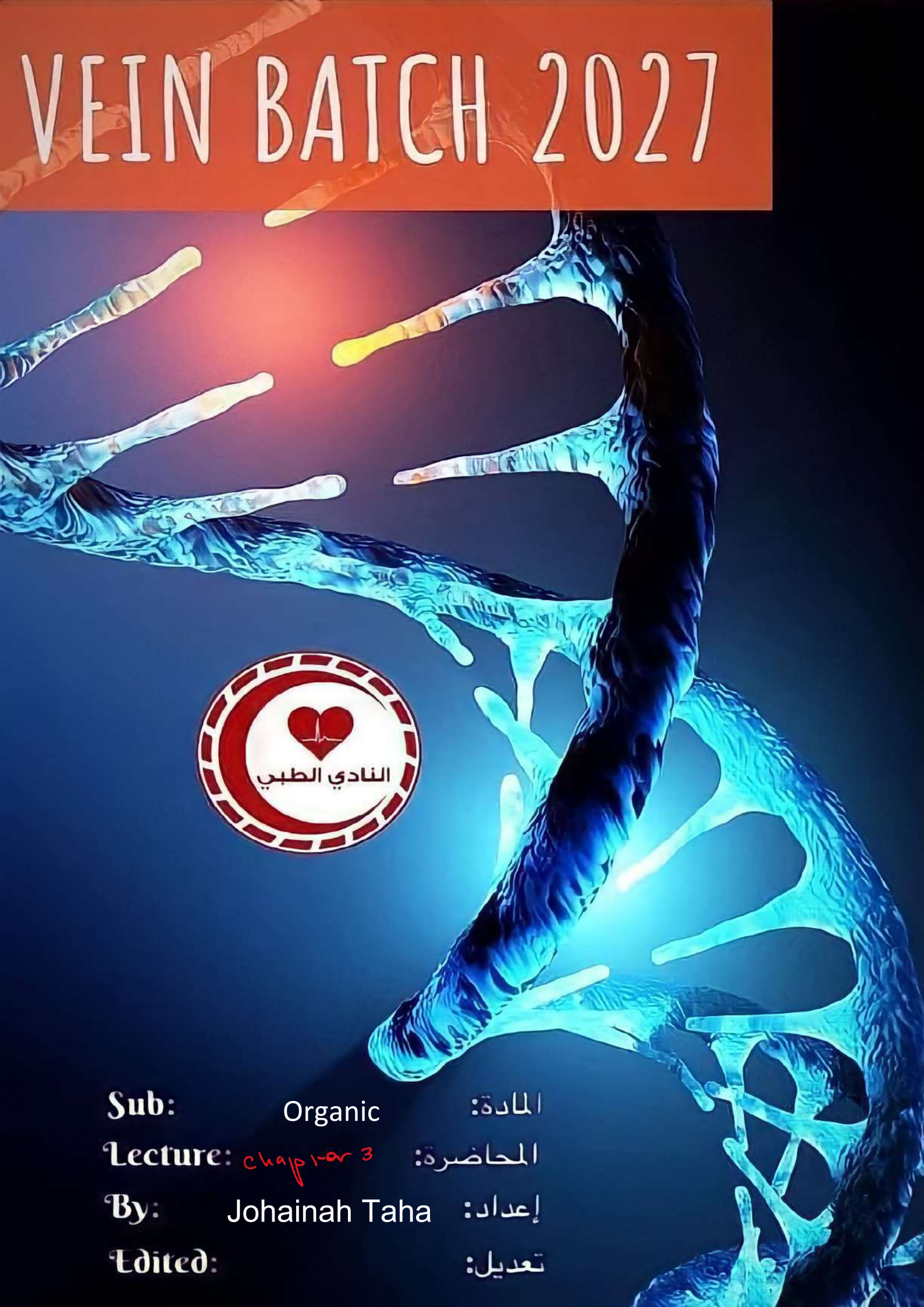
VEIN BATCH 2027



Sub: Organic المادة:

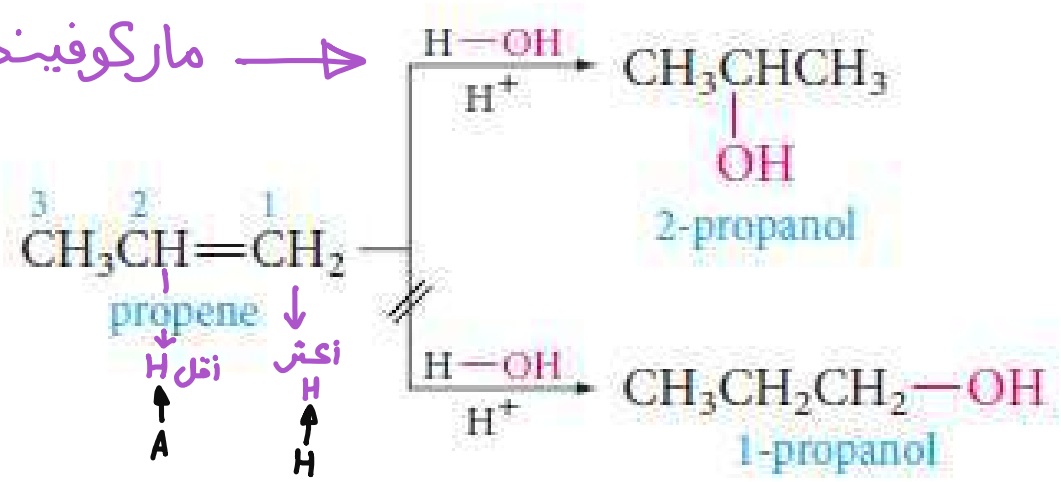
Lecture: chapter 3 المحاضرة:

By: Johainah Taha إعداد:

Edited: تعديل:

Markovnikov's Rule

Fortunately there is a simple rule of thumb to predict which product will form: Markovnikov's rule, which states that when an unsymmetrical reagent (HA) adds to a double bond the electrophilic part of the reagent adds to the carbon with the most hydrogen atoms on it.



next slide

ماركوفنيكوف

تعالوا أشرح الكم شوائي عم يحير ♡

* شو يعني Symmetric ؟

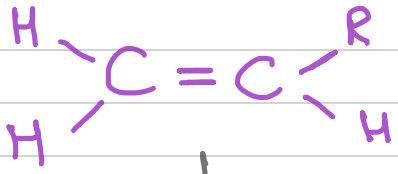
يعني الذرات اي عيمين الكربونة = اليسار نوعاً وعدداً

طيب ، شوفوا هاي الأمثلة وأحكولي اذا Symmetric أو لا :

$CH_2 = CH_2$

↓

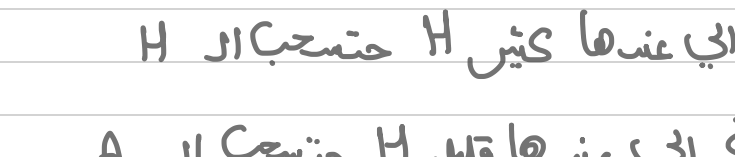
S



↓

Un-S

الآن لو حبيت أعمل تفاعل إضافة (addition) وأضيف reagent بيتكون من ذرة هيدروجين (H) وذرة أخرى (A) ، شو حيصير؟؟

لو كانت الكربونة متماثلة ما حتفرق معي بقص أعمل  أو الهم نفس النتيجة

طيب لو كانت غير متماثلة ؟؟ في عنا قواعد لازم نلتزم فيها .

