



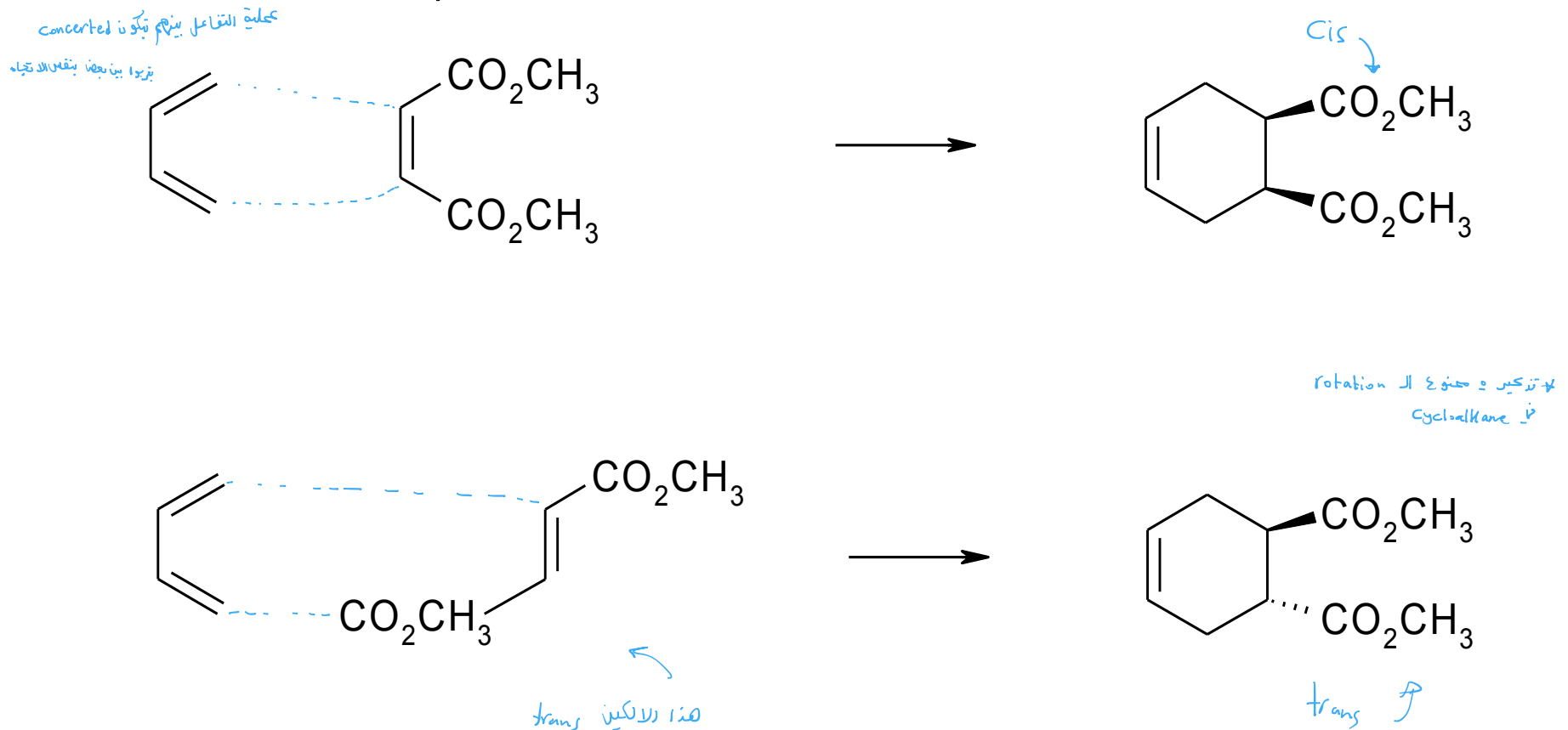
Organic chemistry

Lec: 9-part one

Done by: Dema Alhussine

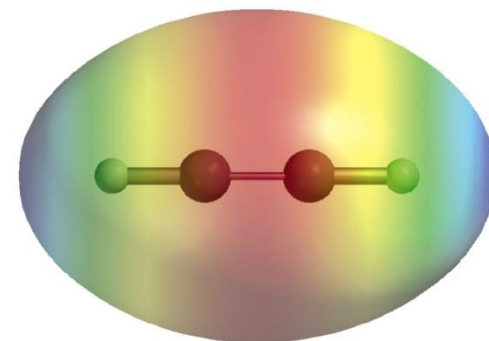
Cycloadditions: the Diels-Alder Reaction

The stereochemistry of the reactants is preserved in the product, i.e. a cis-dienophile give cis substituents in the product, a trans-dienophile give trans substituents in the product, i.e.

