

VEIN BATCH 2027



Sub: Organic المادة:

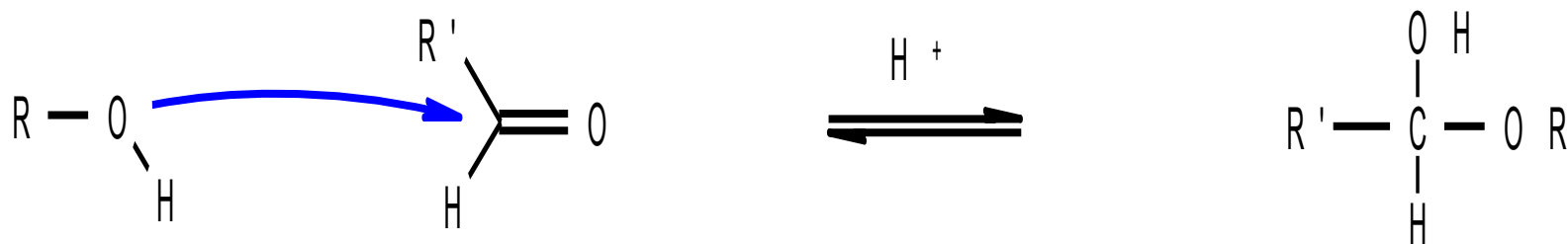
Lecture: 9 المحاضرة:

By: Johainah Taha إعداد:

Edited: تعديل:

Alcohols: Hemiacetals & Acetals

The oxygen atom of the alcohol is nucleophilic.



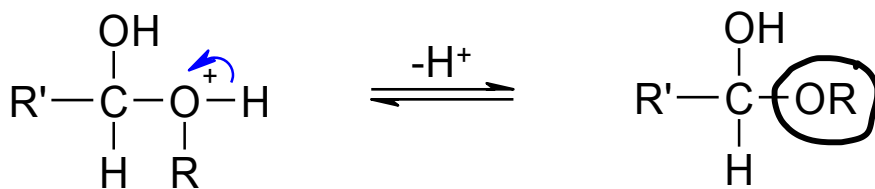
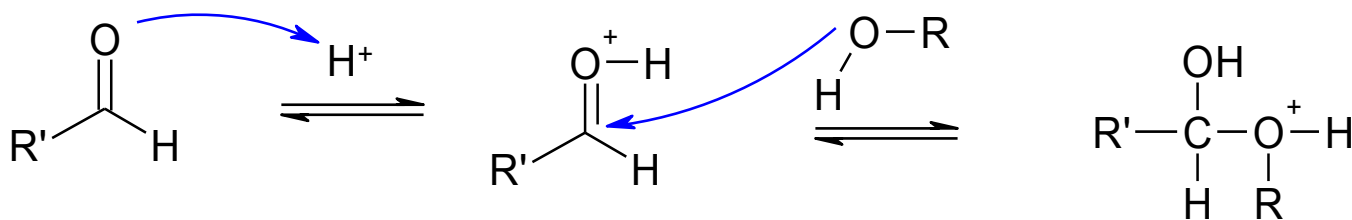
Note: need to use an acid catalyst as ROH is a weak nucleophile.

reaction is reversible

→ هاي المعلقة
حتفينا لبعض

Alcohols: Hemiacetals & Acetals

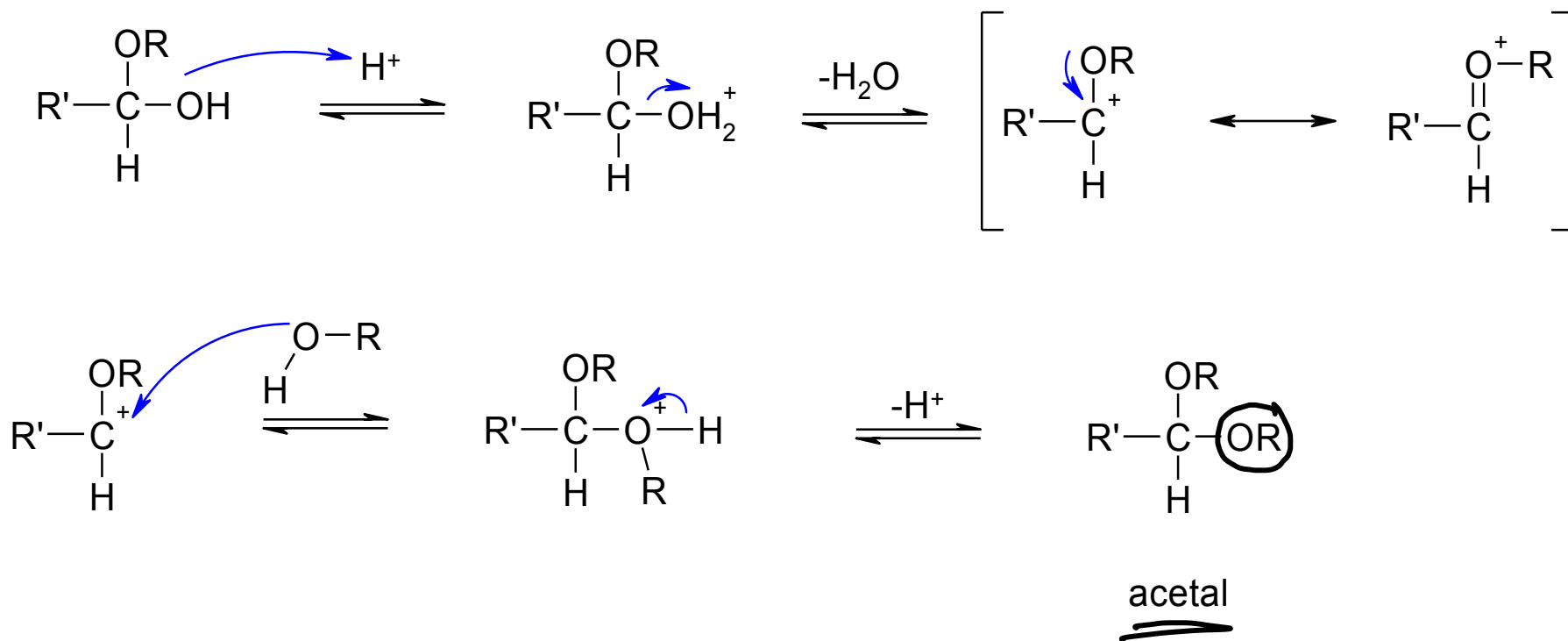
The mechanism is:



hemiacetal

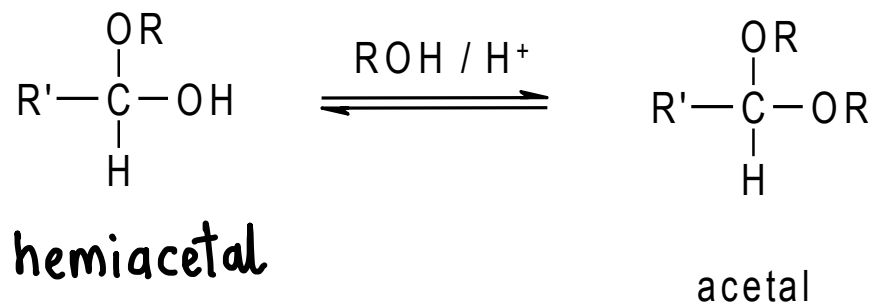
Alcohols: Hemiacetals & Acetals

In the presence of excess alcohol the hemiacetal can react one more time to product an acetal, i.e.