① الكربونة اي عندها كتير H حتسحب الـ H

② الكربونة اي عندها قليل H حتسحب الـ A

إذاً لوعندي ألكين غير متماثل بسبب انه كل كربون فيه عدد مختلف من H.

وبدي أضيف عليه مركب HA، بغض النظر عن شو هي A

H أكثر C فيه ← → H أقل C فيه

أعرفكم على عمو ماركوفينكوفا

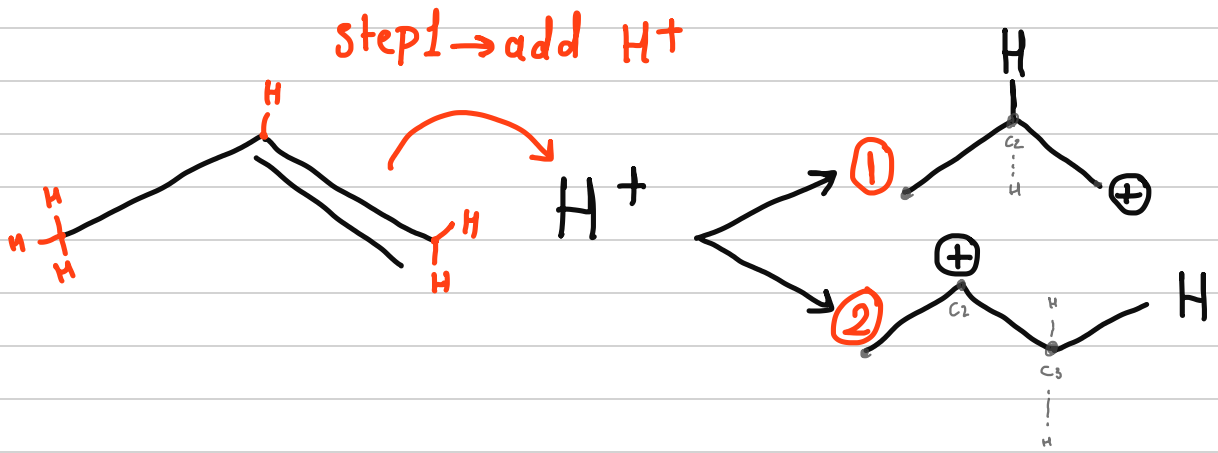
طيب سؤال؟؟ بما أنه قبل شوي حكينا انه الـ unsymmetric بكون الرط أكثر من اشكال ،
شو السبب وراء الانتقائية (Selectivity) ؟

جواب الليش :

وجبوا انه السبب يمكن وراء الـ intermediate .

↳ اي هو الـ Carboncation اي بتكون بالـ 1st step
والي حكينا عنها قبل كم سلايد انها الـ slowest و
الأصعب .

تأملوا هاد المثال من السلايدات



حينتج هاد الـ intermediate لما نضيف H عالكربونة ← اي عليه أقل H

حينتج هاد الـ intermediate لما نضيف الـ H عالكربونة ← اي عليه أكثر H .

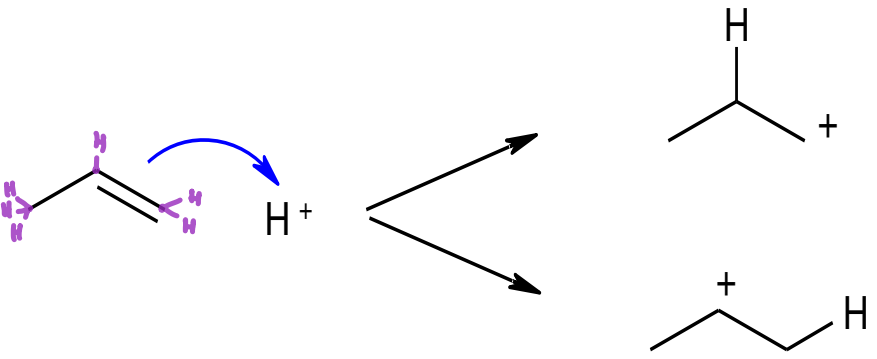
سؤال ؟ هل في فرق بين 1 و 2 ؟؟ *انتبهوا هم هو resonance لانو فيه long pair أو π *

الفرق هو 1° و 2° بحيث رقم (1) ← primary صعب نلاقيه في الطبيعة ← لانو stability تبعته قليلة .
أما مركب (2) فبكون more stable ولهذا متوفر أكثر في الطبيعة ولذلك بفضل التفاعل انه يمشي بطريق 2.

Markovnikov's Rule (cont'd)

Selectivity → Intermediate فسروها بالـ

Why? This mode of addition will always produce the most stable carbocation intermediate, i.e. consider the addition of H^+ to propene…



