

כימיה אורגנית 1 – סיכום:

סימנים ומושגים:

ΔE - שמירה על נפח קבוע.

ΔH - שמירה על לחץ קבוע.

* ניאו – פחמן שמחובר ל-4 פחמנים נוספים.

* שלב קובע מהירות – השלב הגבוה ביותר באנרגיה, לאו דווקא בעל אנרגיית השפעול הגדולה ביותר.

* קבוצה אלילית (allyl): $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$ מימן אלילי – על הפחמן שליד הקשר הכפול.

* קבוצה ונילית (vinyl): $\text{CH}_2 = \text{CH}$ מימן ונילי – על הפחמן הנמצא בקשר כפול.

* פריאון – חומר המכיל גם פלואור וגם כלור.

* תגובה סטריאוספציפית – מגיבים בעלי סטריאוכימיה שונה נותנים תוצרים בעלי סטריאוכימיה שונה.

* תגובה סטריאוסלקטיבית – ריאקציה שיוצרת סטריאויזומר/אננטיומר אחד מתוך כמה דיאסטריאומרים.

* סטריאוספציפיות גוררת סטריאוסלקטיביות!

הלוגנייה של אלקאנים:

- על מנת לקבל את אלקיל-הליד נוסף את האלקאן בעודף, כדי למנוע התנגשות הליד-הליד.

- חומר מעכב, כמו חמצן, נקרא inhibitor.

- בחישובי אנרגיה, לא מחשיבים את האנרגיה הדרושה לפירוק מול הלוגן, כיוון שמספיק לפרק מס' בודד של מולקולות ע"מ לקבל אלפי מולקולות תוצר.

- אקזותרמיות אינה מדד למהירות התגובה, אך אם יש שתי ריאקציות, ניתן להניח שהיותר אקזותרמית תתרחש מהר יותר.

- אנרגיית שפעול לכלורניציית מתאן – 3 קק"ל/מול.

- אנרגיית שפעול לברומיניציית מתאן – 16 קק"ל/מול.

- בתגובה אקזותרמית, אנרגיית השפעול לא משנה הרבה, ואילו בתגובה אנדותרמית עליה להיות בערך דומה ל ΔH .

- ריאקטיביות יחסית של הלוגנים למתאן:

אנרג' בקק"ל למול/ תגובה	F	Cl	Br	I
$\text{X}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{X}\cdot$	38	58	46	36
$\text{X}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HX}$	-32	1	16	33

$\text{CH}_3 \cdot + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{X} \cdot$	-70	-26	-24	-20
---	-----	-----	-----	-----

- השלב קובע המהירות הוא השני, ואז נראים בבירור ההבדלים באנרגיות. לכן היוד לא פעיל. סיבה נוספת היא שביוניציה מתקבל תוצר באחת מ- 10^{13} התנגשויות, לעומת 1 מתוך 10^7 לברום, 1 מ-40 לכלור, ובפלוריניציה נוצר פיצוץ.
- מבנה הרדיקל המתילי – פלנרי, דומה לאמוניה, למעט זוג האלקטרונים הלא קושרים, אורביטל P נמצא מעל ומתחת למישור.
- מצב המעבר: השלב בו מימן מתרחק מהמתיל ומתקרב לכלור. שניהם $\delta \cdot$. מבנה המתיל משתנה מטטרהדרלי לטריגונלי, ונמצא ביניהם. הזווית בין המימנים תהיה בין 109.5 ל-120 מעלות. ככל שמצב המעבר מיוצב יותר, צריך להשקיע פחות אנרגיה על מנת לשבור אותו.
- במתקפה של חומר ריאקטיבי, מצב המעבר דומה יותר למגיבים, ומתקבל מהר יותר.
- במתקפה של חומר שאינו ריאקטיבי, מצב המעבר מתקבל לאט יותר ולכן דומה יותר לתוצרים.
- בהלוגנציה, ריאקטיביות המימנים היא: $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$. בא לידי ביטוי למשל בהלוגנציית פרופן, שם ניתן לקבל פרופיל רדיקל ראשוני או שניוני. הראשוני גבוה יותר באנרגיה, ולכן יתקבל פחות. שלב הוצאת הפרוטון הוא השלב קובע המהירות.
- ריאקטיביות מימנים לכלוריניציה: 5 – 3.8 – 1.
- ריאקטיביות מימנים לברומיניציה: 1600 – 82 – 1.
- יציבות הרדיקלים: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ ו- $\text{CH}_3 \cdot$ וסדר זה הוא גם סדר קלות הוצאת הפרוטון.