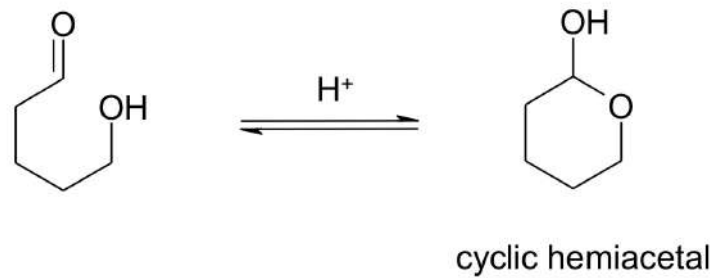


Alcohols: Hemiacetals & Acetals

The overall reaction is:



Note: the mechanism is an $\text{S}_{\text{N}}1$



الآن ممكن بنفس ال molecule يكون في OH و C=O .

← بهالحالة لو وفرت الة H⁺ حيجعل تفاعل اسمه *intermolecular cyclization* .

وار final product حيكون *cyclic hemiacetal* واي غالباً يكون 5-6 membraned ring

Note: an older convention called these a hemiketal and ketal
the reaction is easily reversed

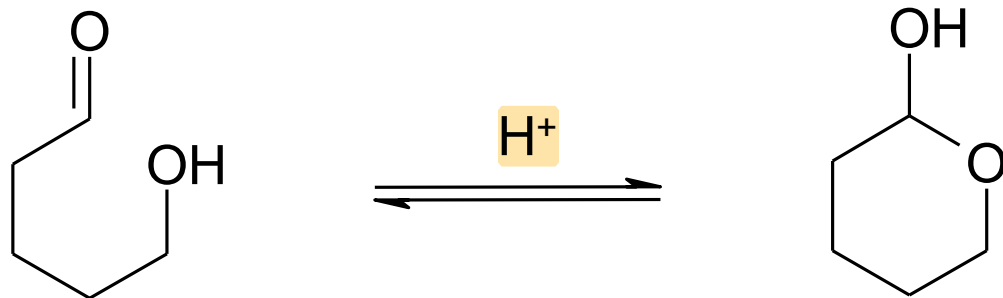
* برأي الملاحظة بحكيلنا إنه في تسمية قديمة لا *hemiacetal* و *acetal* .

Ketal ← Acetal

hemi ketal ← Hemiacetal

Alcohols: Hemiacetals & Acetals

The reaction can occur intramolecular if a hydroxy group is present, i.e.



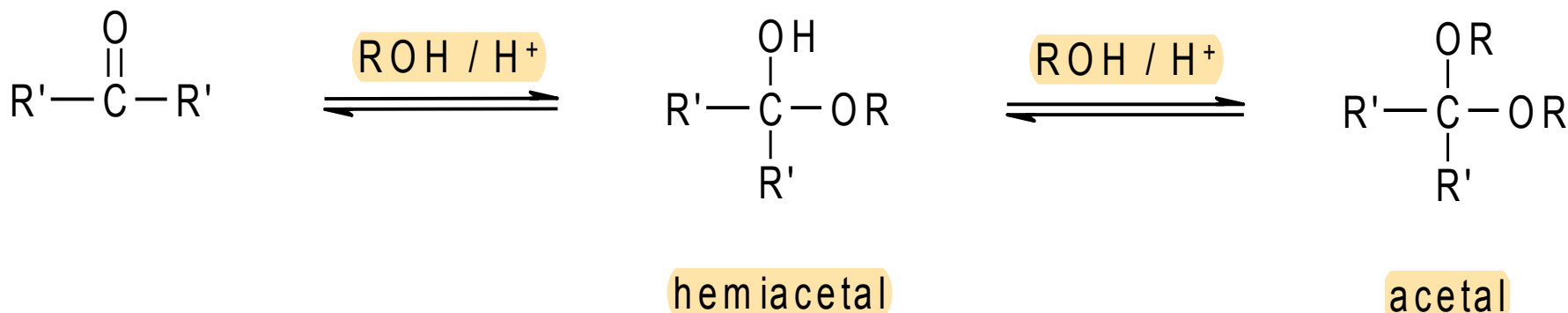
cyclic hemiacetal

Sugars do this naturally, very common for 5 or 6 membered rings

Alcohols: Hemiacetals & Acetals

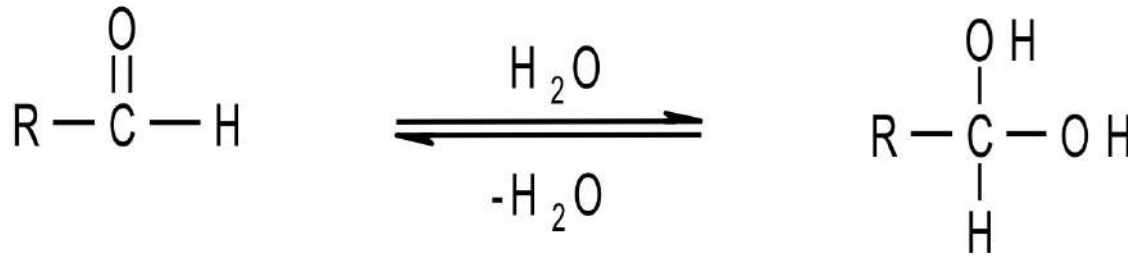
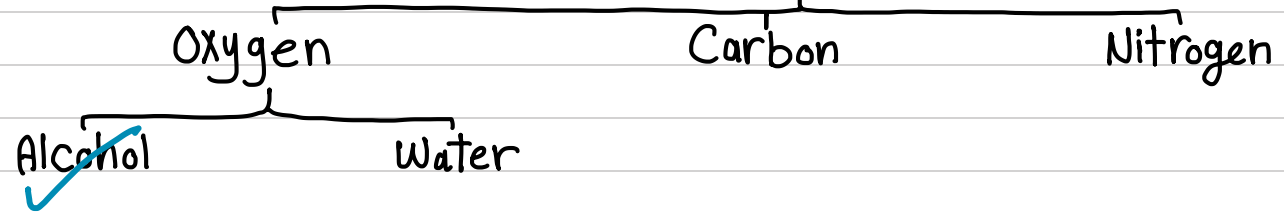
Ketones react the same way, i.e.

