

Alicyclic chemistry

Classification of organic Compounds

تصنيف المركبات العضوية

organic compounds



Cyclic Aliphatic Compound. They contain one or more all Carbon rings which may be either saturated

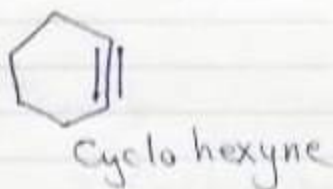
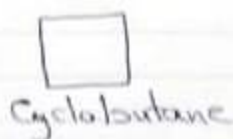
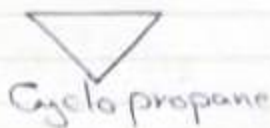
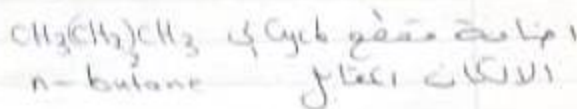
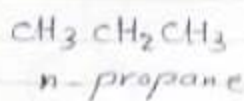
or unsaturated, but don't have aromatic character.

هي مركبات الهيدروكربونية تحتوي على حلقات واحدة أو أكثر من حلقات الكربون والتي تكون إما مشبعة أو غير مشبعة لكن ليس لها طابع عطري

Nomenclature

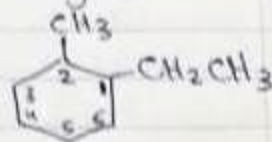
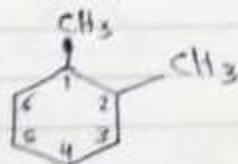
التسمية

- ① adding the prefix **Cyclo** to the name of the corresponding straight chain hydrocarbons.



- ② if two or more alkyl group or other substituent groups are present in the ring

their positions are indicated by arabic numbers 1, 2, 3, 4-

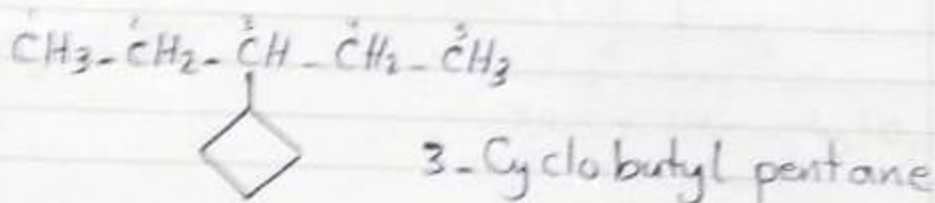
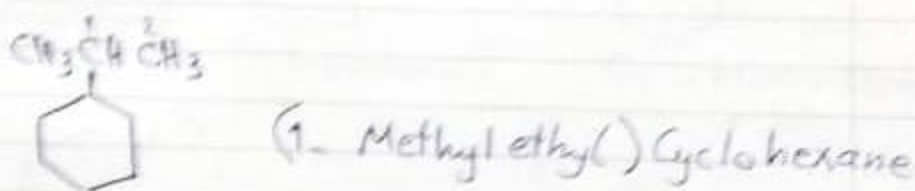
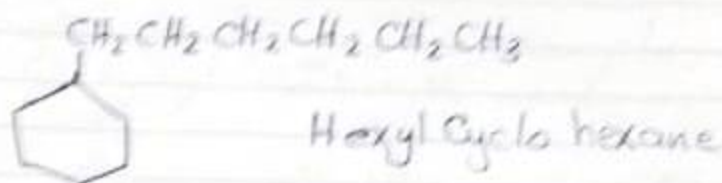


1,2-dimethyl Cyclohexane

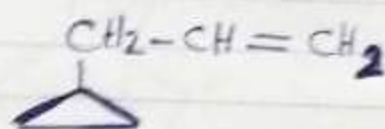
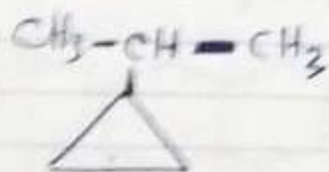
1-ethyl-2-methyl
Cyclohexane

عند وجود مجموعتين أو أكثر نعوضه على الحلقة نوضح بالارقام

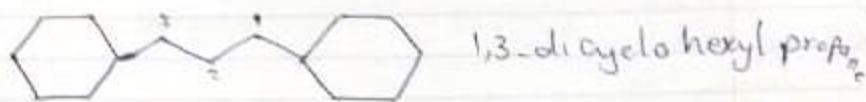
- ③ if the ring contains more or equal number of carbon atoms than the alkyl group attached to it, it is named as a derivative of cycloalkane and alkyl group is treated as a substituent group.



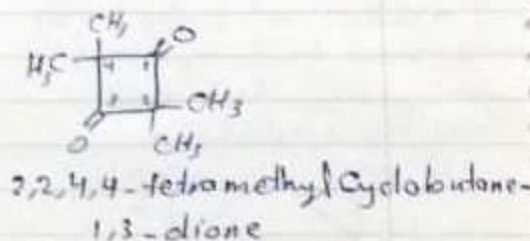
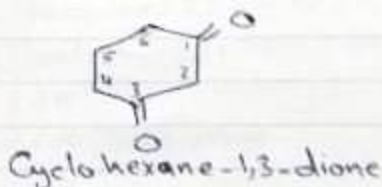
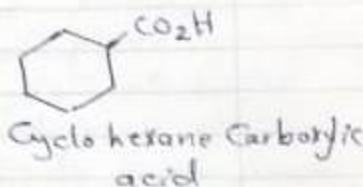
سما تسمى المركبات التالية



④ if more than one acyclic ring is attached to a side chain



⑤ other groupings, for example, hydroxyl, Carbonyl, Carboxylic acid



⑥ if alicyclic containing of two rings only take prefix "bicyclo-"



bicyclo[4.4.0]decane

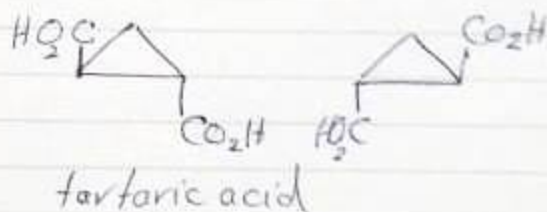


bicyclo[2.2.1]heptane

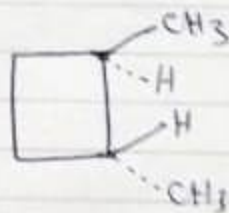
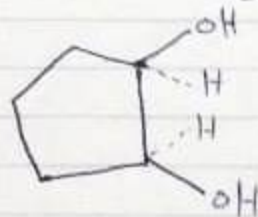
البنية الفراغية Stereochemistry

المتماكبات الهندسية Geometrical isomers

- | Cis | Trans |
|---|---|
| ① The substituted in the opposite of plane
المتماكب الهندسي تكون متقابل
على جانبي السطح | ① The substituted in the same side of the plane
المتماكب الهندسي تكون في متواليات
على نفس السطح |
| ② Don't have plane symmetry
لا تمتلك محور تماثل | ② have plane symmetry
تمتلك محور تماثل |
| ③ optical activity
نشطة بصرياً | ③ Don't have optical activity
غير نشطة بصرياً |
| ④ has two enantiomers
D (Dextro-rotatory) and
L (Leavo-rotatory)
يسمى (meso form) | ④ Called "meso form"
because don't have able
to rotat
لأنه لا يمكنه الدوران |