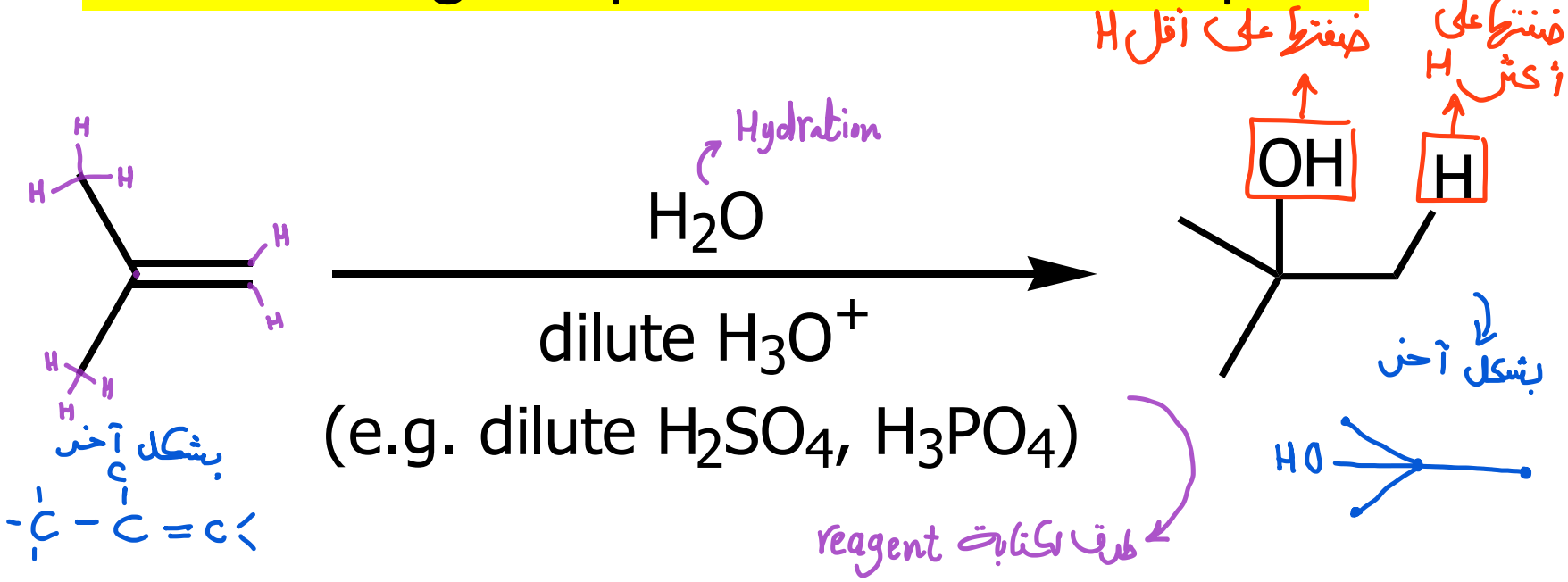
1° carbocation - anti-Markovnikov product

2° carbocation - Markovnikov product

↑ more stable

Hydration

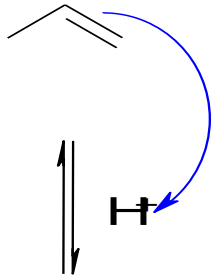
- Addition of water across the double bond
- Product is an alcohol
- Requires an acid as a catalyst as water is not acidic enough to produce the electrophile



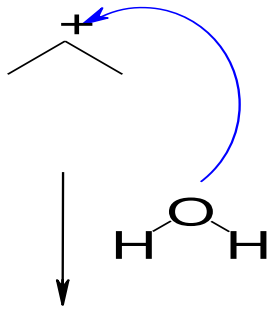
Hydration (cont'd)

نقل H

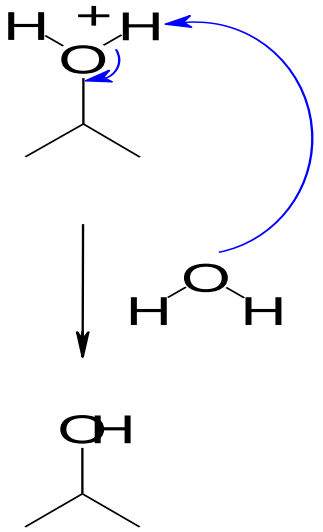
First step is the protonation of the alkene in a Markovnikov orientation to generate the most stable carbocation.

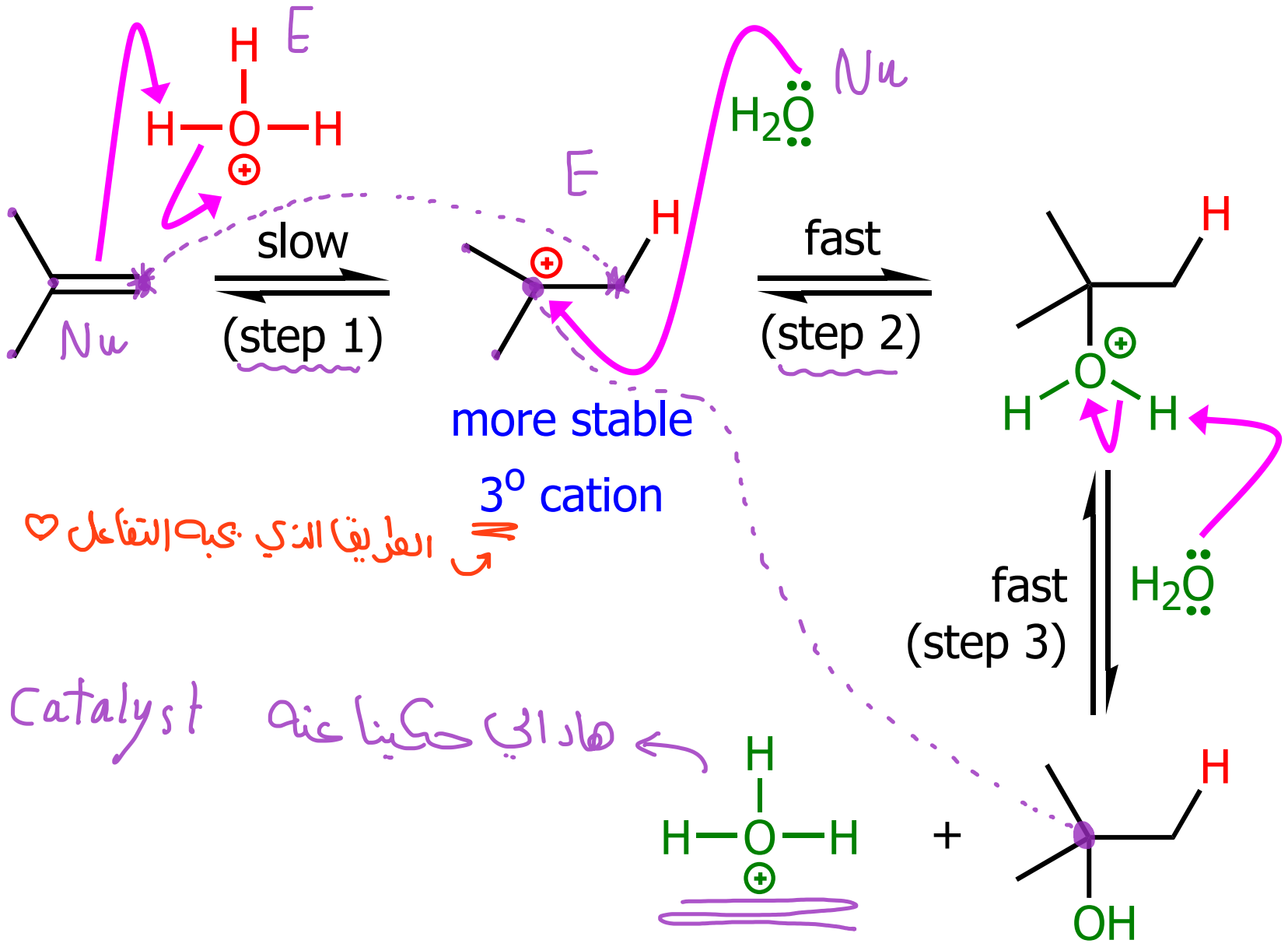


The second step is the attack of the nucleophilic water molecule on the carbocation



Finally an acid/base reaction deprotonates the alkyloxonium ion to form the alcohol.




