Wafaa Alkoofee

Alkynes: (Acetylenes) C_nH_{2n-2} : (SP)

- Unsaturated Aliphatic hydrocarbons
- The carbone-carbon is triple bond - Linear - is thus made up of one strong σ bond and two weaker π bonds. 180°A = طول الرابطة بين ذرتي الكربون

$sp > sp^2 > sp^3$

زيادة في السالبية الكهربائية ← increase of Electronegativity

$R-C\equiv CH > R-CH=CH_2 > R-CH_2-CH_3$

تزداد الصفة الحامضية ← وتزداد طول الرابطة الكربونية

- Nomenclature تسمية المركبات

- Common Name

يمكن تسمية الهيدروكربونات البسيطة كمشتقات لـ Acetylene $HC\equiv CH$ حيث يتم إزاحة ذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين من الأسيتيلين بمجموعة أو بمجموعات Alkyl.

$CH\equiv CH$	$CH_3-C\equiv CH$	$CH_3-C\equiv C-CH_3$
Acetylene	Methyl Acetylen	Di Methyl Acetylene

$C_2H_5-C\equiv C-C_2H_5$	$C_2H_5-C\equiv C-CH_3$
Di ethyl Acelylene	Ethyl Methyl Acetylene

- Systematic Name IUPAC :

التسمية مشابهة لقواعد تسمية الـ Alkane, Alkene ماعدا Alkane الـ (ane) بدل المقطع (yne) إضافة المقطع

11- polymerisation

Example:-

$CH_2=CH_2 \xrightarrow[\text{pressure}]{O_2,\ heat} \sim CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \sim$

or $+CH_2-CH_2+_n$

Ethylene — poly ethylene

12- Hydroxylation - Glycol Formation

$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + KMnO_4 \text{ or } HCO_2OH \rightarrow -\overset{|}{C}(OH)-\overset{|}{C}(OH)-$

Example:-

$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{or } HCO_2OH]{KMnO_4} CH_3-CH(OH)-CH_2(OH)$

13- Halogenation Allylic substitution

الهلجنة في الموقع الوليلية

تحدث هذه الهلجنة بتراكيز قليلة جدا حرارة عالية أو استخدام عامة NBS والهلجنة هنا تحدث على ذرة الكاربون المجاورة لكاربون الاصرة المزدوجة.

$H-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + X_2 \xrightarrow[\text{low concentration}]{heat} X-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$

ذرة هيدروجين وليلية

$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[\text{low concentration}]{heat} CH_2(Cl)-CH=CH_2$

Industrial source of acetylene:-

$$C + CaO \xrightarrow{2000^\circ C} CaC_2$$

فحم بترول + كوك

التحلل المائي لكربيد الكالسيوم

① $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow H-C\equiv C-H + Ca(OH)_2$

التشقيق الحراري للميثان بمعزل عن الهواء

② $2CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C} H-C\equiv C-H + 3H_2$

- Preparation of Alkynes:- طرق تحضيرها

1- Dehydrohalogenation of Alkyl dihalides:-

$$-\overset{H}{\underset{|}{C}}=\overset{H}{\underset{|}{C}}- \xrightarrow{X_2} -\overset{H}{\underset{X}{\overset{|}{C}}}-\overset{H}{\underset{X}{\overset{|}{C}}}- \xrightarrow[\text{alcohol.}]{KOH} -\overset{H}{\underset{X}{\overset{|}{C}}}=C- \xrightarrow{NaNH_2} -C\equiv C-$$

ex:-

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2} \xrightarrow{KOH} CH_3-CH=CHBr \xrightarrow{NaNH_2} CH_3-C\equiv CH$$

2- Reaction of Metal acetylides with primary alkyl halides.

$$H-C\equiv C-H \xrightarrow{LiNH_2} H-C\equiv C^{\ominus}:\ Li^{\oplus} \xrightarrow{RX} H-C\equiv C-R + Li$$

Ex: $CH_3-C\equiv CH \xrightarrow{HCl} CH_3-\underset{Cl}{C}=CH_2 \xrightarrow{HI} CH_3-\underset{Cl}{\overset{I}{C}}-CH_3$