سواء أعطى اسم الزاوي لكل من المركبات الناتجة



Classification of Alicyclic Compounds

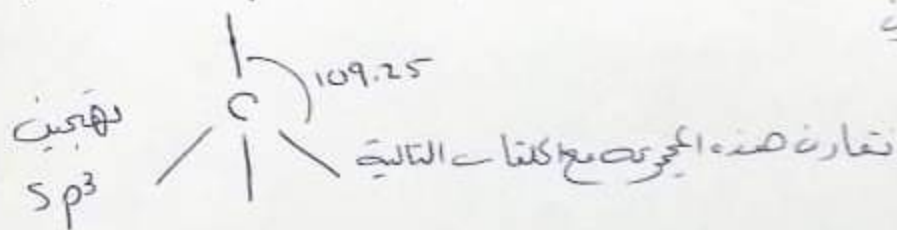
تصنيف المركبات الحلقية الأليفاتية

- ① small ring $\implies n = 3, 4$
- ② normal ring $\implies n = 5, 6, 7$
- ③ medium ring $\implies n = 8 - 11$
- ④ large ring $\implies n = 12 \dots$

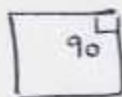
Strain theory

نظرية إجهاد

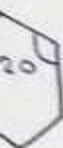
وهي من النظريات المهمة إذا رجعنا إلى نظام T.d بالنسبة للكربون



$$\frac{109.25}{60.56} = 48.72$$



$$\frac{109.25}{90}$$



$$\frac{109.25}{120}$$

علاقة بالهجين وهو sp^3
 زاوية في إس. إن. إن. إن. إن.
 49 درجة عن الطبيعي

عما ان السد الزاوي في السايكلوهيكلان يكون اكثر ماعنى هذا
 يؤدي الى ان المرتبة طاقته عالية واستقرارته قليلة وبالتالي
 عملية قصير وتكونه ضعيفة ولذلك يسهل للسايكلوهيكلان

اما السايكلوهيكلان فهنا نرى ان السد منه يعتبر الانزل لانه
 اقرب مما يكون للمرتبة المعتاد وهذا ما يجعله اسهل بالتصغير

اما السايكلوهيكلان ففي البداية كان يعتقد ان فيه سد زاوي
 فهو حتى يتحصر احتياج الى فتح الحلقة سد ثمينه 11 درجة لهذا
 الكلام صحيح اذا كان السايكلوهيكلان مرتب مسوي لكن لو
 ضا بعد بانه بشكل اشكال غير مسوي بالفراغ مثل

twist boat , Half chair , Boat , chair

هذه المركبات تنقل اذ من مسوي بالفراغ ، لذلك فان
 السايكلوهيكلان هو الاكثر استقراراً من كل المركبات الحلقية

واعتماداً على صاب طاقته الاعتراف للمرتبات المختلفة

$$\text{Enthalpy excess} = - \left[\Delta H_n - \frac{\Delta H(C_6H_{12})_n}{6} \right]$$

n = 3	4	5	6	7	8	9	10	11
E _{ex} = 27.6	26	6.5	0	6.3	9.6	12.6	12	11

الانزل 7

منه ومنه

من قيم ال Enthalpy excess نلاحظ ان السائلوهكان
 له قيمة = 0 اي انه الأكثر استقرار اي انه لا يحتوي على
 اي نوع من انواع الشد اما الحلقات من (8-11) فنلاحظ
 ظهور نوع جديد من الشد ويسمى non-classical strain
 وهذا الشد ناتج من non-bonded hydrogen

اما الحلقات من $n=12$ فممازوف فنلاحظ عدم امتدادها على
 هذا النوع من الشد وذلك لكبير الحلقة وتوسع مركزها
 ومرتبطا .

ان كل هذه النظريات الموضومة للشد الحلقي جاريا لعالم
 Van Bayer سنة (1885) .

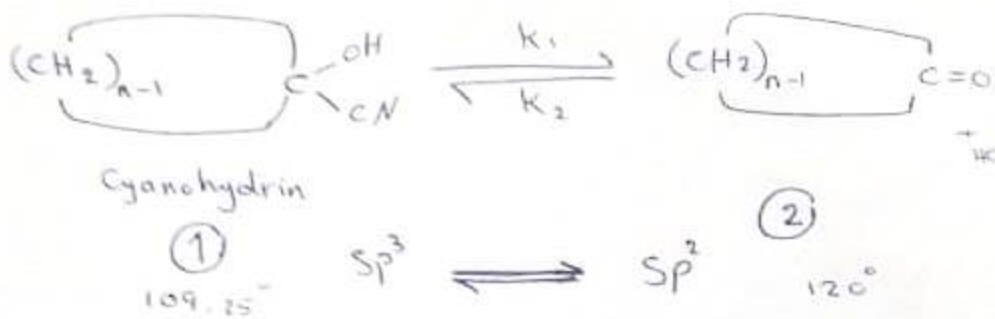
Ring Size effect

تأثير حجم الحلقة

① Equilibrium Controlled Reactions
 تفاعلات مسيطر عليها بالتوازن حينئذ تكون نتيجة التفاعل تعتمد على استقراريات
 الترموديناميكية للحمارة، المتعادلة والنواع

② Kinetically
 تفاعلات مسيطر عليها مركبياً
 حينئذ يكون الاعتماد على الاختلاف في الطاقة البره بين التفاعلات
 والحالة الانتقالية

① Equilibrium Controlled Reactions



في الحلقات 3,4

إذا كان المركب ① يعاين من شد وهو تهجين sp^3 فإن تفاعله لتكوين الكاربونيل بشرط التحول إلى تهجين sp^2 وتهجين sp^2 بشرط على ذرة الكاربون المرهبة أن يكون بشكلها مثلث متساوي وهذا الشيء شبه مستحيل في هذا النوع من الحلقات لذلك فإن تفاعلاتها لتكوين مركبات الكيتون الحلقية تفاعلاته بطيئة وذات طاقة عالية جداً. أما في التفاعل الانعكاسي فالعكس صحيح. فعملية التحول من sp^2 إلى sp^3 ستكون سهلة جداً وذات طاقة واطئة وذلك للتخلص من شد العاين الناتج من تهجين sp^2 (مثل متساوي) والتحول إلى sp^3 (صدم رباعي)

في الحلقات 5,6

إن الحلقات الخماسية والسادسية في المركب ① لا تتحول على أي شد حلقية وذلك لكبر الحلقات وتقل أشكال متفرقة بالزوايا (chair...) وذات طاقات واطئة وتواجهين من نوع sp^3 فعملية تحولها إلى مركب كيتوني ذات تهجين sp^2 عملية صعبة وتحتاج طاقة عالية ومرتفعة واطئة لا تزال متفرقة أشكالها المتفرقة بالزوايا. أما في التفاعل الانعكاسي فالعكس صحيح فعملية التحول من sp^2 غير متراكم sp^3 متفرقة هي عملية سهلة وذات طاقة واطئة واستقرارية عالية وسريعة عالية وذلك لعودة الأشكال المتفرقة للحلقات 5,6