E
H
H—O—H
Nu
slow
(step 1)
E
H
H2O
Nu
fast
(step 2)
H
O
H
H
more stable
3° cation
الطريق الذي يحب التفاعل ♡
fast
(step 3)
H2O
Catalyst
هادا اللي حكينا عنه
H
H—O—H
+
H
OH

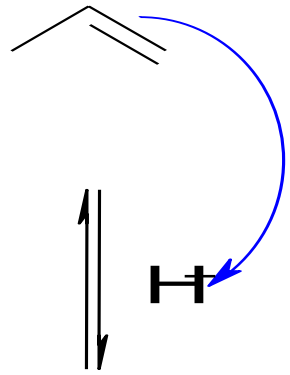
Hydrohalogenation

- Addition of HX across a double bond to produce a Markovnikov halide alkane
- ** Reactivity: HI > HBr > HCl > HF (parallels acidity)
- HBr needs to be used in the dark and under an inert atmosphere to prevent a free radical addition process that produces the anti-Markovnikov product.
- Note: this same mechanism applies to other acids such as H_2SO_4

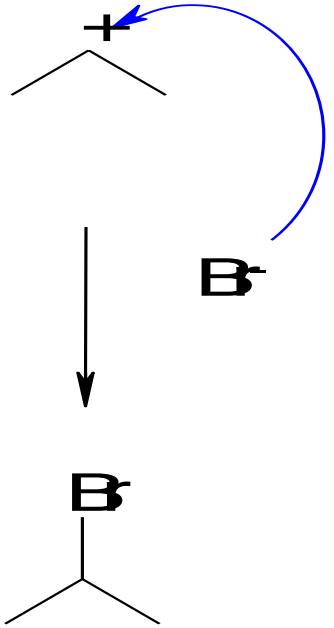
Hydrohalogenation (cont'd)

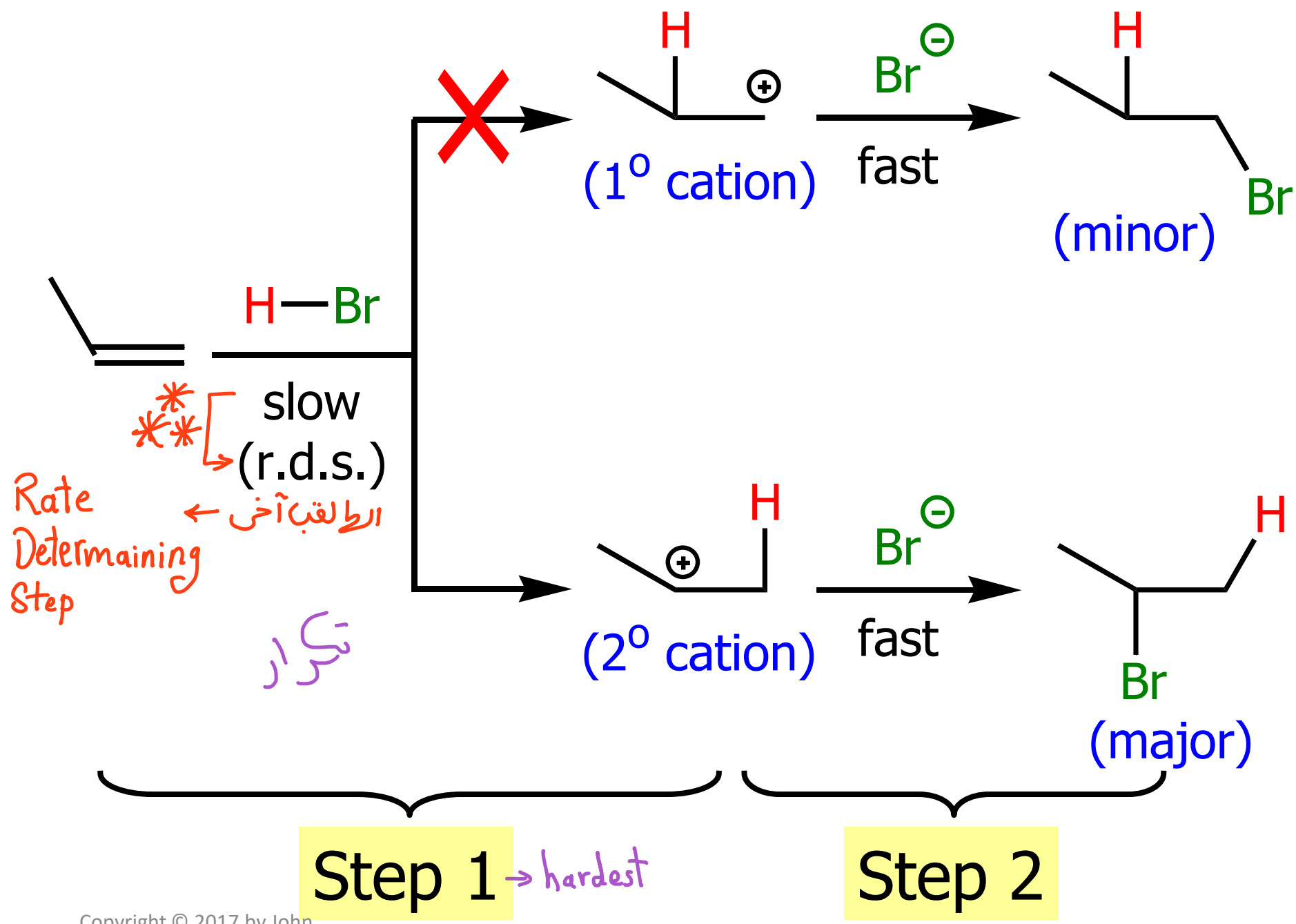
First step in the Markovnikov addition of the electrophilic acidic proton to produce the most stable carbocation intermediate.