אלקאנים - פרפינים:

- מבנה stagger – המתמירים רחוקים זה מזה. כשיש מתמירים שונים מתחלק ל-anti ו-gauche
- מבנה eclipsed – המתמירים נמצאים זה מאחורי זה. כשיש מתמירים שונים, מתחלק ל-total eclipsed ו-eclipsed.
- האקליפס הוא מצב מעבר בין שני סטאגרים, והוא גבוה ביותר באנרגיה.
- כל המצבים נקראים skew conformers.
- אנרגיית הסיבוב – אנרגיה דרושה ע"מ לעבור בין שני מצבי stagger.
- ככל שגדל מס' הפחמנים בשרשרת, עקב קשרי ון דר ולס, עולות נק' ההיתוך והרתיחה של האלקאן. בסדרה הומולוגית זו, כל קבוצת CH_2 מעלה את נק' הרתיחה בכ-30 מעלות. אין השפעה על נק' ההיתוך, כיוון שאנרגיית הסריג קיימת רק במצב מוצק.
- סיעוף המולוקולה – ככל שהמולוקולה יותר מסועפת, קטן שטח הפנים היחסי שלה, ונק' הרתיחה תרד.

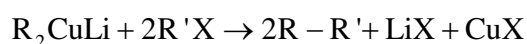
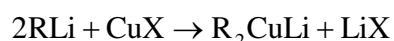
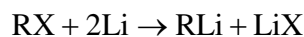
יצירת אלקאנים:

- הידרוגנציה של אלקנים בנוכחות PtO_2 , RhCl_2 .

- חיזור ריאגנט גריניארד. המגנזיום נכנס בין האלקיל להליד. האורגנו מתכת המתקבלת מאוד ריאקטיבית, ותגיב עם כל מימן, הקשור לאטום אלקטרושלילי – מימן חומצי. ריאגנט גריניארד לא מסוגל לפרק אלקאן. כמו כן, התגובה לא תצא לפועל בנוכחות מימנים חומציים.



- צימוד אלקיל הלידים ע"י חומר אורגנו מתכתי:



סטריאוכימיה:

- סטריאואיזומרים – נבדלים זה מזה רק בכיוון האטומים במרחב.

- אם סיבוב האור הוא עם כיוון השעון – נסמן + ולהיפך.

- סיבוב ספציפי: מנרמלים את הזווית ע"י חלוקה באורך התא

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{\text{length} \times \text{density}}$$

(בדצימטרים) ובצפיפות החומר. כשהתקבלה זווית, אפשר לבדוק אם

היא ימינה או שמאלה ע"י העלאת ריכוז החומר.

- קיימים אננטיומרים אם יש לפחמן 4 מתמירים שונים, והוא נקרא פחמן כיראלי. אננטיומרים שונים אך ורק בפעולתם האופטית.

- מזו: חומר בעל מישור שיקוף פנימי. במקרה זה RS ו SR זהים. מקרה פרטי של אננטיומרים.

- תערובת רצמית: בה יש 50% משני האננטיומרים. מתקבלת זווית 0.

- דיאסטריומרים: בעלי תכונות פיסיקליות שונות. הם איזומרים אופטיים שאינם תמונות ראי זה של זה.

$$\%ee = \frac{R - S}{R + S} \cdot 100 = \frac{\alpha_{\text{measured}}}{\alpha_{\text{clean}}}$$

ציקלואלקאנים- פחמימנים אלפטיים-ציקליים:

- כשיש שתי טבעות מחוברות, זה נקרא: bicyclo{a,b,c} alkane. a- פחמינים מימין לגשר. b-

פחמינים משמאל לו, ו-c הוא מס' הפחמינים בתוך הגשר, לא כולל השניים שבגשר עצמו.

- הכנת ציקלואלקאנים:

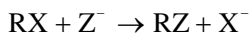
- אלקיל הליד בתגובה עם אבץ.

- נחושת-ליתיום. הבעיה – יגיב עם הרבה מולקולות, לאו דווקא הרצויות, לקבלת חוטים מאורכים ולא טבעות.
- טבעות 3,4 עוברות ריאקציות סיפוח:
ציקלופרופן:
- בנוכחות ניקל יספח מימן לאלקאן.
- בנוכחות ברזל יגיב עם כלור לקבלת 1,3-diChloroPropane.
- תגובה עם חומצה גופרתית לקבלת פרופאנול.
ציקלובוטן:
- בנוכחות ניקל יספח מימן לאלקאן.
- גם טבעות ציקלואלקניות הן שורה הומולוגית. תוספת CH_2 מוסיפה 157.4 קק"ל למול באנרגייה הנפלטת.
- הטעות שבתאוריית המתיחות של באייר – טבעות הן לא פלנריות.
- יצירת טבעות נעשית ע"י תגובה בין שני קצוות של מולקולה פתוחה. למניעת יצירת שרשראות ארוכות, נעשה את התגובה במיהול נמוך מאוד.
- ציקלופנטן: במצב מישורי המימנים יהיו באקליפס, לכן אחד תמיד יצא מהמישור.
ציקלובוטאן: גם אינו פלנארי.
- לציקלוקסן 3 קונפורמרים: כיסא, סירה מסובבת. במצב כיסא כל המתמרים בסטאגר, במצב סירה כולם באקליפס. המעברים הם כנ"ל: כיסא – חצי כיסא (פלנרי) – חצי סירה – סירה – חצי סירה.
- קבוצה מתילית במצב אקסיאלי קרובה למימנים של פחמנים 3,5, ונוצרות אינטראקציות הגורמות לאל - ייצוב של המולקולה.
- במצב אקוואטוריאלי אין אינטראקציות.
- אקוואטוריאלי ואקסיאלי הם קונפורמרים – ניתן להגיע מזה לזה ע"י סיבוב.
- במקרה של מתמיר גדול, הוא תמיד יתפוס עמדה אקוואטוריאלית וימנע סיבוב של המולקולה.
- במצב ציס יש או 4 (אקסיאלי) או 0 (אקוואטוריאלי) אינטראקציות.
- במצב טרנס יש 2 בכל מקרה (1 אקסיאלי שיוצר אותן).
- מולקולות די אקוואטוריאליות הן אננטיומרים – תמונות ראי לא חופפות (מצב טרנס).
- במצב ציס, אין חפיפה אך תהיה בהיפוך – אננטיומרים של קונפורמציה.
- ניתן להפריד אננטיומרים שעוברים זה לזה ע"י סיבוב – בטמפ' נמוכה לא יהיה סיבוב ונוכל להפריד.

