

www.salampnu.com

سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ نمونه سوالات پیام نور : بیش از ۱۱۰ هزار نمونه سوال همراه با پاسخنامه
- تستی و تشریحی
- ✓ کتاب ، جزوه و خلاصه دروس
- ✓ برنامه امتحانات
- ✓ منابع و لیست دروس هر ترم
- ✓ دانلود کاملاً رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

www.salampnu.com

شيمي آلي (١)

- تعداد واحد : ٣
- انتشارات پيام نور
- مولف : طيبه پرتوي
- تهيه كننده اسلايد : جليل لاري

تعريف: شيمي آلي را شيمي مواد كربن دار معرفي مي نمايند (باستثناي تركيبات ذيل):

۱- كربناتها

۲- بي كربناتها

۳- اكسيدهاي كربن

چرا شیمی يك عنصر به تنهایی در مقابل تمام عناصر مطرح می شود؟

- زیرا کربن لایه ظرفیتش مانند هیدروژن نیمه پر است .
ازینرو قادر به تشکیل پیوندهای کئوالانسی کامل با خودش
وهیدروژن می باشد .
- با توجه به مورد فوق امکان حضور اسکلت های متنوع
کربنی وجود دارد .
- تعداد ترکیبات آلی به تنهایی هزاران برابر ترکیبات موجود
از عناصر می باشد .

شیمی آلی (۱) از جمله دروس الزامی
مشترک رشته شیمی می باشد . اهداف این
درس عبارتند از:

- آشنایی با ساختار مولکولی ، نامگذاری ، خواص فیزیکی ، روش های تهیه و خواص شیمیایی ترکیبات **هیدروکربنی** گوناگون .
- آشنایی با مکانیسم واکنش های استخلافی : رادیکال آزاد ، هسته دوستی و الکتروندوستی .
- آشنایی با مکانیسم واکنش های : افزایشی و حذفی .

فهرست مطالب:

- آلکان ها
- سیکلوآلکان ها
- آلکن ها
- ایزومرهای نوری
- آلکیل هالیدها
- آلکین ها
- ترکیبات آروماتیک (بنزن ومشتقات آن)

فصل اول

آلکان ها

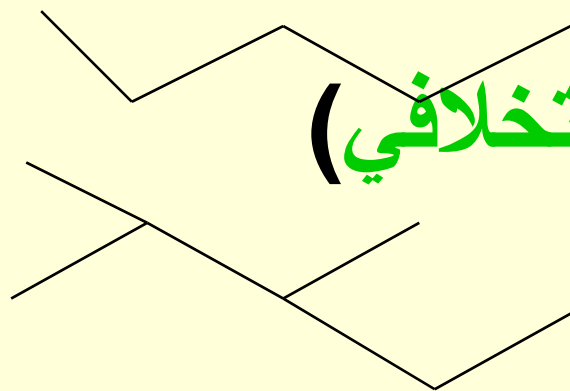
آلكان ها

• فرمول بسته (C_nH_{2n+2})

• فرمول كلي RH

• به صورت زنجير ساده (نرمال)

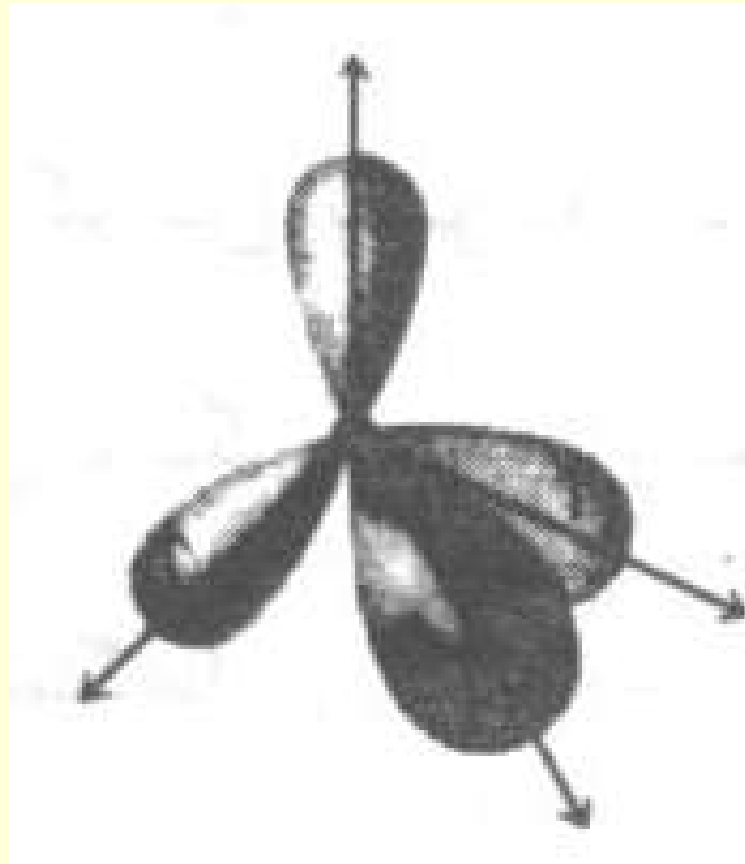
• به صورت زنجير انشعاب دار (استخلافی)



هیدروکربن در آلکان ها .

- آمیختگی ۴ ارییتال ($2S, 2P_x, 2P_y, 2P_z$)
از اتم برانگیخته کربن ، چهار ارییتال هیبریدی
یکسان (SP^3) تک الکترونی با زاویه
 109.5° بین آنها را پیش بینی می نماید .
- چهار ارییتال فوق در فضایی چهاروجهی منتظم
که هسته اتم کربن در مرکز آن مستقر است ،
هر کدام به طرف یک راس انتشار یافته اند .

راستاي انتشار اربیتالهاي SP^3



انواع اتمهاي كرين در آلكانها

- كرين متيل : به اتم كرين ديگري متصل نيست .
- كرين نوع اول : به يك اتم كرين ديگر متصل است .
- كرين نوع دوم : به دو اتم كرين متصل است .
- كرين نوع سوم : به سه اتم كرين متصل است .
- كرين نوع چهارم : به چهار اتم كرين متصل است .

ایزومرهای آلکانهای تا ۶ کربنی

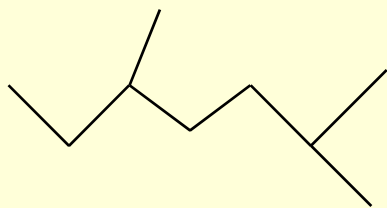
Formula	Isomers
C_1H_4	CH_4
C_2H_6	CH_3CH_3
C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$
C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CHCH_3 \end{array}$
C_5H_{12}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CHCH_2CH_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$
C_6H_{14}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CHCH_2CH_2CH_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CH_2CHCH_2CH_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_3 & CH_3 \\ & \\ CH_3CH & -CHCH_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_2CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$

تعداد ایزومرهای آلکانهای ۷ کربنی به بالا .

<i>Formula</i>	<i>Number of isomers</i>	<i>Formula</i>	<i>Number of isomers</i>
C_7H_{16}	9	$C_{12}H_{26}$	355
C_8H_{18}	18	$C_{15}H_{32}$	4,347
C_9H_{20}	35	$C_{20}H_{42}$	366,319
$C_{10}H_{22}$	75	$C_{30}H_{62}$	4,111,846,763
$C_{11}H_{24}$	159	$C_{40}H_{82}$	62,491,178,805,831

قواعد نامگذاري سيستماتيک آلکانها (به روش IUPAC)

- پسوند “ آن ” (**-ane**) پس از تعداد کربن هاي (از زبان يوناني) زنجير اصلي مي آيد .
- اگر آلکان داراي انشعاب بر زنجير اصلي باشد ، پس از تشخيص زنجير اصلي (داراي بيشتري کربن) شماره گذاري از طرفي شروع مي شود که **مجموع مواقع داراي انشعاب عدد کوچکتري گردد** .

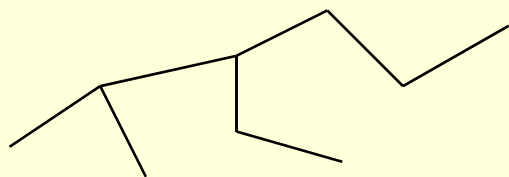


مثال: ۵، ۲- دي متیل هپتان

● ۳- اگر دو گروه روی یک کرین استخلاف شده باشد، در این صورت به هر دو یک شماره داده خواهد شد .

● ۴- اگر چندین گروه متفاوت بصورت انشعاب روی یک زنجیر اصلی واقع شده باشند ، در نام کامل ترکیب به ترتیب حروف الفبا آورده می شوند . در صورت مشابه بودن گروه‌های استخلاف شده از پیشوندهای **دی، تری، تترا** و.... استفاده می شود .

مثال:



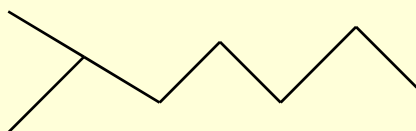
از طرف چپ شماره گذاری می شود .

۳-اتیل - ۲-متیل هگزان

تذکره ۱ - اگر برکربن شماره ۲ در زنجیر اصلی

یک گروه متیل به صورت انشعاب باشد، ایزو-

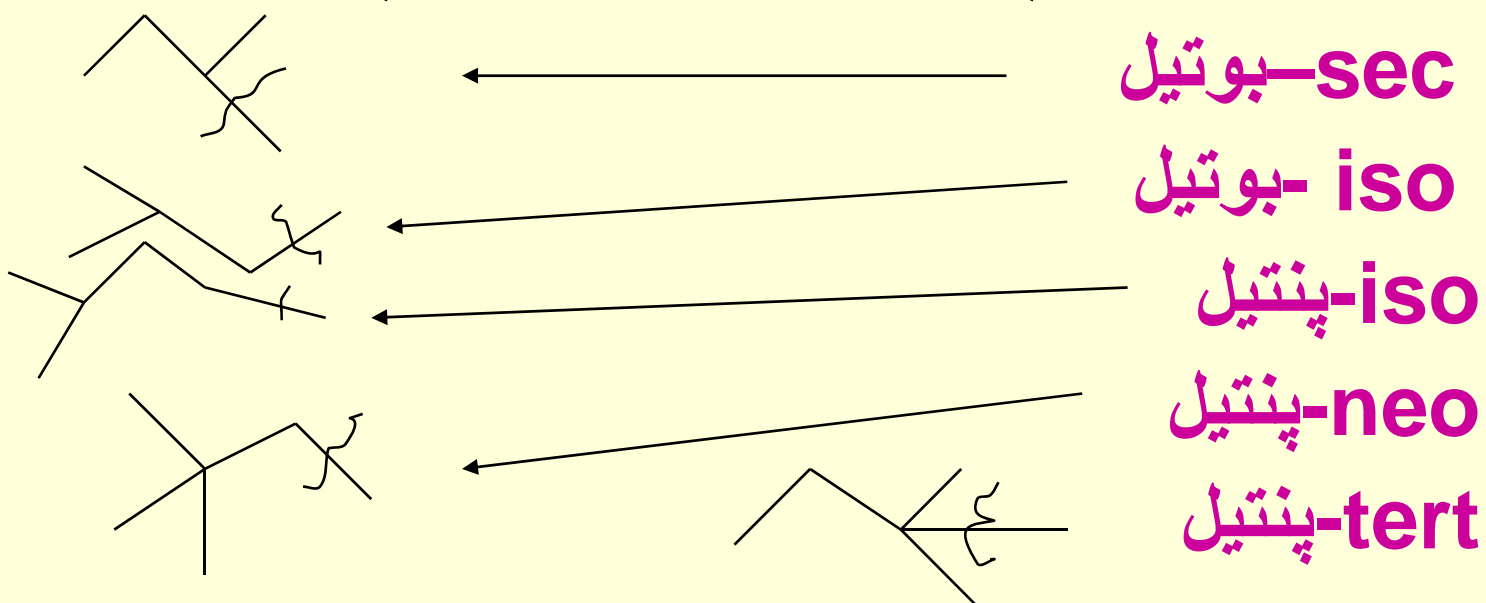
آلکان نامیده می شود .



مثال : ایزواکتان

گروه‌های آلکیل

- اگر از يك آلکان يك هیدروژن را جدا نماییم، باقیمانده گروه آلکیل نامیده می‌شود، R- .
- مثال – گروه‌های آلکیل زیر را نامگذاری نمایید .



خودآزمایی

- ۱- نام و فرمول هشت گروه آلکیل ۵- کرینی را بنویسید .
- ۲- آلکانی با سه کرین نوع سوم بنویسید .
- ۳- آلکانی با دو گروه ایزوپروپیل بنویسید .
- ۴- آلکانی با یک کرین چهارم و یک کرین نوع دوم بنویسید .

روشهای تهیه آلکانها

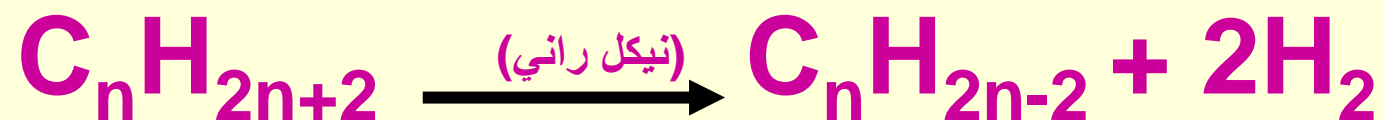
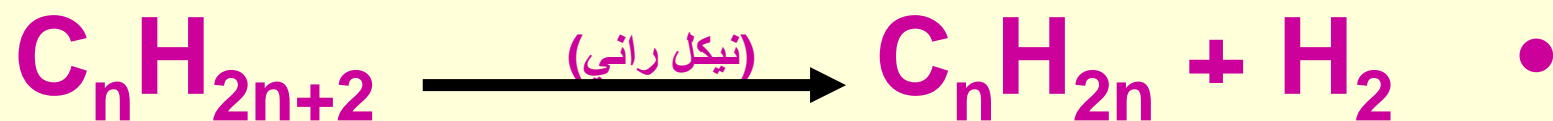
• الف: صنعتی

- ۱- از تصفیه گاز طبیعی متان بدست می آید .
- ۲- از تقطیر جزء به جزء نفت خام برشهای نفتی به دست می آیند .

ادامه ...

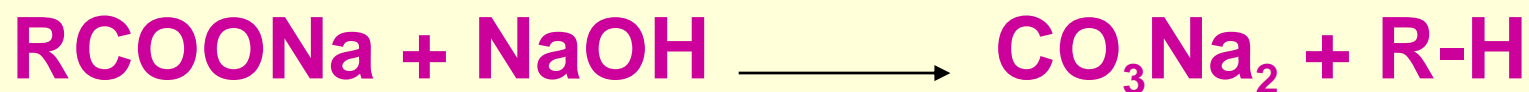
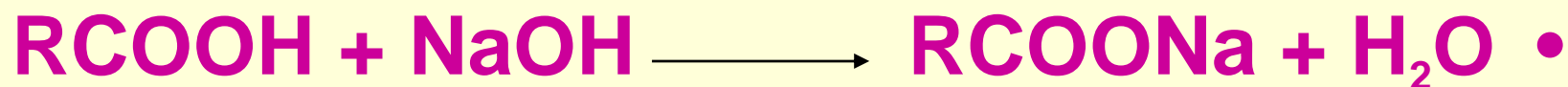
ب: آزمایشگاهی

• ۱- هیدروژناسیون کاتالیتیکی آلکنها و آلکینها •

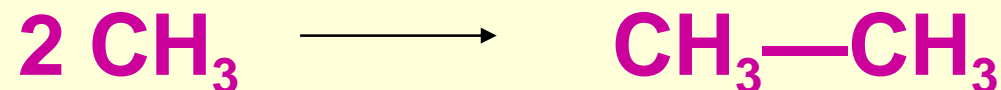
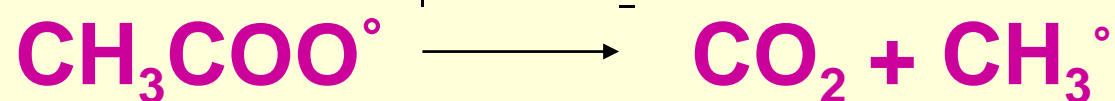
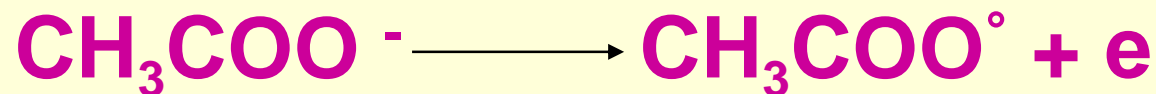
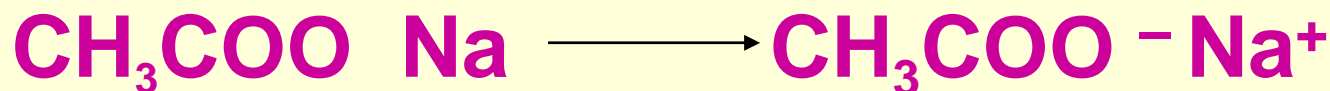


حذف CO₂ از اسیدهای کربوکسیلیک ها .

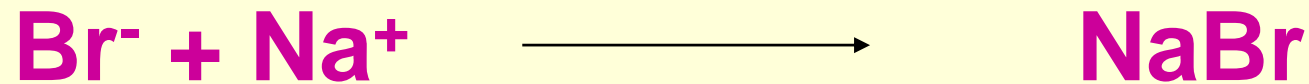
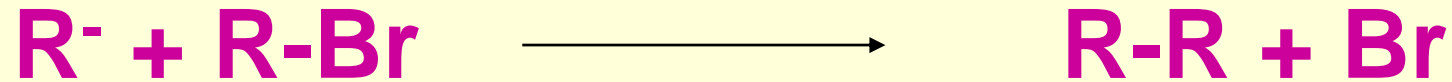
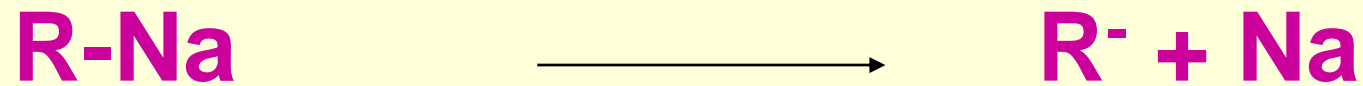
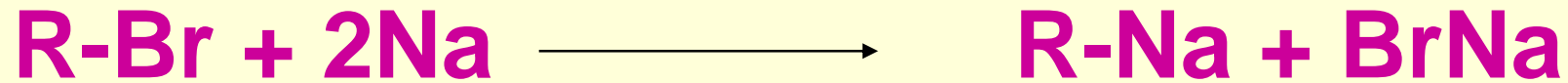
• الف) در محیط قلیایی :



ب) الکترولیز نمک اسیدآلی :



واکنش ورتز



توجه: اگر از دو آلکیل هالید استفاده شود، مخلوط سه

جسم بصورت ذیل بدست می آید که جدا سازی آنها

مشکل می باشد .
 $\text{R-R}, \text{R}'\text{-R}', \text{R-R}'$

روشهای احیایی

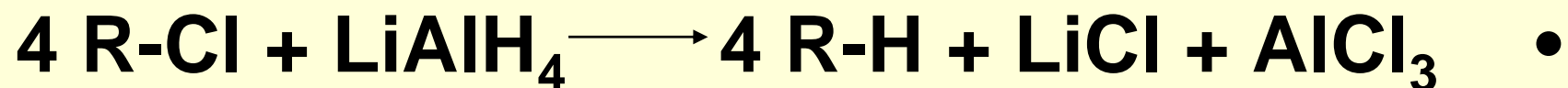
الف – آلدهیدها و کتونها به روش **کلمانسون** .



• ب – آلدهیدها و کتونها به روش **ولف گیشنر** .



• ج – کاهش آلکیل هالیدها .



ویژگیهای فیزیکی آکانهها

- ۱
- باتوجه به نزدیک بودن الکترونگاتیویته کربن با هیدروژن ، پیوندهای کربن با هیدروژن تقریباً بطور کامل کئوالانس بوده و درکل مولکولهای آکان غیرقطبی می باشند .

● ۲

● نیروهای بین مولکولی در آنها **واندروالسی است** .

● ۳

● نقاط ذوب و جوش آنها **پایین** می باشد .

● ۴

ترکیباتی لیئوفیلیک (**چربی دوست**) و یا هیدروفوبیک (**آب گریز**) می باشند .

جدول خواص فیزیکی چند آلکان

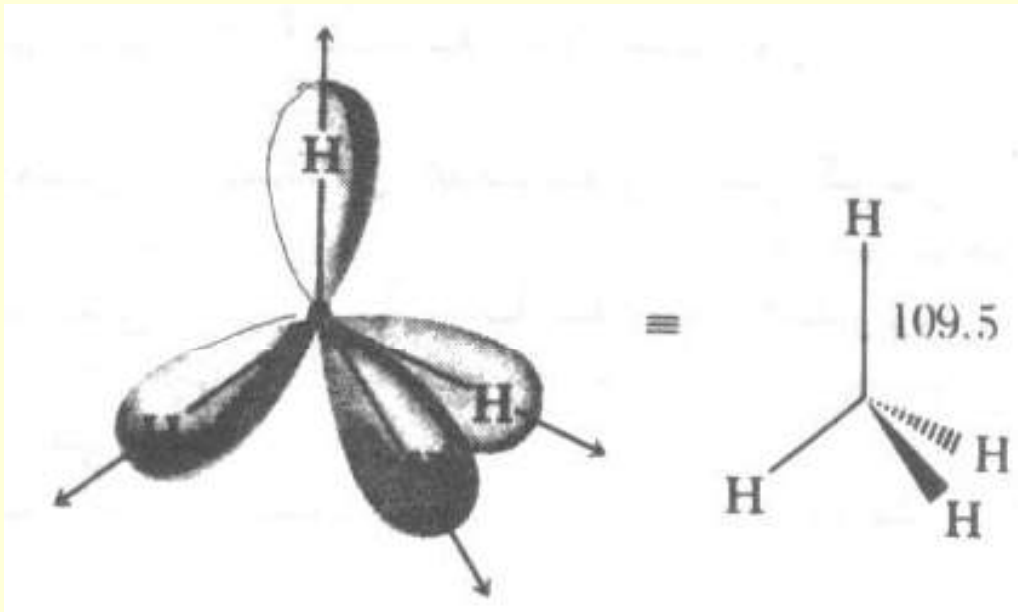
Number of carbons	Alkane	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Density (g/mL)
1	Methane	-182.5	-164.0	0.5547
2	Ethane	-183.3	-88.6	0.509
3	Propane	-189.7	-42.1	0.5005
4	Butane	-138.3	-0.5	0.5788
5	Pentane	-129.7	36.1	0.6262
6	Hexane	-95.0	68.9	0.6603
7	Heptane	-90.6	98.4	0.6837
8	Octane	-56.8	125.7	0.7025
9	Nonane	-51.0	150.8	0.7176
10	Decane	-29.7	174.1	0.7300
11	Undecane	-25.6	195.9	0.7402
12	Dodecane	-9.6	216.3	0.7487
13	Tridecane	-5.5	235.4	0.7564
14	Tetradecane	5.9	253.7	0.7628
20	Eicosane	36.8	343.0	0.7886
30	Triacontane	65.8	450.0	0.8097
4	Isobutane	-159.4	-11.7	0.579
5	Isopentane	-159.9	27.85	0.6201
5	Neopentane	-16.5	9.5	0.6135
8	Isooctane	-107.4	99.3	0.6919

مثال ها :

- ۱- ساختار و خواص متان را توضیح دهید .
- داراي چهار پیوند با قدرت یکسان است . این پیوندها از اوربپ اربیتال Sp^3 اتم کربن با اربیتالهاي $1S$ اتمهاي هیدروژن بدست مي آیند .
- پیوندها کئوالانس و مولکول متقارن است . در نتیجه دي پل ممان براي آن صفر مي باشد .

شکل مولکول متان

- از نظر هندسی اتم کربن در مرکز چهاروجهی منتظم واقع بوده و هیدروژن‌ها در چهار راس آن قرار دارند .



دنباله مثالها

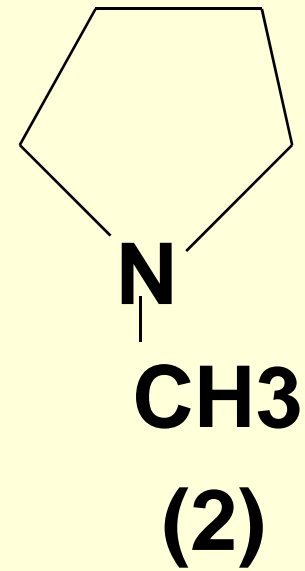
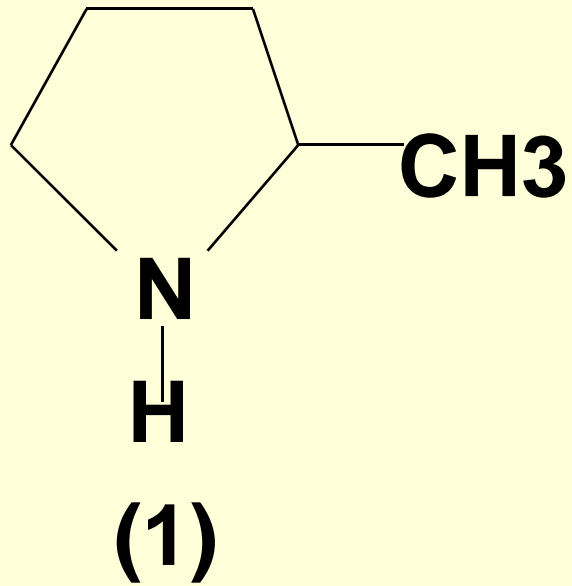
- چرا حلاليت دي متيل سولفوكسيد از دي متيل سولفيد بيشتتر است ؟

• جواب : $\text{DMSO} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$

- دي متيل سولفوكسيد با فرمول فوق جسمي بسيار قطبي تر نسبت به دي متيل سولفيد مي باشد ، لذا با آب نيروهاي جاذبه دوقطبي - دوقطبي مناسب برقرار مي نمايد .

دنباله مثالها

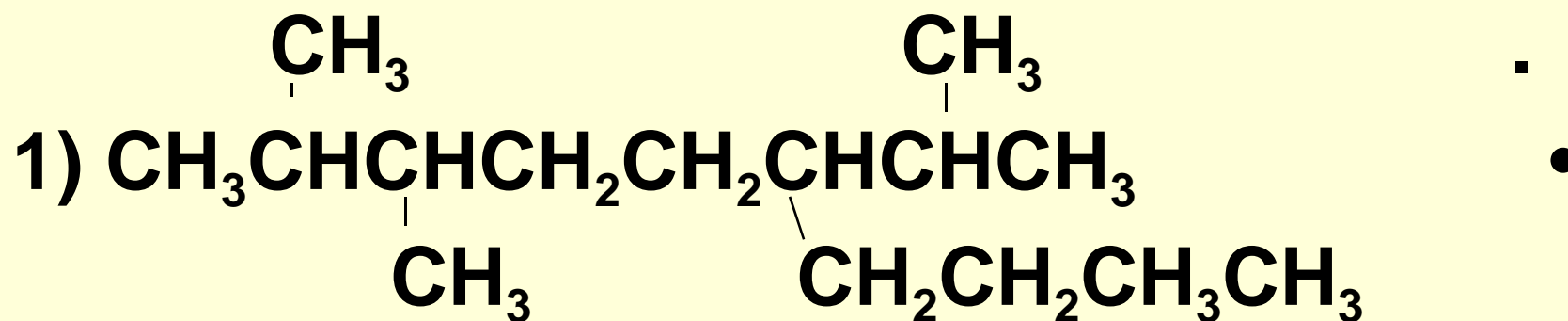
- ۳ - نقطه جوش دو ترکیب ذیل را با هم مقایسه نمایید .



جواب مثال ۳:

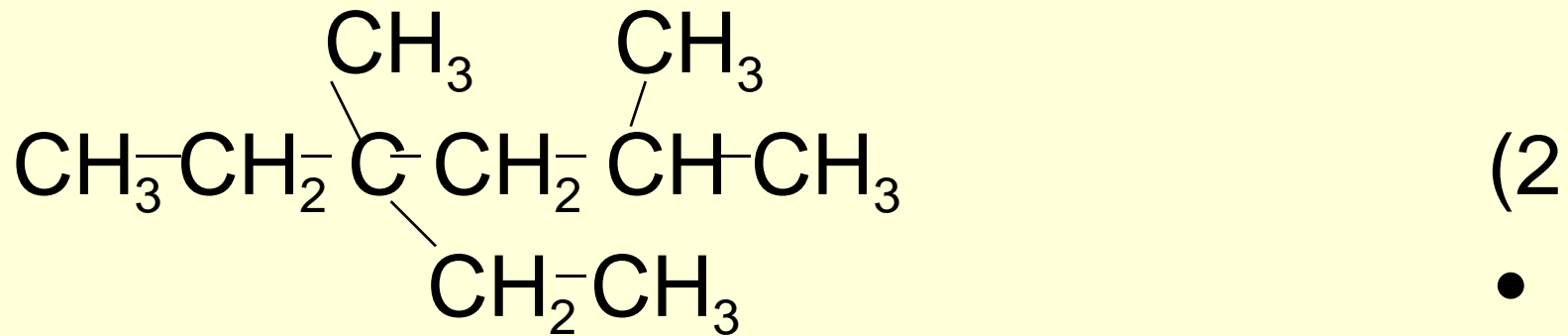
• **جسم (۱) پروتیک است** ، یعنی دارای هیدروژن متصل به عنصر الکترونگاتیو می باشد . در نتیجه قادر به پیوند هیدروژنی با آب است . در حالیکه جسم (۲) آپروتیک می باشد .

• **مثال ۴-** ترکیبات ذیل را بطریقه سیستماتیک نامگذاری کنید



جواب مثال ۴:

(۱) از سمت چپ زنجیر ۱۰ کربنی را شماره گذاری می کنیم
. نام ترکیب ۲،۳-دی متیل -۶- (۲-متیل پروپیل) دکان
می باشد .



• ۴- اتیل -۲،۴-دی متیل هگزان

•

کافر میشن و کاتفیگوریشن

- هر دو در مفهوم لغوي يکي هستند ، به معني شکل ولي در شيمي به آرایش فضايي **اتمهاي يك مولکول** اتلاق مي گردند .
- تفاوت آنها از نظر شيميائي است .

کانفیگوریشن

- کانفیگوریشن به ساختارهای فضایی مربوط به يك فرمول بسته می گویند که در شرایط عادی بهم تبدیل نمی گردند .
- مثل: ایزومرهای فضایی .

کاتفررها:

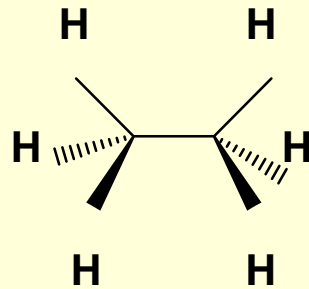
- ساختارهای فضایی هستند که در شرایط عادی قابل تبدیل به یکدیگر می باشند .
- بدین معنا که “سد انرژی” برای تبدیل آنها به یکدیگر از برخورد مولکول ها در شرایط اتاق فراهم می گردد .

نکته ها:

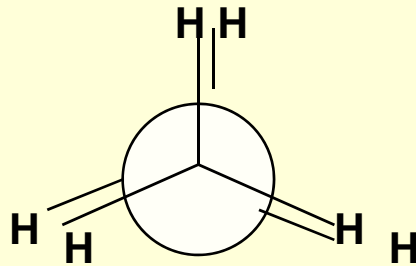
- آلكانها داراي زنجيره كربني زيگزاك مي باشند .
- حول پيوند ساده كربن-كربن دائم چرخش وجود دارد .
- دليل اين چرخش نيروي دافعه بين گروها در درون مولكول .
- و ردوبدل انرژي بين مولكول ها در اثر بر خورد بهم مي باشد .

نمایش مولکول اتان :

• طرح ساوهورس:

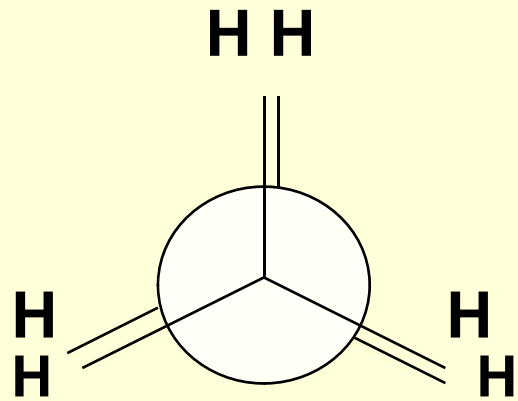


• طرح نیومن:



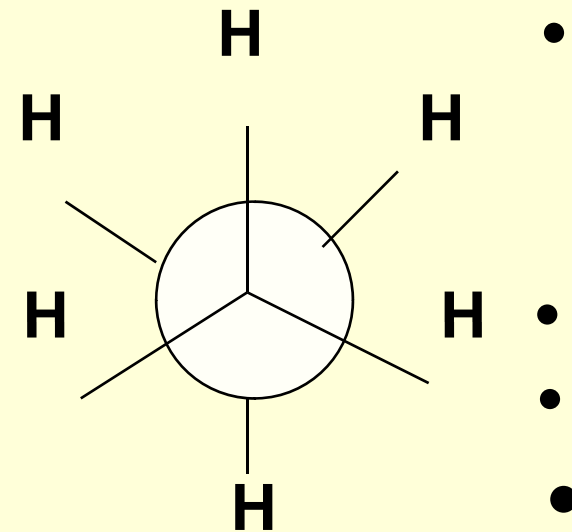
کانتفرم‌های حدی اتان

اکلیپس



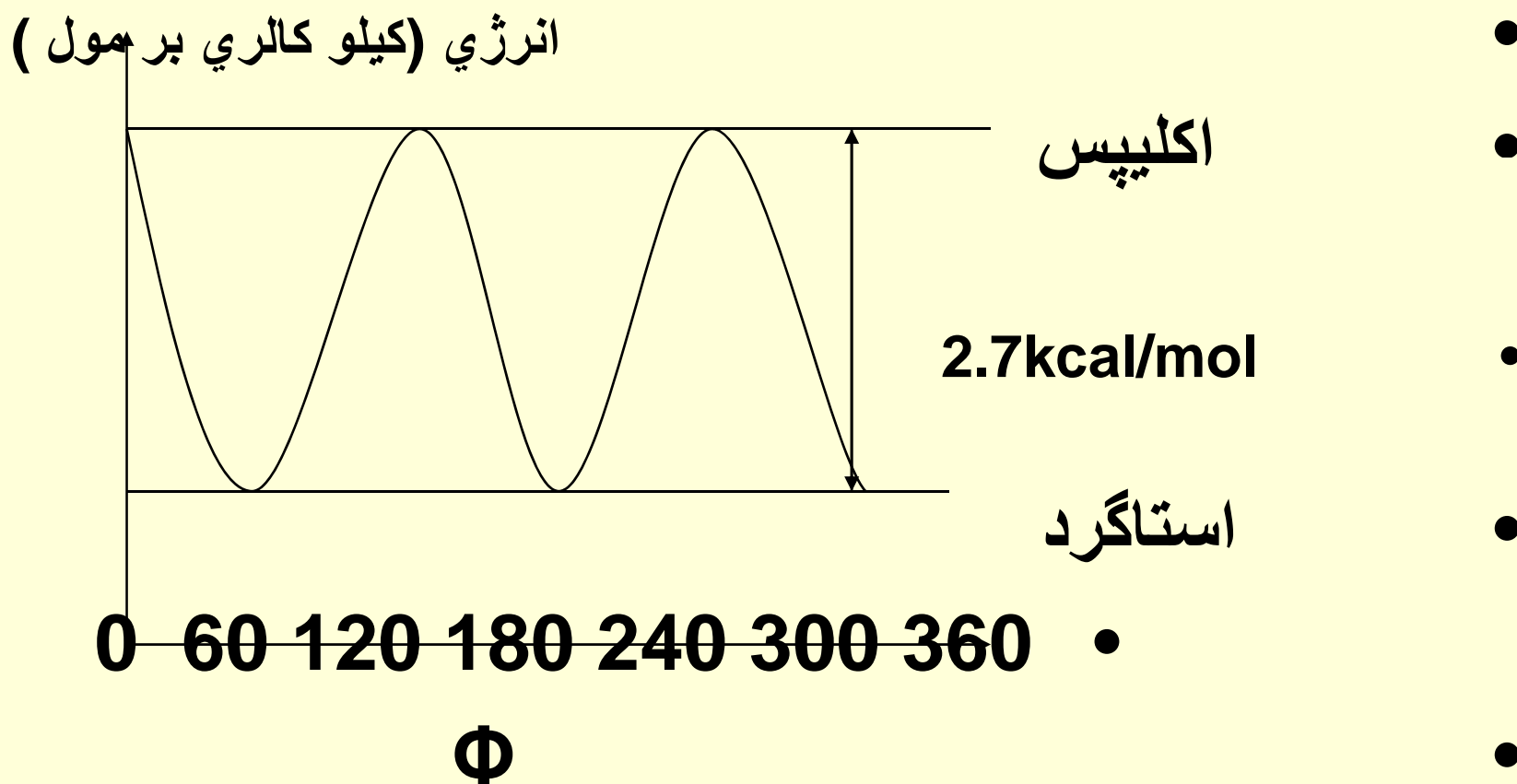
بیشترین انرژی داخلی

• استاگرد

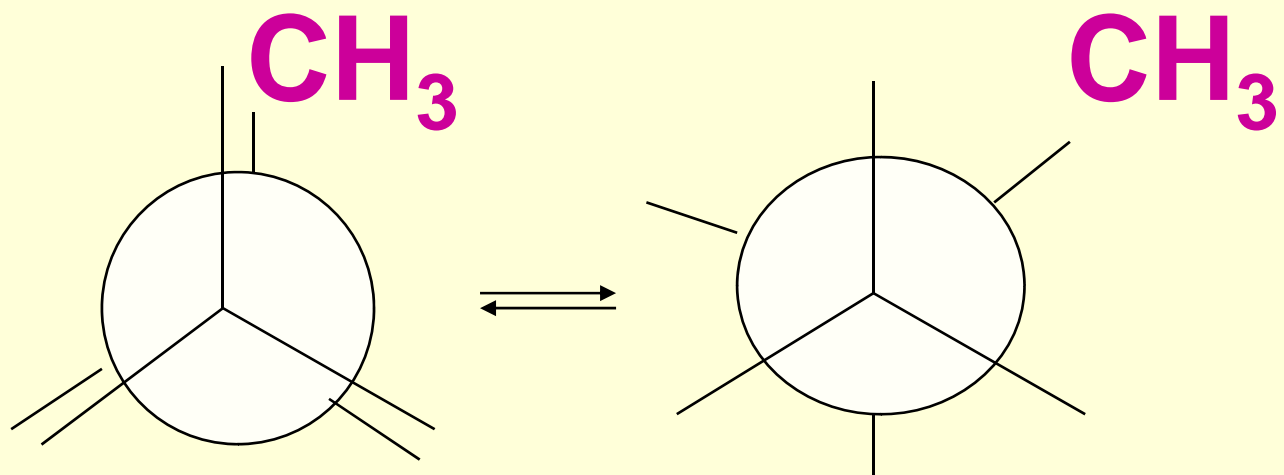


• کمترین انرژی داخلی

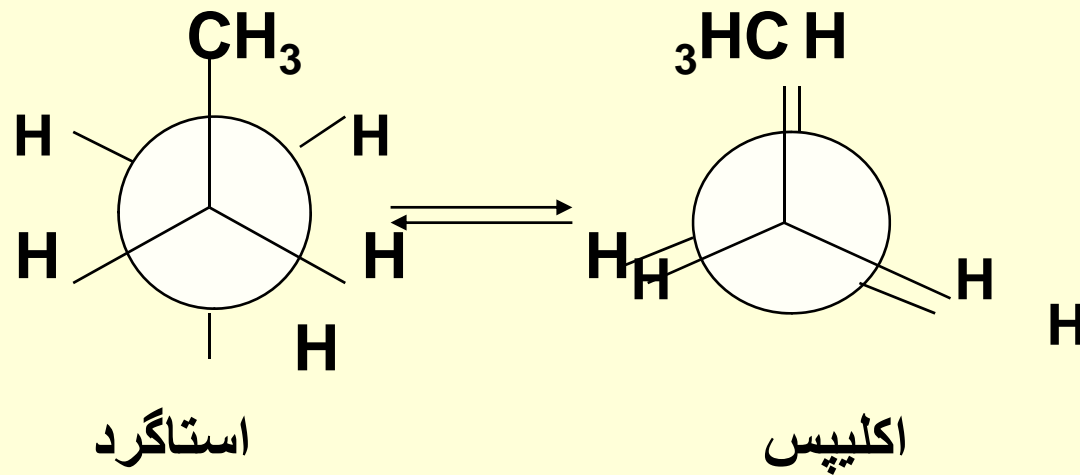
به ازاي ۳۶۰ درجه چرخش حول محور کربن-
کربن هر کدام از شکل ها سه بار تکرار مي گردد .



کانفرمرهای پروپان



کانفرم‌های پروپان

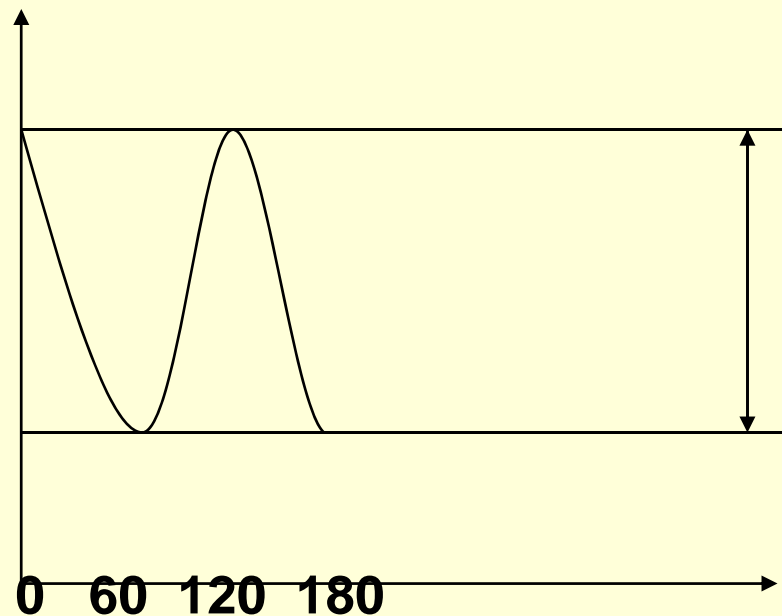


$$\text{سد انرژی} = 4/1 + 0/1 + 0/1$$

-
-
-
-
-
-

نمودار انرژی برای کاتفرمرهای پروپان

انرژی (Kcal/mol)



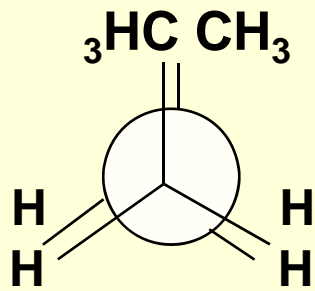
اکلیپس

3.4Kcal/mol

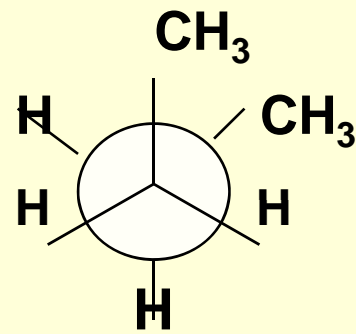
استاگرد

کانفرمرهای بوتان

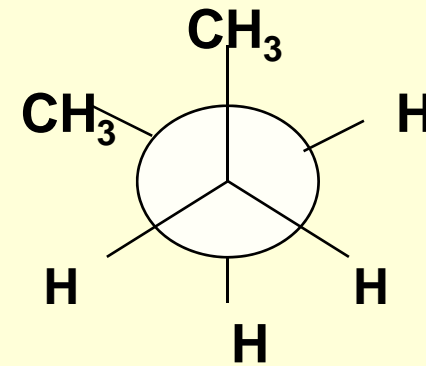
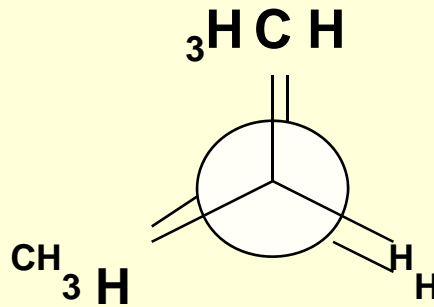
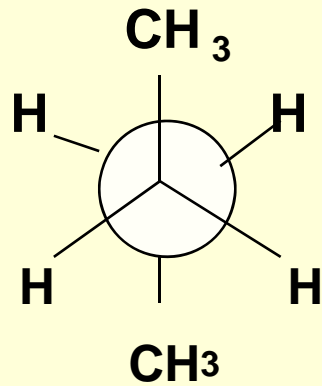
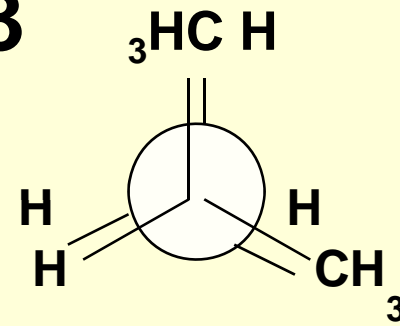
1



2



3

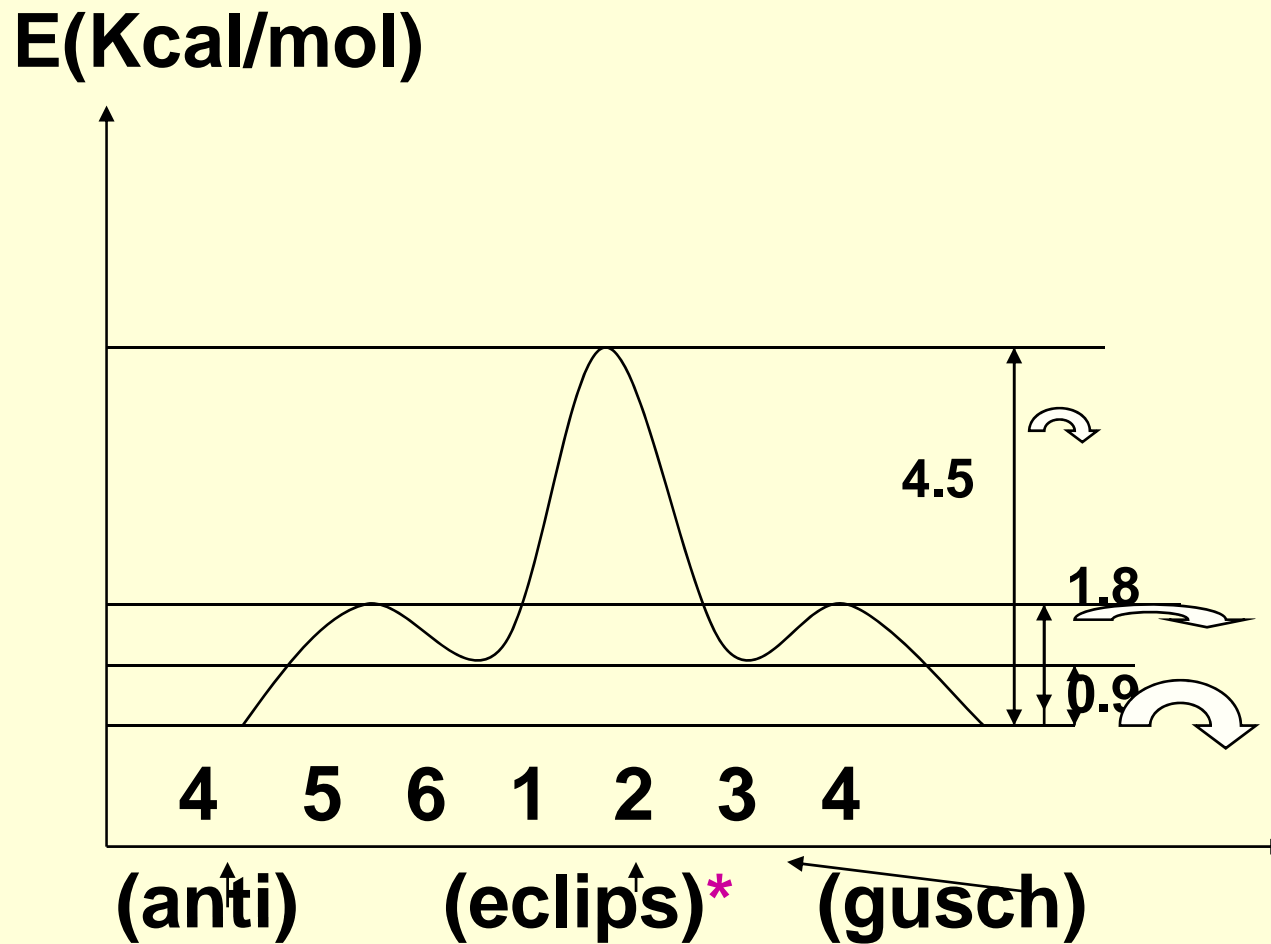


4

5

6

نمودار انرژی کانفرم‌های بوتان



خودآزمایی ها :

- ۱- پایدارترین و ناپایدارترین طرح نیومن را برای ۲- متیل پروپان (ایزوبوتان) رسم کنید . (در طول پیوند کربنهای ۲ و ۳ به مولکول نگاه شود) .
- ۲- پایدارترین طرح نیومن برای ۱- کلرو - پروپان چیست ؟

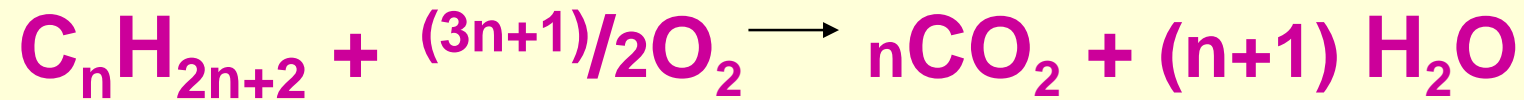
خواص شیمیایی آلکان ها

- این ترکیبات غیرقطبی هستند، لذا میل ترکیبی چندانی برای واکنش دادن با سایر ترکیبات از خود نشان نمی دهند. د و واکنش مهم آنها عبارتند از:

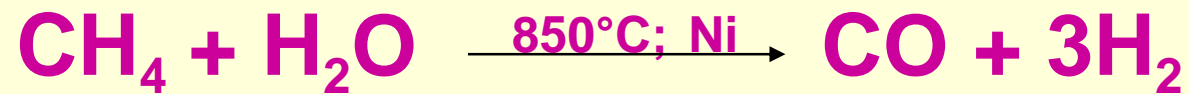
۱ •

• - واکنش سوختن:

• کامل



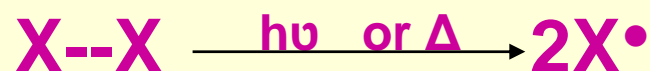
• ناقص



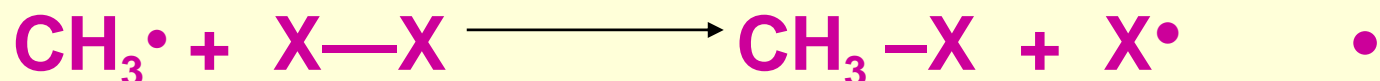
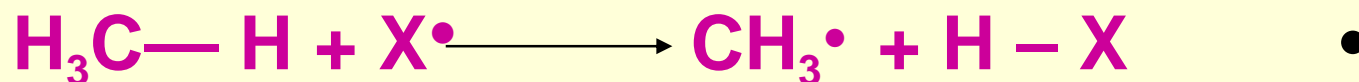
•

۲- هالوژناسیون آلکانها

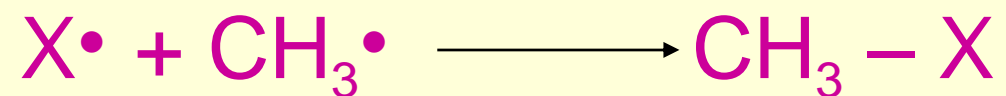
- این واکنش با مکانیسم رادیکالی انجام می شود .
- در سه مرحله اتفاق می افتد . این مراحل عبارتند از:
- ۱- شروعی (رادیکال فعال بوجود می آید).



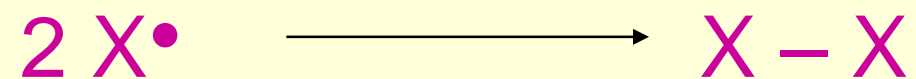
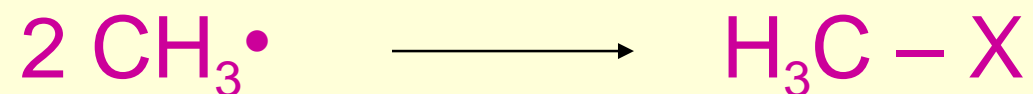
- ۲- انتشار (در واکنشهای مربوط به این مرحله رادیکال فعال در هر دو طرف حضور دارد) .



• ۳- پایانی (درگیری رادیکالهای فعال و ایجاد مولکول) .



or



Or •

نکته:

- واکنش در شرایط معمول انجام نمی شود .
- در دمای بالای ۲۵۰ درجه در تریکی و یا در حضور نور ماوراء بنفش به آسان صورت می گیرد .
- واکنش گرمازا و پس از شروع بسیار سریع می باشد .
- نتیجه واکنش می تواند مخلوطی از محصولات باشد .
- حضور اکسیژن در مقادیر بالا می تواند واکنش را متوقف سازد ، و در مقادیر کم سرعت آنرا را برای مدتی کم می نماید .

منوهالوژناسيون آکانه

- از بين هالوژن ها **بيشتر کلر و برم** مورد نظر اين واکنش مي باشند .
- چون **يد** براحتي استخلاف شده و راحت در **آکيل** **يدايد** ، از کربن کنده مي شود .
- **طول پيوند فلوربا کربن** در آکيل هاليد ايجادي کوتاه مي باشد ، در نتيجه **آکيل فلوريد** رانمي توان در واکنشهاي سنتز بطور متداول در گير نمود .

عوامل مؤثر در منوهالوژناسیون آلكانها

- ۱ - تعداد هیدروژنهایی در آلكان كه اگريك هالوژن جانشین آنها گردد، محصول يكسان بدست آید .
- ۲ - راحت كنده شدن هیدروژن ازكربن (راد يكال آلكیل ایجادي هرچه پایدارتر باشد ، راديكال هالوژن راحتتر هیدروژن مربوطه را بر مي دارد) .

- ترتیب پایداری رادیکال آلکیل ها به صورت زیر می باشد .

- $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

- واکنش پذیری نسبی هیدروژن‌ها در ترکیب با هالوژن‌ها متفاوت است . مثلا برحسب افزایش نوع کربن برای کلرین ترتیب

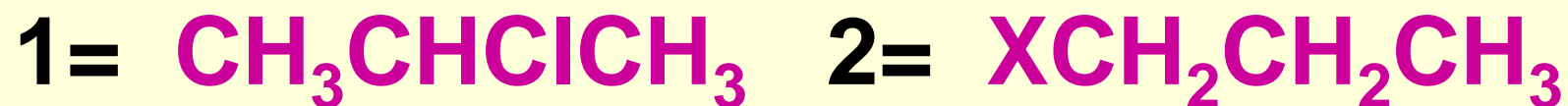
- $5:4:1$ و برای برم $1:100:2000$ می باشد .

مثال:

- در واکنش منویرمیناسیون پروپان چند محصول بدست می آید؟ نسبت محصولات این واکنش را مشخص نمایید .

• جواب:

- دو ایزومر ذیل از این واکنش نتیجه می شوند .



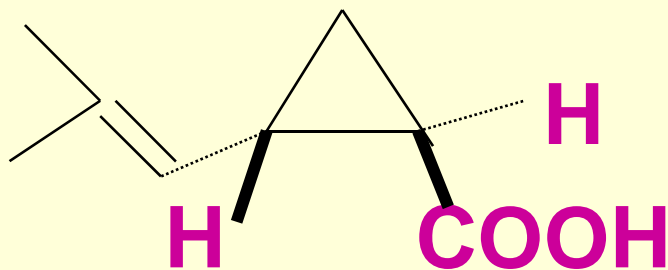
• هیدروژنها ي يکسان $2/6 =$ (در ساختار
۱ به ۲)

• واکنش پذیری نسبی برای هیدروژن های روی
کربن های 1° ، 2° و 3° بترتیب ۱، ۱۰۰ و
۲۰۰۰ می باشد .