في الخلفيات (7-11)

- اذا كانت المركب ① قريب حلقين، فإنه سوف يعان من عدم تير اللامسكين
 ناتج من التداخل اللاتماهي لذرات الهيدروجين والكربون. والخلفيات (7-11)
 تغطي تحرك ذرات الكربون فيها من تهجين sp^3 الى تهجين sp^2 في
 سلاسل ذات طابع داخنة مقارنة بالخلفيات (3-6)

- فاذا اطلعت هذه الخلفيات تهجين sp^2 معناه اطلعت تطلت مستوى
 وبالتالي تفهم على حاله، ليس الناتج من التداخل اللاتماهي لذرات H
 - اما في التفاعل الانعكاسي فالعكس صحيح، ما ان سرية التفاعل تكون طبيعية
 وذلك لانه يقول من نظام قامة التير اللامسكين في مركب الكاربونيل
 (sp^2) الى نظام فيه عدم تير اللامسكين عالي انكس طابع واخرى استقرارية
 وانكس تكوناً.

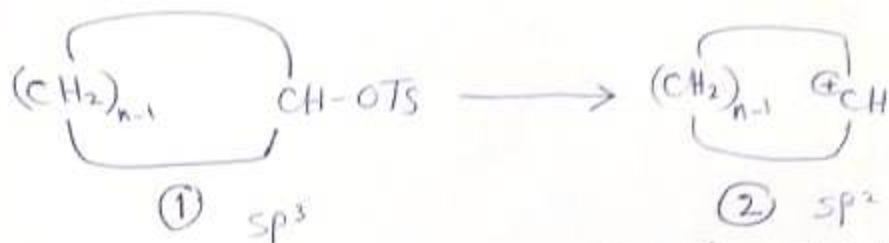
في الخلفيات (12-∞)

في المركب ① ما ان عليك اعداد تهجين sp^2 تكون سلاسل جيداً لان الخلفيات
 جميعاً كبير جداً وسببه تهجين وتغلين sp^2 (تطلت مستوى).
 لذا لا يوجد غير قوتك لاعداد تهجين sp^2 الذي هو اقل استقراراً من تهجين sp^3
 فالخلفيات ابر من 12 ذرة لا يكون لا تقبل على اي نوع من انواع التير الاذلي او غير
 اللامسكين لذلك هو لا تقبل المبررات للتير الى نظام sp^2 لذلك سوف تكون
 سرية التفاعل اذلي (K_1) طبيعية وناك طابع عاليه. اما في التفاعل الانعكاسي
 (K_2) فالعكس صحيح لانه سوف يقول انه نظام تير مستقر sp^2 الى نظام آخر
 استقراراً sp^3 .
 والمجدول التالي يوضح ذلك

n	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$K \times 10^2$	21	0.1	13	26	170	high	112	31	26	6

non-classical strain instability

② Kinetically Controlled reaction



إذا كان المركب ① سيتولى على محبوسه مغادرة سهلة وهو عرضة لتفاعل من نوع $\text{S}_{\text{N}}1$ (إن هذا التفاعل لا يفضل $\text{S}_{\text{N}}2$ الاغاسر) وهذا يعني أنه سوف يتكون مركب وسيط (كاربوكاتيون Carbenium) ذات التهيكل sp^2 ، أي سوف يتحول النظام من $(\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2)$ (علماً أن هذا التفاعل غير انعكاسي)

أي أن كل تعاليل الحالة بـ انتبة للتفاعل الأول تنطبق على هذا التفاعل تماماً
والجدول التالي يوضح ذلك

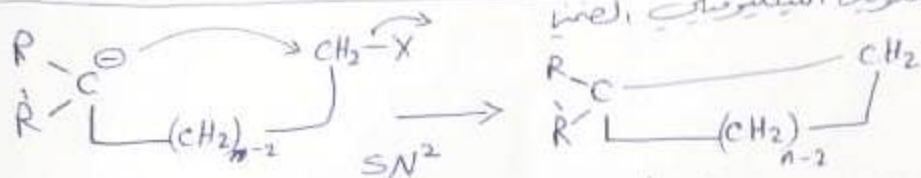
n	3	4	5	6	7	8	9
k	3×10^{-3}	11.7	14.0	1.0	25.3	191	172

Synthesis of Alicyclic Compound

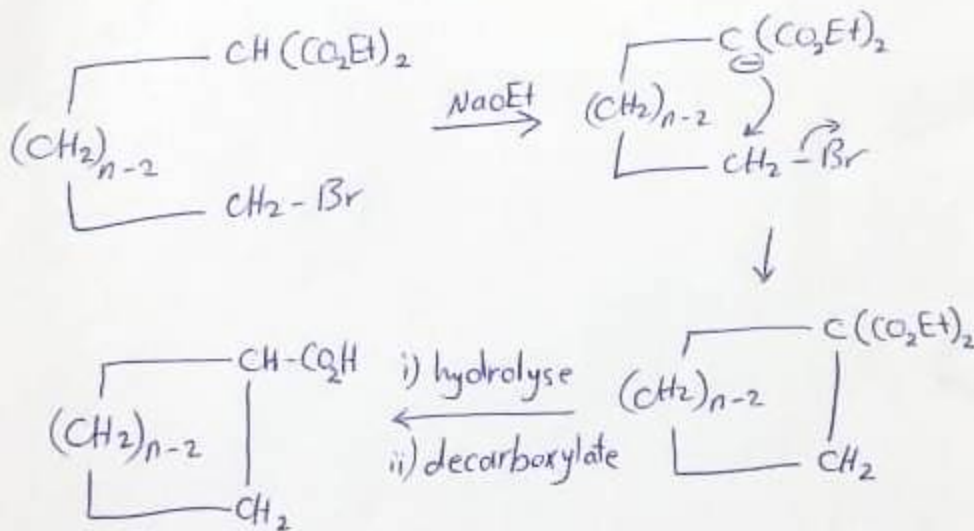
عن طريق تحضير المركبات Alicyclic من المركبات المفتوحة

① Formation of one bond at time

I Intra molecular Nucleophilic displacement



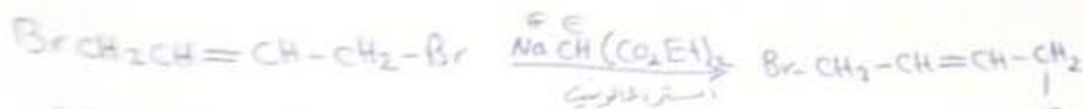
التفاعل سلك ميكانيكياً S_N^2 لأن الهجوم النيكلونيائي لمحورته الكارباسيد ومخارطة المحورته (الماليد) حدثت على نفس الجزيرة (متمين).