התמרה נוקליאופילית אליפטית:

- חומר נוקליאופילי: בעל משיכה לגרעין טעון חיובית.

- מדובר בהתמרת אלקיל הלידים לכהלים, אתר, אצטילנים (בתגובת אלקיל הליד עם אצטילן טעון שלילית), אלקאנים וכו' לפי התגובה המתוארת:



- אצטילן: $C \equiv C - R$

- X הוא בסיס חלש.

:SN2

- קינטיקה מסדר שני – תלות בריכוז הנוקליאופיל והאלקיל הליד.

- גורמת להיפוך קונפורמציה – הנוקליאופיל נכנס מאחורי ההליד.

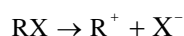
- ריאקטיביות: $RX = 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

- לפחמן קשה יותר להתיישר ככל שהמתמרים גדולים יותר, לכן הראשוני הכי ריאקטיבי.

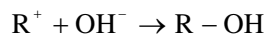
:SN1

- קינטיקה מסדר ראשון: תלויה רק בריכוז האלקיל הליד. אנו מודדים רק את השל האיטי – קובע

המהירות – ואם תלוי רק באלקיל, חייב להיות לפחות עוד שלב אחד, מהיר.



- המנגנון: מורכב משלב ראשון, איטי – יצירת הקרבוקטיון, ושלב שני מהיר –



תגובת הקרבוקטיון עם הנוקליאופיל.

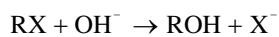
- במנגנון זה מתקבלת רצמיזציה חלקית, מכיוון שלמיים יש שתי אפשרויות

להיכנס – מהצד הרחוק מההליד, ולאחר שההליד מתרחק, למקום בו הוא היה קודם. ככל שההליד

מגיב טוב יותר עם הממס, הוא יצא יותר בקלות ותתקבל יותר רצמיזציה.

- נשתמש במים ולא בהידרוקסיל כדי להוכיח סטריוכימית – בריכוז הידרוקסיל נמוך נקבל תלות רק

בריכוז האלקיל הליד.



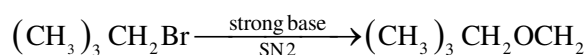
- יציבות הקרבוקטיון: אם נחבר אותו לקבוצה שדוחפת אלק' (לוקחת



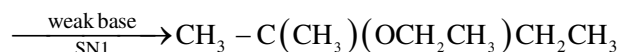
חלק מהמטען החיובי אליה), למשל מתיל, המטען יתפזר והקרבוקטיון

יתייצב. אם נחבר לו קבוצה מושכת אלקטרונים נקבל ציפוף של המטען. לכן קרבוקטיון שלישוני

יציב יותר משניוני וכו'. קבוצה אלילית היא המהירה ביותר.



- שיחלופים:



קיבלנו תוצר אחד

כמצופה, ותוצר אחד נוסף. המנגנון המסביר זאת הוא שחלוף של המימן עם קבוצה מתילית (או

מימן בודד) לקבלת קרבוקטיון שניוני או שלישוני. דבר זה לא משתלם ברדיקל מבחינה אנרגטית.

במקרה זה משתלם להשקיע כיוון שמתקבלת אנרגיה רבה יותר מזו שהושקעה בשבירת הקשר.

- מועדף שחלוף עם מתיל לקבלת קרבוקטיון שלישוני, מאשר עם מימן לקבלת קרבוקטיון שניוני.

- כשיש אלקיל הליד שלישוני – ריאקציית SN1.
- כשיש אלקיל הליד ראשוני או מתילי – SN2.
- באלקיל הליד שניוני נכנסים עוד שיקולים לתמונה:
- השפעת הממס: ממס פולרי-פרוטי מייצב את ההליד ואת האלקיל הליד – תורם ל-SN1. ממס פולרי א-פרוטי, לעומתו, תורם לפיזור המטען אך לא מגיב עם ההליד ותורם ל-SN2.
- אופי הנוקליאופיל: אם חזק, נצפה ל-SN2 ולהיפך.
- ריכוז הנוקליאופיל: אם נמוך, כמעט ולא ישפיע בקינטיקה, ונצפה ל-SN1.
- סוג הקבוצה העוזבת.