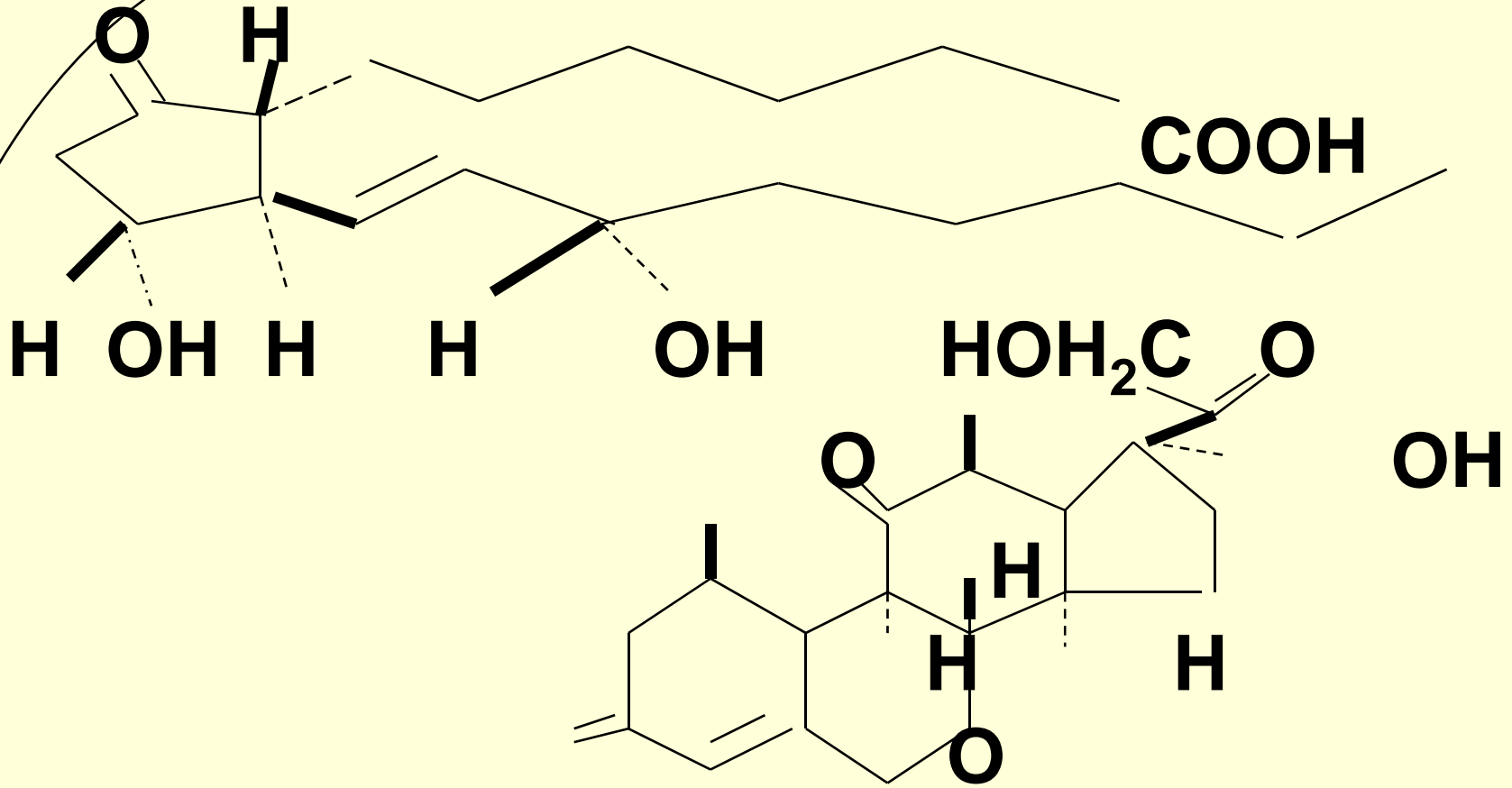
نسبت ایزومرها $1/2 = (2/6) \times (1/1)$
 $100 \sim 5/17$

سیکلوآلکان ها

- ترکیبات آلی حلقوی بوده و در طبیعت بسیار متداولند .
- چند مثال در این مورد عبارتند از:
- اسید کری زانتیک (استرهای آن در گلهاي پیرتروم خاصیت حشره کشی دارند) .



-
-



پروستاگلاندین

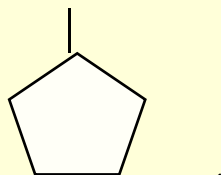
کورتیزون

خواص فیزیکی چند سیکلوآلکان

<i>Name</i>	<i>Formula</i>	<i>Melting point</i> (°C)	<i>Boiling point</i> (°C)	<i>Density</i> (g/mL)
Cyclopropane	C ₃ H ₆	-127.6	-32.7	
Cyclobutane	C ₄ H ₈	-50.0	-12.0	0.720
Cyclopentane	C ₅ H ₁₀	-93.9	49.3	0.7457
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	6.6	80.7	0.7786
Cycloheptane	C ₇ H ₁₄	-12.0	118.5	0.8098
Cyclooctane	C ₈ H ₁₆	14.3	148.5	0.8349

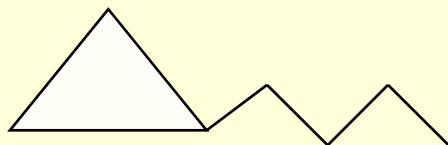
نامگذاري سيكلوآلکانها (به روش سيستماتيک):

- ۱- ترکیبات باید به عنوان سيكلوآلکان استخلاف شده با آلکیل نامگذاري شوند .



- مثال : ۱- اتیل - ۳- متیل سيكلو پنتان

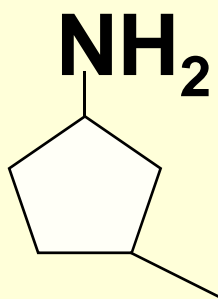
- در مواردی که در زنجیر جانبی تعداد کربن ها از تعداد کربن های حلقه بیشتر باشد ، حلقه بعنوان استخلاف آلکان در نظر گرفته می شود .



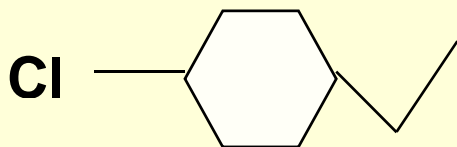
- مثال : ۱- سيكلوپروپیل بوتان

دنباله نام.....

- ۲- شماره گذاري روي حلقه بايستي طوري انجام شود كه مجموع اعداد حداقل باشد و گروه هاي عامل بر گروههاي آلکیل مقدم مي باشند .



- مثال : ۳- متیل سیکلوپنتان آمین
- ۱- کلرو-۴- اتیل سیکلوهگزان



پایداری سیکلوآلکان ها

- **نظریه بایر:** غیر از سیکلوآلکان های پنج عضوی (**از همه پایدارتر**) و شش عضوی بقیه سیکلوآلکان ها نا پایدارند .
- **اشکال نظریه بایر:** در زمان ارایه این نظریه ، ساختار مولکولی سیکلوآلکان ها را چند ضلعی منتظم معرفی می نمودند . در سیکلوپنتان زاویه های بین اضلاع 108° است و در مقایسه با دیگر آلکانها به **زاویه تتراهدرالی (109° درجه و 28 دقیقه)** از همه نزدیکتر است . در نتیجه چنین می پنداشت تقریباً عاری از فشار درون حلقه ای است .

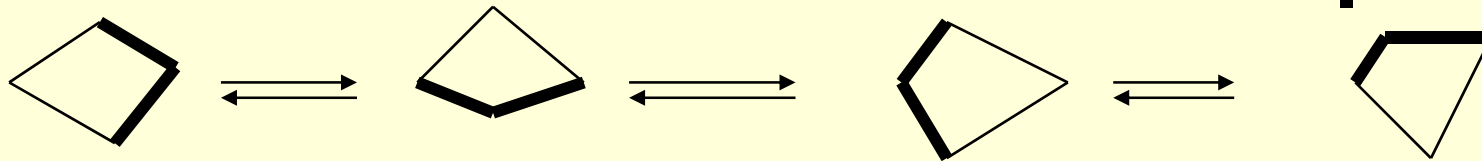
ساختار سیклоپروپان

- مراکز اتمها در يك صفحه قرار دارند ، اما پیوندها خمیده می باشند . لازمه آن اینست که :
اتمهای کربن در اتصال بهم اربیتالهای آمیخته شده ای را بکار گیرند که در آن سهم اربیتال $2p$ بیشتر از يك sp^3 معمولی باشد . لذا پیوند بین دو کربن **موزی شکل** بوده و در نتیجه

- زاویه درون حلقه سیکلو- پروپان از 60° بیشتر و فشار درون حلقه ای کاهش می یابد . از طرف دیگر، پیوند سیگما نبوده و تا حدودی از ویژه گیهای پیوند Π نیز برخوردار است . از این نظر سیکلو- پروپان می تواند در واکنش های افزایشی نیز شرکت نماید .

ساختار سیکلوبوتان

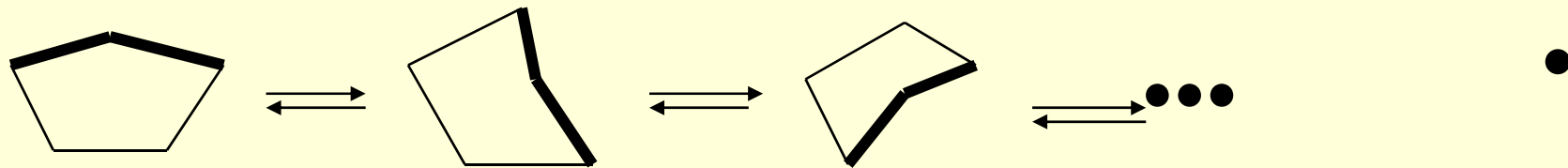
- اسکلت چهار کربنی سیکلوبوتان **مسطح نیست** ، بلکه برای آن مجموعه شکل هایی در نظر گرفته می شود که هر یک از آنها یکی از اتم های کربنش به خارج از حلقه رانده شده است .



- به این ترتیب پیوندها فشاردرون حلقه ای کمتری احساس نموده و خمیدگی پیوندها نسبت به سیکلوپروپان کمتر است و میل بانجام واکنش افزایشی نیز در آنها کاسته می گردد .

ساختار سیکلوپنتان

- در شکل يك پاكِت نامه باز در نظر گرفته مي شود . هر زمان يكي از اتمهاي كربن نسبت به بقيه از صفحه خارج رانده شده و اين حرکت دائم تَكَرار مي گردد .

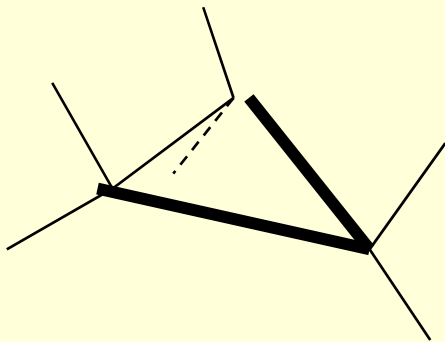


- زاويه بين كربنها تا حد زياد به زاويه تتراهرالي نزديك مي شود . فشار زاويه اي وجود ندارد و پيوندها خميده نيستند . لذا واكنش هاي افزايشي براي آنها معنا ندارد .

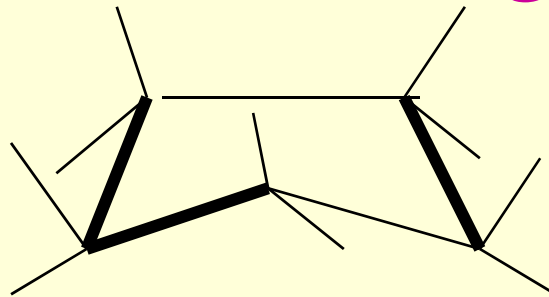
تورژنال افکت (فشار گروه‌های متقابل)

- این اثر علاوه بر فشار زاویه ای ، مؤثر بر پایداری ترکیبات حلقوی می باشد. هرچه هیدروژن‌های روی کربن‌های متصل بهم بحالت اکلیپس نزدیکتر باشند انرژی داخلی سیکلوآلکان را بالا می برند و در نتیجه آنرا ناپایدار می سازند. این اثر در سیکلوپروپان و سیکلوپنتان وجود دارد.

سیکلوپروپان

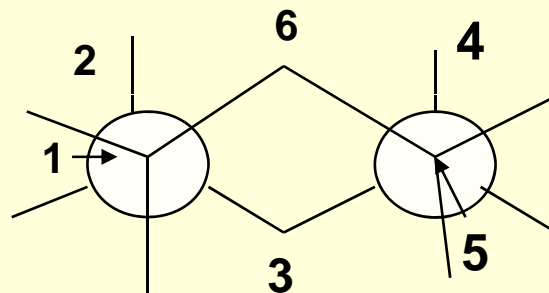
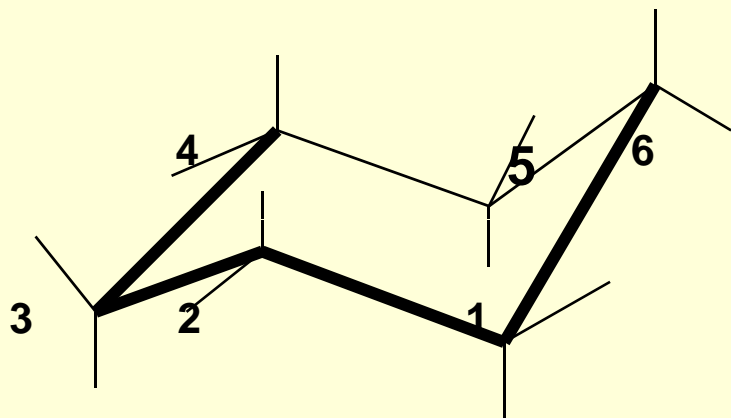


• مثال : سیکلوپنتان



ساختارهاي سيكلوهگزان

- ۱- صندلي: زوايا كاملا در فرم تتراهدرالي هستند، لذا فاقد فشار زاويه اي مي باشد. فاقد اثر گروه هاي نامتقابل است. بدین ترتیب پایدارترین کانفرمر سيكلوهگزان به حساب مي آید.

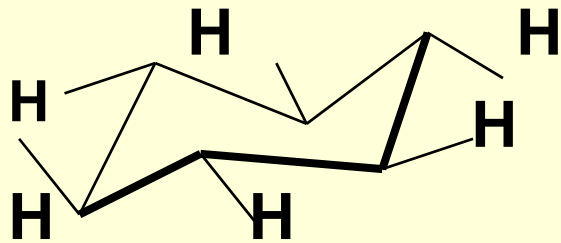


گروههاي روي کربن هاي حلقه همگي هيدروژن هستند.

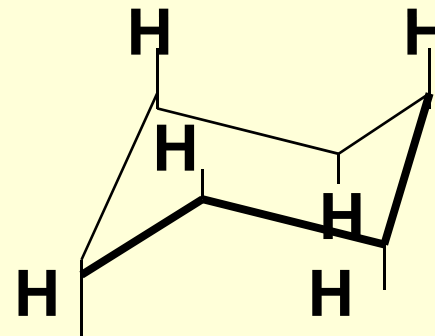
نکته:

- قرارگیری هیدروژن ها در فرم صندلی به دو صورت مطرح می شود:

استوایی (equatorial)

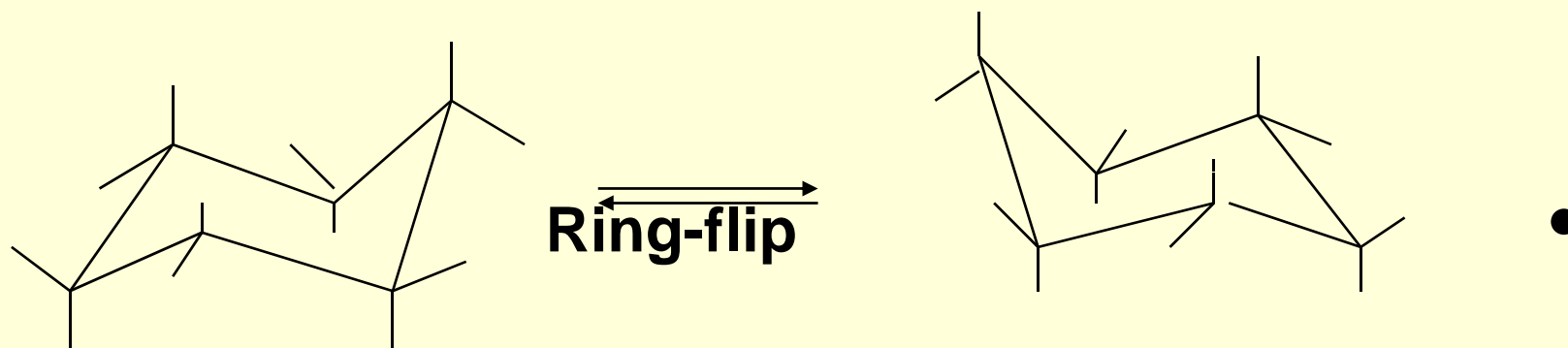


محوری (axial)

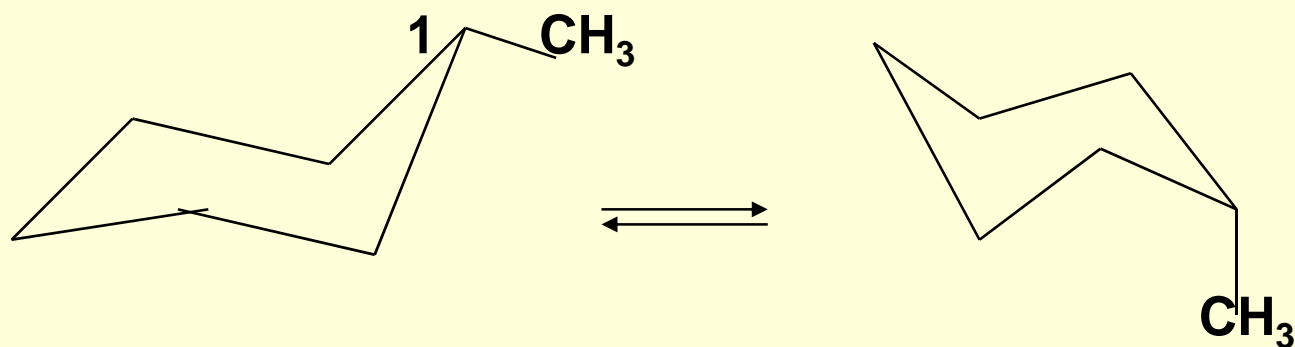


نکته

- کانفرماسیون های متناوب صندلی به یکدیگر قابل تبدیل هستند .



کانفرماسیونهای متیل - سیکلو هگزان صندلی



متیل سیکلو هگزان استوایی
(۹۵%)

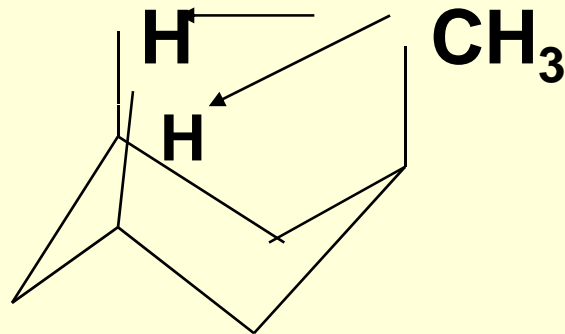
(۱/۸ کیلوکالری بر مول
پایدارتر)

متیل سیکلو هگزان محوری
(۵%)

(ناپایدارتر)

علت پایداری چیست؟

- **بدلیل حجیم بودن گروه متیل نسبت به هیدروژن . اگر**
گروه متیل بصورت محوری قرارگیرد ، نیروی دافعه ای
بمقدار **(Kcal/mol) ۹/۰** با هر یک از دو هیدروژن
محوری در سمت خود بوجود می آورد .



-
-

Strain of one H—X (1,3-diaxial interaction)

X (Kcal/mol)		X (Kcal/mol)		X (Kcal/mol)	
-F	0.12	-Cl	0.25	-Br	0.25
-OH	0.5	-Me	0.9	-Et	0.95
-iPro	1.1	-t-Bu	2.7	-Ph	1.5
-COOH	0.7	-CN	0.1		

چرا در سیانوسیکلوهگزان محوري فشارفضايي ناشي از گروههاي محوري ۱ و ۳ بسيار کم است ؟

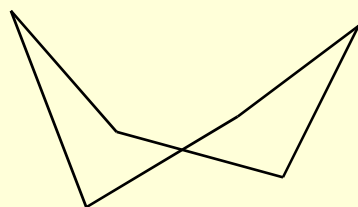
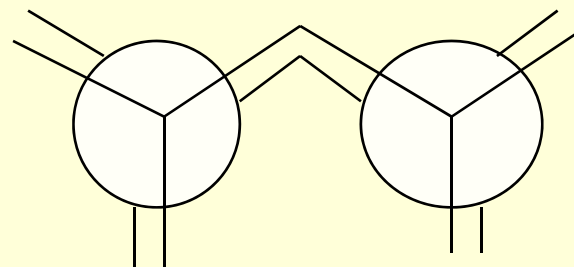
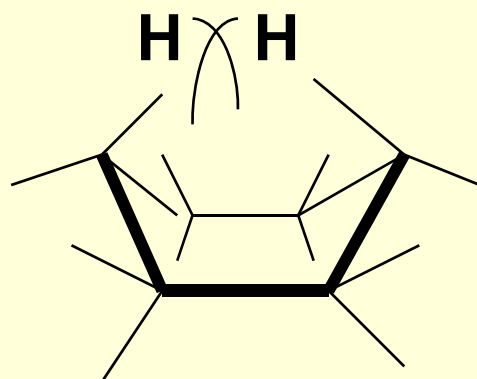
- **جواب :** فشار فضايي در اثر دافعه الكتروني پيوندها بوجود مي آيد . در اين سؤال گروه **الکترونگاتیو قوي** (سیانو) باعث بوجود آمدن مقداري بار مثبت روي هیدروژنهاي متصل به کربن هاي مجاور در حلقه ميگردد . حضور بار منفي روي سيانو و بار مثبت جزئي روي هیدروژنهاي واقع بر کربن هاي يکدرميان نيروي جاذبه بوجود مي آورد . در کل فشار فضايي تا حد ۱ . ۰ کاهش مي يابد .

کانفرم‌های دیگر سیکلو هگزانون

- ۹۵٪ از مولکول‌های سیکلو هگزانون در شرایط عادی در فرم صندلی هستند .
- ۵٪ باقیمانده در شکل‌های قایق ، قایق تاب‌خورده و نیم صندلی وجود دارند .
- از بین آنها شکل قایق از اهمیت بیشتری برخوردار است .
- فرم قایق فاقد فشارزاویه ای است ، ولی دارای اثرات متقابل شدید می‌باشد . در فرم قایق اثرات فضایی جدیدی بین هیدروژن‌های کربن‌های ۱ و ۴ (در دو سر قایق) نیز وجود دارد .

Steric strain of hydrogens

At C₁ & C₄



- فرم قایق تابخورده نسبت
- به قایق 1.5 (Kcal/mol)
- پایدارتر است .

دماي لازم براي انجام واکنش هیدروژناسیون اتیلن، سیکلوپروپان، سیکلوبوتان، سیکلوپنتان و سیکوهگزان را نسبت بهم مقایسه نماید .

• جواب : اتیلن داراي پیوند π بوده و از بقیه میل ترکیبی بیشتری با هیدروژن دارد . در شرایط حرارتی آزمایشگاه واکنش می دهد . بعد از آن سیکلوپروپان که پیوندهای کربن – کربن آن بیشترین خمیده گی را دارد (حدود

• (001) ، سیکلوبوتان (521) ، سیکلوپنتان (523) و سیکلو هگزان در این واکنش شرکت نمی نماید .

فعالیت شیمیایی سیکلوپروپان:

- علاوه بر هیدروژناسیون در واکنش های زیر شرکت می نماید:
- در حرارت معمولی با H_2 واکنش داده و پروپیل یدید می دهد .
- در اثر نور با کلر واکنش داده و کلرو سیکلوپروپان تولید می نماید .

● با پرمنگنات پتاسيم توليد ۱ و ۳- پروپان دي ال مي كند .

● در حضور كلور فريك با كلر ايجاد محصول ۱ و ۳- دي كلرو پروپان مي دهد .

● با اسيد سولفوريك غليظ پروپانول ايجاد مي نمايد .

اندیس کمبود هیدروژن :

هر اندیس کمبود هیدروژن در يك ترکیب مربوط به کمبود دو اتم هیدروژن نسبت به هیدروژن های موجود در آلکان مربوطه می باشد . هر اندیس کمبود هیدروژن می تواند در رابطه با حضور یکی از موارد ذیل در ترکیب مورد نظر باشد :

- حضور يك حلقه سیکلوآلکان و یا حضور يك پیوند π .

فرمول محاسبه اندیس کمبود هیدروژن :

- با توجه به فرمول بسته ترکیب مورد نظر از رابطه زیر نتیجه می شود .

$$ID = \text{No.of (IV)} - (1 / 2) \times \text{No.of (I)} + (1 / 2) \text{No.of (III)} + 1$$



مثال:

- ۱- چند نوع ساختار برای ترکیبی با فرمول بسته C_6H_{12} زیر پیش بینی می نمایند .
جواب:

- $ID = 6 - 12 / 2 + 1 = 1$

- می تواند یک **آلکن** باشد و یا در ساختمان آن یک **حلقه** وجود داشته باشد .

برای ترکیبی به فرمول بسته C_6H_6 چه ساختمان را پیشنهاد می‌نمائید.

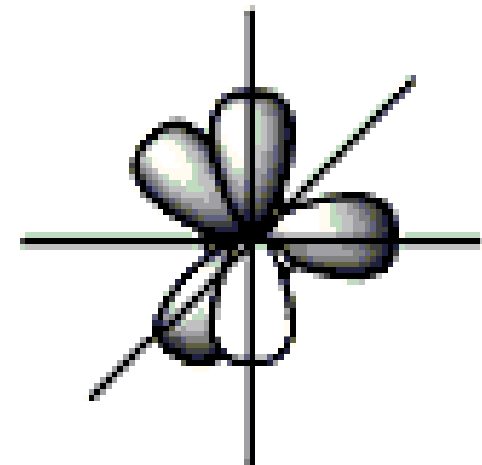
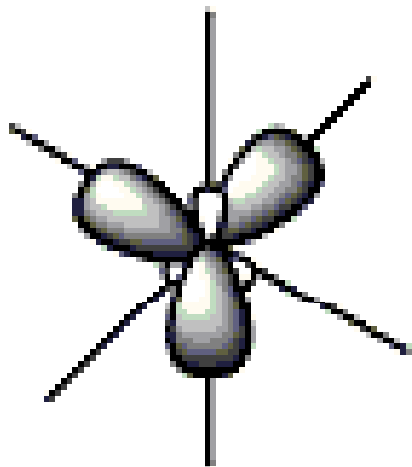
جواب: اندیکس کمبود هیدروژن برای این ترکیب ۴ می‌باشد. با این تعداد متداولترین ترکیب در شیمی آلی بنزن است. سه اندیس مربوط به سه پیوند π بوده و دیگری مربوط به ساختار حلقوی است.

● فصل سوم

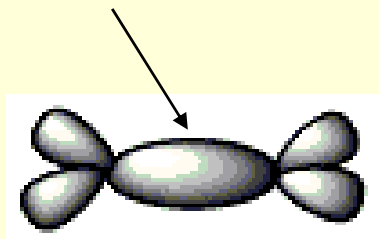
● آكن ها

آلکن ها (اولفین ها)

- ترکیبات هیدروکربنی دارای یک پیوند π می باشند .
- اتم های کربن پیوند π و چهار اتم متصل به آنها همگی در یک صفحه واقع هستند .
- برای تحقق این امر بایستی اتم های کربن مربوطه دارای هیبریداسیون Sp^2 باشند .

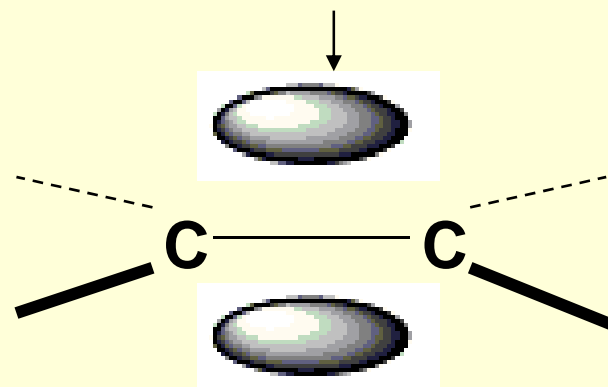


sp²- sp² sigma bond



**C- C double bond ;
sigma bonds only**

p-p pi bond



**C- C double bond ;
pi bond only**

•

•

•

•

جدول پارامترهای مولکولی اتیلن و اتان

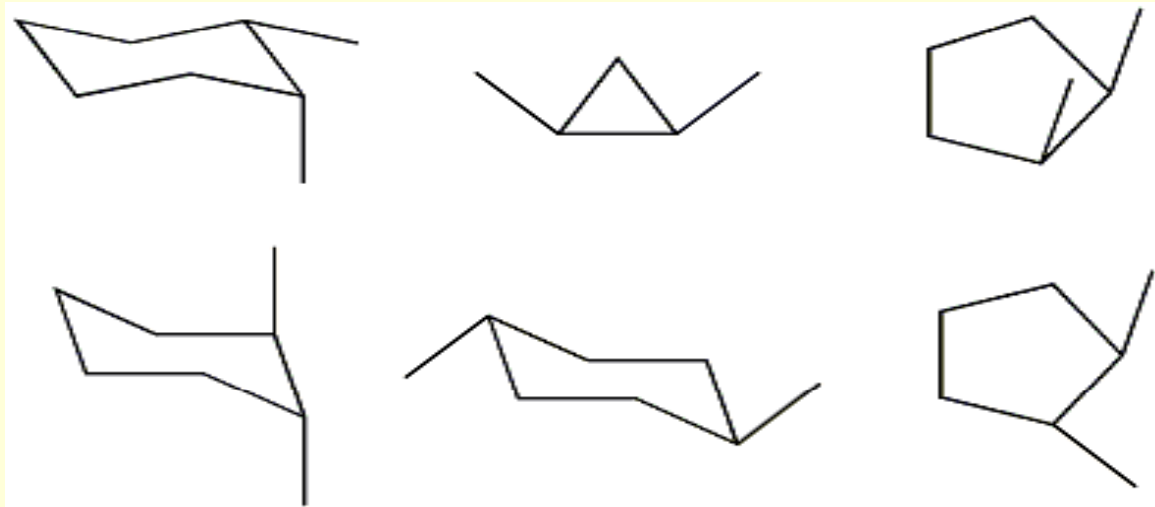
	Ethylene	Ethane	•
H-C-H b.angle	116.6 °	109.5°	•
H-C-C b.angle	121.7°	109.5°	•
C-C b.strength,Kcal/mol	152	88	•
C-C b,length(A)	1.33	1.54	•
C-H b. strength,Kcal/mol	103	96	•
C-H b.length(A)	1.078	1.10	•

ایزومرهای هندسی

- سیکلوآلکان ها و آلکن ها برحلاف آلکان ها قادر به چرخش حول محور کربن – کربن نمی باشند .
- در نتیجه می توانند دارای ایزومرهای هندسی سیس و ترانس باشند .

ایزومرهای هندسی سیکلوآلکانها

- اگر گروه‌های مشابه در یک سمت از حلقه قرار داشته باشند به آن ایزومر **سیس** و اگر در دو طرف حلقه واقع شده باشند به آن ایزومر **ترانس** می‌گویند .

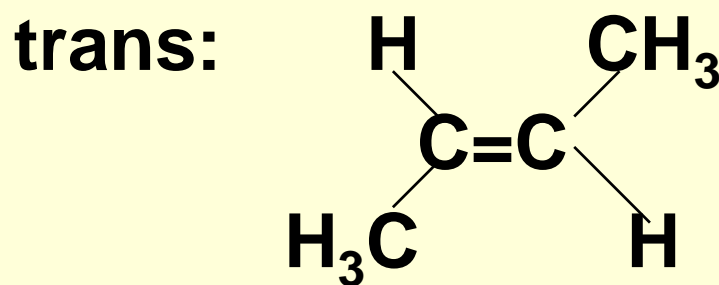
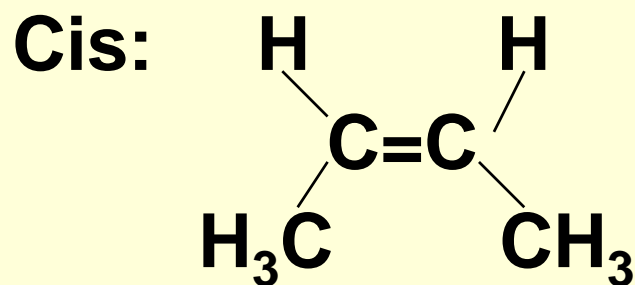


• **سیس**

• **ترانس**

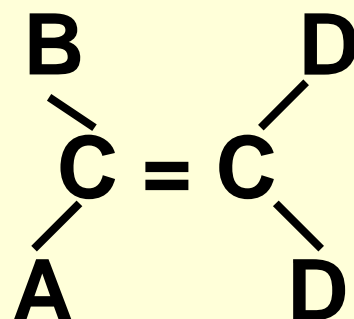
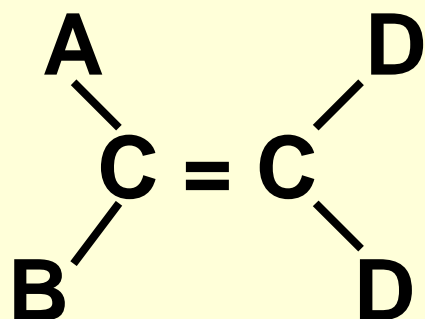
ایزومرهای هندسی آلکن ها

- اگر برهريك از دو كربن پیوند دوگانه اتم ها ویا گروههاي متفاوت متصل باشند :
- حالت اول: اگر گروههاي استخلافی دو كربن يكسان باشند، ایزومری سیس (وقتی دو گروه مشابه نزدیک هستند) و ترانس (هنگامیکه دو گروه مشابه دور باشند) مفهوم پیدا می کنند .



خودآزمایی

- ۱- نوع ایزومری هندسی را در ساختمان های زیر مشخص



نمائید .

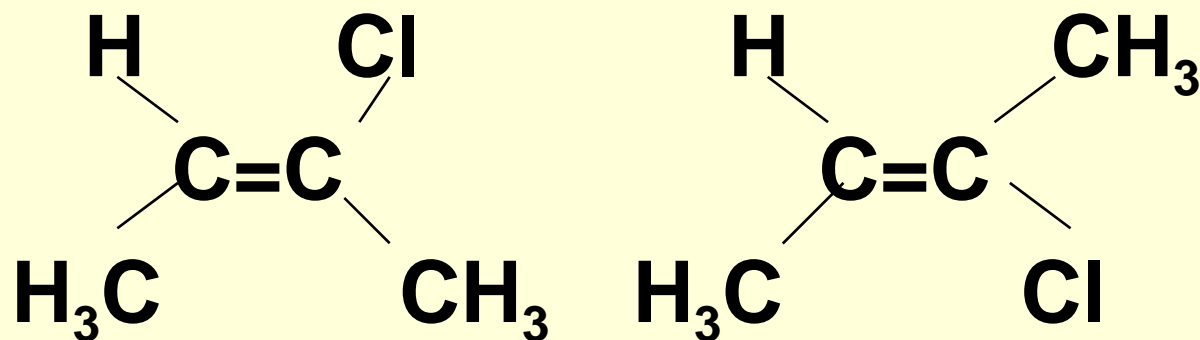
- چون در دو ساختمان گروه های یکسان بزرگترین وجود دارند ، این دو یکسانند و ایزومرهای سیس و ترانس وجود ندارند .

خود آزمایي : از ترکیبات زیر کدامیک بصورت زوج ایزومرهای سیس – ترانس هستند .

- (۱) پروپن
- (۲) ۲- متیل بوتن
- (۳) ۲- پنتن
- (۴) ۲ و ۳- دی متیل - ۲- پنتن
- (۵) ۱ و ۲- دی کلرو اتیلن
- (۶) ۱- برمو- ۲- کلرو اتیلن
- جواب : موارد ۱ ، ۲ و ۴ فاقد ایزومری سیس و ترانس هستند .

- **حالت دوم :** هنگامیکه حداقل سه گروه متفاوت روی کربن های پیوند دوگانه حضور داشته باشند :
- گروه ارجح را بر روی دو کربن مشخص می نمایند .
- اگر گروه های ارجح روی دو کربن بهم نزدیک باشند ، آنرا ایزومر **Z** می نامند . اگر گروه های ارجح از هم دور باشند ، به آن ایزومر **E** اتلاق می شود .

● **مثال :** (z) - ۲ - کلرو-۲-بوتن (E) - ۲ - کلروبوتن



قواعد ارجحیت کان - اینگولد - پرلوگ

- برای تشخیص ارجحیت گروه‌های متصل به یک کربن :
- ۱- به عدد اتمی اولین عنصری که به کربن مورد نظر وصل است ، توجه می کنند. **عدد اتمی بزرگتر ارجحتر می باشد .**
- مثال: گروه‌های -CH_3 , HO- , H- , Cl- را برحسب ارجحیت مشخص نمایید .
- **جواب - ترتیب افزایش ارجحیت عبارتست از:**
- **$\text{H} < \text{-CH}_3 < \text{-OH} < \text{-Cl}$**

• ۲- اگر اولین عنصر در چند گروه باهم یکسان باشند ، بترتیب به عناصر ردیف های بعدی توجه می شود .

• توجه : فقط کافی است که یکی از سه عنصر در یک گروه ارجحتر باشد .

• مثال : ترتیب ارجحیت گروههای متیل ، اتیل ، هیدروکسی و آمین را مشخص نمایید .

جواب) $-OH < -NH_2 < -CH_2CH_3 < -CH_3$

مثال :

• ترتیب ارجحیت را برای گروه های کربوکسیل ،
نیتریل و آلدهید مشخص نمائید .

• جواب :

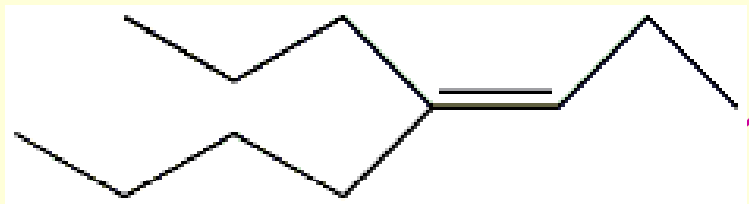
• $\text{-COOH} < \text{-CHO} < \text{-CN}$

نامگذاري آلکن ها

نظير آلکانها نامگذاري مي گردند، با اين تفاوت که در اینجا از پسوند (ene) استفاده مي نمايند .

- طويل ترين زنجير کربني را مشخص نماييد .
- شماره گذاري از طرفي شروع مي گردد که **پيوند دوگانه** کمترین عدد را بگيرد .
- اگر پيوند دوگانه از دو سر زنجير به يك فاصله باشد از طرفي شماره بدهيد که زودتر به شاخه جانيبي برسيد .

- شماره استخلاف ها را مطابق موقعیت آن ها در زنجیر مشخص کنید .
- موقعیت پیوند دوگانه را با شماره ای که به اولین کربن پیوند دوگانه می رسد ، مشخص نمائید .
- در صورت تکرار پیوند دوگانه از پیشوندهای دی ، تری ... استفاده نمائید .



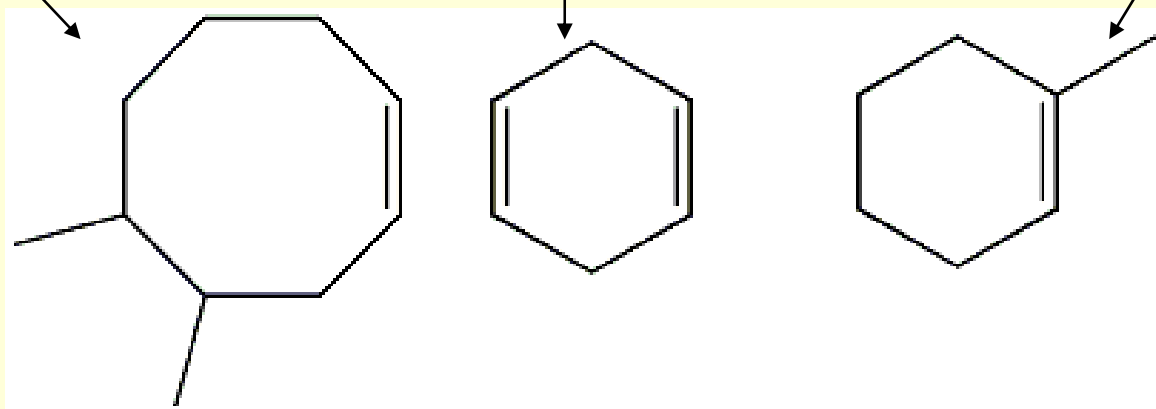
● مثال (۴ - پروپیل - ۳ - اکتن)

نامگذاري سيكلوآلکن ها

- شماره گذاري را از جايي شروع کنيد که پيوند دوگانه بين کربن هاي ۱ و ۲ واقع گردد ، هم چنين به اولين شاخه نيز کمترين شماره ممکن اختصاص يابد .

• ۱- متيل سيكلوهگزن ۴ و ۵- دي متيل سيكلوهگزن

• ۱ و ۴- سيكلوهگزادي ان

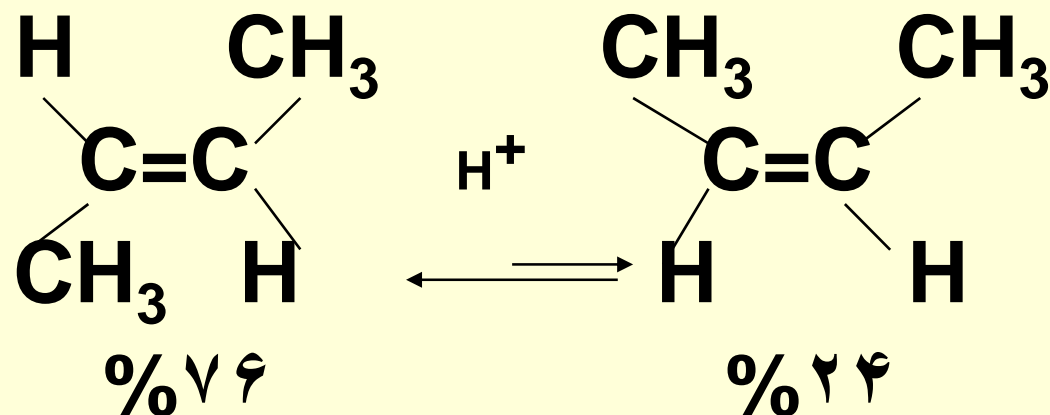


خواص فیزیکی آلکن ها

- ۱- برخلاف آلکان ها که تقریبا غیر قطبی هستند ، این ترکیبات دارای قطبیت ضعیف می باشند .
- ۲- در آب نامحلول و در حلال های غیر قطبی مانند بنزن و اتر محلول هستند .
- ۳- در هیبریداسیون های نوع sp^n هرچه n کوچکتر باشد ، سهم اربیتال S در آن بیشتر و در نتیجه کربن الکترونگاتیوتر می شود .
- ۴- ایزومرهای سیس نسبت به ایزومرهای ترانس مربوطه قطبیت بیشتری داشته و در نتیجه نقطه جوش بالاتری دارند .

پایداری ایزومرهای سیس و ترانس

- در حضور یک اسید قوی (کاتالیزور) تبدیل سیس - ۲ - بوتن به ترانس - ۲ - بوتن انجام می شود.



- ثابت تعادل در رابطه با تفاوت انرژی آزاد است .
- نتیجه کلی سیس ناپایدارتر از ترانس است .

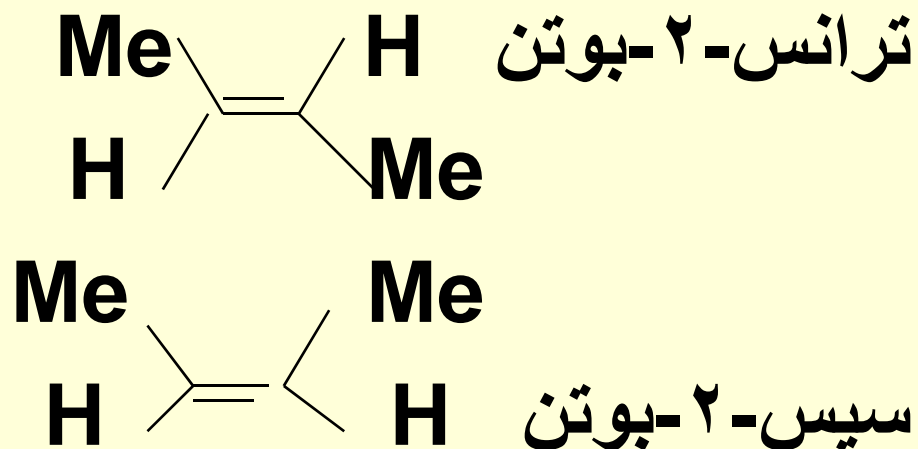
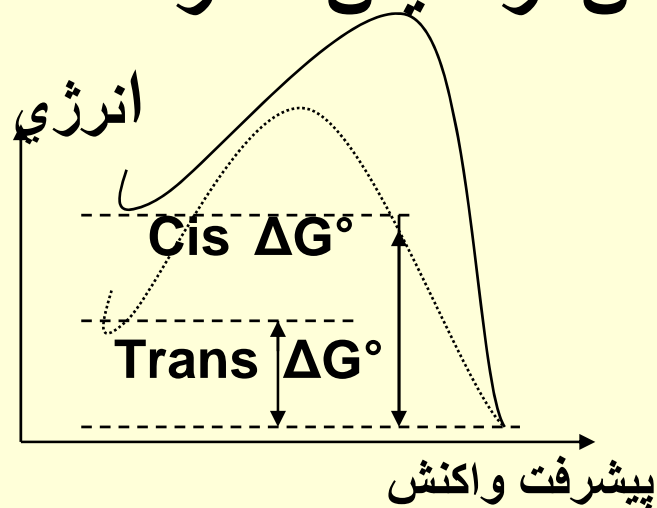
$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq}$$

• جدول : نسبت بین ثابت های تعادل و ΔG°

K_{eq}	isomers%	ΔG° (kcal/mol)	•
1	50:50	0	•
2	67:33	0.41	•
3	75:25	0.65	•
4	80:20	0.82	•
10	91:9	1.37	•

دنباله مقایسه پایداری

- مقایسه پایداری سیس-۲- بوتن با ترانس-۲- بوتن
- فقدان فشار فضایی گروه های متیل در ایزومر ترانس
- انرژی آزاد هیدروژنه نمودن ترانس از سیس کمتر است



تشخيص پایداری آلکن ها

آنتالپی تجریمی واکنش هیدروژناسیون آلکن ها هرچه کمتر باشد، آلکن مربوطه پایدارتر است .

• نتیجه: ترتیب پایداری به شرح ذیل می باشد :

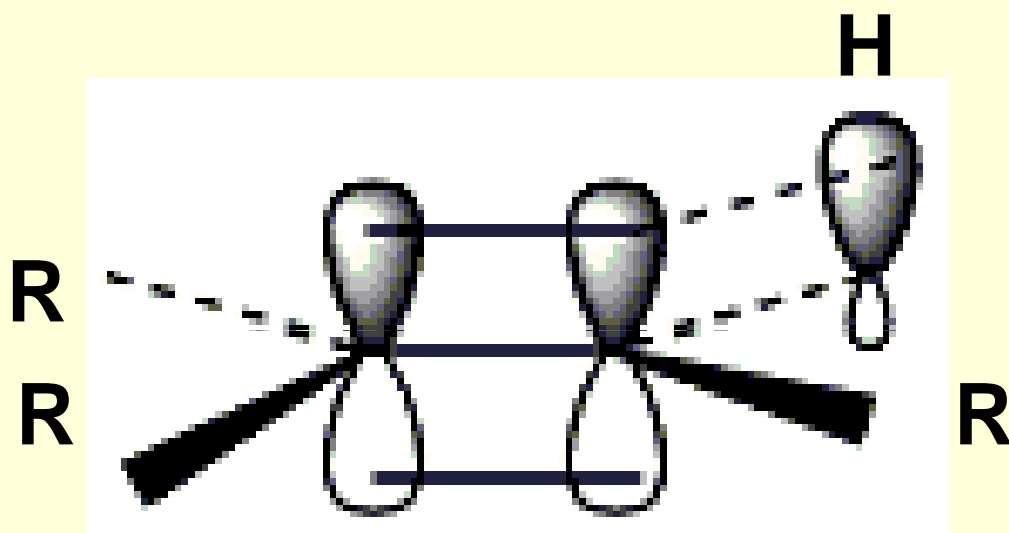
• اتیلن > آلکن یک استخلافی > دو > سه >

چهار استخلافی

• دلیل آنرا می توان افزایش اثر فوق مزدوج شدگی دانست .

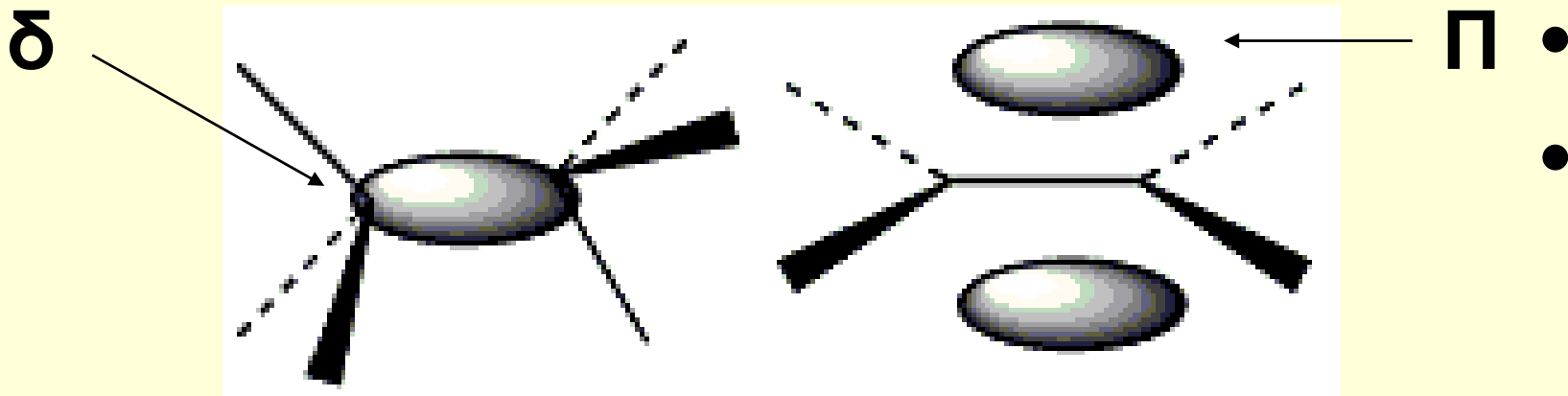
فوق مزدوج شدگی (hyperconjugation)

- این اثر مربوط به درگیری ابر الکترونی پیوند δ (کربن - هیدروژن) با اربیتال π در کربن مجاور است.



مقایسه پیوندهای π و δ

- با توجه به نمودارهای زیر الکترون های موجود در اربیتال پیوندی π نسبت به الکترون های اربیتال پیوندی δ بیشتر قابل دسترس برای انجام واکنش هستند ، زیرا وابستگی کمتری نسبت به هسته های اتم های کربن شرکت کننده در پیوند دارند .



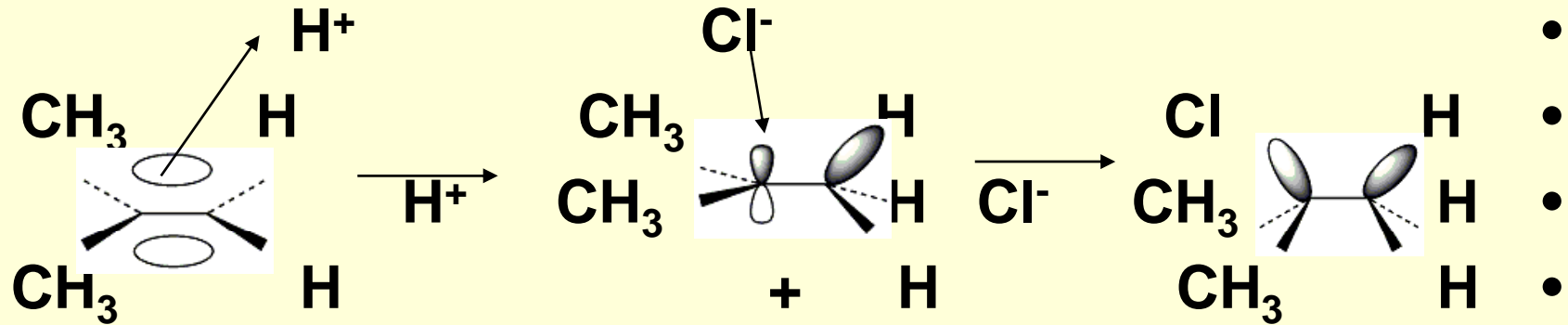
واکنش های آلکن ها

- آلکن ها بدلیل سستی پیوند π در آنها می توانند واکنش هیدروژن دار شدن را در حضور کاتالیزور مناسب از طریق مکانیسم چند مرکز انجام دهند :
- در محیط هتروژن با کاتالیزور فلزی، افزایش سین است .
- در محیط هموژن با کاتالیزور از نوع کمپلکس محلول، افزایش آنتی می باشد .
- آلکن ها بدلیل غنی بودن از الکترون در واکنش ها بعنوان هسته دو ست نیز می توانند شرکت نمایند .

