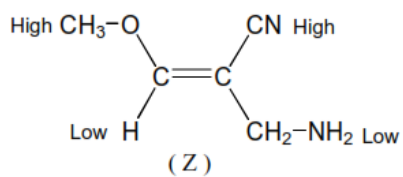
بين توزيع E&Z ل



الحل:



- a

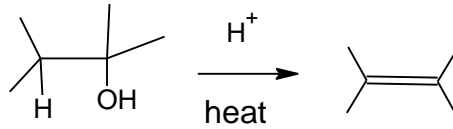


- b

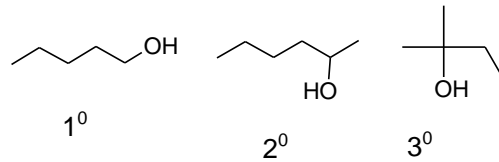
## طرق تحضير الالكينات

### 1- سحب جزيئة ماء من الكحولات

يتم نزع جزيئة ماء من جزيء الكحول في وجود حامض قوي مثل حامض الكبريتيك او حامض الفسفوريك المركز لمنع التفاعل العكسي عند درجة حرارة 85 م والمعادلة العامة لهذا التفاعل هي كالآتي



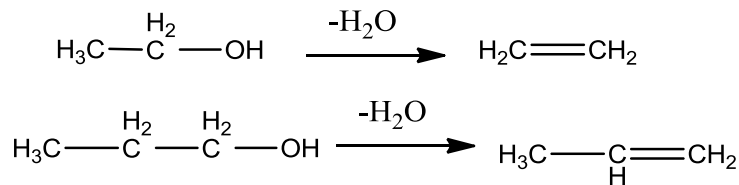
تمتاز الكحولات بوجود مجموعة الهيدروكسيل (-OH) وتكون الكحولات على شكل أولية او ثانوية أو ثالثة وكما في المركبات التالية



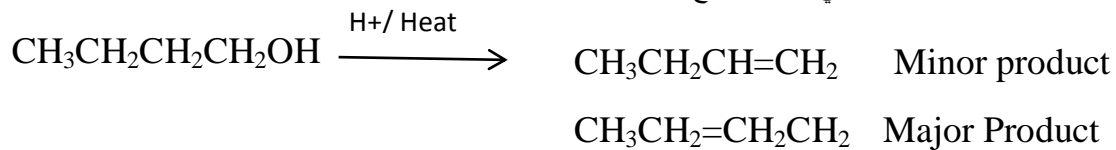
إن الكحولات تختلف عن بعضها في سهولة انتزاع جزيئة الماء منها على النحو التالية (معتمدة على نوع الكحول وظروف التفاعل من حيث درجة الحرارة وتركيز الحامض المستخدم)، حيث أن الكحول الثالثي أسهل انتزاعاً من الثانوي والثانوي اسهل من الأولي حيث سهولة الانتزاع هي كالآتي  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

أحيانا يعطي سحب جزيئة ماء من الكحولات ناتجين او اكثر وذلك استقرارية الكربوكاتيون المتكون والذي أحيانا يحدث ترتيب من الأقل استقرار الى الأكثر استقرار

فحذف جزيئة ماء من الايثانول والبروبانول يعطي ناتج واحد



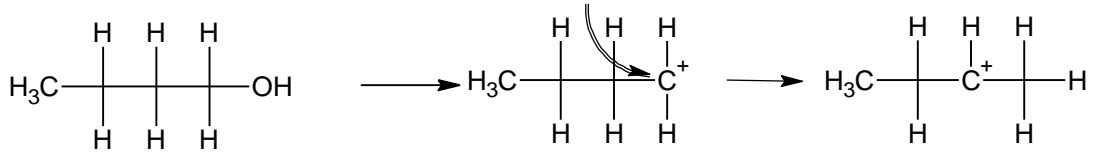
بينما الكحول 1-butanol يعطي اكثر من ناتج



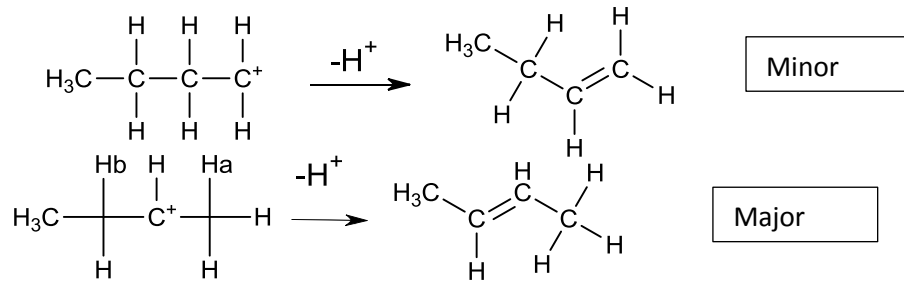
لتفسير ظهور ناتجين علينا ان نعرف كيف يحصل الترتب في الكربو كاتيون

ترتب الكربوكاتيون

عند تكون الكربوكاتيون الاولى الناتج من لفض جزيئة ماء من ال1-بيوتانول

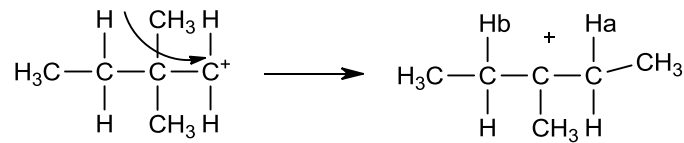


عند بداية الحذف يتكون الكربو الكاتيون الاولى ولكونه غير مستقر ينتقل بروتون الى ذرة الكربون الاولية من الذرة المجاوره ليعطي كربو كاتيون ثانوي والذي هو اكثر استقرار وبعد في نفس الاثناء يتم لفض جزيئة هيدروجين ليكون ناتجين يكون فية الالكين الأكثر هو الناتج من الكربوكاتيون الثانوي الذي يكون اكثر استقرار وزمن بقائه أطول من الكربوكاتيون الاولى



نلاحظ في المثل أعلاه ان حذف Ha من الكربوكاتيون الثانوي يعطي نفس الناتج الكربوكاتيون الاولى أي الناتج الأقل الا ان سيتزيف Zaitsev وجد ان المركبات تميل الى فقد الهيدروجين الذي يعطي الكين معوض اكثر بمجاميع الالكيل وتسمى هذه القاعدة ب Zaitsev's rule لذلك يكون الالكين الذي يفقد ال Hb هو الأكثر استقرار لان الاصره المزدوجة معوضه بمجاميع الكيل اكثر.

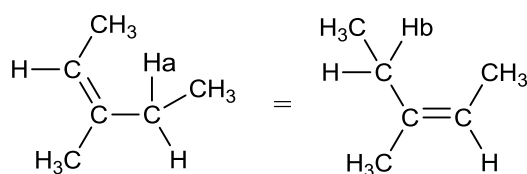
يمكن أيضا ان يترتب الكربوكاتيون ليس فقط من اولى الى ثانوي بل أحيانا الى ثالثي وذلك بانتقال مجموعة methyl بدل البروتون كما في المثال التالي



س ايهما اكثر استقرار حذف بروتون من Ha او من Hb ؟

الجواب: كلا الحالتين متناضره مكونه نفس الالكين وهنا يعطي ناتج واحد لعدم وجود بروتون قرب الكربوكاتيون الاولى ليلفضه

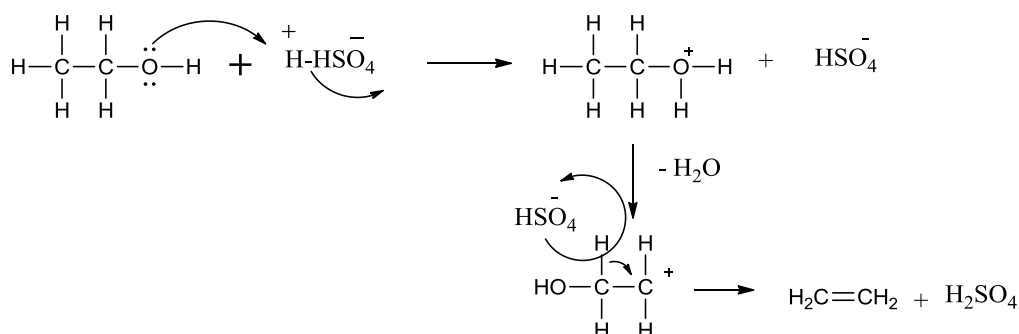




## ميكانيكية التفاعل

المقصود بميكانيكية التفاعل هي الخطوات الوسيطة التي يمر بها التفاعل لتكوين الناتج او النواتج

ميكانيكية حذف جزيئة ماء من ال ethanol بواسطة حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$



الخطوة الاولى تتم برتنة مجموعة الهيدروكسيل لتعطي الاوكسونيوم ايون (مجموعة الكاربوكسيل مجموعة مغادره صعبة بينما الاوكسونيوم مجموعة مغادره سهلة) بعدها تغادر مجموعة الاوكسونيوم ليكون كاربوكاتيون **في حالة وجود ترتب فيحدث الترتب قبل ان تهجم مجموعة ال  $\text{HSO}_4^-$  السالبة** بسحب البروتون لتعطي الناتج المقابل من الالكين

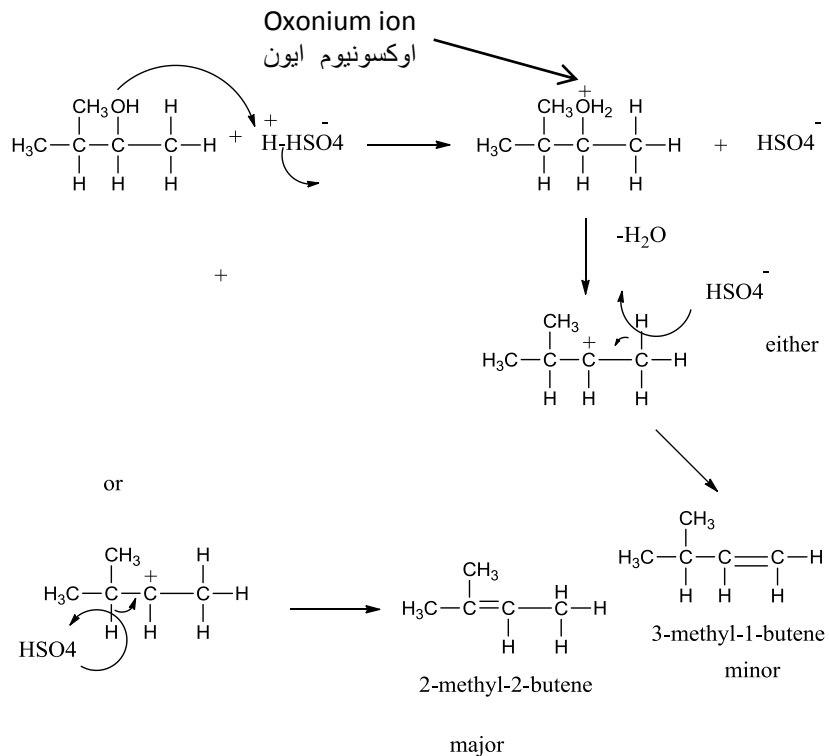
**ملاحظة :** العامل المساعد يدخل بالتفاعل ليسهل او يسرع التفاعل ويخرج بنفس التركيب الكيميائي ومن شروط التأكد ان الميكانيكية صحيحة يتم ملاحظة العامل المساعد خرج بنفس التركيب الذي دخل به للتفاعل.

في حالة أخرى غير ال ethanol ممكن ان يحل ترتب قبل الحذف كما في المثال التالي وهنا يتم توضيح لماذا تعطي بعض الكحولات ناتجين؟

س: يعطي حذف جزيئة ماء من ال 2-methyl -2-butanol ناتجين. بين لماذا وايهما الناتج الرئيسي موضحا الإجابة بالميكانيكية.

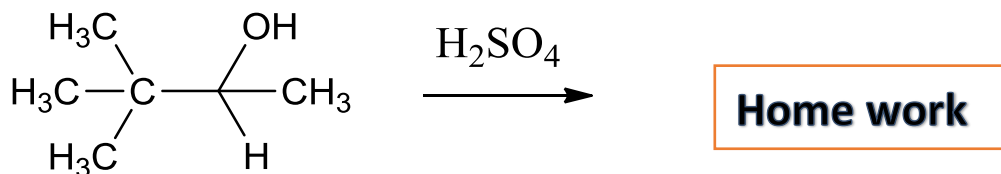
الجواب

من ميكانيكية التفاعل التالية



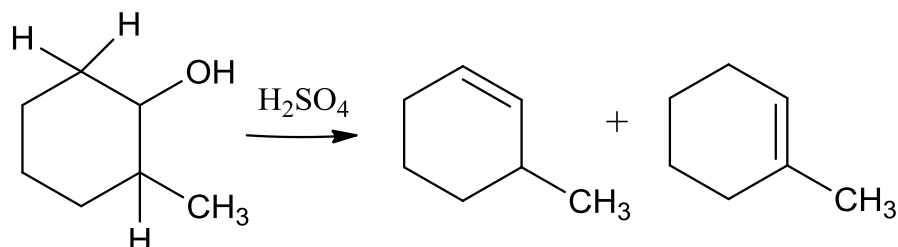
ان 3-methyl-1-butene هو الاالكين الأقل تعويض بمجاميع الالكيل وبالتالي هو اقل استقرار فيكون ناتج ثانوي بينما ال 2-methyl-2-butene هو الأكثر تعويض فيكون الناتج الرئيسي.

س: بين ميكانيكية التفاعل التالي وبين عدد النواتج المحتملة وايهما الناتج الرئيسي:



مثال اخر

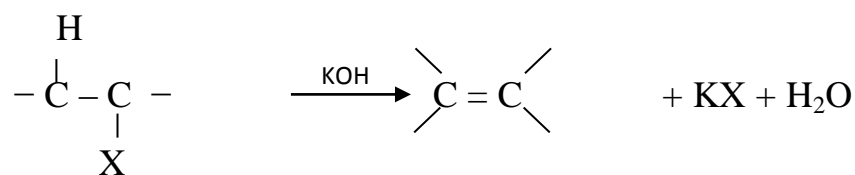
حذف الماء من الكحول الحلقي 2-methyl cyclohexanol يعطي ناتجين بين ايهما الناتج الرئيسي ولماذا موضح الإجابة بالميكانيكية



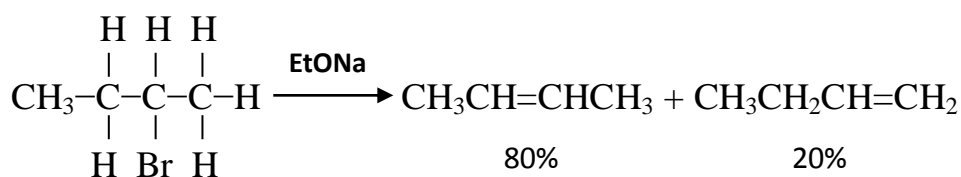
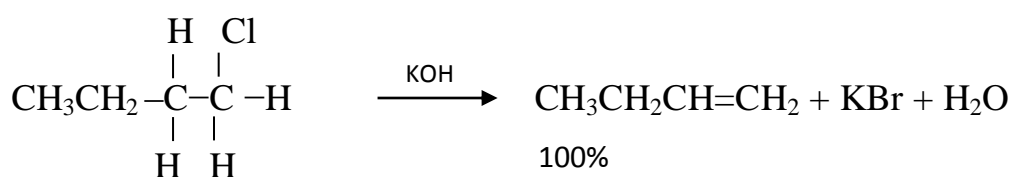
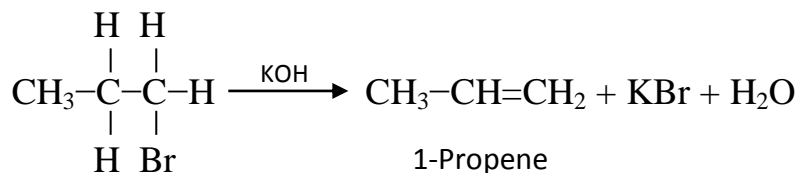
2- سحب هاليد الهيدروجين (HX) من هاليدات الالكيل

يتم سحب هاليد الهيدروجين (HX) بواسطة قاعده قوية مثل KOH او EtONa

التفاعل العام

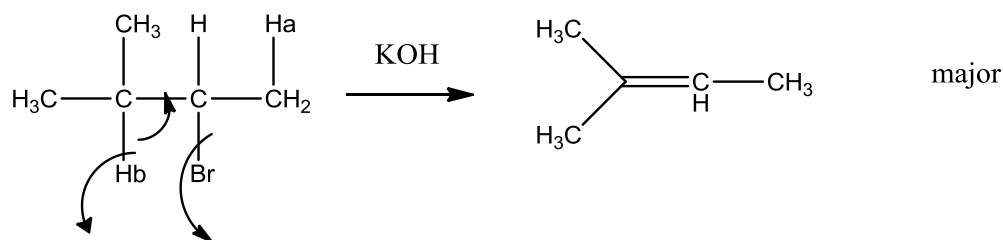
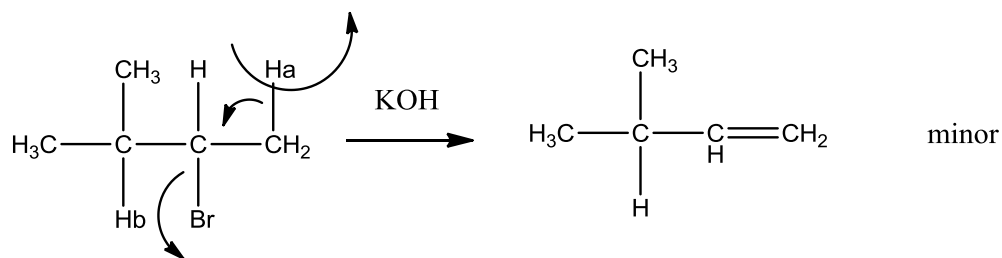


لاحظ الأمثلة التالية:



كذلك حذف مجموعة HX تنطبق عليها قاعدة سيتزيف

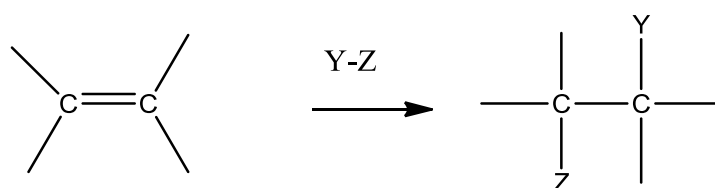
2-bromo-2-methylbutan يتم حذف HBr ليعطي ناتجين بين ماهما الناتجين وايهما الأكثر استقراراً؟



س/ أعط ناتج التفاعلات التالية عند معاملتها مع هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي؟  
وأيهما أكثر استقراراً؟

- 1) 1-Chloropropane
- 2) 2-Chloropentane
- 3) n-Propylchloride
- 4) 3-Chloropentane
- 5) 2-Bromo-2, 3-dimethylbutane
- 6) 1-Chloro-2, 2-diethylpropane

تفاعلات الألكينات: المجموعة الفعالة في الألكينات هي الأصرة المزدوجة ( $C=C$ ) وهي عبارة عن آصرة ( $\sigma$  سكما) القوية وآصرة ( $\pi$ ) الضعيفة. إن التفاعلات النموذجية للأصرة المزدوجة هي تفاعلات الإضافة Addition Reaction حيث تنفتح الأصرة  $\pi$  وتتكون أصرتين من نوع  $\sigma$  على كلا ذرتي الكربون الأصرة المزدوجة.

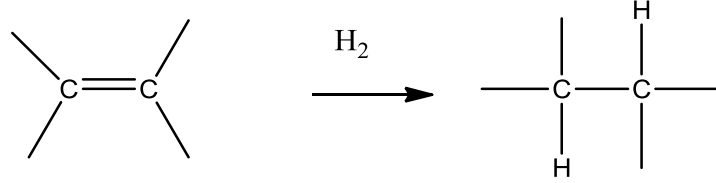


تفاعل الإضافة : هو تفاعل كيميائي يتم فيه إضافة ذرة أو مجموعة من الذرات إلى الجزيء . تحدث تفاعلات الإضافة مع المركبات التي تحتوي على روابط ثنائية أو ثلاثية مثل الألكينات و أيضا الألكاينات و الألكينات و الكيتونات، و التي عندها رابطة ثنائية بين الكربون و الأكسجين . يمكن أن يُتخيل تفاعل الإضافة كعملية من خلالها يتم تكسير الروابط الثنائية و الثلاثية كلياً أو جزئياً بحيث تدخل الذرات أو مجموعات الذرات المضافة في الجزيء.

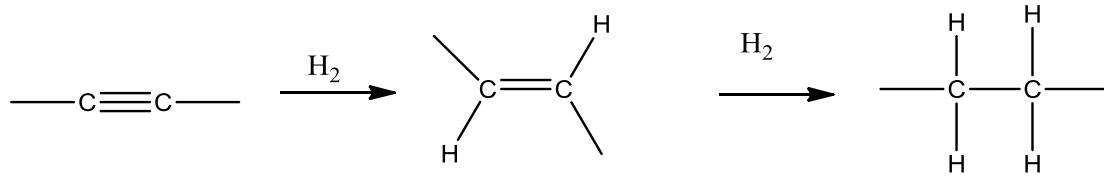
إن الأصرة المزدوجة تسلك في معظم التفاعلات كمصدر للإلكترونات أي أنها تسلك كقاعدة أما المركبات التي تتفاعل معها وهي التي تكون ناقصة إلكترونياً تسمى الحوامض. تعرف الكواشف الحامضية التي تبحث عن الإلكترونات بكواشف باحثة

عن الإلكترونات (كواشف إلكتروفيلية) ويعرف التفاعل الذي يتضمن هذا النوع من الإضافة بتفاعلات الإضافة الإلكترونية، ومن أهمها:

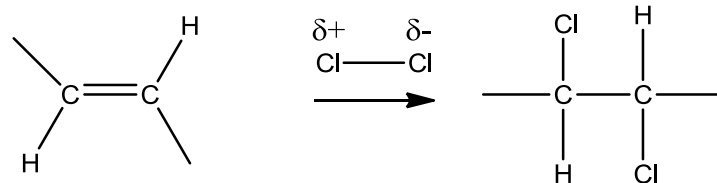
### (1) تفاعل الهدرجة (إضافة الهيدروجين):



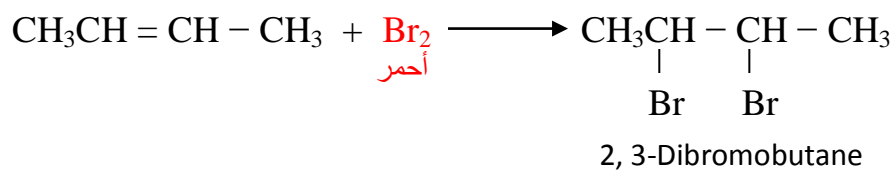
يضاف كل هيدروجين الى ذرة الكربون الحاملة للآصرة المزدوجة وبشكل عام إضافة الهيدروجين الى الاواصر المتعددة فمثلا إضافة الهيدروجين الى الآصرة الثلاثية يحولها الى ثنائية واضافة الى الثنائية يحولها الى مفردة.



### (2) إضافة هالوجينات (X<sub>2</sub>): تتحول الألكينات بواسطة الكلور أو البروم إلى مركبات مشبعة تحتوي على ذرتي هالوجين مرتبطة بذرتي كربون الآصرة المزدوجة

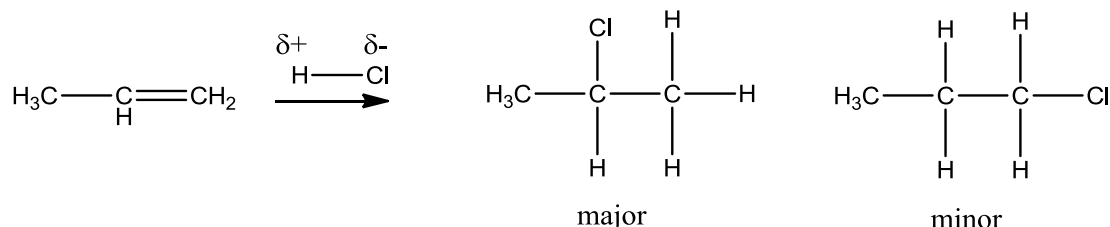


إن تفاعل إضافة البروم إلى الألكينات هو تفاعل مميز يستخدم للكشف عن الألكينات حيث أن لون البروم في (CCl<sub>4</sub>) ذو لون أحمر ولكن ثنائي هاليد البروم وكذلك الألكين هو عديم اللون لذا فاختفاء اللون الأحمر لمحلول البروم دلالة على وجود الآصرة المزدوجة في المركب العضوي

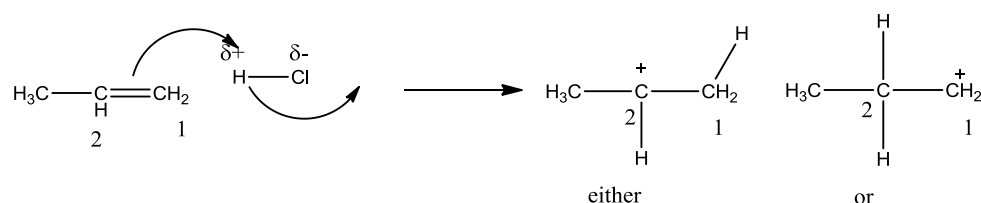


### (3) إضافة هاليد الهيدروجين (HX)

يضاف هاليد الهيدروجين الى الاصرة المزدوجة وغالبا يكون ناتجين



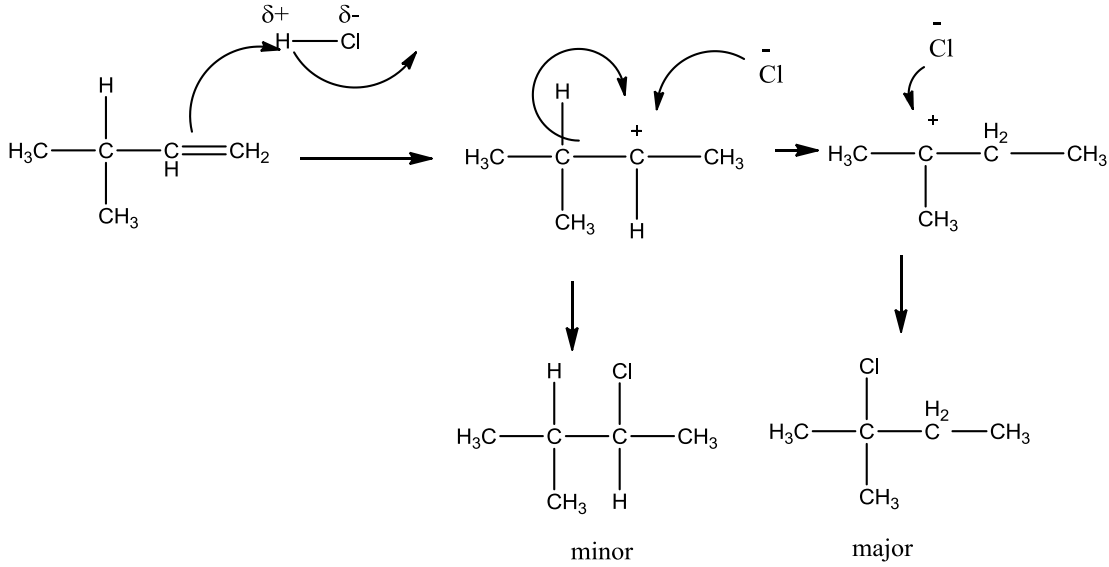
قاعدة ماركونيكوف: عند إضافة هاليد الهيدروجين إلى الاصرة المزدوجة كربون-كربون لألكين غير متماثل فإن الهيدروجين يضاف إلى الكربون المتصلة بعدد ذرات هيدروجين أكثر، بينما الهالوجين يضاف إلى الكربون المرتبط بذرات هيدروجين أقل من ميكانيكية التفاعل يمكن فهم قاعدة ماركونيكوف بشكل أوضح



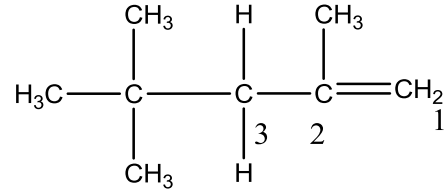
عند هجوم الاصره المزدوجة (التي تسلك سلوك نكليوفيل) على الهيدروجين الحامضي في جزيئة HX فهناك احتمالين الاحتمال الأول ان يضاف الهيدروجين على ذرة الكربون 1 أي على الذرة التي تحمل هيدروجين اكثر (حسب ماركونيكوف) لتعطي كاربوكاتيون ثانوي واكيد هو الأكثر استقرار من الكاربوكاتيون الاول الاحتمال الثاني هو ان يضاف الهيدروجين على ذرة الكربون 2 (عكس ماركونيكوف) ليعطي كاربوكاتيون اولي الأقل استقرار من الثانوي (ثم يضاف الهاليد الى الكاربوكاتيون ليعطي هاليد الكيل)

- تكون الإضافة على قاعدة ماركونيكوف هي الناتج الرئيسي والاضافة عكس ماركونيكوف تعطي ناتج ثانوي. الا ان التجربة اثبتت ان في المثال أعلاه يعطي ناتج واحد وهو حسب ماركونيكوف فقط.
- أذن متى نحصل على ناتجين؟

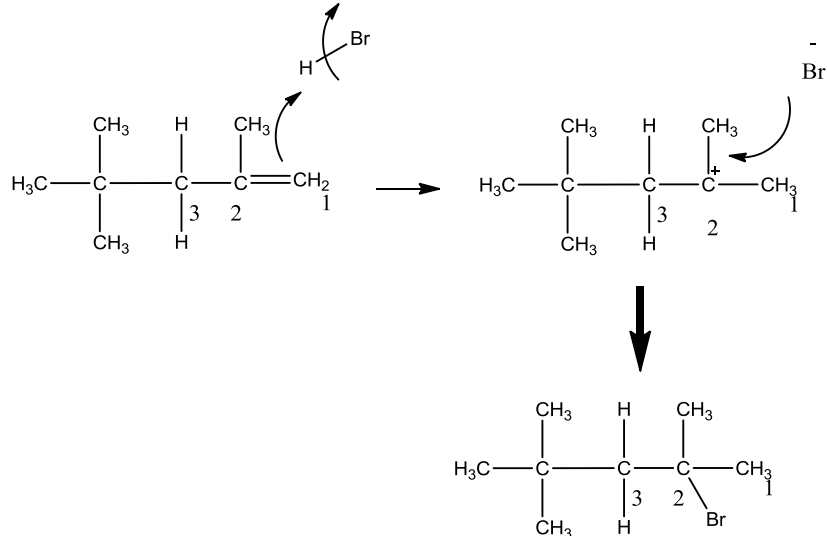
يتم إضافة الـ HX دوماً على حسب قاعدة ماركونيكوف إلا أن بعد الحصول  
الكاربوكاتيون أحياناً هناك احتمالية ترتب أخرى لتعطي ناتجين كما في المثال التالي



من التفاعل أعلاه نلاحظ أن الإضافة تمت حسب قاعدة ماركونيكوف فتكون  
الكاربوكاتيون الثانوي إلا أن وجود إمكانية ترتب هذا الكاربوكاتيون إلى كاربو  
كاتيون ثالثي فيترتب إلى ثالثي ولكون الثالثي أكثر استقراراً وأن زمن بقائه أطول يكون الناتج  
الرئيسي من ارتباط الهاليد مع الكاربوكاتيون الثالثي ليكون الناتج الأكثر ارتباطاً  
هاليد الألكيل بالكاربوكاتيون الثانوي يعطي ناتج أقل minor  
س: لماذا يعطي المركب أدناه ناتج واحد عند تفاعله مع الـ HBr؟

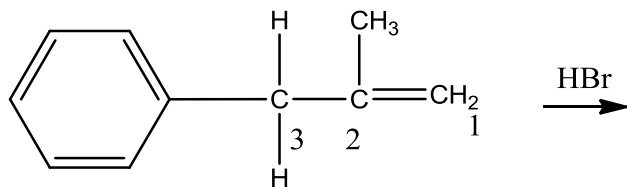


من ميكانيكية التفاعل عند هجوم الأصرة المزدوجة على الهيدروجين وحسب  
ماركونيكوف فإن الكاربوكاتيون المتكون هو كاربوكاتيون ثالثي



وهنا لا يوجد ترتيب ينقله الى شكل اكثر انتقال فالترتيب مع الهيدروجين المرتبطة  
بكاربون 3 يعطي كاربوكاتيون ثانوي ولا يمكن للاكثر استقرار ان ينتقل الى الأقل  
استقرار.