כהלים:

- שמות:
- בוחרים את השרשרת הארוכה ביותר המכילה את קב' ההידרוקסיל. משנים את הסימנת ל"אול".
- מסמנים את הפחמן המכיל את OH כך שהמספור הכללי יהיה מינימלי.
- כאשר מדובר במבנה מסובך, אפשר לציין שעל פחמן N יש קבוצת הידרוקסיל.
- כל חומר בעל שני פחמנים סמוכים המכילים OH נקרא גליקול – glycol.
- לכהלים נק' רתיחה גבוהה יותר משל אלקאנים מתאימים, עקב קשרי המימן שלהם.
- כהלים 1-3 נמסים במים בכל יחס שהוא.
- קבוצה בה הפחמן קשור בקשר כפול לחמצן:
- בנוסף שני מימנים – פורמאלדהיד.
- מימן וקב' R – אלדהיד.
- שתי קבוצות R – קטון.
- קב' R וקב' הידרוקסיל – חומצה אורגנית.
- קבוצת R וחמצן, אליו קשורה עוד קב' R – אסטר.

הכנת כהלים:

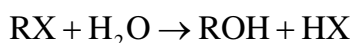
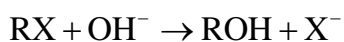
1. Oxymercuration

2. Hydratation

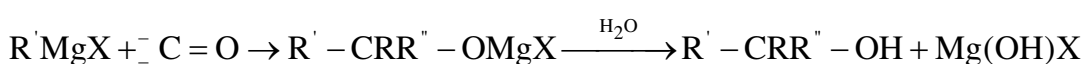
3. Hydroboration

4. Hydroxylation

5. הידרוליזה של אלקיל הלידים:



6. תגבת אלדהידים וקטונים עם ריאגנט גריניארד.



גריניארד עם דברים:

1. עם פורמאלדהיד: כוהל ראשוני.
2. עם אלדהיד: כוהל שניוני.
3. עם קטון: כוהל שלישוני.
4. עם אתר ציקלי: כוהל ראשוני.
לתזכורת:
5. עם מימן חומצי – אלקאן.
6. קשרים מהסוג $O=C=N, N\equiv C-, N=C-, S=O, O=N-$ - התקפה נוקליאופילית.

ריאקציות של כהלים:

1. שבירת הקשר R-OH:

- א. כוהל וחומצה נותנים אלקיל הליד ומים. הכוהל עובר פרוטונציה (לכן התהליך מזורז ע"י הוספת חומצה בכמות קטליטית).
כהלים שניוניים עוברים שחלוף.
- כהלים שניוניים ושלישוניים עוברים Sn1 והראשוניים +מתאנול – Sn2.
- ריאגנט לוקאס: $ZnCl_2$. משתמשים בו בהוספת HCl. אין צורך בו בשימוש ב-HBr כיוון ש Br^- הוא נוקליאופיל טוב בממס פולרי פרוטי (ייעוב המטען וכו')
- בהוספת ריאגנט לוקאס: $H-C(CH_3)_2 OH + ZnCl_2 \rightarrow H-C(CH_3)_2 O^+(H)Zn(Cl_2)$
- בכהלים שניוניים ושלישוניים. צורן זה מתפרק ל $HC(CH_3)_2^+ + [ZnCl_2OH]^-$. משם ישתחרר Cl טעון שלילית שיתקוף את הקרבוקטיון.
- במקרה של כוהל ראשוני, אין אופציה לקרבוקטיון, לכן הצורן יחכה לאניון כלור שיתקוף ב-Sn2, ונקבל רצמיזציה חלקית.
- אם יש כלור במולקולת הכוהל, הראקציה תוטה ל-Sn2 – הכלור מושך מטען, ולכן הקרבוקטיון יהיה קשה יותר לייצוב.
- ב. ריאקציות עם PX_3 : החמצן של הכוהל תוקף את הזרחן הטעון חיובית. לקבלת $R-O^+(H)PX_2 + X^-$, האניון שנוצר יתקוף את קבוצת ה-R, ונקבל אלקיל הליד.
- ג. כהלים עם תיוניל הליד: $SOX_2 + ROH \rightarrow RX + SO_2 + HX$ X = Cl, Br, I בשיטה זו אין היפוך, קל להפריד את החומצה, ו-SO2 מתנדף.

2. שבירת הקשר RO-H:

א. אלקוקסידים - $M = Li, Na, K, Mg, Al$. $ROH + M \rightarrow ROM + \frac{1}{2} H_{2(g)}$ קבוצת ה-RO חזקה

- מסוגלת להוציא מימן ממים (NaOH לא מסוגל).

ב. יצירת אלקיל סולפונטים: $CH_3CH_2OH + R-S(O)_2-Cl \rightarrow R-S(O)_2-O-CH_2CH_3 + HCl$

מתקבלת קבוצה עוזבת טובה, שבתגובה עם נוקליאופיל תתפרק ונקבל

$R-S(O)_2-O-CH_2CH_3 + Z \rightarrow Z-CH_2CH_3 + R-S(O)_2^-$. זה נקרא סולפונט.

ג. חמצון כהלים:

כזה ראשוני: מתחמצן לאלדהיד.