افزایش هیدراسیدها به آلکن ها

• ۱- تشکیل کاربوکاتیون

• ۲- محصول آلکیل هالید

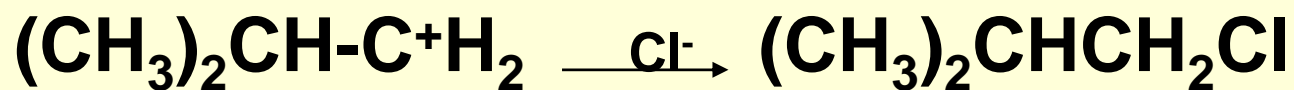
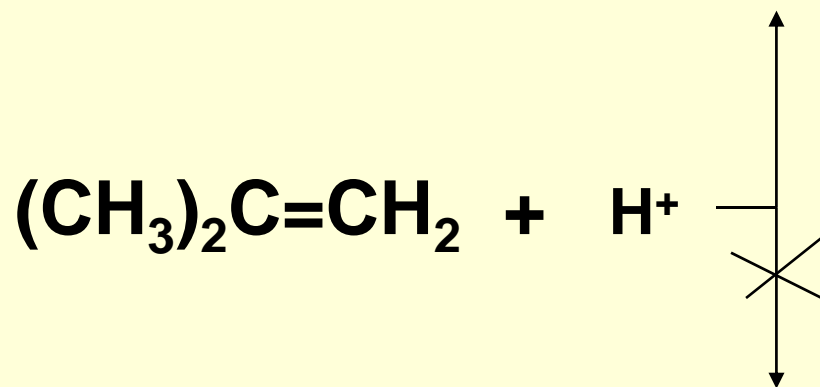
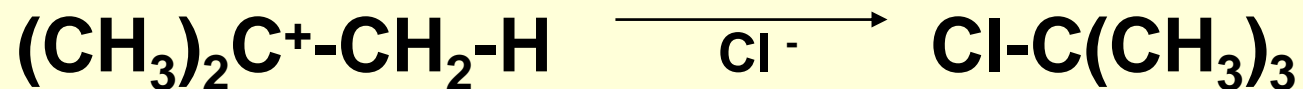


•

قاعده مارکونیکوف

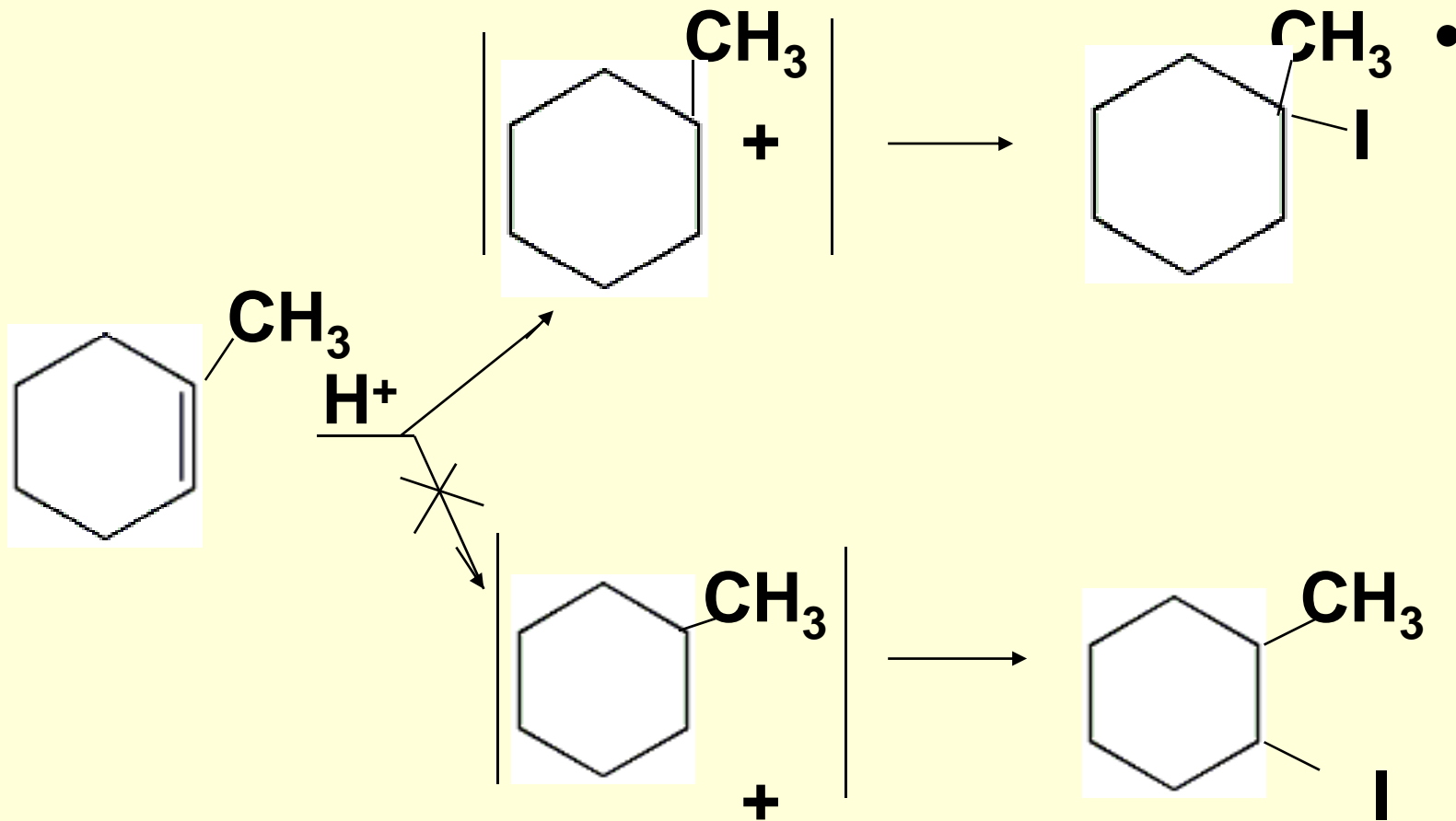
در واکنش افزایش الکتروندوستی هیدراسید با
آلکنهای ناقزینه (از مسیر تشکیل کاربوکاتیون
(فقط آلکیل هالید نوع بالاتر بدست می آید .

- بعبارت دیگر هیدروژن اسید به کربنی از
اتصال دوگانه افزوده می شود که هیدروژن
بیشتر دارد .



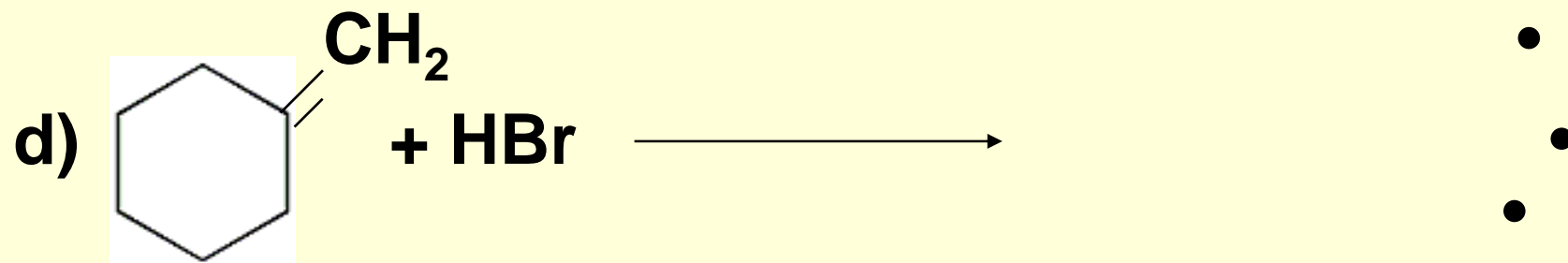
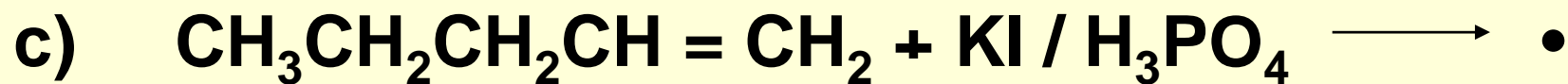
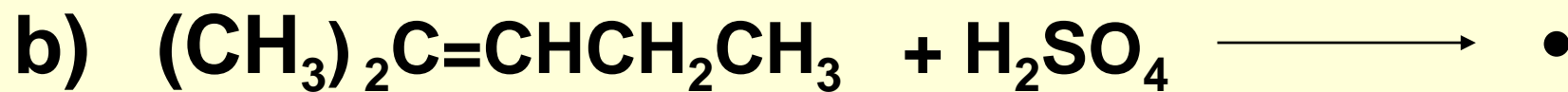
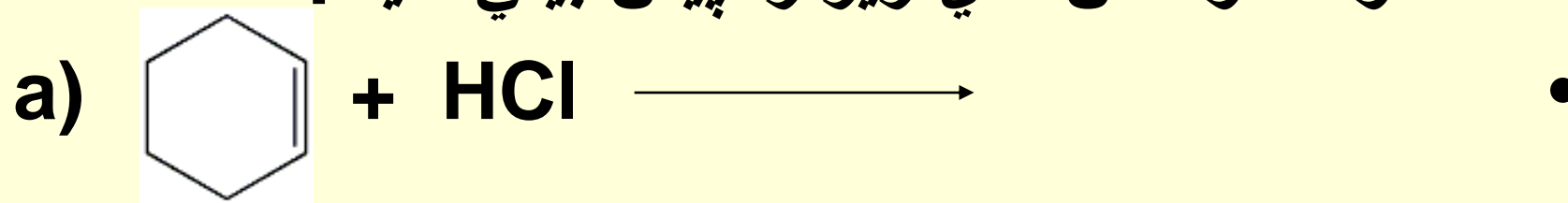
دلیل پایداری کاربوکاتیون نوع بالاتر می باشد .

محصول واکنش ۱-متیل سیکلوهگزن با مخلوط
سدیم یدید در اسید فسفریک چه می باشد ؟



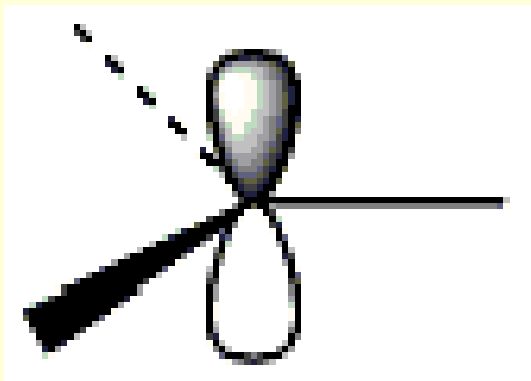
خودآزمایی

• محصولات واکنش های زیر را پیش بینی کنید :



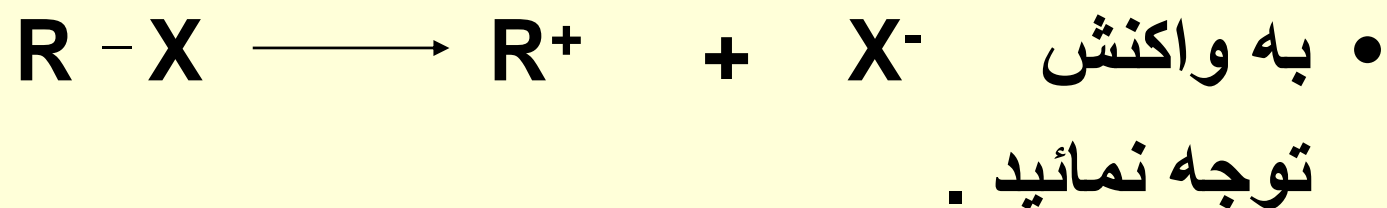
ساختمان و پایداری کاربوکاتیون ها

- بر اساس شواهد کاربوکاتیون ها مسطح هستند.
- کربن کاربوکاتیون دارای هیبریداسیون sp^2 می باشد.
- گروه ها در راستای گوشه های مثلث متساوی الاضلاع امتداد یافته اند.



- نظیر ساختار بُر سه ظرفیتی اربیتال
- $2p$ خالی از الکترون می باشد.

• بررسی های ترمودینامیک نشان می دهند که کاربوکاتیون با استخلاف بیشتر پایدارتر است .



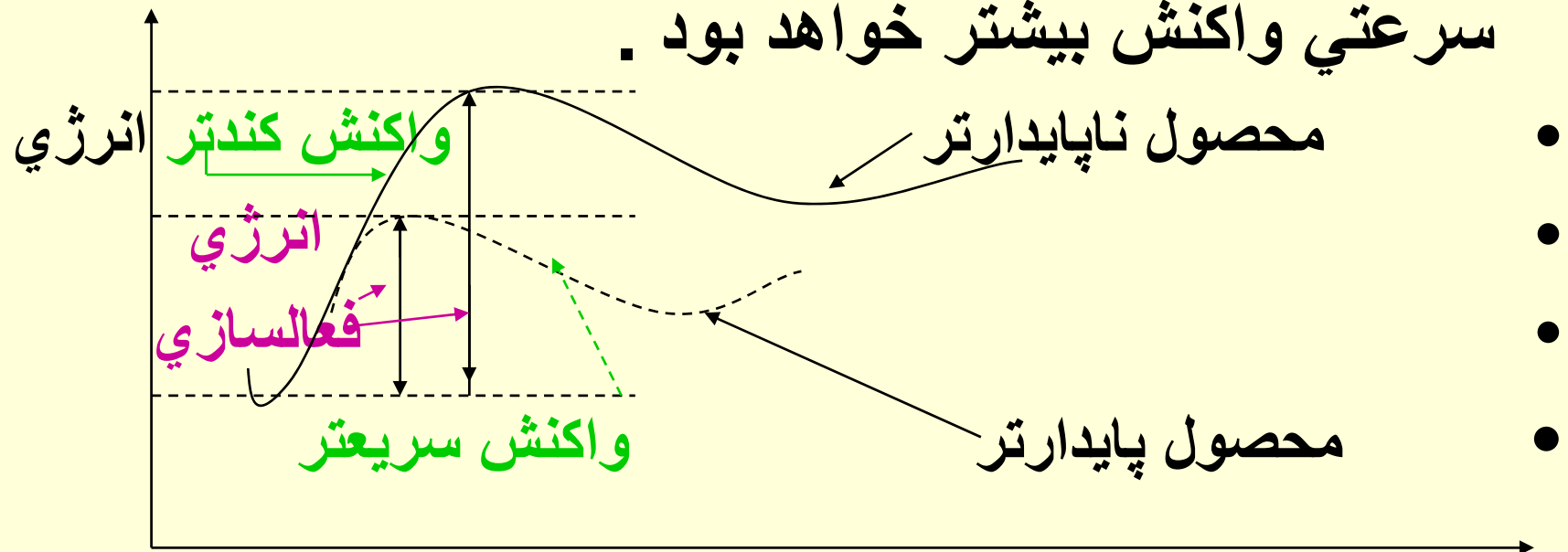
$\Delta H^\circ_{(g)}$ (kcal/mol) برای واکنش یونیزاسیون کلریدهای متیل، اتیل، ایزوپروپیل و ترسیری بوتیل بترتیب عبارتند از:
۲۲۷ - ۱۹۵ - ۱۷۳ و ۱۵۷ .

راحتی یونیزاسیون دال بر پایداری کاربوکاتیون می باشد .

پایداری کاربوکاتیون ها در فاز محلول

- حلالهای قطبی باعث پایداری شدن یونها می گردند . لذا مقادیر انرژی یونی شدن در محلول ها کمتر است .
- اما ترتیب قبلا ذکر شده برای فازگازی در فاز محلول نیز صادق است . ترتیب پایداری کاربو- کاتیون ها :
 - متیل > اتیل > ایزوپروپیل > ترسیری بوتیل

- **فرضیه هاموند :** بر اساس تجربی ، برای تشکیل محصول پایدارتر نیاز به انرژی فعالسازي کمتر می باشد .
- **انرژی فعالسازي :** تفاوت انرژی بین مواد اولیه تا کمپلکس فعال شده است .
- **رابطه آرنیوس :** هرچه انرژی فعالسازي کمتر باشد ، ثابت سرعتي واکنش بیشتر خواهد بود .



پایداری کاربو کاتیون ها از دیدگاه شیمی آلی

- ۱- حضور گروه با اثر اندوکتیو دهنده الکترون (مانند گروه آلکیل و...) کاربوکاتیون را پایدارتر می سازد .
- ۲- حضور گروه با اثر اندوکتیو گیرنده الکترون کاربو- کاتیون را ناپایدارتر می نماید .
- ۳- اثر فوق مزدوج شدگی باعث پایداری کاربو- کاتیون میگردد .

خود آزمایی

- ۱- می دانیم که مرحله دوم واکنش افزایشی الکتروندوستی HCl به آلکن ، شامل واکنش یون کلرید با کاربوکاتیون واسطه است . این مرحله گرمازا یا گرماگیر است؟ براساس فرضیه هاموند ، آیا حالت گذار دومین مرحله مشابه با کاربوکاتیون است یا کلرو آلکان مربوطه ؟

• ۲- واکنش آکریلیک اسید ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$)
با HCl فقط محصول $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
را تولید می نماید . چرا؟

افزایش هالوژن ها به آلکن

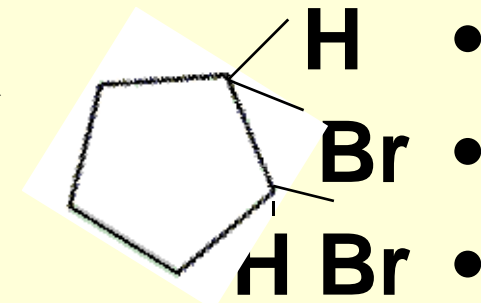
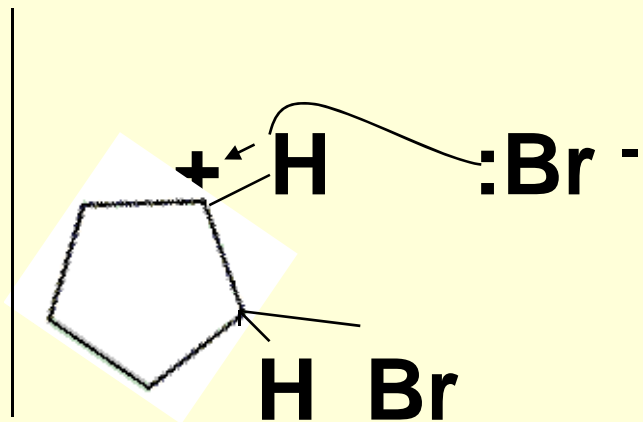
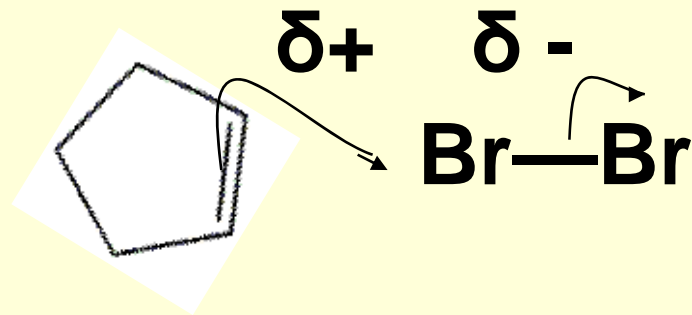
- از بین هالوژن ها برم و کلر واکنشگرهای الکتروندوستی ویژه هستند .
- افزایش برم به آلکن ها و زایل شدن رنگ آن تست ساده و سریع جهت شناسایی آلکنهاست .
- ۱ و ۲- دی کلرواتان، حلال مهم و نیز ماده اولیه سنتز وینیل کلرید است که در صنعت پلیمرها بسیار مهم می باشد .

سایر هالوژن ها

- ید غیرفعال بوده و با آلکن ها واکنش نمی دهد .
- فلورین بسیار فعال است و در کنترل آن در آزمایشگاه مشکل می باشد .

مکانیسم پیشنهادی غیر قابل قبول از نظر استرئوشیمی واکنش

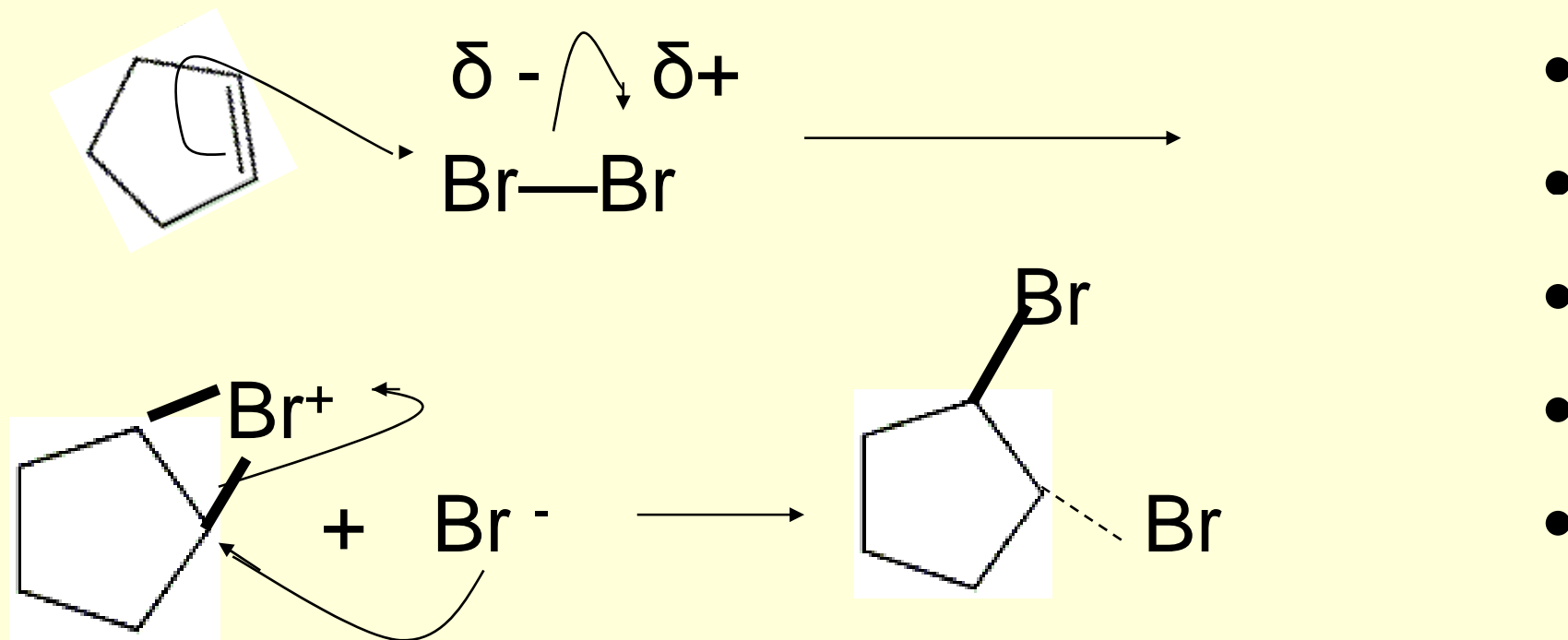
• مخلوط سیس و ترانس دی برمیدو...



استرئوشيمي واکنش افزايش هالوژن ...

- در ترکیباتیکه پس از افزايش اولين جزء امکان چرخش حول پیوند کربن – کربن وجود نداشته باشد . محصول واکنش فقط ترانس دي برمو مي باشد .
- این امر ایجاب مي نماید ، که افزايش از طریق آنتي باشد .

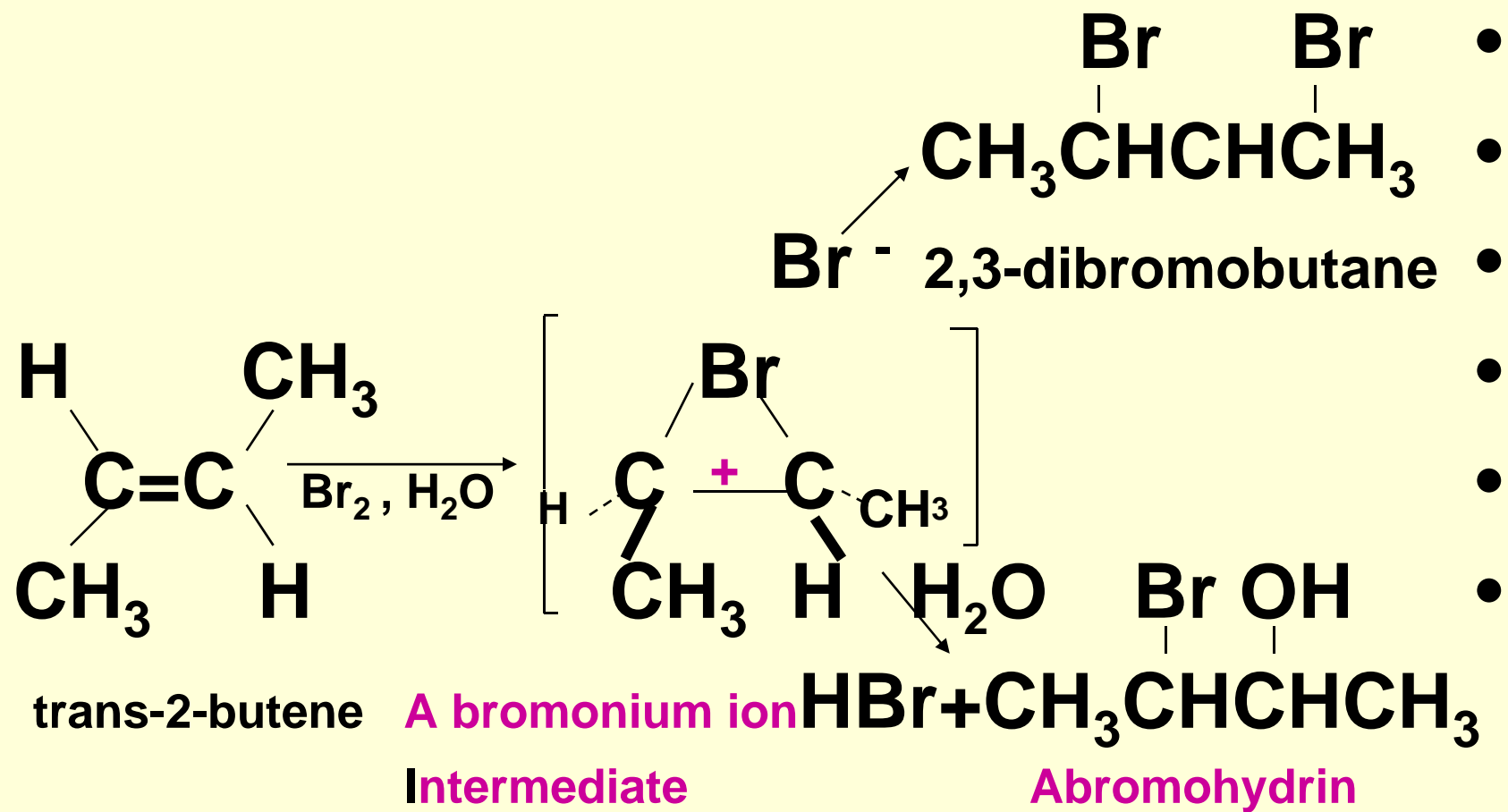
مکانیسم اثبات شده از طریق بدام انداختن ترکیب حد واسط



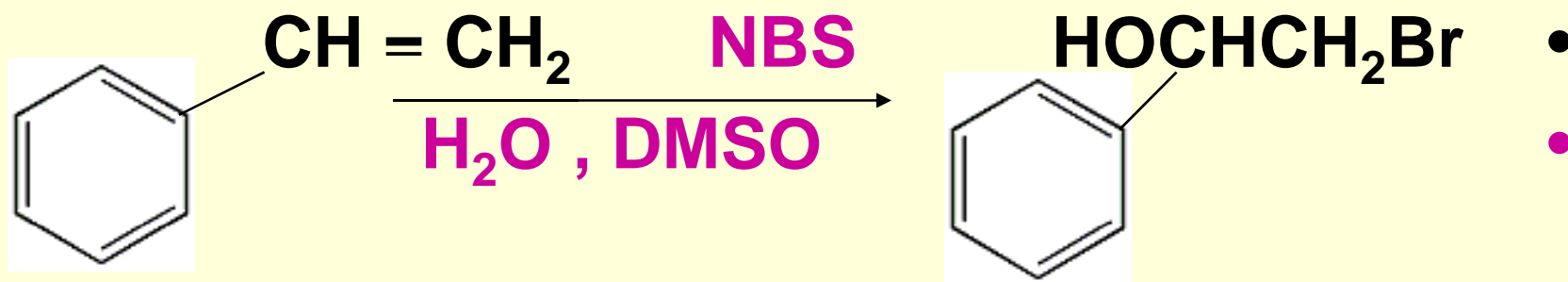
تشکیل هالو هیدرین

- اگر واکنش افزایشی الکتروندوستی برم و یا کلر بر آلکن در حضور هسته دوست دیگری (مثلاً آب) انجام گیرد. در این صورت بر یون حد-واسط هالونیم آن هسته دوست بجای برمید حمله می نماید.
- در صورت حضور آب هالو هیدرین بدست می آید.

مکانیسم تشکیل برموهیدرین



- از آنجا که تعداد کمی از آلکن ها در آب محلولند ، آنها در حلالی نظیر **محلول آبی DMSO** با **NBS** که برم دهنده کمتر فعال است هالو-هیدرین ها را تهیه می نمایند .



مثال

- محصول عمده پروپن در شرایط ذیل ۱-برمو-۲- پروپانول است . آیا این محصول مطابق قانون مارکونیکوف است ؟

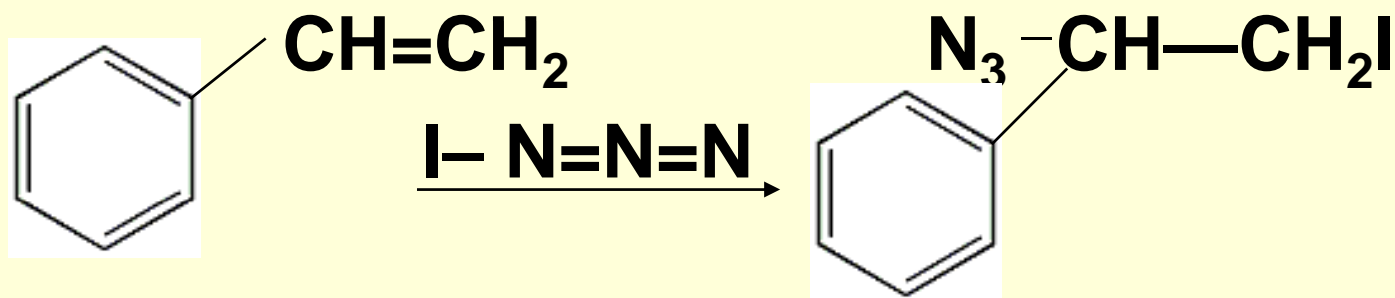


جواب:

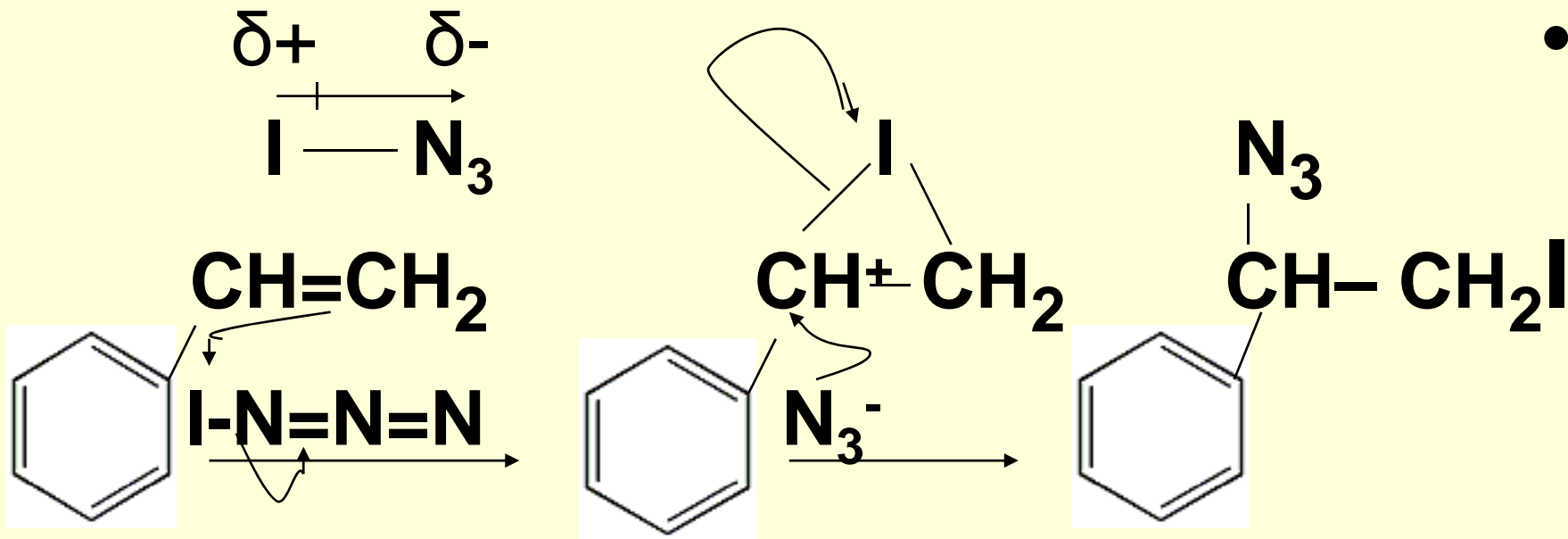
- از آنجا که برُم اول افزوده می شود و خصالت کشندگی الکترون دارد، در حد واسط بایستی کمبود الکترون بر کربنی قرار داشته باشد که گروه استخلافی دهنده الکترون بیشتر دارد. جهت گیری واکنش مارکونیکوف است.

مثال:

بديد آزيد با جهت گيري ماركونيكوف با آلکنها واکنش مي دهد . پيوند $I-N_3$ از نظر قطبيت چگونه است؟ مکانیسمي براي اين افزايش پيشهاد کنيد ؟

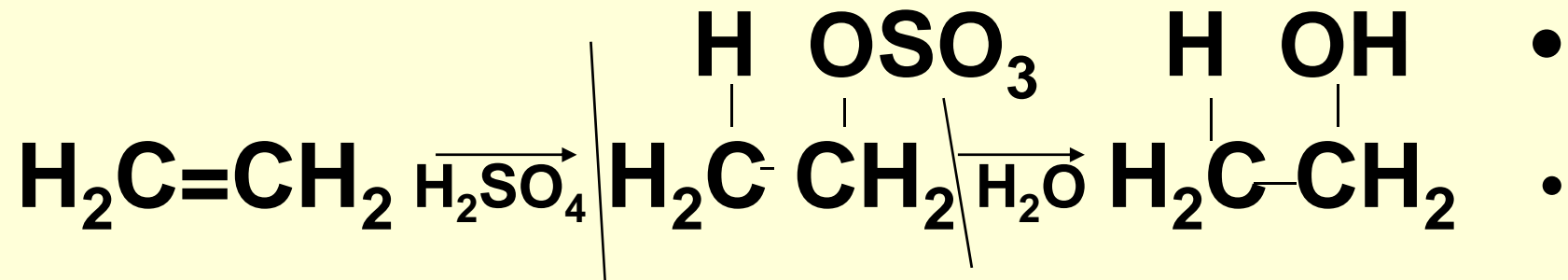


جواب :



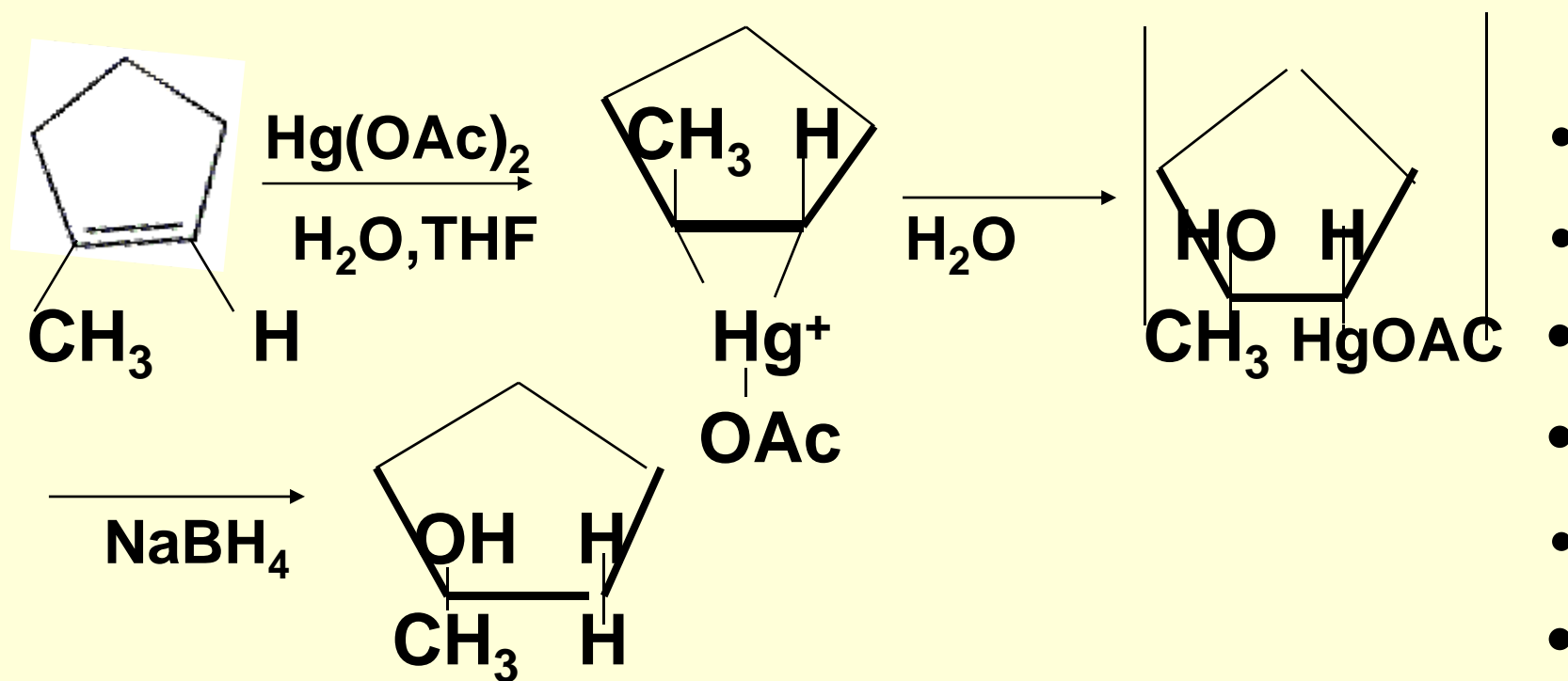
افزایش آب به آلکن ها

• در حضور اسید سولفوریک (250°C)



افزایش آب به آلکن در حضور استات مرکوریک

• اکسی مرکوریشن دمرکوریشن:



نکته

- افزایش آب بر آلکن های نا قرینه ، با استفاده از اسید سولفوریک و یا استات مرکوریک همیشه منجر به الكل نوع بالاتر میگردد .
- زیرا حمله هسته دوستی آب بر کربنی از حد - واسط انجام می شود که گروه استخلافی آلکیل بیشتر دارا بوده و تحمل بار مثبت بر آن راحتتر است .

خودآزمایی

- ۲ و ۳- دی متیل - ۲- بوتن را با متانول در حضور استات جیوه واکنش داده و سپس محصول آنرا توسط NaBH_4 احیاء نموده ایم، به نظر شما محصول نهایی چه می باشد؟ مکانیسم آن چیست؟

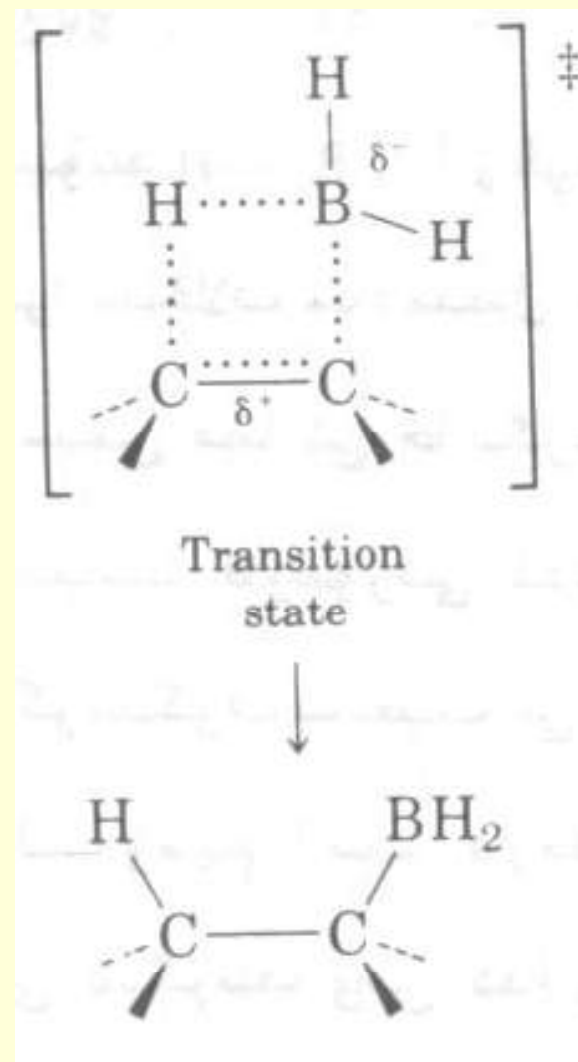
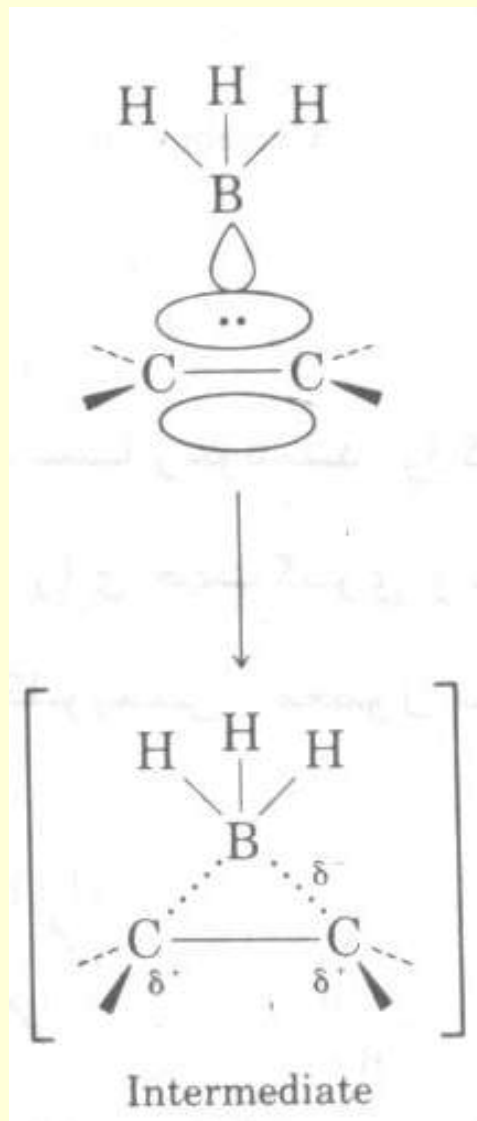
جواب:

- با استفاده از الكل محصول اتر به دست مي آيد ، واگر از اسيداستيك بجاي الكل استفاده شود محصول استر ميشود.

واکنش هیدروبردار شدن آلکن ها

- BH_3/THF با آلن ها واکنش داده و تاحد تري آلکیل بران پیش مي رود .
- تري آلکیل بران طی سه مرحله واکنش با $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ سه مولکول الکل مربوطه را مي سازد .
- اگر از آلکن نا متقارن استفاده شود ، محصول اصلي الکل نوع پایئنتر است .

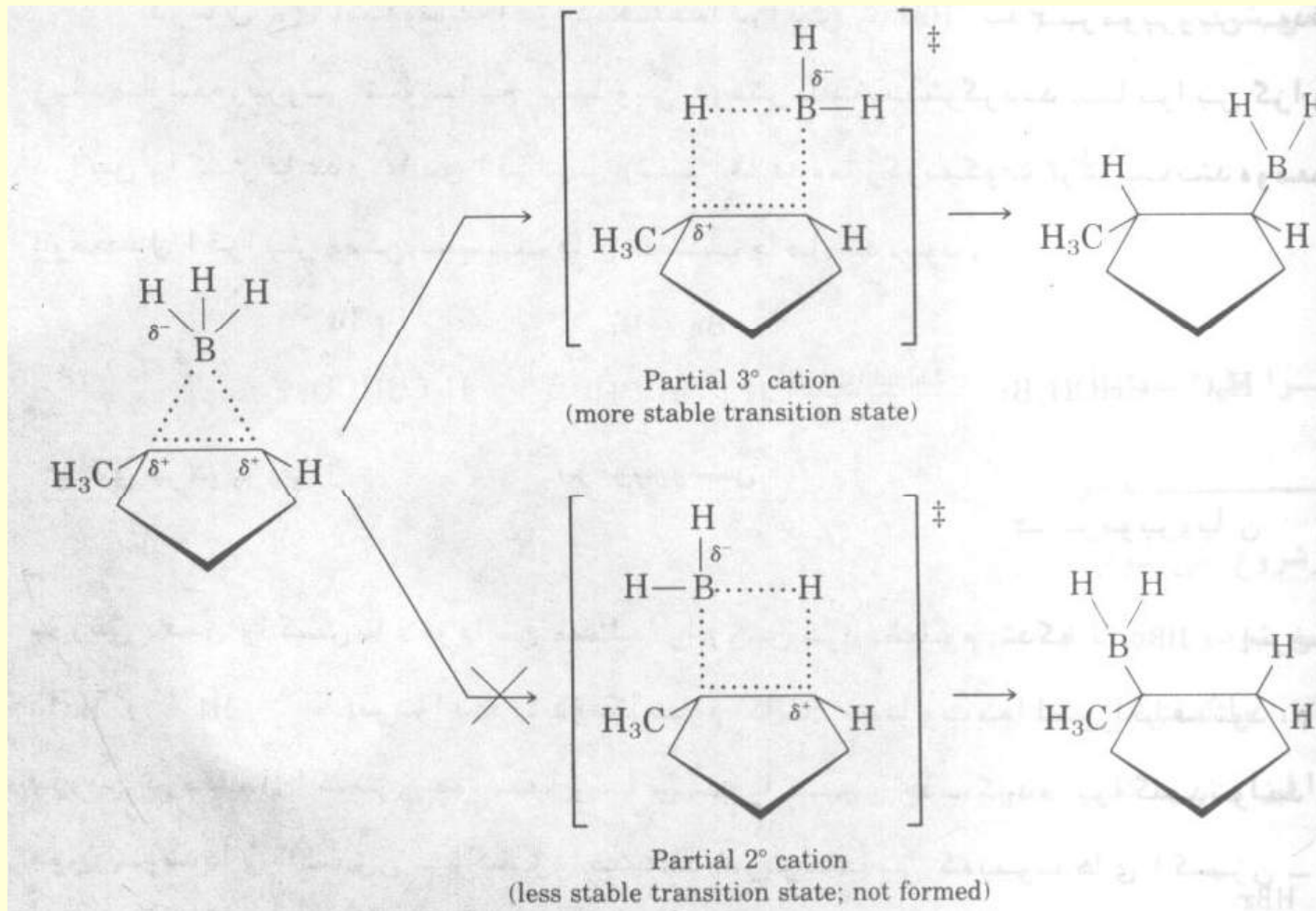
مسیر واکنش



مکانیسم ...

- در هر دو مرحله واکنش از طریق مکانیسم واکنش های چند مرکز پیش می رود .
- لذا جهت یابی بطوری است که کمترین ازدحام فضایی در گیر باشد .

ادامه



افزایش رادیکال به آلکن ها

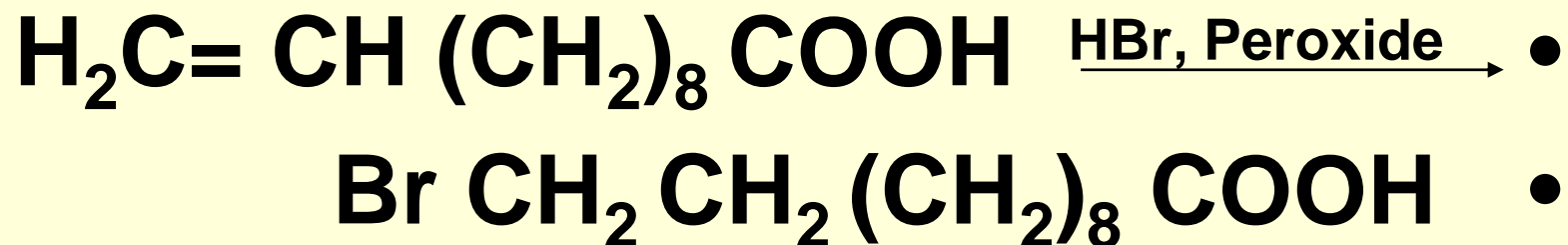
• HBr/R-O-O-R

- حضور پراکسید باعث ایجاد رادیکال می گردد .
- ازینجهت افزایش HBr در این شرایط از طریق واکنش رادیکالی انجام می شود و نه الکترون دوستی .

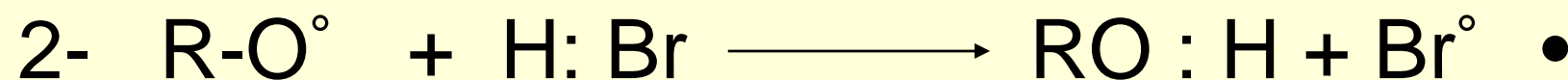
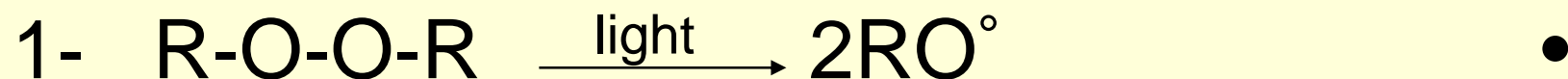
مثال:

- محصول واکنش افزایش HBr بر ۱۰-دکانوئیک اسید در حضور یک پراکسید چیست؟

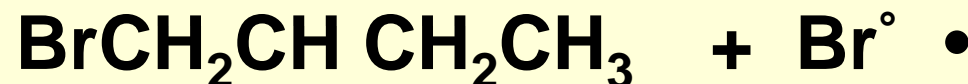
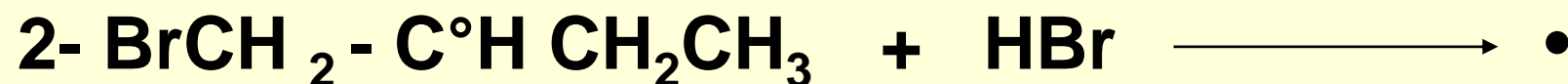
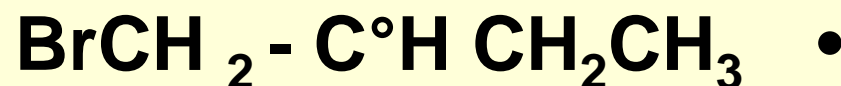
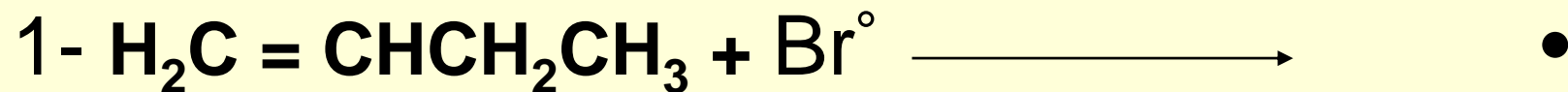
• جواب:



مکانیسم افزایش رادیکالی HBr

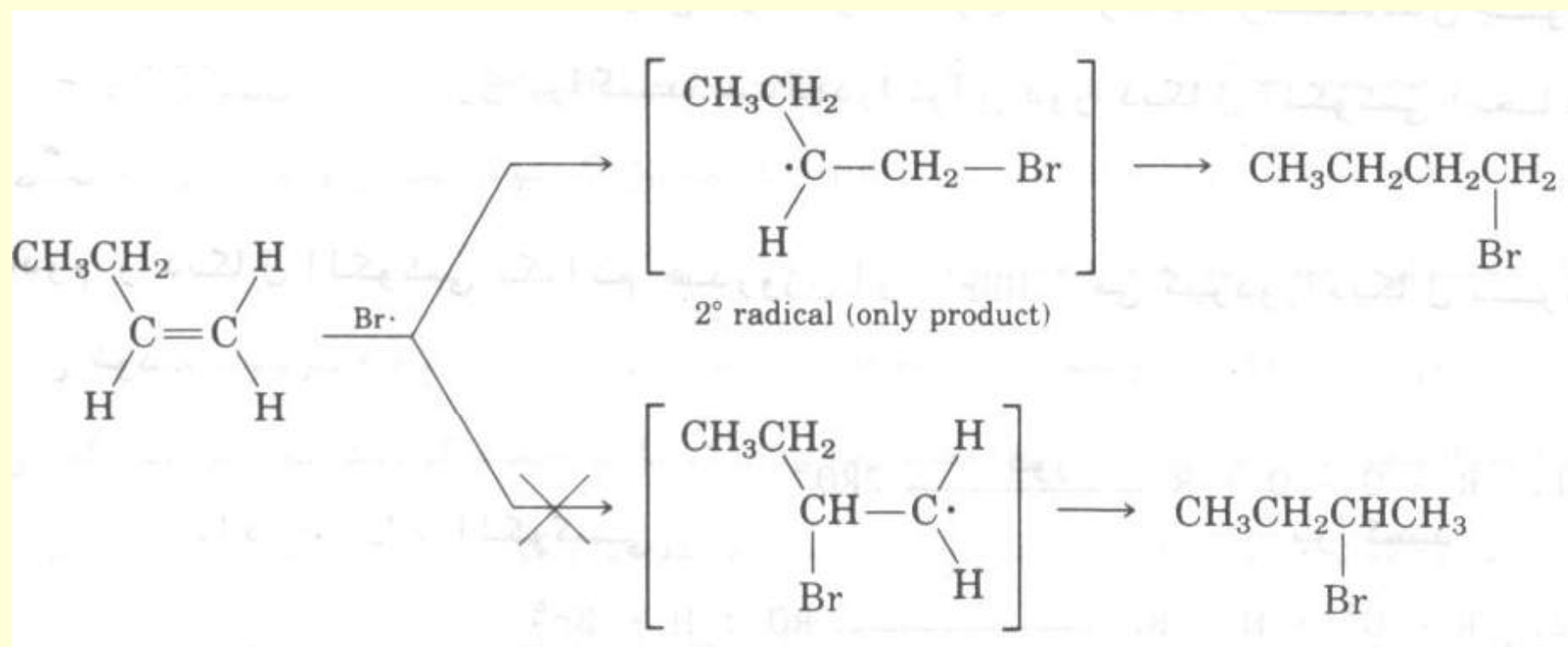


مراحل انتشار •



نکته : جهت گیری ویژه افزایش در مرحله اول انتشار انجام می گیرد .

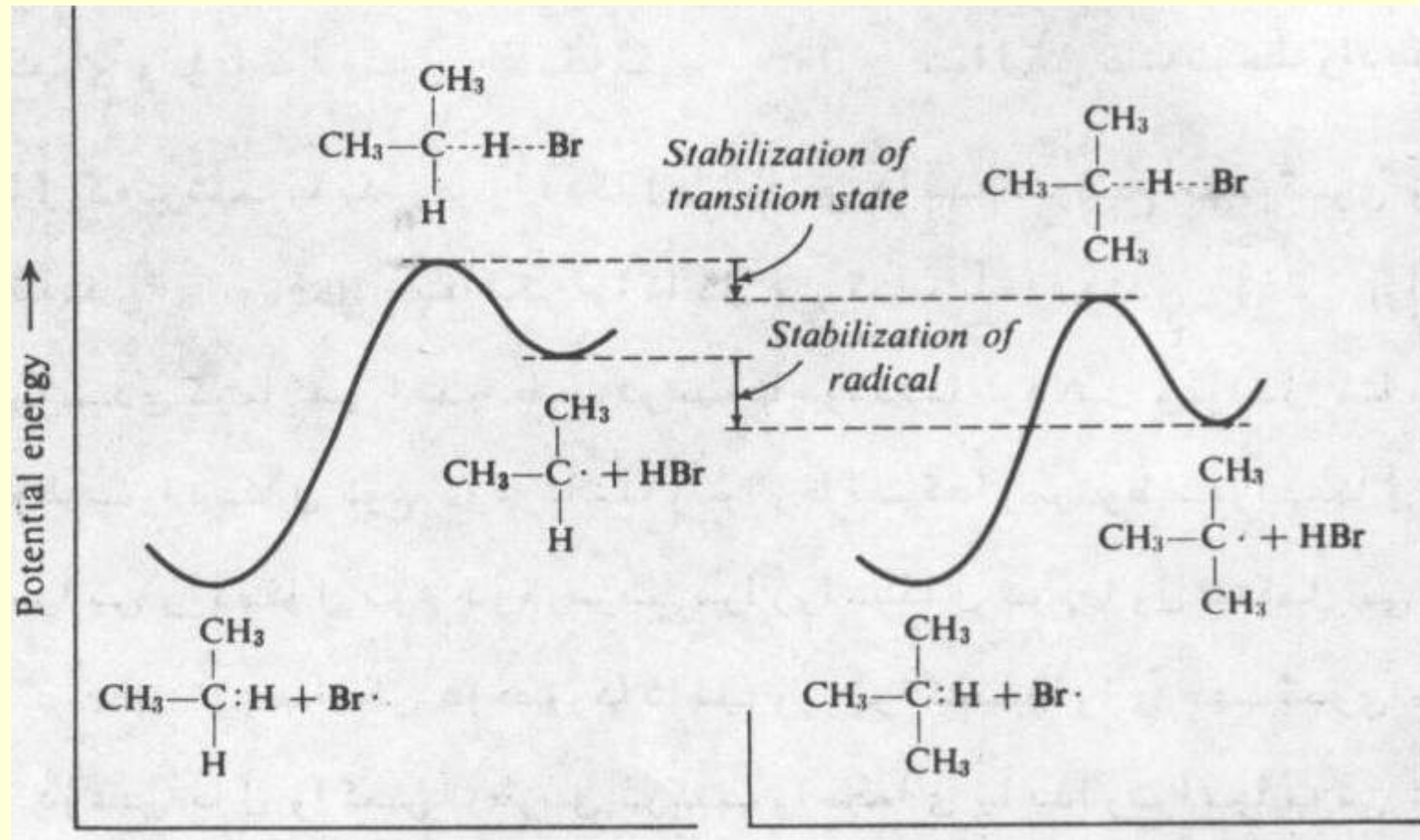
• رادیکال حدواسط با استخلاف بیشتر پایدارتر است . به نمودار زیر توجه نمائید .