بين لماذا يعطي المركب ادناه ناتجين؟ وبين ايهما الناتج الرئيسي وضح الإجابة  
بالميكانيكية.



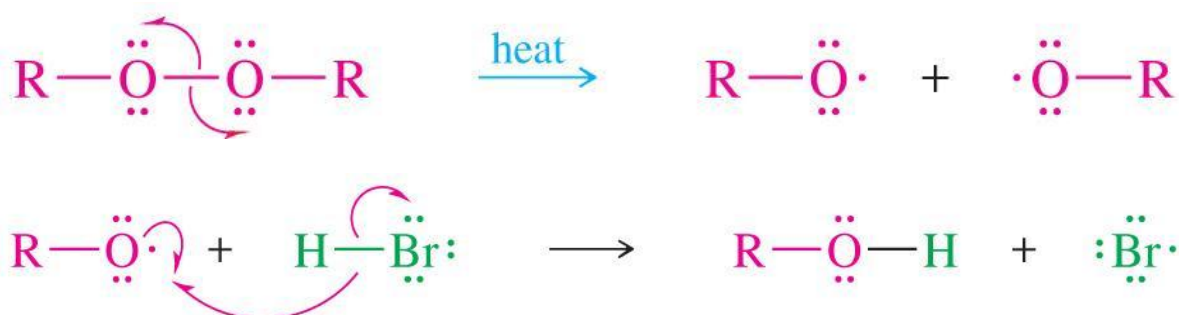
(4) إضافة هاليد الهيدروجين بوجود البيروكسيد (عكس ماركونيكوف)



## أضافة هاليد الهيدروجين بوجود البيروكسيد (عكس ماركونيكوف)

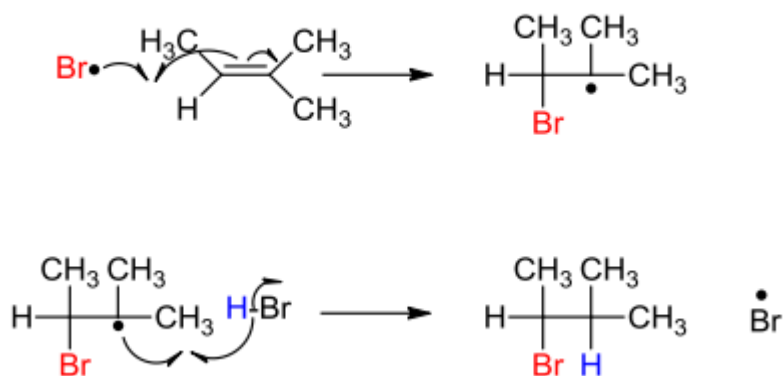
It is possible to obtain anti-Markovnikov products when HBr is added to alkenes in the presence of free radical initiators. The free radical initiators change the mechanism of addition from electrophilic addition to free radical addition.

يحدث هذا التفاعل بوجود بيروكسيد ويحدث تفاعل جذور حرة حيث تتم الاضافه عكس ماركونيكوف كما في الميكانيكية التالية:

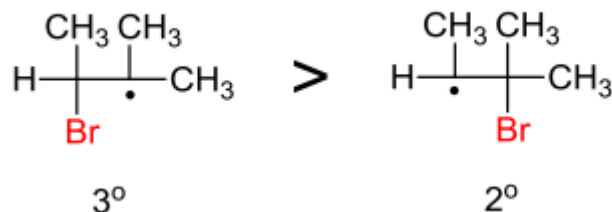


في المرحلة الاولى: ينشط البيروكسيد بفعل الحرارة او الاشعة فوق البنفسجية UV light ليحرر جذر البيروكسيد الحر (الاصرة اوكسجين- اوكسجين في البيروكسيد اصرة ضعيفة تكسر بسهولة بفعل الحرارة او الاشعة فوق البنفسجية) الذي يتفاعل مع ال HBr ليحرر جذر البرومين الحر.

المرحلة الثانية من التفاعل هي بين جذر البرومين الحر وبين الالكين



حيث يعطي الجذر الحر الاكثر استقرار (  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$  )

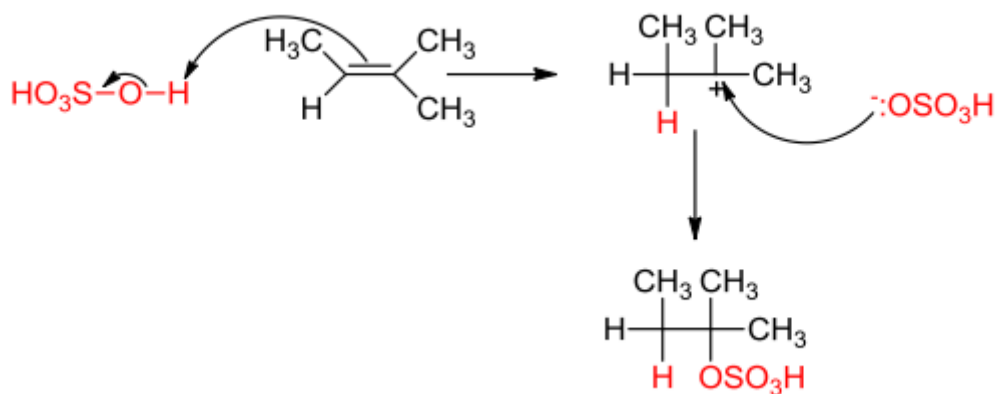


فتكون الاضافة بالشكل الذي يعطي الجذر الحر الثالثي وهنا اضيف البروم على ذرة الكربون الاقل تعويض بمجاميع الالكيل (عكس ماركونيكوف) الخطوه الاخيرة يتفاعل الجذر الحر الجديد المتكون مع ال HBr لتتم اضافة الهيدروجين على ذرة الكربون الاقل تعويض بالهيدروجين وهو ايضا عكس ماركونيكوف . يعد هذا التفاعل من التفاعلات المهمه حيث يستفاد منه في تحضير هاليدات الكيل اولية بالاضافه الى ندره حدوث نواتج ثانوية فيه بينما في تفاعل حسب ماركونيكوف لايمكن تحضير هاليد الكيل اولي.

### اضافه الماء الى الالكين بوجود حامض $\text{H}_2\text{SO}_4$

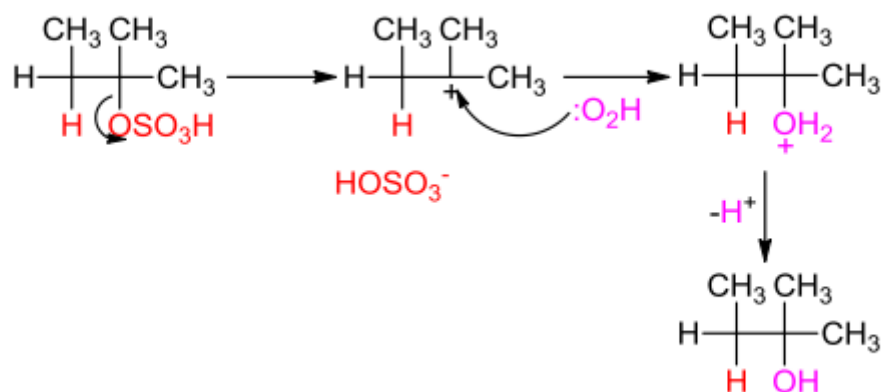
تفاعل الكحولات مع حامض الكبريتيك (سحب جزيئة ماء) كما مر سابقا يعطي الكين اما هذا التفاعل فهو عكس سحب جزيئة ماء هنا بوجود حامض الكبريتيك والتحلل المائي يعطي كحول وكما مبين الخطوه الاولى يتفاعل الالكين مع بروتون حامض الكبريتيك ليعطي كاربو كاتيون ( الاضافة حسب ماركونيكوف) ثم يتبعه هجوم النكليوفيل البايسلفيت انيون bisulfate anion ليعطي

alkyl hydrogen sulfate



The alkyl hydrogen sulfate can be converted to an alcohol by boiling in water. Where water is the nucleophile and bisulfate is the leaving group.

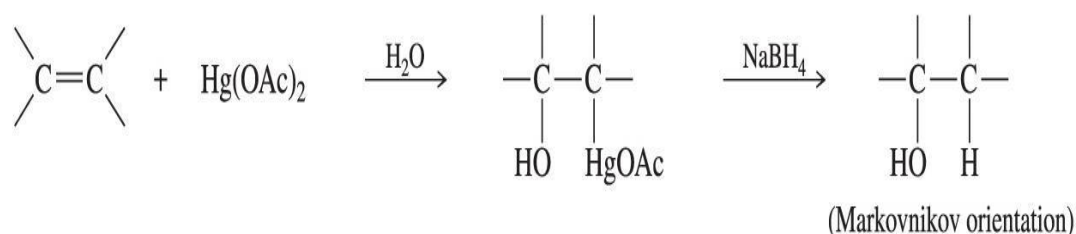
يمكن تحويل الالكيل هيدروجين سلفيت الى كحول بغليانه مع الماء حيث يسلك الماء كنكليوفيل ومجموعة ال bisulfate مجموعة مغادرة جيده. كما في ادناه



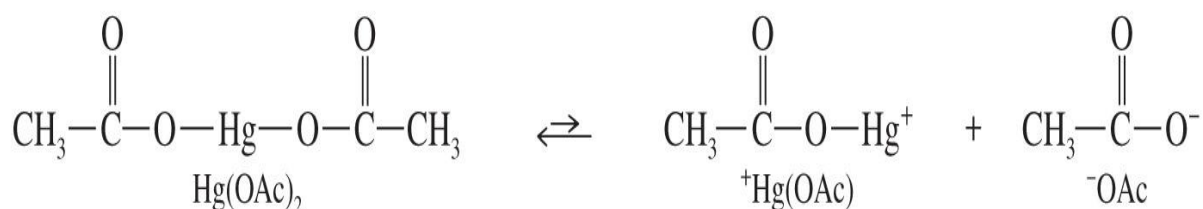
نلاحظ من ميكانيكية التفاعل تكون الكربوكتيون ثم هجوم الماء كنكليوفيل وهذا يقود الى ان في حالة تكون كاربو كاتيون ثانوي ممكن ان يحدث ترتيب وبالتالي يعطي اكثر من ناتج واحد من الكحولات لهذا لايعتبر هذا التفاعل تفاعل انتقائي لتحضير الكحولات.

### Oxymercuration-Demercuration

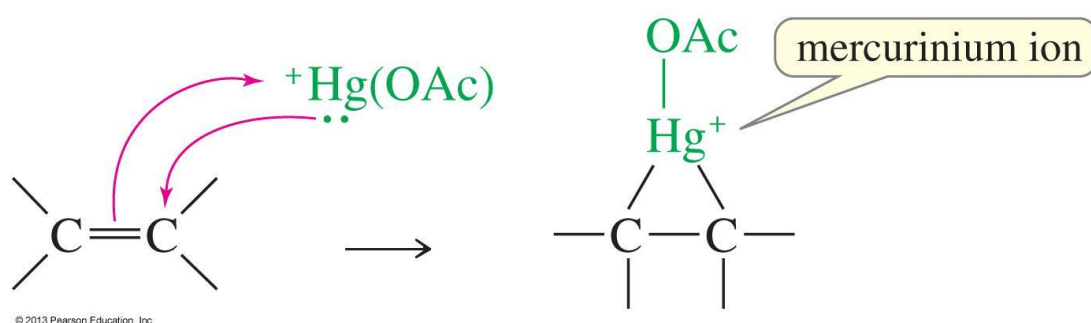
هذه طريقة مطورة لتحضير الكحولات بانتقائية حيث لايتكون الكربوكاتيون وبالتالي احتمالية حدوث الترتيب واعطاء ناتج ثاني تكون معدومة



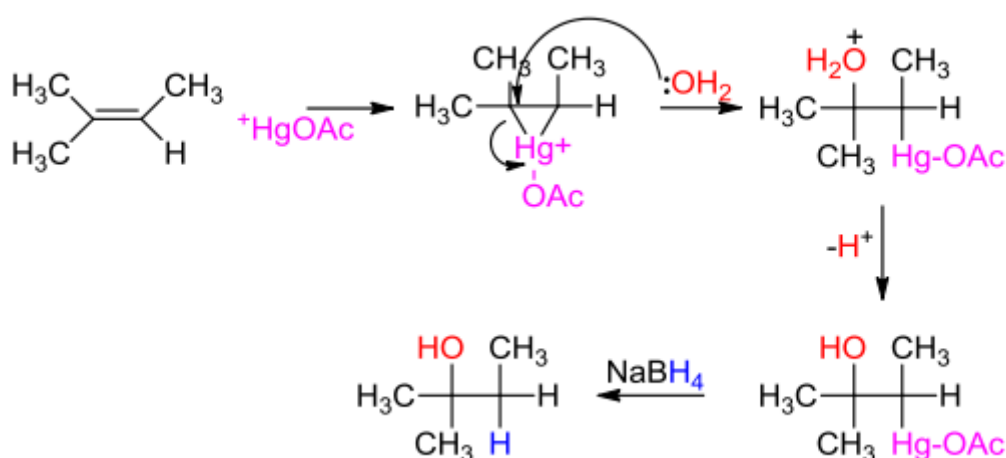
حيث تستخدم خلاات الزئبق التي تتاين بالمحلول لتعطي انيون الاسيتات (خلاات) واسيتات الزئبق الموجبة والتي هي الكتروفييل قوي



حيث يكون التفاعل مع الالكين من خلال تكوين مركب وسطي حلقي (حلقة ثلاثية)

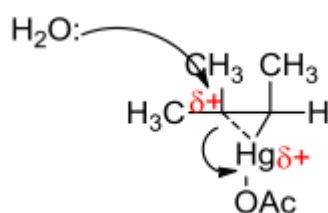


كمامين في الميكانيكية التالية



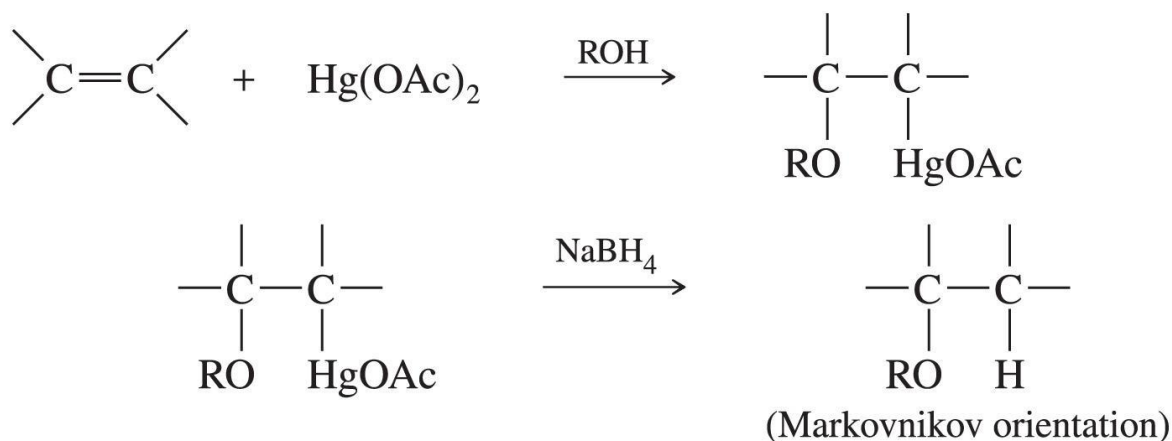
وهنا ايضا يهجم الماء كنكليوفيل ليفتح الحلقة الثلاثية ليعطي الكحول والكيل خلات الزئبق التي تختزل بوجود هيدريد بورات الصوديوم  $\text{NaBH}_4$

هنا نلاحظ ناتج واحد فقط وان الماء كنكليوفيل يكسر الحلقة باتجاه واحد وهو حسب ماركونيكوف اي يضاف النكليوفيل على ذرة الكربون الاكثر تعويض بالالكيل (اقل هيدروجين)



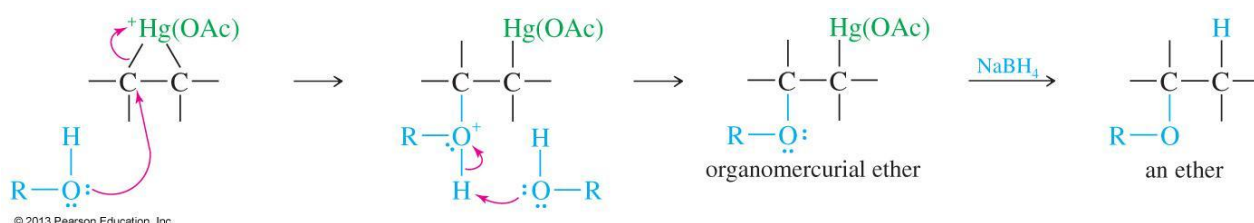
### Alkoxymercuration-Demercuration

ان ابدال الماء بكحول  $\text{RO-H}$  بالتفاعل السابق يعطي ايثر وايضا لعدم وجود الكاربو كتيون يعني غياب الترتب يكون هذا التفاعل جيد جدا للحصول على ايثر بشكل انتقائي



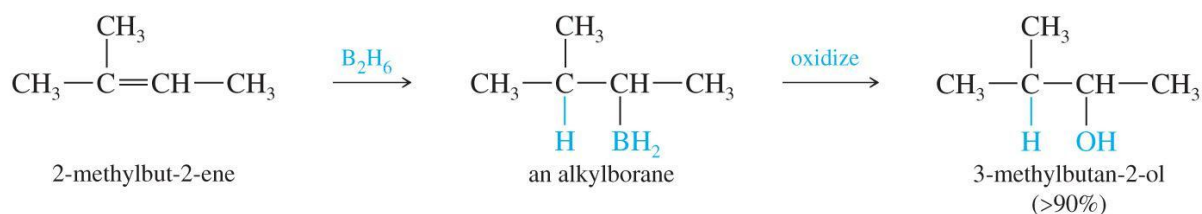
© 2013 Pearson Education, Inc.

سلوك الكحول يكون مشابه لسلوك الماء (كما في الميكانيكية السابقة) حيث تكون الميكانيكية بوجود الكحول كالتالي

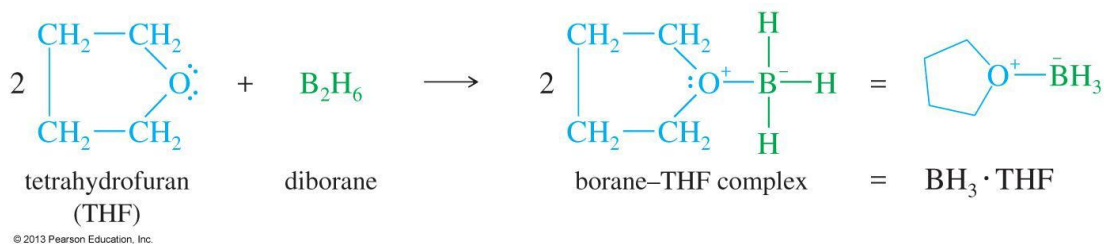
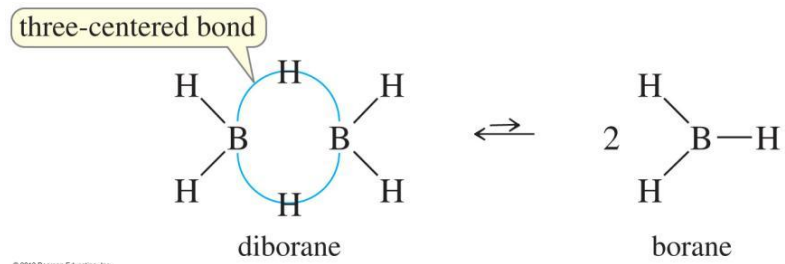


## Hydroboration of Alkenes

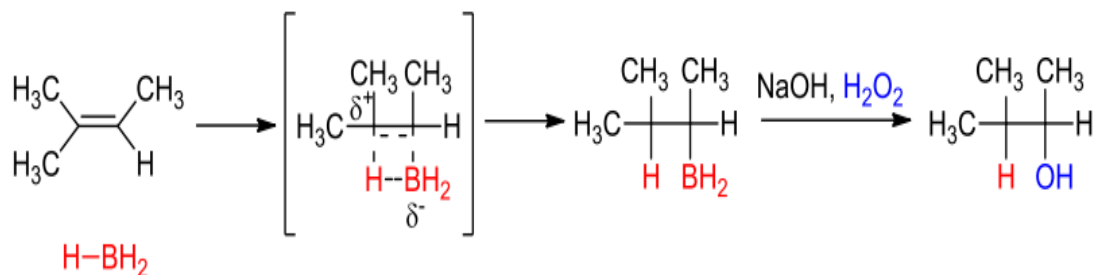
لاحظنا ان تفاعل خلات الزئبق والماء يعطي كحول حسب قاعدة ماركونيكوف مع عدم امكانية حدوث ترتيب (ناتج واحد) في هذا التفاعل الذي يشمل خطوتين الاولى مع هيدريد البورون ثم اكسدة الناتج نحصل على كحول لكن **عكس ماركونيكوف** اي يضاف الماء الى ذرة الكربون الاكثر تعويض بالهيدروجين (الاقل تعويض بالالكيل) وحسب التفاعل العام التالي



مركب ال  $\text{BH}_3$  من المركبات الغير مستقره لذلك اما يكون بشكل دايمر (ثنائي الجزيئة) او متحد مع ذرة مذهب يحوي اوكسجين مثل الايثر او ال (tetrahydrofuran) THF

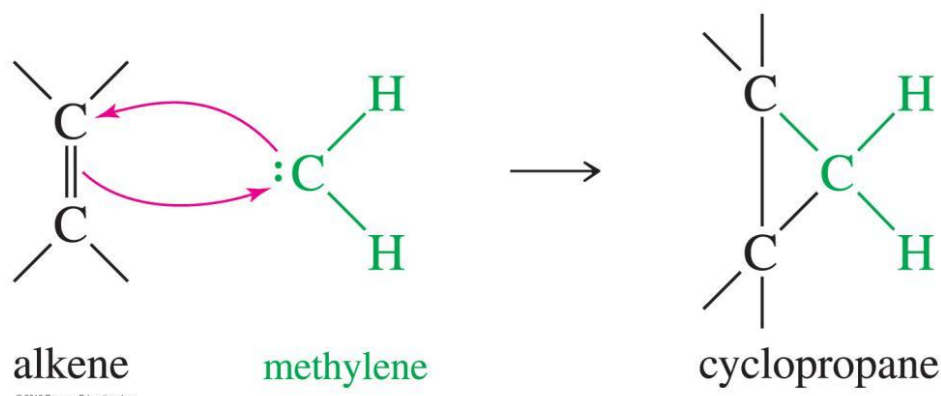


البورون الحاوي على ستة الكترونات يعاني نقص الكتروني وبالتالي يسلك سلوك الكتروفيل حيث يتفاعل مع الاصره المزدوجة ويضاف على ذرة الكربون الاكثر تعويض بالهيدروجين ليعطي الكيل البورون والذي يتأكسد بوجود هيدروكسيد الصوديوم وببيروكسيد الهيدروجين ليعطي الكحول المقابل عكس ماركونيكوف اي الهيدروكسيل على ذرة الكربون الاكثر تعويض بالهيدروجين اي اقل تعويض بالالكيل كما في ادناه



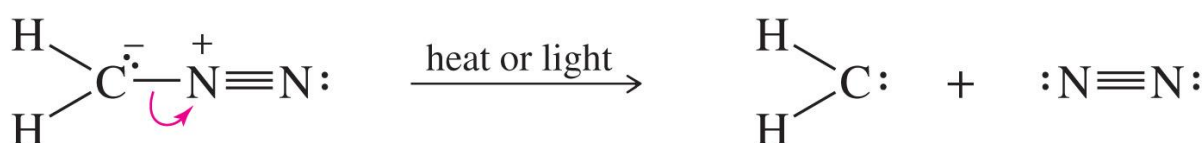
## Addition of Carbenes

تعتبر من التفاعلات المهمة للالكينات لتكوين مشتقات السايكلو بروبان

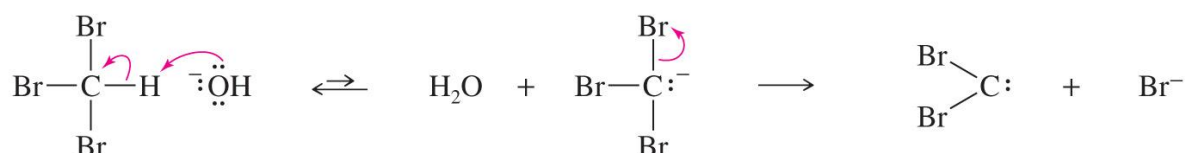


وايضا يعد من التفاعلات الانتقائية حيث من البدء ب **cis-alkene** يمكن الحصول على **cis-cyclopropane** ومن **trans-alkene** يمكن الحصول على **trans-cyclopropane**

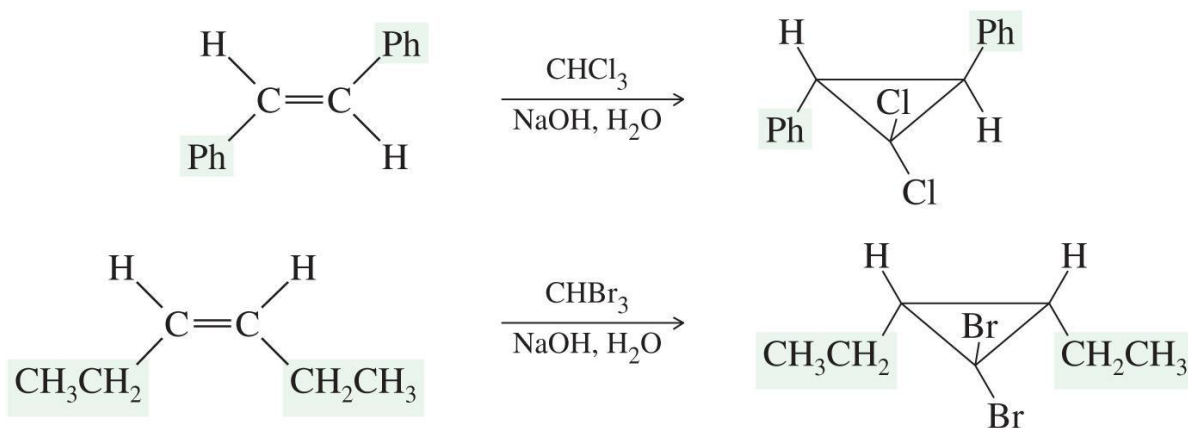
ايون الكاربين يتكون من مصدرين: اما من **التحلل الحراري** او **الضوئي للديازوميثان**



او من **تحلل الهالو فورم**



مثال على انتقائية التفاعل



## Halohydrin Formation

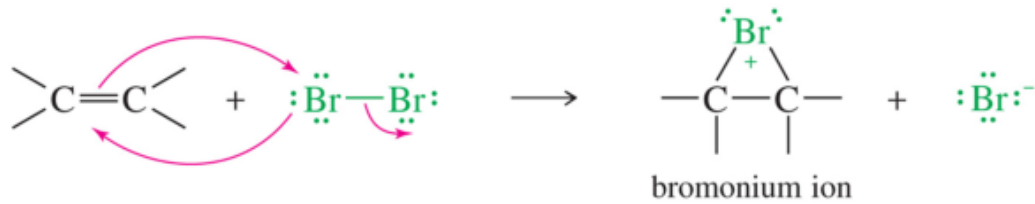
يحدث هذا التفاعل نتيجة لوجود الماء مع هالوجين كما في المعادلة العامة



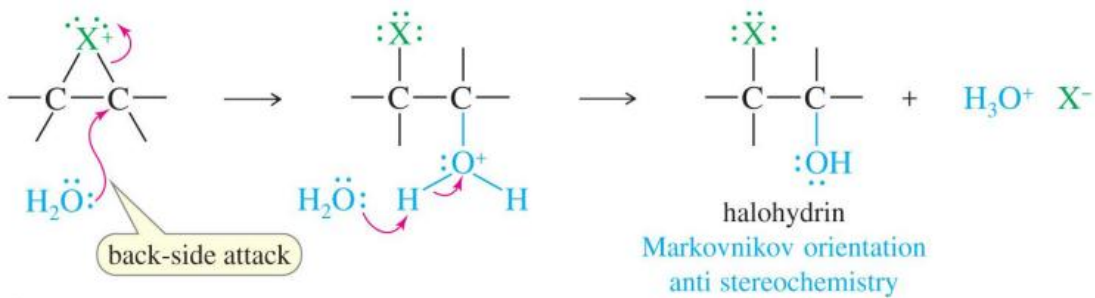
© 2013 Pearson Education, Inc.