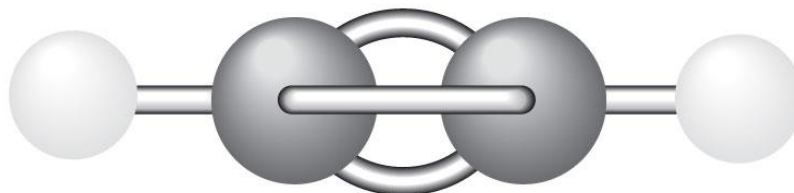
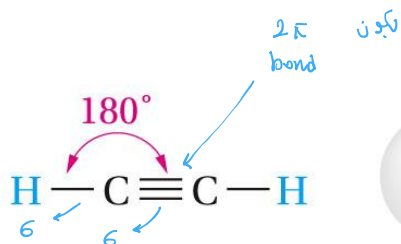


Alkynes

- Alkynes are sp hybridized
- Linear – bond angle 180°
- 2 σ and 2 π bond (or 1 single and 1 triple)
- $C\equiv C$ double bond $\sim 1.21 \text{ \AA}$



تکوناً ٻه ڀاڱا
double bond
ٽيڪوناً ٽي ڀاڱا
triple bond



Alkynes: Reactions

← تفاعلات الألكاين
فريمه جوا عن تفاعلات الألكينا

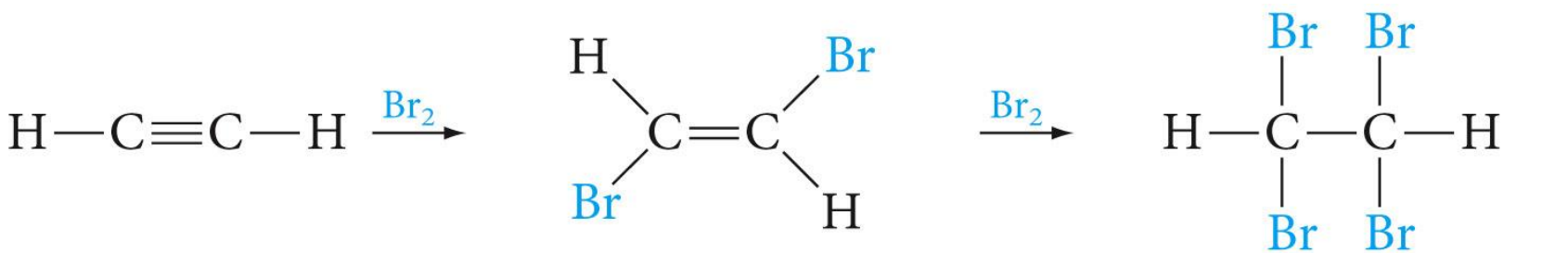
Most of the reactions discussed for alkenes also apply to alkynes, although the alkynes usually react slower.

There are a couple of differences.

LHD = 2 ←

Alkynes: Reactions

Bromination: the first bromine adds trans to the alkyne. It can be stopped at this by controlling the amount of Br₂ present, but a second addition is possible.