בנוכחות PCC אפשר לקבל אלדהיד, אך בנוכחות $KMnO_4$ החמצון ימשיך לחומצה קרבוקסילית.

כזה שניוני: ע"י ביכרומט אשלגן ניתן לקבל קטון.

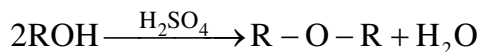
כזה שלישוני: לא מתחמצן.

אתרים ואפוקסידים:

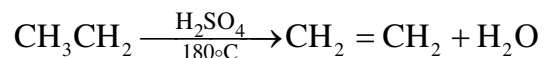
אתר: נוסחה כללית: R-O-R. שם כללי: צד שמאל-צד ימין-אתר.

נק' רתיחה גבוהה משל אלקאנים ונמוכה משל כהלים - פולרי, אך אין לו קשרי מימן.

מקור תעשייתי:



בראקציה זו יש צורך בעודף אתאנול. תוצר לוואי שלה:



זו השיטה להכנת אתרים סימטריים. שיטה יקרה.

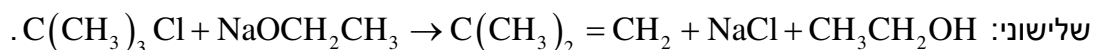
מנגנון התגובה:

לכזה שניוני ושלישוני - פרוטנציה של הכוהל, יצירת קרבוקטיון - Sn1.

לכזה ראשוני/מתילי - פרוטנציה, אך לא נוצר קרבוקטיון - Sn2.

סינתזת וויליאמסון: אלקיל הליד ואלקוקסיד לקבלת אתר. $RX + R'ONa \rightarrow R-O-R + NaX$.

זהו בסיס חזק - Sn2. אלקיל הליד ראשוני מגיב מהר יותר משניוני. שלישוני לא מגיב כלל. לכוהל

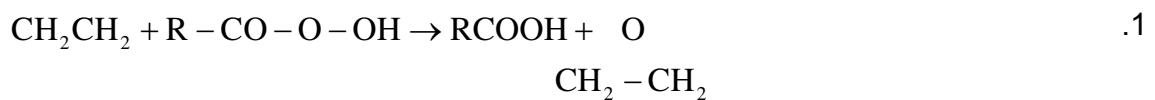


ריאקציות של אתרים:

1. עם חומצה חזקה יתקבלו כוהל ואלקיל הליד. כשחצי מהאתר שניוני או שלישוני מדובר במנגנון Sn1. דימוי Sn2 מתקבל רק כששני חצאי האתר ראשוניים. תגובה איטית ביותר.
2. חמצון של אתרים: בנוכחות חמצן נקבל פראוקסיד.

אפוקסידים – אתרים ציקליים:

תכונות פיסיקליות דומות לשל אתר, אך מדובר בחומר פעיל יותר, עקב מתח טבעת. הכנה:



זה מנגנון concerted – בו זמנית מתרחשים מספר תהליכים.

2. ציקליזציה של הלואידרין: הלואידרין הוא חומר שבו על פחמן אחד יש קבוצת הידרוקסי, ועל פחמן סמוך לו יש הליד. בנוכחות בסיס ההליד יוצא וההידרוקסי תוקף את הפחמן הסמוך לו. ריאקצית Sn2.

פתיחת אפוקסידים:

1. ע"י חומצה: האפוקסיד עובר פרוטונציה, אחד הפחמנים אליהם הוא קשור יקבל את שאר הכוהל(ללא הפרוטון), החמצן יקבל מימן ויהיה כוהל. שתי הקב' במצב אנטי. דימוי Sn1. הכוהל תוקף את הפחמן הכי מותמר. (יציבות קרבוקטיון).
2. ע"י בסיס: קב' ה-OH תפרק את אחד הקשרים פחמן-חמצן, בתגובה עם מים יתקבל כוהל ועוד מולקולת OH וכו'. דימוי Sn2 – הכוהל תוקף את הפחמן הכי פחות מותמר.

Alkenes: אלקנים:

קשר כפול חזק יותר מקשר רגיל – קצר יותר. קשר מהיברידיזציה SP2 חזק יותר מ-SP3 כיוון שיש בו אלמנט S חזק יותר – משיכה לגרעין.

קשר כפול לא מסתובב – שבירת קשר π דורשת 68 ק"ל למול.

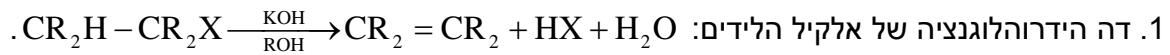
לציס נק' רתיחה גבוהה יותר מלטרנס, עקב דיפול במולקולה, אך את הטרנס קל יותר לגבש.

* נומנקלטורה: בוחרים את השרשרת הארוכה ביותר המכילה את הקשר הכפול, סיומת ene,

ממספרים מהקצה הקרוב ביותר לקשר הכפול.

* תכונות פיסיקליות – קב' מתילית דוחפת אלקטרונים, אך ההשפעה היא רק של הקב' המתילית הראשונה – יוצר מומנט דיפול.

* הכנת אלקנים:



ריאקטיביות: שלישוני < שניוני < ראשוני.