Mechanism :-

① $CH_3-C\equiv CH \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-\overset{\oplus}{C}=CH_2$

② $CH_3-\overset{\oplus}{C}=CH_2 \xrightarrow{Cl^{\ominus}} CH_3-\underset{Cl}{C}=CH_2$

③ $CH_3-\underset{Cl}{C}=CH_2 \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-\underset{Cl}{\overset{\oplus}{C}}-CH_3$

④ $CH_3-\underset{Cl}{\overset{\oplus}{C}}-CH_3 \xrightarrow{I^{\ominus}} CH_3-\underset{Cl}{\overset{I}{C}}-CH_3$

4- Addition of Water Hydration

$-C\equiv C- + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} \left[-\underset{H}{C}=\underset{OH}{C}-\right] \rightleftharpoons -\underset{}{C}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$

Enol Keto

Ex:

$HC\equiv CH + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} CH_2=\overset{OH}{C}-H \rightleftharpoons CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

Acetaldehyde

$CH_3-C\equiv CH + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} CH_3-\overset{OH}{\underset{}{C}}=\underset{}{\overset{H}{C}}-H$

$\uparrow\downarrow$

$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ Acetone

5- Formation of Metal acetylides

Ex:

$$HC\equiv CH + Na \longrightarrow HC\equiv C^{\ominus}:Na^{\oplus} + \tfrac{1}{2}H_2$$

Ex: $CH_3C\equiv CH + n\text{-}BuLi \longrightarrow CH_3-C\equiv C^{\ominus}\,Li^{\oplus}$

$$HC\equiv CH + C_2H_5MgBr \longrightarrow HC\equiv C-MgBr + C_2H_5$$

* Acidity of Alkynes

الالكينات مركبات حامضية ويمكن ان تكون
تسلك كالحامضية لبعض المركبات

Relative Acidities

تسلك كالحامضية $H_2O > R\text{-}OH > HC\equiv CH > NH_3 > R\text{-}H$

Relative basicities

تسلك كالقاعدية $OH^- < RO^- < HC\equiv C^- < NH_2^- < R^-$

ان صفة الحامضية للالكاينات ساعدت في تكوين كواشف كرينيارد

$$CH_3-C\equiv C^{\ominus}-H + C_2H_5MgBr^{\ominus\oplus} \longrightarrow C_2H_6 + CH_3C\equiv C-MgBr$$

propyne

propyn-1-ylmagnesium bromide

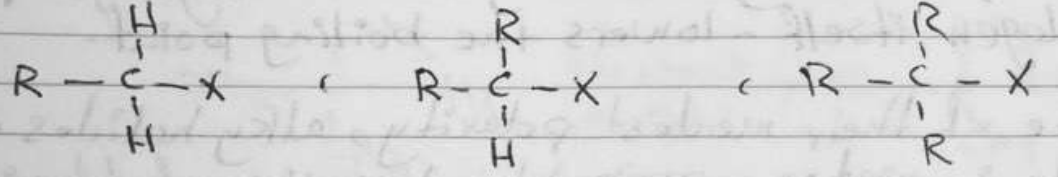
Wafaa Alkoofee

Alkyl Halides:

مركبات عضوية تحتوي على ذرة الكاربون بذرة هالوجين بأصرة تساهمية سيغما، بصيغة عامة ($C_nH_{2n+1}X$)، فصوتة بإضافة الأصرة التساهمية بين ذرة الكاربون والهالوجين لتذكر اضعف الروابط في الجزيئية