جدول انرژی تفکیک پیوند های C-H در آلکانها

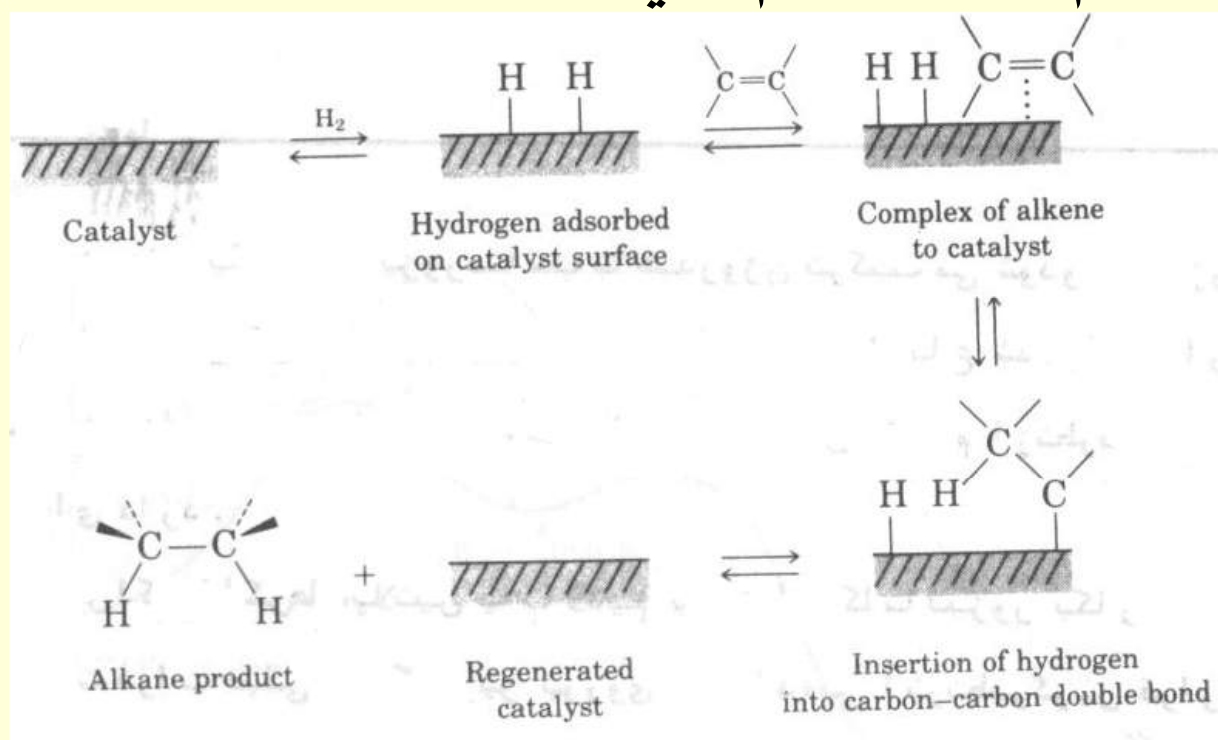
پیوند گسسته	محصولهای رادیکالی	انرژی گسسته شدن پیوند	نوع پیوند
$\text{H}-\text{CH}_3$	$\text{H}\cdot + \text{CH}_3\cdot$	104	Methyl
$\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{H}\cdot + \text{CH}_3(\text{I}_2\text{CH}_2\cdot$	98	Primary
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$	$\text{H}\cdot + \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	95	Secondary
$\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{H}\cdot + (\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$	92	Tertiary

نمودار انرژی واکنش افزایش رادیکال برم به آلکن ها

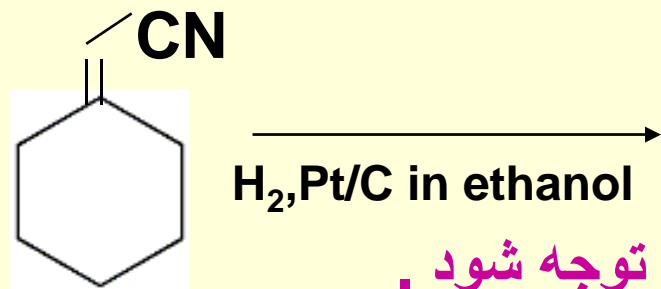
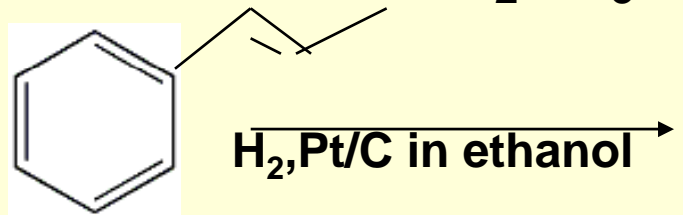
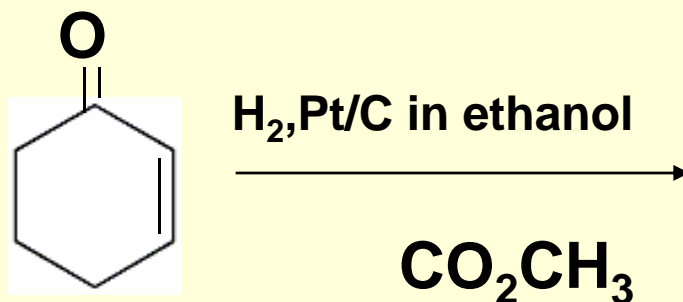


هیدروژن دار شدن آلکن ها

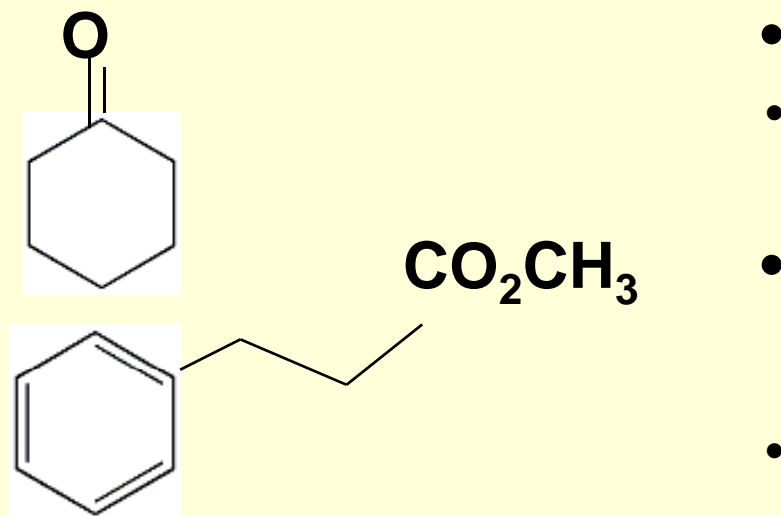
- در حضور کاتالیزورهای فلزی نظیر $\text{Ni, PtO}_2, \dots$
- با مکانیسم زیر انجام می شود .



مثال ها:



توجه شود .



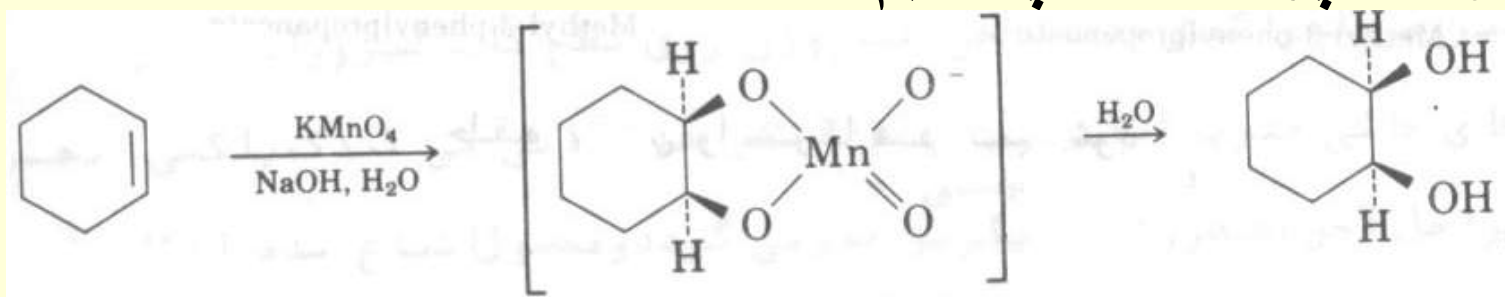
به عوامل کاهش نیافته

-
-
-
-
-
-
-

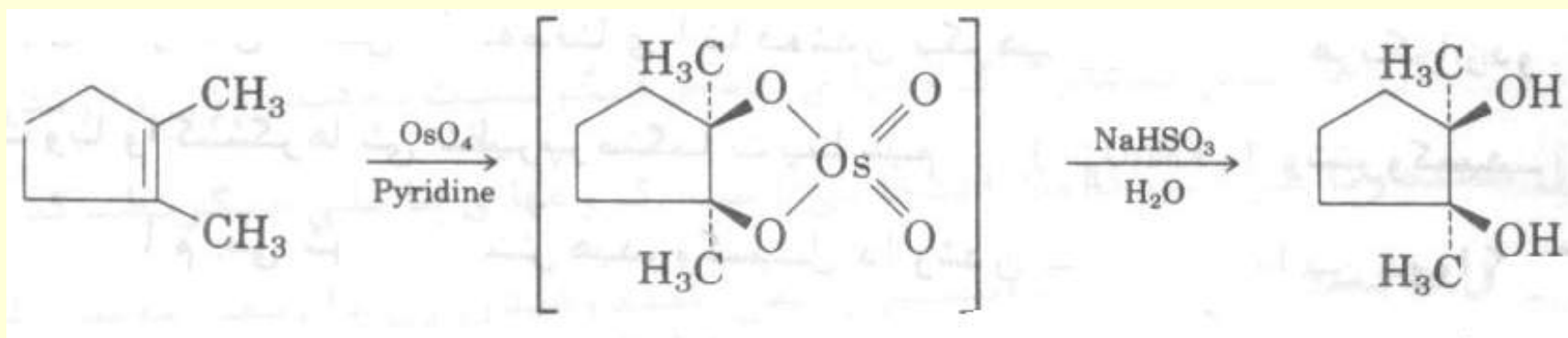
هیدروکسیل دار شدن آلکن ها

• تهیه سیس او ۱-۲- دی آل ها از آلکن ها

• الف) توسط پرمنگنات پتاسیم

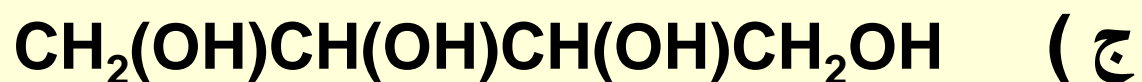
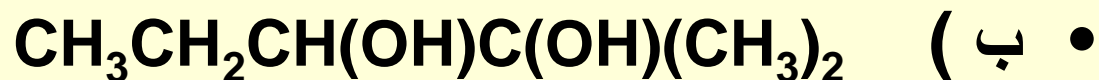
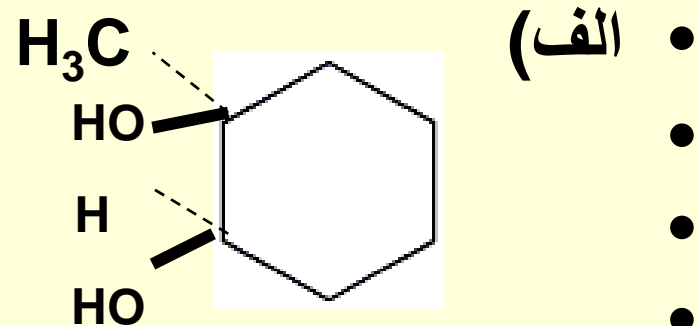


• ب) توسط تتروکسید اسمیم



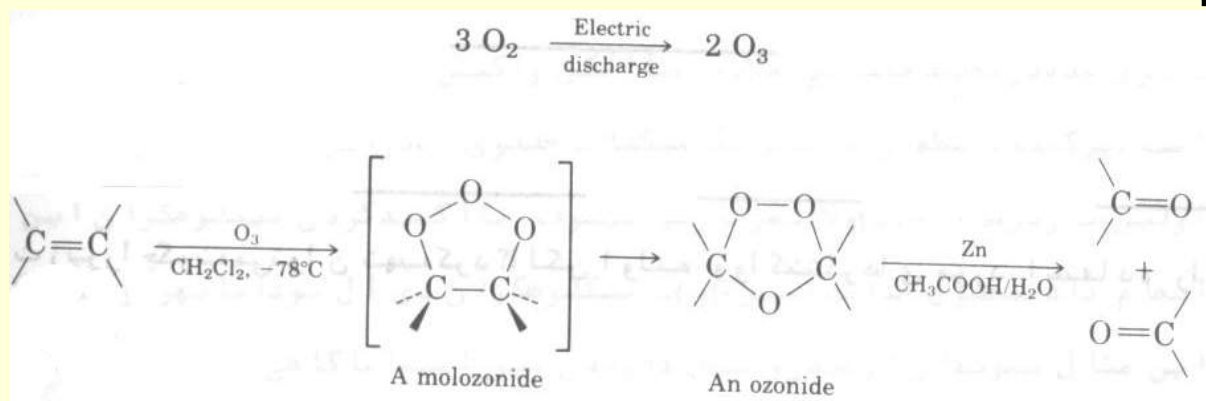
خودآزمایی

• ترکیبات زیر را چگونه می توان تهیه نمود ؟

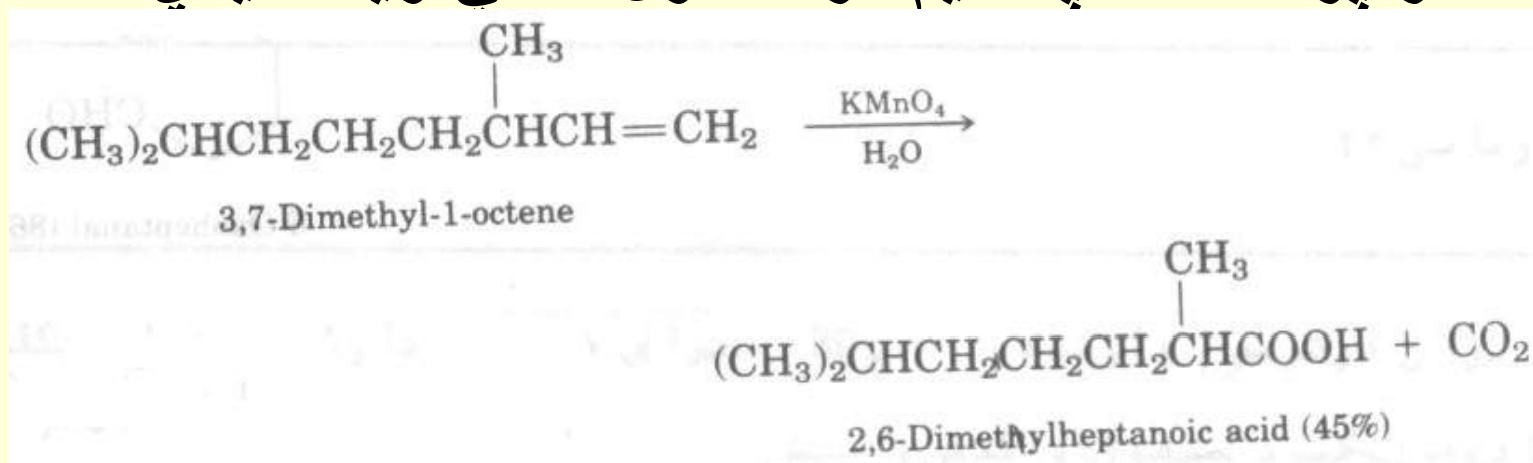


گسستن پیوند آلکن در اثر اُکسایش

- استفاده از اُزون :

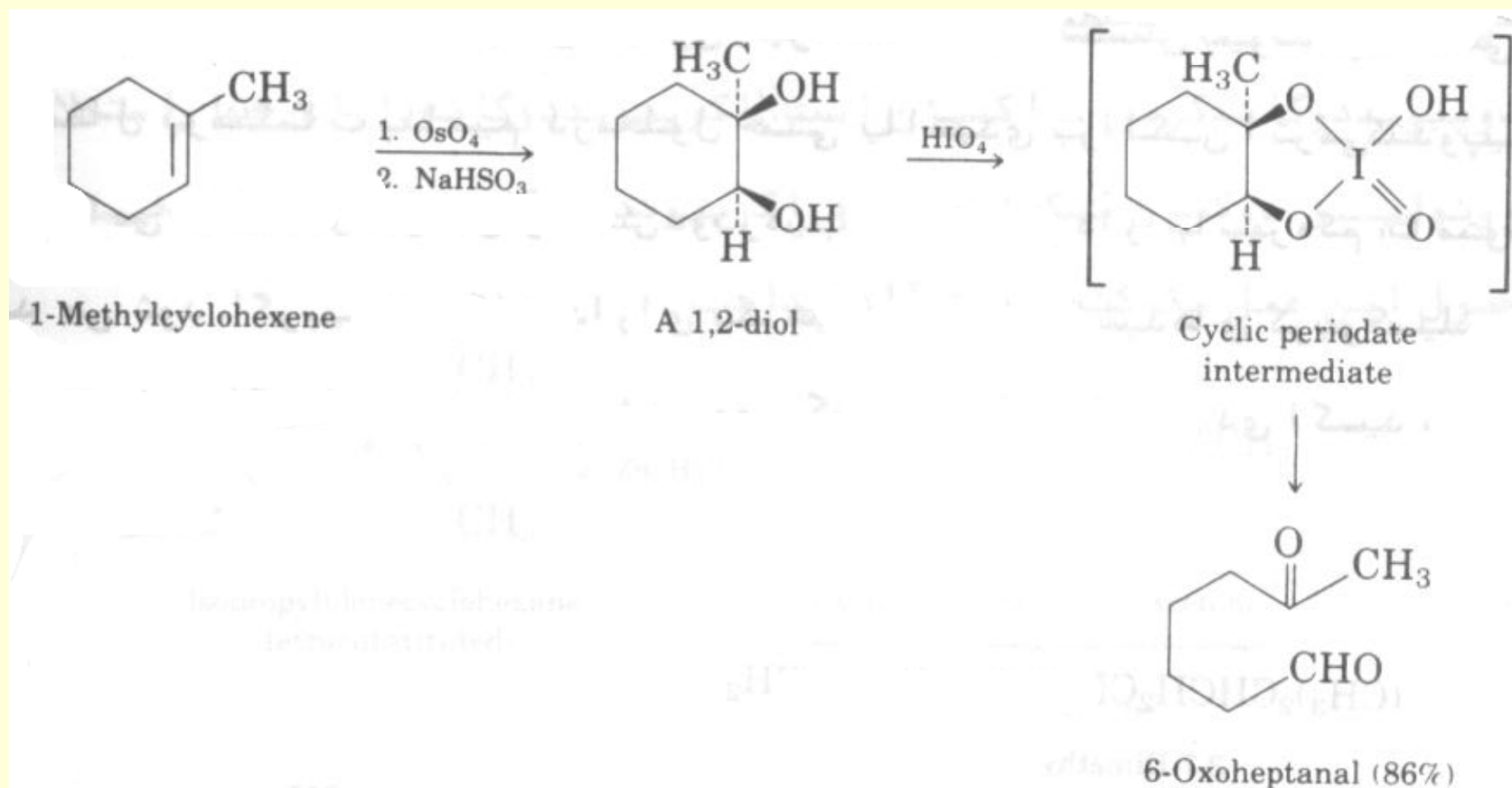


- استفاده از پرمنگنات پتاسیم در محلول خنثی و یا اسیدی :



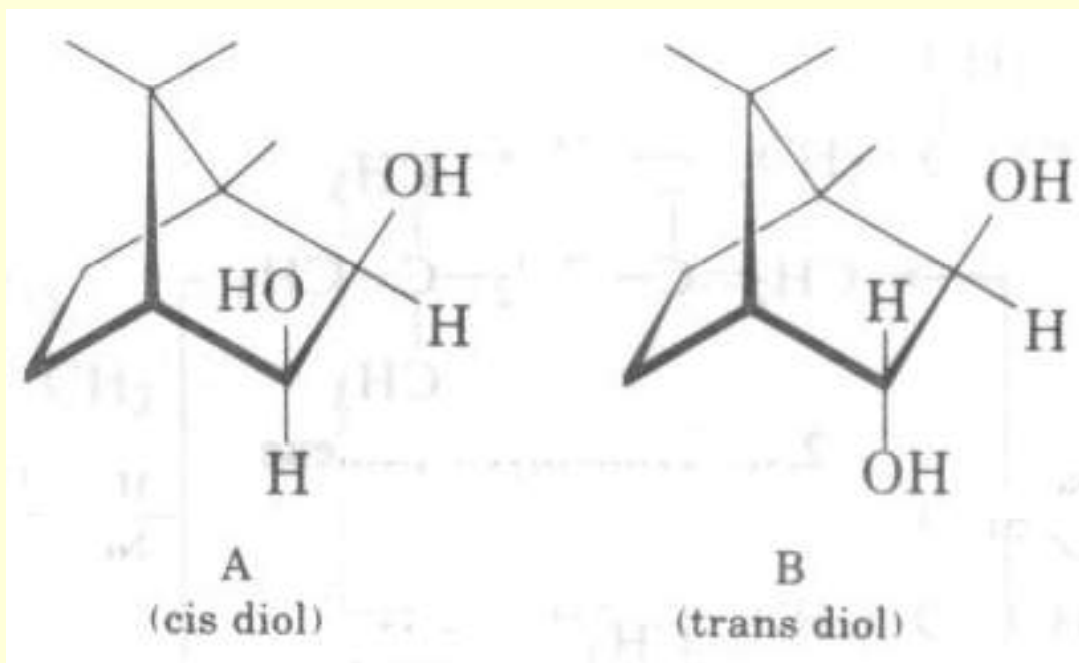
تجزیه ۱ و ۲-دی آل ها

• استفاده از پریدیك اسید:



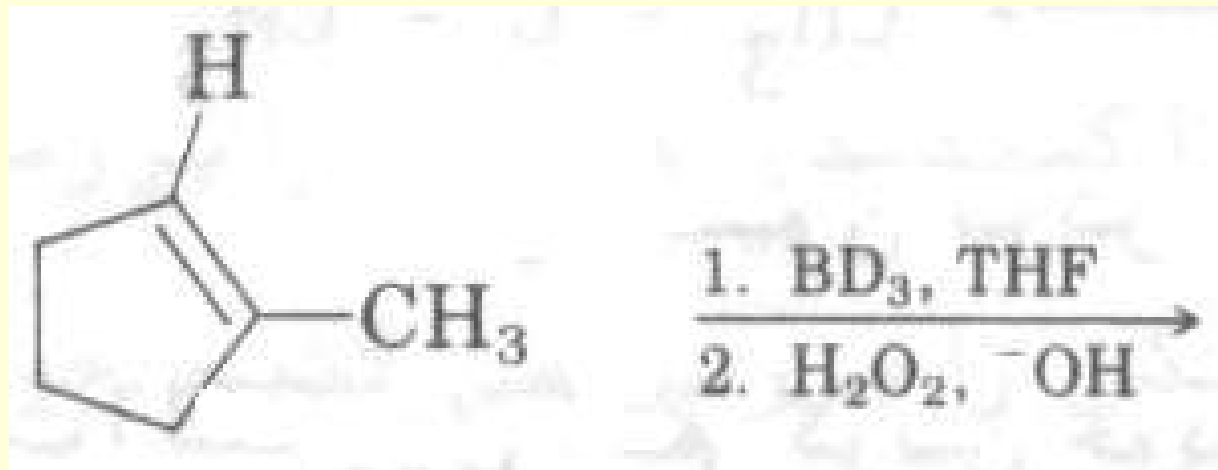
خودآزمایی

- دی ال A از دی ال B یک میلیون بار سریعتر شکسته می شود ، علت را توجیه نمایید .



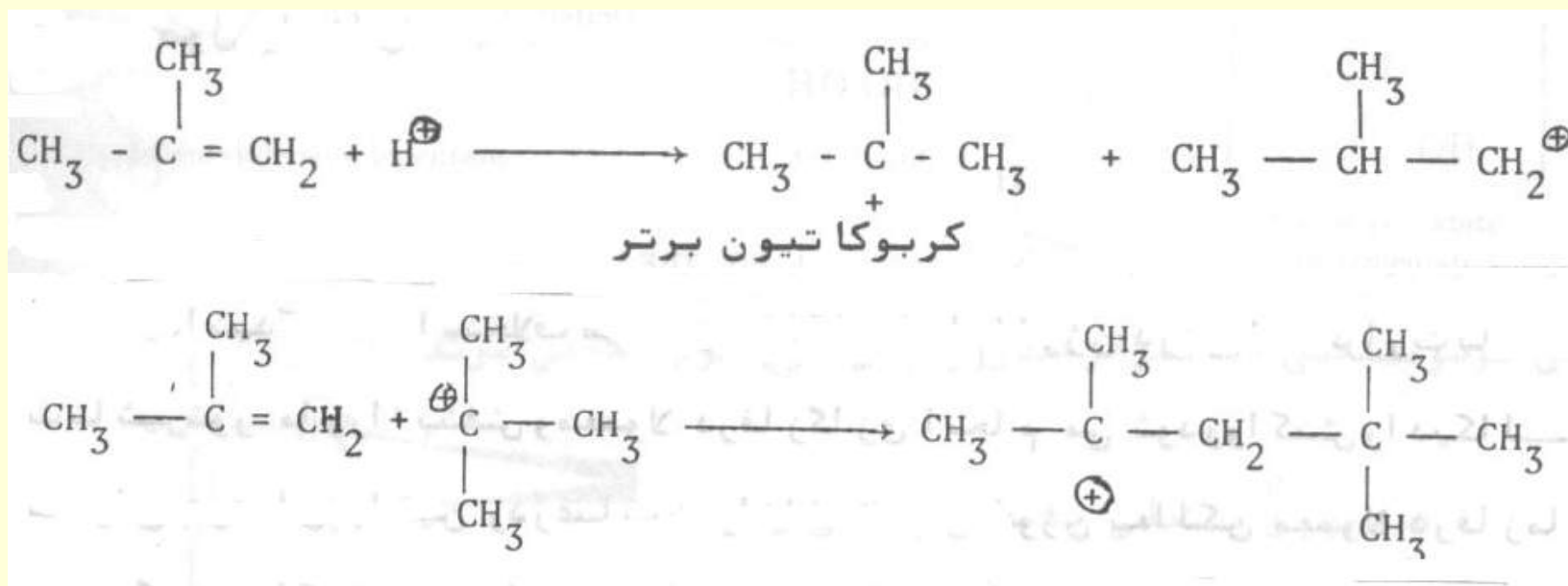
خود آزمایی

- محصول واکنش زیر را پیش بینی نمایید . در مورد شیمی فضایی واکنش توضیح دهید .



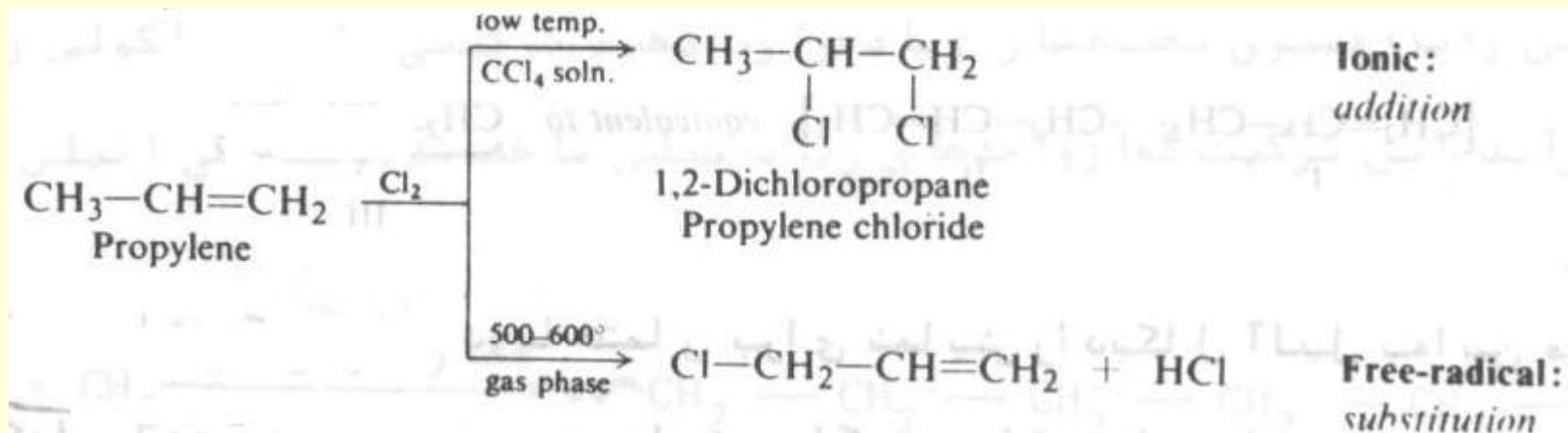
دیمر شدن آلکن ها

- کاتیون حاصل از اثر یک اسید معدنی بر ایزو-بوتیلن به یک ایزوبوتیلن دیگر حمله می نماید .



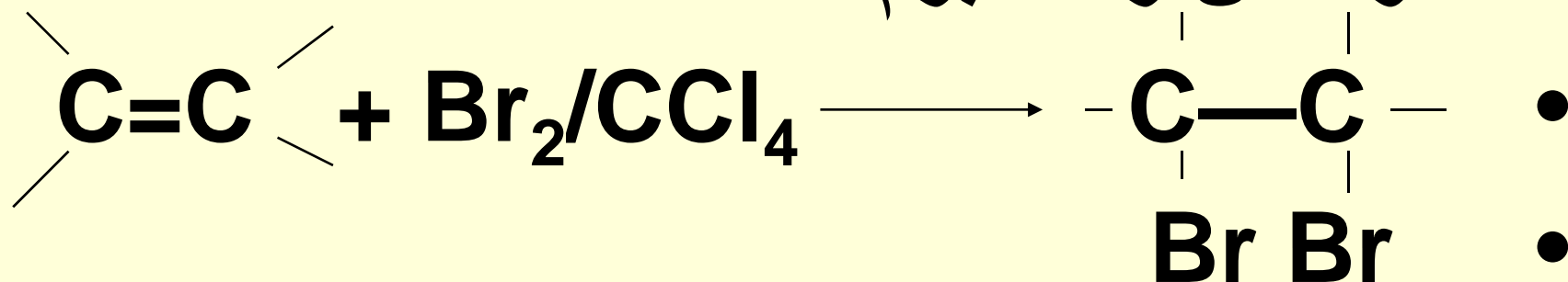
واکنش استخلافی رادیکالی آلیل

- ترتیب پایداری رادیکال ها
- وینیل و $\text{CH}_3^\circ > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ > \text{آلیل}$

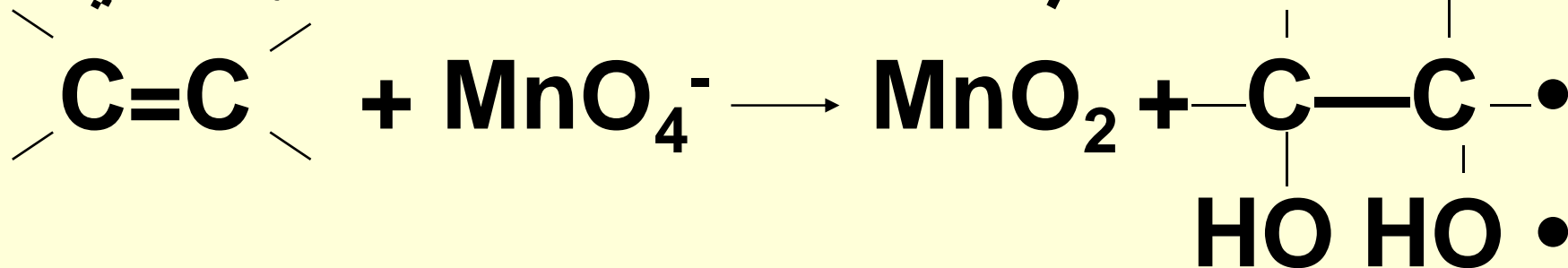


شناسایی آلکن ها

• محو شدن رنگ برم .

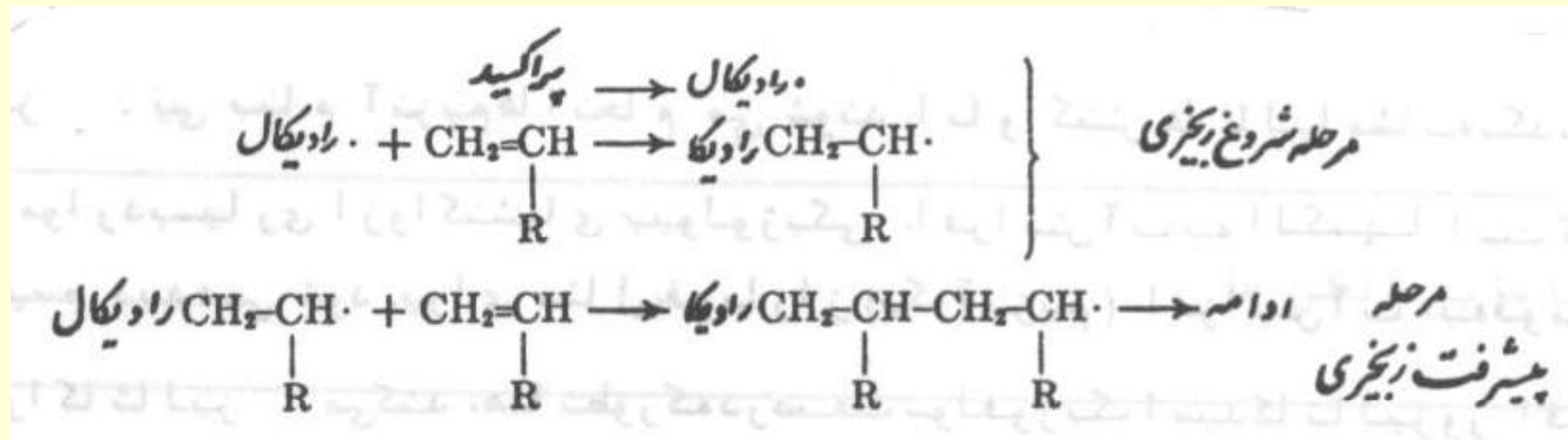


• محو شدن رنگ پرمنگنات، ایجاد رسوب قهوه ای



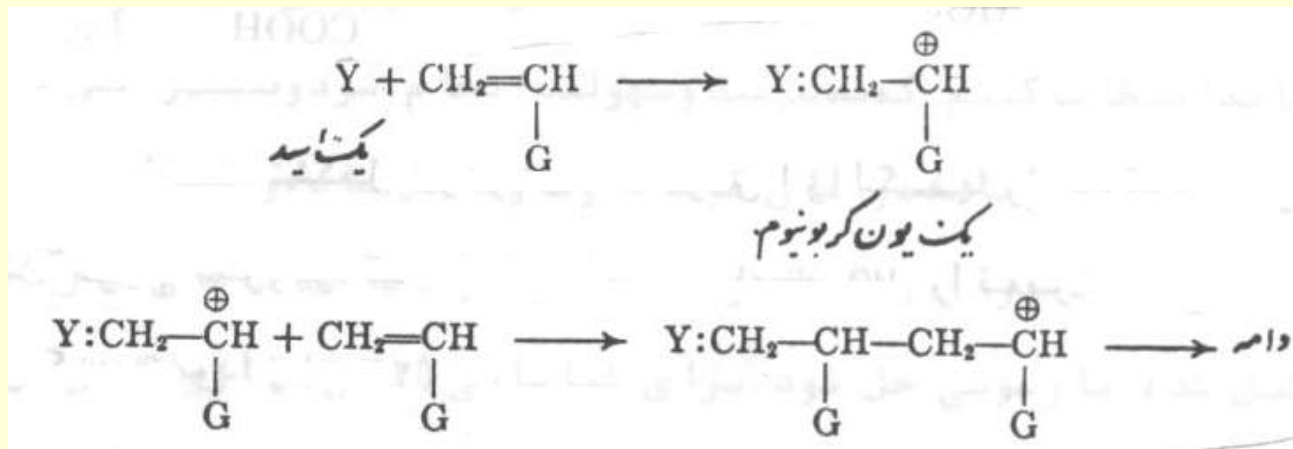
پلیمر شدن آلکن ها

• رادیکالی

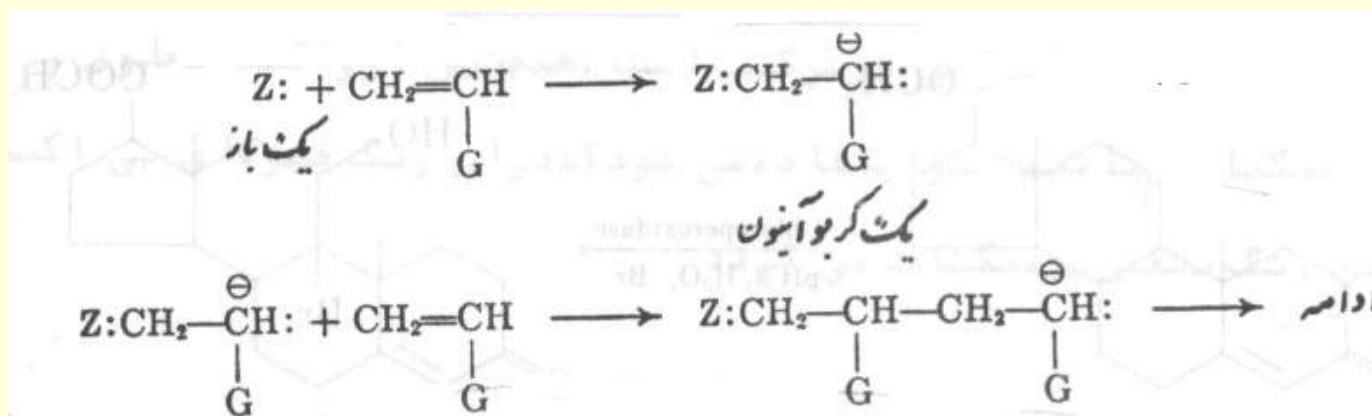


ادامه...

• کاتیونی



• آنیونی

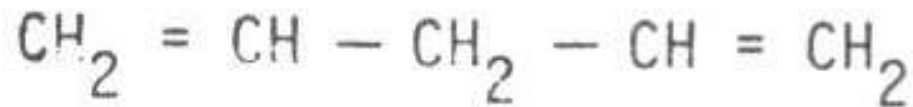


● فصل چہارم

● دی ان ہا

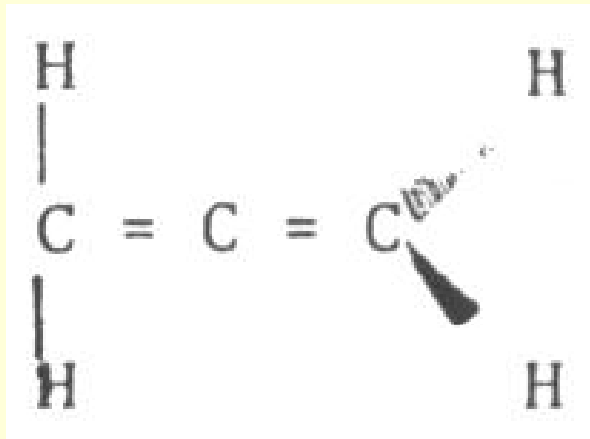
انواع دی‌ان‌ها

- ۱- دی‌ان‌های منفرد: پیوندهای دوگانه مجزا از هم می‌باشند.



• مثال:

- ۲- دی‌ان‌های ۱ و ۲ یا آلنی: پیوندهای دوگانه پشت سر هم هستند.



• مثال:

ادامه...

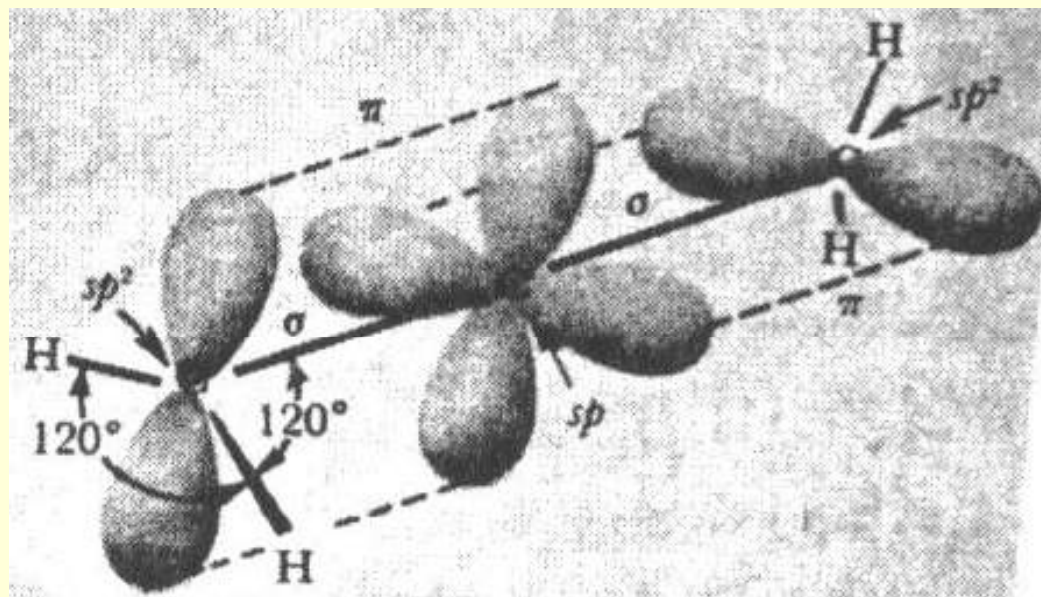
• دی‌ان‌های ۱ و ۳ یا مزدوج : پیوندهای دوگانه در آنها به صورت یکدرمیان می‌باشند .

• مثال :



آلن ها

- سردسته آن ها آلن است ، دارای پیوندهای دوگانه عمود بر هم می باشد . هیبریداسیون کربن میانی sp است .



ویژه گی آلن

- ساختمان هندسی آن باعث می شود که هر آهنی که استخلافهای آن بصورت $abC=C=Cba$ باشد ، دارای دو انانتیومر است و فعالیت نوری از خود نشان می دهد .
- مثال : ۱ و ۳-دی کلروآلن دو انانتیومر دارد .

خواص شیمیایی آلن ها

- از دی ان های مزدوج و مجزا ناپایدارترند . این نکته را از حرارت هیدروژنه کردن دی ان های جدول زیر می توان نتیجه گرفت .

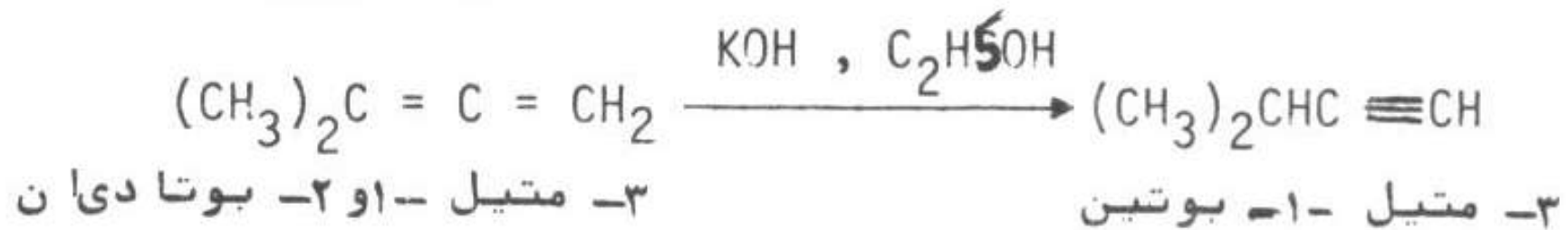
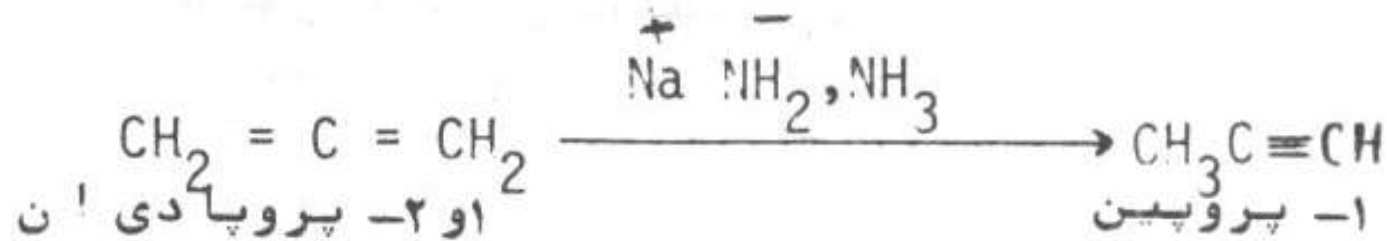
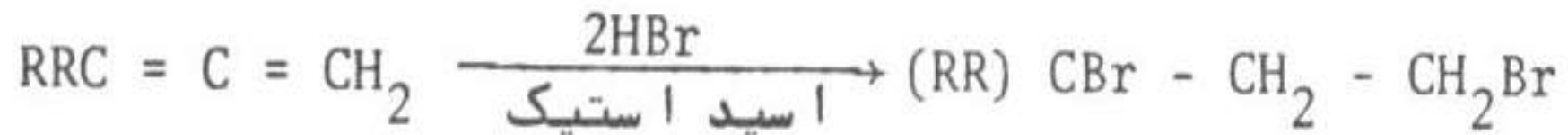
ترکیب	فرمول	$\Delta H \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$
allene	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	-71.3
methylacetylene	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	-69.7
1,3-butadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-57.1
1,3-pentadiene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-54.1
1,4-pentadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	-60.8

ترتیب پایداری دی ان ها

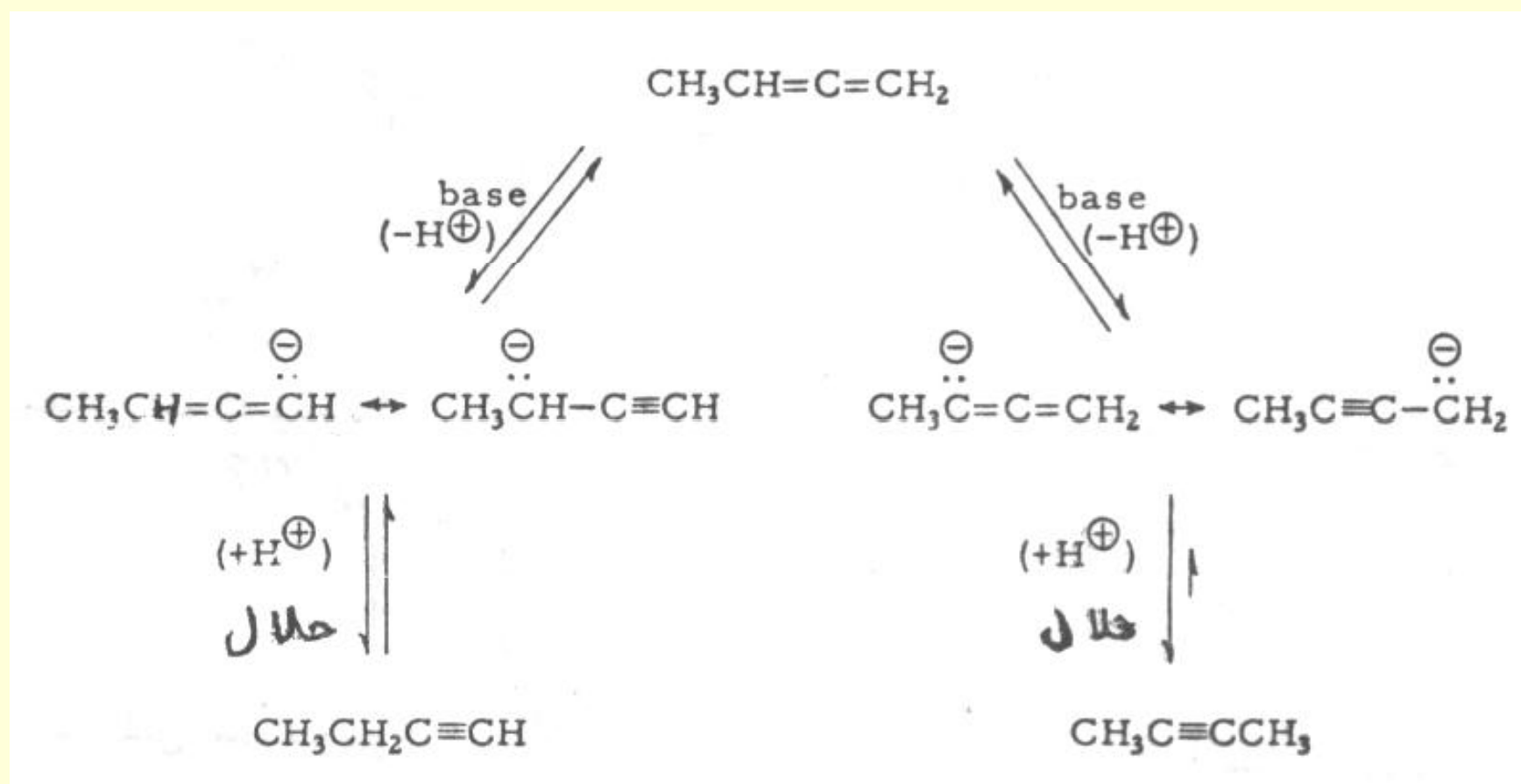
آلنی > منفرد > مزدوج

آلن ها با واکنشگرهایی نظیر برم و هیدروژن واکنش افزایشی می دهد . با پرمنگنات پتاسیم نیز واکنش می دهد . با آب و اسید کلریدریک برطبق قاعده مارکونیکوف وارد واکنش می شود . آلن در حضور اسید سولفوریک با آب ترکیب شده و کتون ایجاد می نماید .

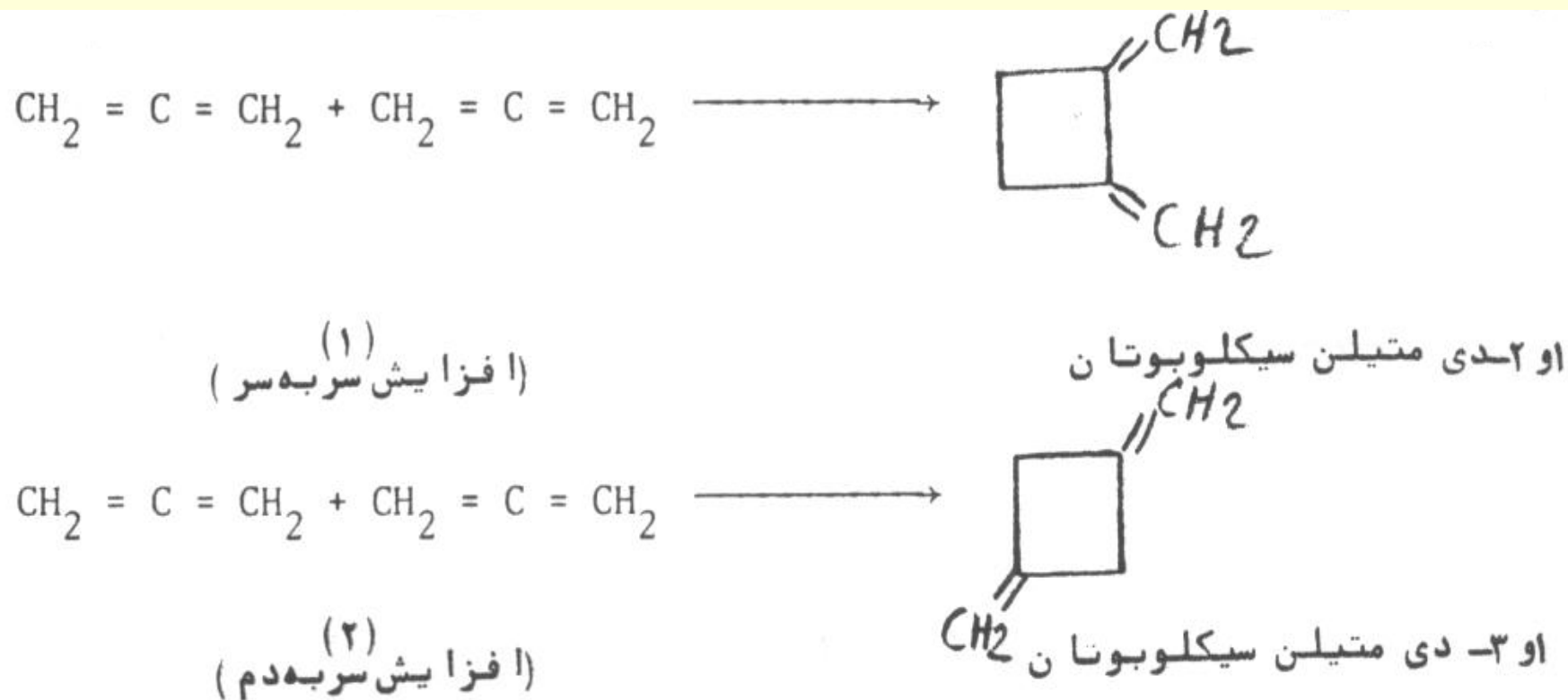
برخی واکنش های آلن



ادامه ..

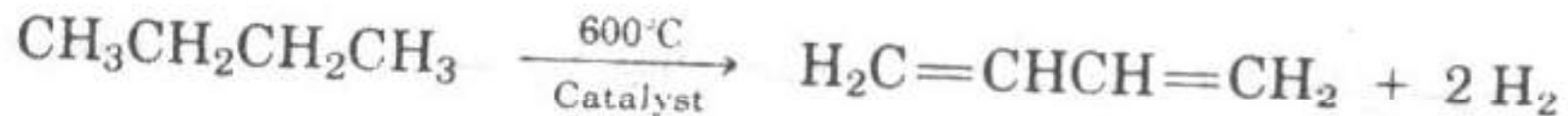


واکنش های افزایش حلقوی آلن ها



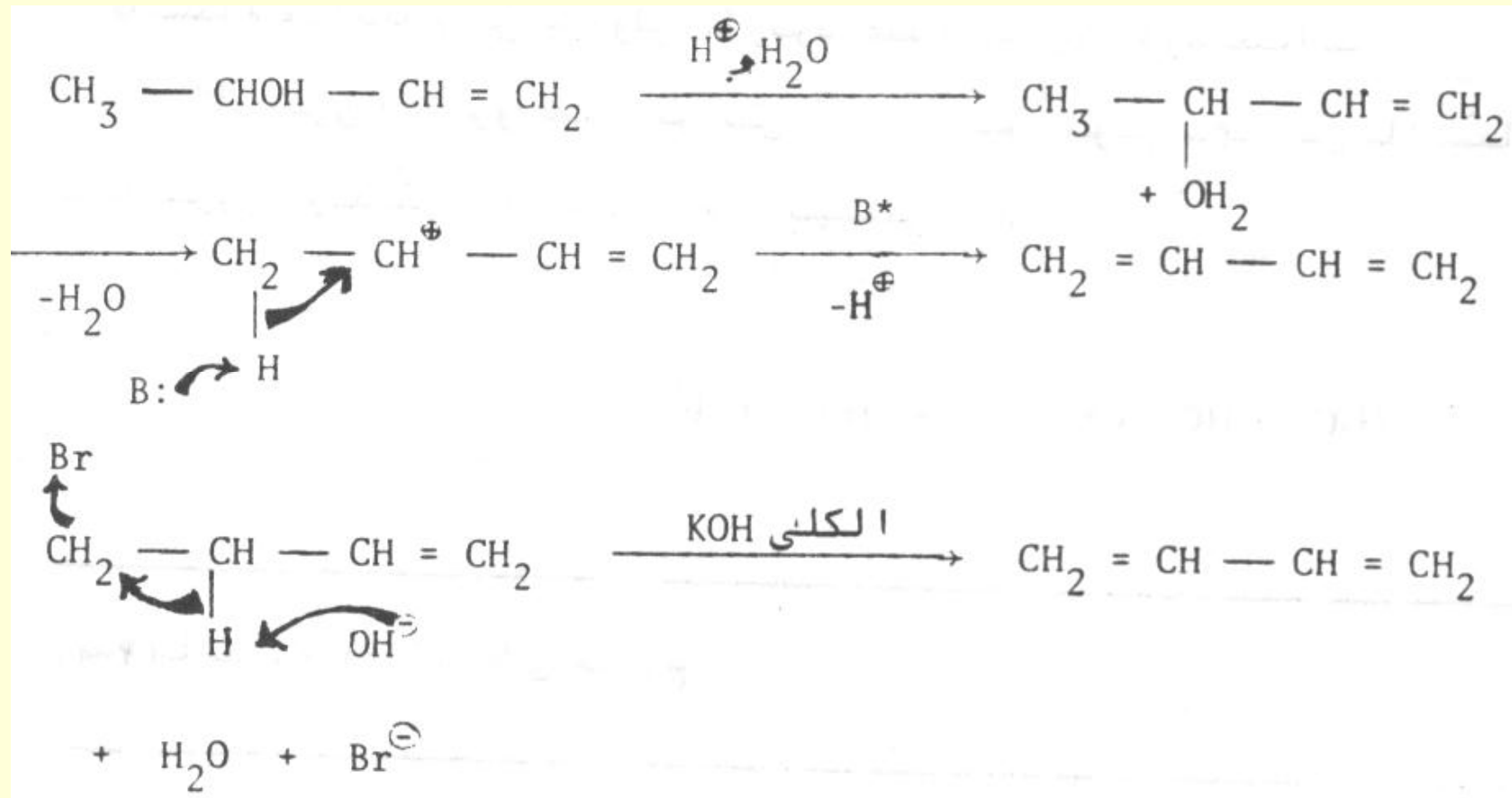
دی ان های مزدوج

- طرز تهیه :
- الف (صنعتی) : کراکینگ حرارتی بوتان در حضور کاتالیزور اکسید کروم-اکسید آلومینیم



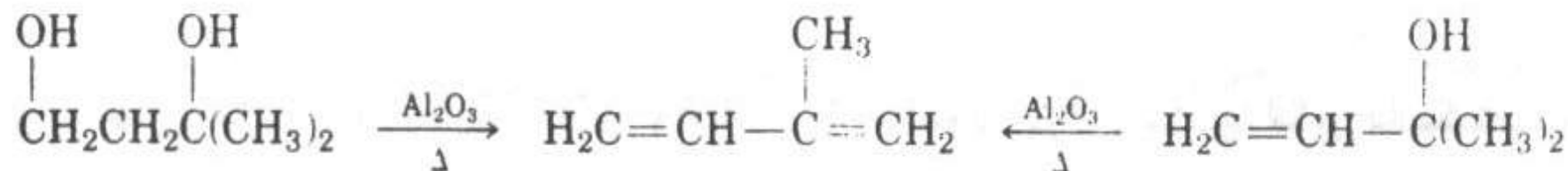
ادامه...