מנגנון קונסרטי. ריאקציה אלימינציה. E2 כיוון שתלויה בריכוז ההליד והנוקליאופיל.

סיבות לקיום הריאקציה:

- יצירת מים – מולקולה יציבה.

- יצירת קשר כפול – 68 קק"ל למול.

- אנרגיית סולבטציה של ההליד עם הממס.

* חוק (הכוונת) זייצף: הקשר הכפול המותמר ביותר הוא היציב ביותר ויתקבל בעדיפות גדולה.

מנגנון נוסף לקבלת אלקן מאלקיל הליד – E1. יצירת קרבוקטיון ואז התקפה נוקליאופילית. יש תלות

רק בריכוז האלקיל הליד.

* עדויות ל-E1:

- קינטיקה מסדר ראשון.

- אותה ריאקטיביות כמו ב-Sn1.

- ניתן לצפות לשיחלופים.

* עדויות ל-E2:

- קינטיקה מסדר שני.

- אין שיחלופים.

- יש אפקט איזוטופי קינטי: קל יותר לשבור את הקשר C-H מאשר את C-D כיוון שדאוטריום כבד יותר.

- אין החלפה בין מימן לדאוטריום.

- יש השפעת גודל ההליד: ראשית, כלור, ברום ויוד עוזבות טוב יותר מפלואור. הבסיס מוציא פרוטון,

וההליד יוצא החוצה – הקשר מתחיל להימתח – לפי זייצף, יוצר הקשר הכפול היציב ביותר. במקרה

של F, עדיף להוציא מימן קיצוני, כיוון שקב' מתליות יגרמו לדיפול גדול יותר, ו-F לא יצא.

* סטריוכימיה של אלימינציות:

- E1 – מתקבל קרבוקטיון פלנרי.

- E2 – ריאקציה סטריוספציפית. המתמרים שמוציאים את HX צריכים להיות במצב אנטי פרי פלנרי

(אנטי באותו המישור) על מנת לקבל חפיפה בין אורביטלי P הריקים לקבלת קשר כפול.

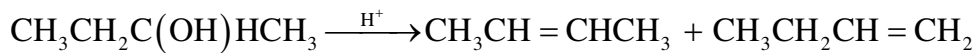
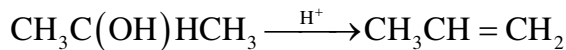
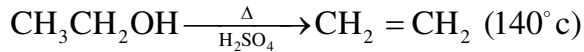
* בטבעות, המתמרים יוצאים רק מעמדות אקסיאליות.

* E2 מול Sn2: תנאים לשניהם – נוקליאופיל חזק, ממס א-פרוטי. פחמן ראשוני יגרור Sn2, פחמן

שלישוני יגרור E2, ובפחמן שניוני תתקבל תערובת.

* E1 מול Sn1: תנאים לשניהם – ממס פרוטי, נוקליאופיל לא חזק. בשניהם נוצר קרבוקטיון. תלוי אם הנוקליאופיל תוקף את הפחמן או את המימן.

* דה הידרטציה של כהלים: (הוצאת מים)



המנגנון:

שלב 1 – פרוטונציה. נשאר קרבוקטיון, והוא תורם מימן למולקולה נוספת של כוהל וכו'.

ריאקציות של אלקנים:

הקשר הכפול מכיל 4 אלק'. לכן ימשוך אלקטרופילים.



ככל שעולה מס' המתמירים בקשר כפול, הוא יציב יותר, ומתקבלת פחות אנרגיה בשבירתו.

מנגנון ההידרוגנציה: דרושה נוכחות זרז. יש משטח מתכתי, ואילו מסתפח מימן. האלקן "נוחת" על המשטח, ושני המימנים נכנסים מאותו צד של הקשר הכפול. סיפוח "סין".

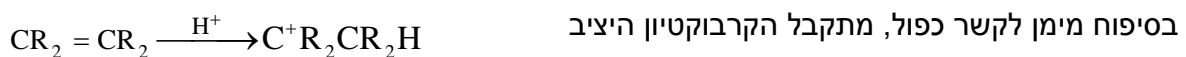
2. סיפוח הלוגנים לקשר כפול: המטען שבקשר הכפול מושך את ההלוגן הטעול רגעית "+", ונוצר יון ברומוניום – ההלוגן מחובר לשני פחמני הקשר הכפול. ההלוגן השני, השלילי, תוקף מהצד השני – הם נכנסים באנטי.

3. יצירת הלוהידרין: מנגנון יון הברומוניום, בתגובה עם מים, נכנסת קב' OH על אחד הפחמנים שהיו בקשר הכפול, וההלוגן נשאר על השני.

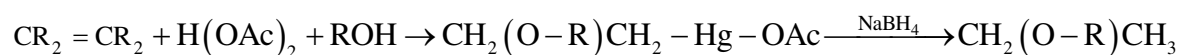
4. סיפוח HX: חוק מרקובניקוב: בהתמרת חומצה על קשר כפול, המימן יכנס לפחמן בו הכי הרבה מימנים.

סיפוח HBr לקשר כפול בנוכחות רדיקלים: מתקבל אנטי מרקובניקוב.