ethyne

trans-1,2-dibromoethene

1,1,2,2-tetrabromoethane

← لأن Br₂ anti addition
بضمير

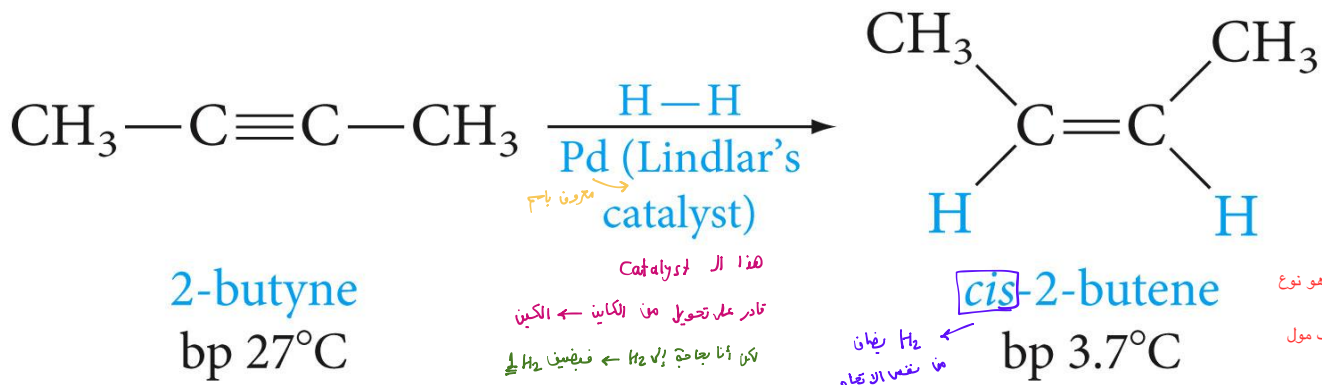
وهو ما يكون في فترة وبيننا نحل Br

لأنه في حلة free rotation

كم مول احتاج لأشبع إلى
ال fully saturated ؟ بحاجة إلى 2 mol

Alkynes: Reactions

Hydrogenation: ordinary Pt or Ni catalysts produce alkanes. However a special Pd catalyst called *Lindlar's reagent* causes **only 1 H₂** in a syn addition to produce a cis-alkene



تأخر عمل تحويل من الكاين ← الكين
لكن أنا بحاجة لـ H₂ ← فضيفنا 1/2 H₂

من نفس الاتجاه
(syn addition)

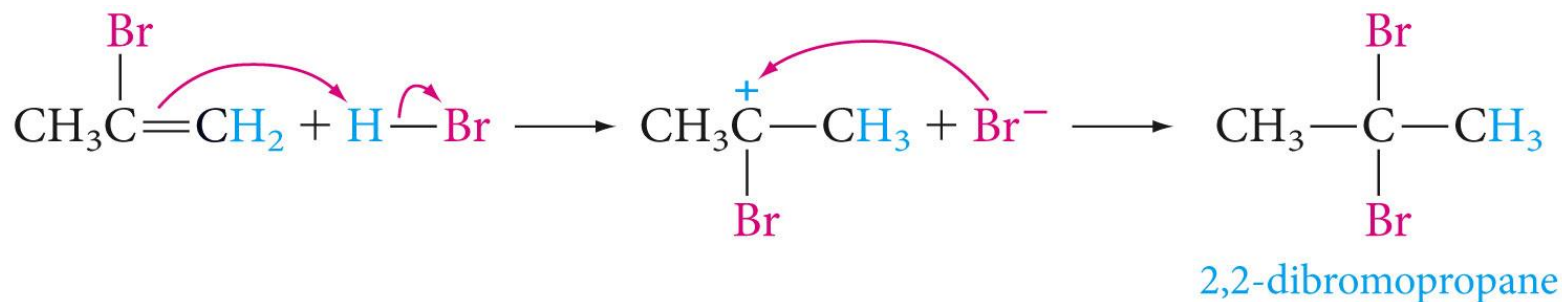
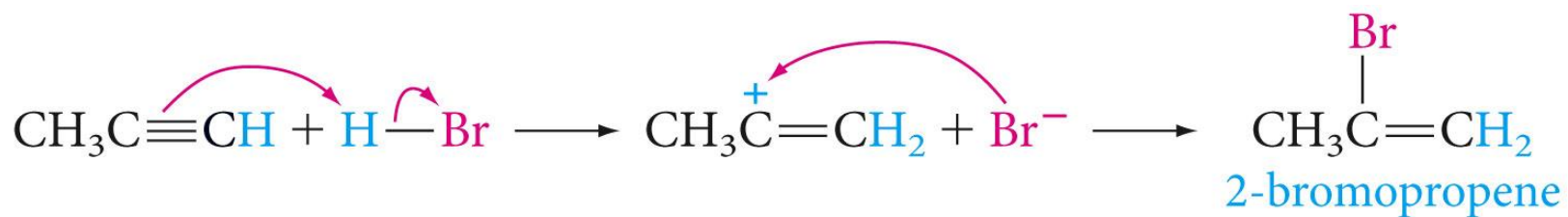
لذلك إذا استخدمت lindlar's catalyst (وهو نوع خاص من البالاديوم pd) مع كربونيت ومع other reagent بضيفك H₂ ولكن بضيف مول واحد