تكون اضافة حسب قاعدة ماركونيكوف حيث الهاليد يكون كالكتروفييل يضاف على ذرة الكربون الاكثر تعويض بالهيدروجين (الاقل مجاميع الكيل) ويضاف الماء الذي يسلك سلوك نكليوفيل على ذرة الكربون الاقل تعويض بالهيدروجين (الاكثر تعويض بمجاميع الالكيل)

لم يلاحظ وجود ترتيب او ناتج ثاني من هذا التفاعل وهذا يعني عدم تكون الكربوكاتيون فية وبالتالي فسرت ميكانيكية التفاعل من خلال تكون حلقة ثلاثية وسطية تعرف بالهالونيوم ايون halonium ion او بحلقة الهالونيوم halonium ring وكما في الشكل التالي



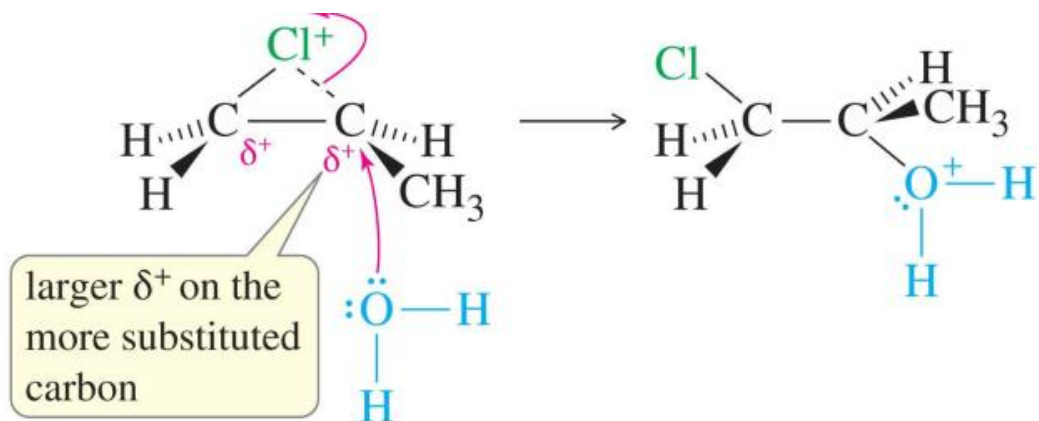
تهاجم جزيئة الماء حلقة الهالونيوم لتفتحها وحسب الميكانيكية ادناه لتعطي الهالوهيدرين



© 2013 Pearson Education, Inc.

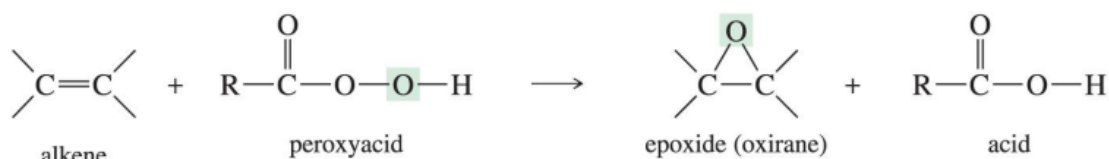
نلاحظ ان جزيئة الماء (نكليوفيل) تهجم على ذرة الكربون الاكثر تعويض (ماركونيكوف)



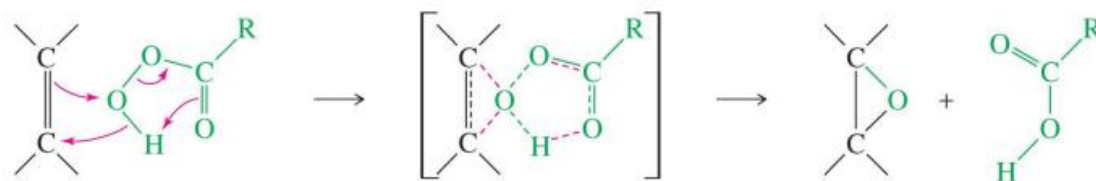


## أكسدة الألكينات Oxidation of alkenes

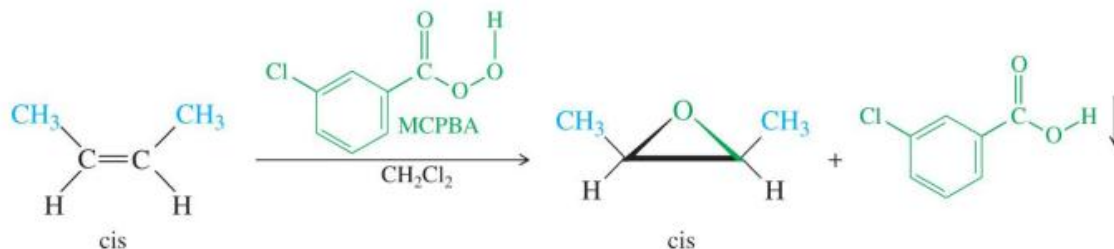
(1) الأكسدة بواسطة بيروكسي أسيد  $\text{RCO}_3\text{H}$  وتكوين الأيبوكسايد  
تتأكسد الألكينات بواسطة البيروكسي أسيد كما في المعادلة العامة لتعطي  
الأيبوكسايد

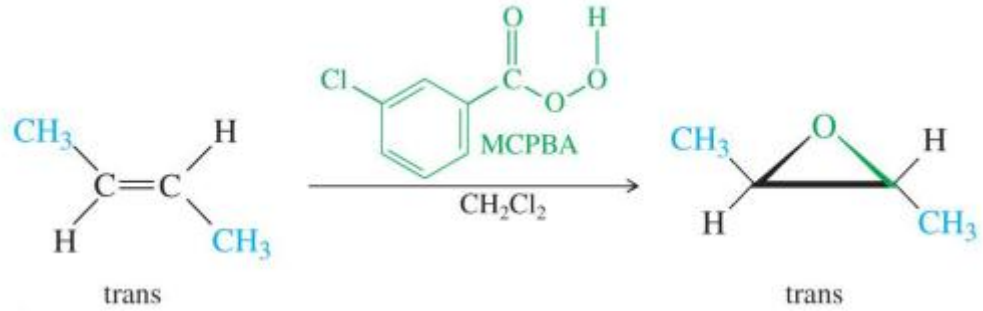


ويتم التفاعل حسب الميكانيكية التالية

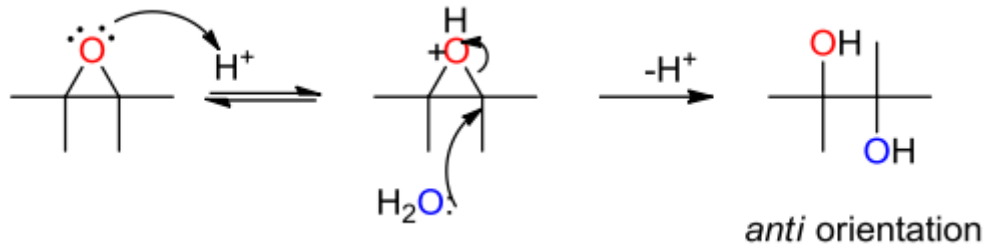


ويكون هذا التفاعل انتقائي من الناحية الفراغية أي أن الألكين الـ cis يعطي أيبوكسايد بصيغته فراغية cis وكذلك الحال بالنسبة للترانس مثال ذلك التفاعلات التالية



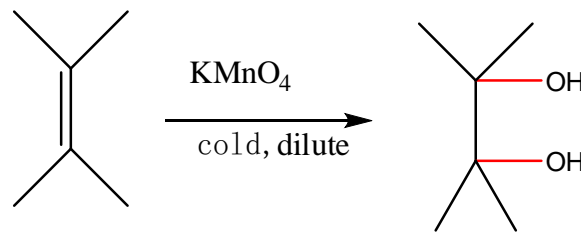


تتحل حلقة الايبوكسايد بوجود **حامض وماء** لتعطي 1,2-diol ثنائي الكحول او المعروف بالكلايكول وتكون اضافة الماء بالاتجاه المعاكس للحلقة مما يعطي ناتج anti اي باتجاهين متعاكسين (ملاحظة الاضافة باتجاه واحد تسمى syn)



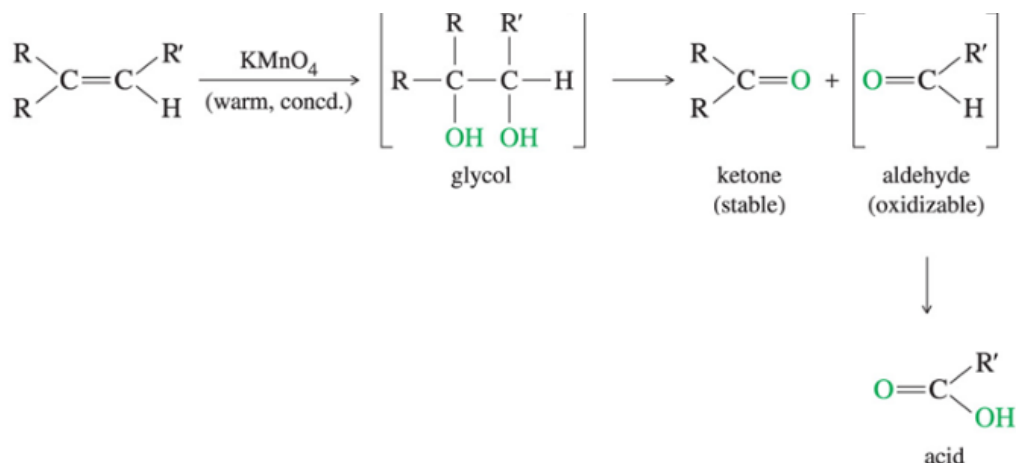
||

(2) الاكسدة بواسطة برمنكنات البوتاسيوم وتعد هذه الطريق احد الطرق عن الكشف عن الالكينات حيث يزول لون البرمنكنات الارجواني نتيجة لأكسدة الالكين وترسب اوكسيد المنغنيز ناتج هذه الاكسدة يختلف حسب ظرف التفاعل فاذا كان التفاعل مع برمنكنات البوتاسيوم مخفف وبارد يعطي 1,2-diol والمعروف ايضا بالglycol

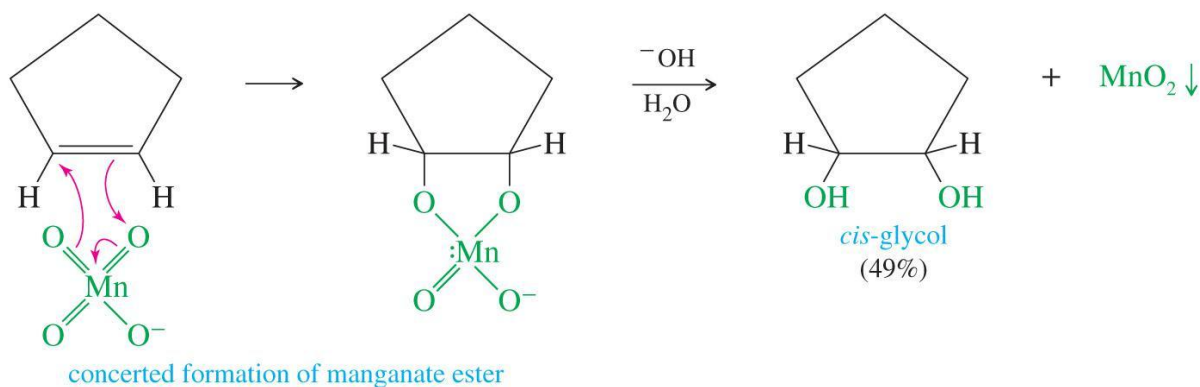


**نلاحظ ان الاضافة تمت بنفس الاتجاه اي الناتج هو syn**

اما اذا كانت البرمنكنات ساخنه ومركزه فهي تعطي الدهيد او كيتون حسب تركيب المركب واذا اضيفه كمية اكبر فالالدهيد يتاكد الى حامض كاربوكيلي **بينما الكيتون لايتاكد**



ميكانيكية التفاعل هي كالتالي

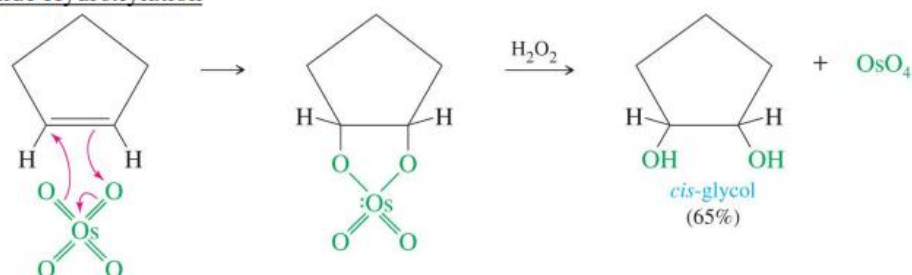


### الاكسدة بواسطة رابع اوكسيد الازمويوم Osmium Tetroxide

يتفاعل  $\text{OsO}_4$  بوجود بيروكسيد الهيدروجين نفس تفاعل البرمنكنات في المحلول المخفف البارد يعطي دايول ولكنه لا يستمر ليعطي كيتون او الدهيد كما في البرمنكنات



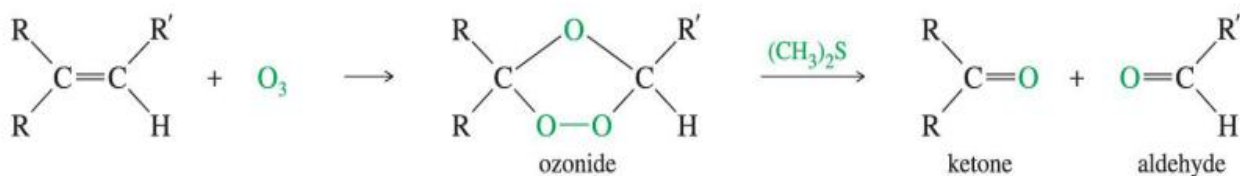
### Osmium Tetroxide Hydroxylation



الاكسده بواسطة الاوزون

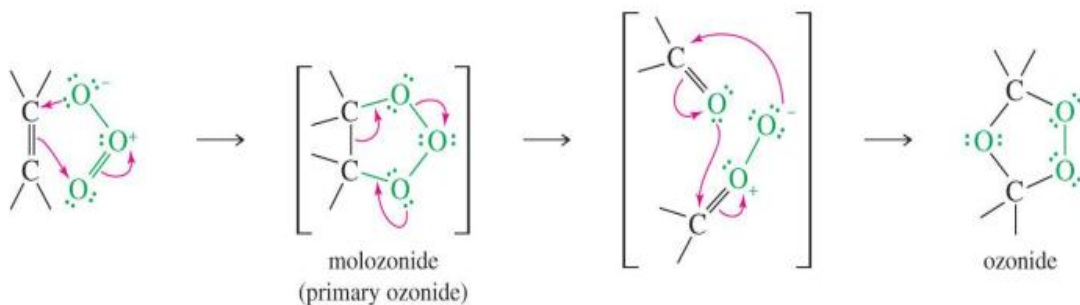
### Ozonolysis

Ozone ( $\text{O}_3$ ) also cleaves double bonds, but this milder reagent gives aldehyde and ketones as the products.



© 2013 Pearson Education, Inc.

The intermediate ozonide reacts with reducing agents like dimethyl sulfide to produce DMSO and the carbonyl products.



© 2013 Pearson Education, Inc.

نلاحظ ان الاكسدة في الاوزون لاتعطي داي اول (ثنائي الكحول) وانما الاكسده مباشرة الى الدهيد وحسب التركيب الكيميائي للالكين

مثال

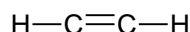


Depending on the reaction conditions either low molecular weight products (dimers trimers, etc) or high molecular products (polymers) are formed.

## Alkynes (الاستلينات)

وهي هايدروكربونات غير مشبعة تحوي على اصرة ثلاثية ذات تهجين  $sp$  واحد سكما واصرتين باي من اوربتالي  $p$  الغير مهجنه .

التركيب العام للالكينات هو  $C_nH_{2n-2}$  وهي اكثر فعالية من الالكانات ومن الالكينات وذلك لوجود اصرتين باي بالاضافة لوجود الهيدروجين الحامضية في الاستلينات الطرفية. وسميت بالاستلينات نسبة الى الاسم الشائع لاصغر مركب في هذه المجموعة وهو الاستلين



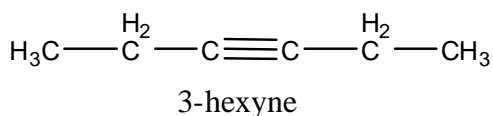
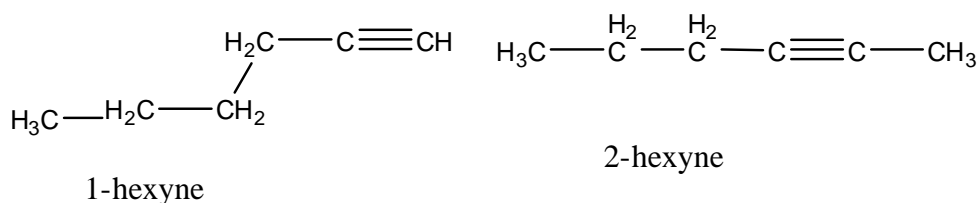
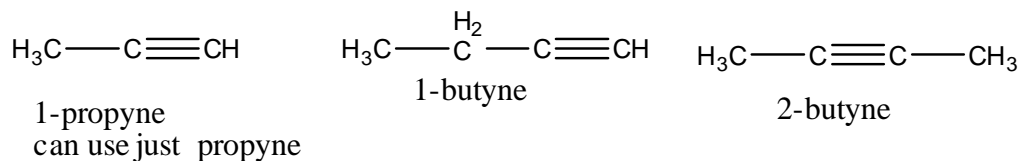
acetylene (ethyne),  $C_2H_2$

خواصها الفيزيائية تشبه الالكينات فهي لاتذوب بالماء وتذوب بالمذيبات العضوية غير القطبية مثل البنزين والايثر وايضا تزداد درجات غليانها وانصهارها بزيادة عدد ذرات الكربون وتكون الاستلينات المتفرعة لها درجة غليان وانصهار اقل من المستقيمة لنفس السبب ( زيادة المسافة البينية وضعف قوى فاندرفال) في الالكانات والالكينات

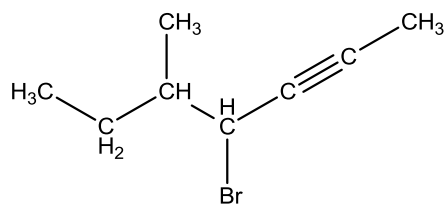
### تسمية الالكينات

نفس قواعد تسمية الالكينات تنطبق عليها حيث يتم

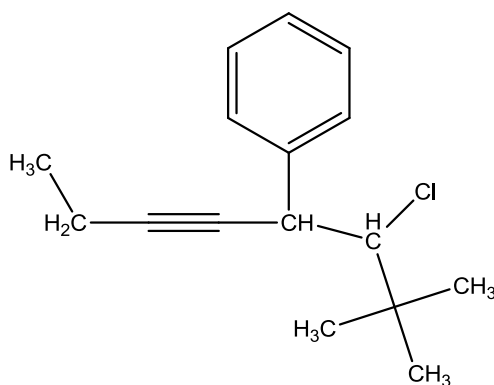
- 1- يتم اختيار اطول سلسله تحوي على الاصره الثلاثية
- 2- يتم الترقيم من اقرب مكان للاصره الثلاثية
- 3- تسمى الفروع حسب التسلسل الابجدي
- 4- يضاف مقطع **yne** في نهاية اسم السلسلة



More examples

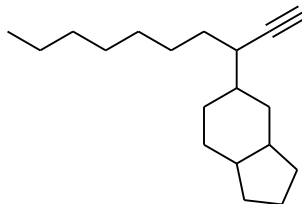
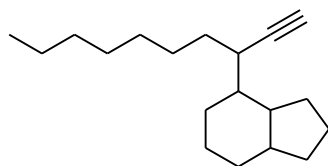
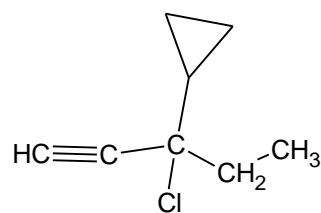
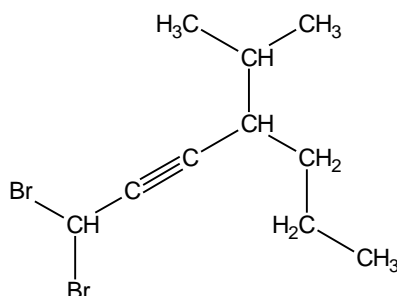
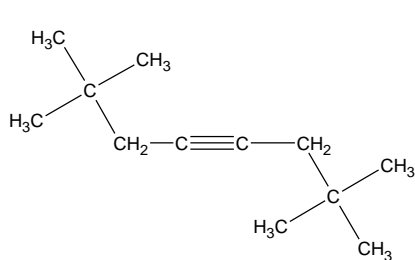


4-bromo-5-methyl-2-heptyne



6-chloro-7,7-dimethyl-5-phenyl-3-octyne

سمي المركبات التالية

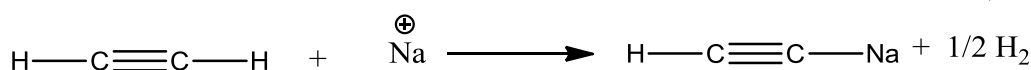


## Acidity alkynes حامضية الألكاينات:-

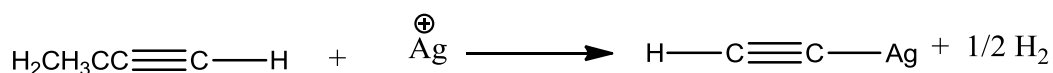
من التعريف البسيط للحامض هو المركب الذي له ميل لفقدان البروتون مثلا نجد الترتيب التالي الذي



يفسر جزء من تعريف الحامض لكن بالنسبة الى مركبات (الألكاينات , الألكينات , الألكانات ) نلاحظ ان الألكاينات تكون اكثر حامضية من البقية والسبب يعود الى ان المجموعة  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  تكون ذات كهروسالبية اكبر من (C=C) او (C-C) وبالتالي تعمل على سحب الإلكترونات باتجاهها وأضعاف الآصرة بين (C-H) وبالتالي سهولة فقدان البروتون وأحلال الفلز بدله على سبيل المثال تفاعل الأستيلين مع الصوديوم



ويمكن تطبيق المثال السابق على الألكاينات التي تكون معوضة من طرف واحد مثل البروبايين وأن هذه الصفة أستخدمت للتمييز بين الأستيلينات المعوضة على الطرفين وبين الأستيلينات المعوضة على طرف واحد مثل

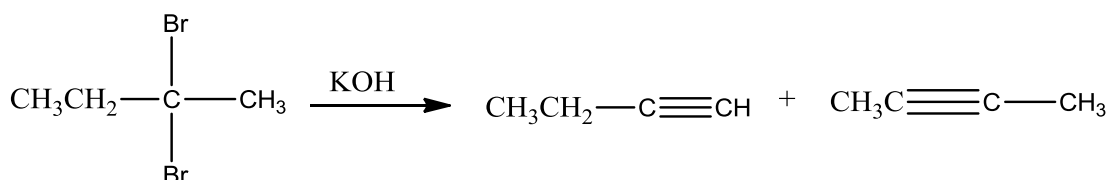


((1-butyne))

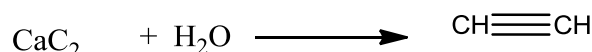
يعطي كشف موجب مع الفلز الذي يحل محل الهيدروجين الحامضي ويعطي راسب ابيض

## Preparation of alkynes تحضير الألكاينات:-

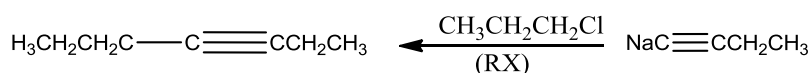
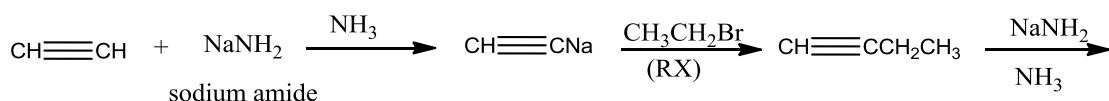
1- سحب هاليدات الهيدروجين من هاليدات الألكيل ثنائية الهالوجين بواسطة **KOH** الكحولي



2- من كاربيد الكالسيوم :-



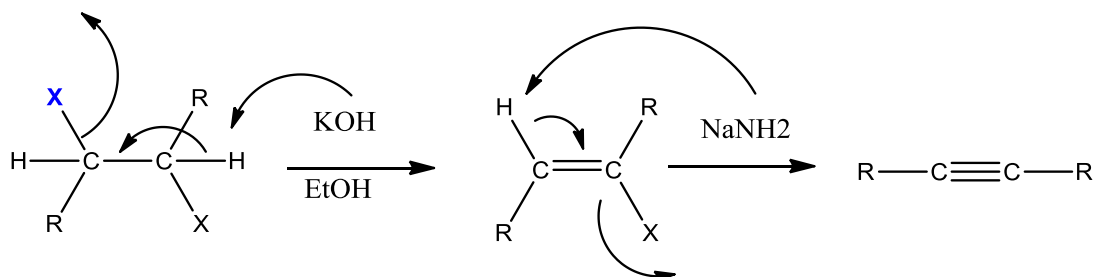
ويستخدم الأستيلين المحضر من كاربيد الكالسيوم كمادة أولية لتحضير مشتقات الأستيلين



س/ حضر المركب (3-heptyne) مبتدا من كاربيد الكالسيوم وماتحتاجه من مواد اخرى؟

3- من ثنائي الهاليدات المتجاورة

يتم سحب جزيئين HX من الهالوجينات الثنائية المتجاورة باستخدام قاعدة قوية كما في المعادلة ادناه

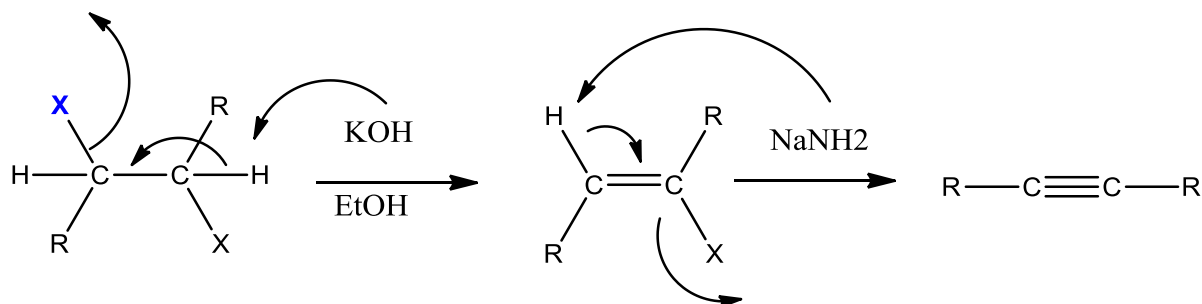


وترجع أهمية هذه الطريقة الى سهولة الحصول على على ثنائي الهاليدات عن طريق هلجنة الالكينات



### 3- من ثنائي الهاليدات المتجاورة

يتم سحب جزيئين HX من الهالوجينات الثنائية المتجاورة باستخدام قاعدة قوية كما في المعادلة ادناه

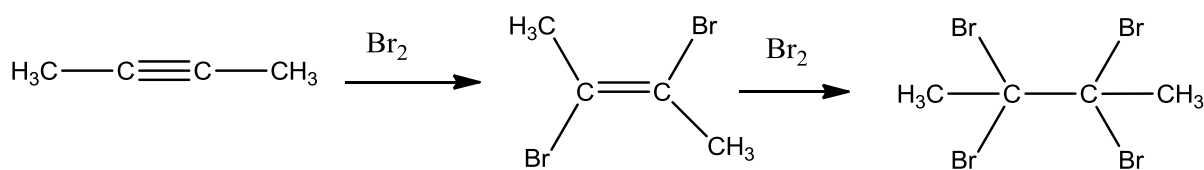
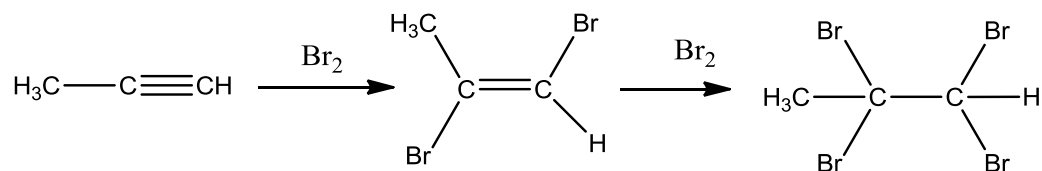


وترجع أهمية هذه الطريقة الى سهولة الحصول على على ثنائي الهاليدات عن طريق هلجنة الالكينات

### تفاعلات الالكينات

#### 1- تفاعل الهلجنة (اضافة X<sub>2</sub>)

تتفاعل الاستلينات الطرفية وغير الطرفية مع الهالوجينات لتعطي الكين ثنائي الهاليد عند استخدام مول واحد اما في حالة استخدام مولين من الهالوجين يستمر التفاعل ليعطي رباعي الهاليد الاكيل كما في ادناه



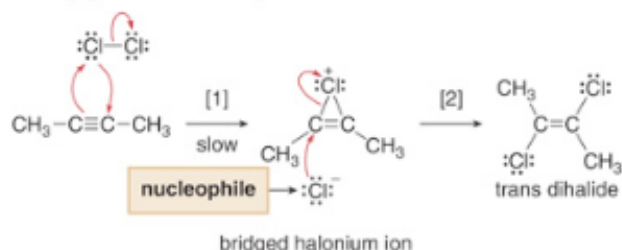
# Halogenation—Addition of Halogen



## MECHANISM 11.2

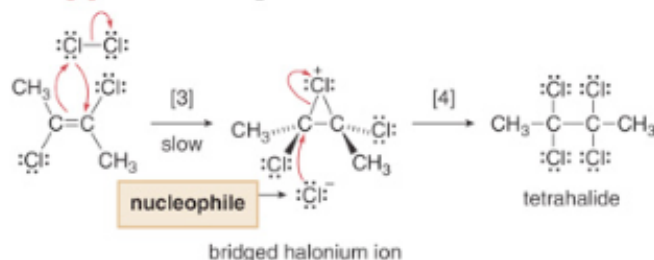
### Addition of $X_2$ to an Alkyne—Halogenation

#### Part [1] Addition of $X_2$ to form a trans dihalide



- Two bonds are broken and two are formed in Step [1] to generate a **bridged halonium ion**. This strained three-membered ring is highly unstable, making it amenable to opening of the ring in the second step.
- Nucleophilic attack by  $Cl^-$  from the back side forms the trans dihalide in Step [2].