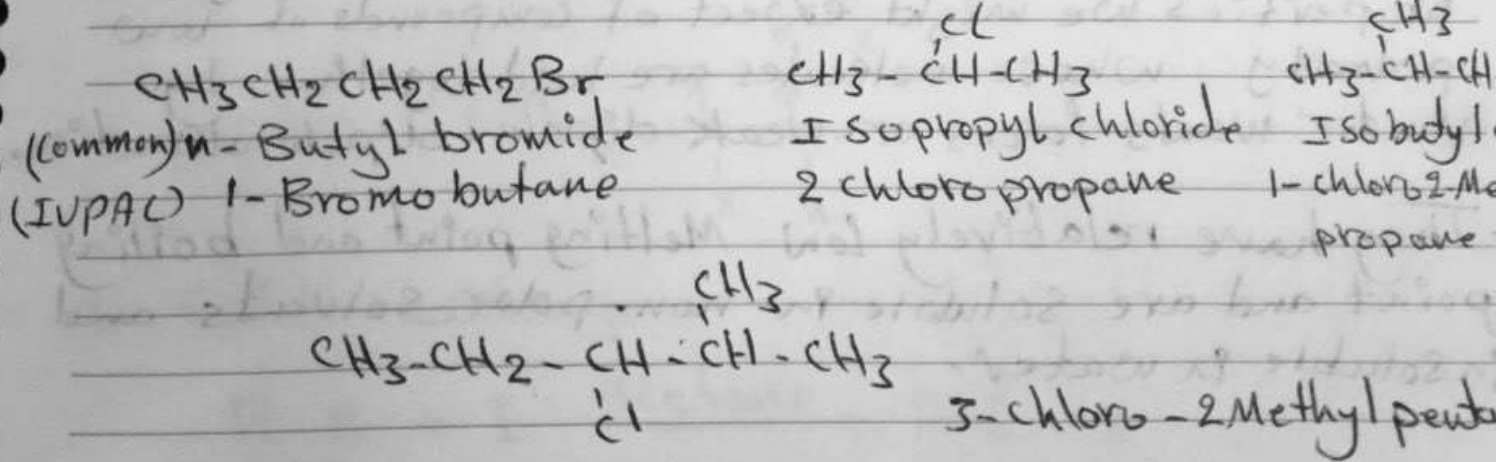
- classification and nomenclature

We classify a carbon atom as primary, Secondary or tertiary, according to the number of other carbon atoms attached to it. An Alkyl halide is classified according to the kind of carbon that bears the halogen:



primary (1°) Secondary (2°) Tertiary (3°)

As we have seen, alkyl halides can be given two kinds of names: common names (for the simpler halides): and IUPAC names, in which the compound is simply named as an alkane with a halogen attached as aside chain. For example:



Dienes :-

Adienes is a hydrocarbon chain that has two double bonds that may or may not be adjacent to each other.

عبارة عن الكينات عنوي على آصرتي $C=C$ مزدوجتين وهما خواص الكينات التي مرت سابقاً وقانونها العام C_nH_{2n-2} تسمى الدايينات حسب نظام التسمية العام بإضافة المقطع diene- (الذي يدل على وجود اصرتين مزدوجتين) إلى الاسم الدال على عدد ذرات الكاربون في الدايين ويبين الاسم الرقمين الدالين على موقعي الآصرتين المزدوجتين.

$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ — 1(4-pentadiene

$CH_2=C(Cl)CH=CH_2$ — 2-chloro-1,3-butadiene
chlorophene

Types of Dienes :-

1- Conjugated Dienes الدايينات المتبادلة

وهي الدايينات التي تكون فيها الآصرتين المزدوجتين متبادلتين مع آصرة مفردة

$$C=C-C=C$$

2. Isolated Dienes الدايينات المعزولة

وهي الدايينات التي تكون فيها الآصرتين المزدوجتين متباعدتين عن بعضهما البعض بسبب تفصلهما اكثر من آصرة مفردة

$$C=C-C-C=C$$

3- Cumulated Dienes (Allenes) الدايينات المتراكمة

تسمى ايضاً الالينات وهي عبارة عن دايينات تكون فيها الآصرتين المزدوجتين على تماس ذرة كاربون فيها، اي الآصرتين مزدوجتين متراكمتين cumulated

$$C=C=C$$

Reactions of Alkyl Halides :-

1- Nucleophilic substitution

Alkyl group ← leaving group

$R:X + :Z \longrightarrow R:Z + X^-$ (leaving group)