• (ب) آزمایشگاهی : آگیری از الکل های آلیلی

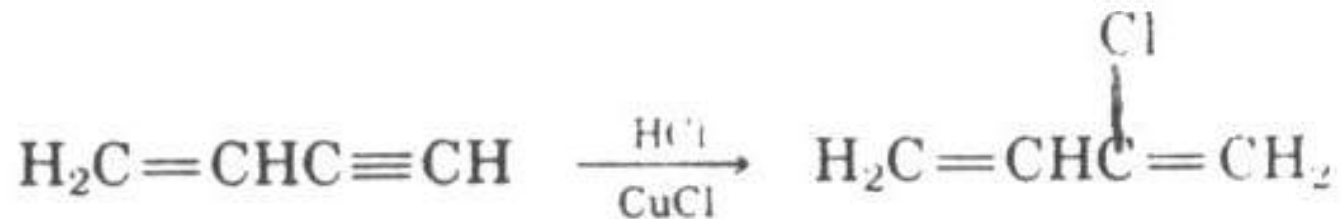


ادامه ...

• آگیری توسط کاتالیزور آلومینا



• افزایش HCl به ۱-بوتن-۲-این با حضور کلرید مس (I)



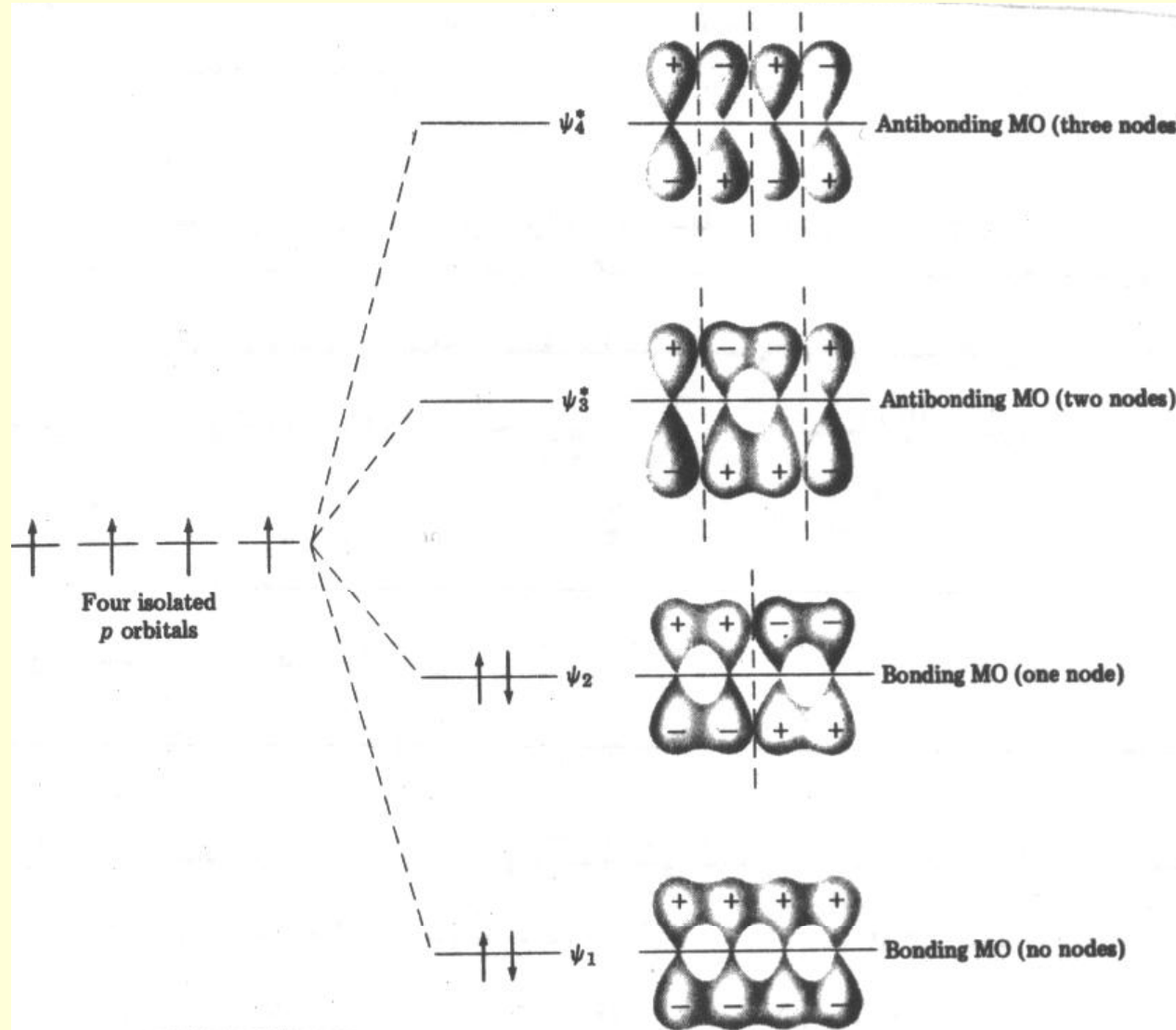
پایداری دی ان های مزدوج

- به جدول ، گرمای هیدروژن دار شدن برخی آلکنها توجه نمائید .
- باتوجه به اینکه گرمای هیدروژن دار شدن
۱ و ۴- پنتا دی ان 60.8Kcal/mol و برای
۱ و ۳- بوتادی ان 57.1 است، پس ۱ و ۳-
بوتادی ان 3.5Kcal/mol پایداری
رزونانسی دارد .

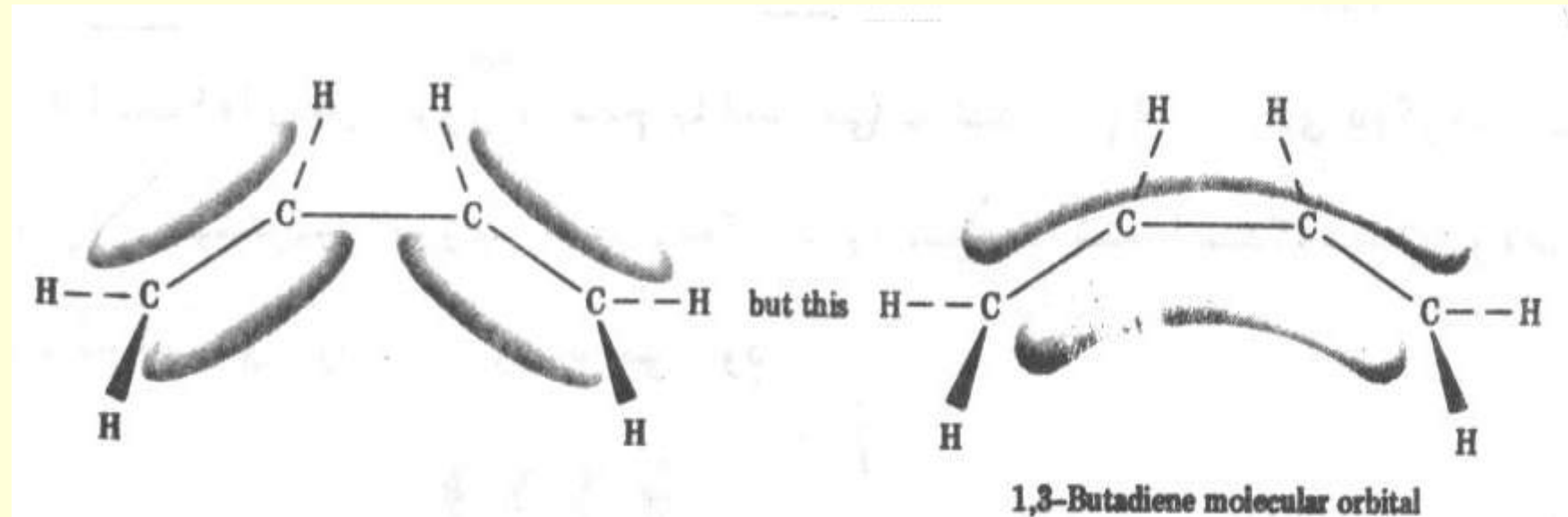
گرمای هیدروژن دار شدن برخی آلکن ها

الکن	محصول	$\Delta H_{hydrog}^{\circ}$ (kcal/mol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1-Butene	$\xrightarrow{\text{H}_2}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	30.3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ 2-Methyl-1-butene	$\xrightarrow{\text{H}_2}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	26.9
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 1,3-Butadiene	$\xrightarrow{\text{H}_2}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	26.7
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 1,3-Butadiene	$\xrightarrow{2 \text{H}_2}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	57.1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CHC}=\text{CH}_2 \end{array}$ 2-Methyl-1,3-butadiene	$\xrightarrow{2 \text{H}_2}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	53.4
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,4-Pentadiene	$\xrightarrow{2 \text{H}_2}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	60.8
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,5-Hexadiene	$\xrightarrow{2 \text{H}_2}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	60.5

اربییتال های مولکولی ۱ و ۳-بوتادی ان



نمایی از اربیتال های مولکولی ۱ و ۳- بوتادی این



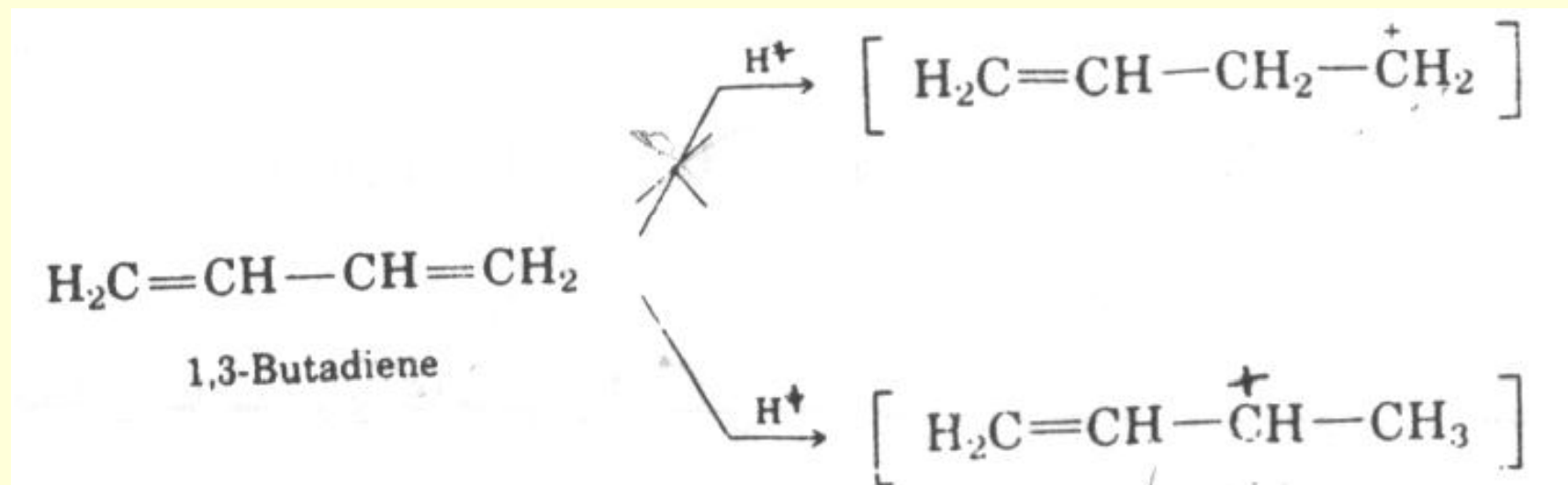
طول پیوند در ۱ و ۳-بوتادی ان

• برخی از طول پیوندهای کربن - کربن

پیوند		هیبریدیزاسیون پیوند (Å)
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	1.54	$\text{C}_{sp^3} - \text{C}_{sp^3}$
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	1.33	$\text{C}_{sp^2} - \text{C}_{sp^2}$
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	1.48	$\text{C}_{sp^2} - \text{C}_{sp^2}$
$\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH} = \text{CH}_2$	1.34	$\text{C}_{sp^2} - \text{C}_{sp^2}$

چرا محصول زیادی به دست می آید ؟

- علت امکان تشکیل کاتیون واسطه ای آلیلی است .

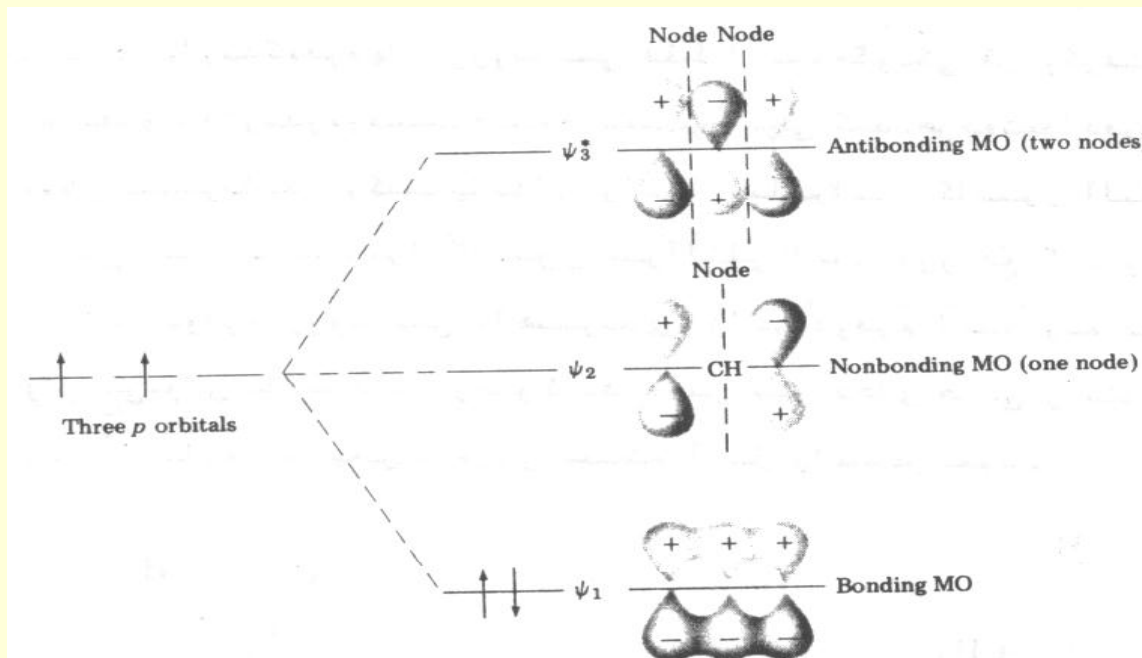


توجیہ

• تئوری رزونانس



• تئوری اربیتال مولکولی

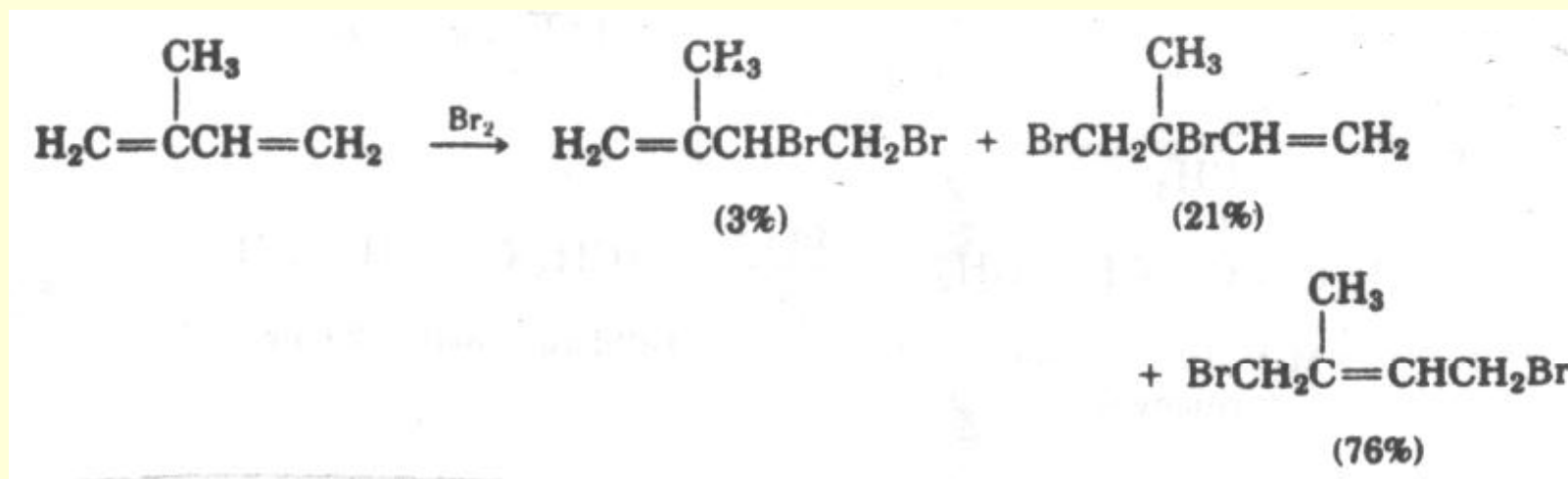


خود آزمایی

- ۱- ساختمان تمام ترکیبات افزایشی ممکن از واکنش HCl و ۱ و ۳- پنتادی ان را بنویسید .
- ۲- کربوکاتیون های واسطه ای تولید شده در خودآزمایی ۱ را بررسی کنید . کدامیک از ترکیبات افزایشی ۱ و ۲ و ۴ بیشتر تشکیل می شود ؟

خودآزمایی

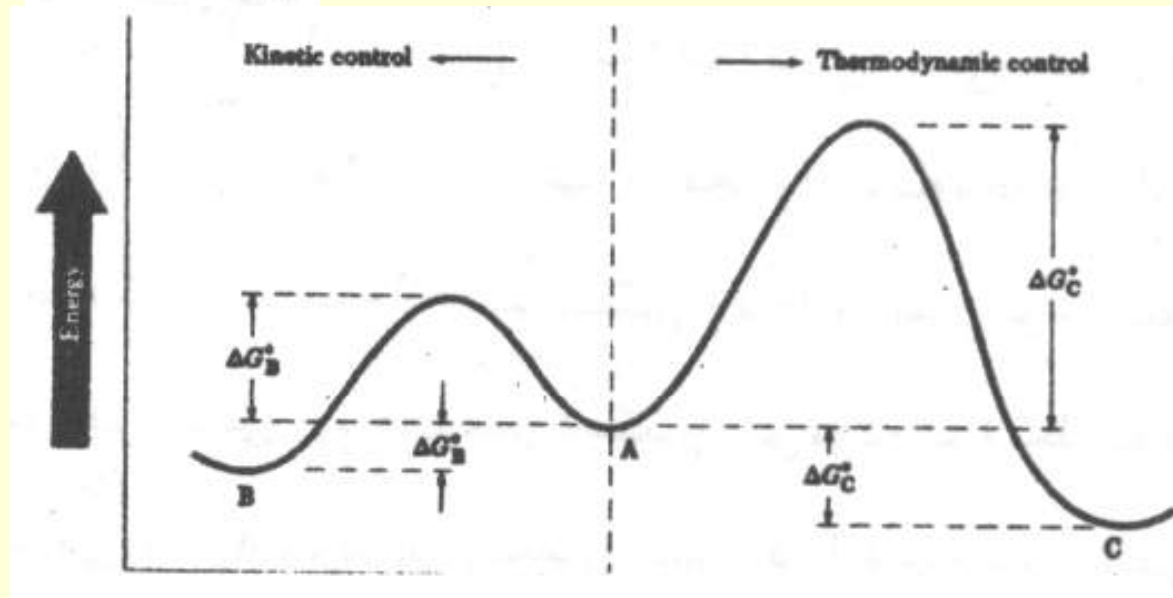
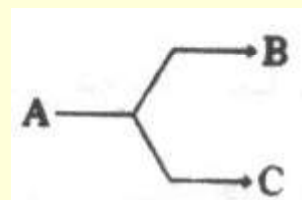
- مخلوط محصولات از واکنش زیر به دست می آیند .



- در مورد % محصولات بحث نمائید .

کنترل کینتیکی در مقابل کنترل ترمودینامیکی واکنش‌ها

- به واکنش زیر و نمودار انرژی دو واکنش رقابتی مربوطه توجه نمایید :



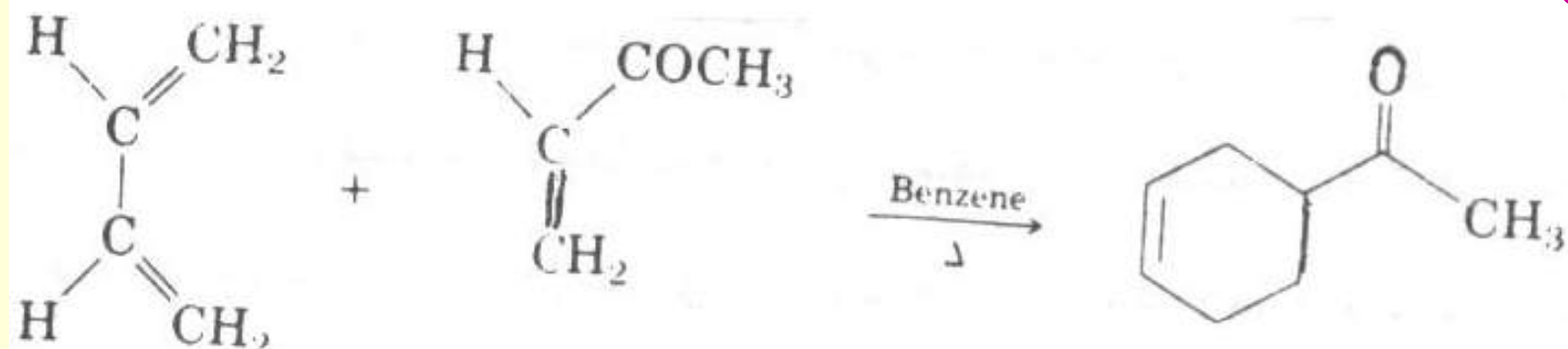
- انرژی فعال سازی برای محصول B کمتر از انرژی فعال سازی برای محصول C می باشد. لذا سرعت تشکیل B چند برابر (۴ برابر) سرعت تهیه C می باشد. (کنترل کینتیک)
- اما واکنش ها برگشت پذیر بوده و در اثر ریفلاکس از B کم و به مقدار C افزوده می شود، تا اینکه فقط محصول C را داریم. (کنترل ترمودینامیک)

واکنش دیلز - آدر

- دی ان های مزدوج با اتیلنی ها (دی ان دوست) واکنش افزایش حلقوی [4+2] را پیروی می نماید .
- حضور گروه غیراشباع کشنده الکترون سرعت واکنش را بیشتر می نماید . در مقابل حضور گروه دهنده الکترون بر دی ان باعث افزایش سرعت واکنش می شود .

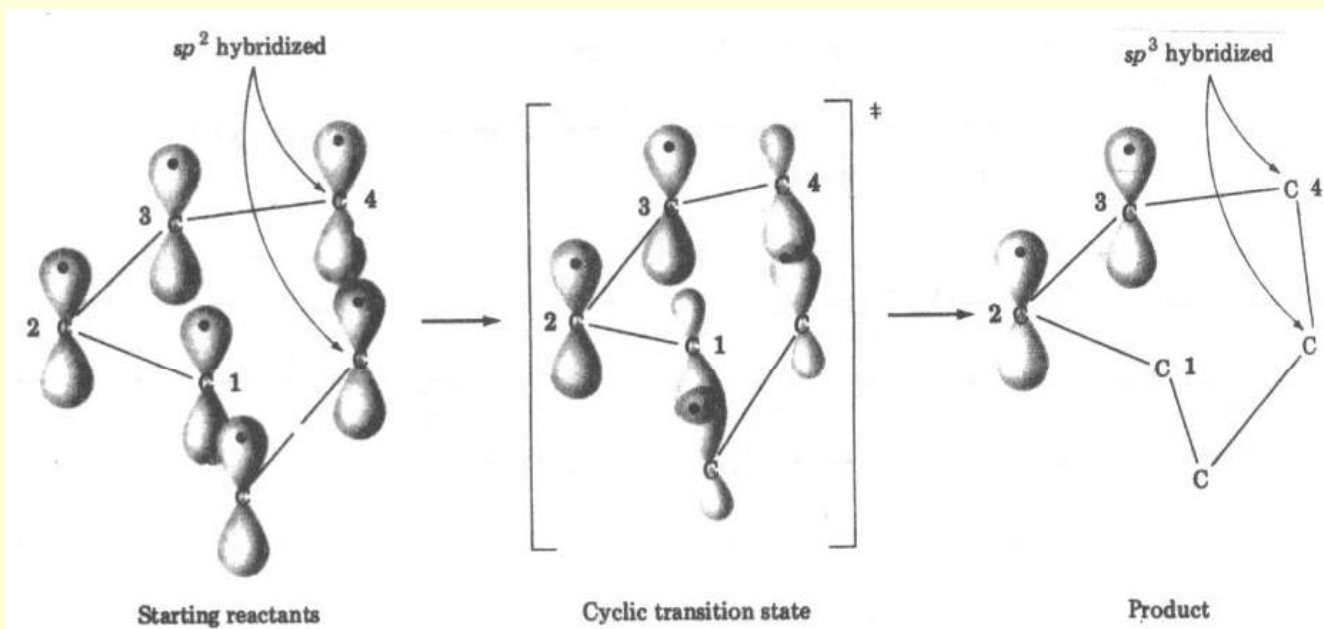
واکنش افزایش حلقوی دیلز-آلدر

مثال



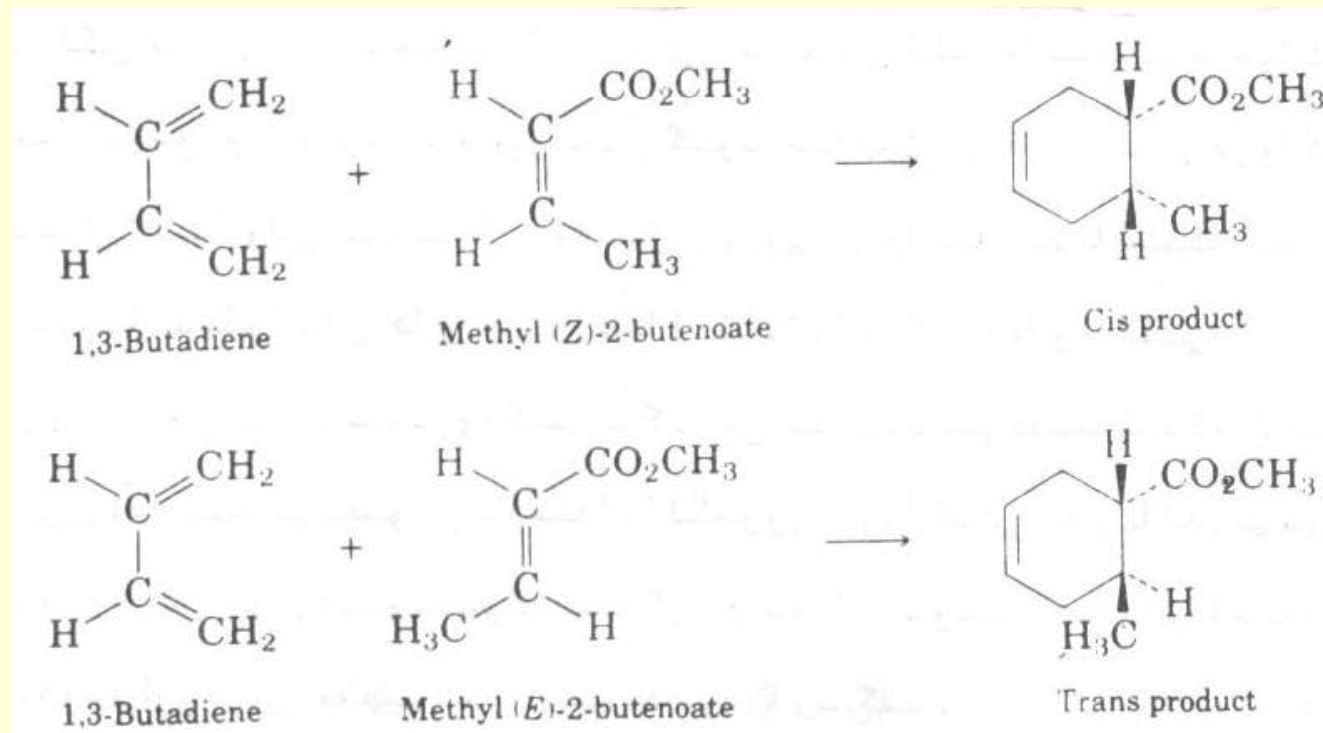
مکانیسم واکنش دیلز - آلدو

- این واکنش یونی و یا رادیکالی نمی باشد . بلکه
- از طریق یک حالت گذار حلقوی به یکدیگر اضافه می شوند .



ویژه گی واکنش دیلز- آدر

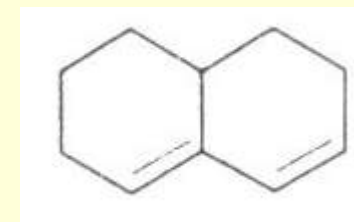
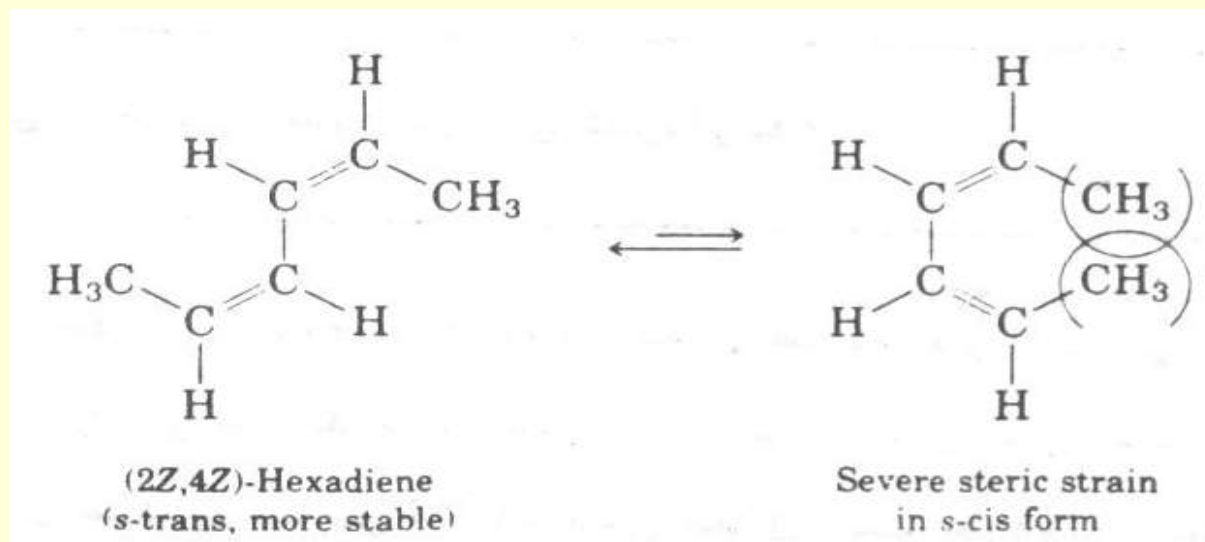
- ویژه گی مهم این واکنش فضا ویژه گی آنست .
- شیمی فضایی دی ان دوست در طول واکنش حفظ می شود .



- برای انجام این واکنش دی‌ان باید دارای وضع هندسی **S-** **Cis** باشد .

- فقط در این حالت استکه دو کربن ۱ و ۴ دی‌ان به حد کافی بهم نزدیک هستند که بتوانند از حالت گذار یک حلقه جدید بوجود آورند .

- دی‌ان‌هایی نظیر ترکیب زیر در این واکنش نمی‌توانند شرکت نمایند .



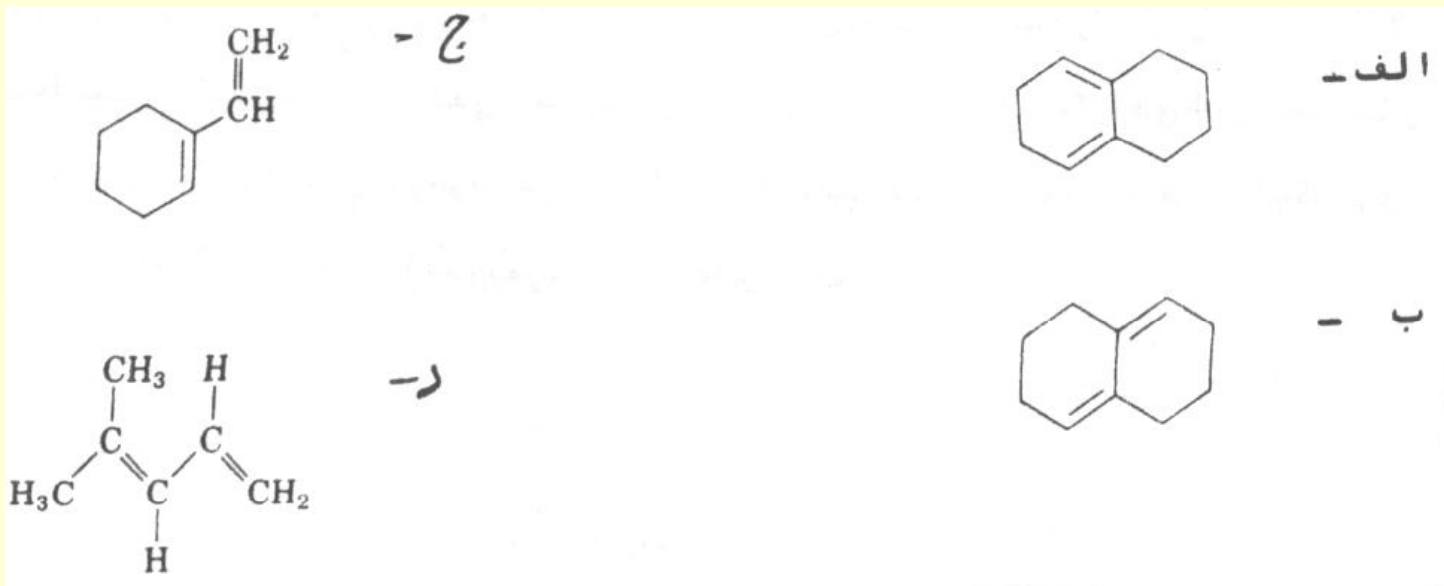
خود آزمایی

- کدامیک از آلکن‌های زیر دی‌ان دوست مناسب برای واکنش دیلز-آلدِر هستند.

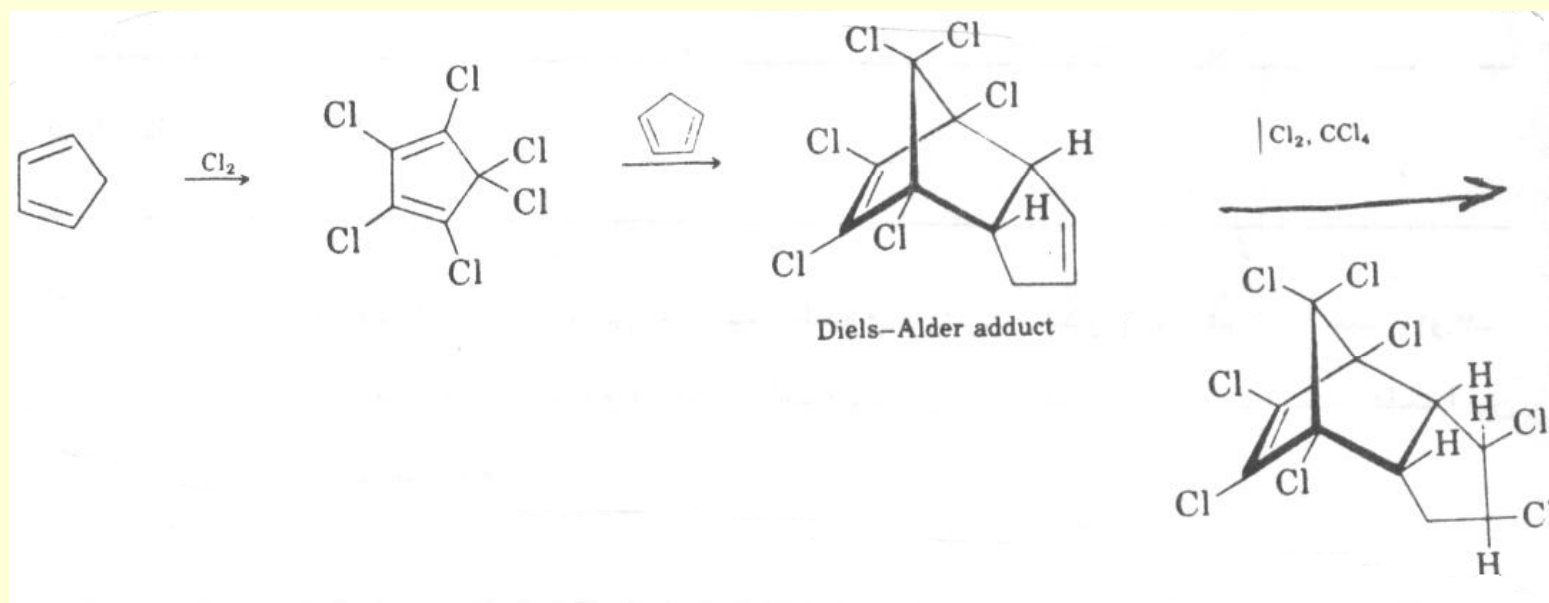
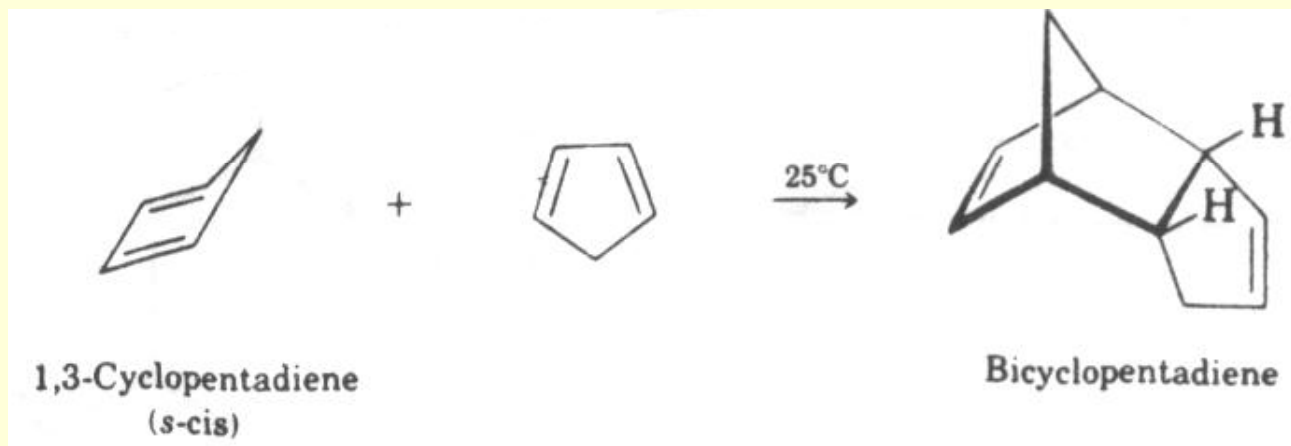


خود آزمایی

- کدامیک از دی‌انهای زیر **S-Cis** و کدامیک **S-trans** هستند ، از اینها کدامیک می‌توانند در اثر چرخش به **S-Cis** تبدیل شوند ؟



مثال ها



خود آزمایی

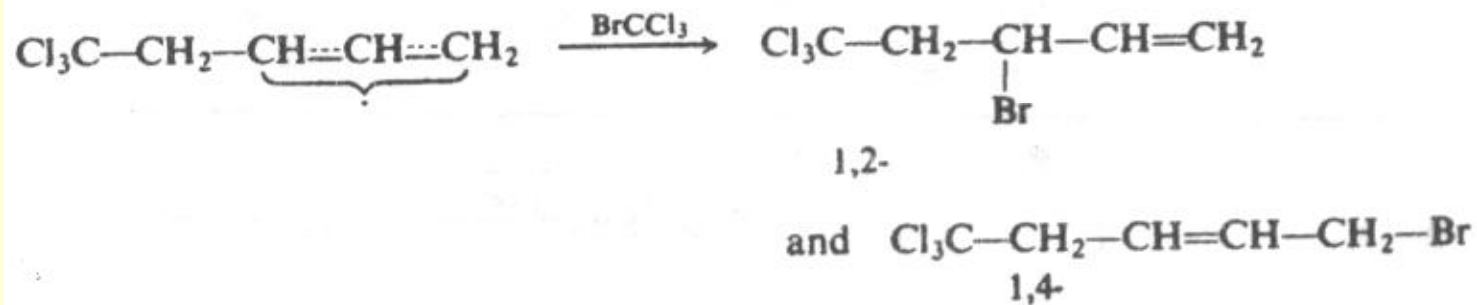
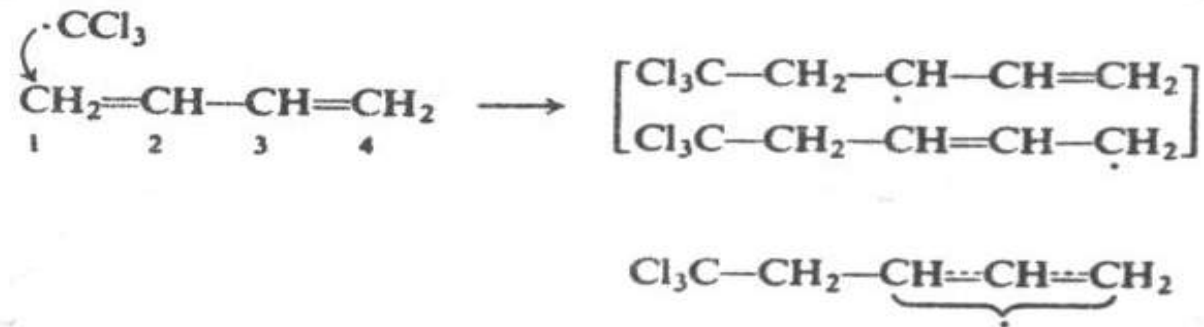
- باینکه سیکلوپنتادی ان در واکنش دیلز – آدر بسیار فعال است ، ۱ و ۳- سیکلوهپتادی ان تقریباً بی اثر است . علت را توضیح دهید .

واکنش افزایشی رادیکالی دی ان های مزدوج

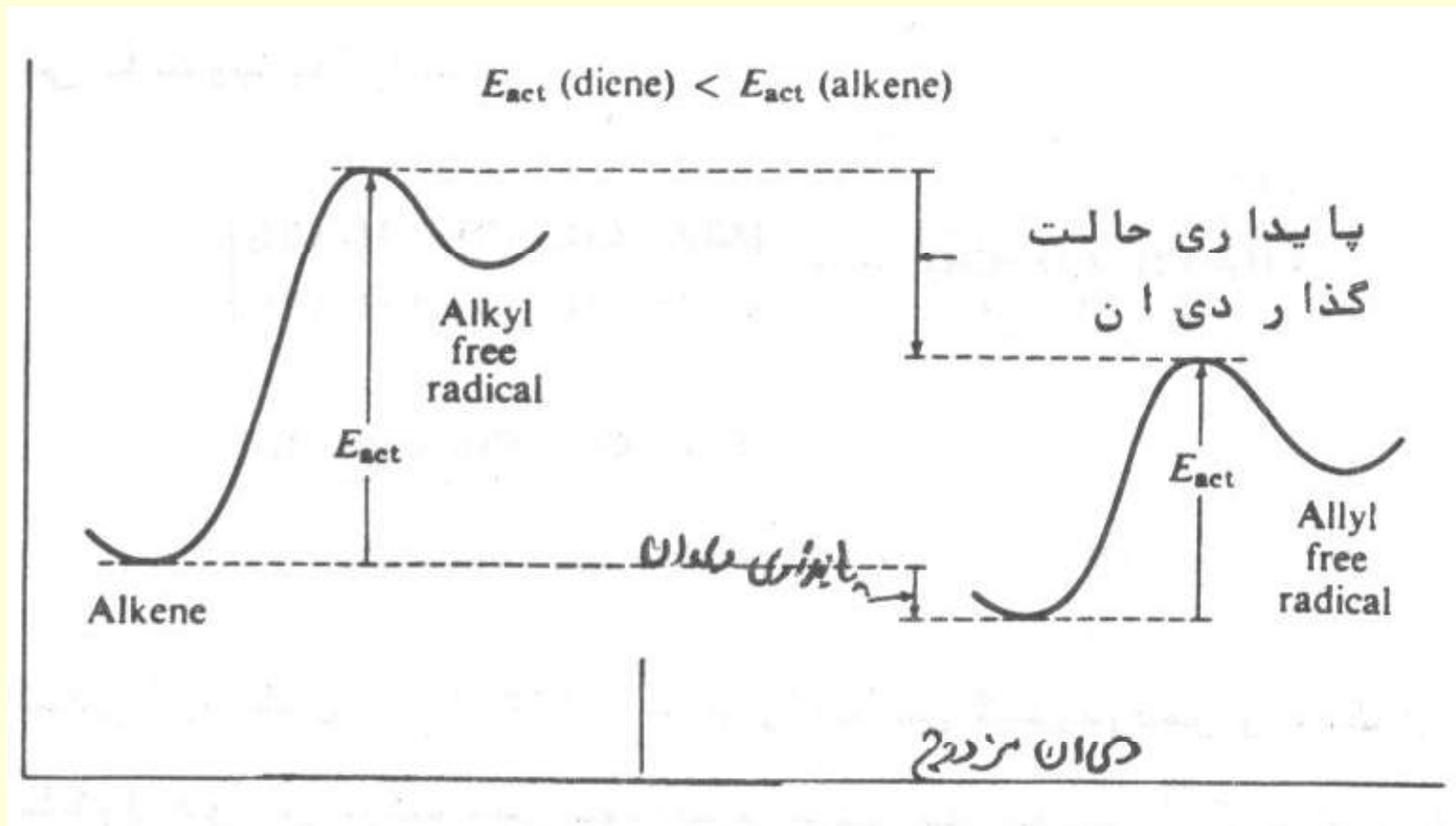
- دی انهای مزدوج بسیار فعالتر از آلکن های معمولی این واکنش را انجام می دهند .
- علاوه بر واکنش افزایش ۱ و ۴ ، واکنش افزایش ۱ و ۲ را نیز بخوبی انجام می دهند .
- اگر به مخلوط ۵۰٪ از ۱ و ۳-بوتادی ان و ۱-اُکتن مقداری BrCCl_3 اضافه شود ، فقط با ۱ و ۳-بوتادی ان واکنش افزایش حلقوی میدهد .

مکانیسم

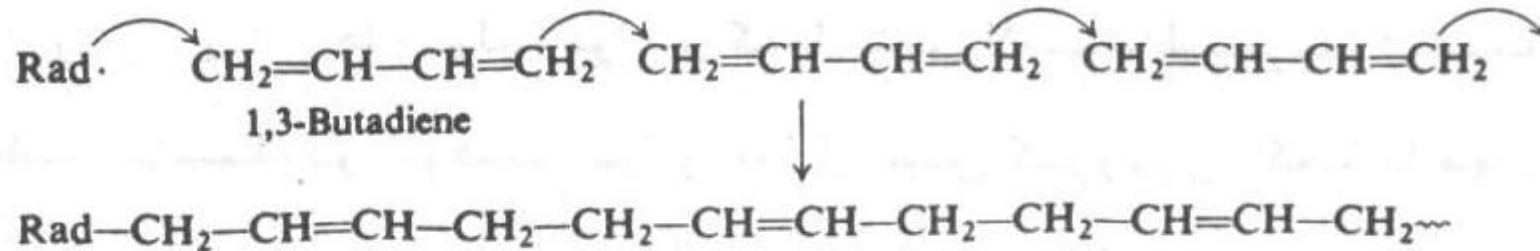
پراکسید → رادیکال



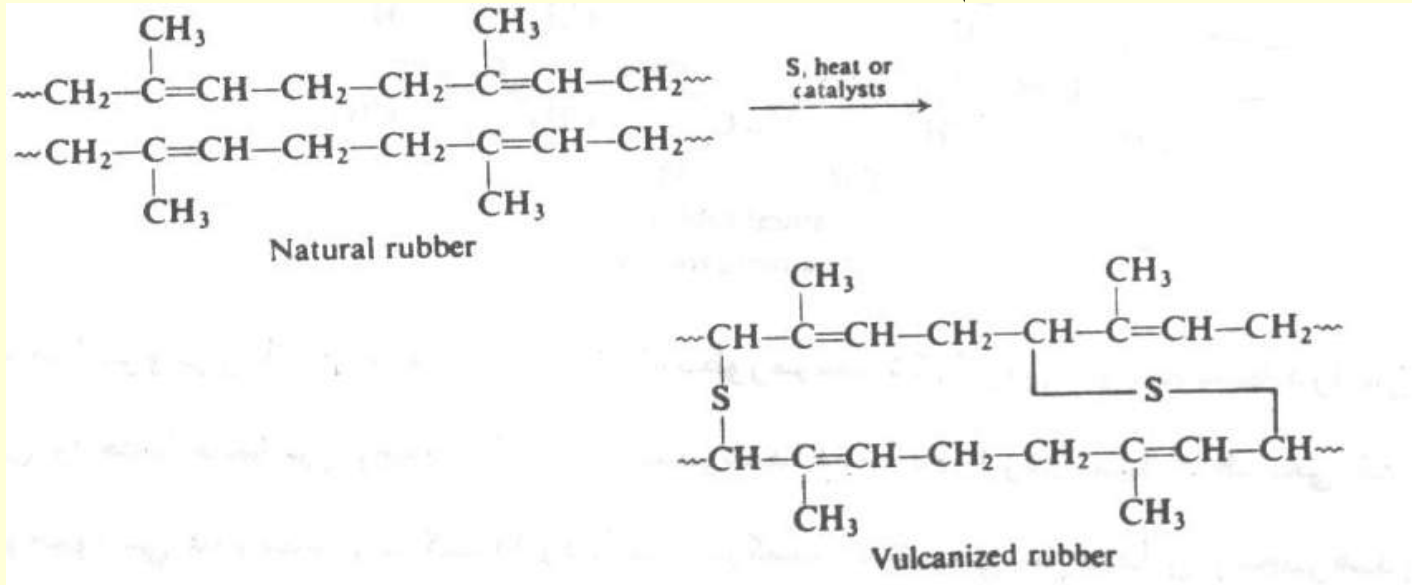
مقایسه انرژی های فعالسازی برای آلکن و دی ان مزدوج در واکنش افزایشی رادیکالی



پلیمریزاسیون رادیکالی دی آنها



حضور پیوند دوگانه در زنجیر های پلیمری امکان ولکانیزاسیون را فراهم می سازند .



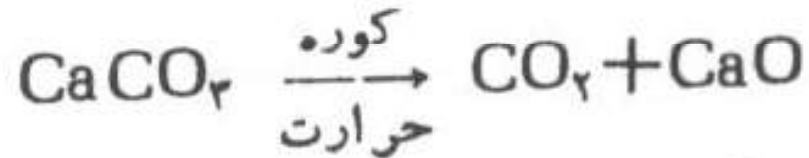
● فصل پنجم

● آئین ها

سنتز آلکین ها

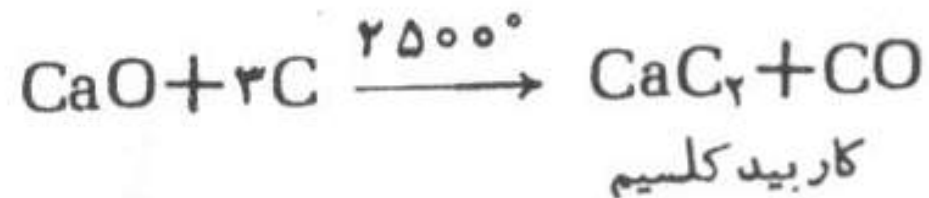
روش صنعتی :

۱- از سه ماده ارزان قیمت تهیه می شود .