#### Part [2] Addition of $X_2$ to form a tetrahalide



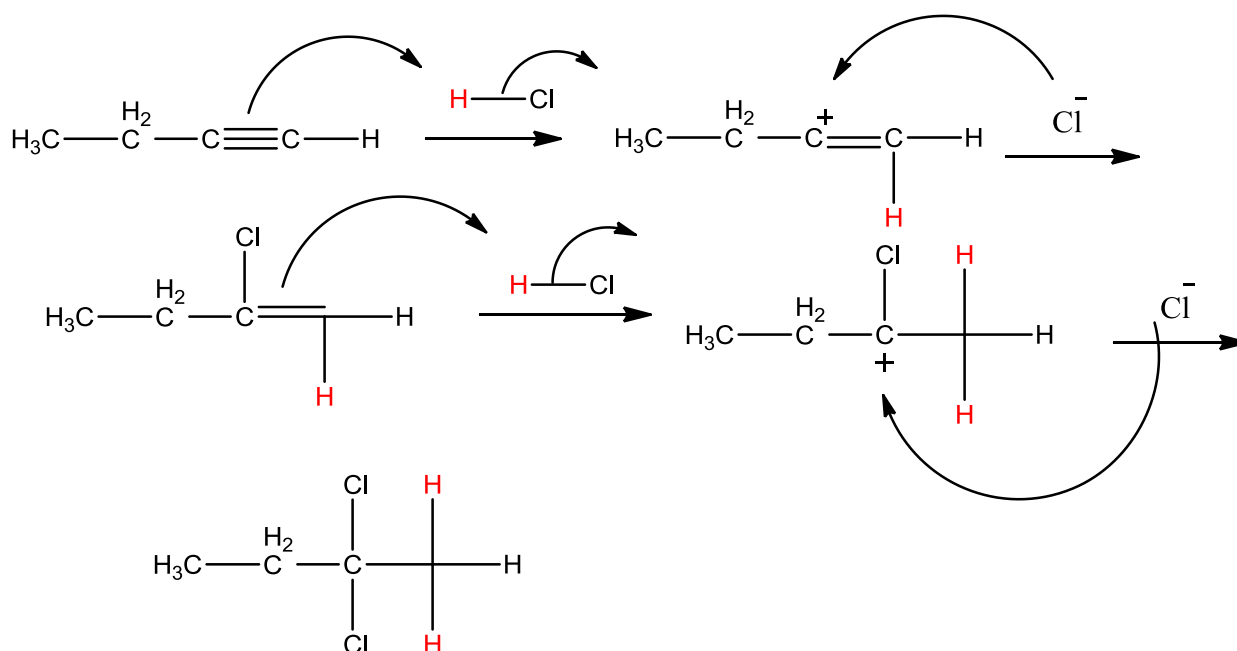
- Electrophilic addition** of  $Cl^+$  in Step [3] forms the bridged halonium ion ring, which is opened with  $Cl^-$  to form the tetrahalide in Step [4].

## 2- إضافة H-X

### الإضافة التوأمية

تتم إضافة الهاليد مرتين على نفس ذرة الكربون ليعطي ثنائي هاليد توأمي وتحدث هذه الإضافة في الاستلينات الطرفية وغير الطرفية حيث تتم الإضافة حسب قاعدة ماركونيكوف أي أن الهيدروجين يضاف إلى ذرة الكربون التي تحمل أكثر هيدروجين والنكليوفيل (الهاليد) يضاف إلى ذرة الكربون الأكثر تعويض بمجاميع الألكيل ويحدث نفس الشيء عند إضافة جزيئة أخرى من هاليد الهيدروجين وبذلك تعطي ثنائي الهاليد التوأمي

كما في ميكانيكية التفاعل أدناه:



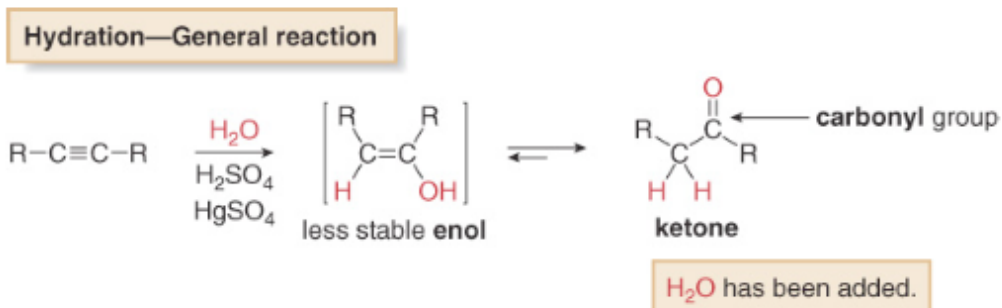
نفس الحال تتم مع الاستلينات الغير طرفية

س) اكتب ناتج وميكانيكية التفاعل عند اضافة جزيئين من حامض HBr الى 3-hexyne

3- اضافة الماء بوجود حامض

## Hydration—Electrophilic Addition of Water

- In the presence of strong acid or  $\text{Hg}^{2+}$  catalyst, the elements of  $\text{H}_2\text{O}$  add to the triple bond, but the initial addition product, an enol, is unstable and rearranges to a product containing a carbonyl group—that is, a  $\text{C}=\text{O}$ . A carbonyl compound having two alkyl groups bonded to the  $\text{C}=\text{O}$  carbon is called a ketone.

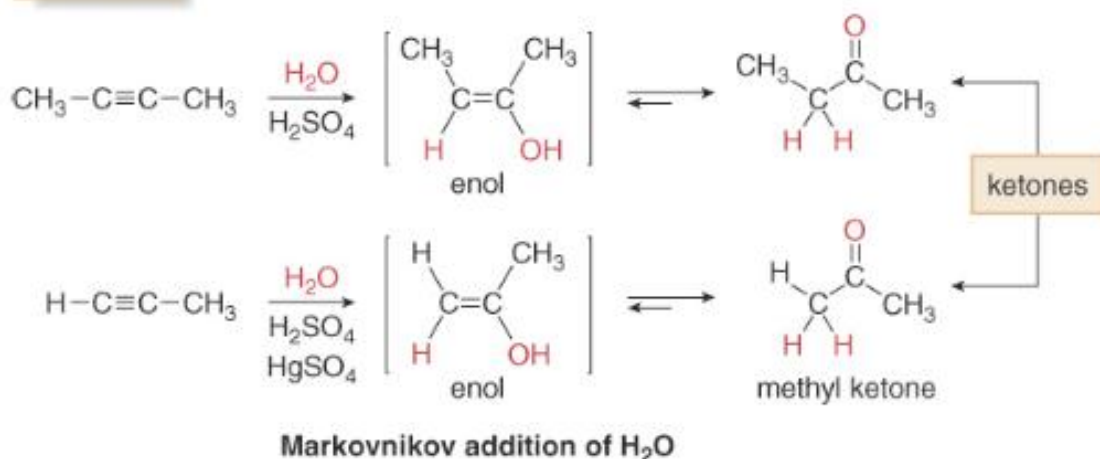


يضاف الماء الى الاستلينات (الكاينات) بوجود حامض الكبريتيك وكبريتات الزئبق كعامل مساعد ليعطي كيتونات باستثناء الاستلين يعطي استلديهايد اما الاستلينات الخاوية على اكثر من ذرتي كاربون فتعطي كيتونات

❖ يضاف الماء الى الاصره الثلاثية حسب قاعدة ماركونيكوف

- **Internal alkynes undergo hydration with concentrated acid, whereas terminal alkynes require the presence of an additional  $\text{Hg}^{2+}$  catalyst—usually  $\text{HgSO}_4$ —to yield methyl ketones by Markovnikov addition of water.**

#### Examples

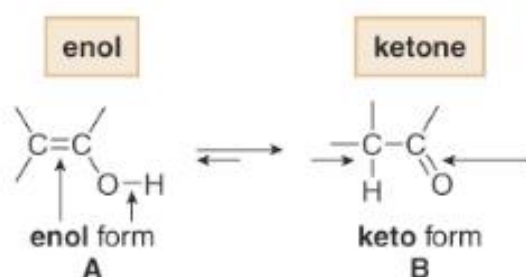


حيث يعطي الاينول فورم الذي يتحول الى الكيتو فورم الاكثر استقرار في المحيط الحامضي

كما موضح فيما يلي

Consider the conversion of a general enol A to the carbonyl compound B. A and B are **tautomers**: A is the **enol form** and B is the **keto form** of the tautomer.

◆ *Tautomers* are constitutional isomers that differ in the location of a double bond and a hydrogen atom. Two tautomers are in equilibrium with each other.



◆ An enol tautomer has an  $O-H$  group bonded to a  $C=C$ .

◆ A keto tautomer has a  $C=O$  and an additional  $C-H$  bond.

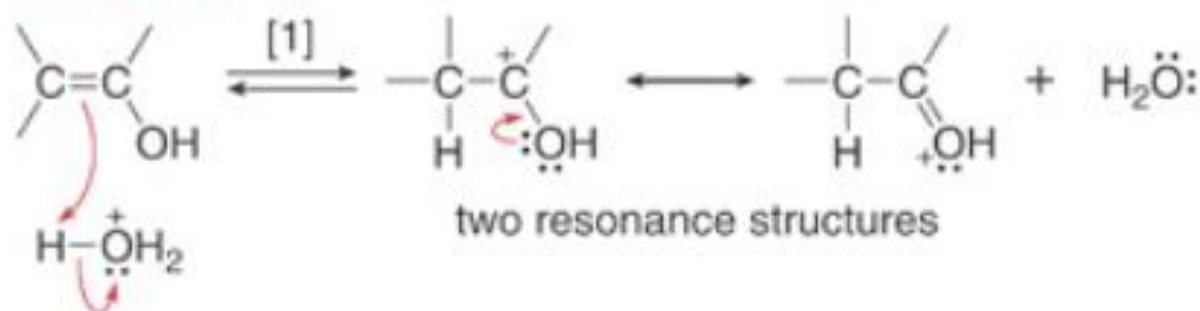
Equilibrium favors the keto form largely because the  $C=O$  is much stronger than a  $C=C$ . **Tautomerization**, the process of converting one tautomer into another, is catalyzed by both acid and base.



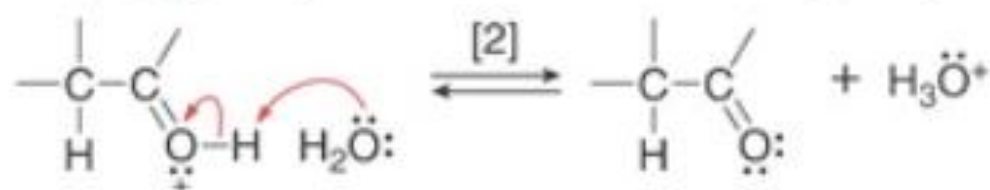
## MECHANISM 11.3

### Tautomerization in Acid

#### Step [1] Protonation of the enol double bond



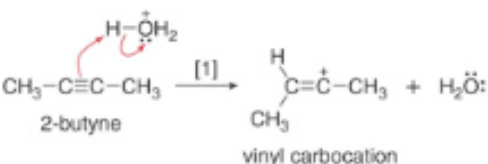
#### Step [2] Deprotonation of the OH group



## MECHANISM 11.4

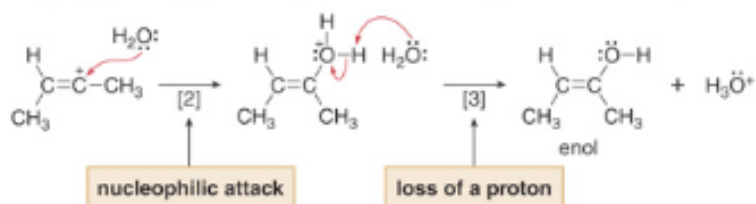
### Hydration of an Alkyne

#### Step [1] Addition of the electrophile ( $H^+$ ) to a $\pi$ bond



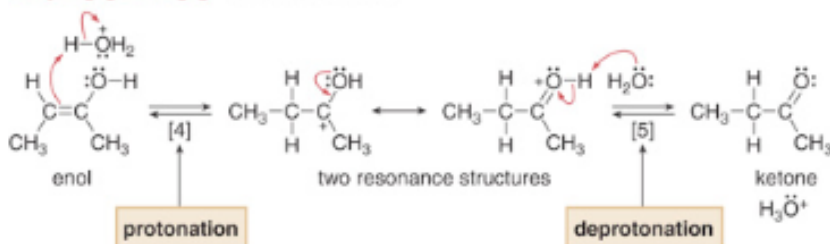
◆ Addition of  $H^+$  (from  $H_3O^+$ ) forms an  $sp$  hybridized **vinyl carbocation**.

#### Steps [2] and [3] Nucleophilic attack of $H_2O$ and loss of a proton



◆ Nucleophilic attack of  $H_2O$  on the carbocation followed by loss of a proton forms the enol.

#### Steps [4] and [5] Tautomerization



◆ Tautomerization of the enol to the keto form occurs by protonation of the double bond to form a carbocation. Loss of a proton from this **resonance-stabilized carbocation** generates the more stable keto form.

تفاعل الالكينات مع هيدريد البورون والبيروكسيد

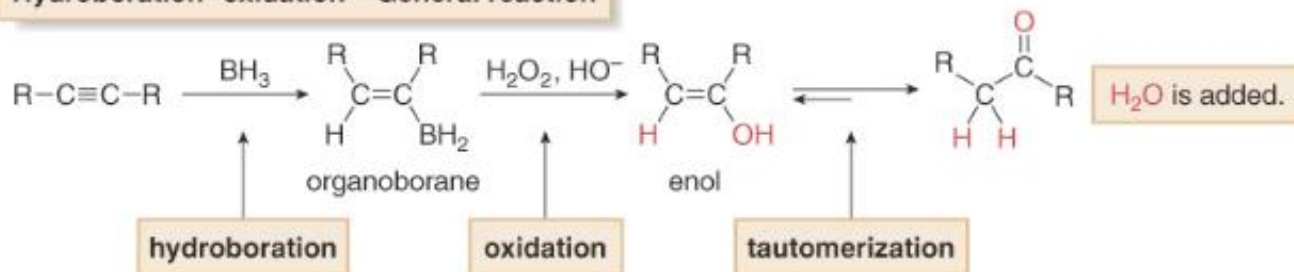
تتفاعل الالكينات (الاستلينات) مع هيدريد البورون بنفس الميكانيكية التي مرت سابقا (تفاعل الالكينات)

الفارق انه في الالكينات اعطى كحول وفي الالكينات يعطي الاينول فورم الذي يعطي الدهيد او كيتون ففي الاستلينات الطرفية الناتج هو الدهيد بينما في الاستلينات غير الطرفية الناتج كيتون ويعود ذلك ان الاضافة تكون عكس ماركنيكوف كما مر سابقا (راجع الالكينات- تفاعل  $BH_3$ )



**Hydroboration—oxidation is a two step reaction sequence that converts an alkyne to a carbonyl compound.**

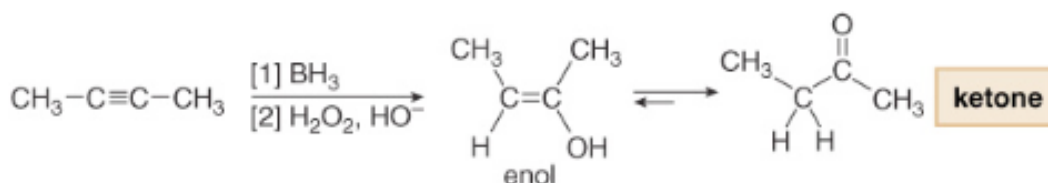
**Hydroboration—oxidation—General reaction**



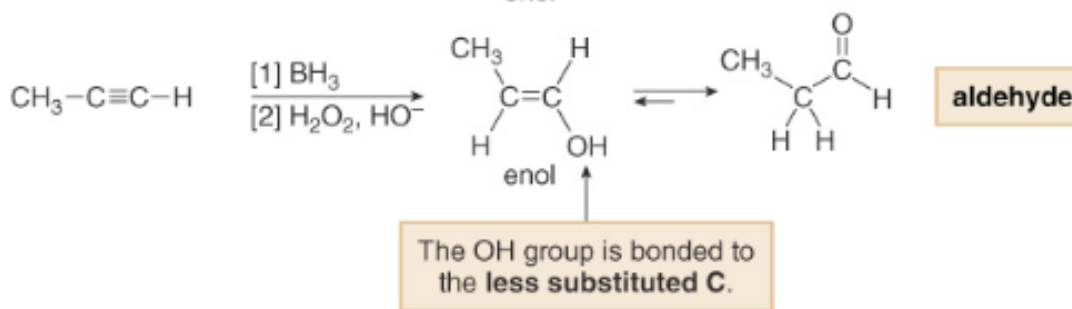
- ◆ Addition of borane forms an organoborane.
- ◆ Oxidation with basic  $H_2O_2$  forms an enol.
- ◆ Tautomerization of the enol forms a carbonyl compound.
- ◆ The overall result is addition of  $H_2O$  to a triple bond.

- **Hydroboration—oxidation of an internal alkyne forms a ketone.**
- **Hydroboration of a terminal alkyne adds  $BH_2$  to the less substituted, terminal carbon. After oxidation to the enol, tautomerization yields an aldehyde, a carbonyl compound having a hydrogen atom bonded to the carbonyl carbon.**

**Internal alkyne**



**Terminal alkyne**

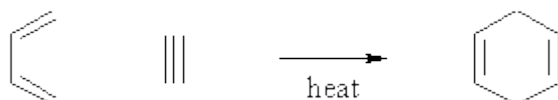




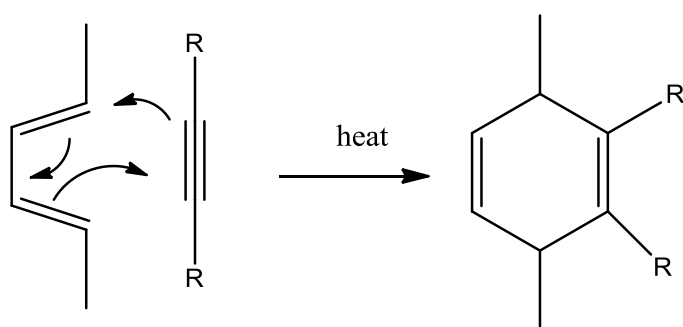
## Diels-Alder Reaction

عرف هذا التفاعل عام 1950 وهو بين الداينات (الالكينات الثنائية) و الاصره الثنائية او الثلاثية

حيث تتفاعل الاستلينات مع 1,3-دايين لتعطي حلقة سداسية كما في المثال التالي



والتفاعل يحدث كما في ادناه

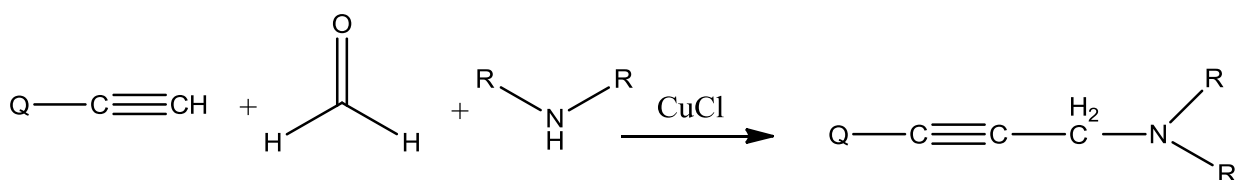


## تفاعل انيون الاستليد Acetylide anion

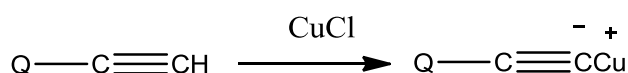
يحضر انيون الاستليد من تفاعل الاستلين الطرفي مع هيدريد الصوديوم او مع اميد الصوديوم او كلوريد النحاس او معقد البلاديوم كلورايد مع ثلاثي فنيل فوسفين

### 1- تفاعل مانخ

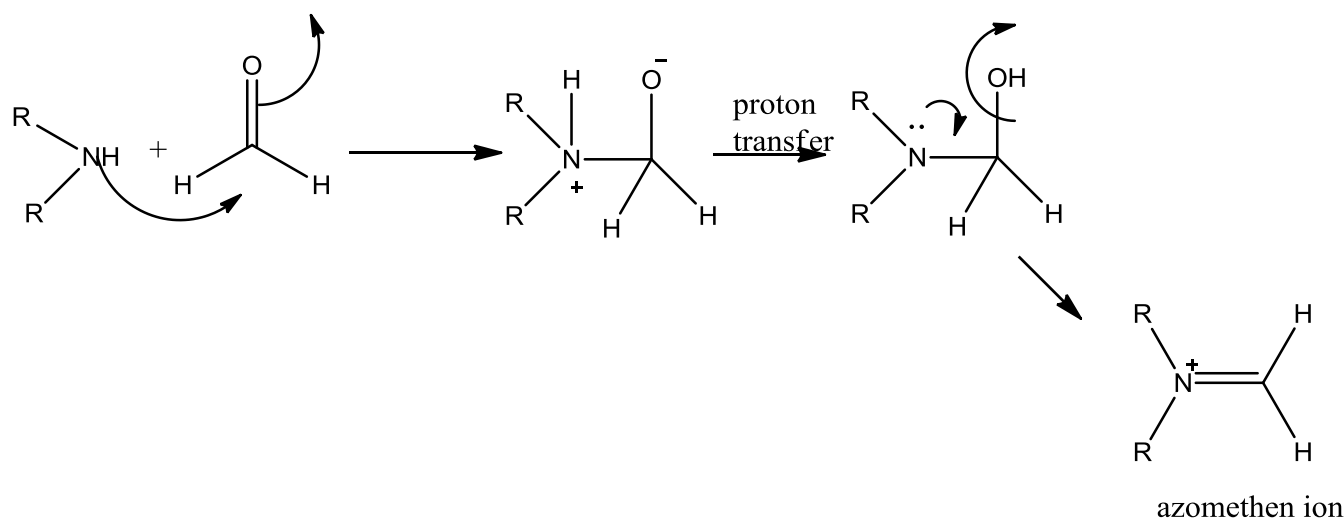
يحدث تكاثف بين الاستلين الطرفي والفورمالديهايد (الدهايد) والامين (اولي او ثانوي) ليعطي استلينات امينية بوجود كلوريد النحاس كعامل مساعد



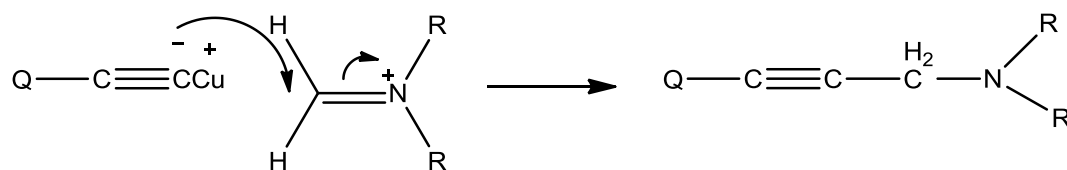
يحدث هذا التفاعل بخطوتين منفصلتين الاولى تكون استليد النحاس



ثم من تفاعل الفورمالديهايد مع الامين لتكوين الازوميثين ايون

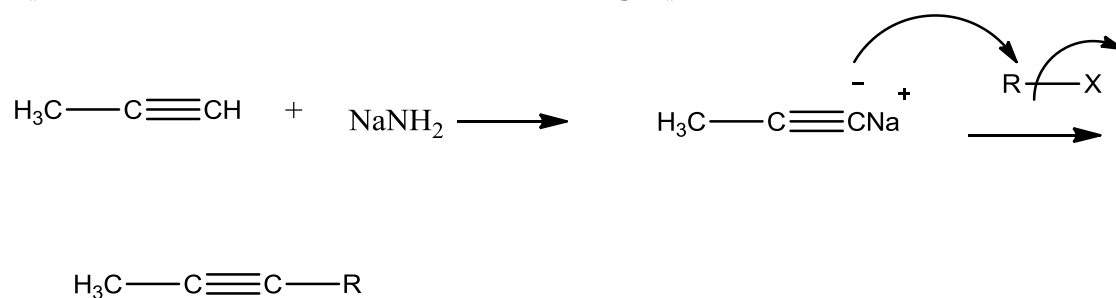


الخطوه الاخيره هي تفاعل استليد النحاس مع الازوميثين ايون ليعطي الاستلين الاميني

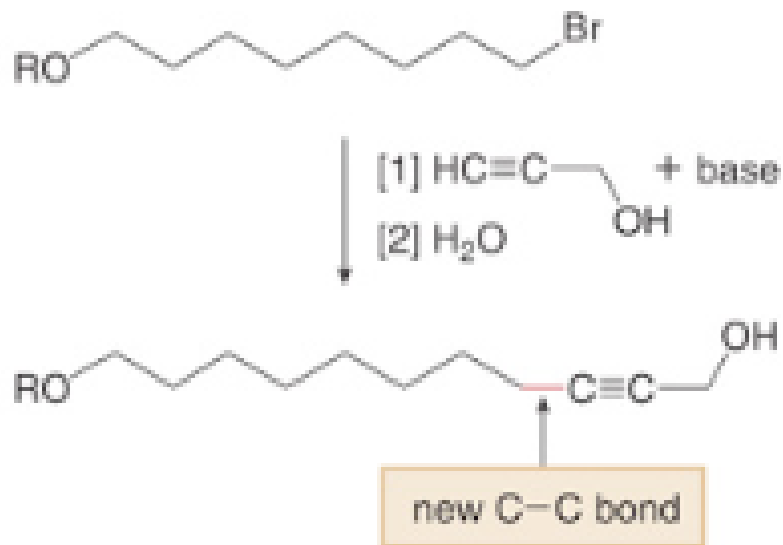


2- تفاعله مع هاليد الالكيل

يتفاعل الاستلين الطرفي بوجود اميد الصوديوم كالتالي



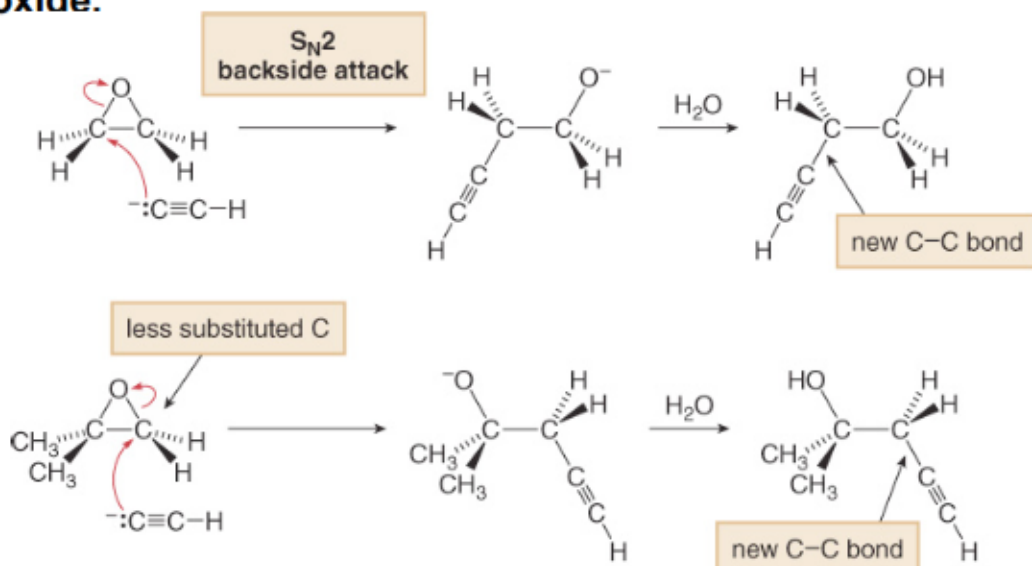
مثال اخر



التفاعل مع الايبوكسايد

يتفاعل الاستلبد كنكليوفيل يهاجم الايبوكسايد وتتكون اصره كاربون كاربون جديده وتكون الاضافة **عكس ماركنيكوف** حيث يضاف النكليوفيل على ذرة الكاربون الاقل تعويض بمجاميع الالكيل

- Acetylide anions are strong nucleophiles that open epoxide rings by an  $\text{S}_{\text{N}}2$  mechanism.
- Backside attack occurs at the less substituted end of the epoxide.