5. סיפוח מים לקשר כפול: בנוכחות H+. יכנס OH על אחד הפחמנים של הקשר הכפול, ומימן לשני. מנגנון לסיפוח HX או מים לקשר כפול: מתקבל הקרבוקטיון היציב ביותר:



6. Oxymercuration:



מנגנון:



יון ה- $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{Hg}^+$ מגיב עם אלקן ליצירת יון דמוי ברומוניום. מולקולת מים תוקפת את אחד הפחמנים של האלקן, המותמר יותר, ומתחברת אליו. פרוטון משתחרר ממנה לאניון האצטט.

השלב הבא: $\text{CH}_2(\text{Hg}-\text{OAc})\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

פה אין היפוך. המימן מהבוריד תופס את העמדה של הכספית.

7. הידרובורציה: הכנסת מימן ע"י ריאגנט בורון, B_2H_6 . זה סיפוח אנטי מרקובניקוב – סין. משתחרר

BH_2 . BH_3 נכנס לפחמן הפחות מותמר מהקשר הכפול, והמימן נכנס למותמר ביותר. הבור טעון

שלילית, לכן ימשך להיכן שיווצר הקרבוקטיון היציב ביותר. זו ריאקציה סטריוספציפית. בנוכחות

מחמצן ו- NaOH נקבל אנטי מרקובניקוב.

8. הידרוקסילציה של אלקנים – קבלת גליקולים:

גליקול – אלקאן שיש לו 2 קב' קרבוקסיל על שני פחמנים סמוכים.

א. $\text{CR}_2 = \text{CR}_2 + \text{RC}(\text{O})-\text{O}-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$

הקשר הפראוקסידי תוקף את הקשר הכפול, לקבלת אפוקסיד וחומצה קרבוקסילית. החומצה תוקפת

את האפוקסיד כאנטי: פרוטונציה לחמצן, יתקבל קרבוקטיון היציב ביותר, ומולקולת מים תתקוף

ונקבל סיפוח אנטי. אפשר לבודד את מצב המעבר – תגובה ללא מים.

ב. $\text{CR}_2 = \text{CR}_2 + \text{OsO}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$

מתקבל סיפוח סין. מתחבר חמצן (שקשור ל- Os) לכל פחמן של קשר כפול, ואז מחמצן כמו מי חמצן

תוקף בסין, ומתמחזר ה- OsO_4 .

ג. $\text{CR}_2 = \text{CR}_2 + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$

מנגנון כמו ב', סיפוח סין.

9. התמרה אלילית – הלוגנציה: התקפה יונית (לא רדיקלית!) בטמפ' החדר. קלות הוצאת מימנים:

$\text{CH}_3 \approx \text{vinyl} > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ > \text{allyl}$. כנ"ל גם יציבות הרדיקל. יציב יותר עקב רזוננס.

10. אוזונוליזה: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{O}_3 \xrightarrow{\text{Zn, H}_2\text{O}} \text{CH}_2 = \text{O} + \text{O} = \text{CH}_2$

המנגנון: אוזון נמצא ברזוננס. תמיד אחד החמצנים חיובי יותר, ונמשך למטען של הקשר הכפול.

החמצן הטעון שלילית תוקף את הקצה השני של הקשר הכפול. מתקבלת טבעת – אוזון מחובר להיכן

שהיה קשר כפול. הצורון מתארגן מחדש כך ששני חמצנים נמצאים בצד אחד, והשלישי ממול. את

התוצר אפשר לחזר עם סודיום בורהידריד לקבלת כוהל. לכוהל אפשר להוסיף חומצה ולקבל

אלימינציה. חמצון קשר כפול עם אוזון ניתן לעצירה, אבל עם פרמנגנט אשלגן נקבל חומצה

קרבוקסילית.

NMR:

מתאים רק לגרעין בעל מס' אטומי אי זוגי. מטען חיובי שמסתובב יוצר שדה מגנטי מושרה.

פרוטון בשדה מגנטי יכול להסתובב עם כיוון השדה, מצב α , או נגדו, מצב β .

במצב α השדה המושרה הנוצר הינו בכיוון השדה החיצוני.

במצב β השדה המושרה הנוצר הינו נגד השדה החיצוני.

ככל שגדלה עוצמת השדה המגנטי, ההפרש בין המצבים גדל.

כשגרעין עובר מ α ל β אומרים שהוא נמצא ברזוננס.

אלקטרונים בתנועה יוצרים מיסוך – שדה שמתנגד לשדה החיצוני.

- מס' סיגנלים – מלמד על מספר הקבוצות השונות של החומר.

- עוצמת הסיגנל פרופורציונית למס' הפרוטונים היוצרים את הבליעה.

- פיצולים – מס' השכנים. מס' הפיקים = מס' השכנים + 1.

- כמות המיסוך – סביבה אלקטרונית.

ההיסט הכימי- המקומות השונים, שמימנים בולעים בספקטרום בגלל המיסוכים השונים.

סיגנל הייחוס הוא טטרה-מתיל-סלין – בעל סיגנל אחד.