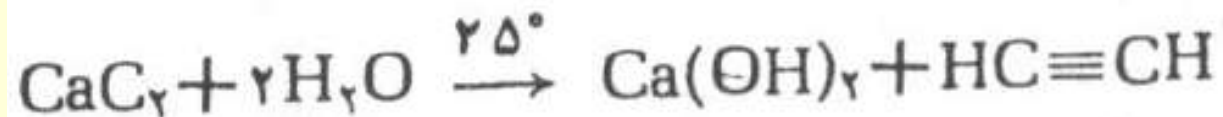


سنگ آهک

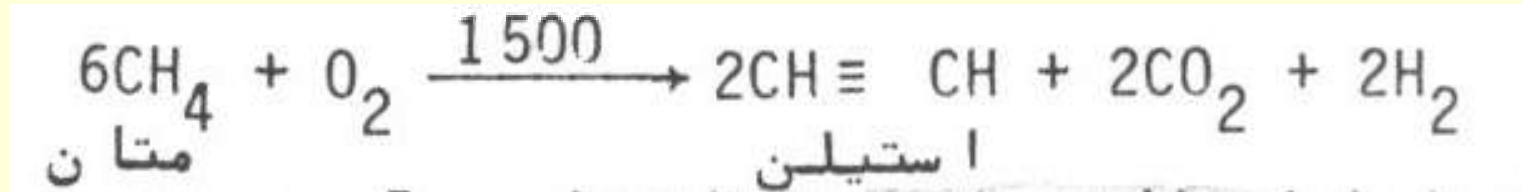
آهک



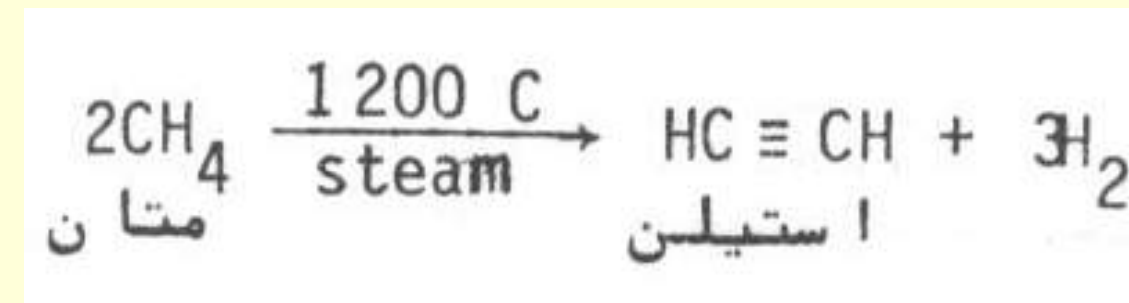
کاربید کلسیم



• ۲- اکسایش متان

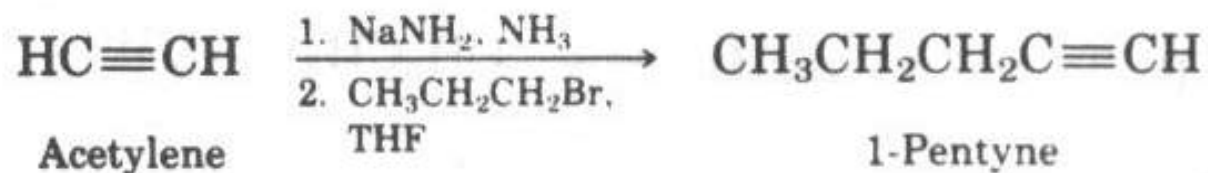


• ۳- تجزیه متان (پیرولیز)

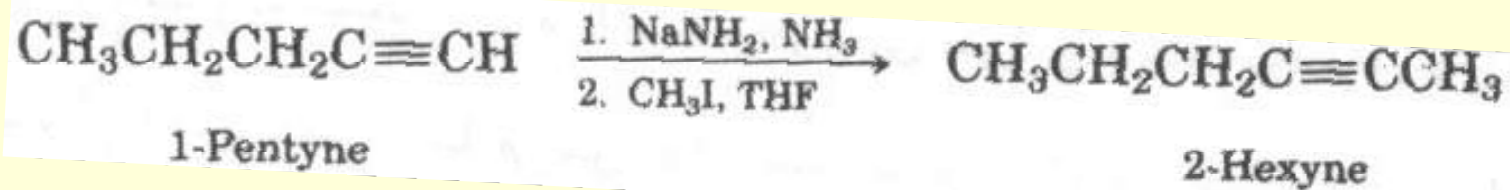


سنتز آلی

- ۱- حضور پیوند دوگانه در سر زنجیر: استفاده از یون استیلید و آلکیل هالید مناسب .

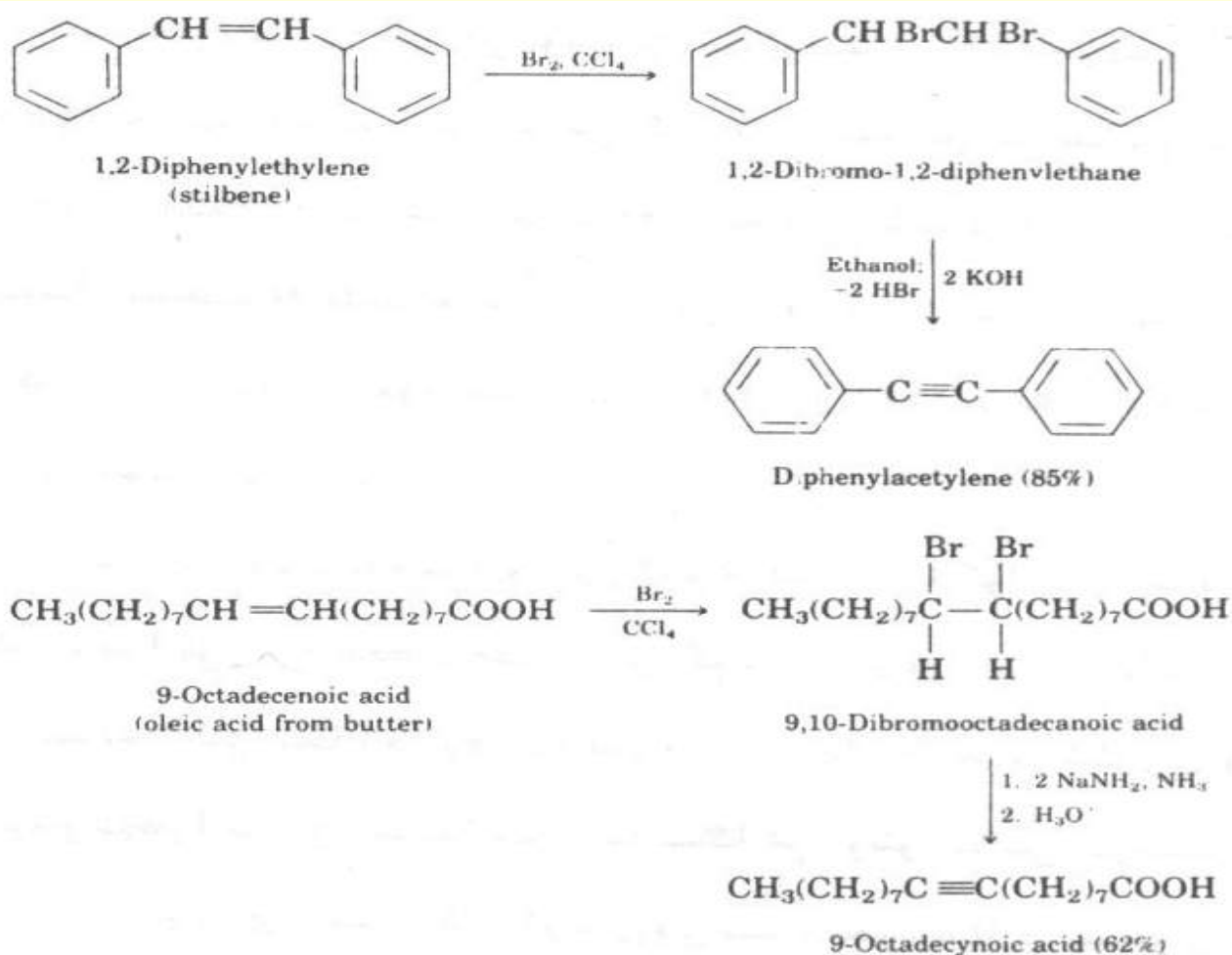


- ۲- پیوند دوگانه وسط زنجیر: از آنیون ترکیب استیلنی مناسب و واکنش دادن آن با آلکیل هالید مناسب .



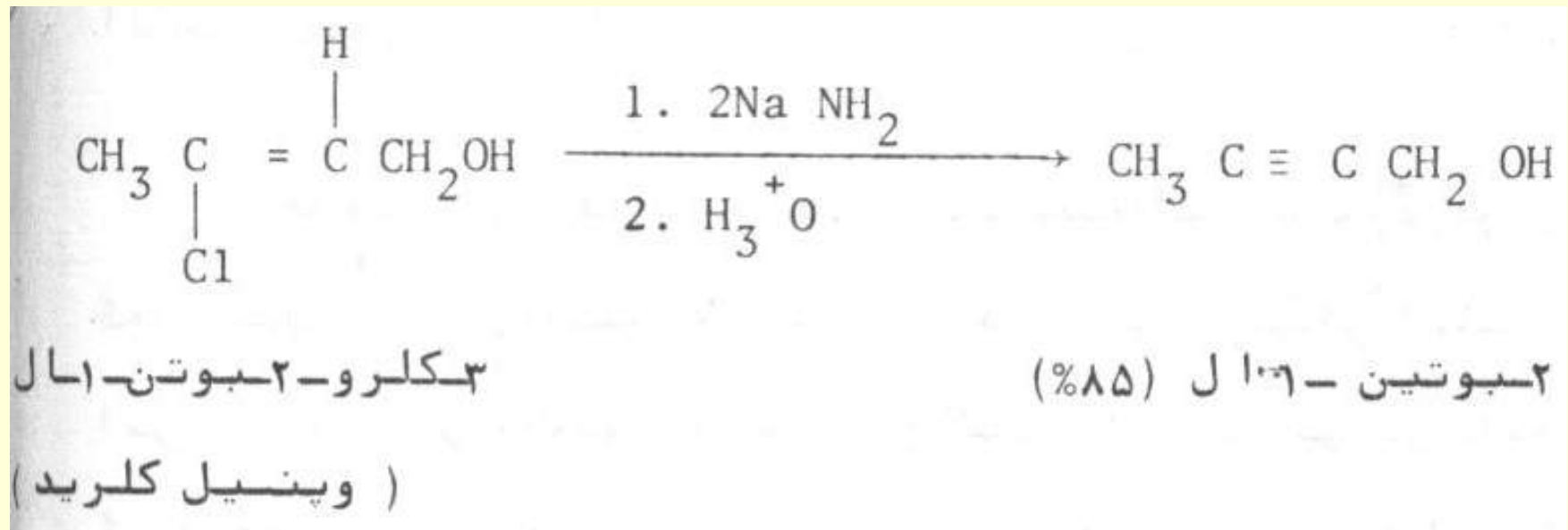
۳- واکنش حذف دی هالیدها

حذف دو هالوژن از دی هالیدهای ۱ و ۲- :



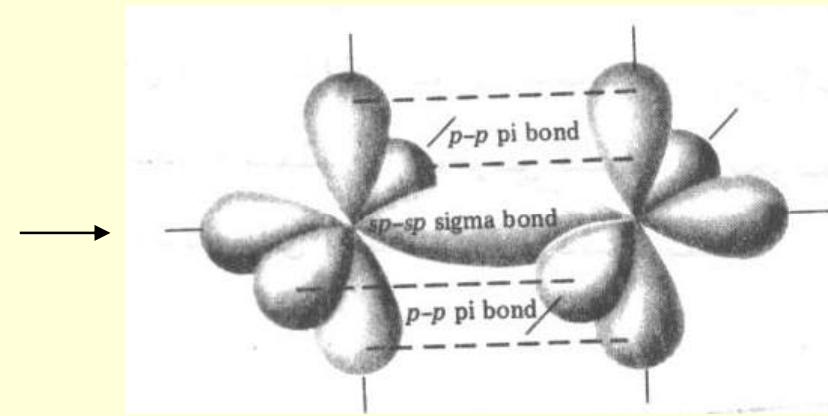
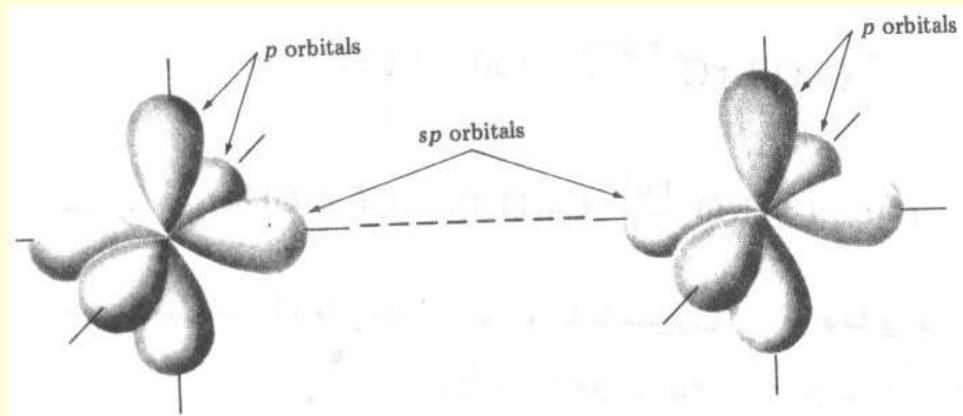
حذف هیدر اسید

• استفاده از وینیل هالیدها :



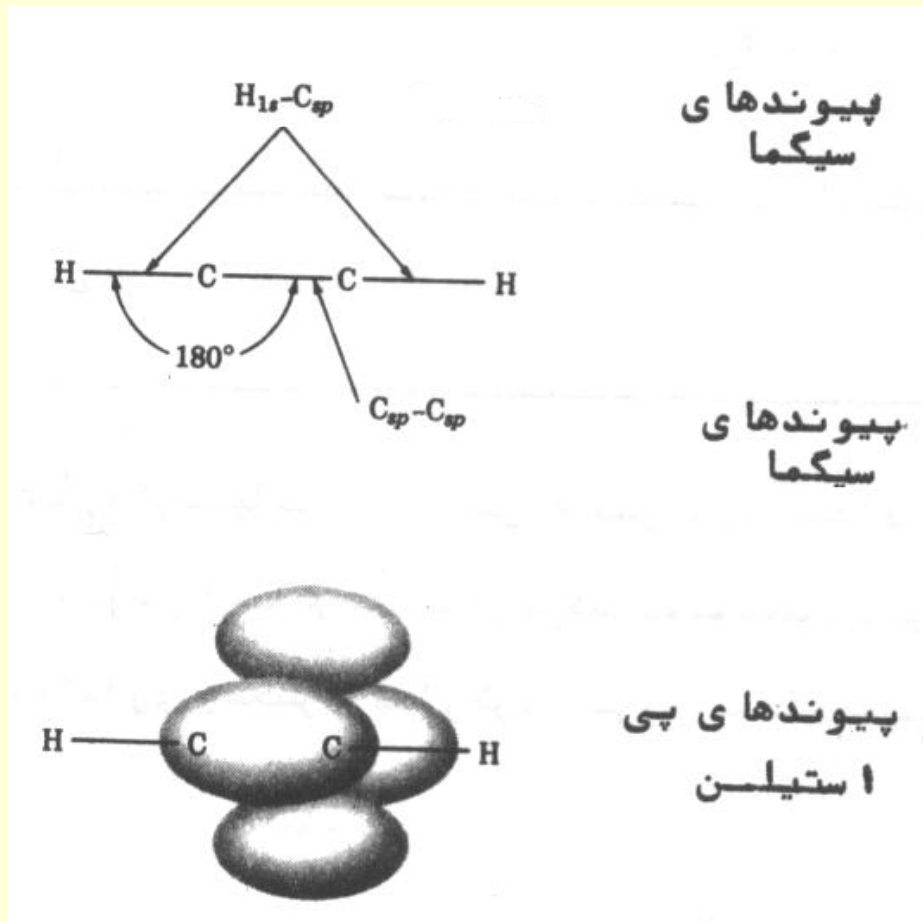
ساختمان الکترونی آلکین

- پیوند سه گانه از هم پوشانی دو اربیتال هیبرید شده sp دو اتم کربن بوجود می آید . وضعیت هندسی دو اربیتال sp کربن خطی است .



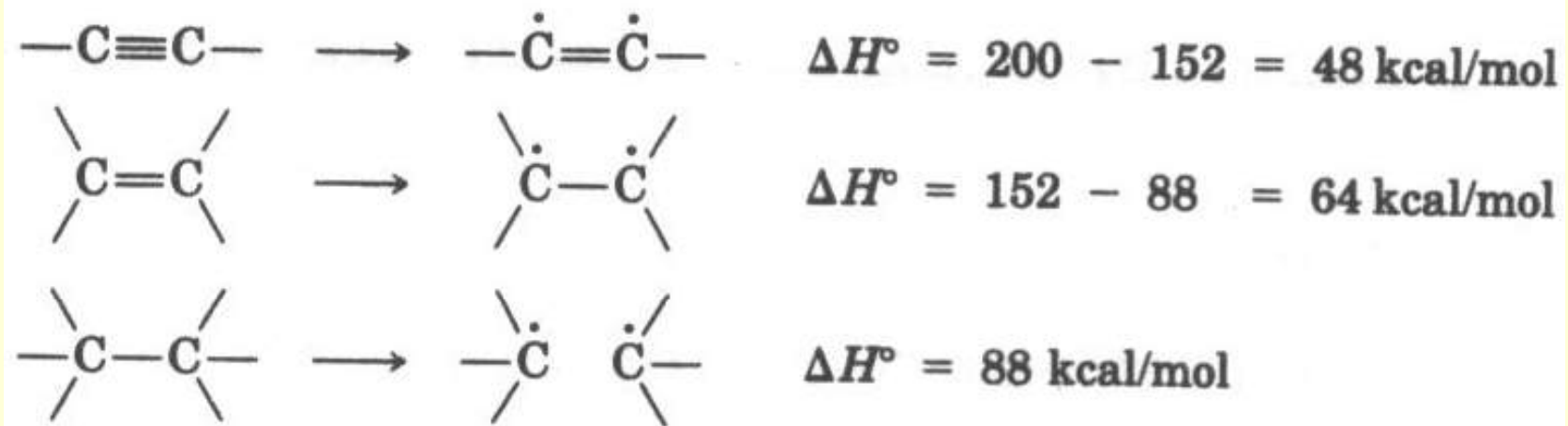
ادامه...

• ساختمان استیلن



استحکام پیوند سه گانه

- حدود 200Kcal/mol ، طول پیوند 1.2\AA
- است . انرژی مراحل تفکیک عبارتند از:

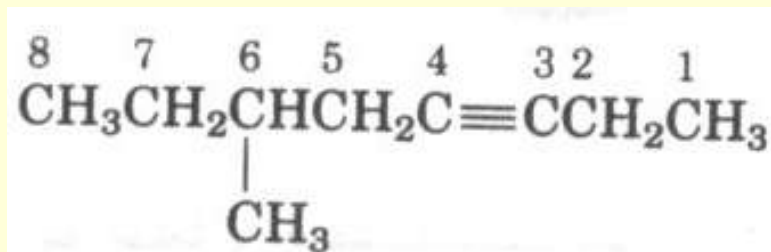


توجه :

- محاسبات نشان می دهد که برای شکستن دومین پیوند Π انرژی بیشتری لازم است ، در نتیجه می توان گفت : **آلکین ها بسیار فعالتر از آلکن ها می باشند .**

نامگذاری آلکن ها

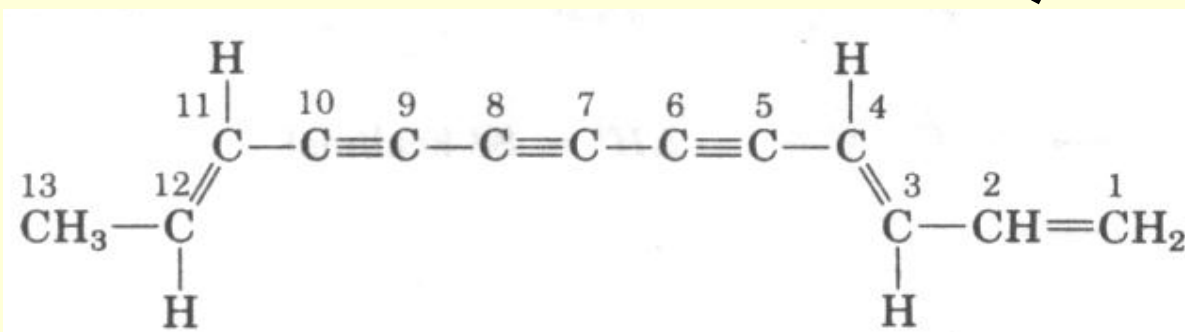
- قواعد کلی نامگذاری هیدروکربن ها برای آلکین ها مورد استفاده قرار می گیرد . پسوند "این" به جای "آن" قرار داده می شود .
- زنجیر از سر نزدیک به پیوند سه گانه شماره گذاری می گردد .



۶-متیل - ۳-اکتین

ادامه ...

- بیش از یک پیوند سه گانه با پیشوند دی ، تری و ...
مشخص می شود .
- مولکول های دارای پیوند های دوگانه و سه گانه را این
این می نامند .



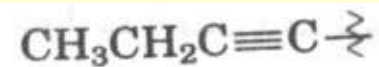
- گروه های دارای پیوند سه گانه را آلکنیل می نامند.



بوتیل (گروه
الکیل)



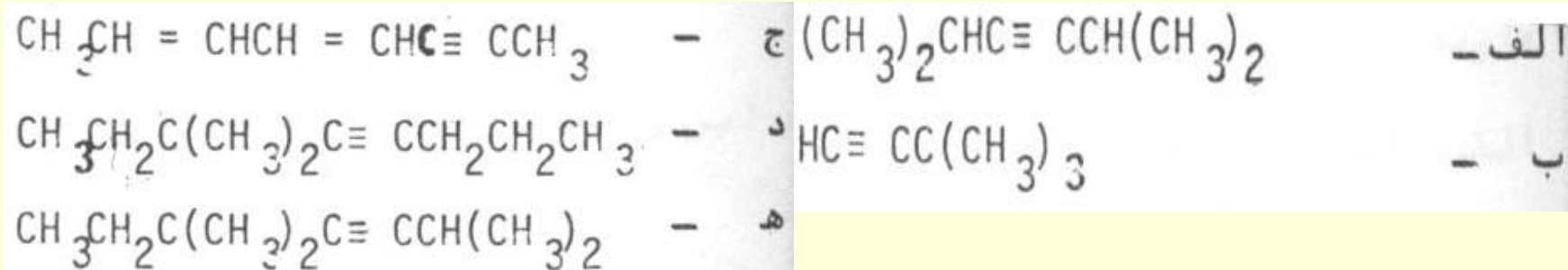
۱- بوتنیل
(گروه وینیلی)



۱-بوتینیل
(گروه آلکنیل)

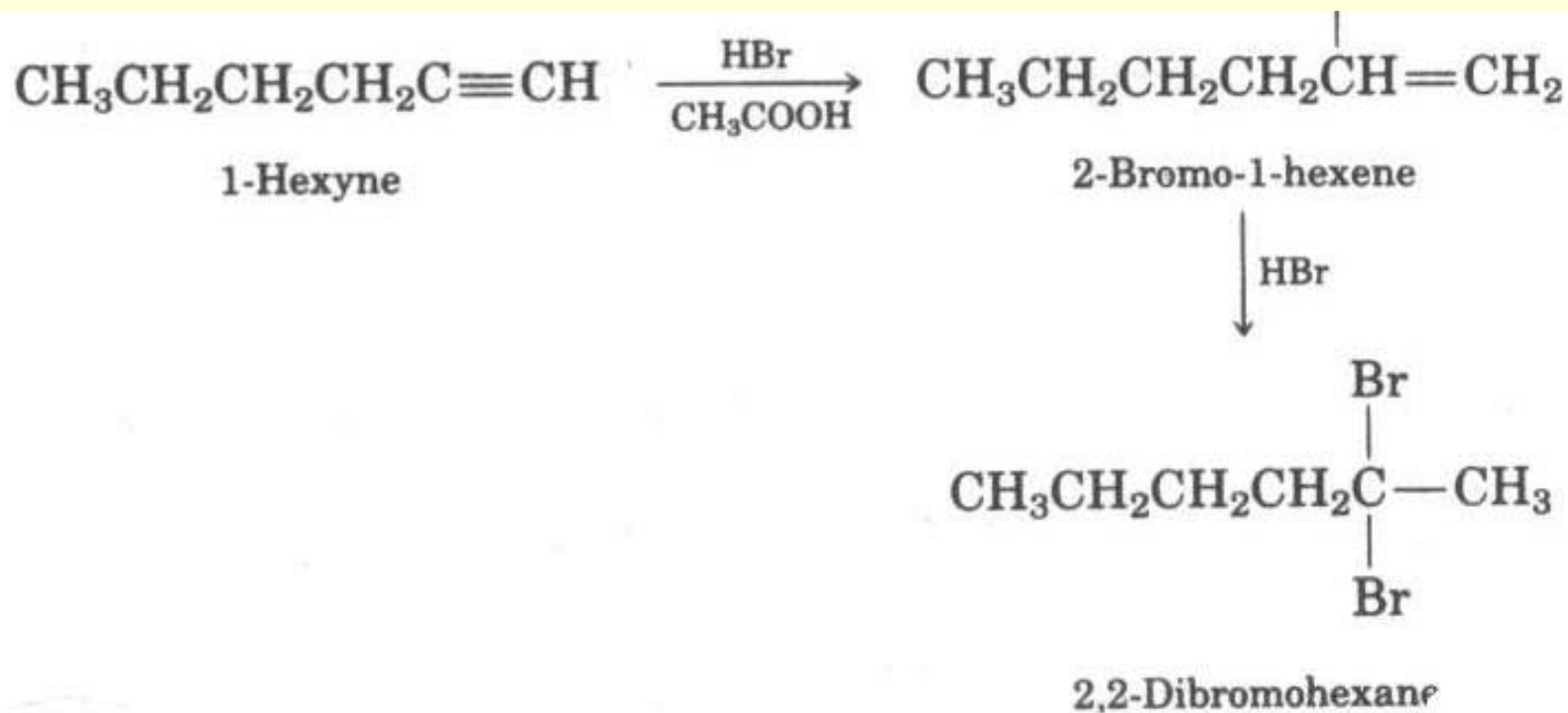
خود آزمایی ها

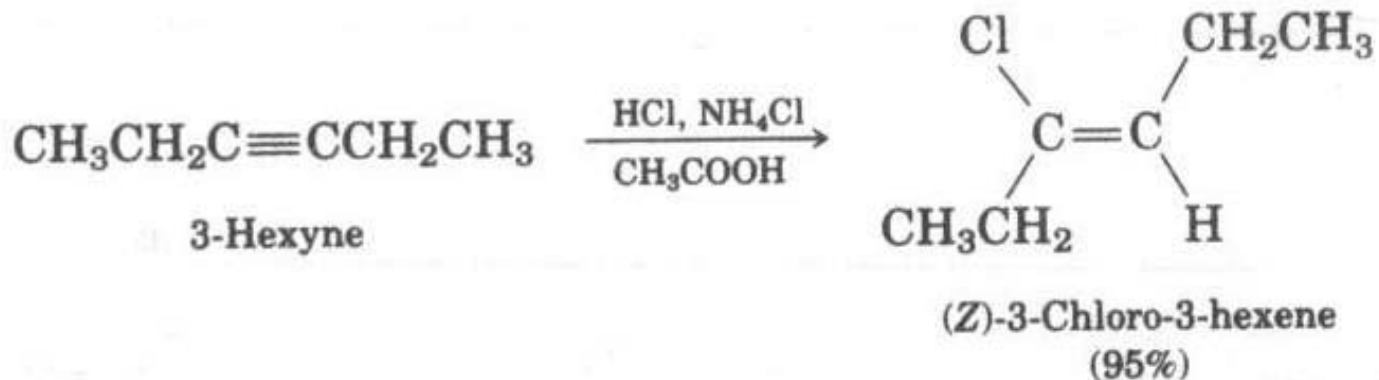
- ۱- ترکیبی به فرمول C_6H_{10} دارای ۷ ایزومر آلکین است . ساختمان آنها را رسم نموده و براساس قواعد IUPAC آن ها را نامگذاری نمائید .
- برای ترکیبات زیر اسامی صحیح IUPAC را بنویسید .



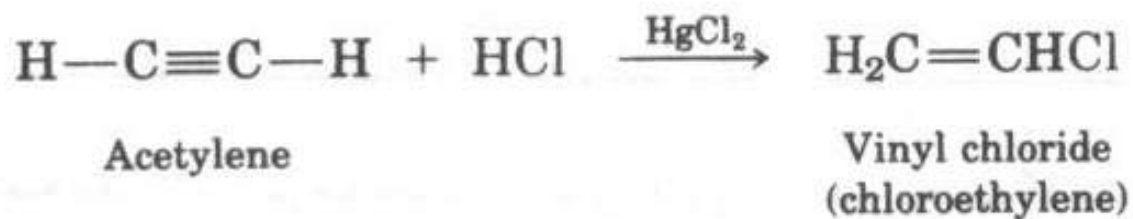
واکنش های آلکین ها

- افزایش X_2 , HX :
- واکنش پذیری بیشتری نسبت به آلکن ها دارد .
- جهت گیری کلی بر اساس قاعده مارکونیکوف است .

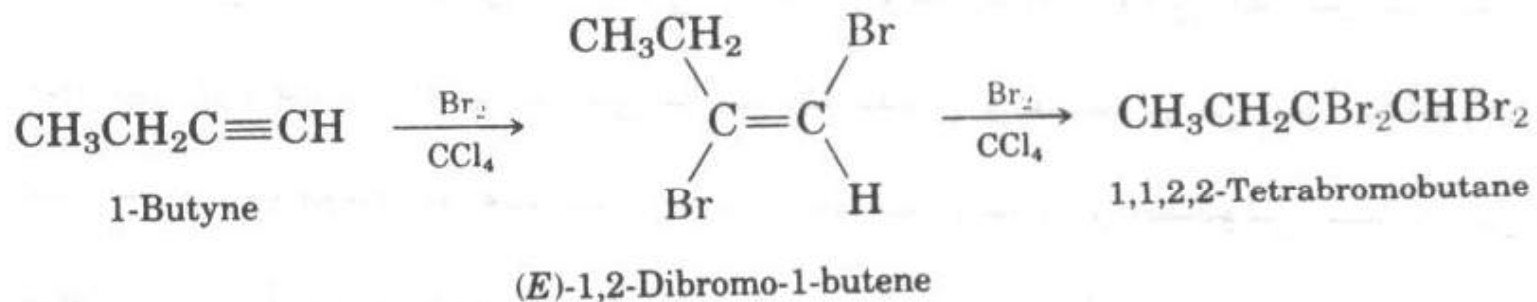




• تهیه وینیل کلرید در مقیاس صنعتی :

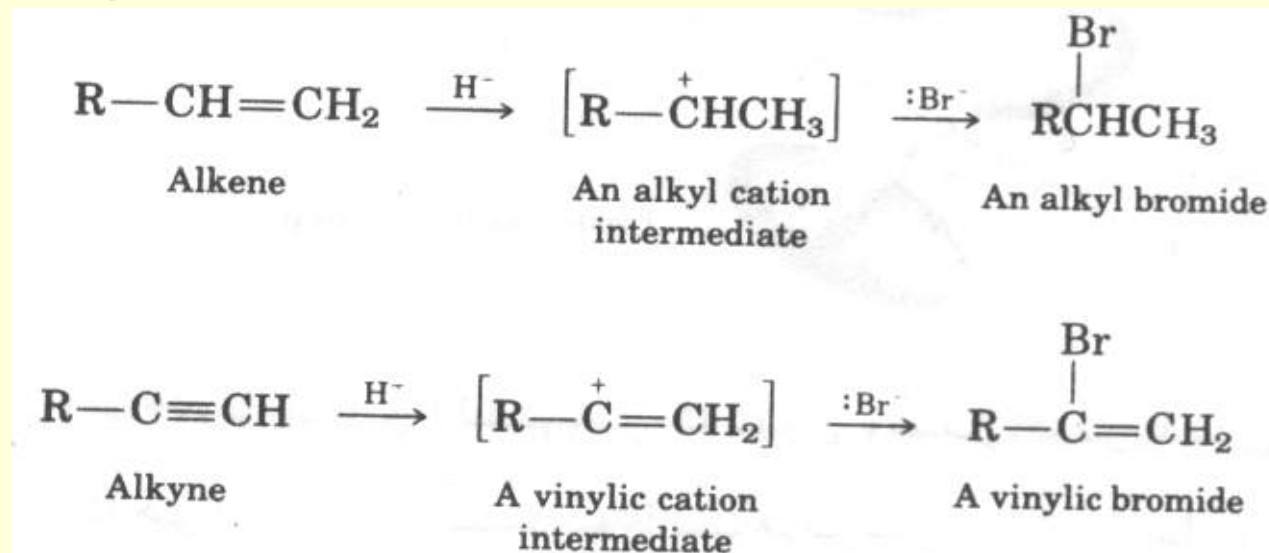


• برُم و کلر با شیمی فضایی ترانس برآلکنها اضافه می شوند .

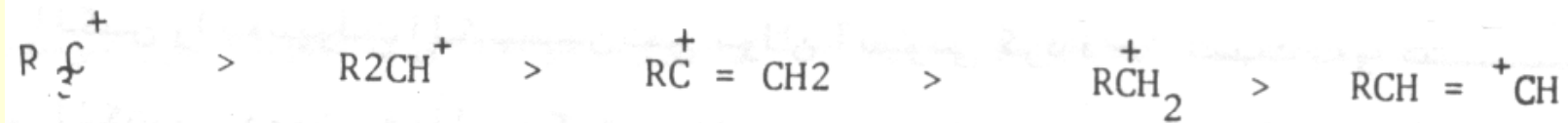


نکته

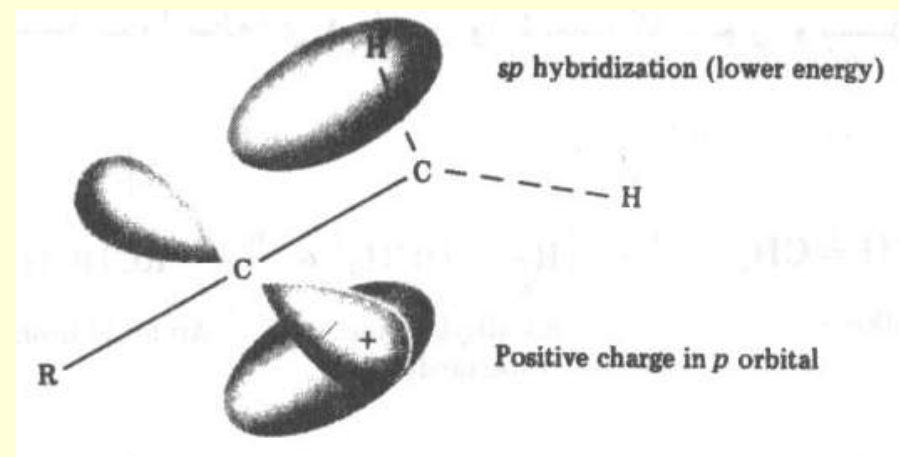
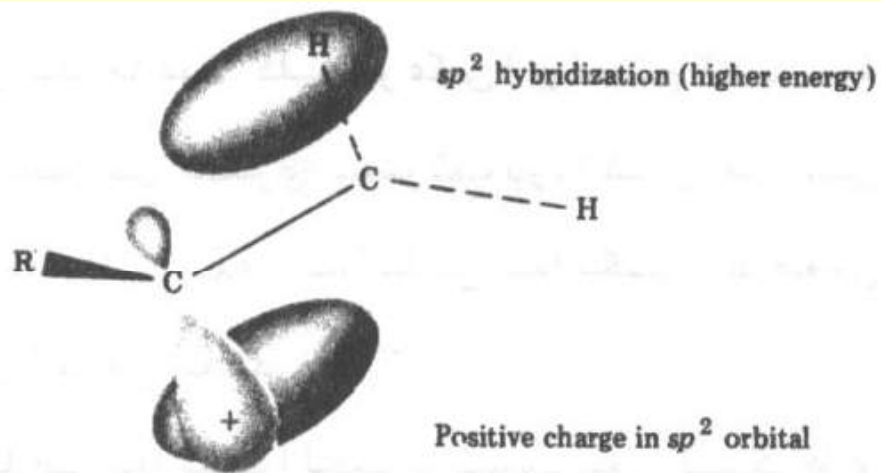
- در واکنش های افزایش الکتروندوستی پیوند های سه گانه نسبت به پیوندهای دوگانه از سرعت کمتری برخوردار می باشند .
- بدلیل اینکه وینیل کاتیون واسطه می باشد .



ترتیب پایداری کاتیون ها

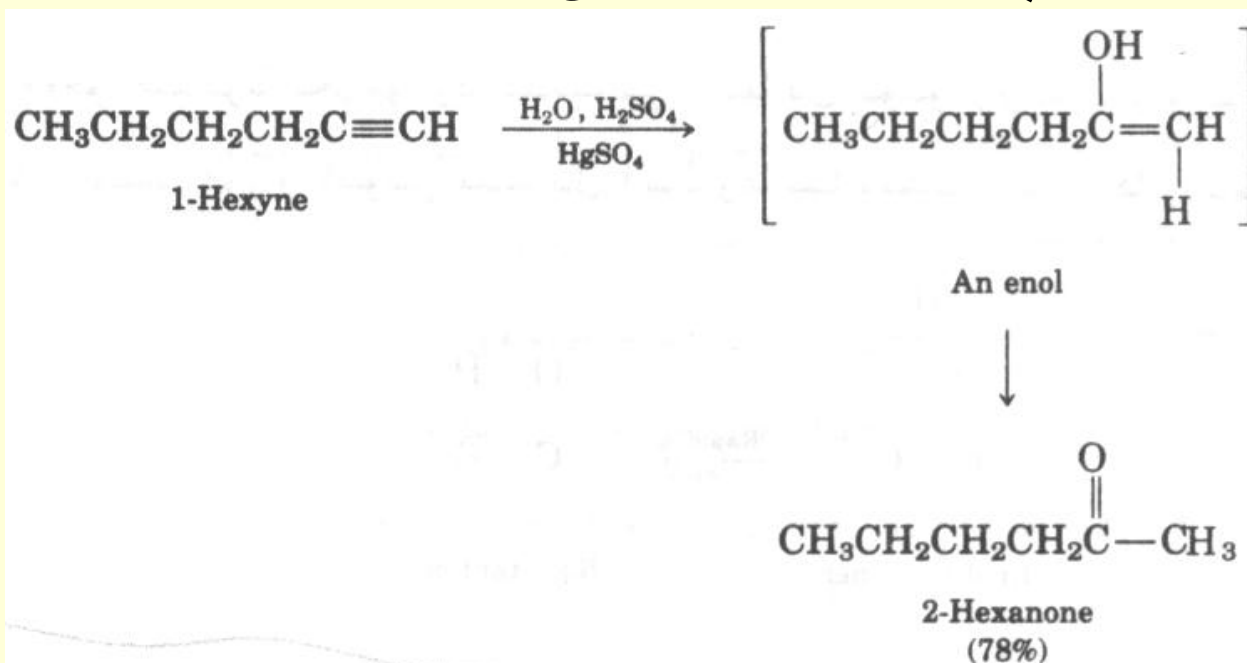


- ساختمان الکترونی کاتیون وینیل. هیبریدی sp سبب کاهش انرژی نسبت به حالت sp^2 می گردد .



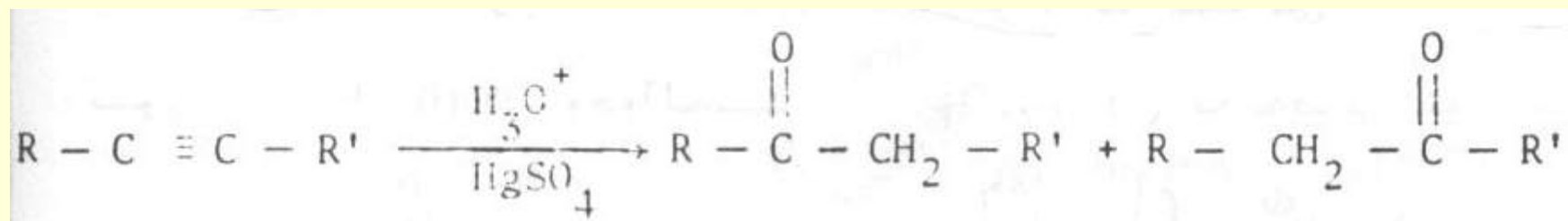
آپوشی آکین ها

- محلول آبی اسیدی به تنهایی بر روی پیوند سه گانه بی اثر است و نیاز به مرکوریک سولفات می باشد .
- جهت گزینی مارکونیکوف است و انول بدست آمده به ایزومر کتون پایدارتر تبدیل می شود .

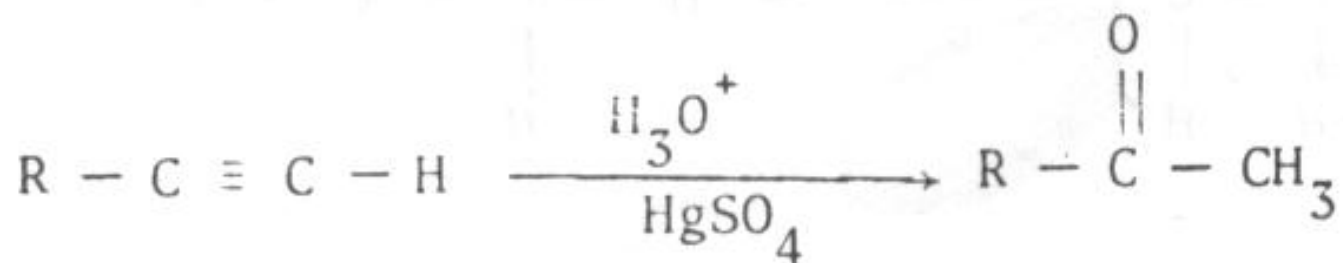


آبپوشی آلکین های درونی و انتهایی

• آلکین درونی



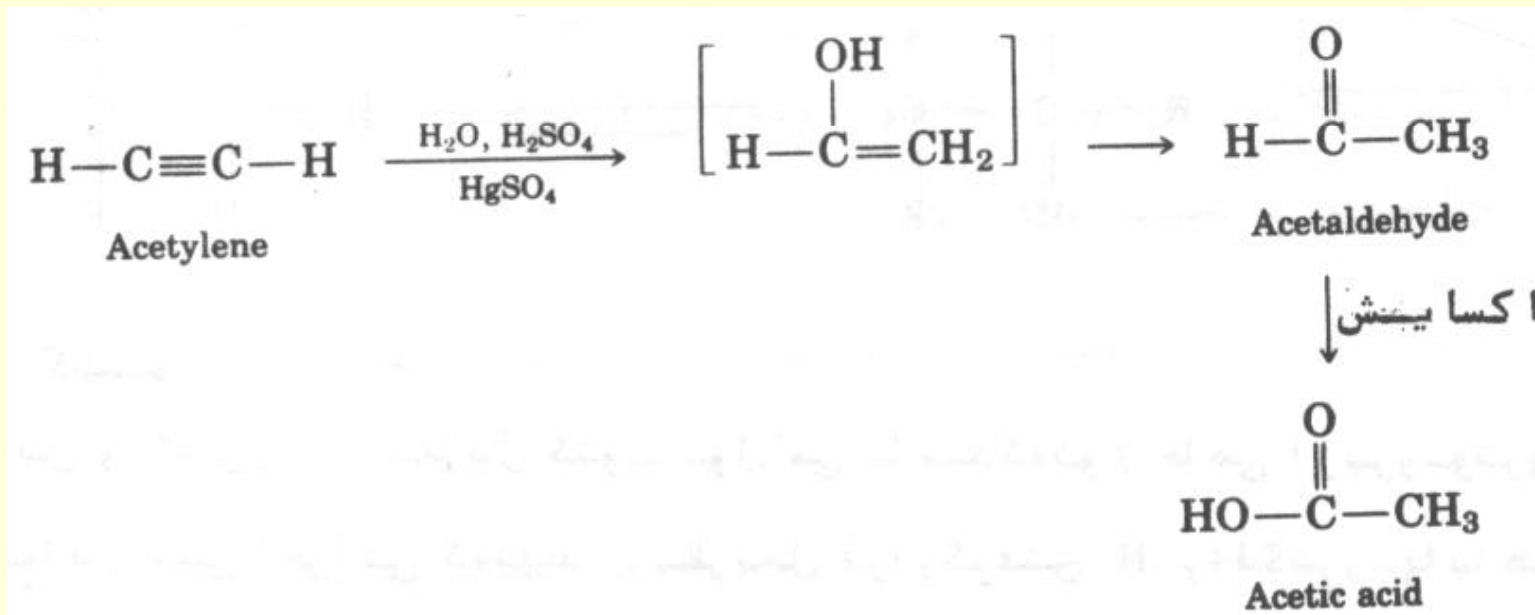
• آلکین انتهایی



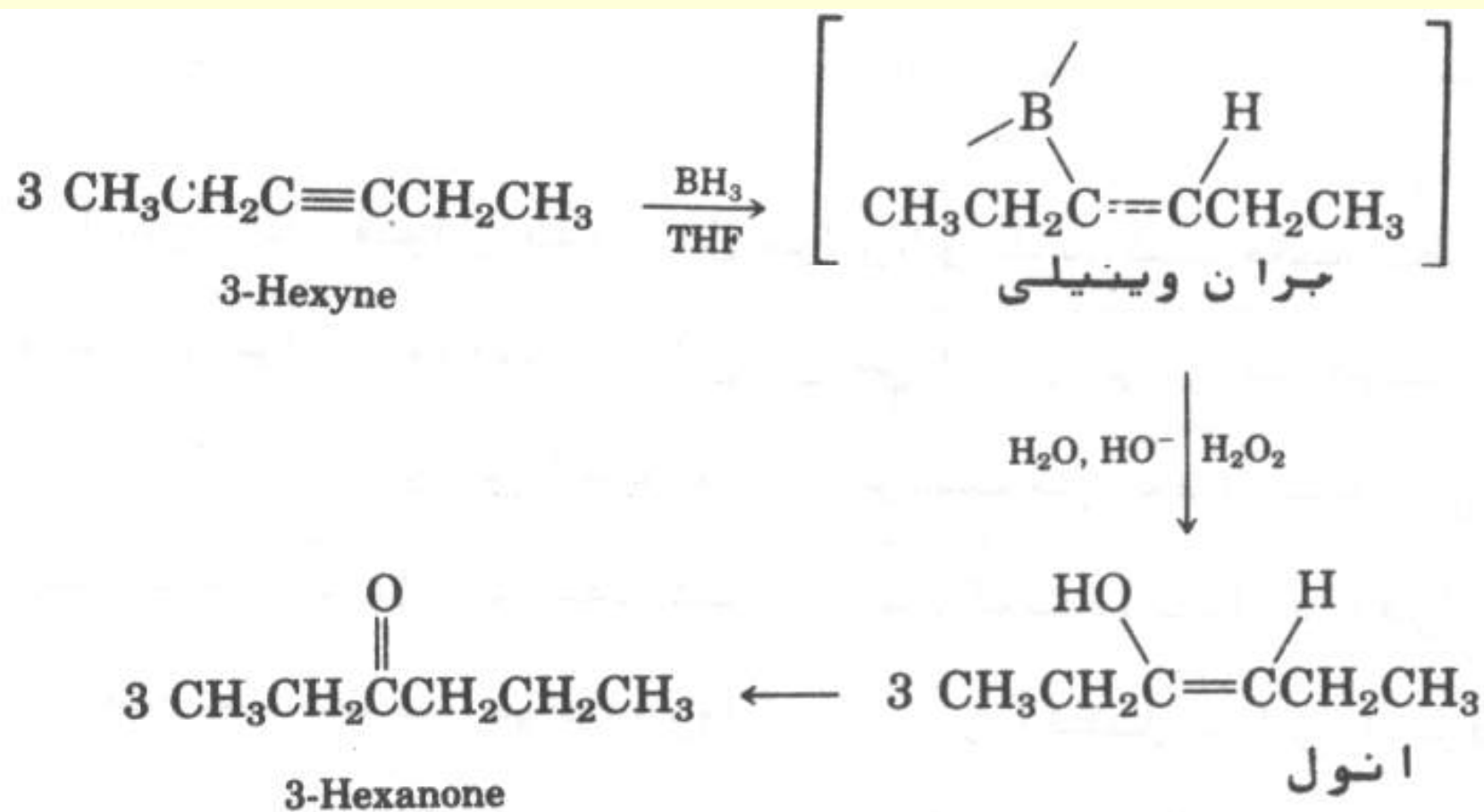
مثال

- محصول آپیوشی استیلن چیست؟ از اکسایش این محصول چه ترکیبی به دست می آید؟

• جواب

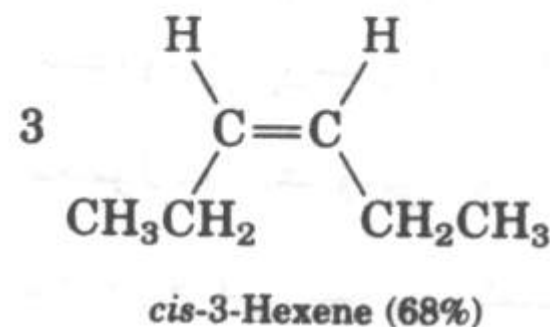
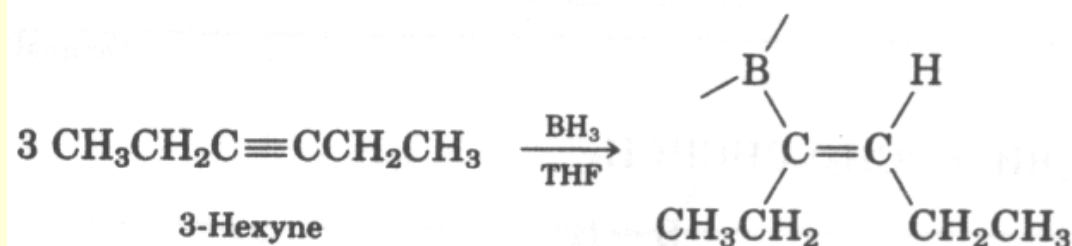
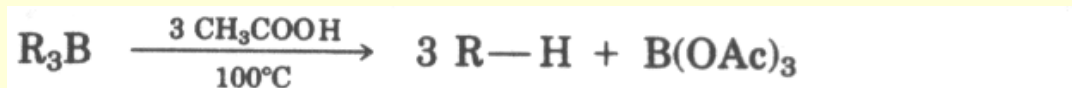


هیدروبردار شدن آلکین ها



واکنشی دیگر برای بُران های آلی

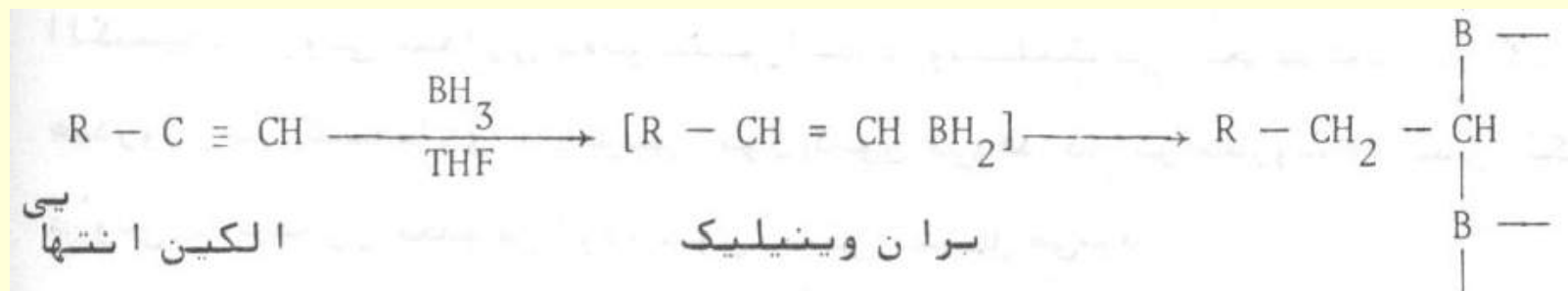
- در اثر واکنش دادن با کربوکسیلیک اسیدها پروتولیز میگردند.



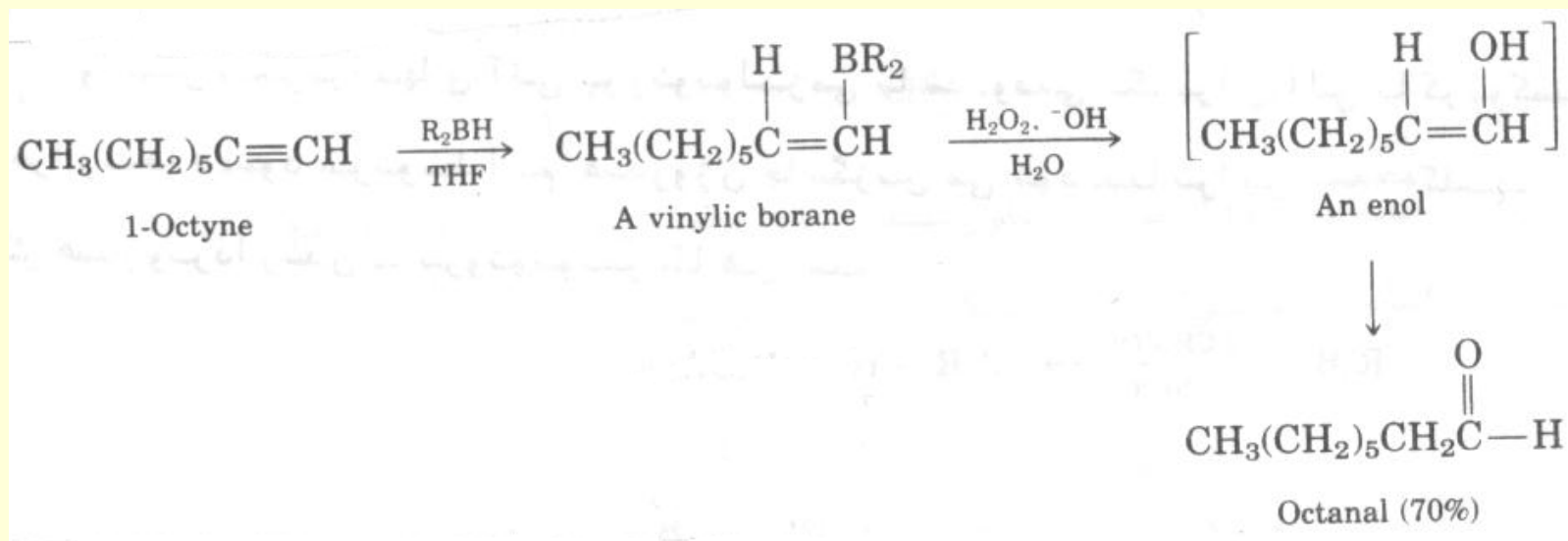
شیمی فضایی افزایش بُر به آلکین ها

- مکانیسم سین است .
- پروتونولیز وینیلک بُران توسط اسید استیک با حفظ آرایش فضایی پیوند دوگانه انجام می شود . و محصول نهایی یک آلکن سیس است .
- روش مناسبی برای تهیه آلکن های دو استخلافی سیس محسوب می شود .

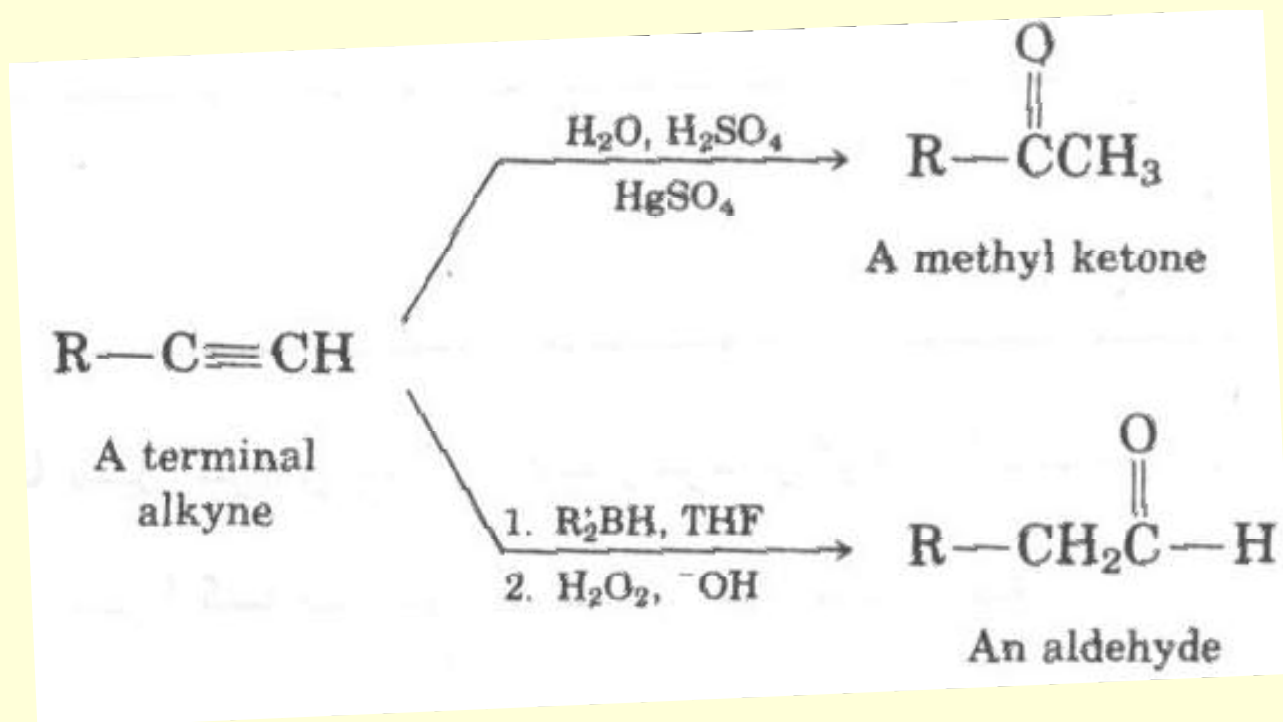
هیدروبردار شدن آلکین های انتهایی



- برای جلوگیری از افزایش دوباره بران از یک ترکیب حجیم بردار R_2BH استفاده می شود .