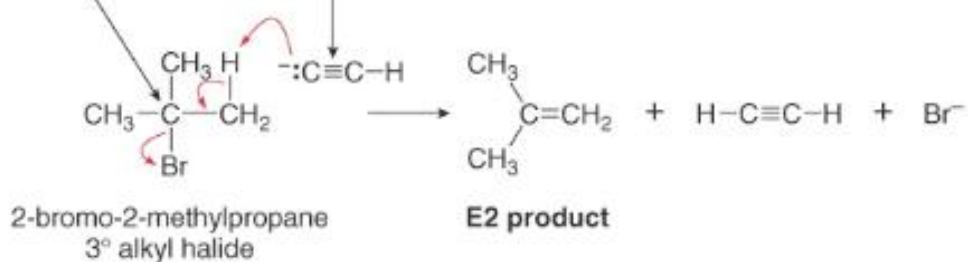
المساهمة في تفاعل الحذف

يعد انيون الاستليد قاعدة قوية تميل الى سحب البروتون من المركبات فعند تفاعل الاستليد مع هالوجين يملك اعاقه فراغية يجعله من الصعب ان يسلك سلوك اضافة وانما يسحب الهيدروجين المجاورة للهالوجين ويسبب حذف مجموعة

H-X كما في المثال التالي

Steric hindrance prevents an  $S_N2$  reaction.

The acetylide anion acts as a **base** instead.



## هاليد الالكيل Alkyl Halide

هاليد الالكيل صنف من المركبات العضوية يحوي على ذرة هالوجين او اكثر وغالبا ما يرمز له بالرمز R-X

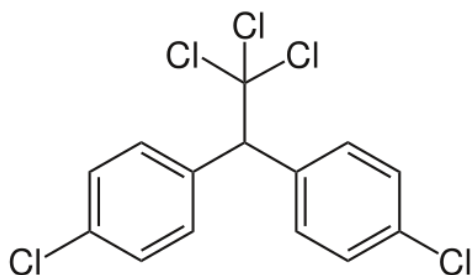
حيث  $X = F, Cl, Br, I$  اما R فهي اما الكيل اليقاتي او اريل (اروماتي) لها اهمية كبيره في الكيمياء حيث تعتبر مواد مهمه لتحضير مركبات عضوية اخرى مثل الكحولات والايثرات والامينات والالكينات وغيرها كذلك لها استخدامات كثيره مثل

مذيب عضوي  $CHCl_3$  (Chloroform: organic solvent)

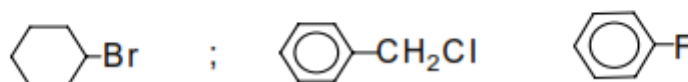
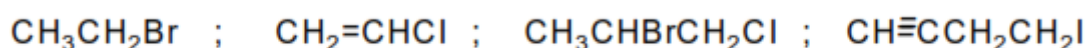
كمبرد لانظمة تكييف الهواء  $CF_2Cl_2$  (Freon-12: refrigerant CFC)

مخدر  $CF_3CHClBr$  (Halothane: anesthetic)

مبيد للحشرات DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) insecticide



امثله اخرى



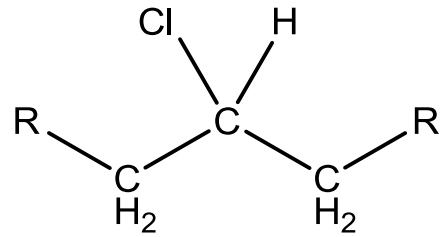
تقسم هاليد الالكيل

الى ثلاثة اقسام رئيسية تبعا لعدد ذرات الكربون المتصلة بالكربون حاملة الهاليد

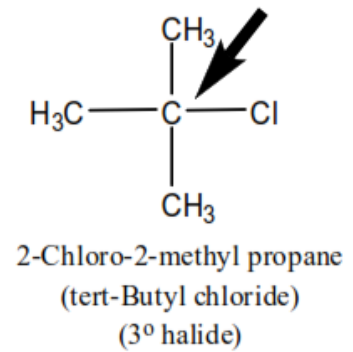
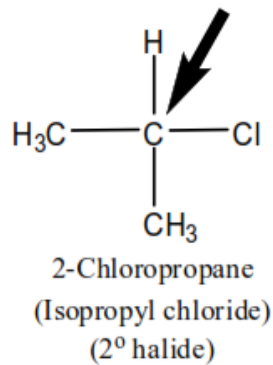
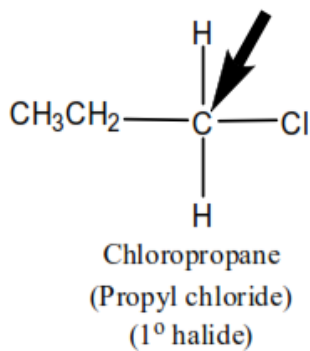
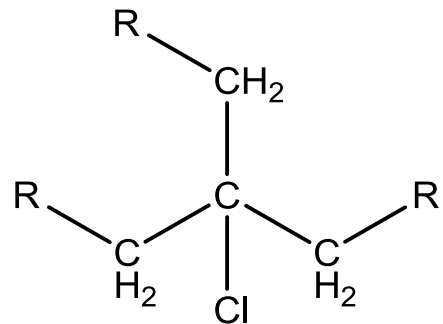
1-هاليد الكيل اولي مثال ذلك  $RCH_2CH_2Cl$

2-هاليد الكيل ثانوي حيث تتصل الكربون حاملة الهاليد بذرتي كربون

مثال ذلك:

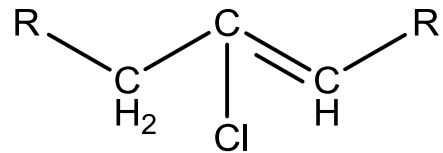
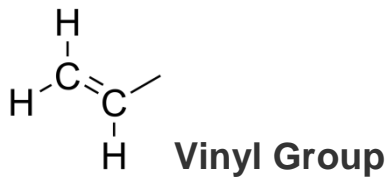


3- هاليد الكيل ثالثي: ذرة الكربون حاملة الهاليد تتصل بثلاث ذرات كربون

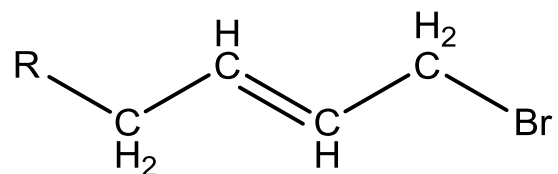
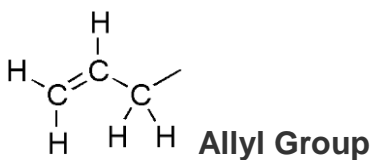


بالإضافة الى vinyl halide

حيث يكون الهاليد متصل بذرة كربون من تهجين  $SP^2$



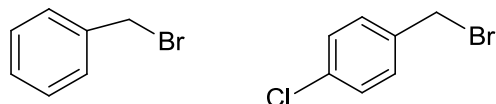
هاليد الاكيل الايليّة



وايضا هاليد الالكيل البنزايلى مثال ذلك

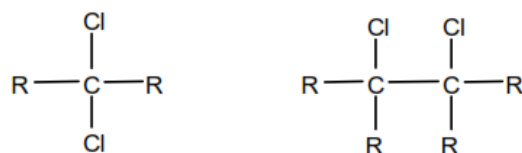
Benzylbromide

4-Chlorobenzylbromide



بالاضافة الى

- A **geminal** (gem)-dihalide has two halogen atoms on the **same** carbon.  
Vicinal (vic)-dihalide has halogen atoms on **adjacent** carbon atoms.



gem-Dichloride

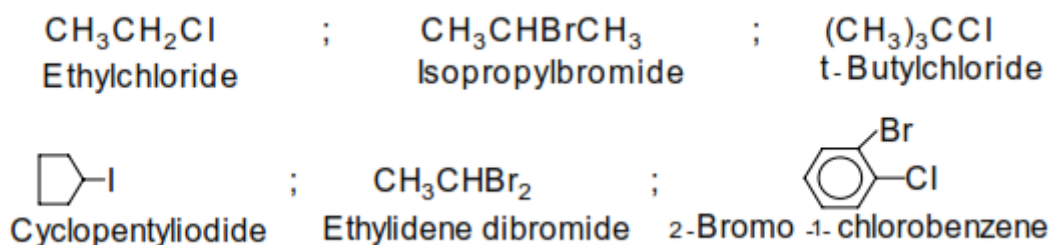
vic-Dichloride

الهاليدات التوئمية التي تكون على نفس الذره الكربون  
والهاليدات الجوارية التي يكون فيها الهاليد على ذرتي  
كربون متجاورة

### تسمية هاليدات الالكيل

#### التسمية الشائعة

تتم التسمية بحيث يعتبر الهاليد هو مصدر التسمية والجزء المتبقي هو جزء من الهاليد سواء كان الكيل او اريل مثال ذلك



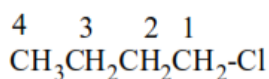
## التسمية النظامية IUPAC

### prefix–parent–suffix.

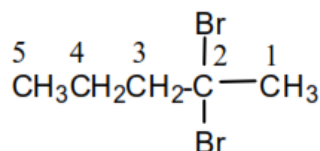
how many branching groups are present.

how many carbons are in the longest chain.

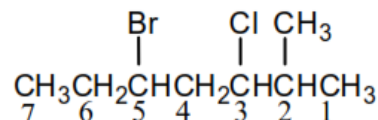
name of the family.



1-Chlorobutane

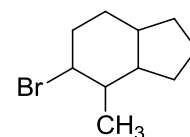
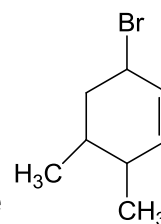


2,2-Dibromopentane



5-Bromo-3-chloro-2-methylheptane

6-bromo-3,4-dimethyl-1-cyclohexene



2-methyl-3-bromobicyclo [4,3,0] nonane

### الخواص الفيزيائية

بصوره عامة تزداد درجة غليان وانصهار هاليدات الالكيل بزيادة العدد الذري للسلسلة اما هاليدات الالكيل التي لها نفس عدد ذرات الكربون فتزداد درجة الغليان او الانصهار بزيادة الوزن الذري للهاليد مثال ذلك

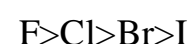


كما في ادناه



المركب	د. الغليان	الكثافة	المركب	د. الغليان	الكثافة	المركب	د. الغليان	الكثافة
CH <sub>3</sub> F	-78.6	0.877	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	-37.2	0.816	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> F	-2.5	0.782
CH <sub>3</sub> Cl	-24.2	0.991	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	12.2	0.921	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	46.5	0.912
CH <sub>3</sub> Br	3.56	1.732	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	38.0	1.430	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	71.0	1.351
CH <sub>3</sub> I	42.5	2.279	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	72.2	1.993	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	102.5	1.749

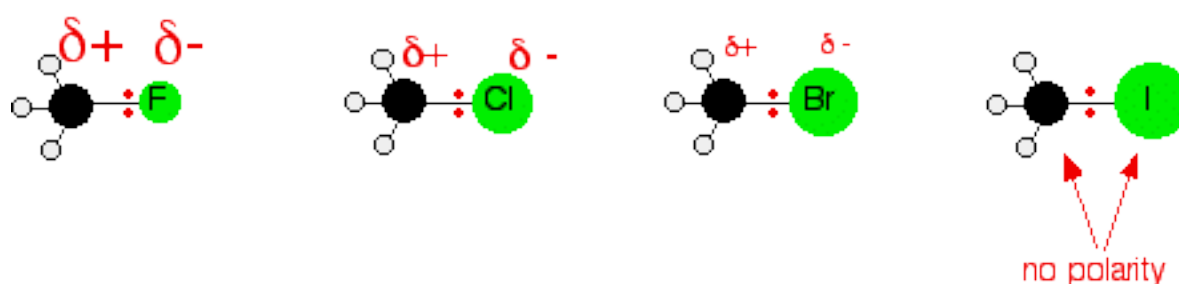
ايضا هي مركبات لاتذوب بالماء وتذوب باغلب المذيبات العضوية  
كهروسالبيه الهالوجينات تزداد بنقصان الوزن الذري اي ان الفلور اكثر سالبيه من الكلور ثم ياتي البروم  
واخيرا اليود



وهذا الاختلاف يؤثر على طول الاصره بين الكربون والهاليد بالاضافه الى طاقة التاين كما في ادناه

المركب	طول الرابطة Å	طاقة تأين الرابطة
CH <sub>3</sub> F	1.39	109
CH <sub>3</sub> Cl	1.78	84
CH <sub>3</sub> Br	1.93	70
CH <sub>3</sub> I	2.14	56

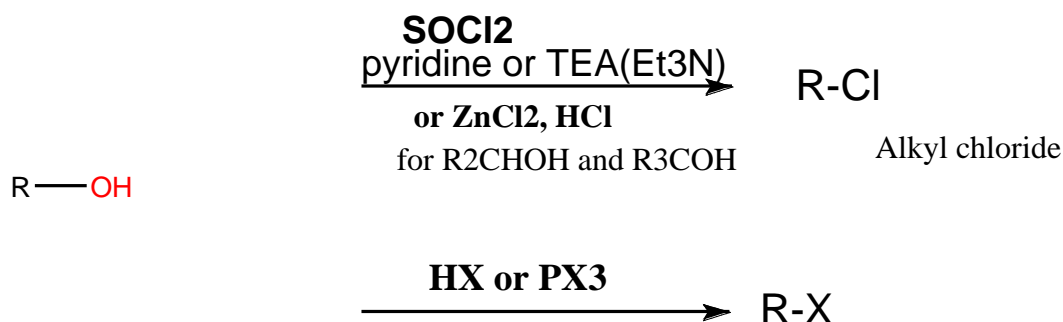
فمن الجدول يمكن استنتاج ان C-I هي اسرع كسر من ال C-F حيث تكون الاصره بين الكربون  
واليود اطول وبالتالي تحتاج الى طاقة اقل لكسرها عكس الفلور الاكثر سالبيه وذي الاصره الاقصر  
وبالتالي يحتاج الى طاقة اعلى لكسر الاصره.



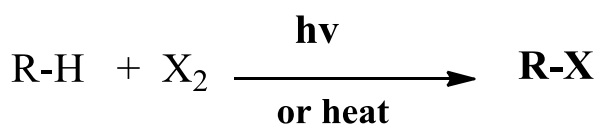
وبذلك تكون سرعة مغادرة ذره الهالوجين كالتالي



## 1-From Alcohol

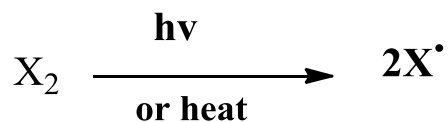


## 2-From Alkane: (Free radical mechanism)



Mechanism:

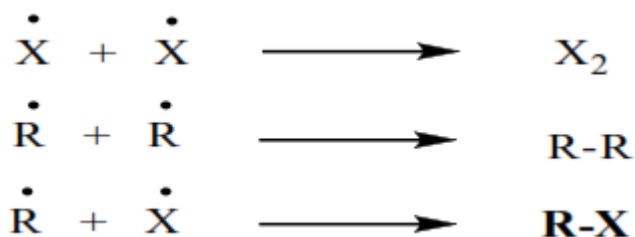
1- Initiation step:



2- Propagation step:

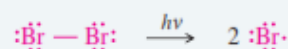


3- Termination step:

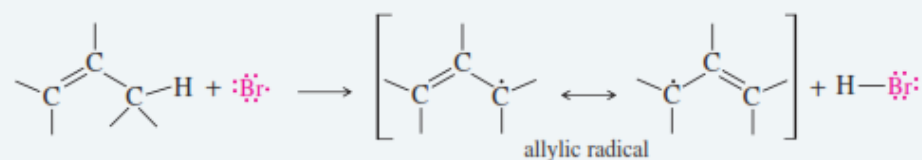


## MECHANISM 6-1 Allylic Bromination

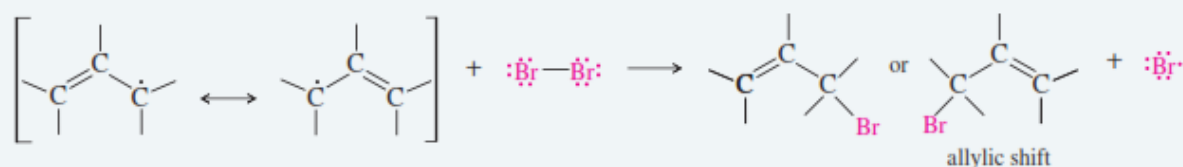
**Initiation Step:** Bromine absorbs light, causing formation of radicals.



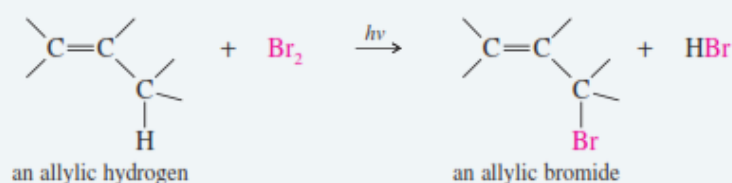
**First Propagation Step:** A bromine radical abstracts an allylic hydrogen.



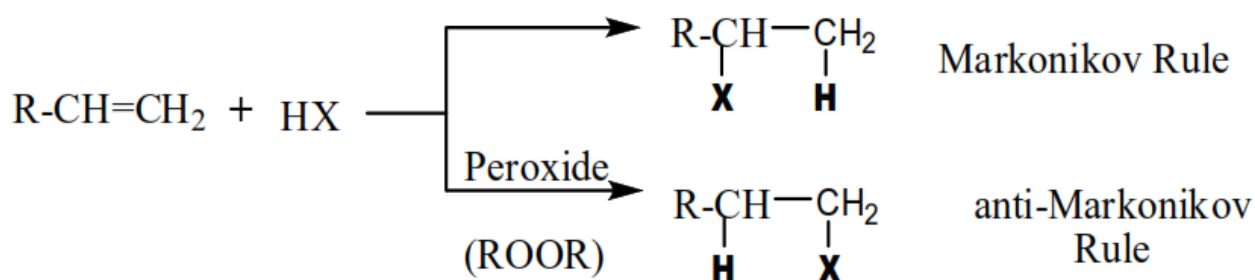
**Second Propagation Step:** Either radical carbon can react with bromine.



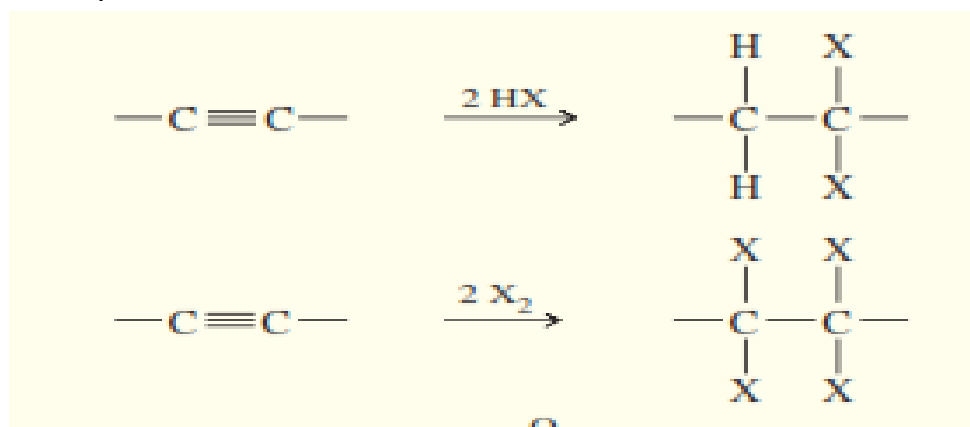
*Overall reaction*



3- From **Alkene**:. Electrophilic addition of hydrogen halides (HX) to alkene

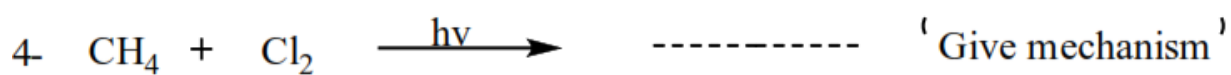
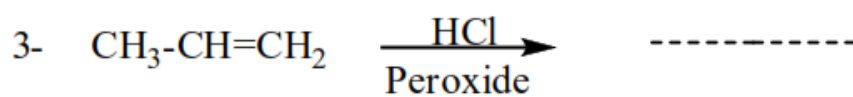
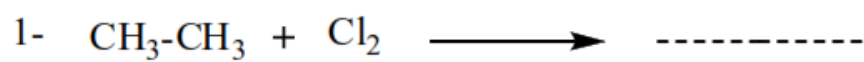


4- From Alkyne



## Qustion

Complete the following equations



## Reactivity of Alkyl Halides

فعالية هاليدات الالكيل

هاليدات الالكيل كمجموعة وظيفية تتكون من ذرة كربون ذات تهجين  $sp^3$  تتصل بمجموعة الهاليد عبر الاصره  $C-X$ . ان الاصره  $C-X$  تختلف عن الاصره  $C-H$  في ذره الكربون حاملة الهاليد حيث الاصره  $C-H$  تكون من نوع سكما وهي اصره قوية بالمقارنة مع الاصره  $C-X$  التي تكون اصره مستقطبة نتيجة للكهروسالبية العالية لمجاميع الهاليد. ولذلك تعد مجاميع هاليد الالكيل مجاميع مغادرة جيدة باستثناء الفلور.

## Selectivity & Reactivity:

# As reactivity **increase**  $\longrightarrow$  selectivity **decrease**.

- According to **reactivity**  $Cl > Br$ .

- So according to **selectivity**  $Cl < Br$ .

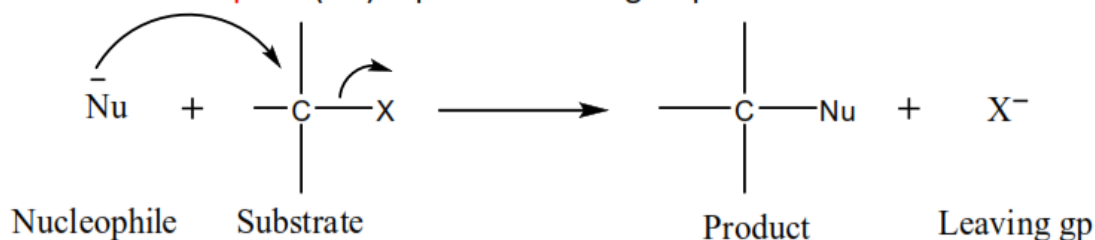
## Reactions of alkyl halides

Alkyl halides undergo not only **nucleophilic substitution** but also **elimination**, and both reactions are carried out in basic reagents. Often substitution and elimination reactions occur in competition with each other. In general, most nucleophiles can also act as bases, therefore the preference for elimination or substitution is determined by the reaction conditions and the alkyl halide used.

هاليدات الالكيل لا تدخل تفاعل اضافة نكليوفيلية فقط وانما ايضا تفاعل حذف وكلا التفاعلين يحدثان في المحيط القاعدي وغالبا كلا التفاعلين (الاضافة والحذف) يتنافسان معا وبصوره عامة معظم النيكليوفيلات ممكن ان تسلك سلوك قاعدة ولذلك تفضيل تفاعل الحذف او الاضافة يعتمد على ظروف التفاعل وطبيعة هاليد الالكيل المستخدم

### Nucleophilic Substitution ( $S_N$ ) Reactions

Reaction in which **nucleophile** (Nu) replace another group at  $sp^3$  carbon atom.



## Types of Nucleophilic Substitution (SN) Reaction

1- SN1 “ Unimolecular nucleophilic subs. Reaction.”

2- SN2 “ Bimolecular nucleophilic subs. Reaction.”

3- S<sub>N</sub>i “ Internal nucleophilic subs. Reaction. “

### 1- SN1 “ Unimolecular nucleophilic substitution Reaction.”

1- Kinetics ( Unimolecular Reaction):

The rate of reaction depend on the conc. of substrate only

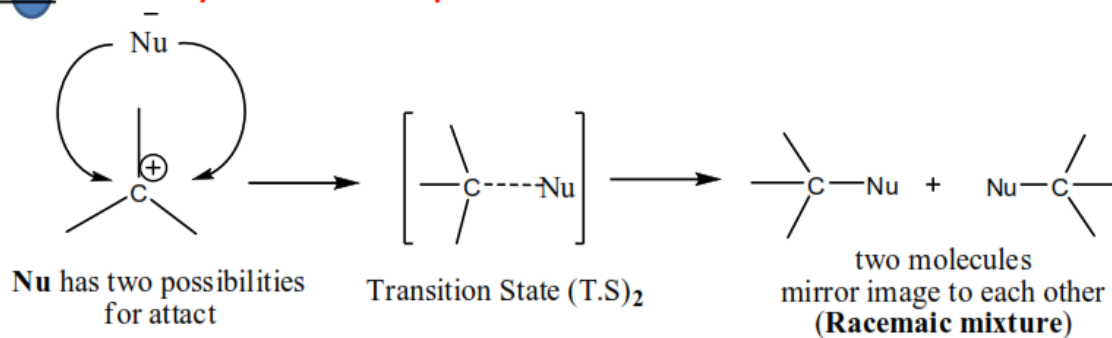
Rate  $\propto$  [R-X].

2- Reaction Mechanism:. Occur on **two step** mechanism.

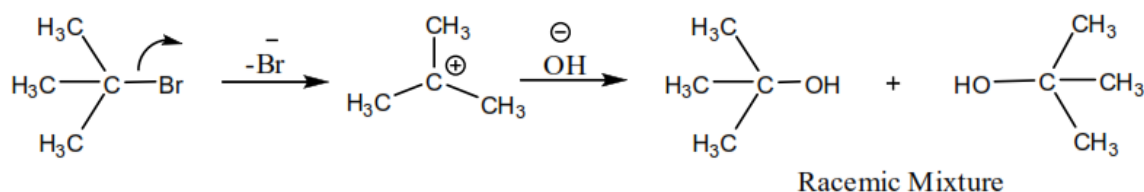
Step 1:. **Slow step** “ Rate determining step”. (**R.D.S**).

Formation of carboncation (**carbocation**).

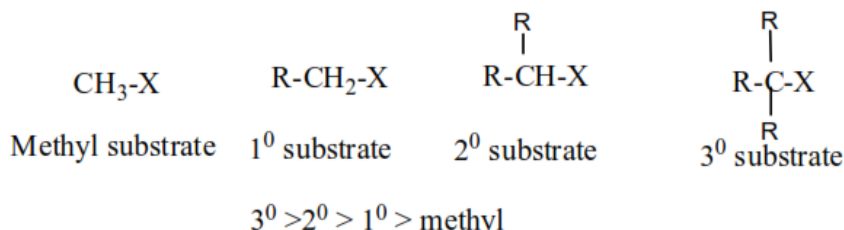
Step 2 :. **Fast step** “Formation of **product**”.



Example:.



3- Substrate:.



ملاحظة

ذرة الكربون التي تحمل اربعة مجاميع مختلفة تسمى بالذرة الكيرالية

المركبات الكيرالية عادة تدور الضوء المستقطب اما باتجاه عقرب الساعة (نحو اليمين) **clock wise** ويرمز لها بالرمز + وايضا بالرمز **R**

المركبات التي تدور الضوء المستقطب باتجاه عكس عقرب الساعة **counter clockwise**

(اي نحو اليسار) يرمز لها بالرمز - وايضا بالرمز **S**

ويعتبر كلاهما ايزومر ضوئي لآخر اي لهم نفس التركيب الاختلاف فقط في الفعالية الضوئية

ما هو المركب الراسيمي؟

المركب الراسيمي عندما تكون نسبة الايزومر الضوئي الذي يدور الضوء نحو اليمين 50% ونسبة المركب الايزومر الضوئي الذي يدور الضوء نحو اليسار 50%

## 2- SN2 “ Bimolecular nucleophilic substitution Reaction.”

### 1- Kinetics ( Bimolecular Reaction):

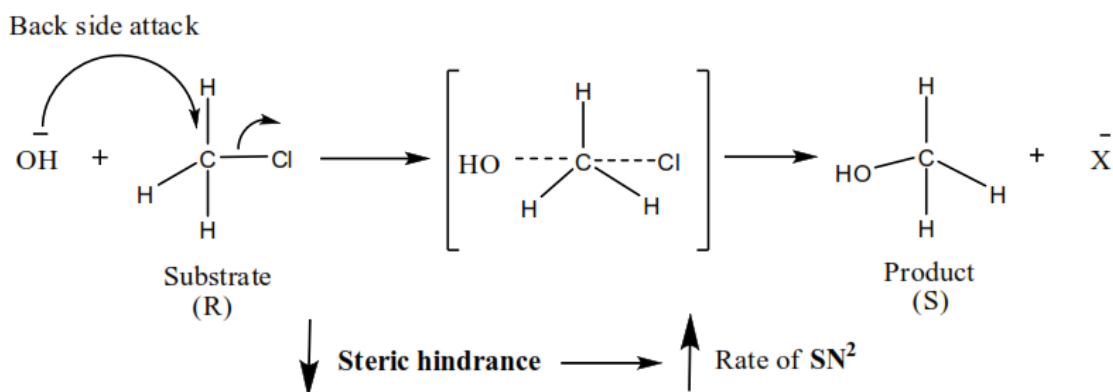
The rate of reaction depend on the conc. Of **Nucleophile** and the **substrate**.