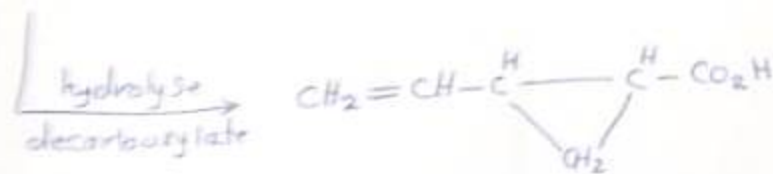
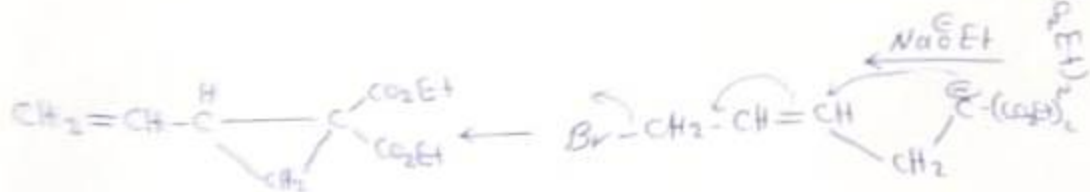
هذا النوع من التفاعل هو غير عكسي irreversible so there Reaction is Kinetically Controlled.

منه (التفاعل سيزيم لتحضير الحلقات من 3-6) لأنه تفاعل غير عكسي

مثالاً غير مشبع compound

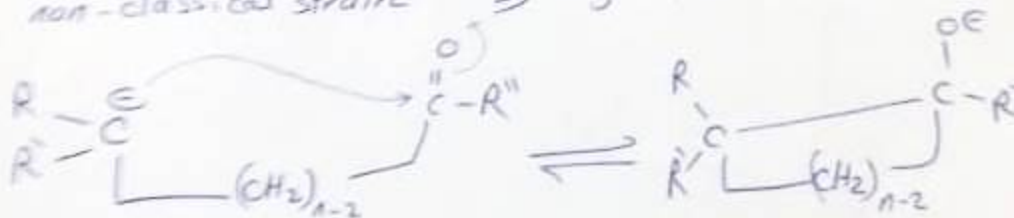


1,4-dibromo but-2-ene



II Intra molecular Carbonyl addition reaction

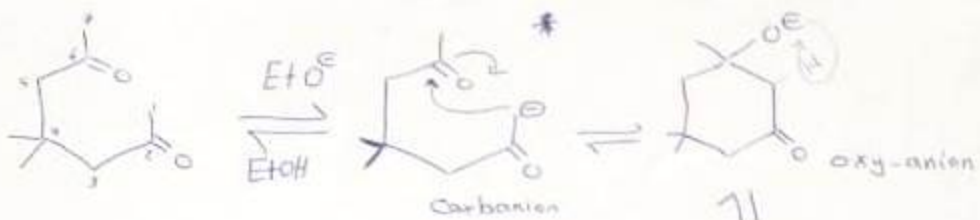
هنا التفاعل هو نوع من تفاعل غير عادي (3,4) ويكون هذا التفاعل جيد لتخليق الكافا (5,6) والسبب في ذلك هو angle strain non-classical strain



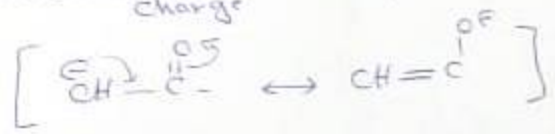
R'' = alkyl, aryl, alkoxy group

إذا كانت مجموعة R'' مجموعة ألكيل أو أريل ومجموعة الكافا (Carbanion) هي الميراثية أو كيتون مستقر في تفاعل تآخيف كما في

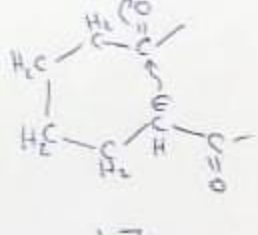
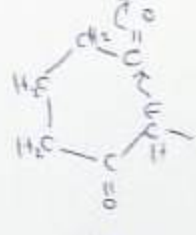
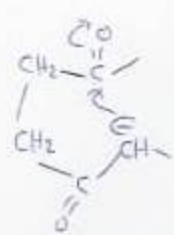
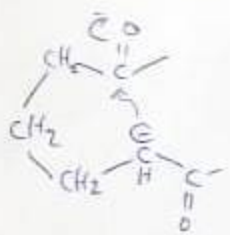
4,4-dimethyl hept 2,6-dione



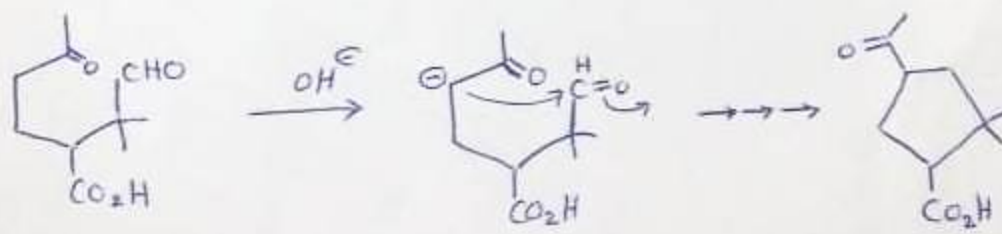
* يتبع ان يكون هذا النوع من الكاربينات (ايون الكاربينات) سبباً لاستقراره
 مع عدم تمرکز شحنة السالبة (delocalization of the negative charge) وعند مشاهدة
 الرنين لاي



وهذا نستنتج انه 1,4-diketones و 1,6-diketones يكونا عطفاً هامياً
 بينما 1,5-diketones و 1,7-diketones يكونا عطفاً هامياً



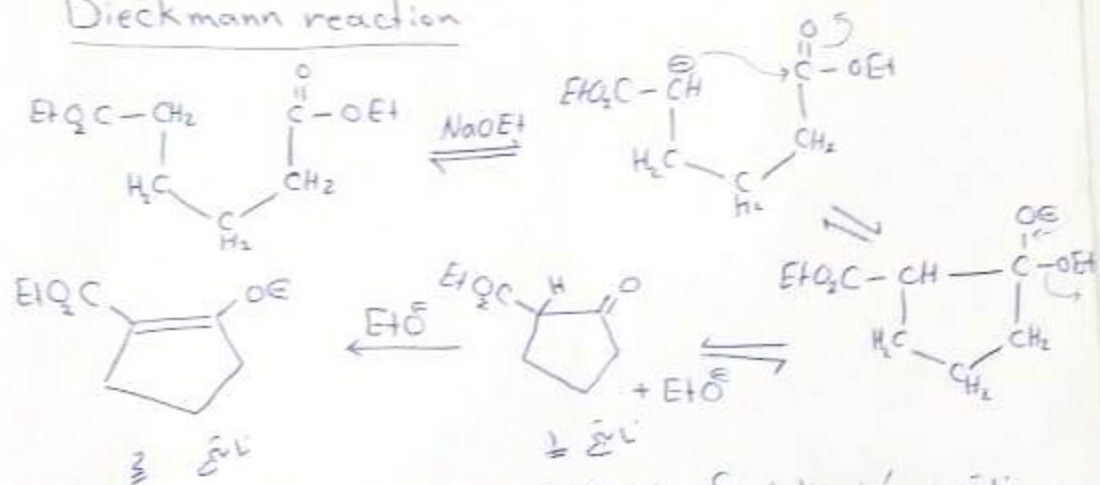
وهذا النوع من التفاعل ايضاً مع الالدهايدية