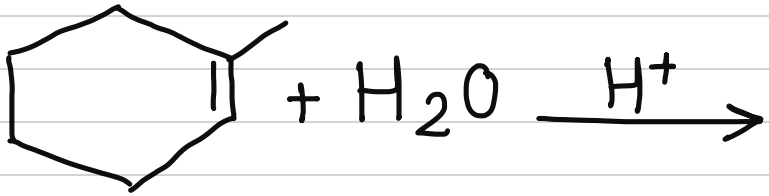
تكرار للي حكيناه



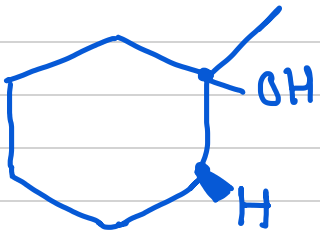
The second step is the nucleophilic attack of the halide anion on the carbocation intermediate generating the alkyl halide product.

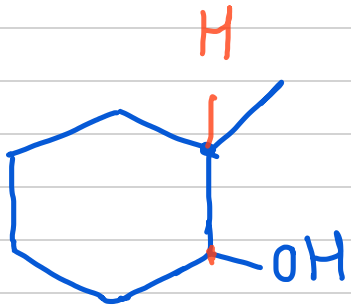






Answer





(X)

anti markovinkof

طيب، هل في طريقة أخرى بتقدر تعطيني هاد المركب من الألكين ؟؟

هذا ما سنعرفه بالسلايدات القادمة

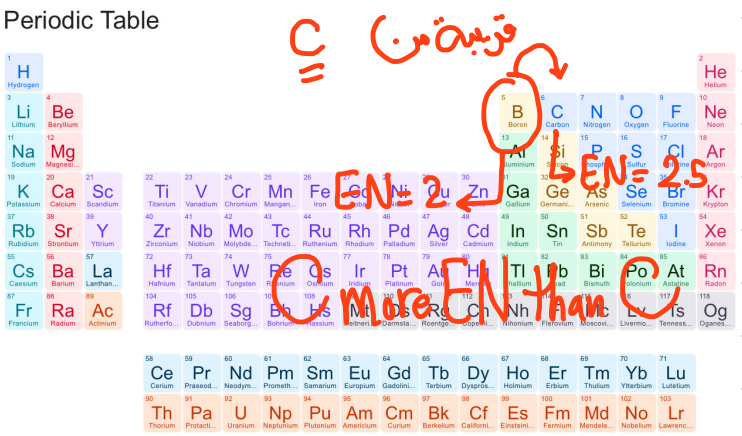
Hydroboration oxidation reaction

* 2 steps :-

#1 Add BH_3

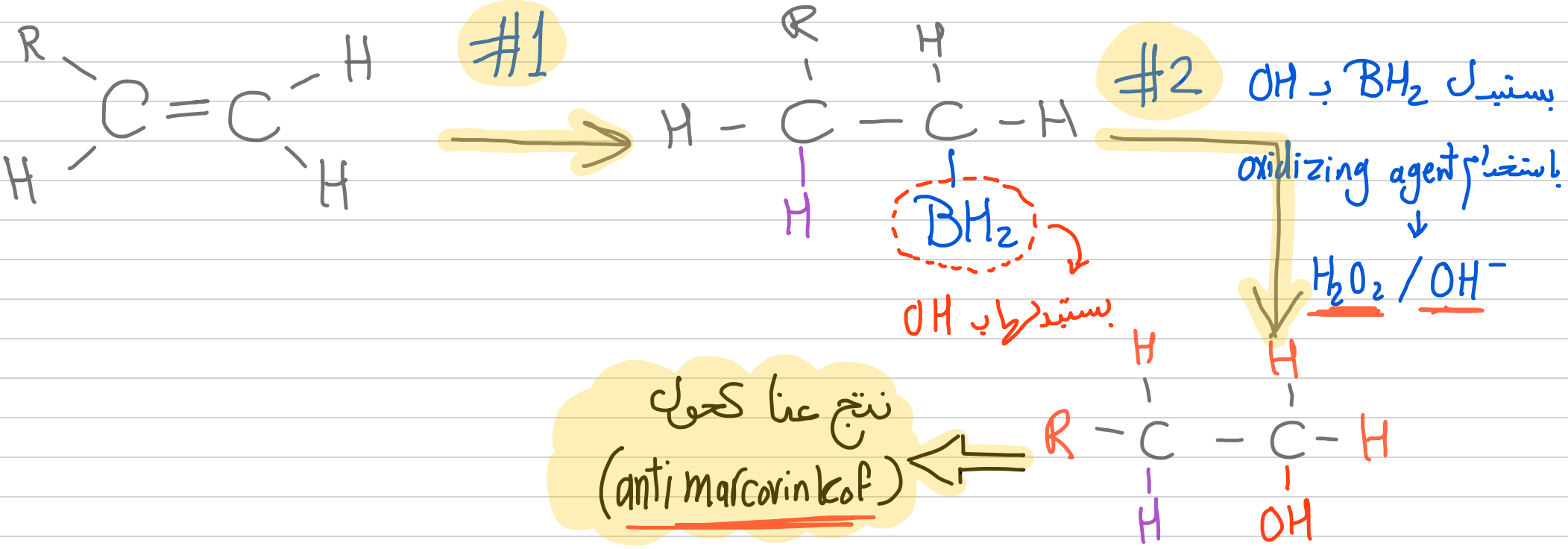
السبب

$\overset{+\delta}{H_2B}\ldots\overset{-\delta}{H}$



لما أجي أضيف عا مركب حا ضيف $H^{-\delta}$ عالكربونة اي

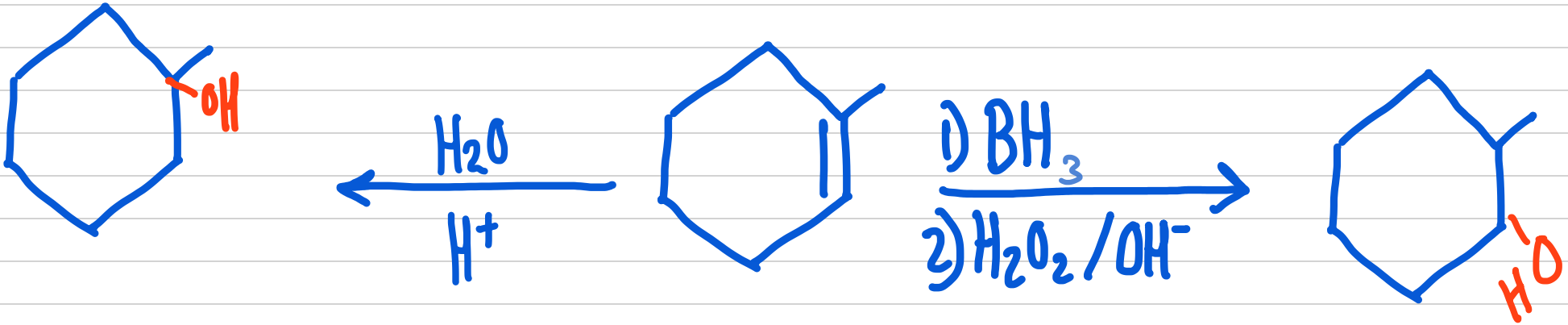
فيه أكثر H عالكربونة اي فيه $BH_2^{+\delta}$ وأضيف H أقل.