Nucleophile

$R:X + :\bar{O}H \longrightarrow R:OH + X^-$ Alcohol

$R:X + H_2O \longrightarrow R:OH$

$R:X + \ominus:C\equiv CR \longrightarrow R:C\equiv CR$. Alkyne

$R:X + \overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{M} \longrightarrow R:R$ Alkane

2- Dehydrohalogenation : Elimination

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \xrightarrow{\text{base}} -\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$$

H X

Alkenes

3- preparation of Grignard reagent

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{dry ether}} RMgX$$

4- Reduction

$$RX + M + H^+ \longrightarrow RH + M^+ + X^- \quad \text{Alkanes}$$

Physical properties:-

Because of their greater molecular weights, haloalkanes have considerably higher boiling points than alkanes with the same number of carbons. For a given alkyl group, the boiling point increase with increasing atomic weight of the halogen, so that a fluoride is the lowest boiling, an iodide the highest boiling.
For a given halogen, the boiling point rises with increasing carbon number; as with alkanes, the boiling point rise is 20-30 degrees for each added carbon, except for the very small homologs.

- As before, branching - involving either alkyl group or the halogen itself - lowers the boiling point.
- In spite of their modest polarity, alky halides are insoluble in water, probably because of their inability to form hydrogen bonds.
- They are soluble in the typical organic solvents of low polarity, like benzene ether, chloroform, ...
- Iodo, bromo, and polychloro compounds are more dense than water.
- Alkane and Alkyl halides, then, have the physical properties we might expect of compounds of low polarity, whose molecules are held together by Vander Waals forces or weak dipole-dipole attraction.
- They have relatively low Melting point and boiling point and are soluble in non-polar solvents and insoluble in water.

preparation of Alkyl halides

1- From alcohols.

$$R\text{-}OH \xrightarrow{HX \text{ or } PX_3} R\text{-}X$$

Examples:-

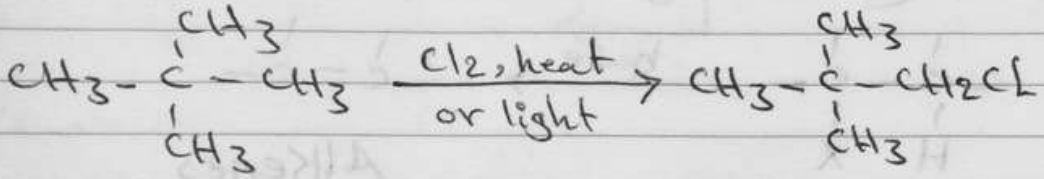
$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{or } H_2SO_4\ \Delta]{\text{conc. HBr}} CH_3CH_2CH_2Br$$

n-propyl alcohol → n-propyl bromide

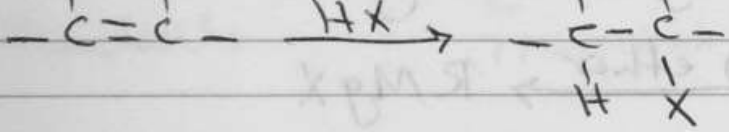
2- Halogenation of certain hydrocarbons.

$$R\text{-}H \xrightarrow{X_2} R\text{-}X + HX$$

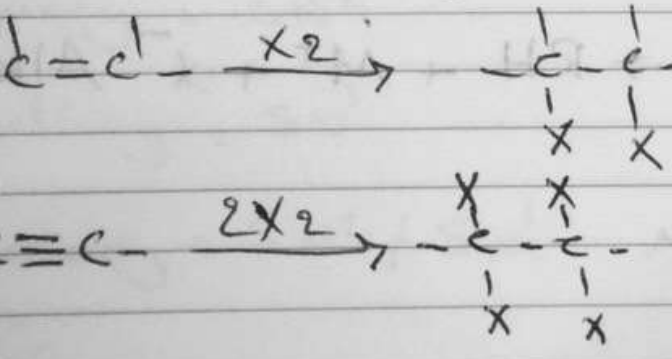
Example:-



3- Addition of hydrogen halides to alkenes.



4- Addition of halogens to alkenes and alkynes



5- Halide exchange

$$R\text{-}X + I^- \xrightarrow{\text{acetone}} R\text{-}I + X^-$$