ازرد Protonation ثم addition لانت OH ← weak nucleophile



Note: an older convention called these a hemiketal and ketal
the reaction is easily reversed

* حنقسم التفاعلات حسب ال Nucleophile شو بحوي



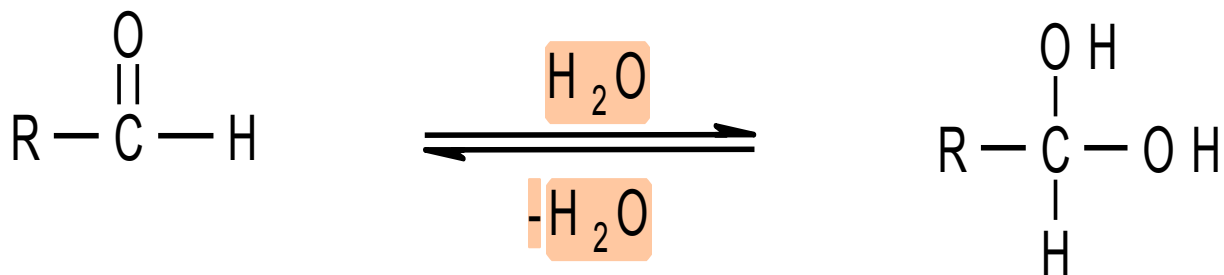
∴ water.2

- حيمس نفس الي قبل ، بس بدل OR حأحصل على 2OH و حيتكون مرتب اسمه Gem diol.
- مرتب ال Gem diol هو **Stable** ولهذا اسرعان ما يفقد ال H₂O يرجع لما كان عليه.
- هاد التفاعل ليس بأهمية التفاعلات الي بتنتج acetal و hemiacetal.

Water: Hydrates or Gem Diols

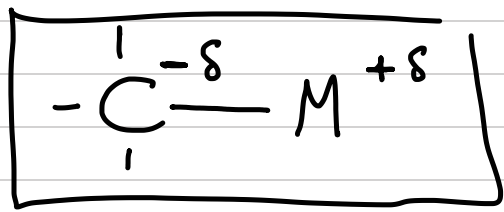
ووضاحت لیش

This is a reversible reaction, i.e.



Gem diols are not stable and will lose the H₂O to reform the more stable carbonyl group.

سؤال هل يمكن أن يكون على الكربونات $\delta -$ - $\delta +$ ؟؟

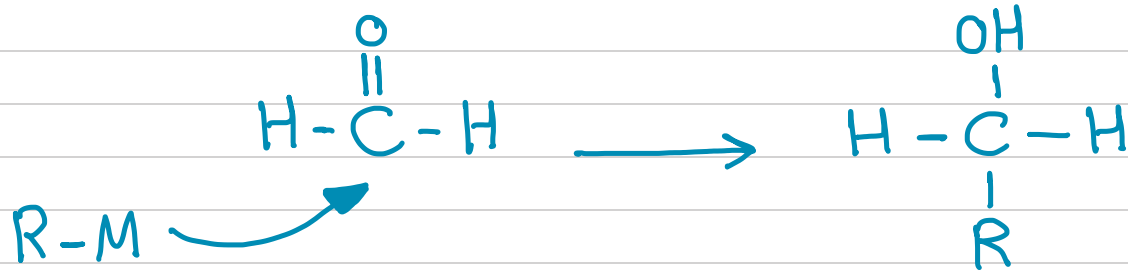


نعم، عن طريقاً إنزماً ترتبط بشيء EN تبعه أقل منظر مثل Metals .

بجاءة ار C حنتخرف $\delta -$ Nu ، وهاد المرئب بسميه Organometallic

طيب لو جبت الأليجايد مثلاً ، على سبيل المثال Formaldehyde و خنت عليه R-M $\delta -$ Nu ، شو حيبين؟

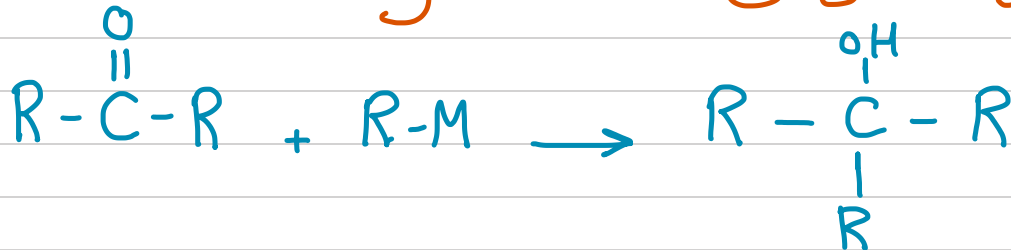
لما أضيف R-M حيبين عندي delocalization بعدها بعمل protonation ويجولنا primary alcohol .



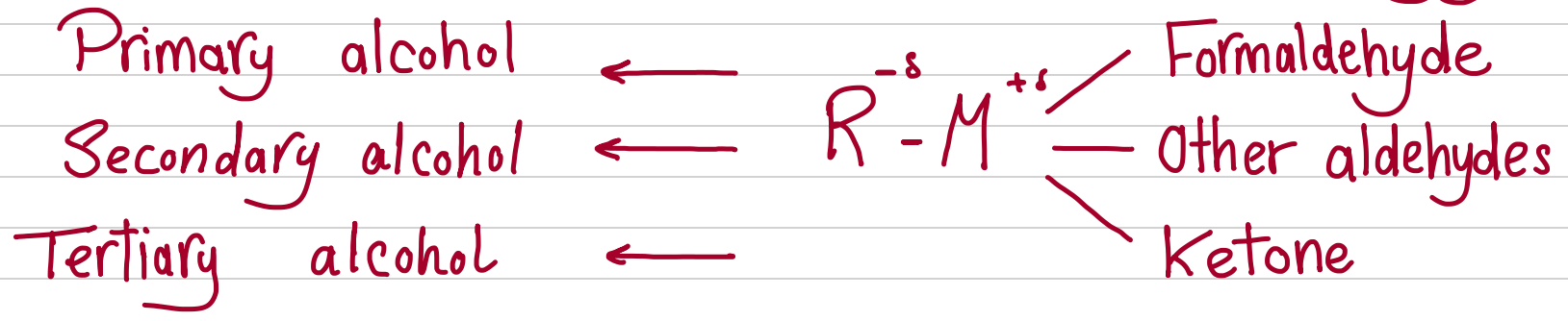
ولكن لو ضفت R-M على بقية الأليجايد حينختلف الوضع وحأحصل على Secondary alcohol



ولو ضفت R-M على الكيتون حينختلف الوضع وحأحصل على Tertiary alcohol



ملخص



* هاهي الطريقة ممتازة لتحضير الكحول بأنواعه *

الآن صار دور تعرف بعض الأمثلة على ههول ار Organometalic reagent :

- 1. Grignard reagent
- 2. Organolithium reagent
- 3. Acetylide reagent

Organometallic Reagents

Organometallic reagents are sources of carbon nucleophiles.

They are strong nucleophiles (and bases) and produce irreversible reactions.