اذن تحتاج جميع سابعه لاستقرار ايون الكاربينات (Carboanion)

عندما تكون R^+ هي مجموعة alkoxyl يمكنه التفاعل مع املاح الكاربونات
 انه مجموعة استر يعرف هذا التفاعل بـ

Dieckmann reaction

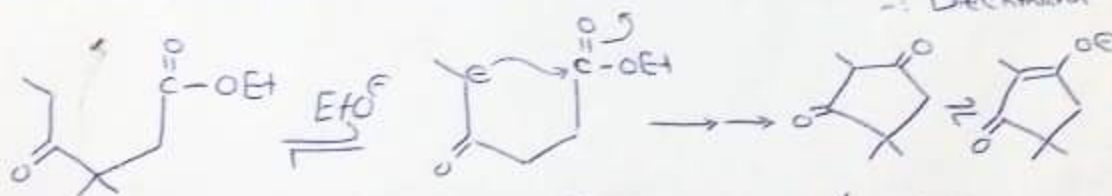


نتائج في يكون هذا الشكل عند احيات acidic media
 [hydrochloric acid
 acetic acid]

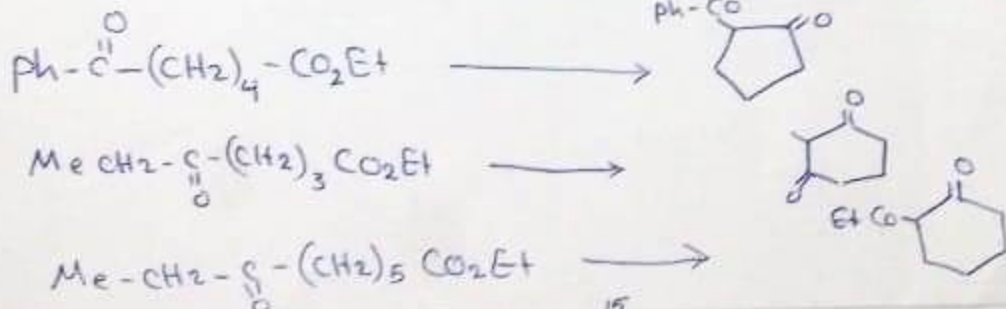
نتائج في يكون هذا الشكل عند احيات basic media
 (enolate anion)

لجعل هذا، لتفاعل من عاكسي بجانب NaH بدل الـ EtO^-

مثال اخر لتفاعل الاستيل داخل الميزية نتجت كيتو-استر وهو ايضا تحت تفاعل
 -∴ Dieckmann

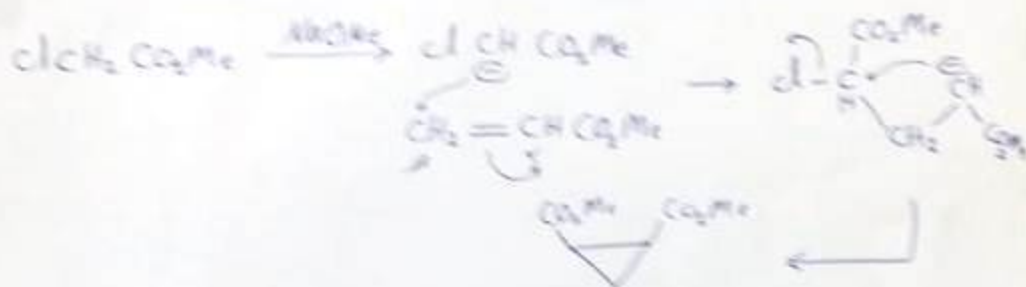
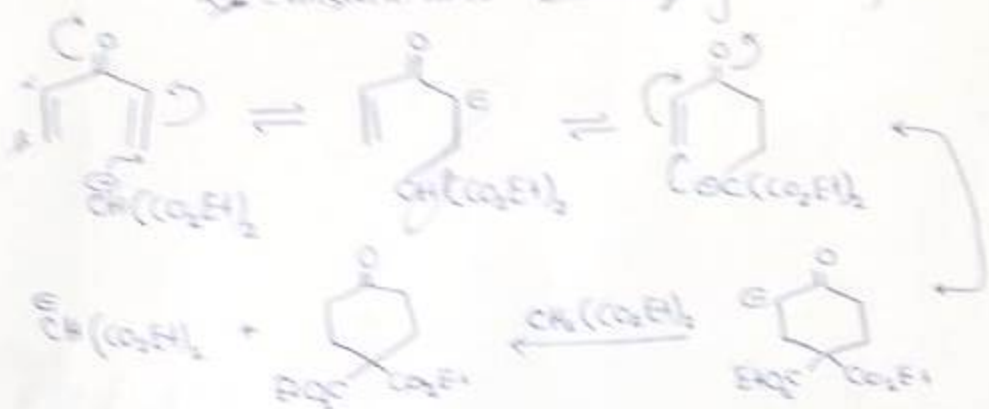


من اعطي ميلاينديه التفاعلات الالية

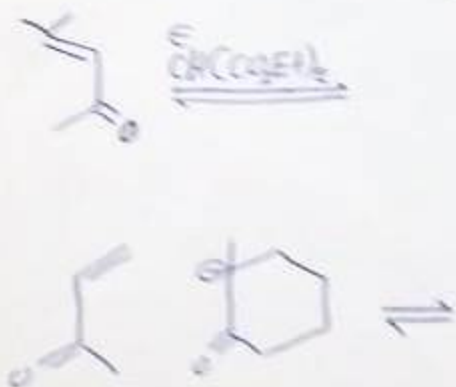


Michael Reactions

Michael reaction: addition of an enolate to an α,β -unsaturated carbonyl system.

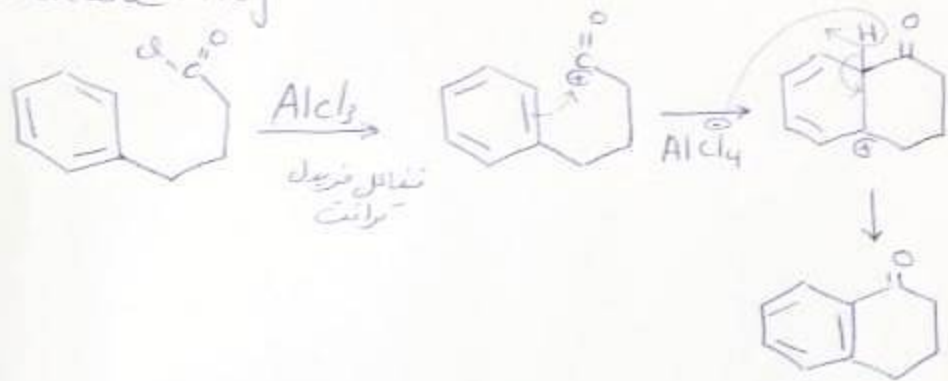


Michael reaction: addition of an enolate to an α,β -unsaturated carbonyl system.