Rate  $\propto$  [R-X] [Nu-].

**2- Reaction Mechanism:** Occur on **one step** mechanism "Concerted reaction".

- **Back side attack** : Nu must attack from the opposite direction from the leaving group (X).
- The **Back side attack** of the Nu causes **Walden inversion** of configuration.
- For back side attack the carbon atom attacked to(X) **must not suffer from steric hindrance**

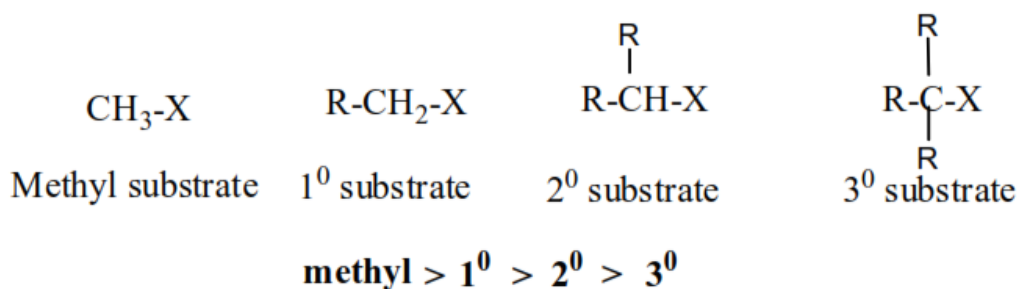
**Example:**



نلاحظ حدوث انقلاب في التوزيع الفراغي وبالتالي تغير في الفعالية الضوئية اي تحولت من R to S

كما نلاحظ كلما قلت الاعاقة الفراغية كلما اتجه التفاعل نحو  $S_N2$  بدلا من  $S_N1$

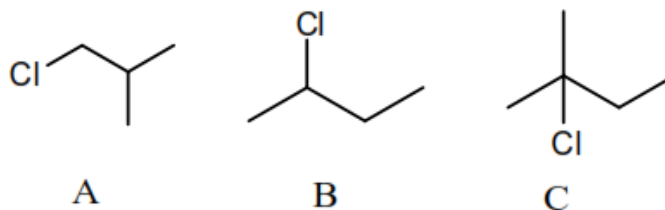
**3- Substrate:**



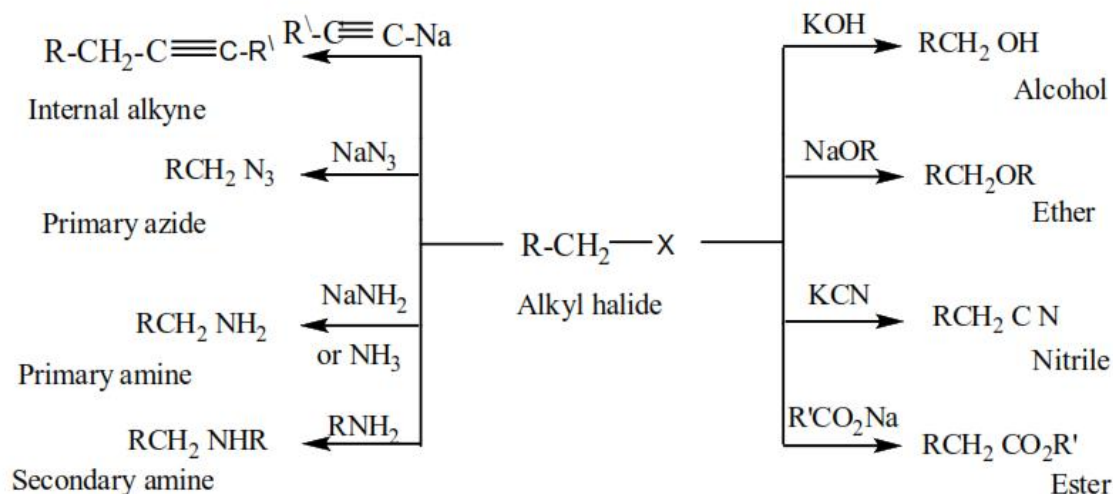
Qustion



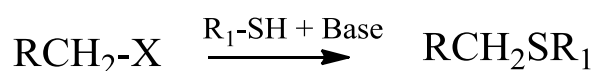
Which of the following compounds is least reactive in an SN2 reaction.



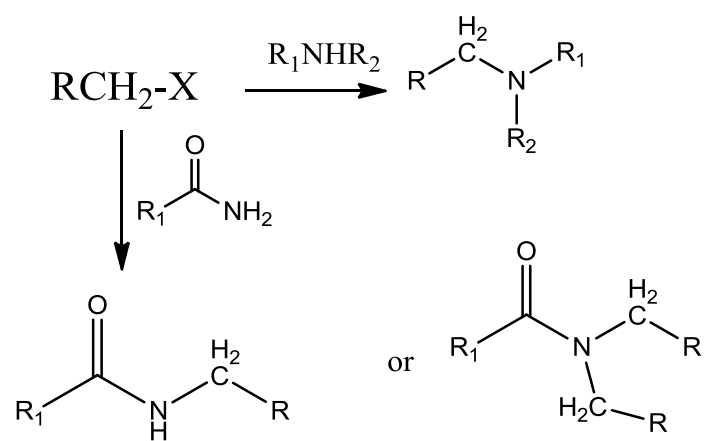
**Alkyl halides undergo SN2 reactions** with a variety of nucleophiles, e.g. **metal hydroxides** (NaOH or KOH), **metal alkoxides** (NaOR or KOR) or **metal cyanides** (NaCN or KCN), to produce **alcohols**, **ethers** or **nitriles**, respectively. They react with **metal amides** (NaNH<sub>2</sub>) or **NH<sub>3</sub>**, **1 amines** and **2 amines** to give **1, 2 or 3 amines**, respectively. Alkyl halides react with **metal acetylides** (R'CCNa), **metal azides** (NaN<sub>3</sub>) and **metal carboxylate** (R'CO<sub>2</sub>Na) to produce **internal alkynes**, **azides** and **esters**, respectively. Most of these transformations are limited to primary alkyl halides.



ايضا



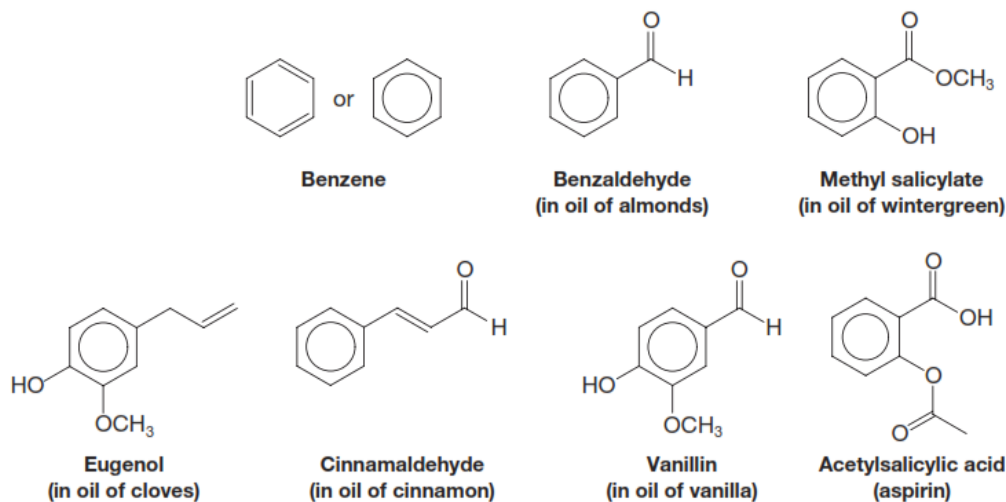
R<sub>1</sub> = aliphatic or aromatic



$\text{R}_1$  = aliphatic or aromatic

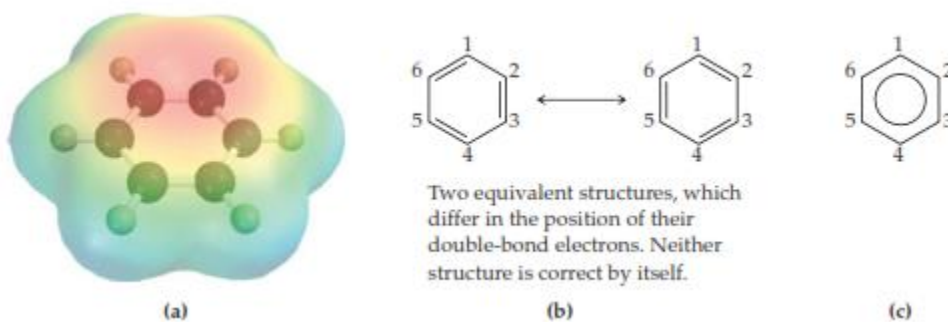
## المركبات الاروماتية

وهي مركبات حلقيه اشتق اسمها من كلمة Aromatic وتعني المركبات العطرية لان اغلب مركباتها ذات رائحة مميزه من امثلتها



## البنزين

يعد البنزين ومشتقاته احد اهم صنف المركبات الاروماتية والبنزين عباره عن مركب حلقي سداسي يحوي على ثلاثه اواصر مزدوجه وثلاثه اواصر مفردة وتهجين جزيئة البنزين هو  $sp^2$  و طول الاصره في البنزين وجد انها تساوي 1.39 انكلستوم وهذه القيمه هي بين قيمه الاصره المفردة وبين الاصره المزدوجه حيث في الاثلين يكون طول الاصره 1.34 وفي الايثان هو 1.53 انكلستوم. وذلك بسبب الرنين resonance الشكل العام لحلقة البنزين هو



## قاعدة هوكل للاروماتية Huckel's Rule for aromatic structure

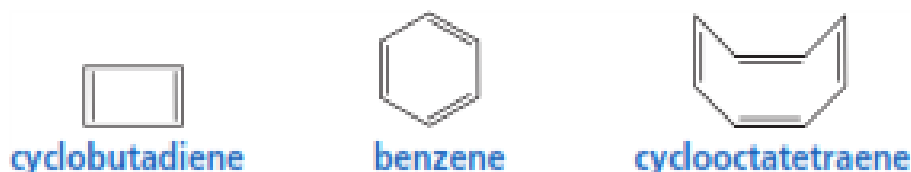
باستخدام هذه القاعده يمكن التميز بين المركب الاروماتي وغير الاروماتي.

**Huckel's Rule**  $4n+2 = \pi$  electrons

لكي يكون المركب اروماتي يجب ان تكون قيمة  $n$  تساوي عدد صحيح اي بدون كسور

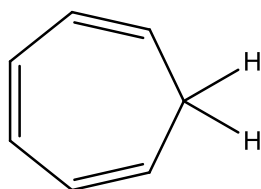
فعند تطبيق هذه القاعدة على البنزين نجد ان للبنزين  $\pi 6$

وبذلك فان  $4n+2=6$  و بذلك تكون قيمة  $n=1$

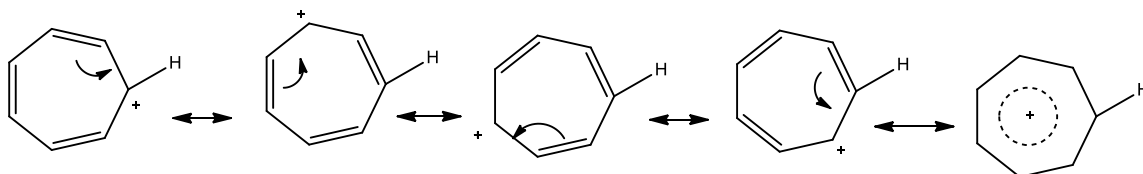


على عكس البنزين cyclobutadiene يعتبر مركب غير اروماتي وذلك لان  $n=0.5$  اي عدد غير صحيح و المركب cyclooctatetraene فهو مركب غير اروماتي ايضا كذلك كون المركب لا يقع بمستوى واحد (Not planer) وهو حاله ضروره للمركبات الاروماتيه ولرنين تلك المركبات.

كذلك بالنسبه للمركب Cycloheptatriene بالرغم ان له  $\pi 6$  الا انه يعتبر مركب غير اروماتي وذلك بسبب عدم تعاقب الاواصر المفردة والمزدوجه وهذا شرط اخر للمركبات الاروماتيه



بينما الكربوكاتيون لهذا المركب يعد مركب اروماتي بسبب امكانية التعاقب من خلال الرنين



تسمية مشتقات البنزين

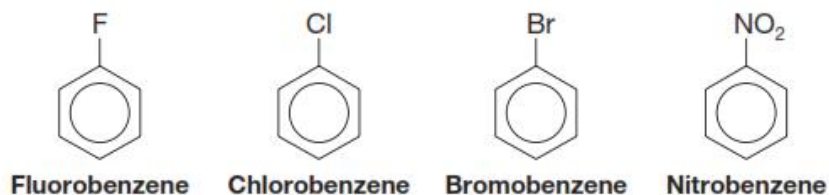
يوجد نظامين لتسمية مشتقات البنزين

الاول بذكر اسم المشتق ثم يتبعه كلمة benzene

Two systems are used in naming monosubstituted benzenes.

- In many simple compounds, *benzene* is the parent name and the substituent is simply indicated by a prefix.

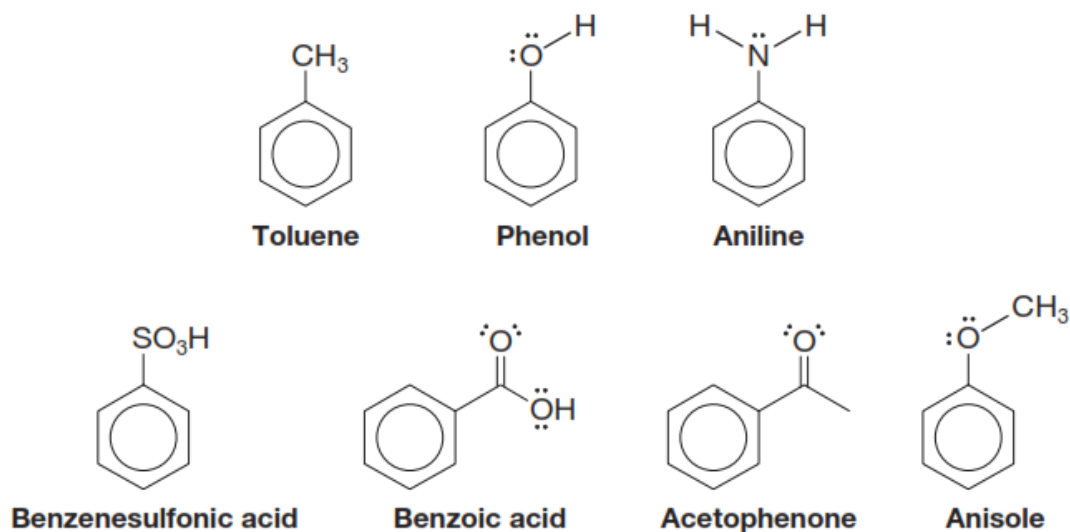
For example, we have



- For other simple and common compounds, the substituent and the benzene ring taken together may form a commonly accepted parent name.

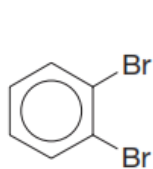
لبعض مشتقات البنزين تسمية شائعة

Methylbenzene is usually called *toluene*, hydroxybenzene is almost always called *phenol*, and aminobenzene is almost always called *aniline*. These and other examples are indicated here:

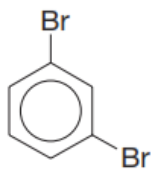


- When two substituents are present, their relative positions are indicated by the prefixes *ortho*-, *meta*-, and *para*- (abbreviated *o*-, *m*-, and *p*-) or by the use of numbers.

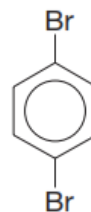
For the dibromobenzenes we have



**1,2-Dibromobenzene**  
(*o*-dibromobenzene)  
ortho

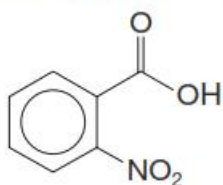


**1,3-Dibromobenzene**  
(*m*-dibromobenzene)  
meta

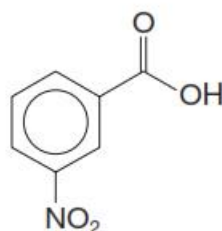


**1,4-Dibromobenzene**  
(*p*-dibromobenzene)  
para

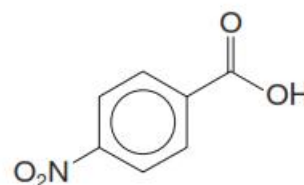
and for the nitrobenzoic acids



**2-Nitrobenzoic acid**  
(*o*-nitrobenzoic acid)

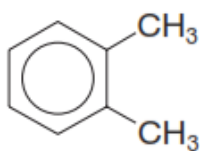


**3-Nitrobenzoic acid**  
(*m*-nitrobenzoic acid)

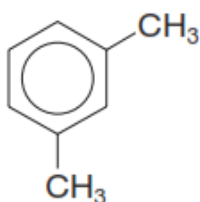


**4-Nitrobenzoic acid**  
(*p*-nitrobenzoic acid)

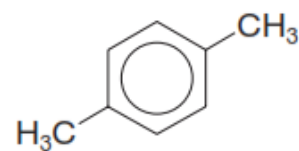
The dimethylbenzenes are often called *xylene*s:



**1,2-Dimethylbenzene**  
(*o*-xylene)



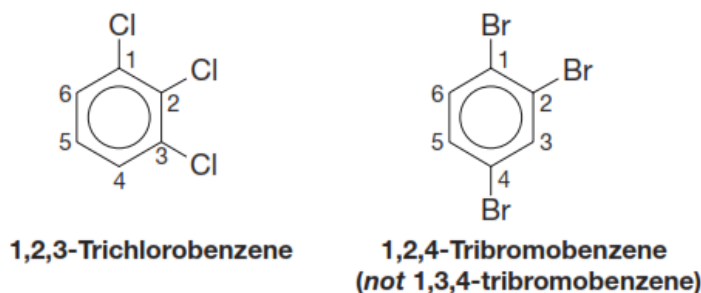
**1,3-Dimethylbenzene**  
(*m*-xylene)



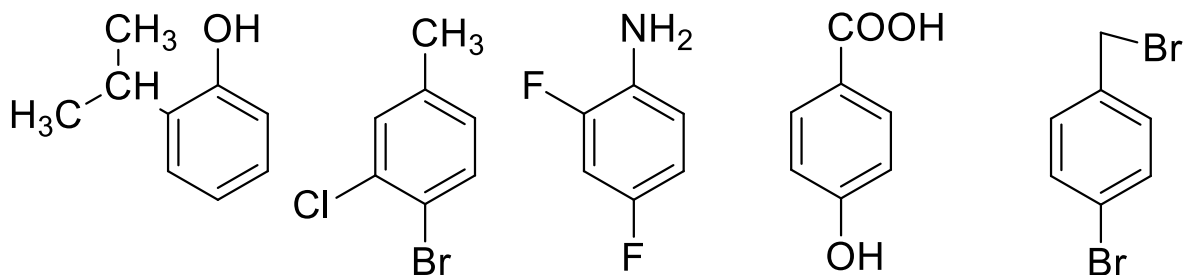
**1,4-Dimethylbenzene**  
(*p*-xylene)

- If more than two groups are present on the benzene ring, their positions must be indicated by the use of *numbers*.

As examples, consider the following two compounds:

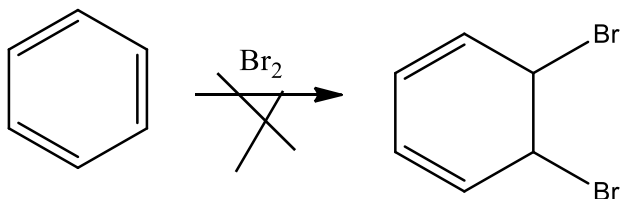


سمي المركبات التالية (homework)



### تفاعلات البنزين

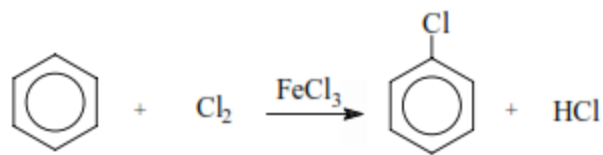
بصوره عامه لا يتفاعل البنزين بنفس طريقة الالكينات حيث تفاعل البنزين مع البروم لا يزول لون البروم اي لا يعطي ثنائي البرومين



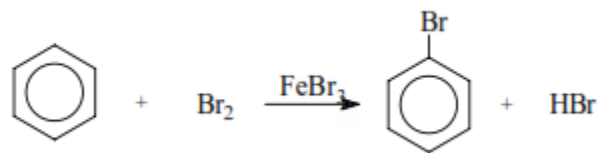
وانما يدخل البنزين تفاعل استبدال **substitution reaction** حيث يتم تعويض ذره او مجموعه باحد ذرات الهيدروجين وان ناتج هذا التفاعل يمكن ان يدخل التفاعل مره اخرى.

### 1- تفاعل الهلجنة

عند ادخال الكلور يسمى كلوره وعند البروم يسمى برمنه وهكذا  
يتم هذا التفاعل بوجود حامض لويس اما  $FeX_3$  or  $AlX_3$   
كما في المعادله التالية



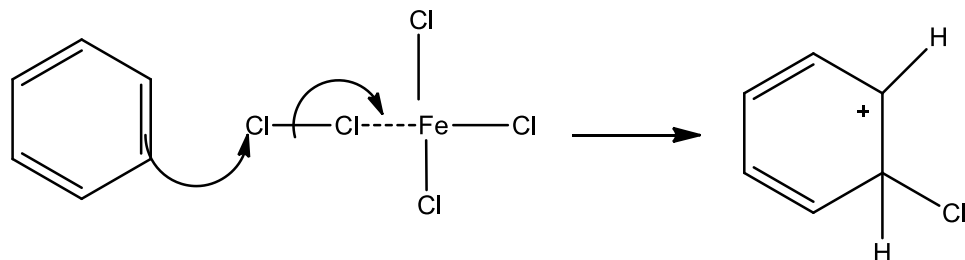
وايضا



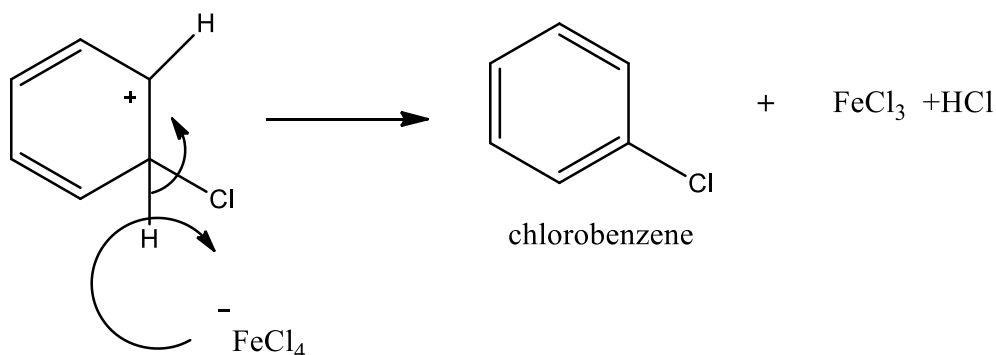
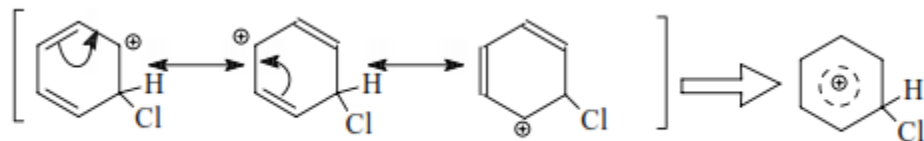
يسمى مثل هذا التفاعل بتفاعل الاستبدال او التعويض الالكتروفيلي

### Electrophilic aromatic substitution

يعمل العامل المساعد مثل  $\text{FeCl}_3$  (حامض لويس) حيث يساعد على تجهيز التفاعل بالالكتروفيل اللازم للتفاعل



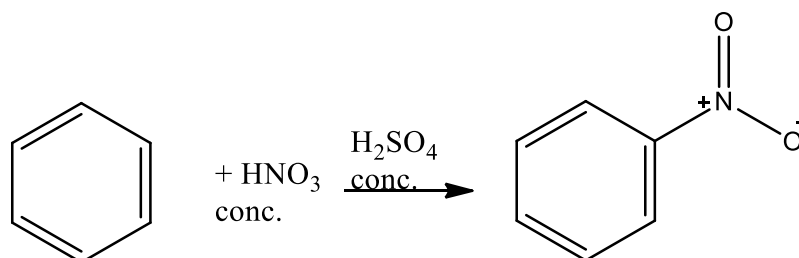
البنزونيوم المتكون (كاربوكاتيون) مستقر من خلال الرنين





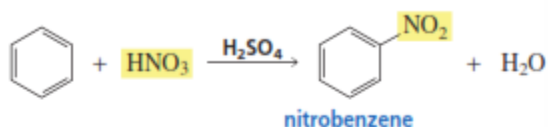
## 2-تفاعل النترته

يتفاعل حامض النتريك المركز مع البنزين بوجود حامض الكبريت ليعطي nitrobenzene

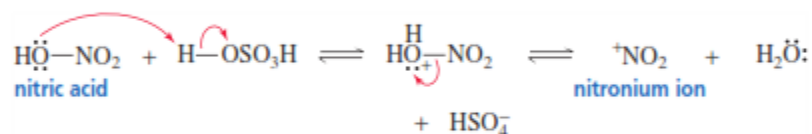


The nitration of benzene with nitric acid requires sulfuric acid as a catalyst.

### nitration

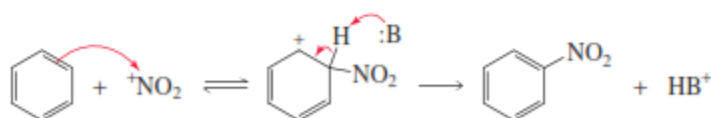


To generate the necessary electrophile, sulfuric acid protonates nitric acid. Protonated nitric acid loses water to form a nitronium ion, the electrophile required for nitration.



The mechanism for nitration is the same as the mechanisms described in Section 7.

### mechanism for nitration

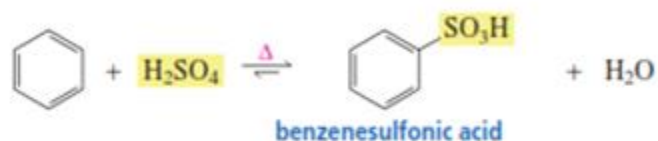


- The electrophile attaches to the benzene ring.
- A base (:B) from the reaction mixture (for example,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ , or solvent) removes a proton from the carbocation intermediate, thereby reforming the aromatic ring.

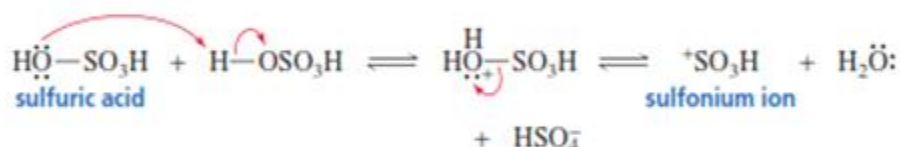
## SULFONATION OF BENZENE

Fuming sulfuric acid (a solution of  $\text{SO}_3$  in sulfuric acid) or concentrated sulfuric acid is used to sulfonate aromatic rings.

### sulfonation

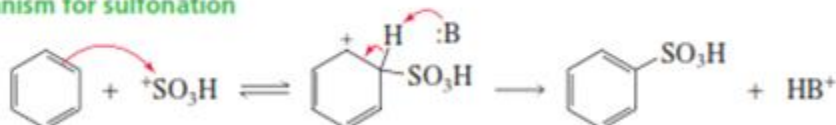


Take a minute to note the similarities in the mechanisms for forming the  $^+\text{SO}_3\text{H}$  electrophile for sulfonation and the  $^+\text{NO}_2$  electrophile for nitration.



The mechanism for sulfonation is the same as the other mechanisms we have seen for electrophilic aromatic substitution.

### mechanism for sulfonation



- The electrophile attaches to the benzene ring.
- A base ( $:\text{B}$ ) from the reaction mixture removes a proton from the carbocation intermediate, thereby reforming the aromatic ring.

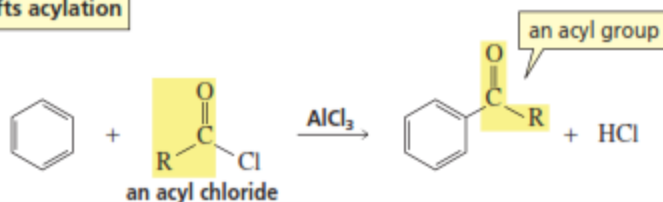
## FRIEDEL-CRAFTS ACYLATION OF BENZENE

Two electrophilic substitution reactions bear the names of chemists Charles Friedel and James Crafts. *Friedel-Crafts acylation* places an acyl group on a benzene ring, and *Friedel-Crafts alkylation* places an alkyl group on a benzene ring.