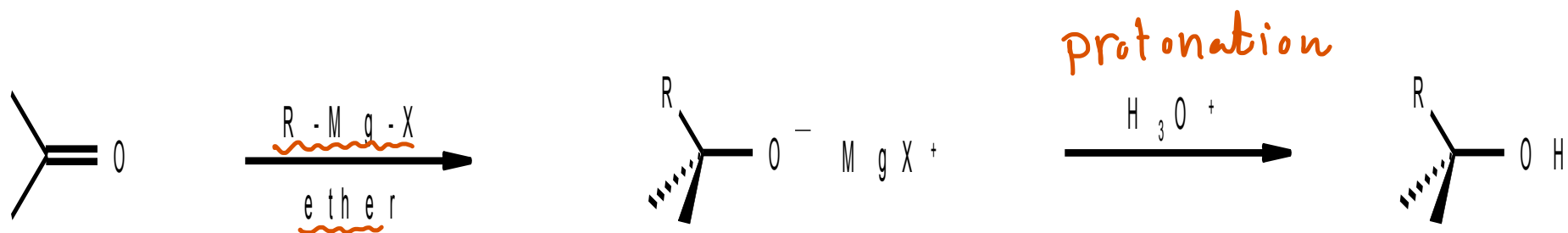
Products are alcohols, depending on the substrate:

- Formaldehyde \Rightarrow 1° alcohol
- Other aldehydes \Rightarrow 2° alcohol
- Ketones \Rightarrow 3° alcohols

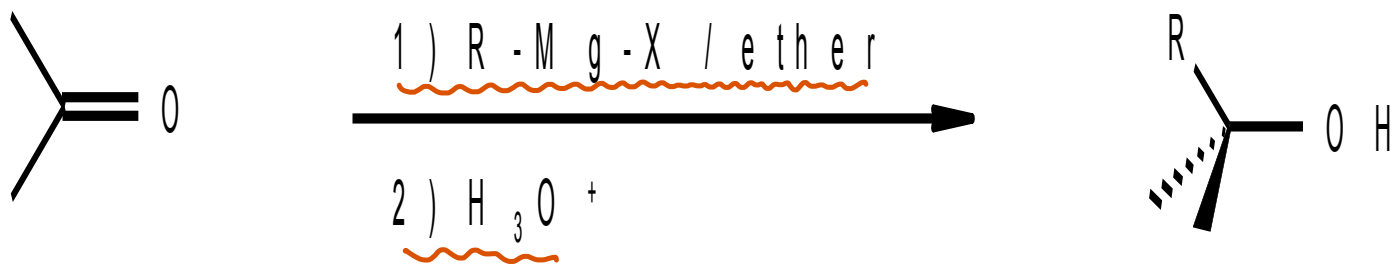
Organometallic Reagents

أخذناه بالتوجيه

Grignard reagents:

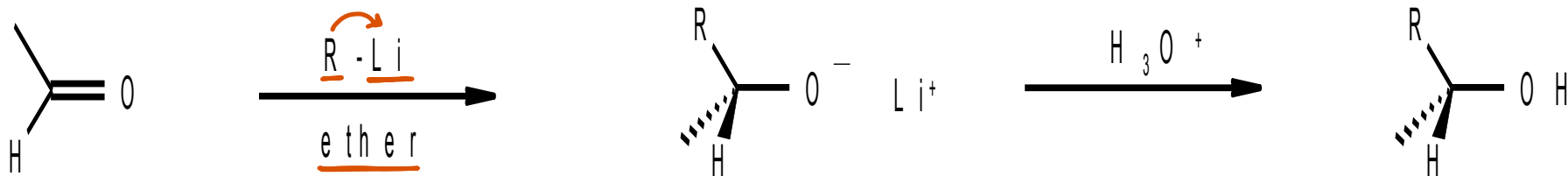


or

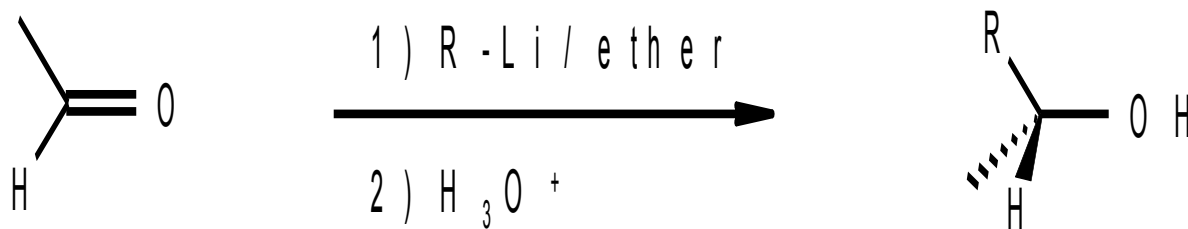


Organometallic Reagents

Organolithium reagents:

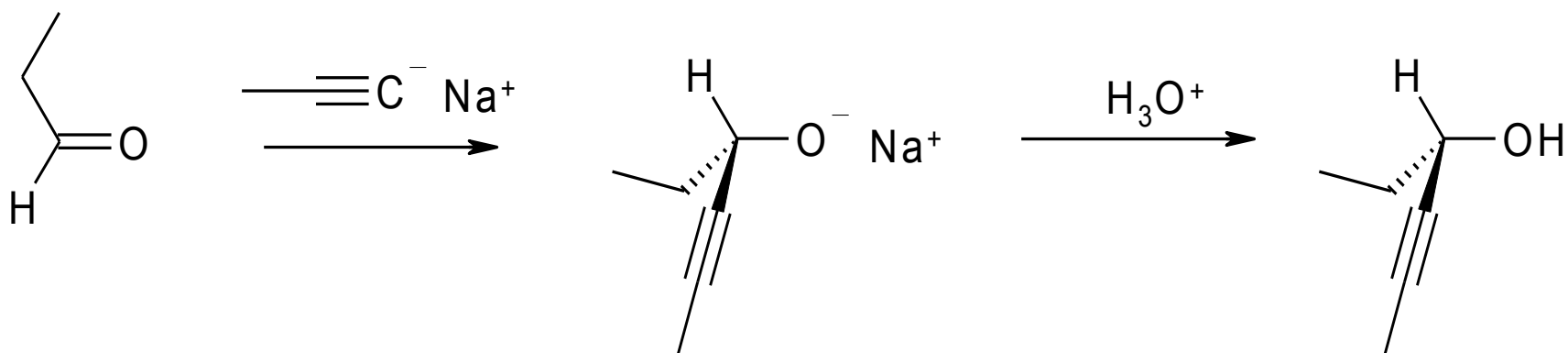


or

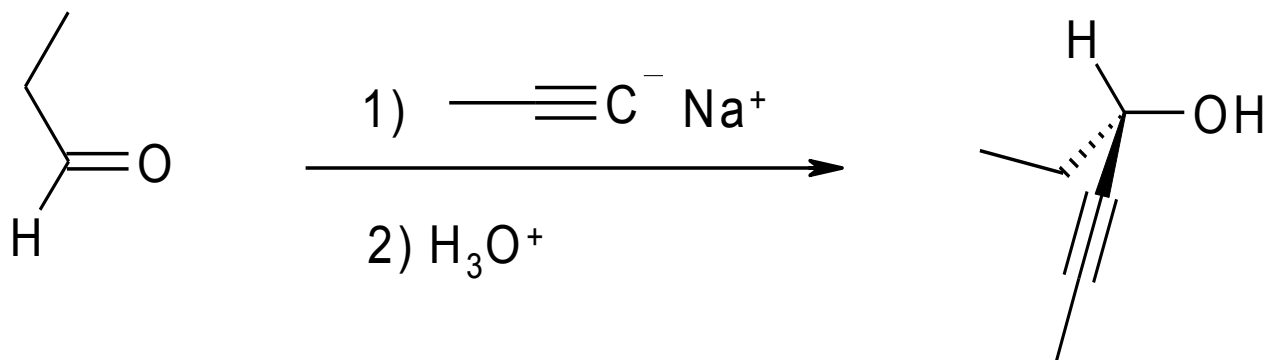


Organometallic Reagents

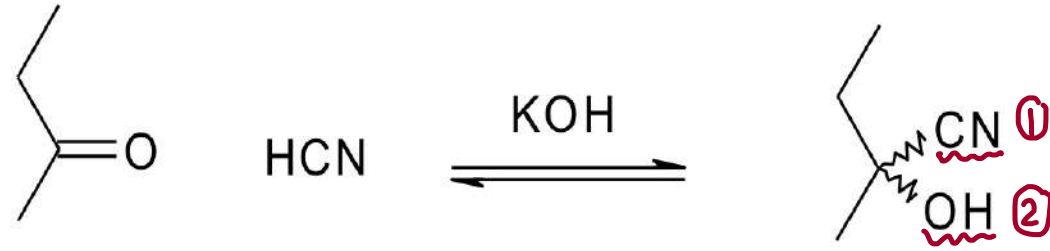
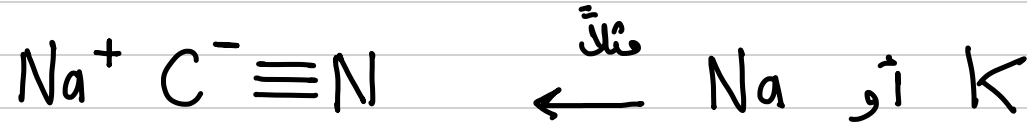
Acetylide reagents:



or



تفاعل Cyanide
مع $C \equiv N$ غالباً



cyanohydrin

ار C الي في Cyanide تحتاجم ار C الي في Carbonyl ثم بهير عندي **delocalization** و **protonation** و بجعل على final product الي هو **cyanohydrin**

ملاحظة سبب الخطوط المتعرجة هو انه هاد المركب **racemic mixture** في **stereochem.**

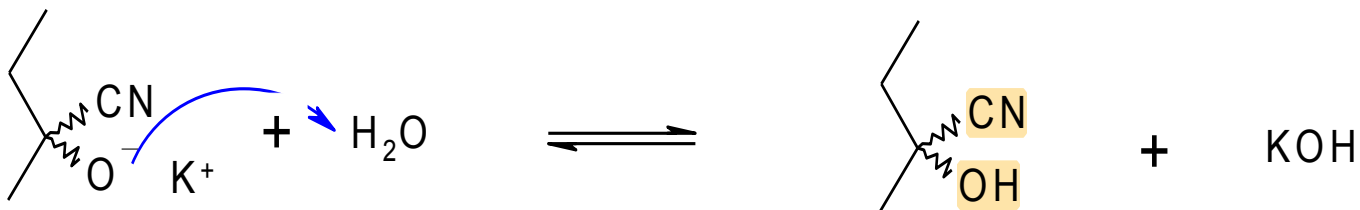
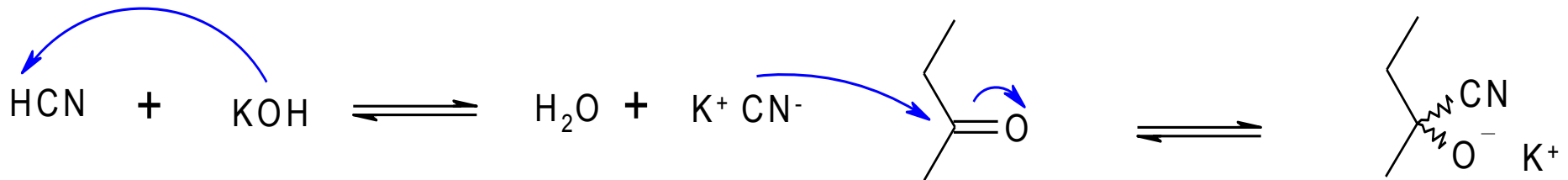
Cyanide: Cyanohydrins

Reversible reaction, i.e.

Mechanism:



cyanohydrin



Record 18

35:00

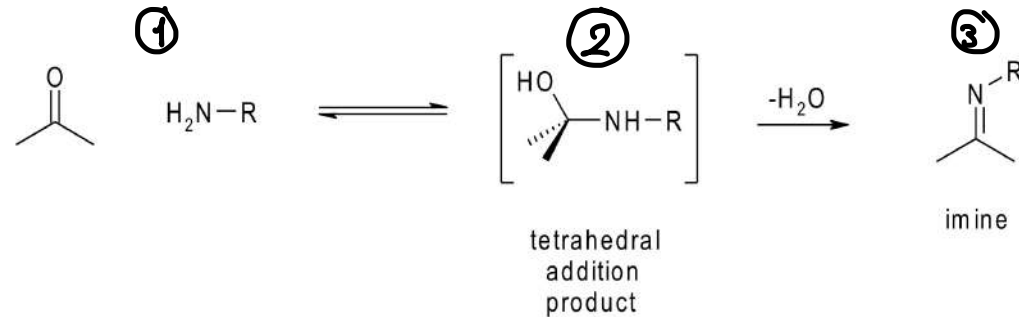
* حنقسم التفاعلات حسب ال Nucleophile شو بچوي



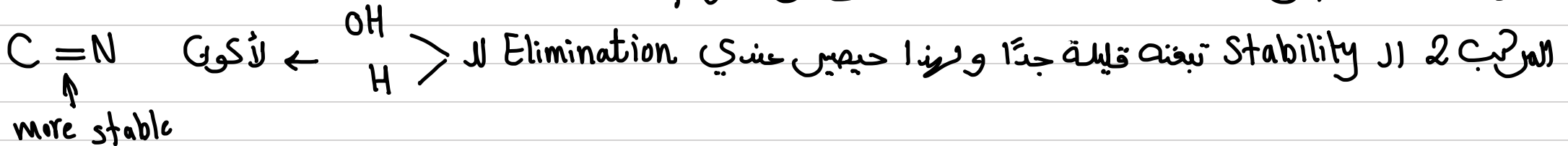
بداية خليا نحاكي شوي عن N atom :-

1. بتعمل 3 covalent bond
2. عندها lone pair
3. تعتبر moderate Nu.

4. المميز فيها قدرتها على فقدان ال H ويمكن تفقد e^- وتفقد ال H.