ملخص

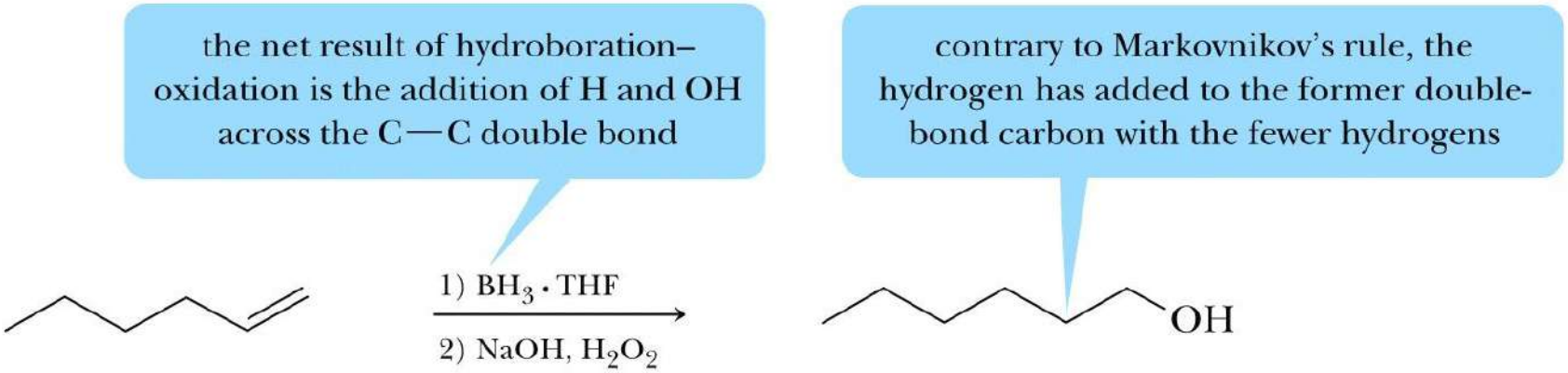
مع ماركوفينكوف

خد ماركوفينكوف

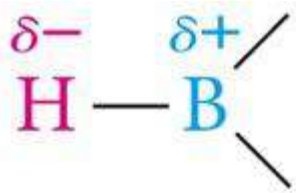


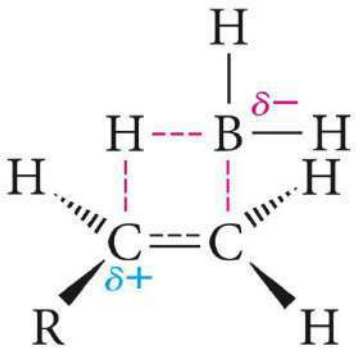
Hydroboration/Oxidation

- Final product is an anti-Markovnikov alcohol
- Two step reaction, BH_3, H_2O_2/NaOH



- Electrophile is the B atom (H is more EN than B!)
- Concerted addition reaction





transition state for hydroboration

Hydroboration (cont'd)

Step 1: alkene π electron acts as nucleophile and add to the electrophilic B, at the same time the H is transferred to the C atom.

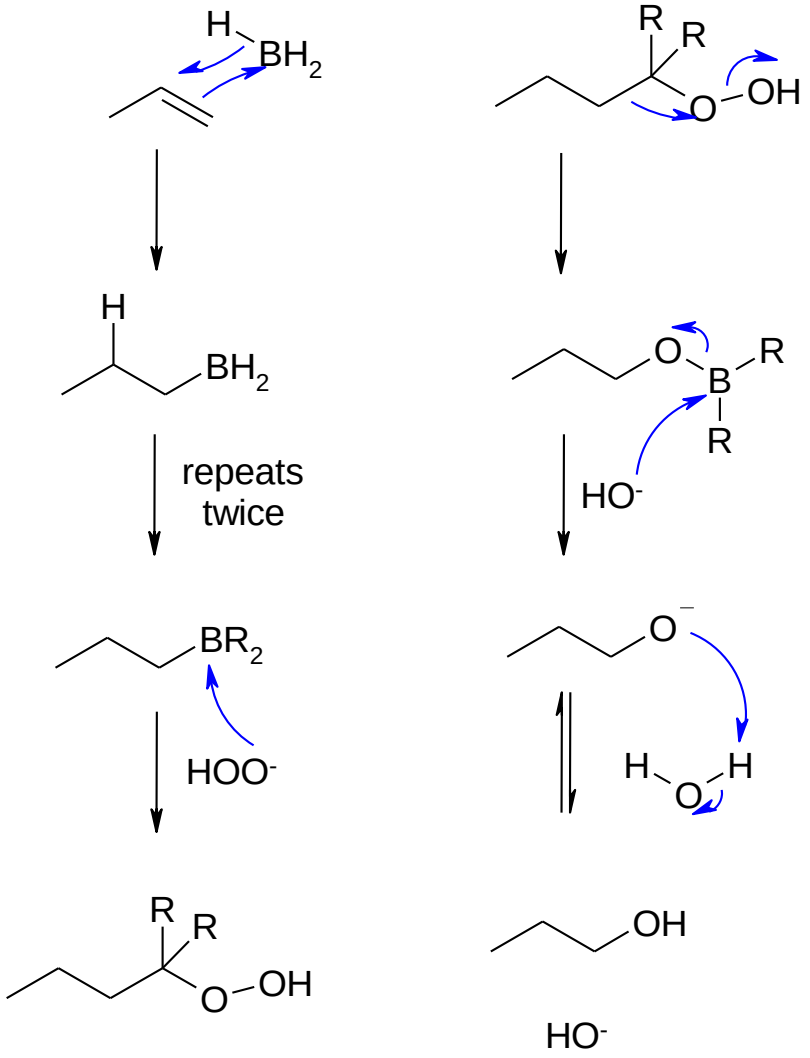
Step 2: step1 repeats twice more

Step 3: peroxide ion acts as nucleophile with the B atom.