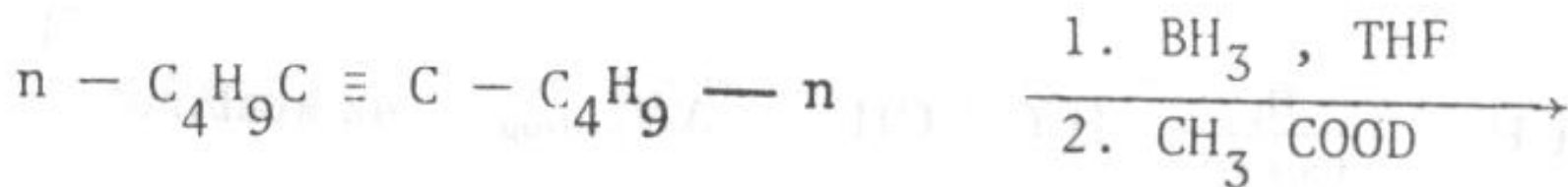


مقایسه واکنش آبیوشی مستقیم و هیدروبردار شدن آلکین ها

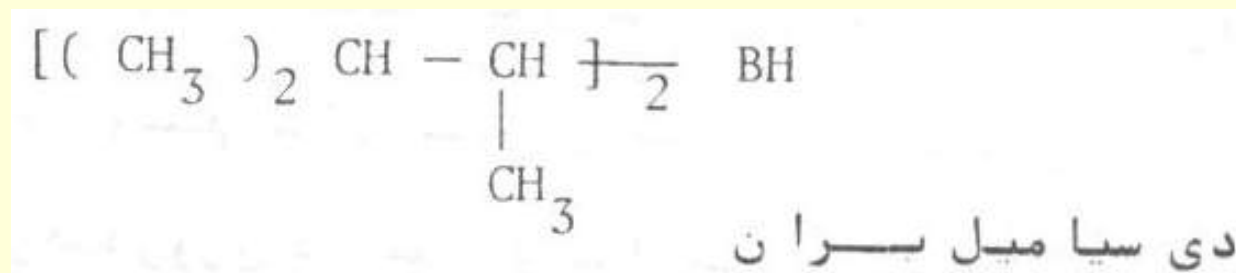


خود آزمایی

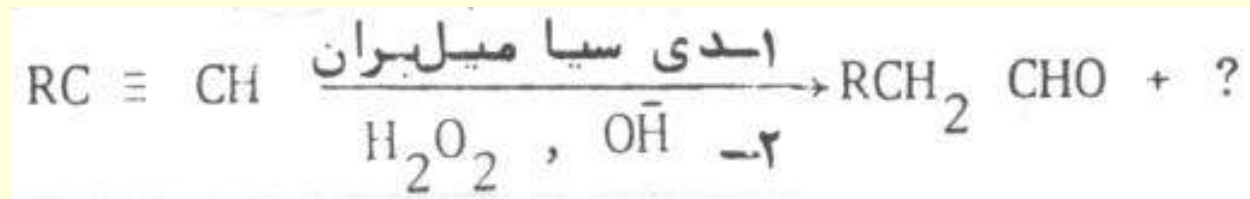
۱- واکنش زیر راه مناسبی برای وارد کردن دوتریم در مولکول آلی است. محصول واکنش را مشخص نمایید.



- ۱- از افزایش BH_3 به دوآکیوالان از یک آلکن ،
دی سیامیل برآن تولید می شود . از چه آلکنی
استفاده شده است ؟ چرا واکنش پس از افزایش دو
آلکن پیشرفت نمی نماید ؟

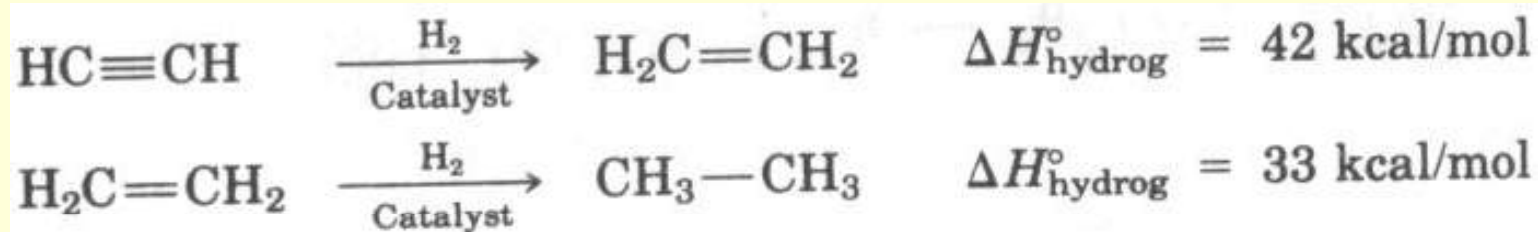


- ۳- واکنش زیر را تکمیل نمائید .

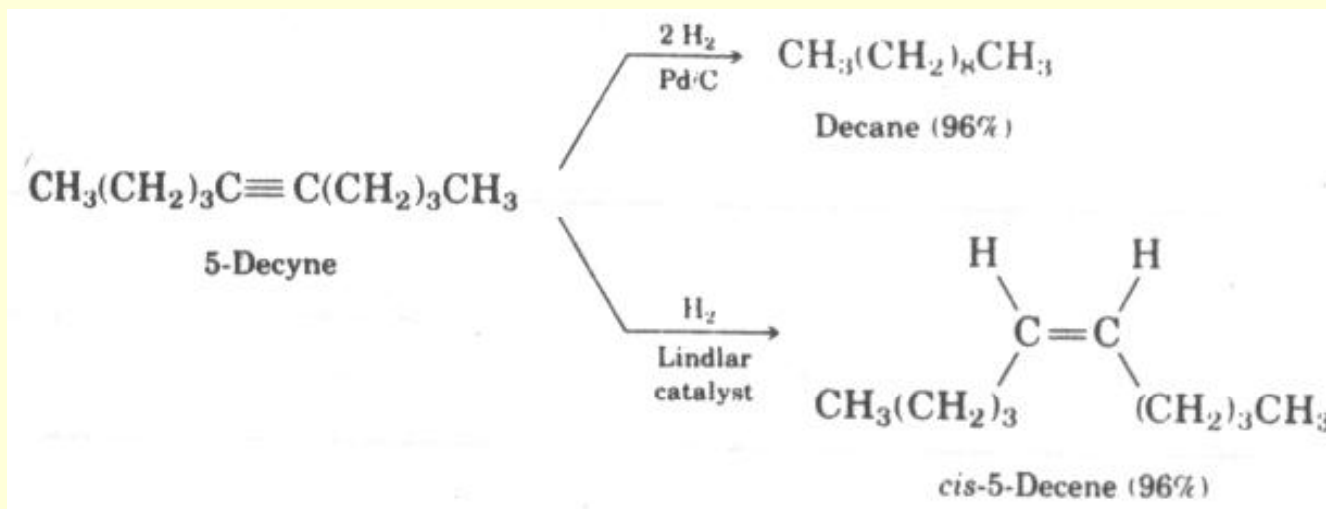


هیدروژن دار کردن (کاهش آلکین ها)

- آلکین ها آسانتر از آلکن ها کاهش می شوند .

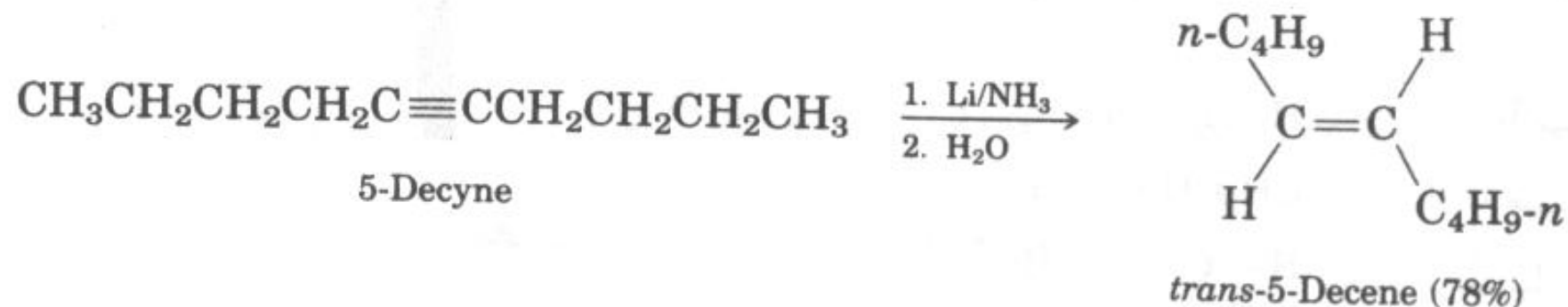


- الف) استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن



ادامه ...

- کاهش مرحله ایی با استفاده از لیتیوم یا سدیم در آمونیاک .



قدرت اسیدی استیلن

آلکین های انتهایی اسیدهای ضعیف هستند .



آن یون استیلید

• جدول مقایسه قدرت اسیدی برخی اسیدهای رایج

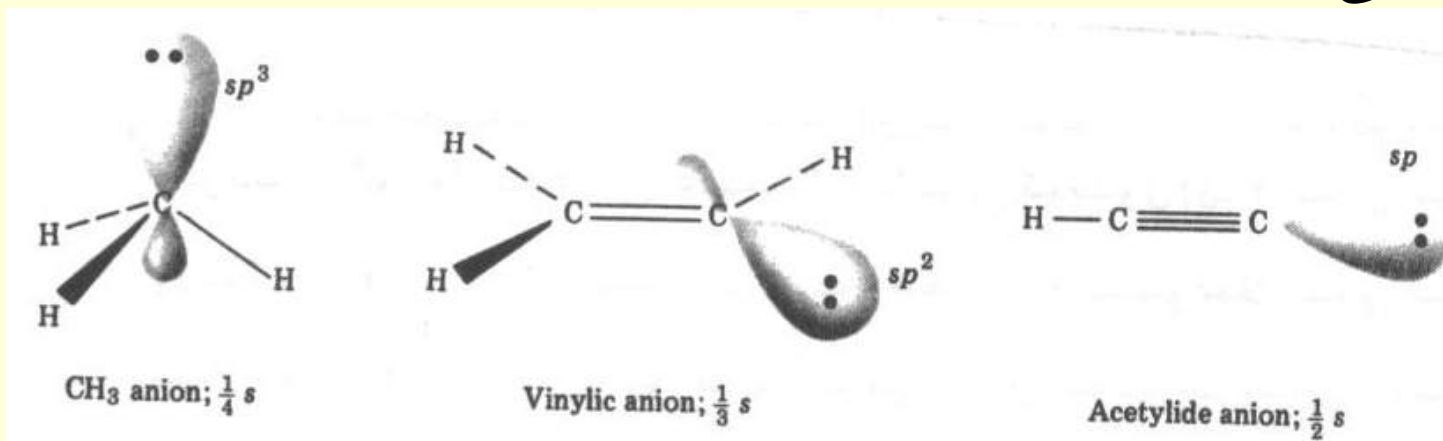
اسید	فرمول	pK _a
سولفوریک اسید	$\text{H}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}-\text{H}$	~ -9
استیک اسید	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$	4.72
آب	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	15.74
اتانول	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	16
استیلن	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	25
آمونیاک	$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	35

↑
اسید ضعیف

جدول مقایسه قدرت اسیدی هیدروکربن های ساده

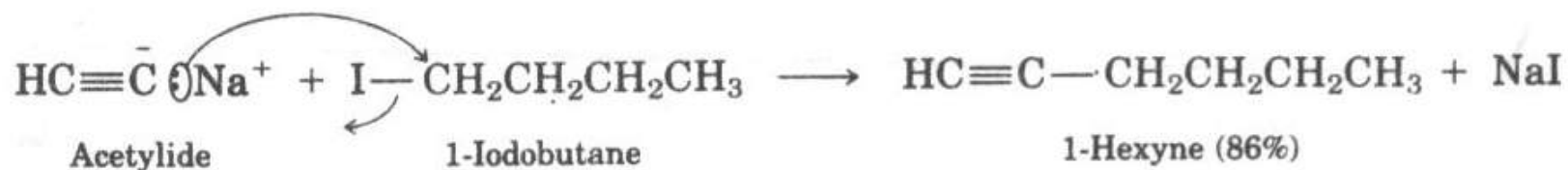
نوع	مثال	K_a	pK_a
Alkyne	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H} \rightleftharpoons \text{HC}\equiv\text{C}:\ominus + \text{H}^+$	10^{-25}	25 اسید قویتر
Alkene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}=\ddot{\text{C}}\text{H}^- + \text{H}^+$	10^{-44}	44 ↑
Alkane	$\text{CH}_3-\text{H} \rightleftharpoons :\text{CH}_3^- + \text{H}^+$	10^{-49}	49 اسید ضعیف تر

- بهترین توجیه اینکه زوج الکترون آنیونهای استیلید در sp می باشد .

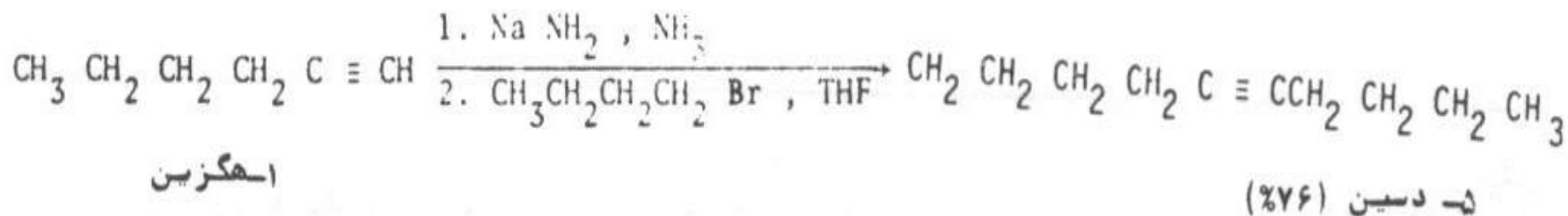


آکیل دار شدن آنیونهای استیلید

- یون های استیلید در سنتز آلی هسته دوست های بسیار خوب هستند و می توانند در ساخت اسکلت های کربنی بزرگتر شرکت نمایند .

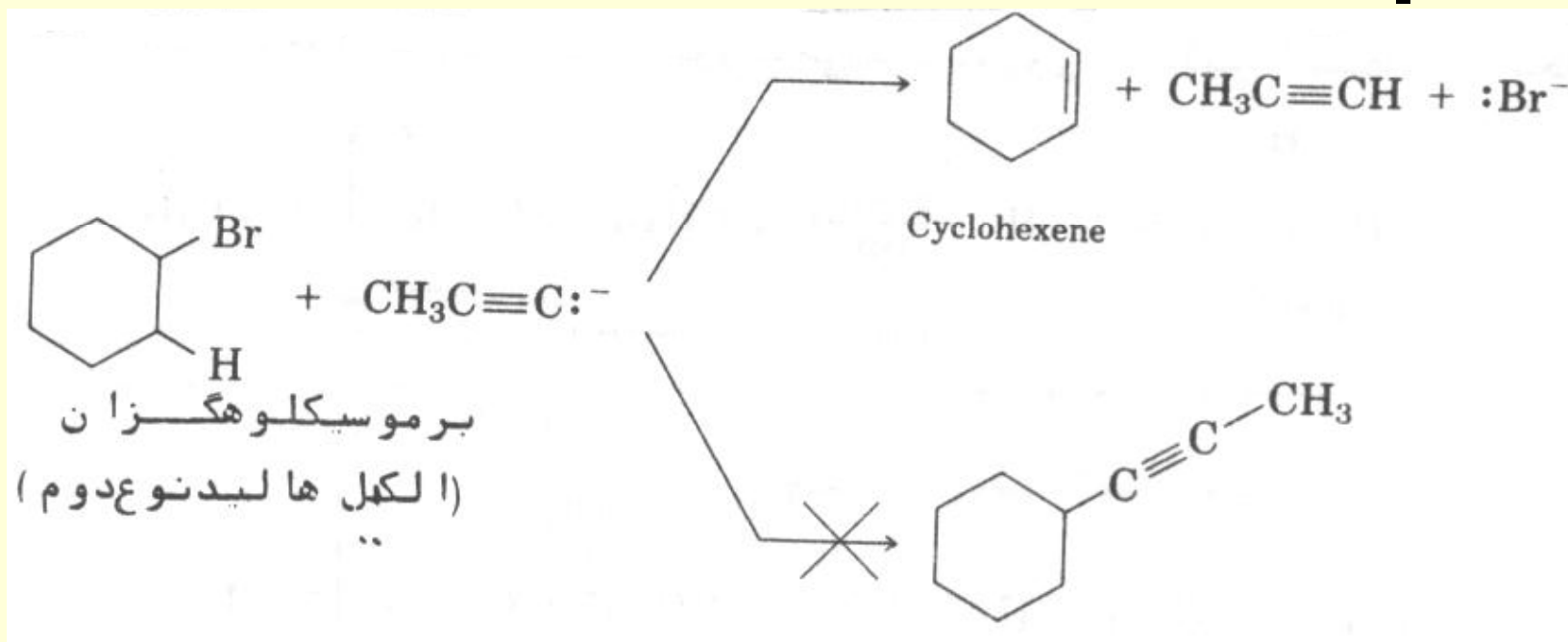


- آکیل هالیدهای شرکت کننده به نوع اول محدود می گردند .



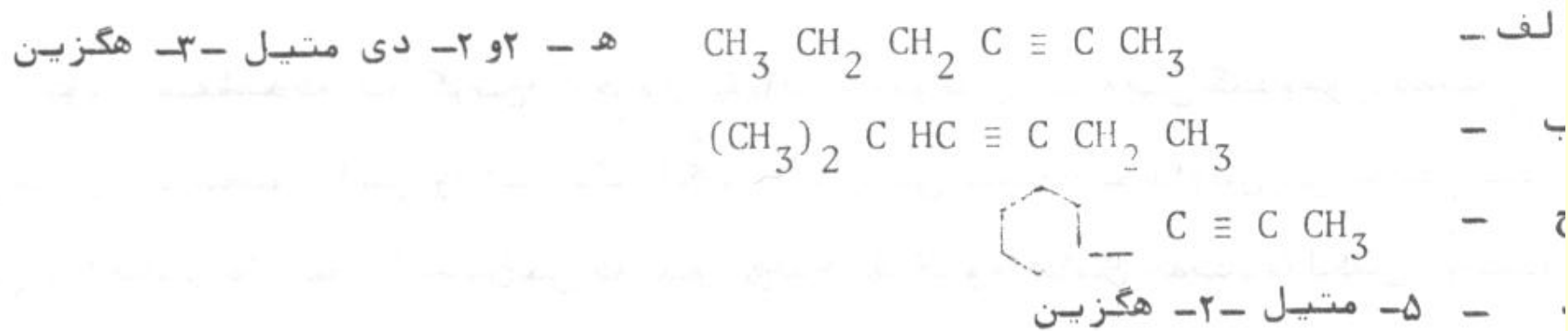
نکته

- یون استیلید در مقابل آلکیل هالیدهای نوع دوم بعنوان یک باز عمل کرده و واکنش حذفی انجام می دهد .



خود آزمایی

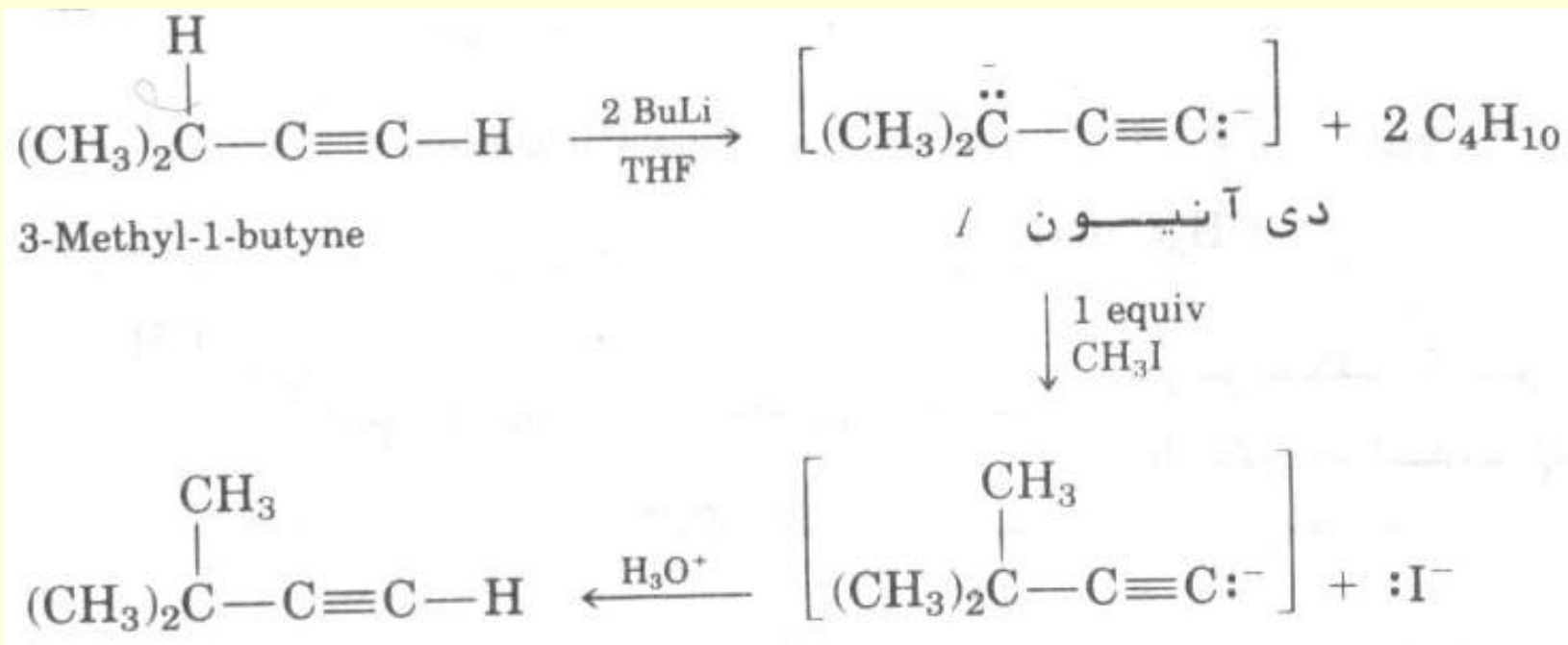
- آلکیل هالید مناسب برای تهیه هریک از محصولات زیر را مشخص نمائید .



آلکیل دار کردن آلکین دی آنیون

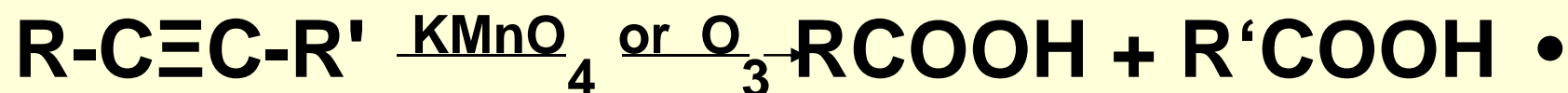
- در حضور بازهای قوی پروتونهای پروپاژیلی می توانند کنده شوند در نتیجه دی آنیون ایجاد می شود .
- در افزایش یک اکیوالان از آلکیل هالید نوع اول ، گروه آلکیل فقط روی موقعیت بسیار فعال پروپاژیلی صورت می پذیرد .

آکیڈار کردن آکین دی آنیون

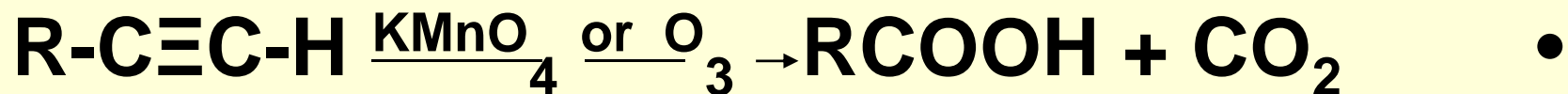


گسسته شدن اکسایشی پیوند سه گانه در آلکین ها

- آلکین های درونی



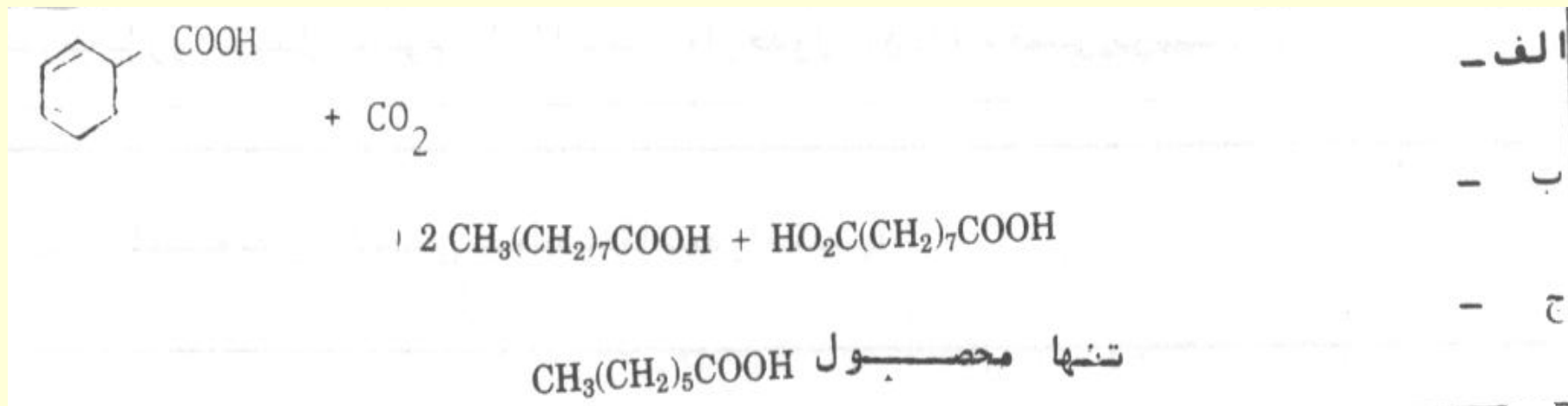
- آلکین های انتهایی



- کاربرد این واکنش ها در تشخیص ساختمان است .

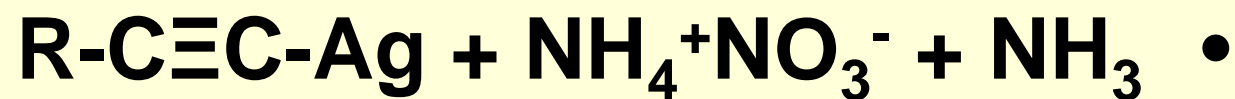
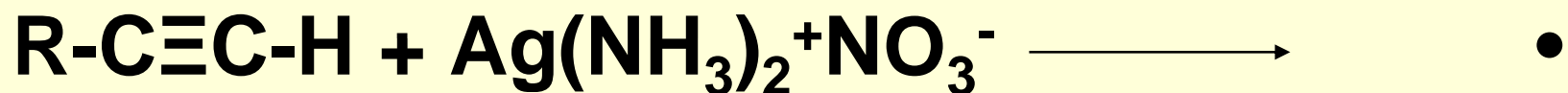
خود آزمایی

- از گسسته شدن اکسایشی آلکین ها محصولات زیر به دست آمده اند. ساختمان آلکین اولیه را تعیین کنید.



شناسایی آلکین ها

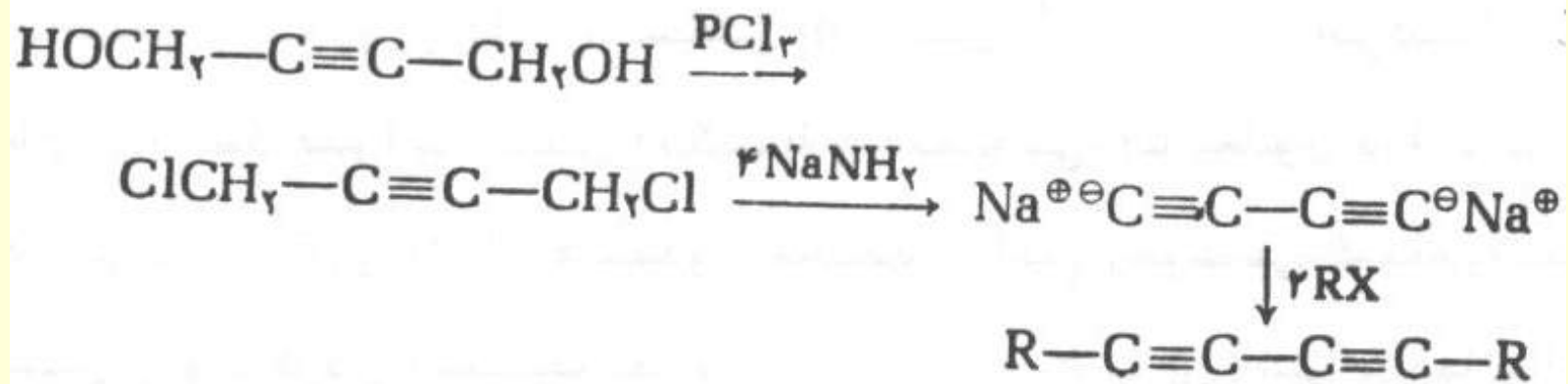
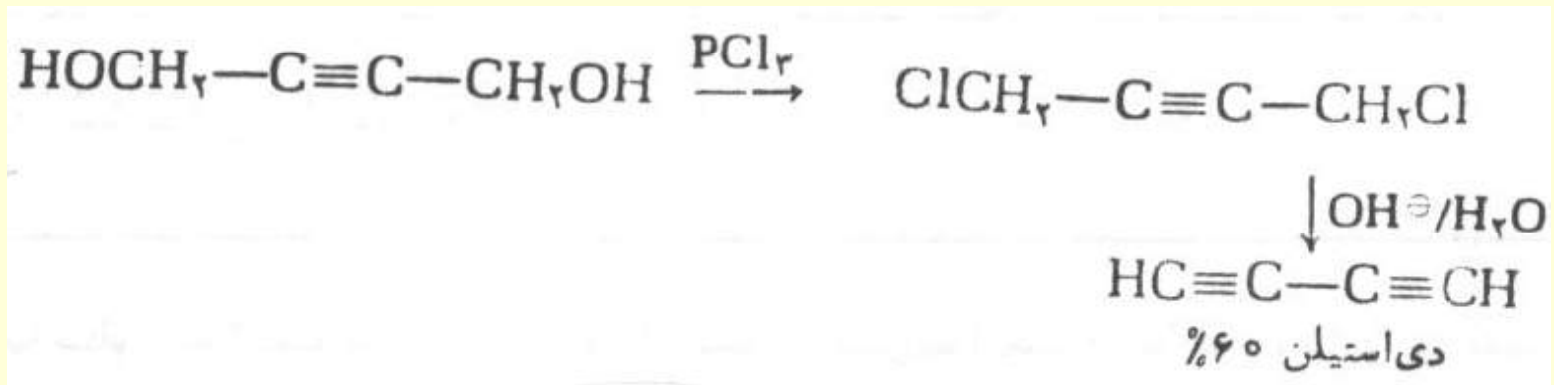
• استیلن های انتهایی



• $\text{R-C}\equiv\text{C-Ag}$ در حالت خشک در اثر ضربه به شدت منفجر می شود . در حالت مرطوب اگر با اسید نیتریک و یا محلول آبی سیانید واکنش داده شود مجدداً استیلن مربوطه به دست می آید .

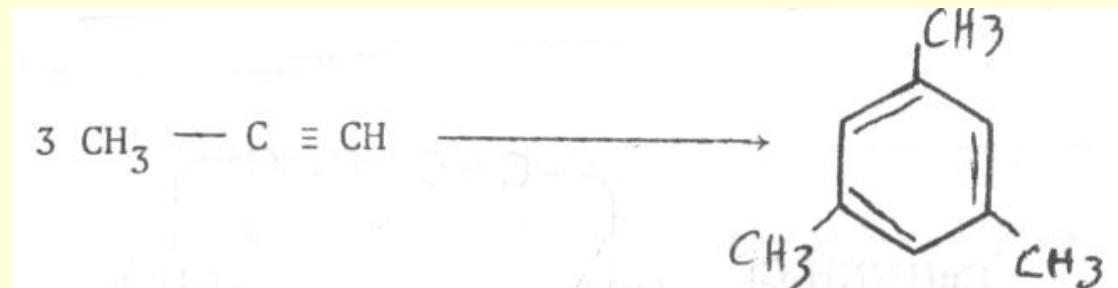
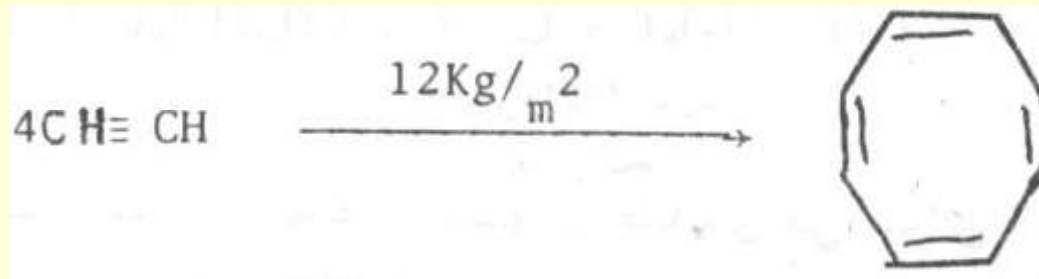
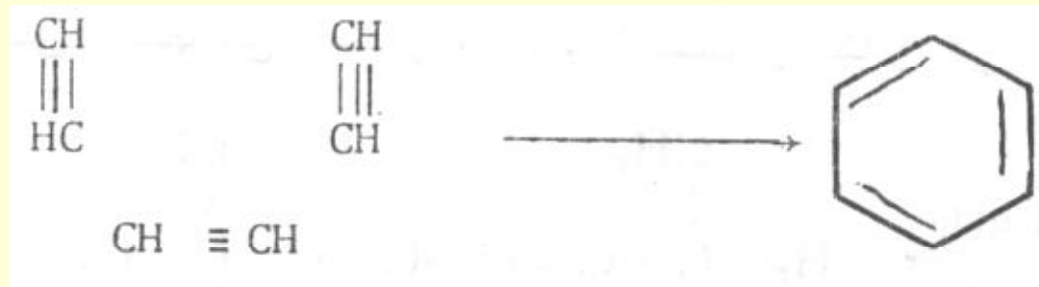
تهیه دی استیلن

- به آسانی طبق واکنشهای زیر تهیه می شود .



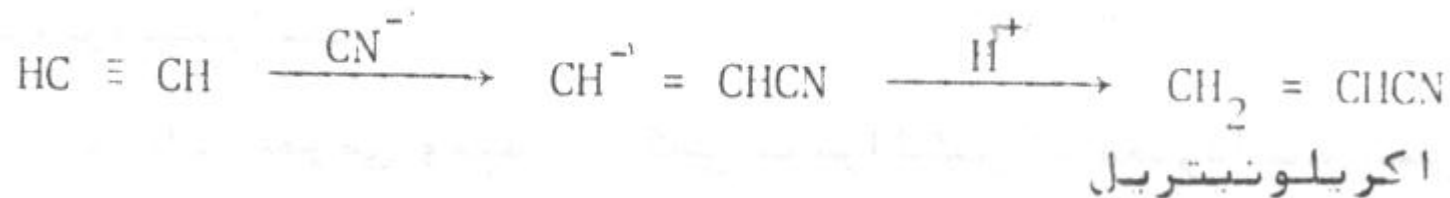
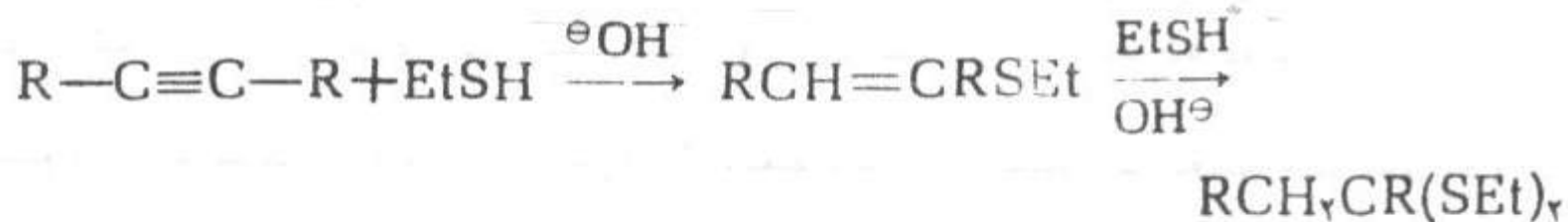
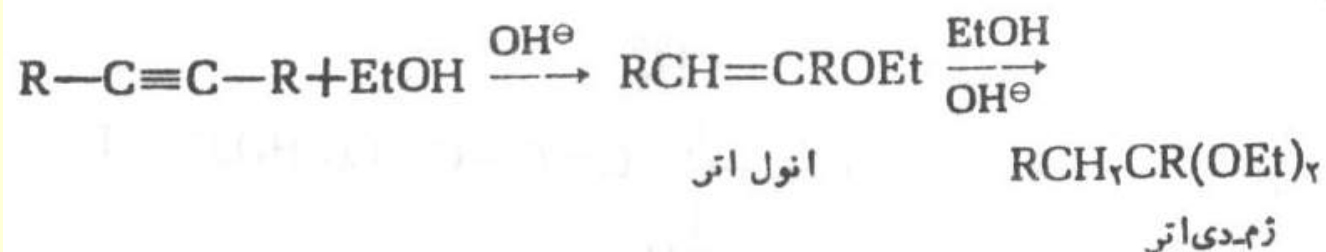
پلیمری شدن

- مثال هایی از آن واکنش های زیر می باشند



افزایش هسته دوست بر آلکین ها

• مثال ها

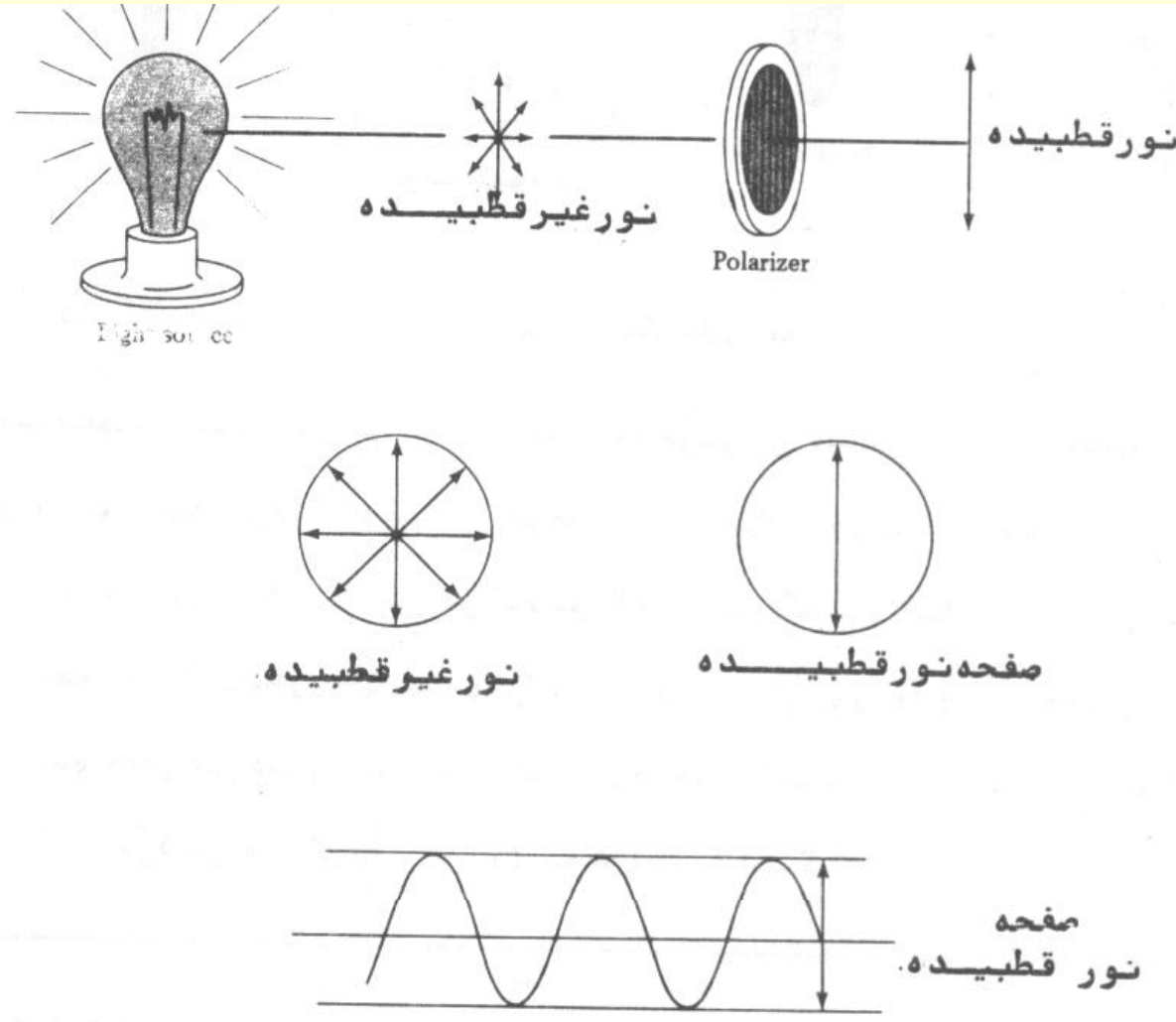


● فصل هشتم

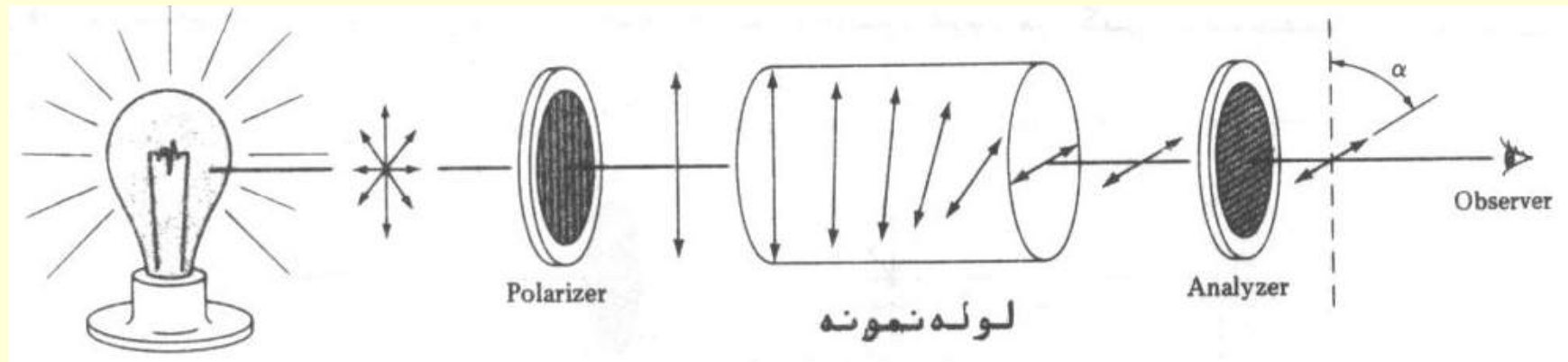
● مقدمه ای بر شیمی فضایی

نور قطبیده (پلاریزه)

• تهیه نور قطبیده



طرحی از یک پلاریمتر



فعالیت نوری

- بیو در سال ۱۸۱۵ کشف نمود که اگر نور قطبیده از بعضی مولکولهای آلی عبور نماید ، صفحه قطبش نور می چرخد .
- او این پدیده را ناشی از برخی خواص ذاتی ملکولی دانست .
- مقدار چرخش توسط پلاریمتر اندازه گرفته می شود .

چرخش ویژه

- مقدار چرخش به غلظت و طول مسیر نمونه تناسب دارد .
- ترکیبی که نور پلاریزه را به راست به چرخاند “راست گردان” و اگر به چپ به چرخاند چپ بگرداند “چپ گردان” اتلاق می شود .
- $[\alpha]_D$ عبارتست از چرخش مشاهده شده در مورد نوری (خط زرد سدیم) در لوله ای به طول یک دسیمتر و نمونه ای به غلظت یک گرم در میلی لیتر

چرخش ویژه چند مولکول آلی

$$[\alpha]_D = \alpha / l \times c$$

•

ترکیب	درجہ $[\alpha]_D$	ترکیب	درجہ $[\alpha]_D$
کا مفسور	+ 44.26	پنی سیلین V	+ 223
مرفین	- 132	نئوسدیم گلوٹامات	+ 25.5
سوکرروز	+ 66.47	بنزن	0
	- 31.5	اسید استیک	0

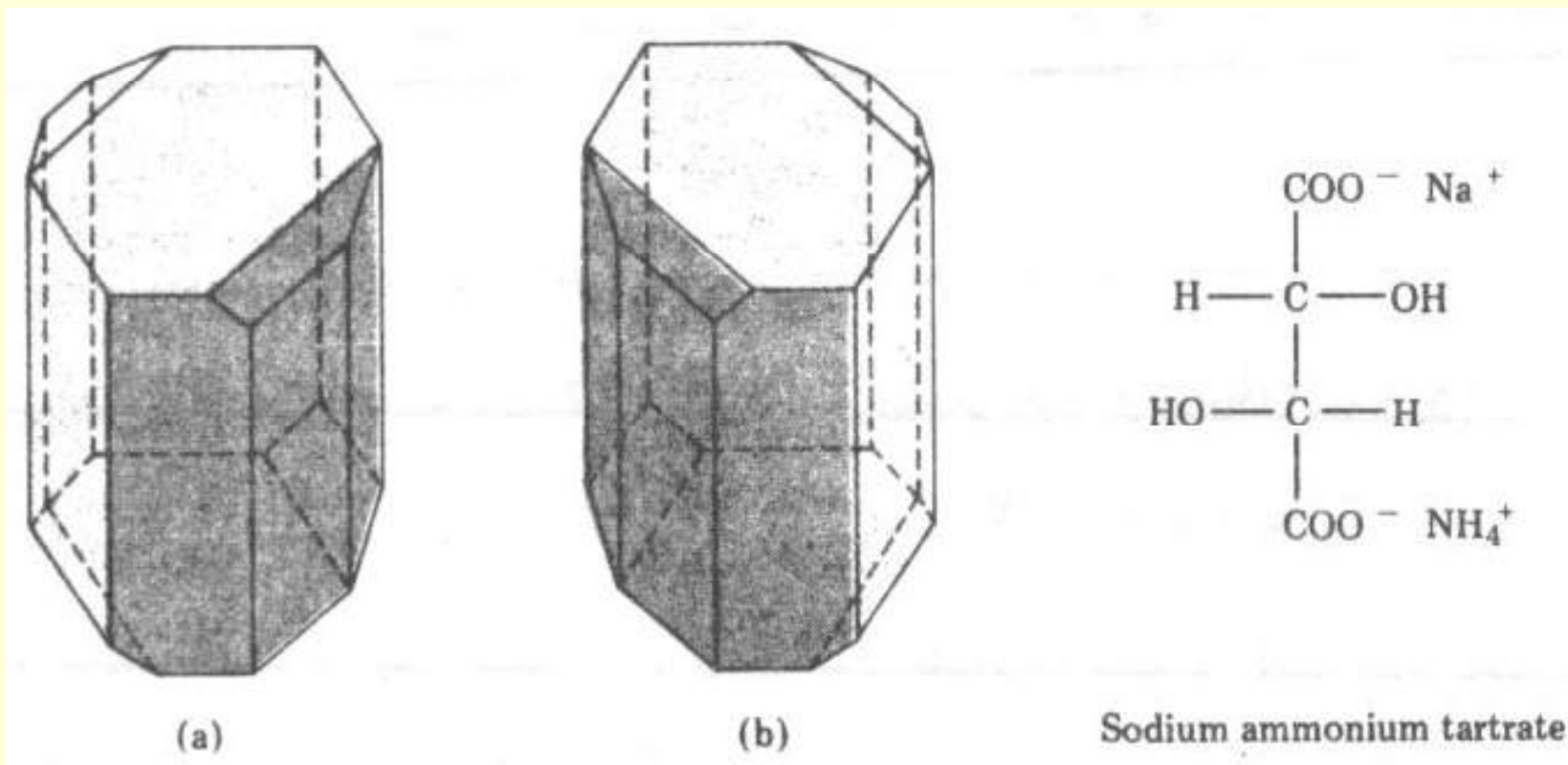
خود آزمایی

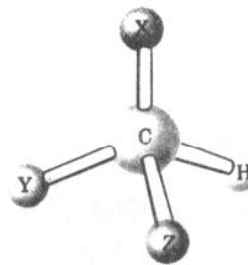
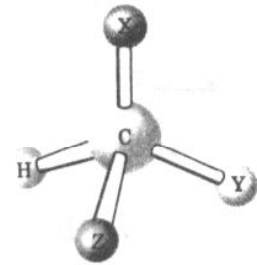
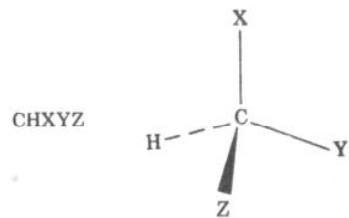
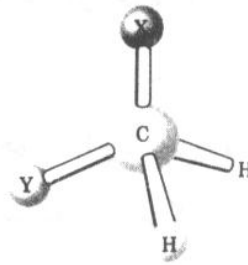
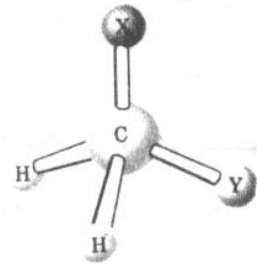
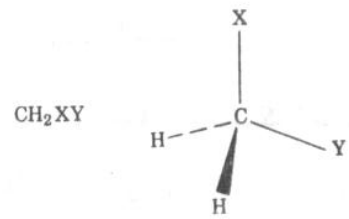
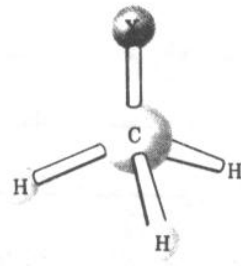
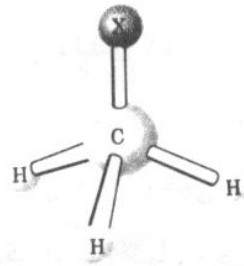
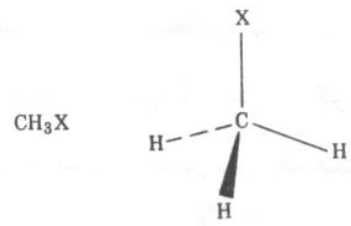
- ۱.۵ گرم از کونین که جزء اصلی سم شوکران است ، را در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و در لوله نمونه به طول 5Cm قرار داده اند . مقدار چرخش نور خط زرد سدیم $+1.2^{\circ}$ به دست آمده است . چرخش ویژه این ترکیب را مشخص نمایید .

کشف اناتیومری توسط پاستور

- دونوع بلور در دمای پائینتر از 28°C از محلول غلیظ سدیم آمونیم تارتارات به دست آورد .
- تصاویر آینه ای ایندونوع بلور بر یکدیگر غیر قابل انطباق بودند . یعنی بلورها متقارن نبودند .
- پاستور با پنس این بلورها را از هم جدا نمود .
- چرخش ویژه آنها با هم برابر و با علامت مختلف بودند . هر چند که نمک اصلی فعال نوری نبود .

بلورهای سدیم آمونیم تارتارات

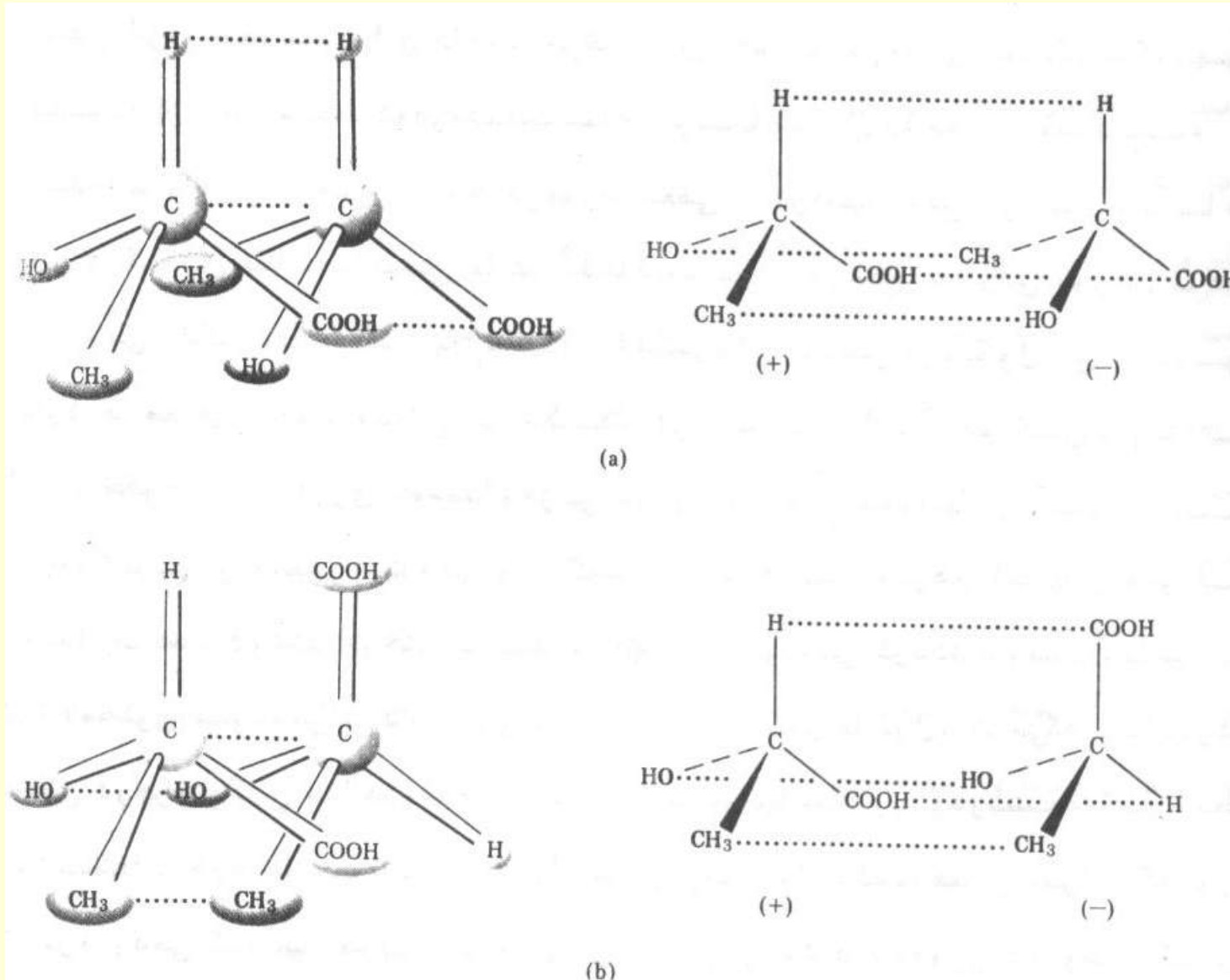




مقایسه وضعیت سه
مشتق متان با تصاویر
آینه آنها



غیر قابل انطباق بودن دو ایزومر نوری لاکتیک اسید

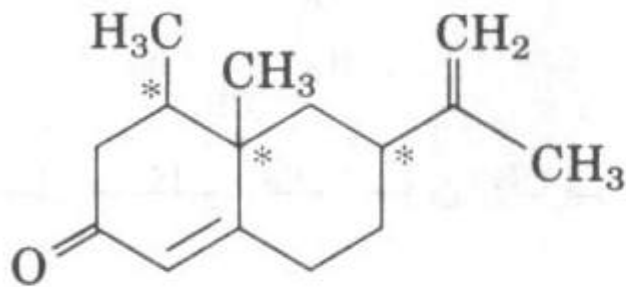


کایرالیت

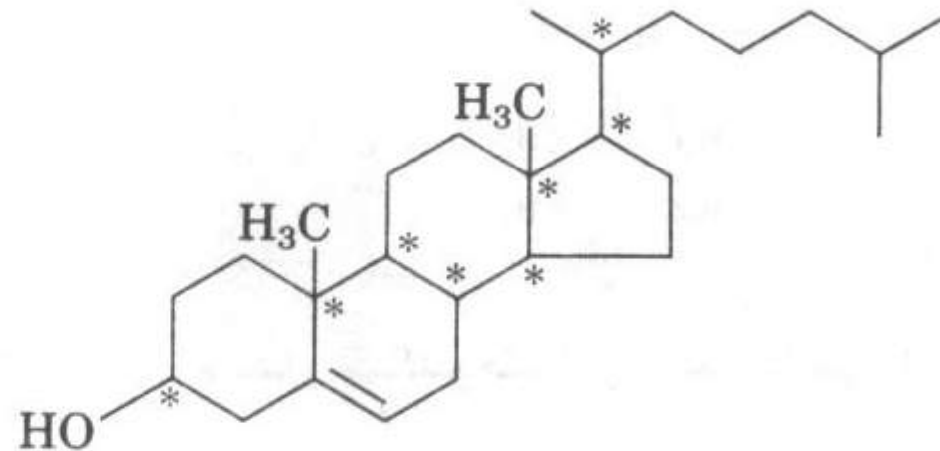
- یک ترکیب فعال نوری بر تصویر آینه ای خود قابل انطباق نیست ، به چنین ترکیبی کایرال می گویند .
- اگر ترکیبی صفحه تقارن داشته باشد نمی تواند کایرال باشد .
- ترکیب فعال نوری و تصویر آینه ای آنرا زوج انانتیومر می نامند .