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\text{shift download of TMS}}{\text{total frequency}}$$

ככל שאחד השכנים של המימן יותר אלקטרושלילי, המימן יבלע בשדה נמוך יותר.

קשר כפול גורם לסיגנל להיות בשדה נמוך יותר.

השטח מתחת לסיגנל פרופורציונלי למספר המימנים שהיא מייצג – נותן את היחס בין הפרוטונים.

תאוריית פיצול ספין-ספין: בזמן מדידת בליעה, חלק מהמימנים השכנים לזה הנמדד יהיו במצב

אלפא, וחלק בבתא, כלומר, חלקם יגרמו למיסוך וחלקם יהיו בכיוון השדה.

קבוע פיצול – J – המרחק בין פיצולי הסיגנל. אותו J בין שני אטומים המשפיעים זה על זה.

אלקנינים:

הכנת אלקנינים:

1. אוקסלט סידן בחום של 2000 צלזיוס לקבלת $(\text{C} \equiv \text{C})^{2-} \text{Ca}^{+2}$. בנוכחות מים יתפרק לאתין

וקלציום הידרוקסיל, הניתן למחזור – שיטה טובה.

2. $\text{CHXZ} - \text{CHYW} \xrightarrow{-\text{X,W}} \text{CHZ} = \text{CHY} \xrightarrow{-\text{Y,Z}} \text{CH} \equiv \text{CH}$. ה-Y וה-Z יהיו בטרנס כי זו

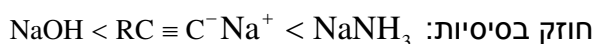
ריאקציה E2.

ריאקציות:

1. סודיום אצטיליד ואלקיל הליד: $-\text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \xrightarrow[\text{or Na}]{\text{NaNH}_2} -\text{C} \equiv \text{C}^- \text{Na}^+ \xrightarrow{\text{RX}} -\text{C} \equiv \text{C} - \text{R} + \text{NaX}$

הפרוטון האצטיליני הוא חומצי – האצטילן מגיב כמו מים וכוהל – מוציא פרוטון ומשחרר מימן. בגלל

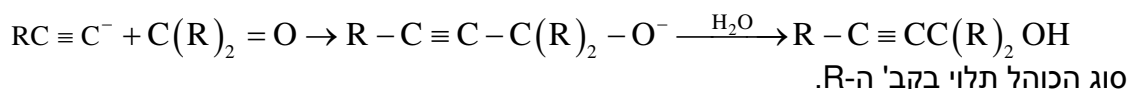
היברידיזציה ה-SP, שלוקחת אלקטרונים מאוד קרוב לגרעין, כך שהמימן לא חש בהם.



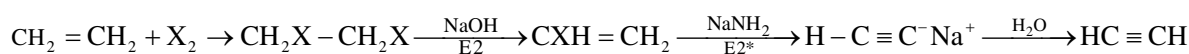
אם ניקח אלקיל הליד ראשוני – נקבל התמרת SN2.

אלקיל הליד שלישוני יוביל ל-E2.

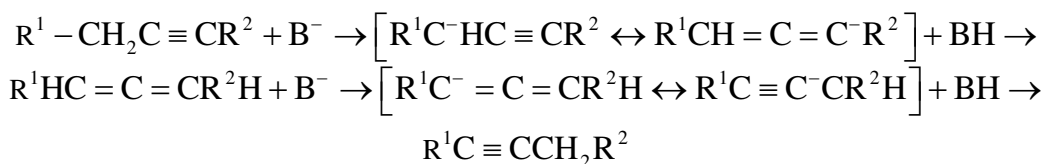
2. סיפוח אצטילנים לקרבונים:



3. דהידרוהלוגנציה של אלקיל די הלידים:



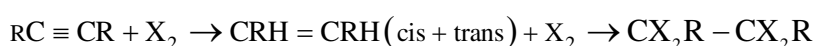
מנגנון שחלוף אצטילנים:



יש מעבר אלק' מהנתרן דרך האמוניה – אלקטרון סולבטי.

**** מנגנון במחברת! ****

5. סיפוח הלוגנים: תגובה לא סטריוספציפית. מתקבלים ציס וטרנס. אין אפשרות לבודד.



6. סיפוח חומצה: $\text{RC} \equiv \text{CH} + \text{HX} \rightarrow \text{CRX} = \text{CH}_2$. מתקבל מרקובניקוב. אם נעשה עוד HX נקבל

עוד מרקובניקוב – אלקיל די הליד, ששני ההלידים על אותו פחמן. ב-HX הראשון אין אנטי

מרקובניקוב. בשלב השני, אם יש רדיקלים יהיה אנטי מרקובניקוב.

7. סיפוח מים – טאוטומריה. חומרים שנבדלים בסידור האטומים, וקיימים בש"מ. בסביבה נייטרלית,

בסיסית וחומצית, יש עדיפות לקטו על פני אנול. מנגנונים במחברת.

8. סיפוח בורונים לקשר משולש:



מתקבל אנול, שעובר טאוטומריה בסביבה בסיסית לקטון.

Sia – Sec Iso Amyl. אמיל – שם ישן לחומר עם 5 פחמנים.