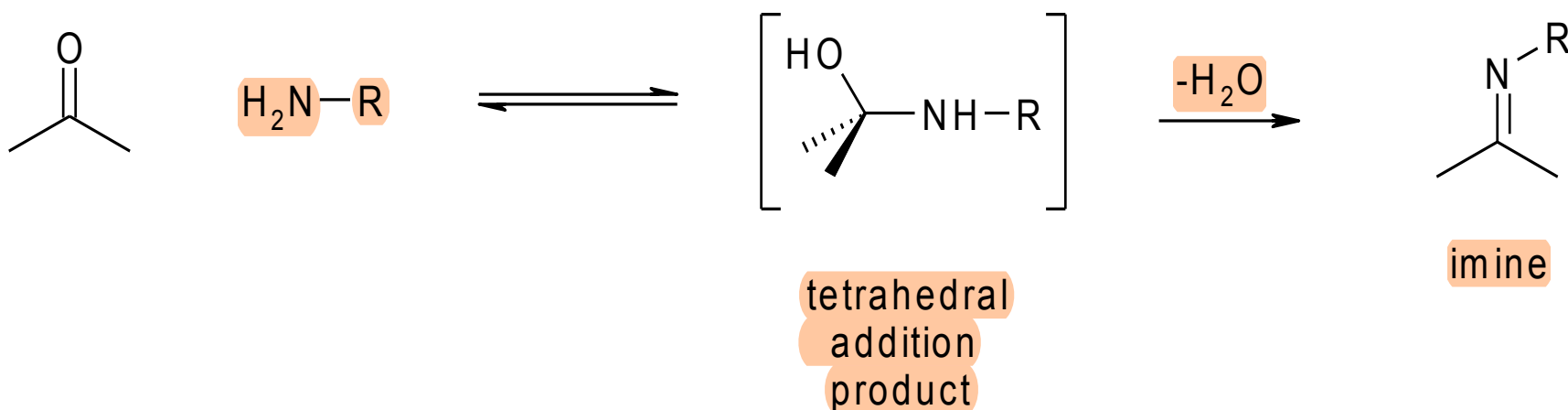


بطا التفاعل جيت primary amine (يعني عندها 1 R) وفاعلته مع ليتون ، ال lone pair حنجا جم ال Carbonyl وتضيف الكتروناتها ، وحيصين عندي delocalization لا حصل على مرتبة رقم (2).



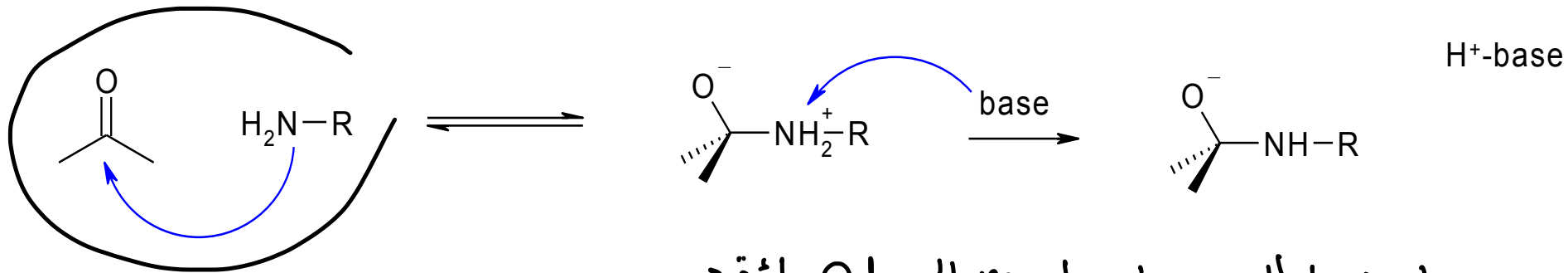
Nitrogen Nucleophiles

Amines are nucleophilic due to the lone pair of electrons. The reaction is irreversible overall and produce an imine, i.e.



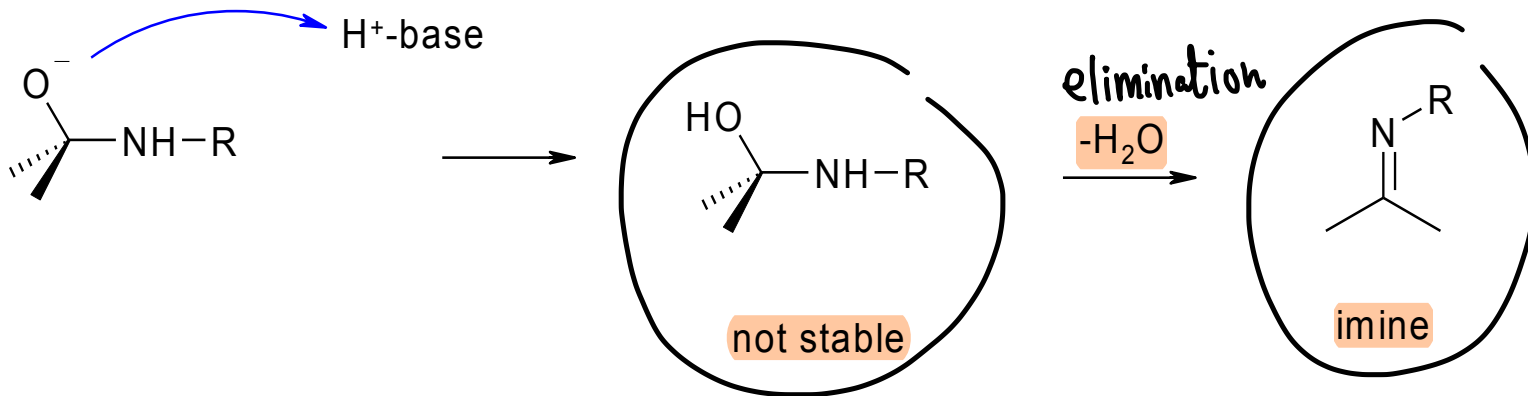
Nitrogen Nucleophiles

Mechanism:



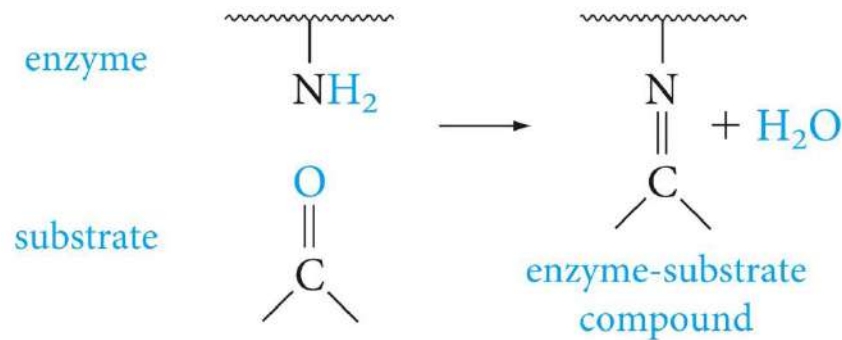
H^+ -base

ماتدققوا بال mechanism الي عليه دائي حرم



Nitrogen Nucleophiles

Imines are important in biology as intermediates in some biochemical reactions, i.e.



All reactions have a common feature, the loss of a water molecule, the 2 H atoms from the amino group and the O atom from the carbonyl.

Nitrogen Nucleophiles

A number of different “imine” type compounds are possible depending on the nature of the nitrogen group, i.e.