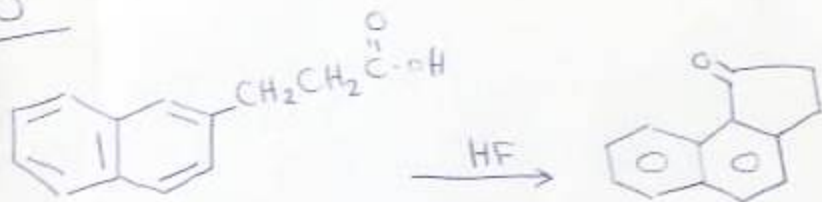


Intramolecular Electrophilic Addition to Cyclization

a) benzene ring

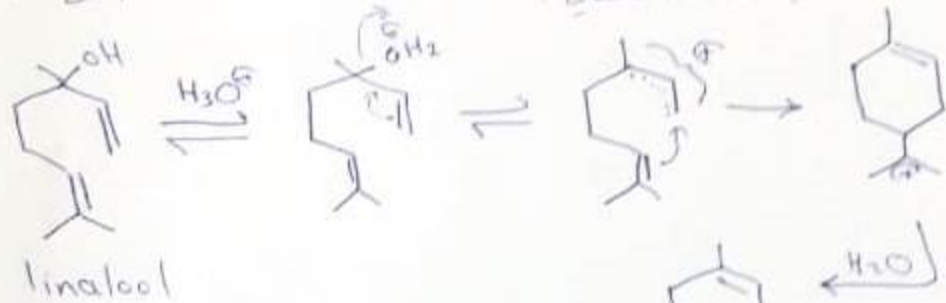


H.w

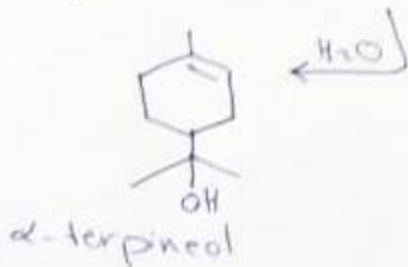


b) Double bond

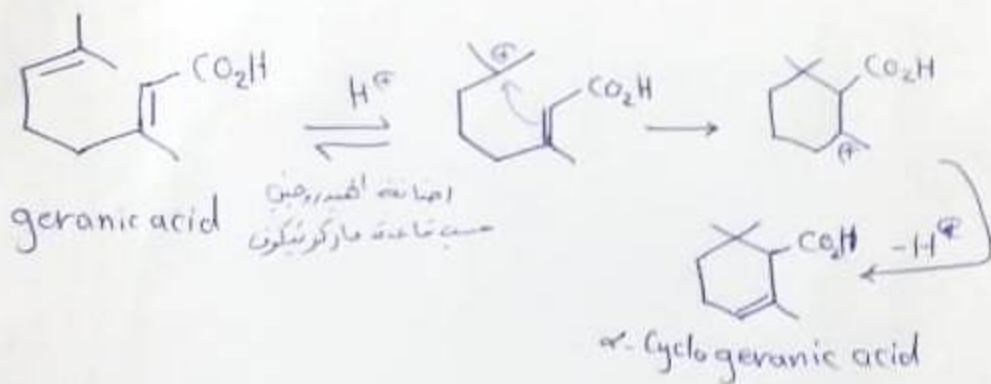
العلف تحت تيارات ايون الكاتيونات ايجابية ووجود امرة مزدوجة واحدة على الأقل
 لذلك الحلقه يمكن تغيير الحلقه السداسية في مثل هذا النوع من الحلقه
 ويتم ايضا في الرابطة الحلقه



linalool



1 > 2 > 3 (استقرار امرة كاربون)
 المرحب



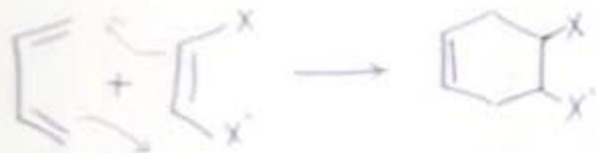
geranic acid

اصنافه الصغرى
 حيث ساعدت فاركوت يكون

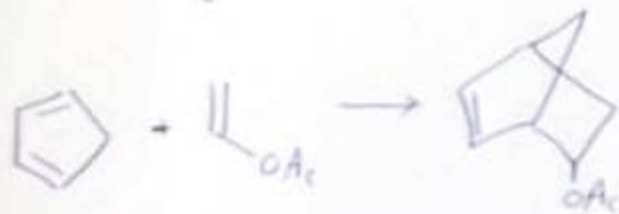
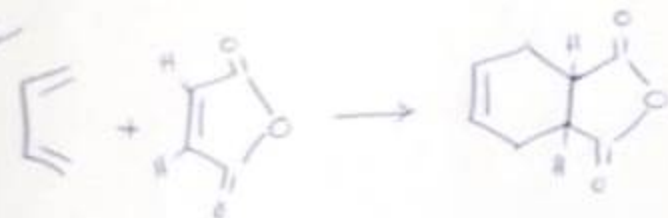
α -Cyclogeranic acid

Formation of Two bonds at a Time

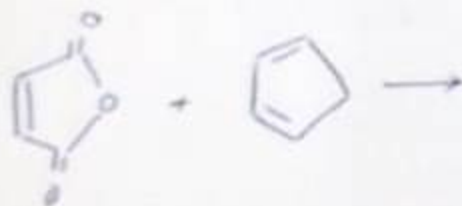
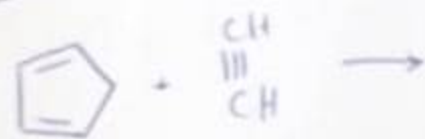
* The Diels-Alder Reaction retro-synthetic analysis



ex



H.W

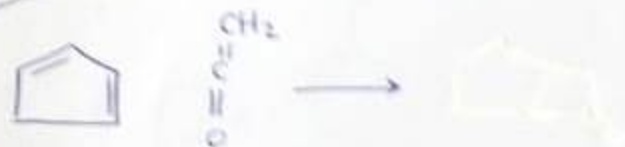


* Addition of one Double Bond to Another

في هذا النوع من التفاعلات، تتفاعل جزيئتان من الألكينات، حيث يضاف رابطان أحاديان إلى كل من الألكينات، مما يؤدي إلى تكوين جزيء واحد.



H.W

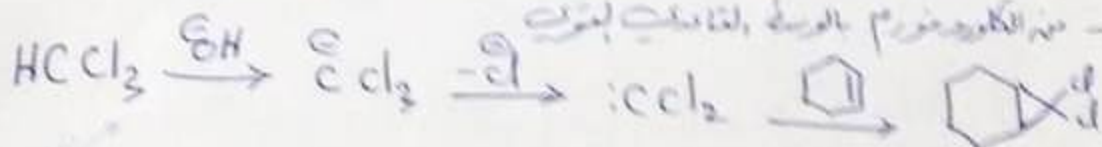


* Addition of Carbenes to Double Bonds

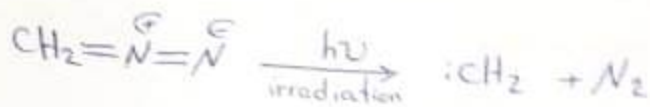


تتفاعل الكربينات مع الألكينات في التفاعلات المضافة.