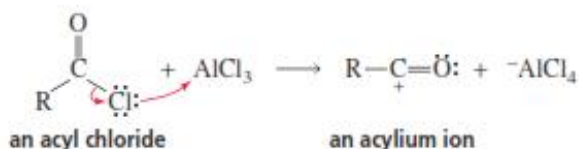


An acyl chloride is used to generate the electrophile for a **Friedel-Crafts acylation**. An **acyl chloride** has a Cl in place of the OH group of a carboxylic acid.

### Friedel-Crafts acylation

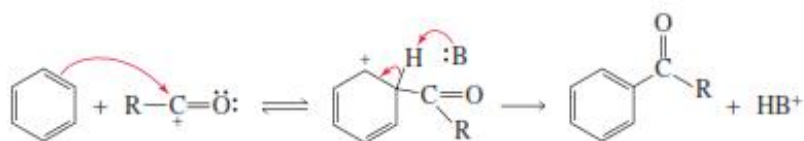


The electrophile (an acylium ion) is formed by the reaction of the acyl chloride with  $\text{AlCl}_3$ , a Lewis acid.



The mechanism for Friedel-Crafts acylation is shown below.

### mechanism for Friedel-Crafts acylation



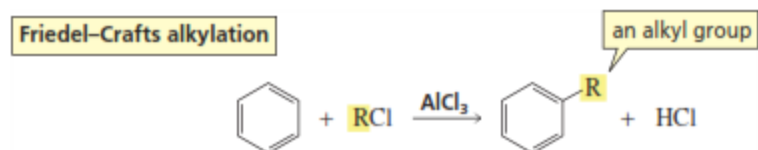
- The electrophile attaches to the benzene ring.
- A base (:B) from the reaction mixture removes a proton from the carbocation intermediate, thereby reforming the aromatic ring.

### PROBLEM 9

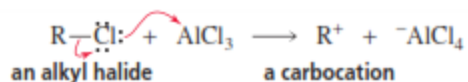
Write the mechanism for the following reaction:



Friedel–Crafts alkylation places an alkyl group on a benzene ring.

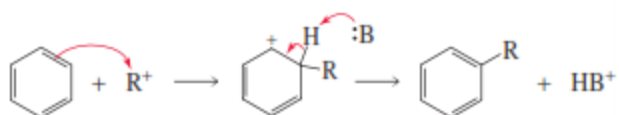


The electrophile in this reaction is a carbocation that is formed from the reaction of an alkyl halide with  $\text{AlCl}_3$ . Alkyl fluorides, alkyl chlorides, alkyl bromides, and alkyl iodides can all be used.



The mechanism for Friedel–Crafts alkylation is shown below.

**mechanism for Friedel–Crafts alkylation**



- The electrophile ( $\text{R}^+$ ) attaches to the benzene ring.
- A base ( $:\text{B}$ ) from the reaction mixture removes a proton from the carbocation intermediate, thereby reforming the aromatic ring.

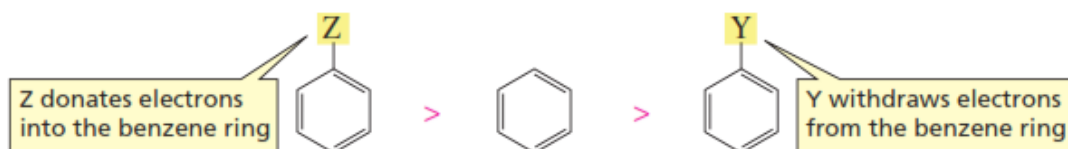
## The Effect of Substituents Group on Reactivity

اصبح من الواضح ان البنزين يتفاعل تفاعل تعويض (استبدال) الكتروفيلي electrophilic substitution reaction

والتي تم ذكرها في المحاضره السابقه (الهلجنة والنترته والسلفنه والاسيله والالكنه) ولكي نعرف فعاليه المركبات الناتجه مقارنة بالبنزين اي هي فعاله اكثر او اقل من البنزين علينا فهم طبيعه هذه المعوضات وبصوره عامه تعتمد المعوضات على تاثير الحث (inductive effect) وتأثير الرنين (resonance effect) حيث المعوضات تزيد فعاليه البنزين نحو التعويض الالكتروفيلي او تقلل فعاليتها كذلك تعمل على تحديد موقع الاضافه (اورثو او ميتا او بارا)

وبشكل عام

relative rates of electrophilic substitution



There are two ways substituents can donate electrons—*inductively* or by *resonance*. Substituents can also withdraw electrons *inductively* or by *resonance*.

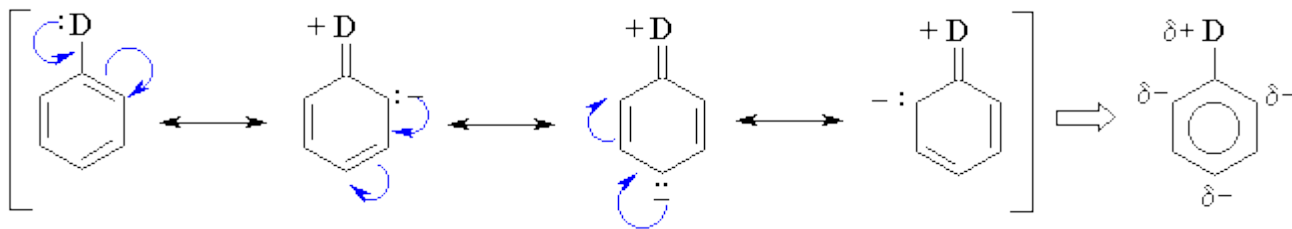
تأثير الحث

**Inductive effect** :the effects are those that occur through the  $\sigma$  system due to electronegativity type effects. These too can be either electron donating (e.g. -Me) where  $\sigma$  electrons are pushed toward the arene or electron withdrawing (e.g. -CF<sub>3</sub>, +NR<sub>3</sub>) where  $\sigma$  electrons are drawn away from the arene.

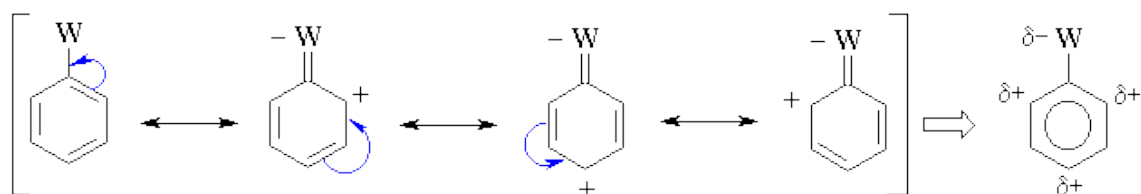
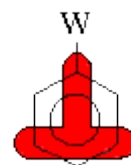
**RESONANCE**: effects are those that occur through the  $\pi$  system and can be represented by resonance structures. These can be either electron donating (e.g. -OMe) where  $\pi$  electrons are pushed toward the arene or electron withdrawing (e.g. -C=O) where  $\pi$  electrons are drawn away from the arene.

**Electron donating groups (EDG) with lone pairs** (e.g. -OMe, -NH<sub>2</sub>) on the atoms adjacent to the  $\pi$  system **activate** the aromatic ring by increasing the electron density on the ring through a **resonance donating effect**. The resonance only allows electron density to be positioned at the **ortho**- and **para**-positions. Hence these sites are **more nucleophilic**, and the system tends to react with electrophiles at these **ortho**- and **para**- sites.





**Electron withdrawing groups (EWG)** with  $\pi$  bonds to **electronegative atoms** (e.g.  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) adjacent to the  $\pi$  system **deactivate** the aromatic ring by decreasing the electron density on the ring through a **resonance withdrawing effect**. The resonance only decreases the electron density at the ortho- and para- positions. Hence these sites are **less** nucleophilic, and so the system tends to react with electrophiles at the **meta** sites.

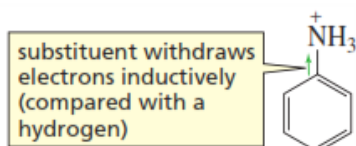
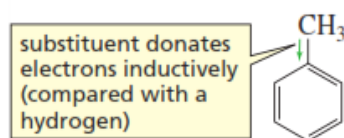


بصوره عامة المجاميع الدافعة للإلكترونات تجعل موقعي أورثو وبارا أكثر سالبية مما يزيد فعالية هذين الموقعين باتجاه التعويض الإلكتروني بهذين الموقعين

أما المجاميع السالبة للإلكترونات فإنها تزيد الشحنة الموجبة على الموقعين أورثو وبارا وبالتالي يسبب تنافر مع الإلكترونيات فلذلك توجه هذه المجاميع نحو ميتا

## Donating and Withdrawing Electrons Inductively

If a substituent that is bonded to a benzene ring is *less electron withdrawing than a hydrogen*, the electrons in the  $\sigma$  bond that attaches the substituent to the benzene ring will move toward the ring more readily than will those in the  $\sigma$  bond that attaches a hydrogen to the ring. Such a substituent donates electrons inductively compared with a hydrogen. Donation of electrons through a  $\sigma$  bond is called **inductive electron donation**. We have seen that alkyl substituents (such as  $\text{CH}_3$ ) donate electrons inductively compared with a hydrogen.

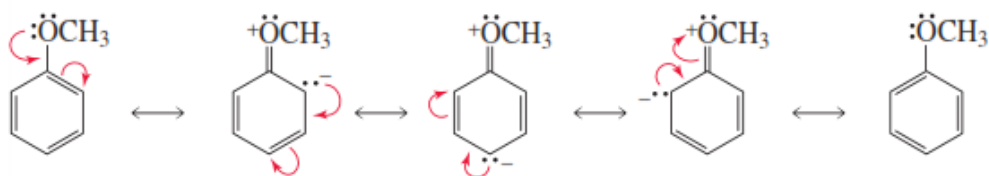


If a substituent that is bonded to a benzene ring is *more electron withdrawing than a hydrogen*, it will draw the  $\sigma$  electrons away from the benzene ring more strongly than a hydrogen will. Withdrawal of electrons through a  $\sigma$  bond is called **inductive electron withdrawal**. The  $^+\text{NH}_3$  group is an example of a substituent that withdraws electrons inductively because it is more electronegative than a hydrogen.

## Donating and Withdrawing Electrons by Resonance

If a substituent has a lone pair on the atom directly attached to the benzene ring, the lone pair can be delocalized into the ring; these substituents are said to **donate electrons by resonance**. Substituents such as  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ , and  $\text{Cl}$  donate electrons by resonance. These substituents also withdraw electrons inductively because the atom attached to the benzene ring is more electronegative than a hydrogen.

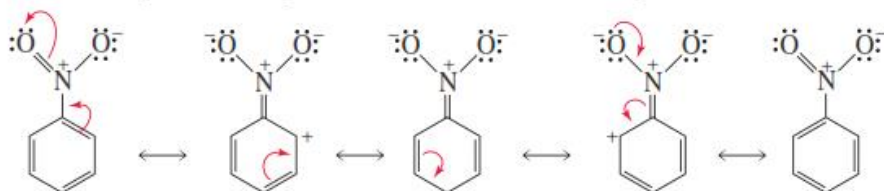
donating electrons by resonance into a benzene ring





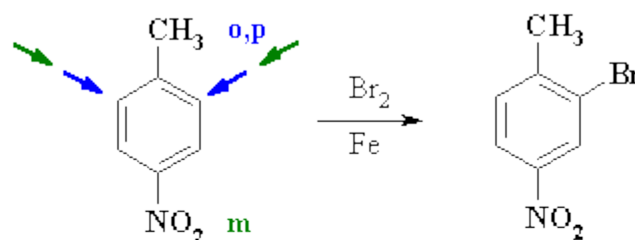
If a substituent is attached to the benzene ring by an atom that is doubly or triply bonded to a more electronegative atom, the  $\pi$  electrons of the ring can be delocalized onto the substituent; these substituents are said to **withdraw electrons by resonance**. Substituents such as  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ , and  $\text{NO}_2$  withdraw electrons by resonance. These substituents also withdraw electrons inductively because the atom attached to the benzene ring has a full or partial positive charge and, therefore, is more electronegative than a hydrogen.

**withdrawing electrons by resonance from a benzene ring**

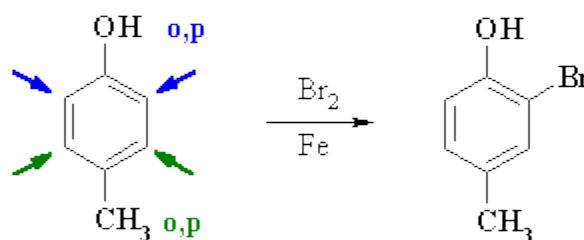


امثله على ذلك

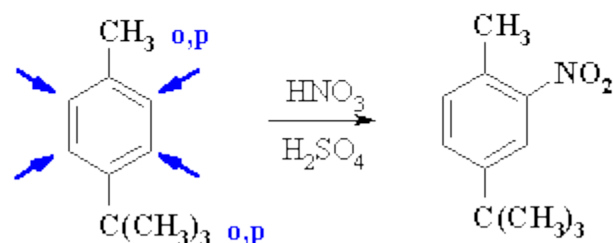
substituents reinforce each other



strongest activator controls



activating effects similar, but steric effects favour ortho to the smaller methyl group

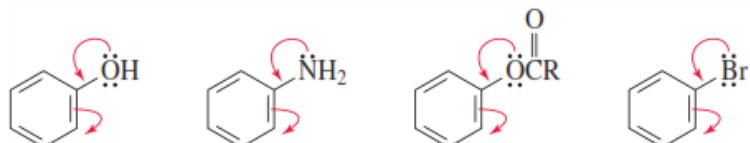




## Relative Reactivity of Substituted Benzenes

The substituents shown in Table 1 are listed according to how they affect the reactivity of the benzene ring toward electrophilic aromatic substitution compared with benzene—in which the substituent is a hydrogen. *The activating substituents make the benzene ring more reactive toward electrophilic substitution; the deactivating substituents make the benzene ring less reactive.* Remember that activating substituents donate electrons into the ring and deactivating substituents withdraw electrons from the ring.

All the *activating substituents* (except for alkyl substituents) donate electrons into the ring by resonance and withdraw electrons from the ring inductively. The fact that these substituents have been found experimentally to make the benzene ring more reactive indicates that their electron donation into the ring by resonance is more significant than their inductive electron withdrawal from the ring.



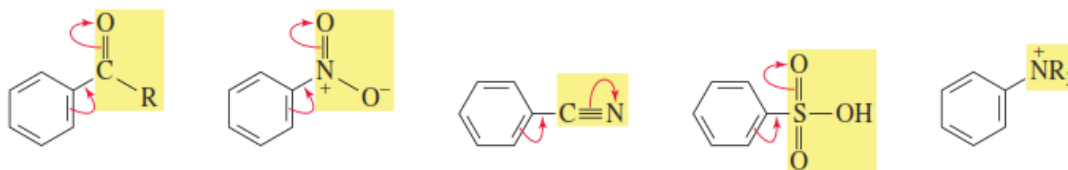
We have seen that an alkyl substituent, compared with a hydrogen, donates electrons inductively.

The halogens are *weakly deactivating substituents*; they also donate electrons into the ring by resonance and withdraw electrons from the ring inductively. Because the halogens have been found experimentally to make the benzene ring less reactive, we can conclude that they withdraw electrons inductively more strongly than they donate electrons by resonance.

All the *substituents that are more strongly deactivating than the halogens* withdraw electrons both inductively and by resonance except for the ammonium ions

### Aromaticity

( $^+\text{NH}_3$ ,  $^+\text{NH}_2\text{R}$ ,  $^+\text{NHR}_2$ , and  $^+\text{NR}_3$ ). The ammonium ions have no resonance effect, but the positive charge on the nitrogen atom causes them to strongly withdraw electrons inductively.



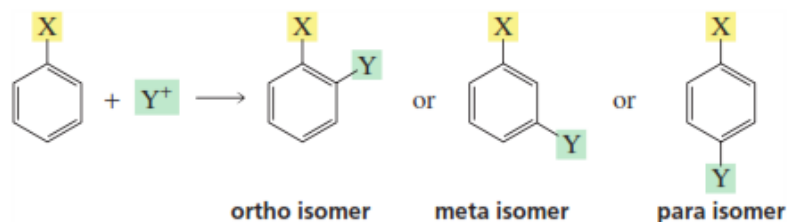
**Table 1 The Effects of Substituents on the Reactivity of a Benzene Ring toward Electrophilic Substitution**

Activating substituents	Most activating		
	$\text{—NH}_2$ $\text{—NHR}$ $\text{—NR}_2$ $\text{—OH}$ $\text{—OR}$	Strongly activating	Ortho/para directing
	$\text{—NHCR}$ $\text{—OCR}$	Moderately activating	
	$\text{—R}$	Weakly activating	
Standard of comparison $\rightarrow$	$\text{—H}$		

Deactivating substituents			
	$\text{—F:}$ $\text{—Cl:}$ $\text{—Br:}$ $\text{—I:}$	Weakly deactivating	Meta directing
	$\text{—O}$ $\text{—CH}$ $\text{—CR}$ $\text{—COR}$ $\text{—COH}$ $\text{—CCl}$	Moderately deactivating	
	$\text{—C}\equiv\text{N:}$ $\text{—SO}_3\text{H}$ $\text{—NH}_2\text{R}$ $\text{—NR}_3$ $\text{—NO}_2$	Strongly deactivating	
	$\text{—NH}_3^+$ $\text{—NHR}_2^+$		
		Most deactivating	

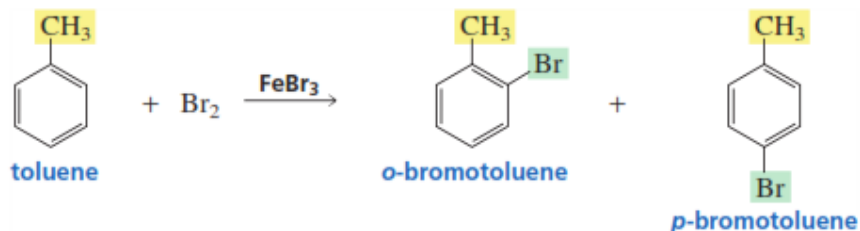
## THE EFFECT OF SUBSTITUENTS ON ORIENTATION

When a substituted benzene undergoes an electrophilic substitution reaction, where does the new substituent attach itself? Is the product of the reaction the ortho isomer, the meta isomer, or the para isomer?

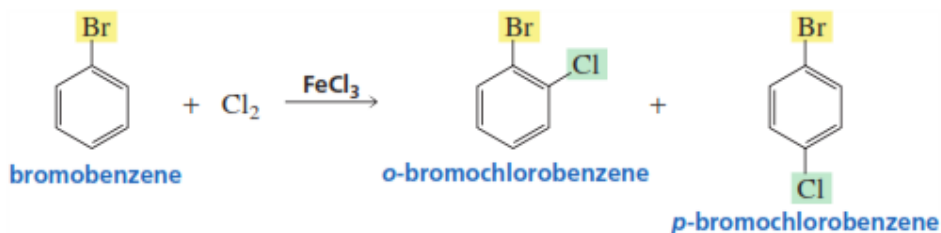


The substituent already attached to the benzene ring determines the location of the new substituent. The attached substituent will have one of two effects: it will direct an incoming substituent either to the ortho *and* para positions, or it will direct an incoming substituent to the meta position. All activating substituents and the weakly deactivating halogens are **ortho-para directors**, and all substituents that are more deactivating than the halogens are **meta directors**. Thus, the substituents can be divided into three groups:

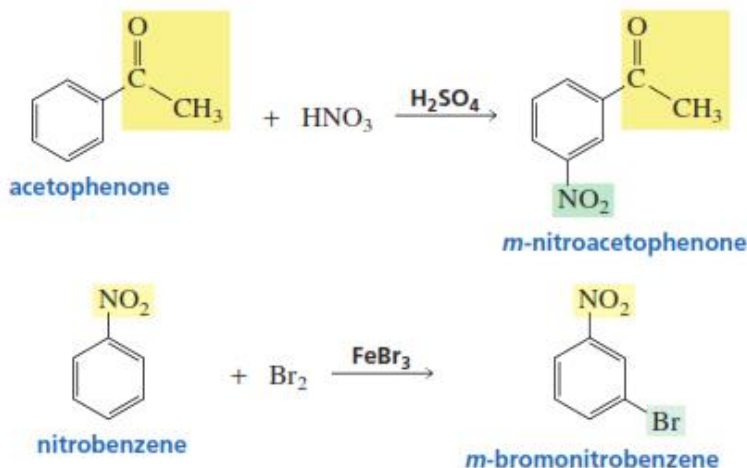
1. All *activating substituents* direct an incoming electrophile to the ortho and para positions.



2. The *weakly deactivating* halogens also direct an incoming electrophile to the ortho and para positions.



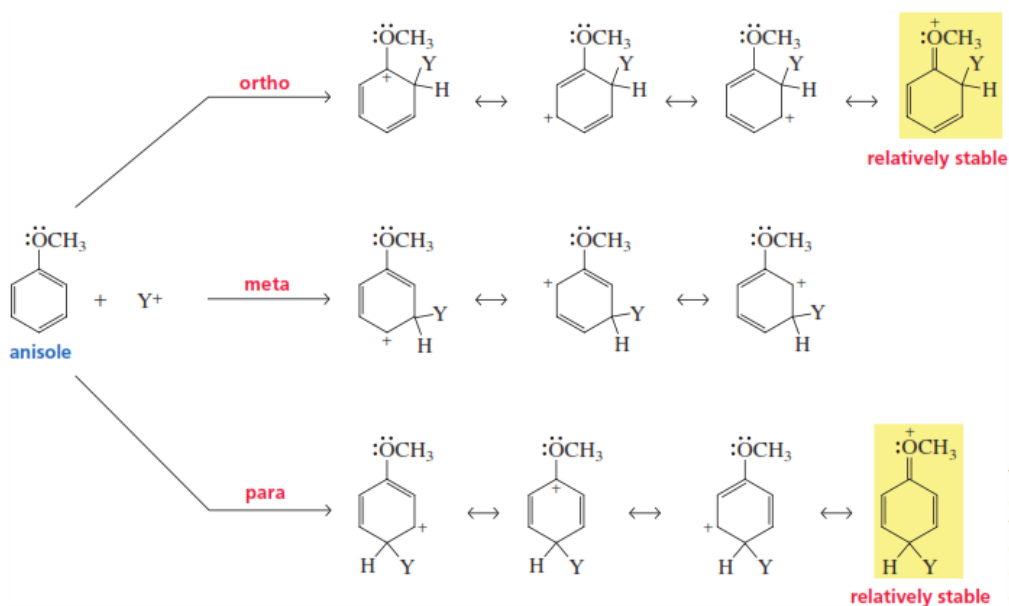
3. All *moderately deactivating and strongly deactivating* substituents direct an incoming electrophile to the meta position.



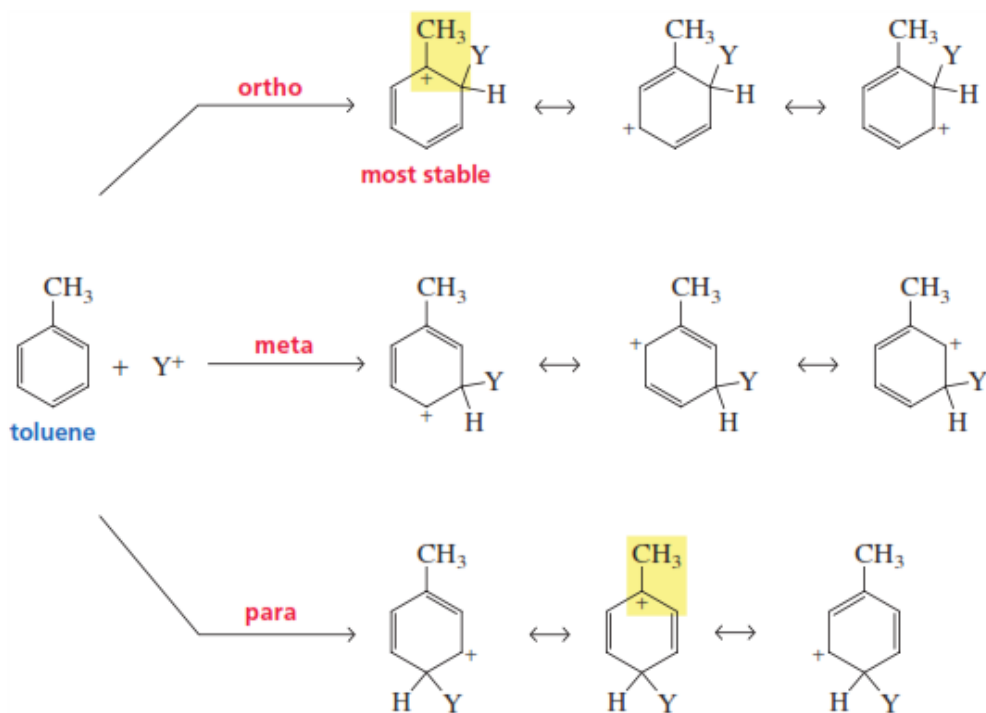
To understand why a substituent directs an incoming electrophile to a particular position, we must look at the stability of the carbocation intermediate, because as Figure 2 shows, formation of the carbocation is the rate-determining step.

When a substituted benzene undergoes an electrophilic substitution reaction, three different carbocation intermediates can be formed: an *ortho*-substituted carbocation, a *meta*-substituted carbocation, and a *para*-substituted carbocation (Figure 3). The relative stabilities of the three carbocations enable us to determine the preferred pathway of the reaction because the more stable the carbocation, the more stable the transition state for its formation, and the more rapidly it will be formed.

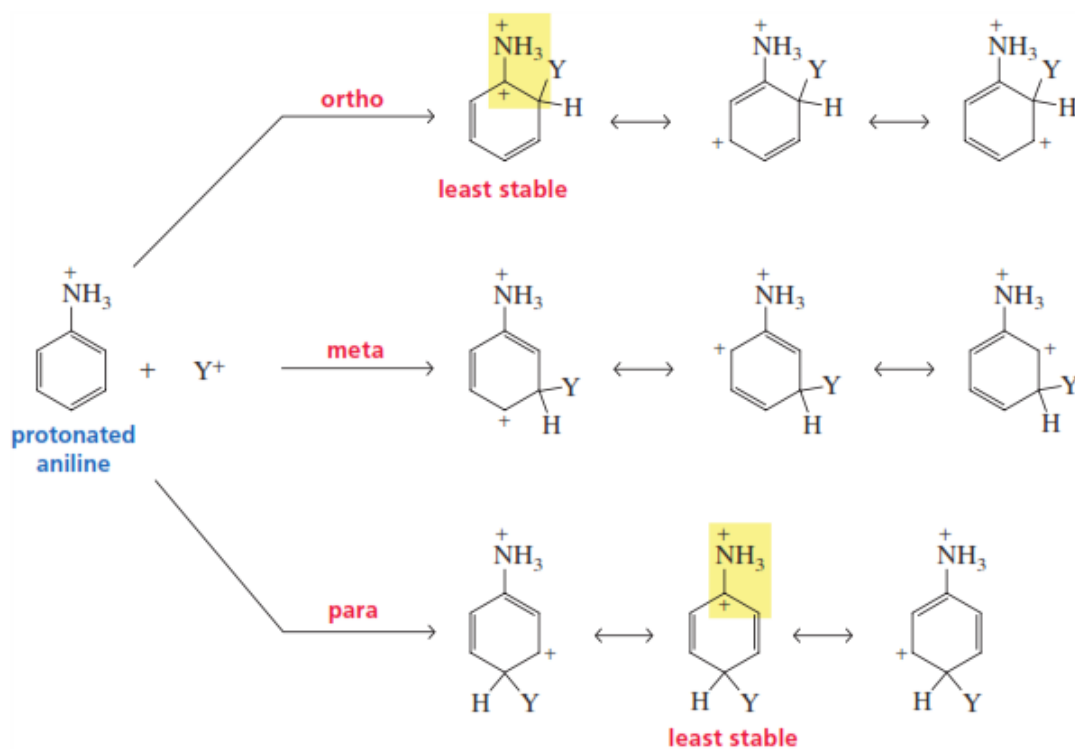
When the substituent is one that can donate electrons by *resonance*, the carbocations formed by putting the incoming electrophile on the *ortho* and *para* positions have a fourth resonance contributor (highlighted in Figure 3). This is an especially stable resonance contributor because it is the only one whose atoms (except for hydrogen) all have complete octets (that is, all have outer shells that contain eight electrons); it is obtained only by directing an incoming substituent to the *ortho* and *para* positions. Therefore, *all substituents that donate electrons by resonance are ortho-para directors*.