Formula	Name	Derivative	Name ↳ Product
RNH_2 or ArNH_2	<u>1° amine</u>	$\text{C}=\text{NR}$ or $\text{C}=\text{NAr}$ <i>Handwritten: H, H, Aromatic</i>	<u>Imine</u>
NH_2OH	<u>Hydroxylamine</u>	$\text{C}=\text{NOH}$	Oxime
NH_2NH_2	<u>Hydrazine</u>	$\text{C}=\text{NNH}_2$	Hydrazone
$\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	<u>phenylhydrazine</u>	$\text{C}=\text{NNHPh}$	phenylhydrazone

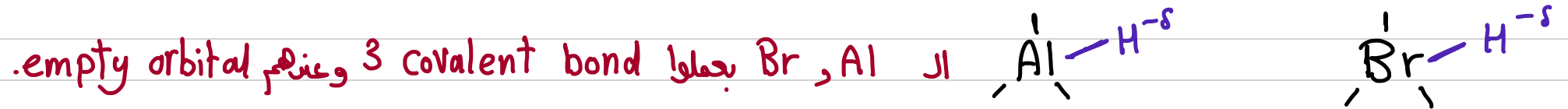
These derivatives have been use in the past for structure identification purposes.

derivatives

تفاعل Reduction

سؤال: هل من الممكن تكون Nu هي H^- ؟

نعم ، عن طريق اتي افاعلها مع atom اقل EN منها مثل : Br , Al

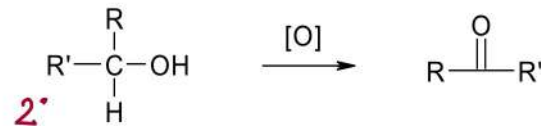
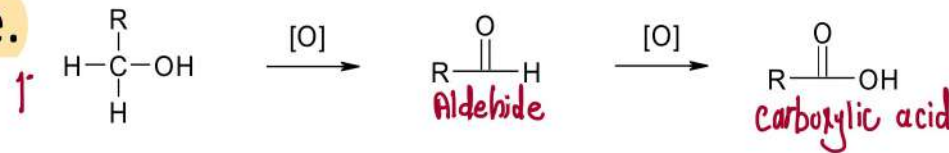


ولما يفقدوا H^- يرجعوا لـ normal state AlH_3 , BH_3

* لما افاعل H^- مع الالديهيد او الكيتون جيبس عندي ← هجور ① protonation ② (تكوين كحول

* وهاد التفاعل يعتبره تفاعل عكسي ، شو يعني ؟؟ دي اذ تركم بتشابت 7

Oxidation of an alcohol requires at least one H atom attached to the carbon the OH is attached to, i.e.



NOTE) عملية الاكسدة تحتاج الى H على α Carbon

تذكري

هساب Reduction كاعمل عكس التفاعل

Ketone $\xrightarrow{-H}$ Secondary alcohol

Aldehyde $\xrightarrow{-H}$ Primary alcohol

وبراد التفاعل كاحتاج الى reducing reagent مثل:

NaBH_4



LiAlH_4



وبعد ها بنيف على التفاعل H_3O^+ .

Reduction of Carbonyls

Aldehydes and ketones can be reduced to 1° and 2° alcohols respectively.

Common reducing agents are:

– Lithium aluminium hydride:

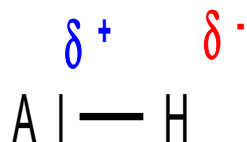


– Sodium borohydride:




Reduction of Carbonyls

In both cases the metal – hydrogen bond is polarized so that the electron density is on the H atom, i.e.

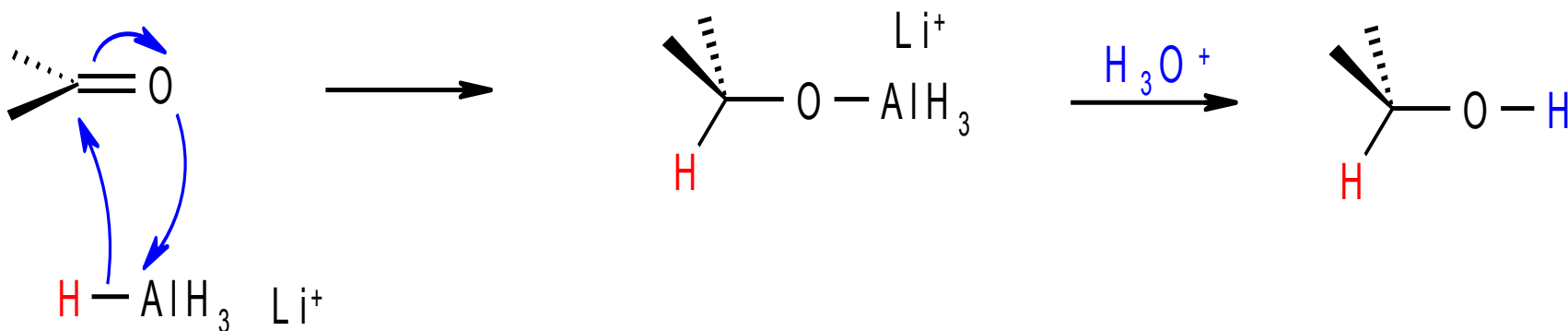


Both reagents act as hydride (H^-) donors, which is a nucleophile (and very strong base).

 Note: NaBH_4 is a “milder” reagent and can be used in alcohol solvents while LiAlH_4 cannot.

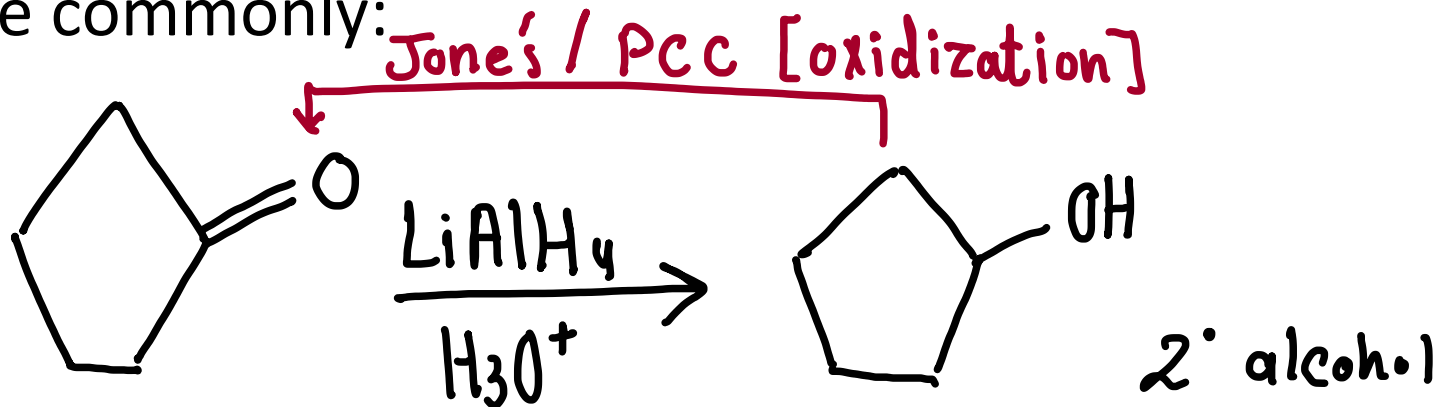
Reduction of Carbonyls

The reaction mechanism is:



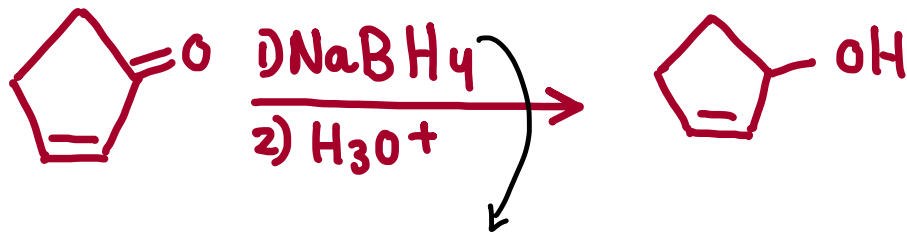
Or more commonly:

Reversible
Reaction



Reduction of Carbonyls

Neither of these reducing agents will affect a C=C π bond, so you can selectively reduce a carbonyl group without affecting the alkene or alkyne, but the reverse is not true, catalytic hydrogenation will affect carbonyl groups.