Step 4: migration of the C-B bond to form a C-O bond and displace hydroxide

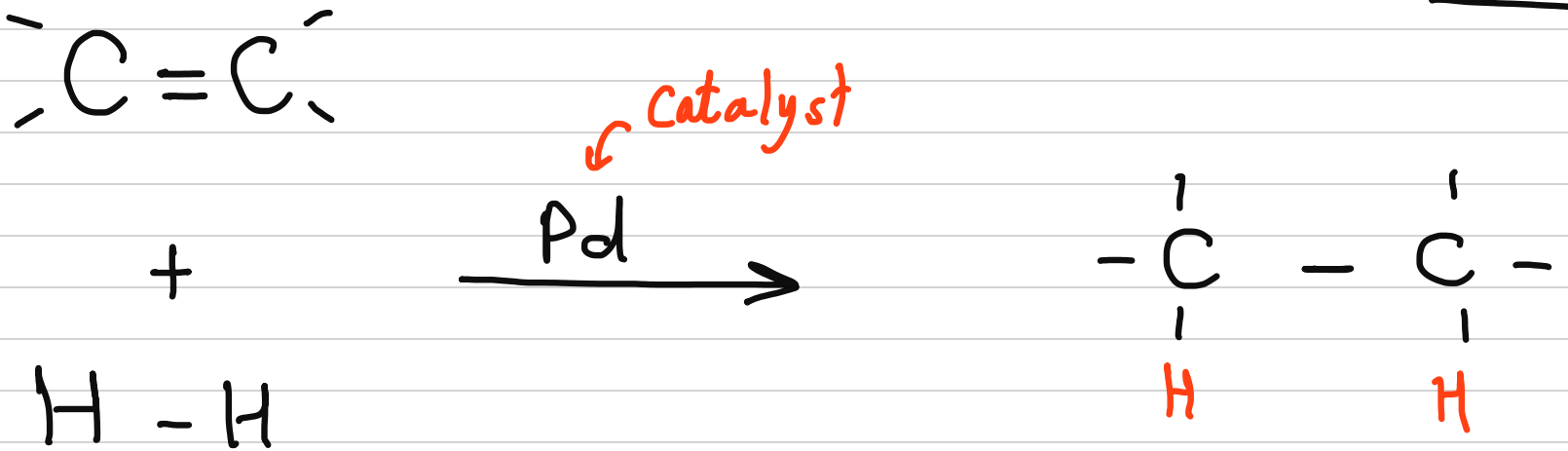
Step 5: nucleophilic attack by hydroxide on B displacing it as BOH

Step 6: acid/base reaction to protonate the alcohol



تفاعل الـ hydrogenation :

* اضافة H_2 : تحويل الألكين الى ألكان



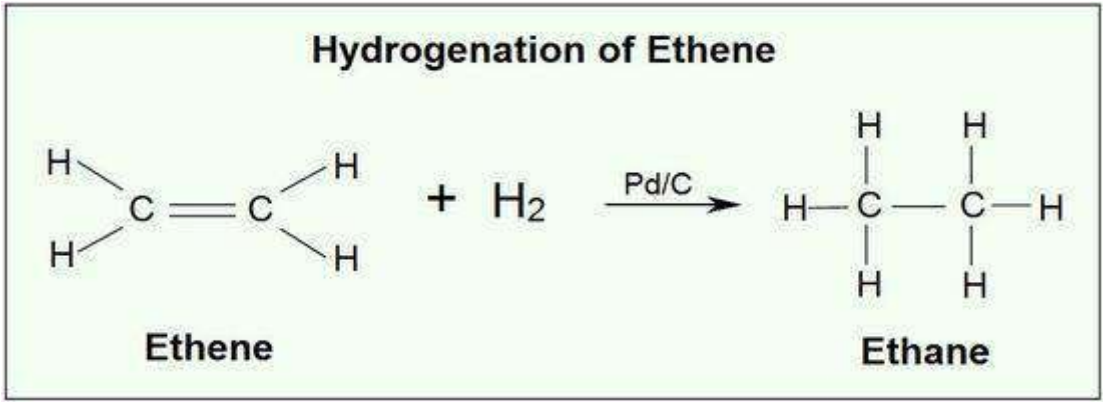
في هذا التفاعل ← surface of metal بصير adsorbtion لـ H_2 gas.
← بصير insertion للألكين وبكسر الرابطة
← بكون الألكان.

ملاحظة: عملية إضافة الـ H تكون بنفس الإتجاه ← Syn addition

↳ means that the reagent adds 2 section from the same side.

Hydrogenation

- Addition of H_2 across the double bond to produce an alkane
- Requires a metal catalyst, Pt, Pd, Ni or Rh
- "syn" addition, both atoms add to the same side of the double bond.