أما إذا استخدمت بالاديوم لحاله رح توصل للالكان ما رح توصل للالكين
عند تواجد محبات H₂ مول واحد مش 2 مول ← رح يوصل الـ Alkane
عندما بالاكين ونحن الناتج اليها هو Alkane
وإذا استخدمت lindlar رح توصل للـ cis لأنه بضيف من نفس الاتجاه

Alkynes: Reactions

Markovnikov's rule is followed for asymmetric alkynes, $R-C\equiv C-H$

2/ أتبع قاعدة Markovnikov في الإضافة
HX



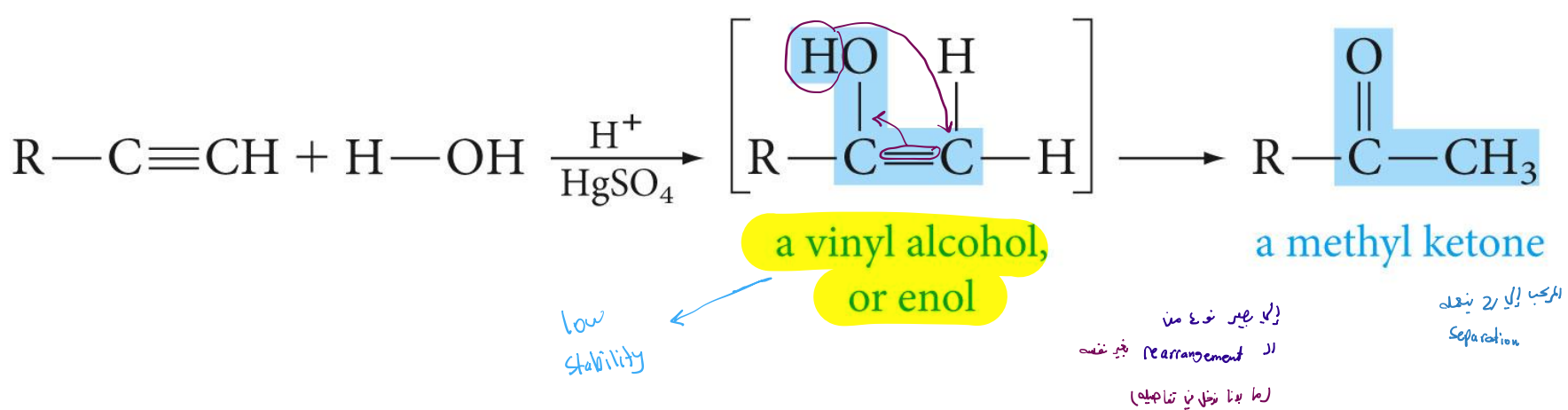
Alkynes: Reactions

Hydration: requires an additional **mercury (Hg²⁺)** catalyst. The initial product, an enol, rearranges rapidly to form a ketone, i.e.

another catalyst ←
 حاجة ل

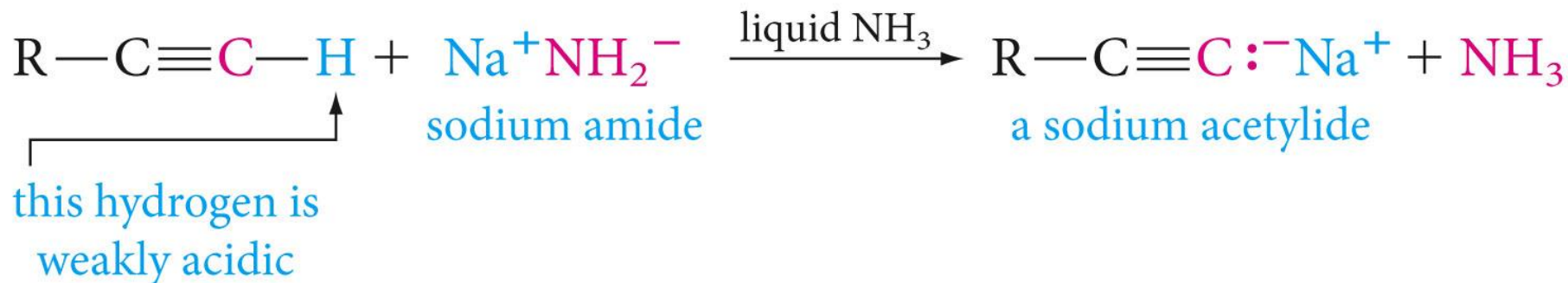
الافادة حسب ماركوفنيكوف

structural isomers
 (chemical reactions)