افضل من Li برب التفاعل

الي الآن جميع التفاعلات البرية ذمها تنطبق على الأليجايد والكيوتون .
* وحدة من الاختلافات الي بينهم غير عن Structure :-
أليجايد ← عنده H فبقدر يعمل Oxidation و يتحول لمحمض كربوكسيلاي .
الكيوتون ← ما عنده H ما بغير انه تفاعل أكسدة .

Aldehydes are more easily oxidized than
ketones.

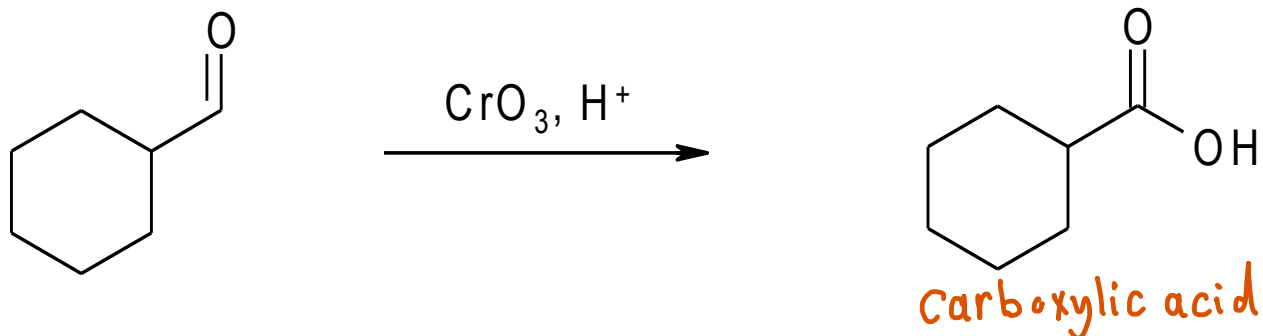
Common oxidizing reagent include: *selective for Aldehyde*

– CrO₃, H⁺ (Jones' reagent), KMnO₄, Ag₂O and peracids

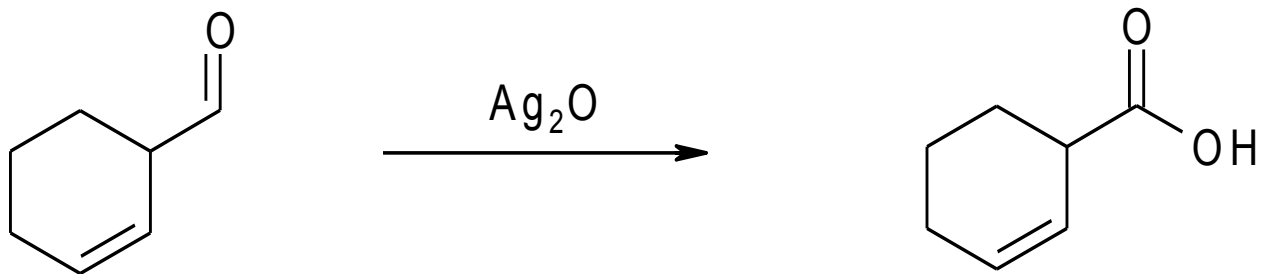
– KMnO₄ and peracids can reacts with C=C π bonds

Oxidation of Carbonyls

i.e.



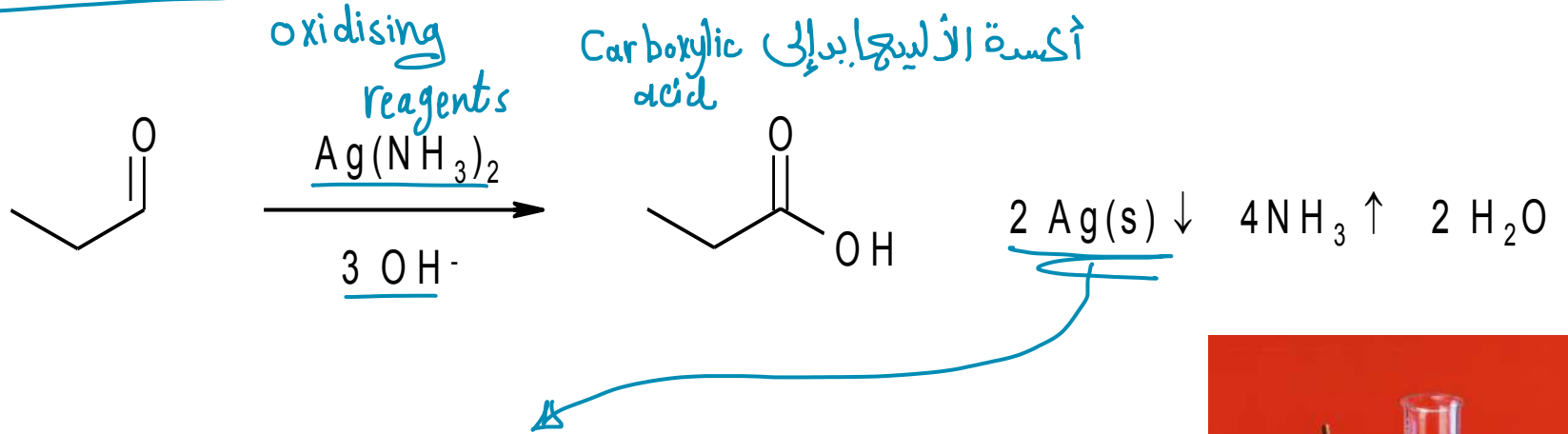
Note: Ag_2O is good if $\text{C}=\text{C}$ π bonds are present as it will not oxidize them, i.e.



Oxidation of Carbonyls

أحد الطرق المستخدمة
للتمييز

Tollen's Test: relies on the easy oxidization of aldehydes as a test.



The silver deposits on the glass surface of a clean test-tube.

دليل ههنا أكسدة وانها الي بين ايدي
الديع ايد ولهم كيتورت



لا بأس بالتعب احياناً ، لا تستسلم ،
كل شيء سيحدث في الوقت المناسب .
سوف تتحقق جميع رغباتك .

Good luck 👍

دعواتكم 🙏