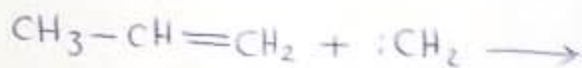
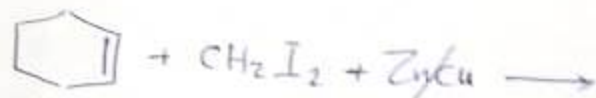
من الأمثلة: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{:C:} \longrightarrow \text{Cyclopropane}$



photochemically or pyrolytically from diazo compounds

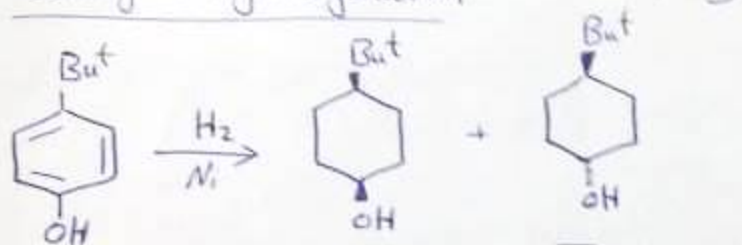


H.W



Reduction of Aromatic Compounds

(a) Catalytic Hydrogenation

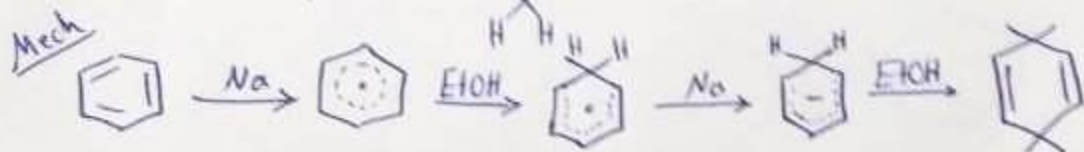


p-t-butylphenol

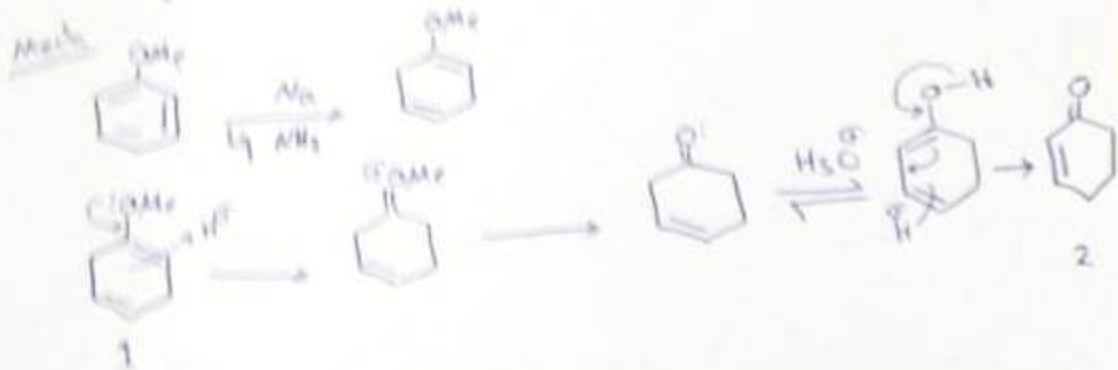
cis-4-t-butylcyclohexanol

Trans.....

(b) Metal-Ammonia and Metal-Amine Reductions

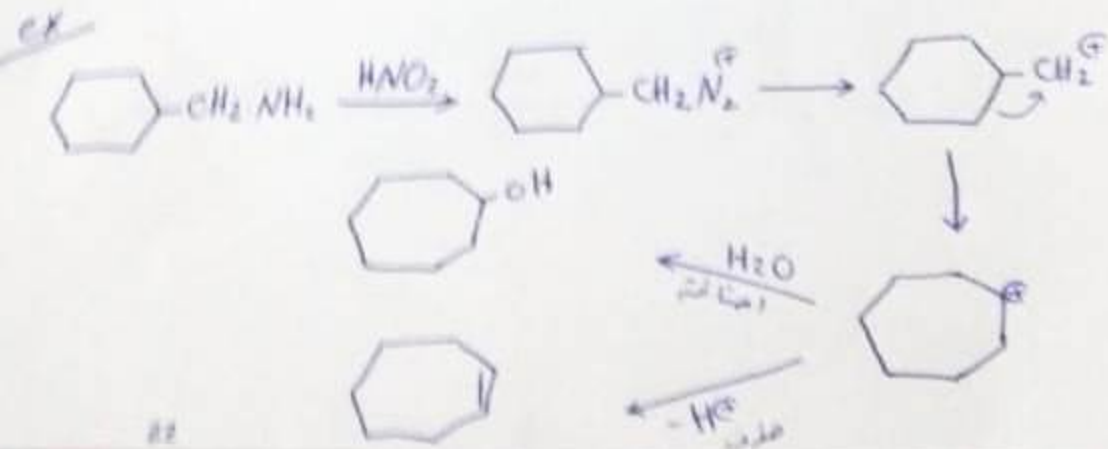
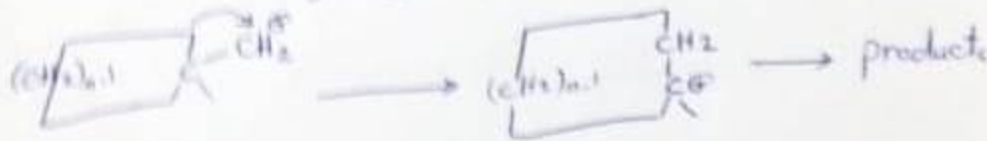


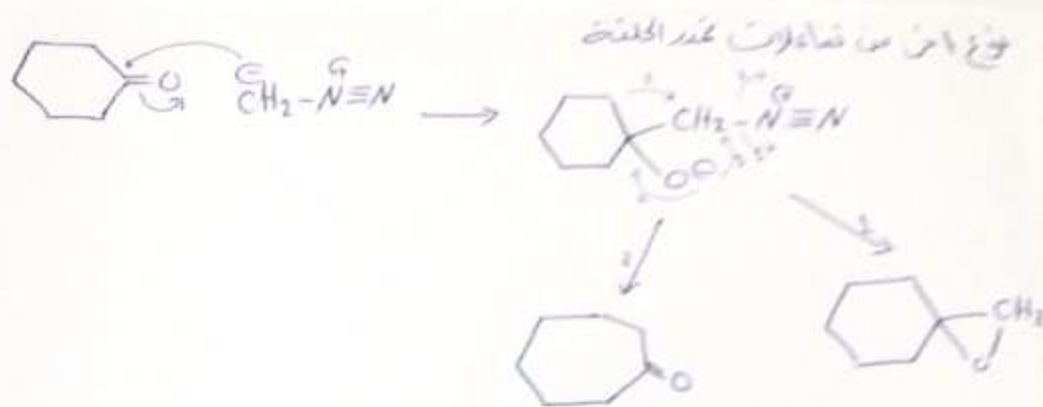
سلسلة (Danisil) بتفاعلية جفر unsaturated ketone (2)