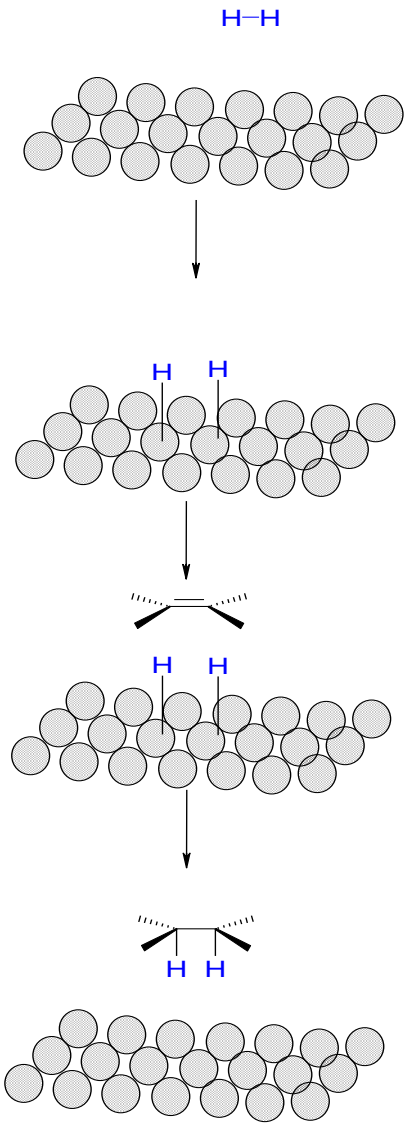


Hydrogenation

Step 1: hydrogen adsorbs onto the face of the metal

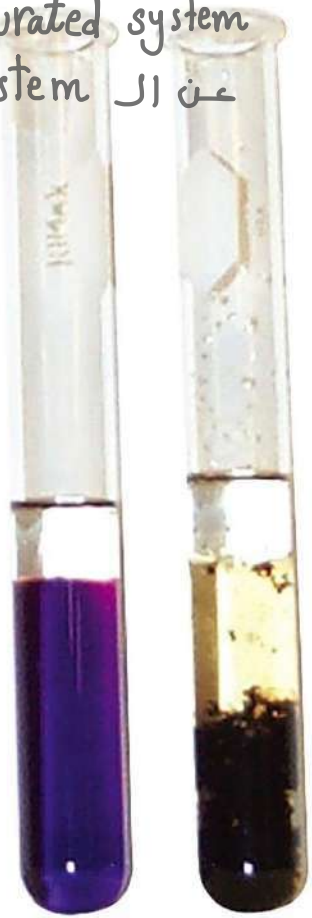
Step 2: alkene approaches H atoms

Step 3: H atoms add to the two C atoms producing an alkane



Oxidation: Permanganate

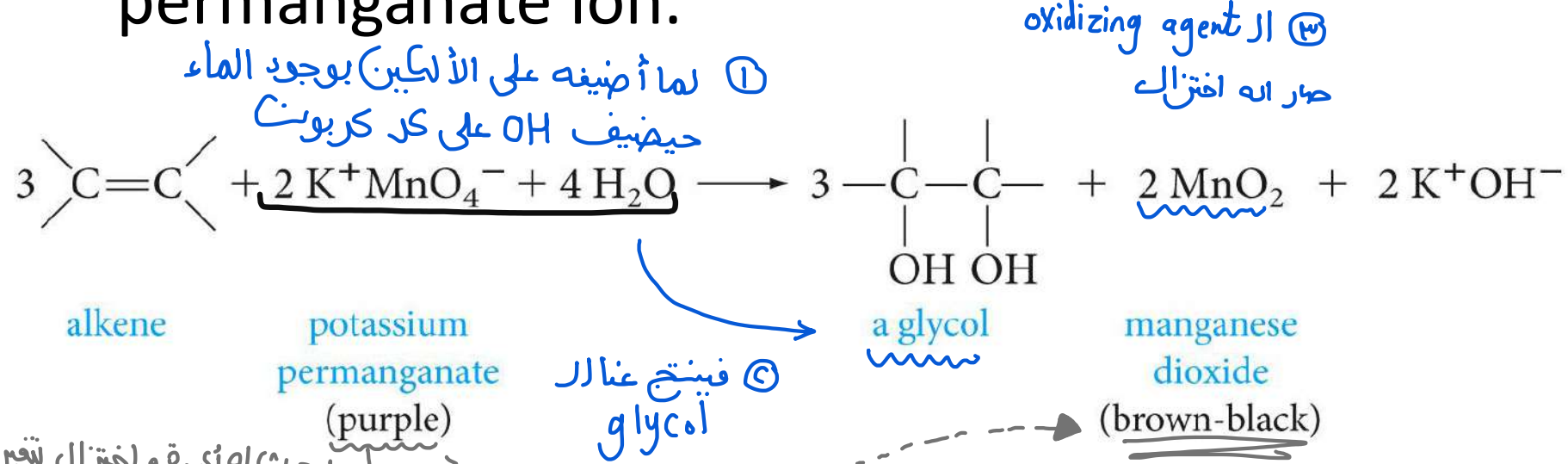
- Used as a chemical test → to distinguish unsaturated system from saturated system
- Product is a glycol (1,2-diol) and manganese oxide
- Color change from purple to brown-black MnO_2 solid
- OsO_4 also used to make 1,2-diols



Oxidation: Permanganate (cont'd)

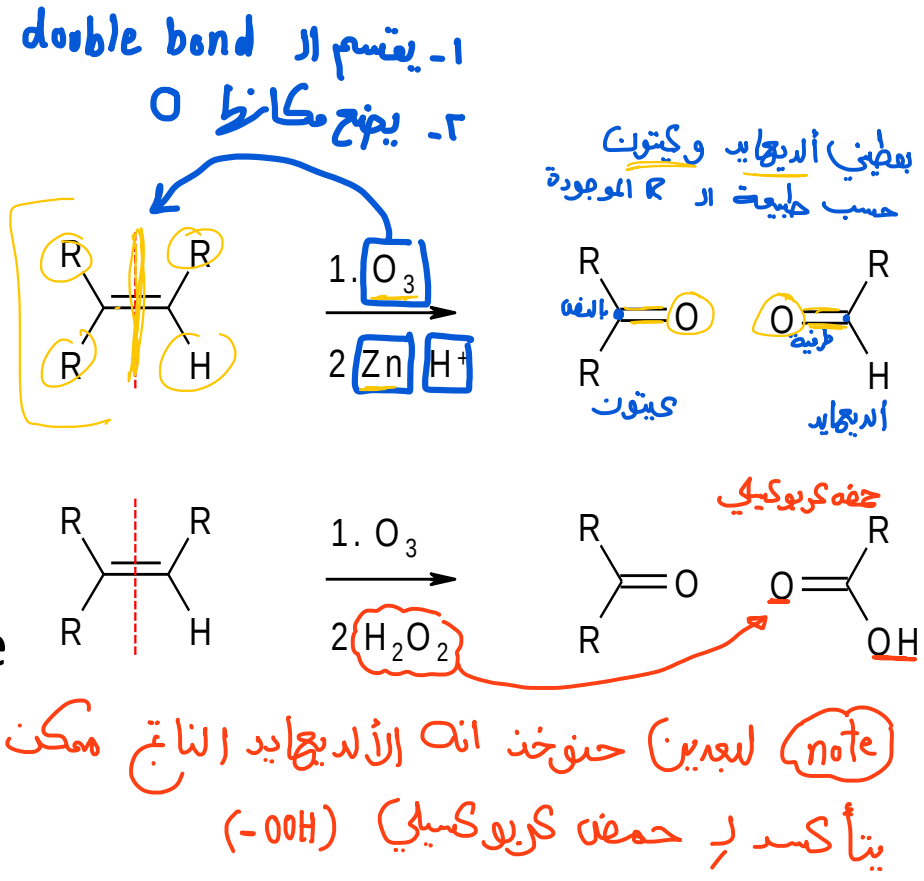
↳ K Mn O 4

- Complex reaction mechanism
- Reactive via a five membered cyclic ester intermediate.
- Both O atoms are transferred from the permanganate ion.



Oxidation: Ozonolysis ② ozon ⊕ O_3

- Cleaves the double bonds in half generating two carbonyl groups
- In Zn/H^+ get aldehydes or ketones (reductive products)
- In H_2O_2 ketones or carboxylic acids (oxidative products)
- Was primarily used for structure determination since ozone only reacts with C-C multiple bonds.
- Generates smaller molecules that are easier to identify.



سؤال من الدكتور