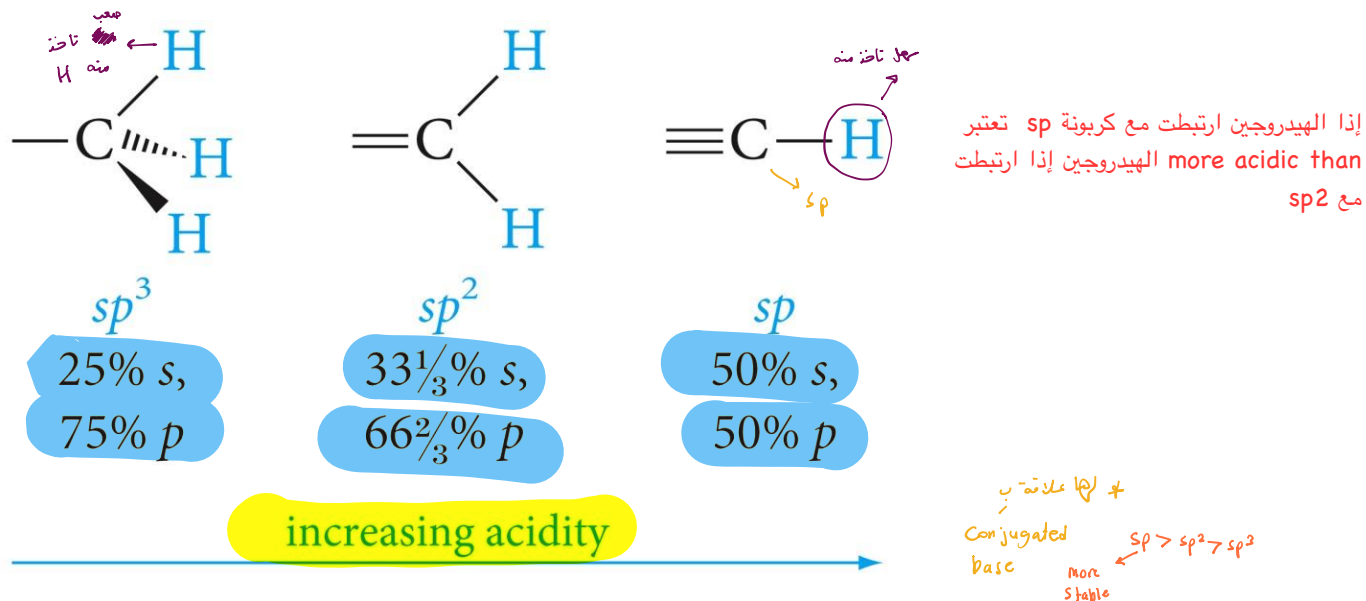
Alkynes: Acidity

The alkyne proton is quite acidic for a hydrocarbon with a pK_a of ~ 25 . This means it can be removed by strong bases such as sodium amide (made by adding metallic sodium to ammonia).



Alkynes: Acidity

The reason for the high acidity is the hybridization of the C atom in an alkyne. As the hybridization becomes more s like the acidity increases.



This is very important as it is one of the few ways to generate a carbon nucleophile!

↑ كلما كانت نسبة s أعلى ← كلما كانت ال acidity أعلى
 ↓ كلما كانت نسبة s أقل ← كلما كانت ال acidity أقل
 ↑ كلما كانت نسبة s أعلى ← كلما كانت ال acidity أعلى
 ↓ كلما كانت نسبة s أقل ← كلما كانت ال acidity أقل
 ↑ كلما كانت نسبة s أعلى ← كلما كانت ال acidity أعلى
 ↓ كلما كانت نسبة s أقل ← كلما كانت ال acidity أقل