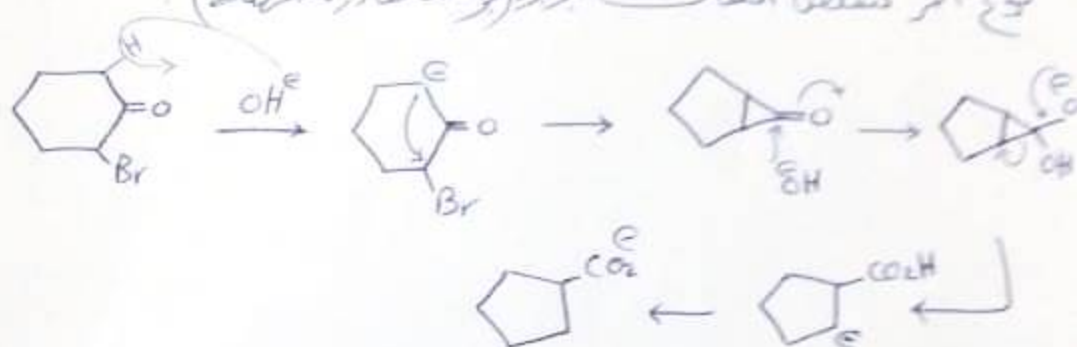
Ring Expansion and Ring Contraction Procedures

وهذه مجموعة كاربوكبوتون (مجموعة كاربون بروتون) اولى بالفرق في الحفنة والتي تعتبر exocyclic group تثير الهجرة للحفنة كالكربون-الكربون والتبعية كالكربون وكربون اعادة الترتيب للحفنة لافوتة او لالتبعية التي مستقرة ؟

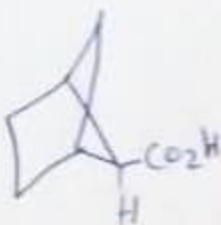
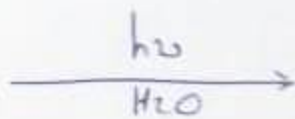
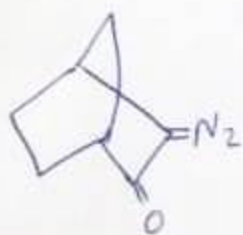
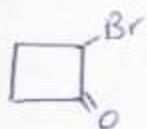




تفاعل ايزونيتريد الحفاز ببيروكسيد (تحويل كبريتات إلى كبريتات)

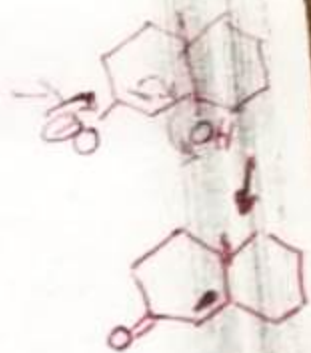
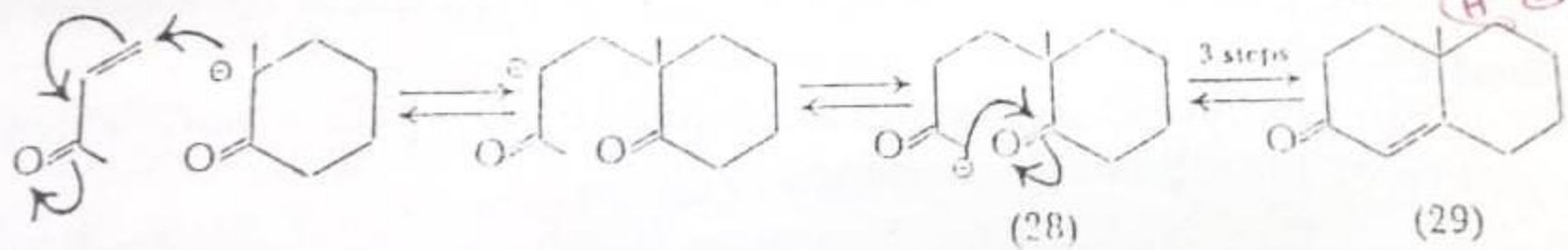


H.W



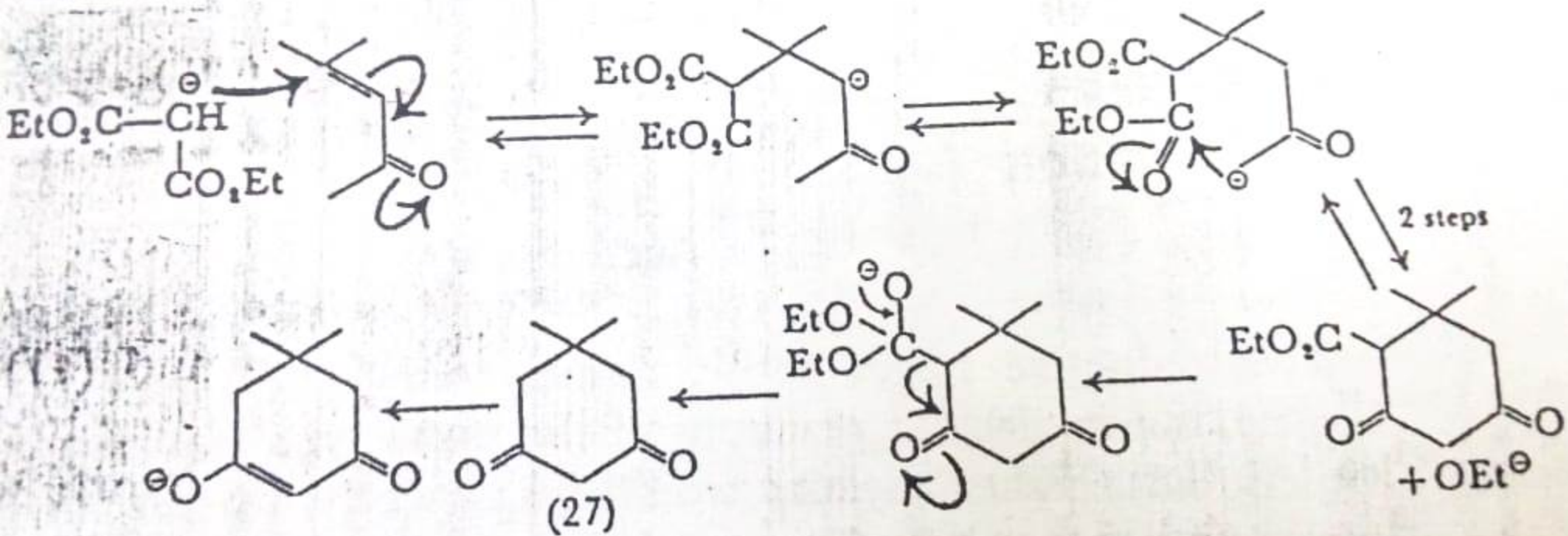
Formation of One Bond at a Time

and Michael addition followed by a diketone condensation:



This latter reaction, due to Sir Robert Robinson, has been of considerable use in the synthesis of polycyclic natural products such as the steroids. Sometimes the reaction can be stopped at the initial carbonyl addition stage corresponding to formula (6) in the general scheme (p. 12). Thus intermediate ketols of the type (30) and (31) have been isolated from such reactions:

Michael addition followed by intramolecular acylation,*



* In this sequence, the synthesis of dimedone (27), the loss of an ethoxycarbonyl group occurs as indicated.