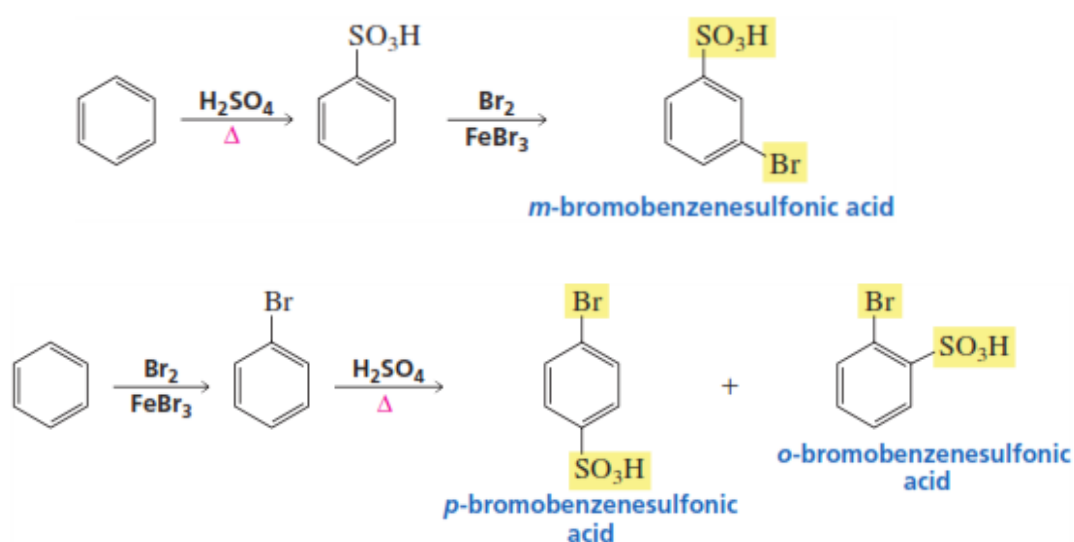
When the substituent is an alkyl group, the resonance contributors that are highlighted in Figure 4 are the most stable. In those contributors, the alkyl group is attached directly to the positively charged carbon and can stabilize it by inductive electron donation. A relatively stable resonance contributor is obtained only when the incoming group is directed to an ortho or para position. Therefore, *alkyl substituents are ortho-para directors*.

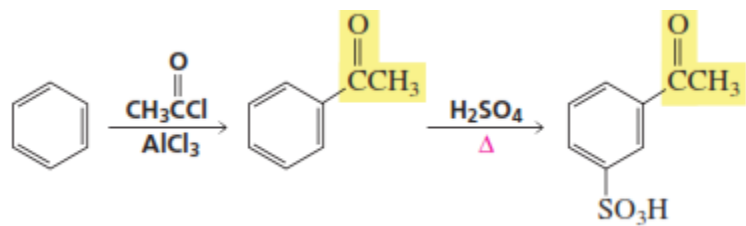
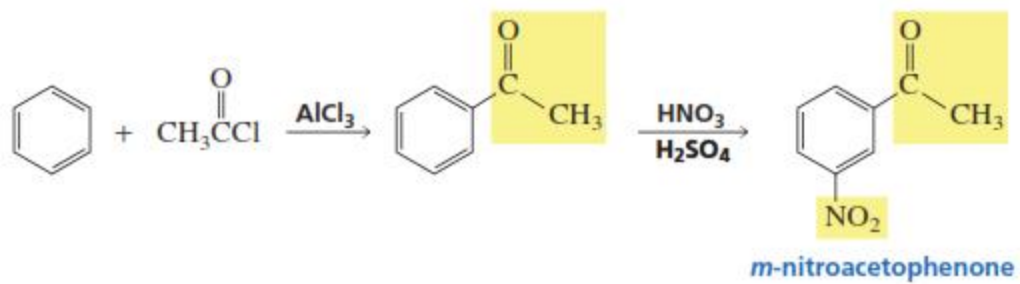


Substituents with a positive charge or a partial positive charge on the atom attached to the benzene ring will withdraw electrons inductively from the benzene ring, and most will withdraw electrons by resonance as well. For all such substituents, the resonance contributors highlighted in Figure 5 are the least stable because they have a positive charge on each of two adjacent atoms, so the most stable carbocation is formed



امثله اخرى







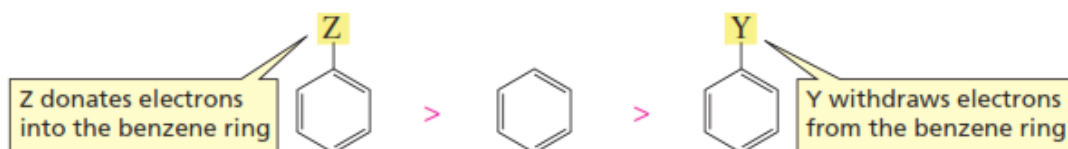
## The Effect of Substituents Group on Reactivity

اصبح من الواضح ان البنزين يتفاعل تفاعل تعويض (استبدال) الكتروفيلي electrophilic substitution reaction

والتي تم ذكرها في المحاضره السابقه (الهجنه والنترتة والسلفنه والاسيله والالكنه) ولكي نعرف فعالية المركبات الناتجه مقارنة بالبنزين اي هي فعاله اكثر او اقل من البنزين علينا فهم طبيعة هذه المعوضات وبصوره عامه تعتمد المعوضات على تأثير الحث (inductive effect) وتأثير الرنين (resonance effect) حيث المعوضات تزيد فعالية البنزين نحو التعويض الالكتروفيلي او تقلل فعاليتها كذلك تعمل على تحديد موقع الاضافه (اورثو او ميتا او بارا)

وبشكل عام

relative rates of electrophilic substitution



There are two ways substituents can donate electrons—*inductively* or by *resonance*. Substituents can also withdraw electrons *inductively* or by *resonance*.

تأثير الحث

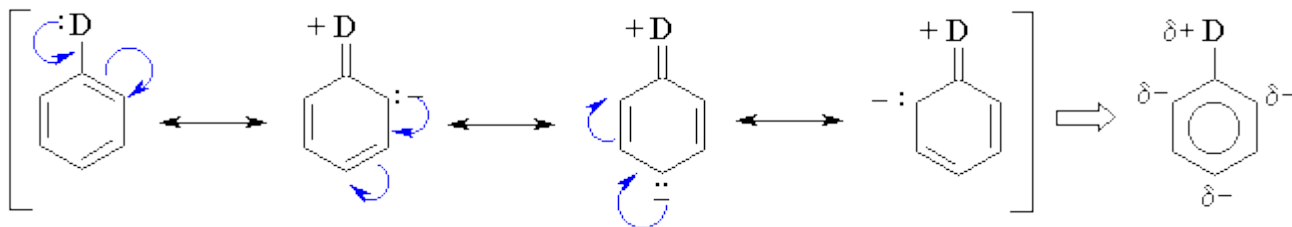
**Inductive effect** :the effects are those that occur through the  $\sigma$  system due to electronegativity type effects. These too can be either electron donating (e.g. -Me) where  $\sigma$  electrons are pushed toward the arene or electron withdrawing (e.g. -CF<sub>3</sub>, +NR<sub>3</sub>) where  $\sigma$  electrons are drawn away from the arene.

**RESONANCE**: effects are those that occur through the  $\pi$  system and can be represented by resonance structures. These can be either electron donating (e.g. -OMe) where  $\pi$  electrons are pushed toward the arene or electron withdrawing (e.g. -C=O) where  $\pi$  electrons are drawn away from the arene.

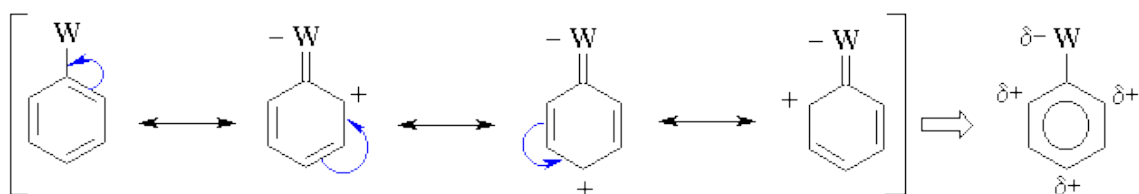
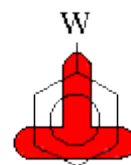
**Electron donating groups (EDG) with lone pairs** (e.g. -OMe, -NH<sub>2</sub>) on the atoms adjacent to the  $\pi$  system **activate** the aromatic ring by increasing the electron density on the ring through a **resonance donating effect**. The resonance only allows electron density to be positioned at the **ortho**- and **para**-positions. Hence these sites are **more nucleophilic**, and the system tends to react with electrophiles at these **ortho**- and **para**- sites.







**Electron withdrawing groups (EWG)** with  $\pi$  bonds to **electronegative atoms** (e.g.  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) adjacent to the  $\pi$  system **deactivate** the aromatic ring by decreasing the electron density on the ring through a **resonance withdrawing effect**. The resonance only decreases the electron density at the ortho- and para- positions. Hence these sites are **less** nucleophilic, and so the system tends to react with electrophiles at the **meta** sites.

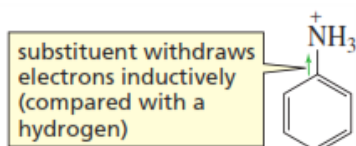
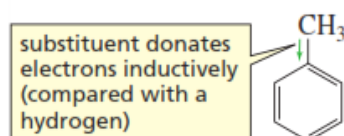


بصوره عامة المجاميع الدافعة للإلكترونات تجعل موقعي أورثو وبارا أكثر سالبية مما يزيد فعالية هذين الموقعين باتجاه التعويض الإلكتروني بهذين الموقعين

أما المجاميع السالبة للإلكترونات فإنها تزيد الشحنة الموجبة على الموقعين أورثو وبارا وبالتالي يسبب تنافر مع الإلكترونيات فلذلك توجه هذه المجاميع نحو ميتا

## Donating and Withdrawing Electrons Inductively

If a substituent that is bonded to a benzene ring is *less electron withdrawing than a hydrogen*, the electrons in the  $\sigma$  bond that attaches the substituent to the benzene ring will move toward the ring more readily than will those in the  $\sigma$  bond that attaches a hydrogen to the ring. Such a substituent donates electrons inductively compared with a hydrogen. Donation of electrons through a  $\sigma$  bond is called **inductive electron donation**. We have seen that alkyl substituents (such as  $\text{CH}_3$ ) donate electrons inductively compared with a hydrogen.

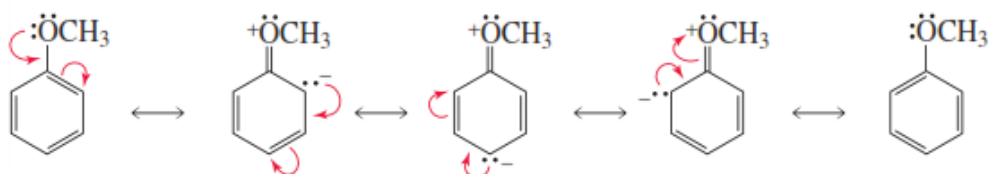


If a substituent that is bonded to a benzene ring is *more electron withdrawing than a hydrogen*, it will draw the  $\sigma$  electrons away from the benzene ring more strongly than a hydrogen will. Withdrawal of electrons through a  $\sigma$  bond is called **inductive electron withdrawal**. The  $^+\text{NH}_3$  group is an example of a substituent that withdraws electrons inductively because it is more electronegative than a hydrogen.

## Donating and Withdrawing Electrons by Resonance

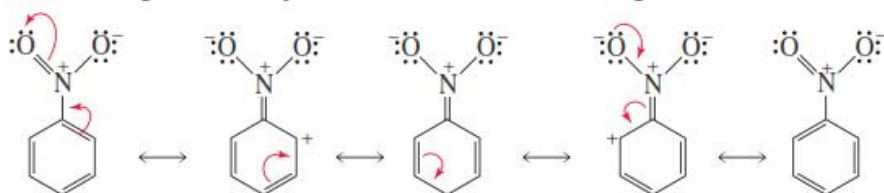
If a substituent has a lone pair on the atom directly attached to the benzene ring, the lone pair can be delocalized into the ring; these substituents are said to **donate electrons by resonance**. Substituents such as  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ , and  $\text{Cl}$  donate electrons by resonance. These substituents also withdraw electrons inductively because the atom attached to the benzene ring is more electronegative than a hydrogen.

donating electrons by resonance into a benzene ring



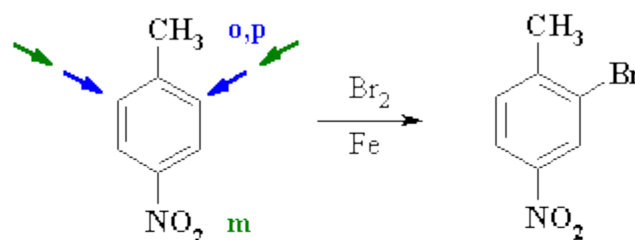
If a substituent is attached to the benzene ring by an atom that is doubly or triply bonded to a more electronegative atom, the  $\pi$  electrons of the ring can be delocalized onto the substituent; these substituents are said to **withdraw electrons by resonance**. Substituents such as  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ , and  $\text{NO}_2$  withdraw electrons by resonance. These substituents also withdraw electrons inductively because the atom attached to the benzene ring has a full or partial positive charge and, therefore, is more electronegative than a hydrogen.

**withdrawing electrons by resonance from a benzene ring**

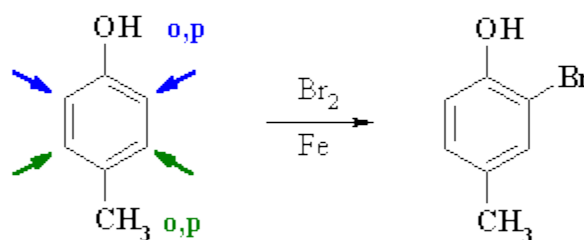


امثله على ذلك

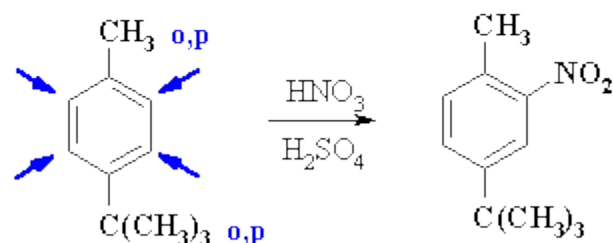
substituents reinforce each other



strongest activator controls



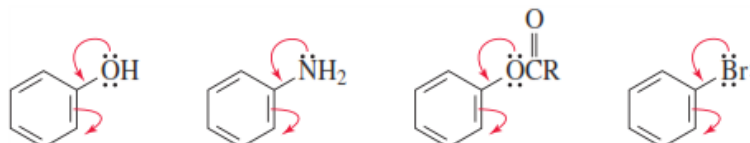
activating effects similar, but steric effects favour ortho to the smaller methyl group



## Relative Reactivity of Substituted Benzenes

The substituents shown in Table 1 are listed according to how they affect the reactivity of the benzene ring toward electrophilic aromatic substitution compared with benzene—in which the substituent is a hydrogen. *The activating substituents make the benzene ring more reactive toward electrophilic substitution; the deactivating substituents make the benzene ring less reactive.* Remember that activating substituents donate electrons into the ring and deactivating substituents withdraw electrons from the ring.

All the *activating substituents* (except for alkyl substituents) donate electrons into the ring by resonance and withdraw electrons from the ring inductively. The fact that these substituents have been found experimentally to make the benzene ring more reactive indicates that their electron donation into the ring by resonance is more significant than their inductive electron withdrawal from the ring.



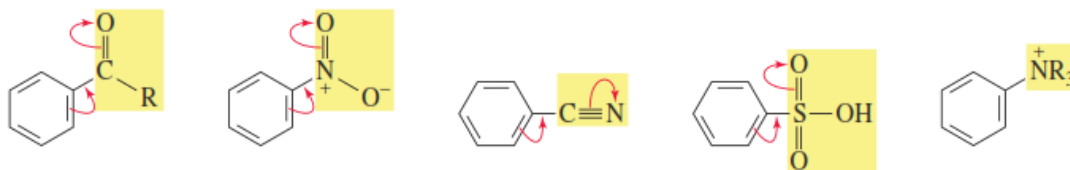
We have seen that an alkyl substituent, compared with a hydrogen, donates electrons inductively.

The halogens are *weakly deactivating substituents*; they also donate electrons into the ring by resonance and withdraw electrons from the ring inductively. Because the halogens have been found experimentally to make the benzene ring less reactive, we can conclude that they withdraw electrons inductively more strongly than they donate electrons by resonance.

All the *substituents that are more strongly deactivating than the halogens* withdraw electrons both inductively and by resonance except for the ammonium ions

### Aromaticity

( $^+\text{NH}_3$ ,  $^+\text{NH}_2\text{R}$ ,  $^+\text{NHR}_2$ , and  $^+\text{NR}_3$ ). The ammonium ions have no resonance effect, but the positive charge on the nitrogen atom causes them to strongly withdraw electrons inductively.



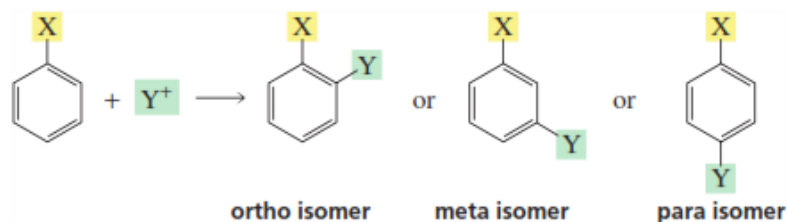
**Table 1 The Effects of Substituents on the Reactivity of a Benzene Ring toward Electrophilic Substitution**

Activating substituents	Most activating		
	$\text{—NH}_2$ $\text{—NHR}$ $\text{—NR}_2$ $\text{—OH}$ $\text{—OR}$	Strongly activating	Ortho/para directing
	$\text{—NHCR}$ $\text{—OCR}$	Moderately activating	
	$\text{—R}$	Weakly activating	
Standard of comparison $\rightarrow$	$\text{—H}$		

Deactivating substituents			
	$\text{—F:}$ $\text{—Cl:}$ $\text{—Br:}$ $\text{—I:}$	Weakly deactivating	Meta directing
	$\text{—CHO}$ $\text{—CH=O}$ $\text{—COOR}$ $\text{—COR}$ $\text{—COOH}$ $\text{—COCl}$	Moderately deactivating	
	$\text{—C}\equiv\text{N:}$ $\text{—SO}_3\text{H}$ $\text{—NH}_2^+\text{R}$ $\text{—NR}_3^+$ $\text{—NO}_2$	Strongly deactivating	
	$\text{—NH}_3^+$ $\text{—NHR}_2^+$		
	Most deactivating		

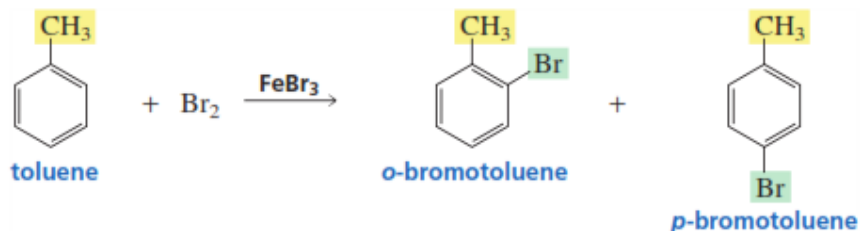
## THE EFFECT OF SUBSTITUENTS ON ORIENTATION

When a substituted benzene undergoes an electrophilic substitution reaction, where does the new substituent attach itself? Is the product of the reaction the ortho isomer, the meta isomer, or the para isomer?

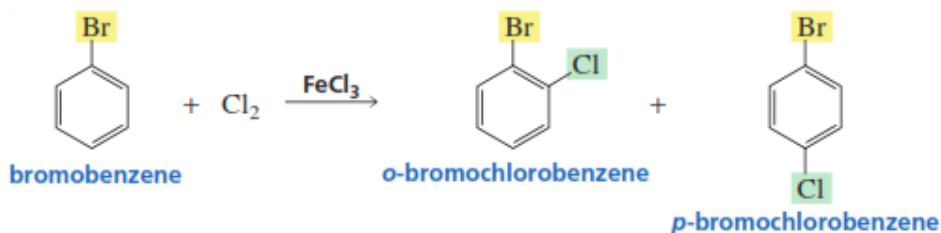


The substituent already attached to the benzene ring determines the location of the new substituent. The attached substituent will have one of two effects: it will direct an incoming substituent either to the ortho *and* para positions, or it will direct an incoming substituent to the meta position. All activating substituents and the weakly deactivating halogens are **ortho-para directors**, and all substituents that are more deactivating than the halogens are **meta directors**. Thus, the substituents can be divided into three groups:

1. All *activating substituents* direct an incoming electrophile to the ortho and para positions.

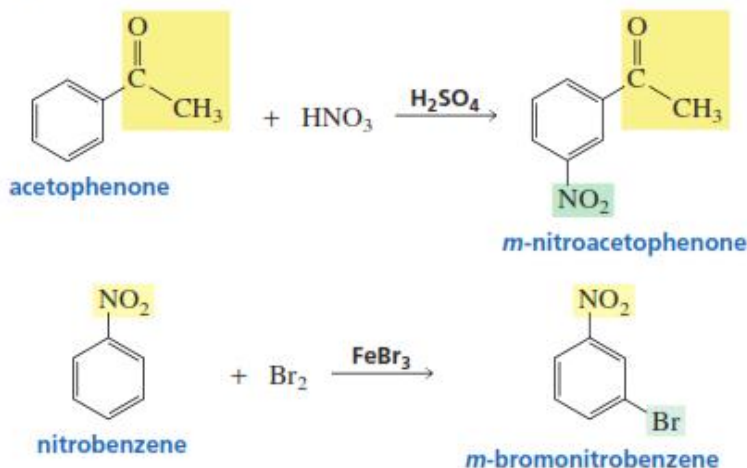


2. The *weakly deactivating* halogens also direct an incoming electrophile to the ortho and para positions.





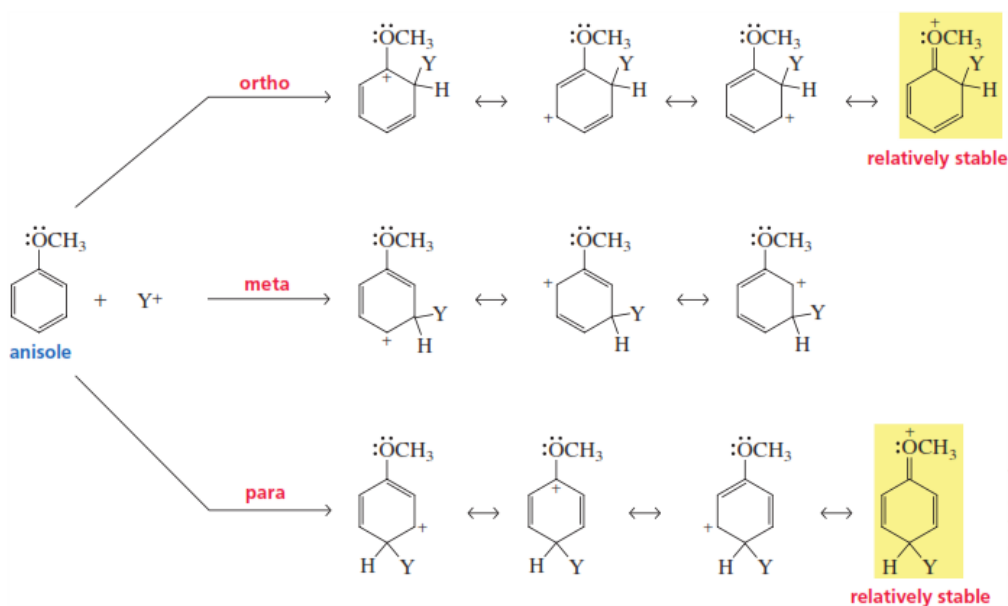
3. All *moderately deactivating and strongly deactivating* substituents direct an incoming electrophile to the meta position.



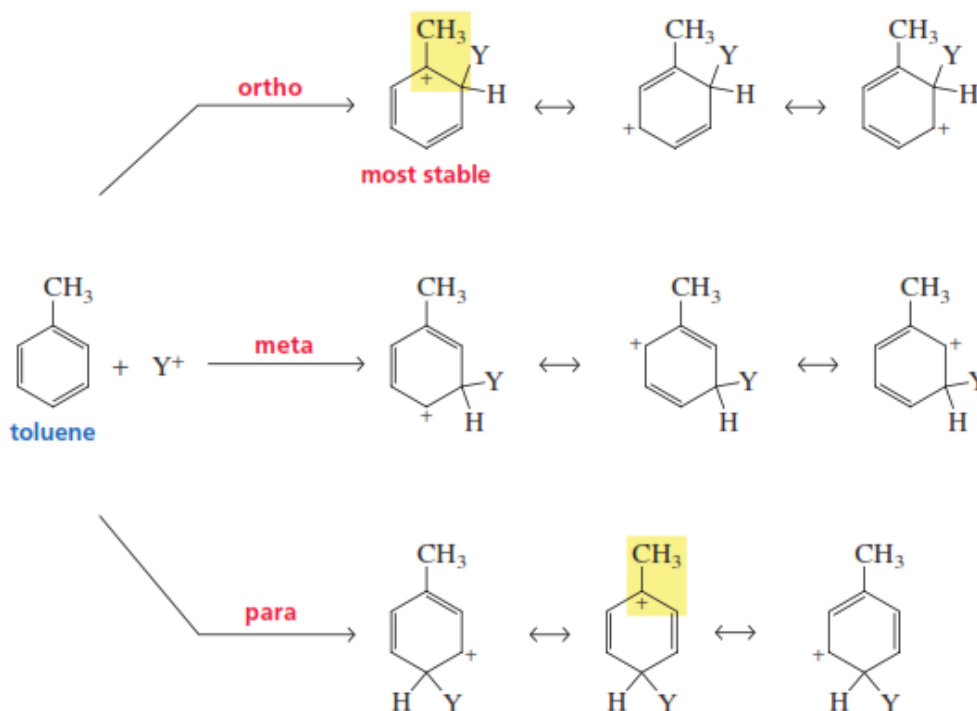
To understand why a substituent directs an incoming electrophile to a particular position, we must look at the stability of the carbocation intermediate, because as Figure 2 shows, formation of the carbocation is the rate-determining step.

When a substituted benzene undergoes an electrophilic substitution reaction, three different carbocation intermediates can be formed: an *ortho*-substituted carbocation, a *meta*-substituted carbocation, and a *para*-substituted carbocation (Figure 3). The relative stabilities of the three carbocations enable us to determine the preferred pathway of the reaction because the more stable the carbocation, the more stable the transition state for its formation, and the more rapidly it will be formed.

When the substituent is one that can donate electrons by *resonance*, the carbocations formed by putting the incoming electrophile on the ortho and para positions have a fourth resonance contributor (highlighted in Figure 3). This is an especially stable resonance contributor because it is the only one whose atoms (except for hydrogen) all have complete octets (that is, all have outer shells that contain eight electrons); it is obtained only by directing an incoming substituent to the ortho and para positions. Therefore, *all substituents that donate electrons by resonance are ortho-para directors*.

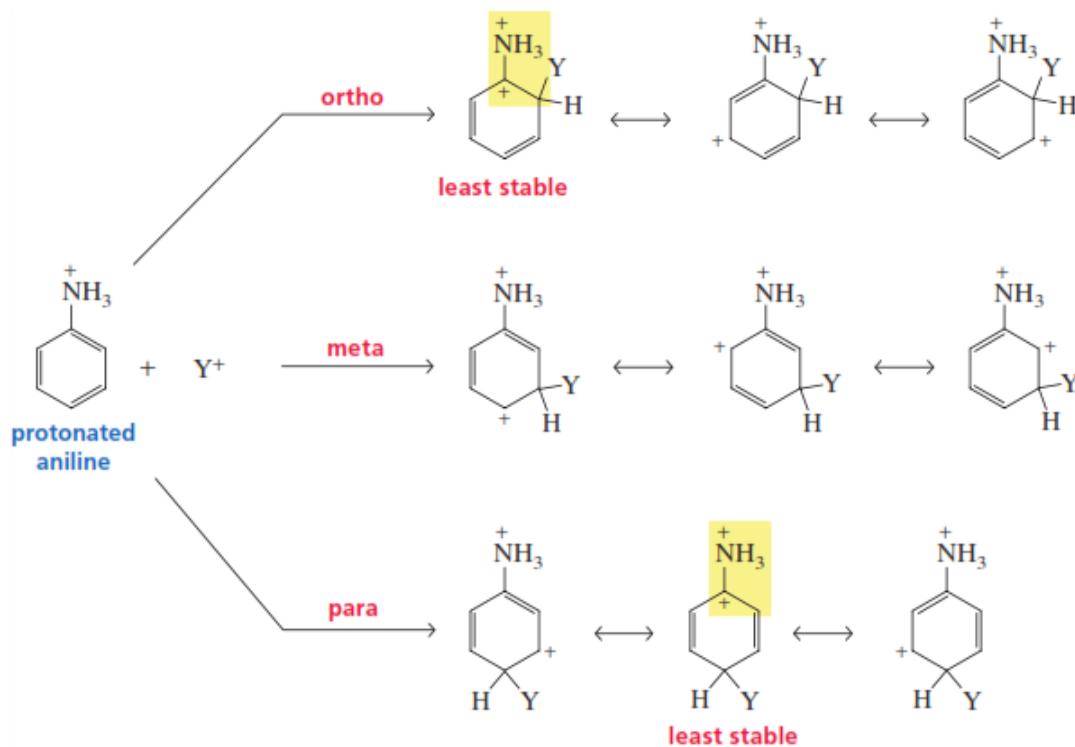


When the substituent is an alkyl group, the resonance contributors that are highlighted in Figure 4 are the most stable. In those contributors, the alkyl group is attached directly to the positively charged carbon and can stabilize it by inductive electron donation. A relatively stable resonance contributor is obtained only when the incoming group is directed to an ortho or para position. Therefore, *alkyl substituents are ortho-para directors*.





Substituents with a positive charge or a partial positive charge on the atom attached to the benzene ring will withdraw electrons inductively from the benzene ring, and most will withdraw electrons by resonance as well. For all such substituents, the resonance contributors highlighted in Figure 5 are the least stable because they have a positive charge on each of two adjacent atoms, so the most stable carbocation is formed



امثلة اخرى