اتم های کربن کایرال

- اتم های متصل به چهار گروه مختلف هستند .
- (مثال) اتم های ستاره دار در ترکیبات زیر :



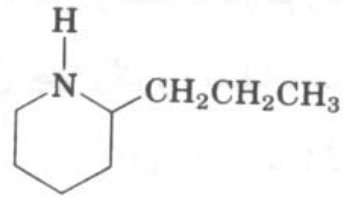
Nootkatone (grapefruit oil)



Cholesterol

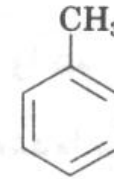
خود آزمایی

۱- ترکیبات کایرال و غیر کایرال کدامند؟



Coniine

(ب)



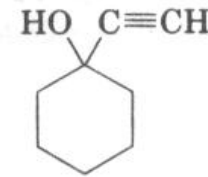
Toluene

(الف)



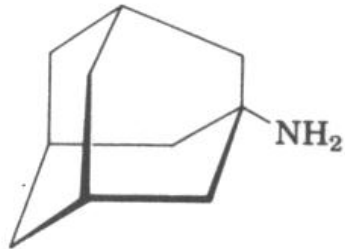
Serine

(د)



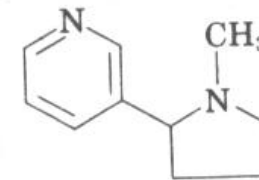
1-Ethynylcyclohexanol

(ج)



Aminoadamantane
(antiviral agent)

(و)



Nicotine

(ه)

قواعد توالی اینگولد - پرلوگ

- اتم های متصل به کربن را برحسب کاهش وزن اتمی مرتب نمائید .
- اگر تقدم مشخص نگردید ، از دومین و... اتم استفاده کنید .
- اتمی که با پیوند چندگانه به اتم دیگر متصل است ، به عنوان چند اتم که با پیوندهای ساده به اتم دیگر اتصال دارد تلقی می شود .

مشخصه های R & S

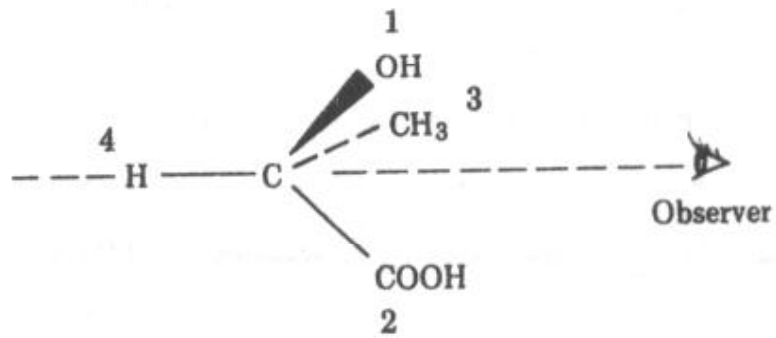
۱- برحسب کاهش وزن اتمی عناصر متصل به کربن را مرتب کنید .

۲- اگر تقدم مشخص نشد ، از دومین و .. اتم استفاده کنید .

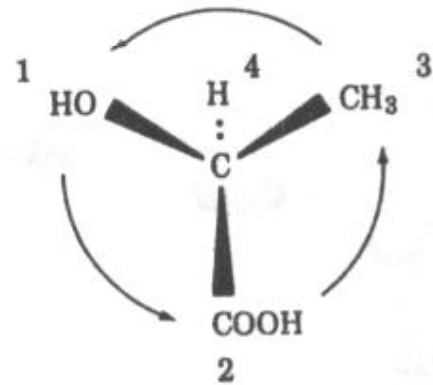
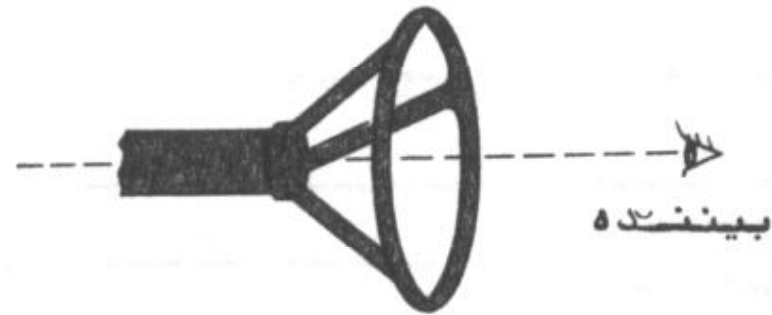
۳- اتمی که با پیوند چندگانه به اتم دیگر متصل است ، به عنوان چند اتم به حساب می آید که با پیوند ساده به آن اتم متصل است .

- حال به مولکول در حالتی توجه نمائید که گروه با کمترین ارجحیت از شما دور شده باشد و آنرا نه بینید . اگر باقیمانده گروه هاپتوری قرار گرفته باشند که جهت نگاه به ترتیب کاهش ارجحیت در جهت عقربه ساعت باشد . کانفیگوریشن جسم R و در غیر اینصورت S می باشد .
- مشخصه کانفیگوریشن ارتباطی به راست گردان یا چپ گردان بودن جسم ندارد .

مثال



(+)-Lactic acid



S configuration (left turn of steering wheel)

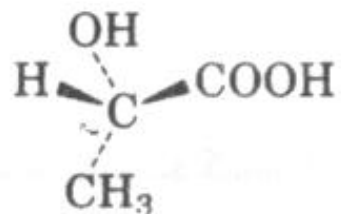
خود آزمایی

- بر اساس قواعد اینگولد - پرلوگ ارجحیت ها را در هر دسته استخلافهای زیر مشخص کنید .

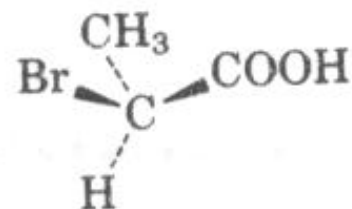
—H, —Br, —CH ₂ CH ₃ , —CH ₂ CH ₂ OH	الف -
—CO ₂ H, —CO ₂ CH ₃ , —CH ₂ OH, —OH	ب -
—CN, —CH ₂ NH ₂ , —CH ₂ NHCH ₃ , —NH ₂	ج -
—Br, —CH ₂ Br, —Cl, —CH ₂ Cl	د -

آرایش فضایی R&S مولکولهای زیر را تعیین کنید .

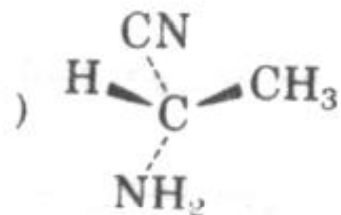
•



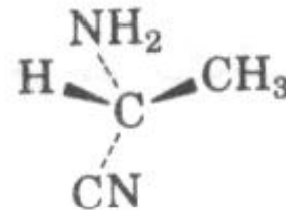
ب



الف



د



ج

دیاسترئومرها

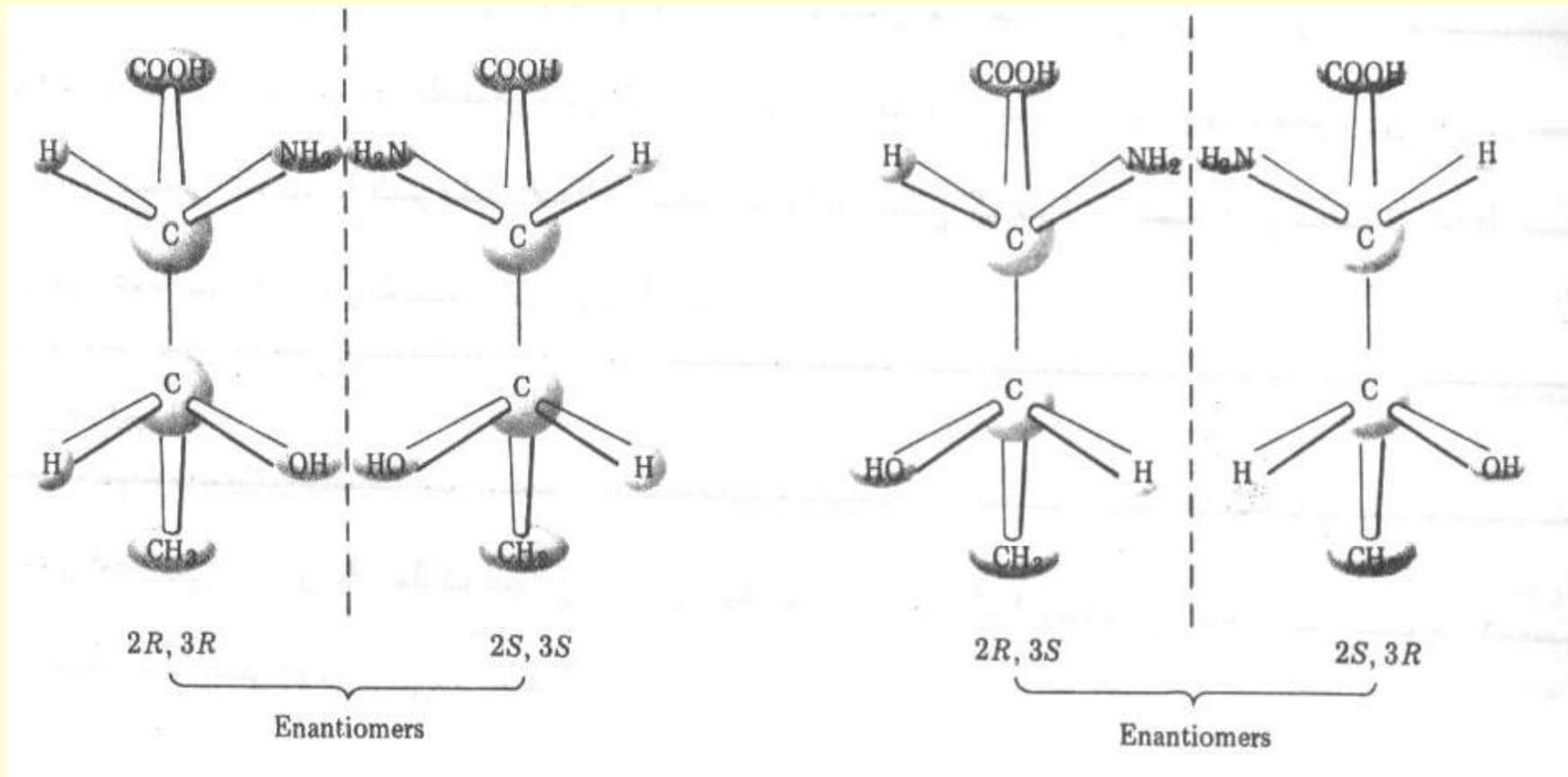
- اگر بیش از یک کربن کایرال در جسم وجود داشته باشد (n)، تعداد ایزومرهای فضایی 2^n خواهد بود .
- **مثال :** ترئونین دارای دو کربن نامتقارن است ، لذا دارای ۴ ایزومر فضایی می باشد .
- این ایزومرها به دودسته دو تایی (اجزاء هر دسته نسبت به هم انانتیومر) هستند تقسیم می شوند .
- یک جزء از هر دسته نسبت به جزیی از دسته دیگر دیاسترئوایزومر می باشد .

● توجه:

- اناکتیومرها در کلیه خواص فیزیکی (به جز اثر بر نور پلاریزه) و شیمیایی (به جز واکنش با جسم فعال نوری دیگر) با هم یکسانند. لذا اجسام متفاوت به حساب نمی آیند.
- دیاسترئومرها در کلیه خواص فیزیکی و شیمیایی با هم متفاوت هستند، لذا اجسام متفاوت محسوب می شوند.

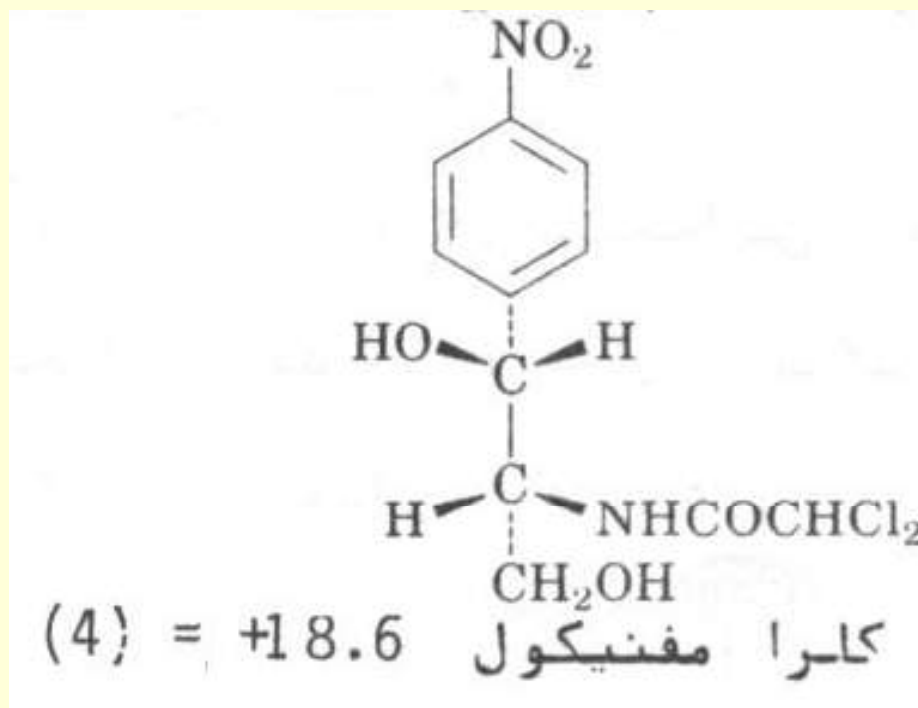
• برای تعیین مشخصه کانفیگوریشن هر دیاسترئومر
 بایستی مشخصه R&S هر مرکز کایرال بیان گردد .

• مثال :



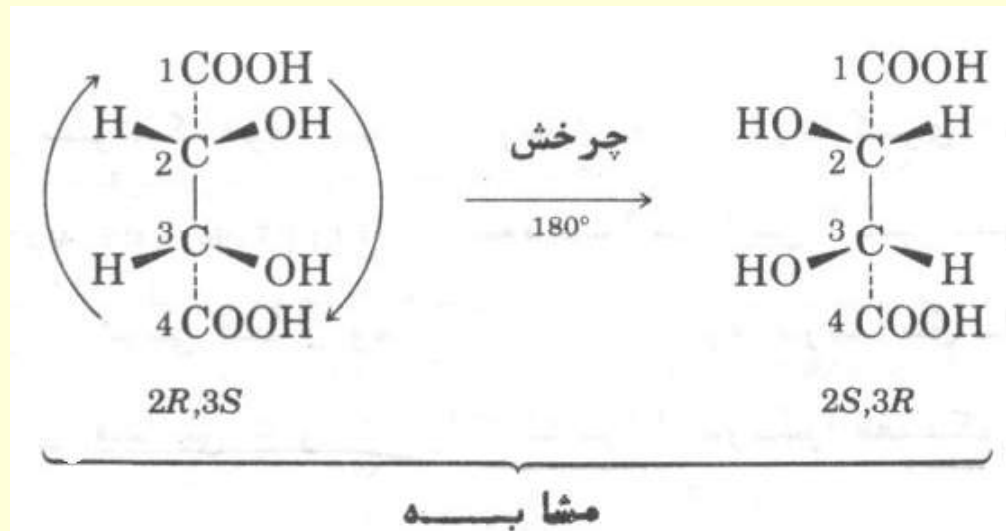
خود آزمایی

- آرایش فضایی مراکز کایرال در کلرامفنیکول را تعیین کنید .



ترکیبات مزو

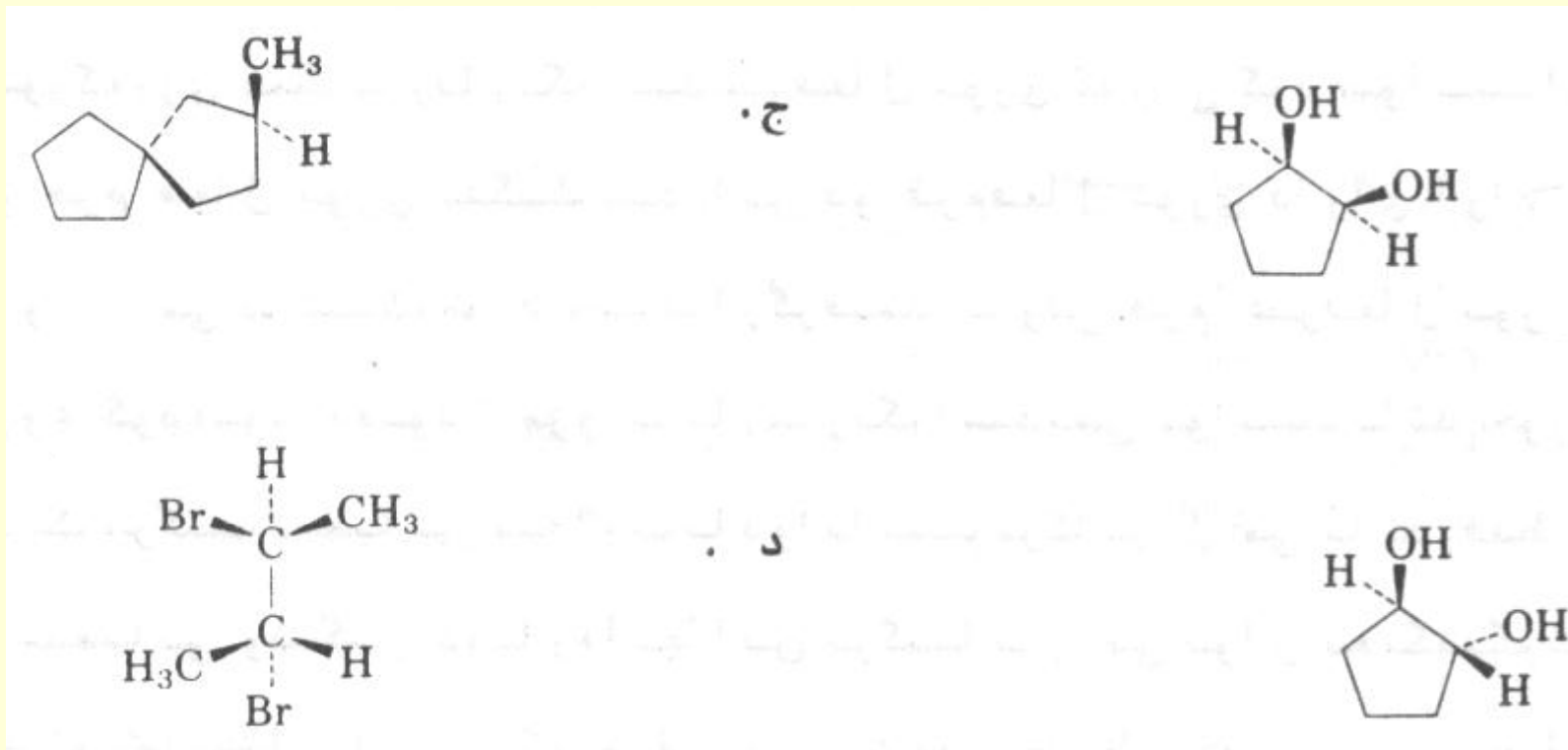
- اگر در یک جسم با تعدادی مراکز کایرال یک صفحه تقارن وجود داشته باشد ، از تعداد آسترنو ایزومرها کم می گردد .
- مثال : دو ایزومر فضایی در تارتاریک اسید یکسانند .



- فرم مزو

خود آزمایی

- ترکیبات مزو را در مولکولهای زیر مشخص کنید .

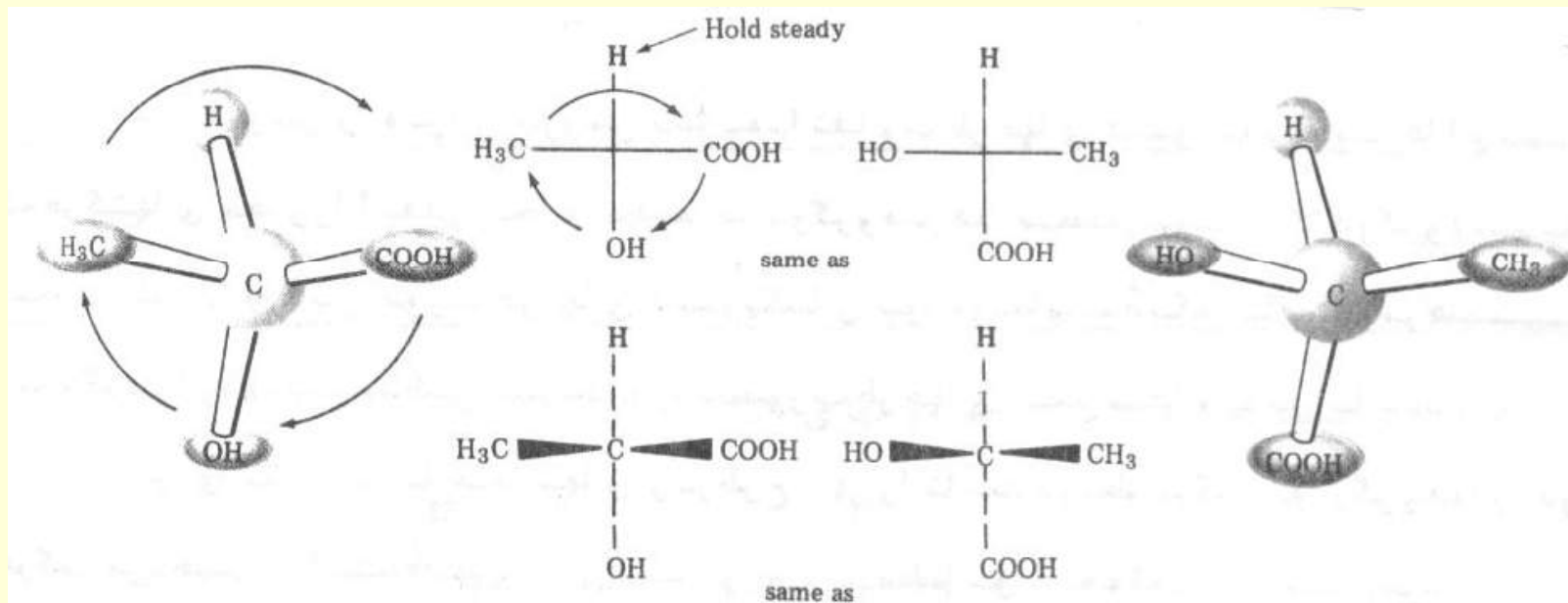


مخلوط های راسمیک

- به مخلوط ۵۰:۵۰ زوج انانتیومرها مخلوط راسمیک اتلاق می شود . چنین مخلوط ها بر نور پلاریزه بی اثر می باشند .

• طرح فیشر

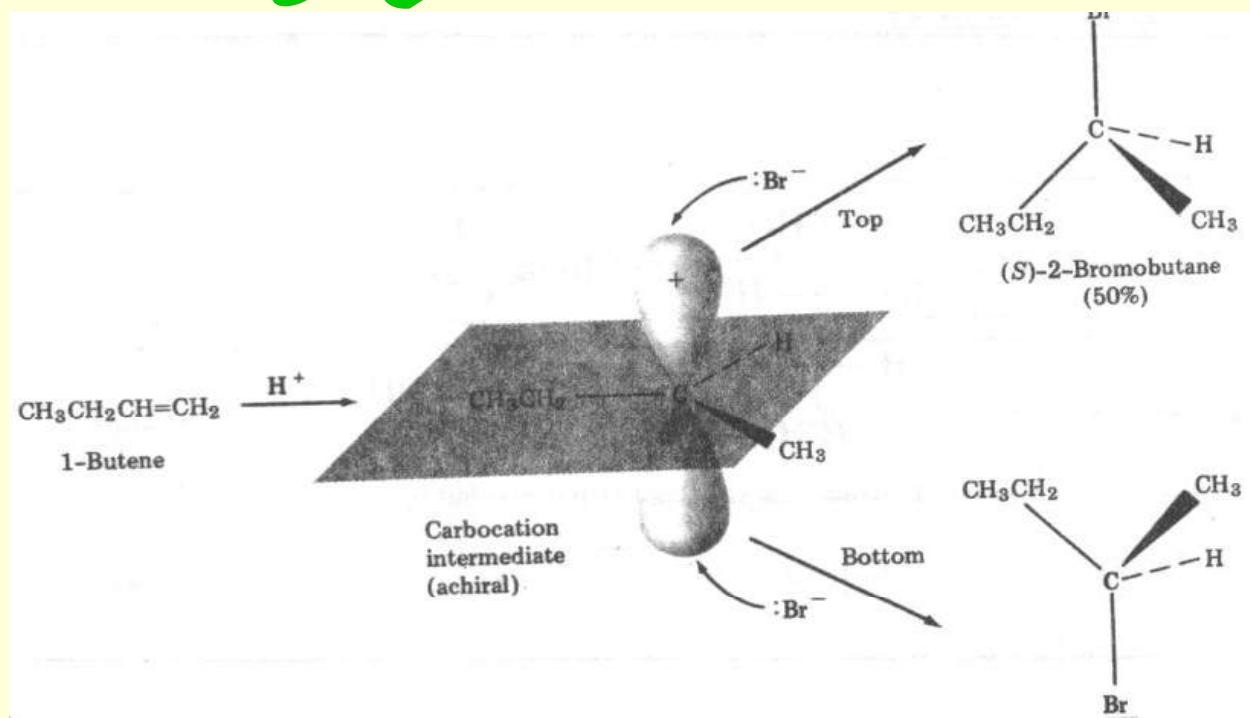
- در نگاه به یک مرکز کایرال دو گروه که به ناظر نزدیک می شوند را روی پاره خط افقی و دو گروهی که از ناظر دور می شوند را روی پاره خط عمودی قرار میدهند .



- یکبار (تعداد فرد) جابجایی گروه ها در یک کربن کایرال انانتیومر دیگر به دست می آید.
- دو (تعداد زوج) جابجایی گروه ها در کربن کایرال در مشخصه کانفیگوریشنی تغییری بوجود نمی آورد.

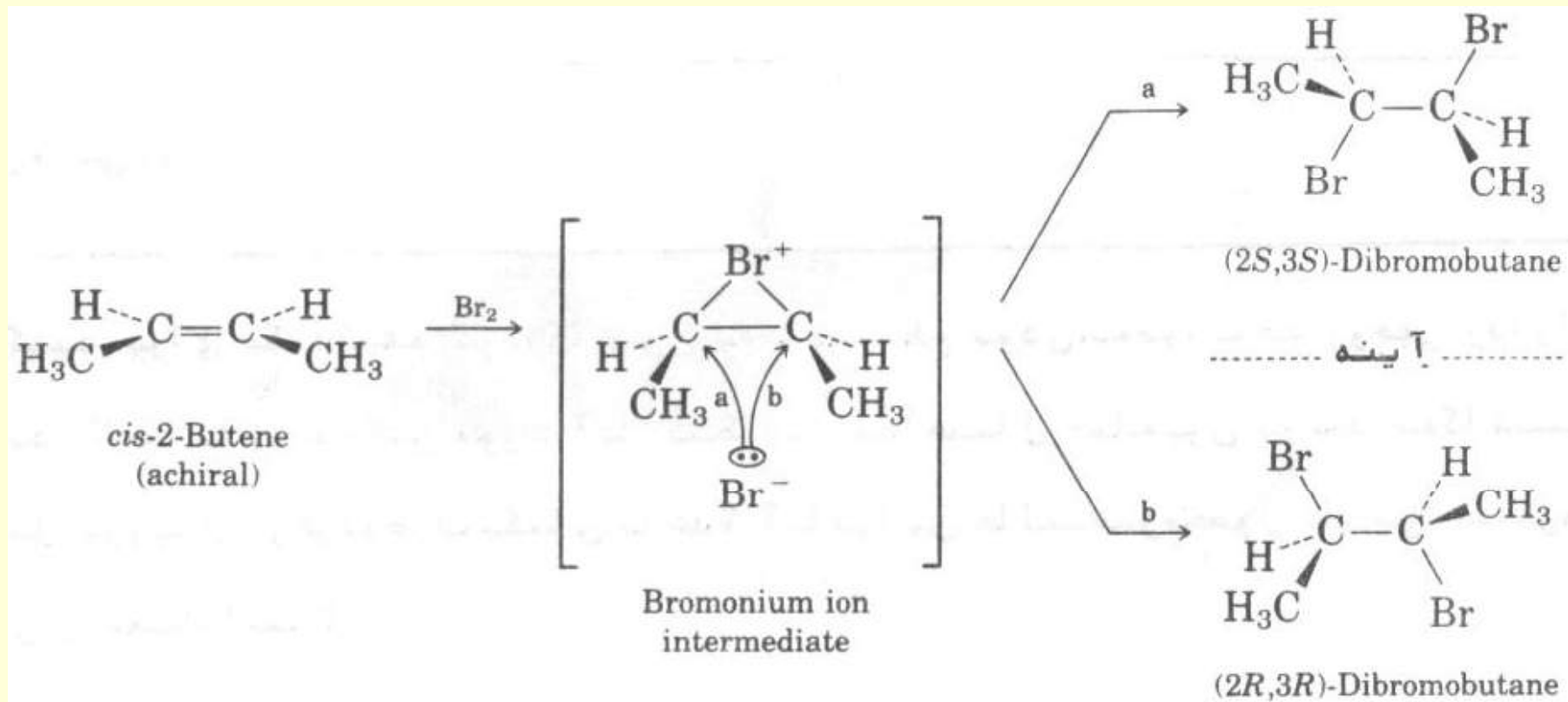
شیمی فضایی افزایش برم به آلکن ها

- چرا محصول واکنش یک مخلوط راسمیک است ؟
- زیرا پس از افزایش پروتون کاربوکاتیون تولید می شود ،
حمله هالید از دو سوی کاربوکاتیون مسطح می تواند انجام
شود .

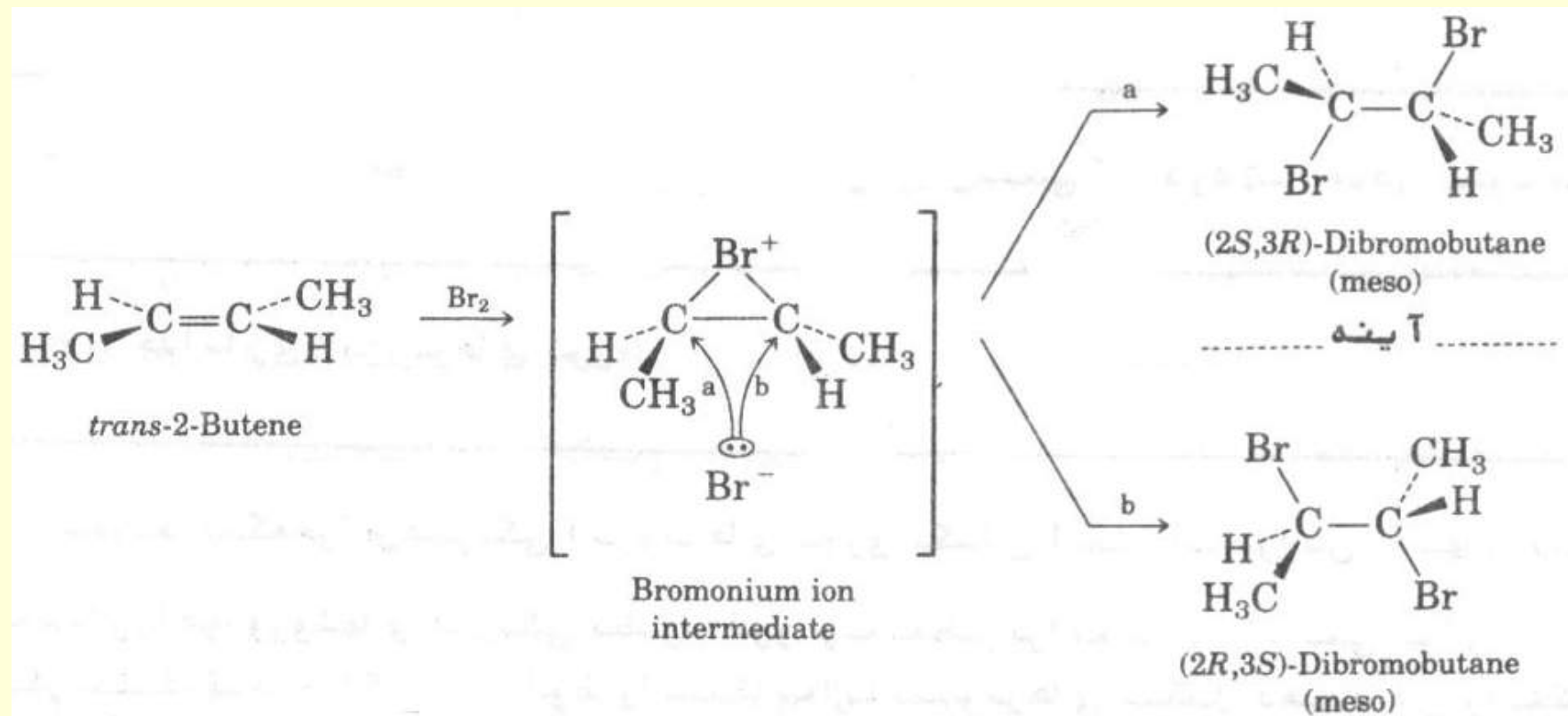


شیمی فضایی افزایش Br_2 به آلکن ها

- سپس ۲-بوتن : محصول مخلوط راسمیک است .

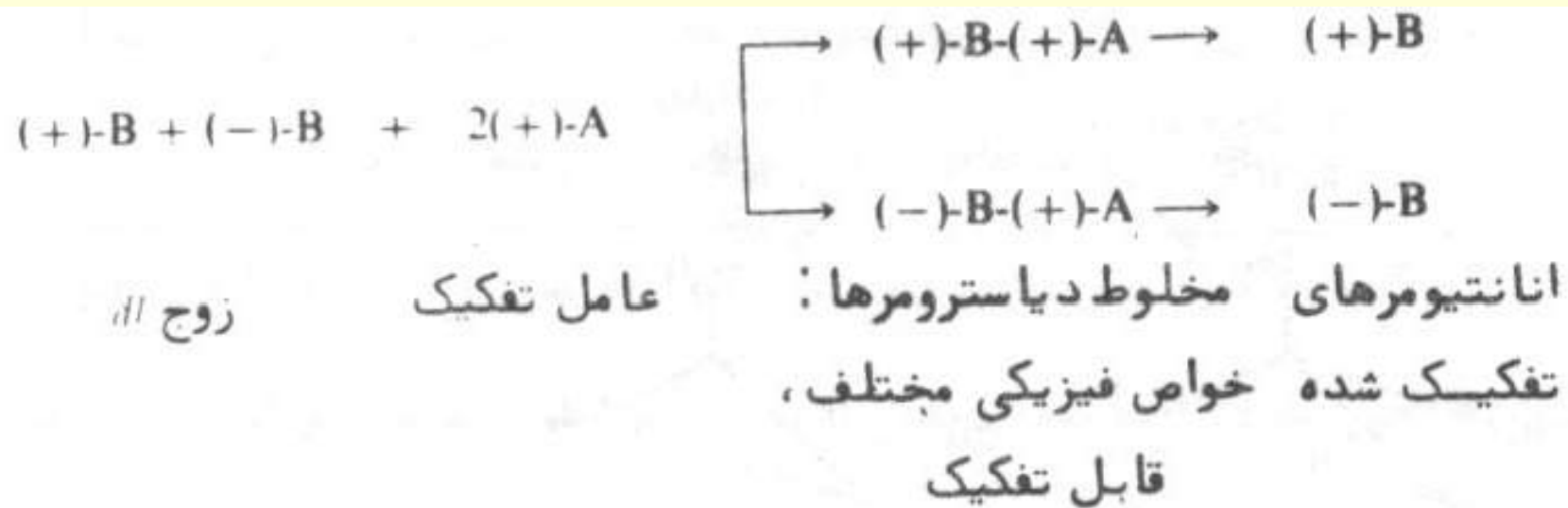


ترانس - ۲ - بوتن : محصول مزو به دست می آید .



جدا سازی ایزومرهای نوری

- ۱- تبدیل مخلوط انانتیومری به مخلوط دیاسترئومرها ، جدا سازی دیاسترئومرها که اجسام متفاوت هستند . تفکیک دیاسترئومر مورد نظر .



۲- جداسازی توسط میکرو ارگانیزم ها

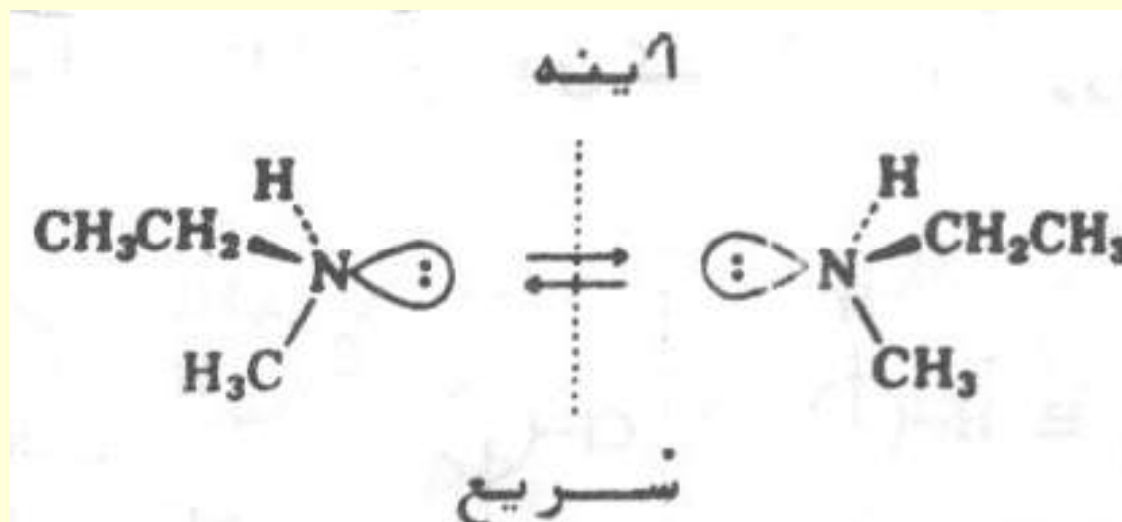
- پاستور مخلوط راسمیک تارتاریک اسید را در محیط کپک پنی سلین قرار داد و مشاهده نمود پس از رشد میکروارگانیزم ، در محیط کشت فقط (-) تار- تاریک اسید خالص وجود دارد ، که می توان آنرا بازیابی نمود .

● ۳- استفاده از ستون شامل یک جسم فعال نوری :
بر اساس تفاوت سرعت واکنش با اجزاء زوج
انانتیومری ، این روش بسیار گرانقیمت است .

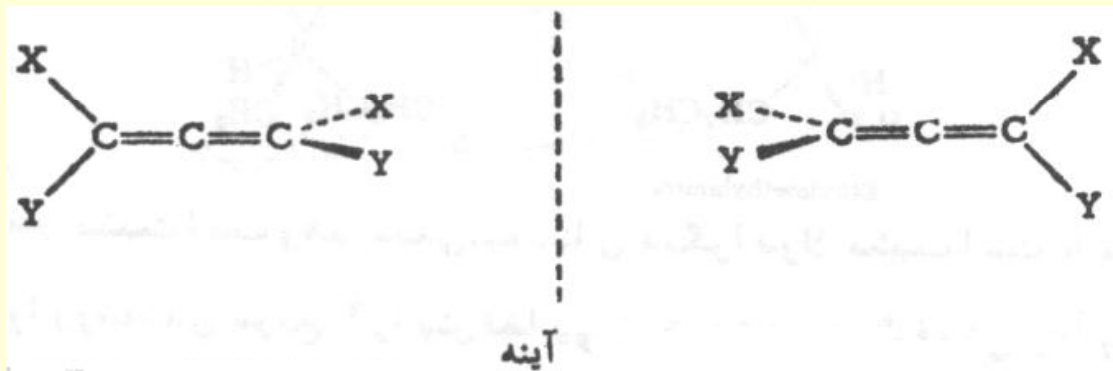
● ۴- جداسازی فیزیکی بلورها.

کایرالیته‌های دیگر

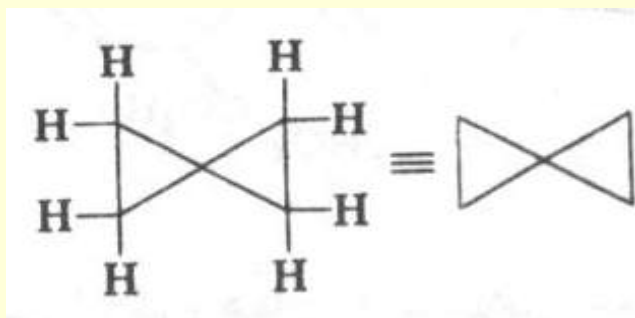
- ازت در ساختار آمین نوع دوم و سوم با گروه‌های آلکیل متفاوت دارای زوج انانتیومر می‌باشند ، لکن به دلیل برگشتگی شکلی بهم قابل تبدیل بوده و قابل تفکیک نیستند .



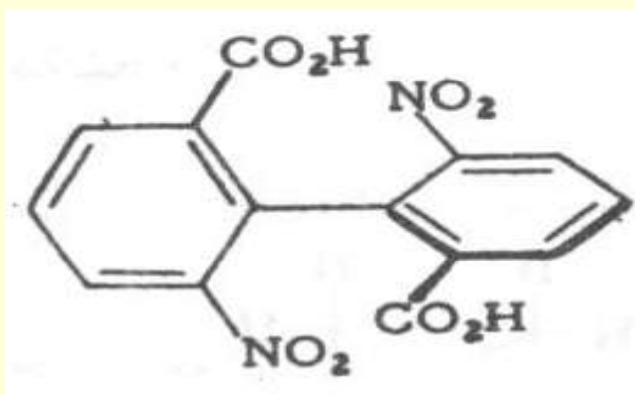
ترکیباتی که کایرال ندارند ولی فعال نوری هستند :



• آلن ها



• اسپیرانها



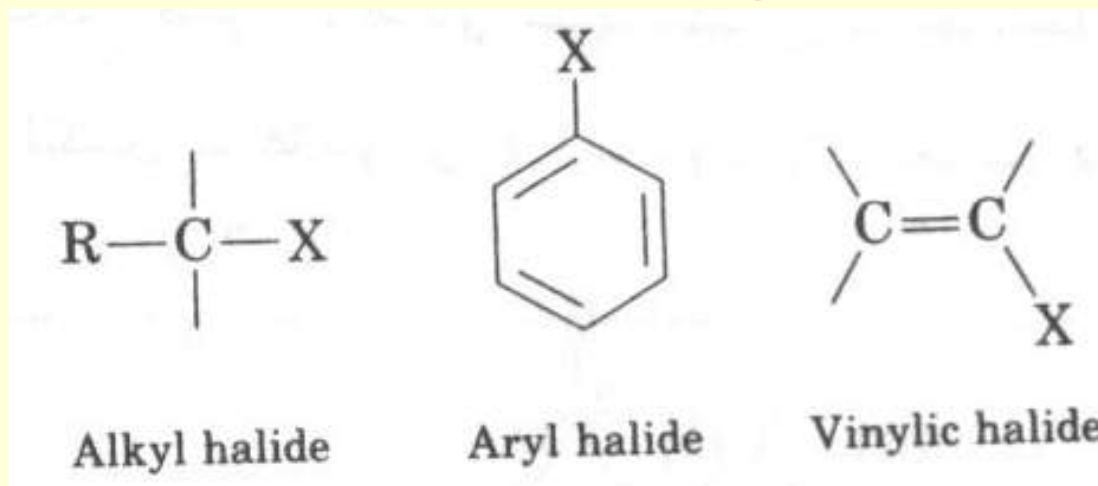
• مشتقات دی فنیل

● فصل هفتم

● آکیل هالیدها

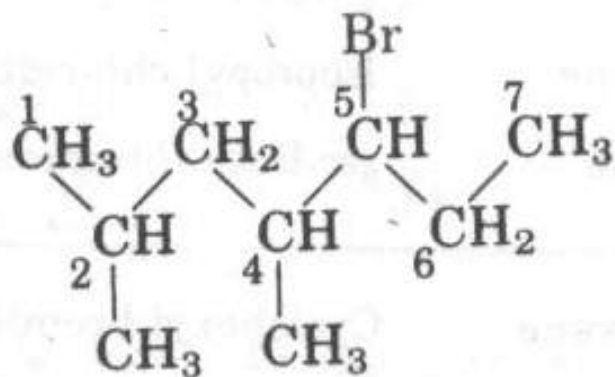
آکیل هالید ها

- آکیل هالیدها ترکیباتی هستند که در آنها هالوژن متصل به کربن sp^3 وجود دارد .
- شیمی این ترکیبات کاملاً متفاوت از آریل یا وینیل هالیدها می باشد .

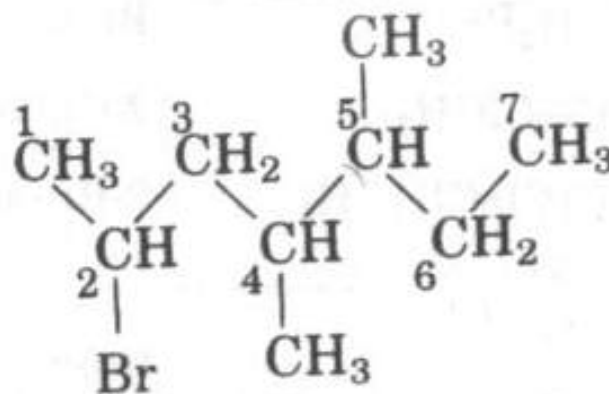


نامگذاری آلکیل هالیدها (IUPAC)

- ۱- نام زنجیر اصلی را مشخص کنید .
- ۲- زنجیر از طرفی که به اولین استخلاف (آلکیل یا هالید) نزدیکتر است شروع کنید .

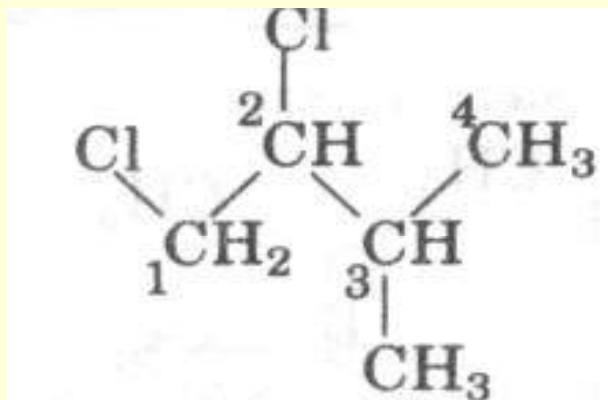


5-Bromo-2,4-dimethylheptane



2-Bromo-4,5-dimethylheptane

- **الف:** اگر بیش از یک هالوژن در یک زنجیر باشد ، از پیشوند های دی ، تری و... استفاده کنید .

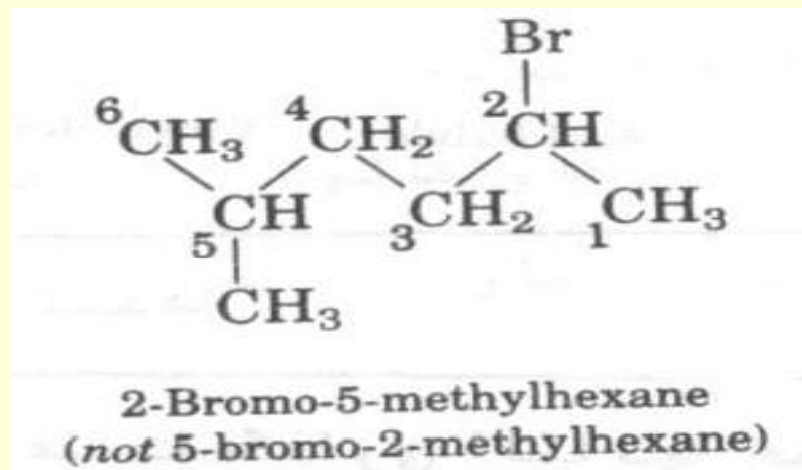


- **ب:** در صورت وجود هالوژنهای متفاوت در زنجیر با در نظر گرفتن موقعیت شماره گذاری کرده و به ترتیب حروف الفبا مرتب کنید .

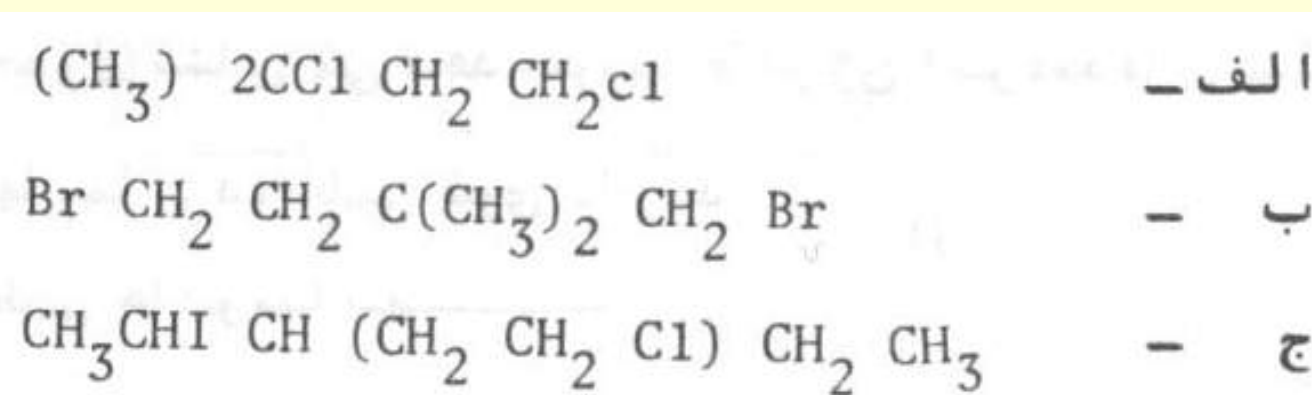


1-Bromo-3-chloro-4-methylhexane

- ۳- شماره گذاری را بایستی از انتهای نزدیکتر به استخلاف (آلکیل یا هالید) برحسب ارجحیت حروف الفبا انجام دهید .

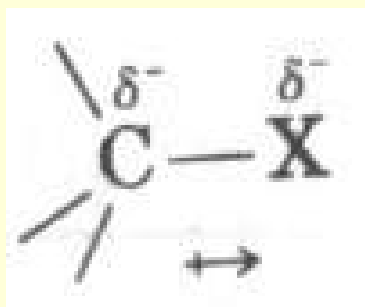


- خود آزمایی : نام آلکیل هالید های زیر را بنویسید



ساختمان آلکیل هالیدها

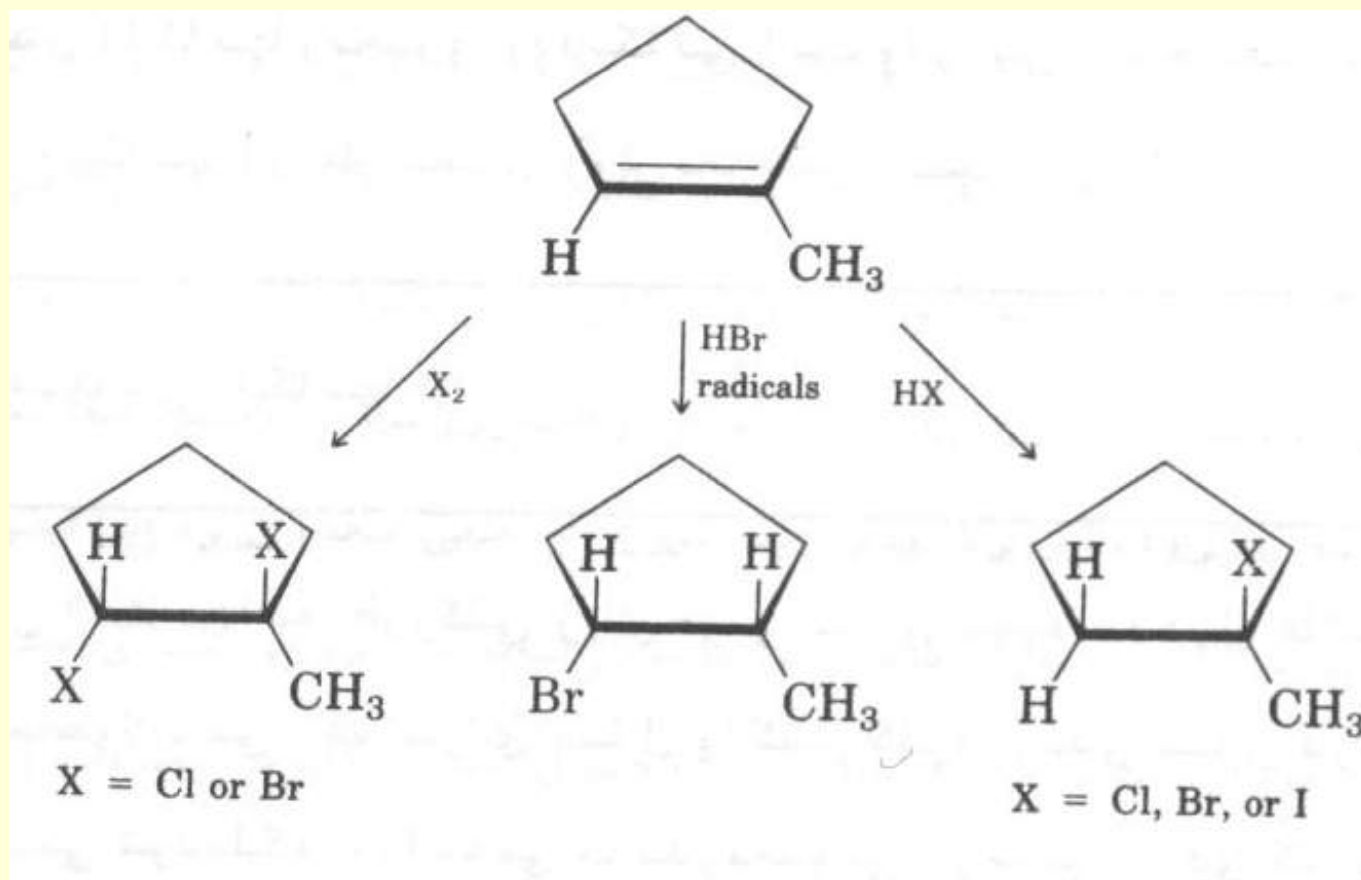
- پیوند کربن-هالوژن در اثر همپوشانی sp^3 کربن با یک اربیتال p هالوژن تشکیل می شود .
- این پیوند قطبی است ، در نتیجه آلکیل هالید از نظر شیمیایی فعال می باشد .



ها لومتان	$\mu(D)$ ، ممان دو قطبی
CH_3F	1.82
CH_3Cl	1.94
CH_3Br	1.79
CH_3I	1.64

روش تهیه آلکیل هالیدها

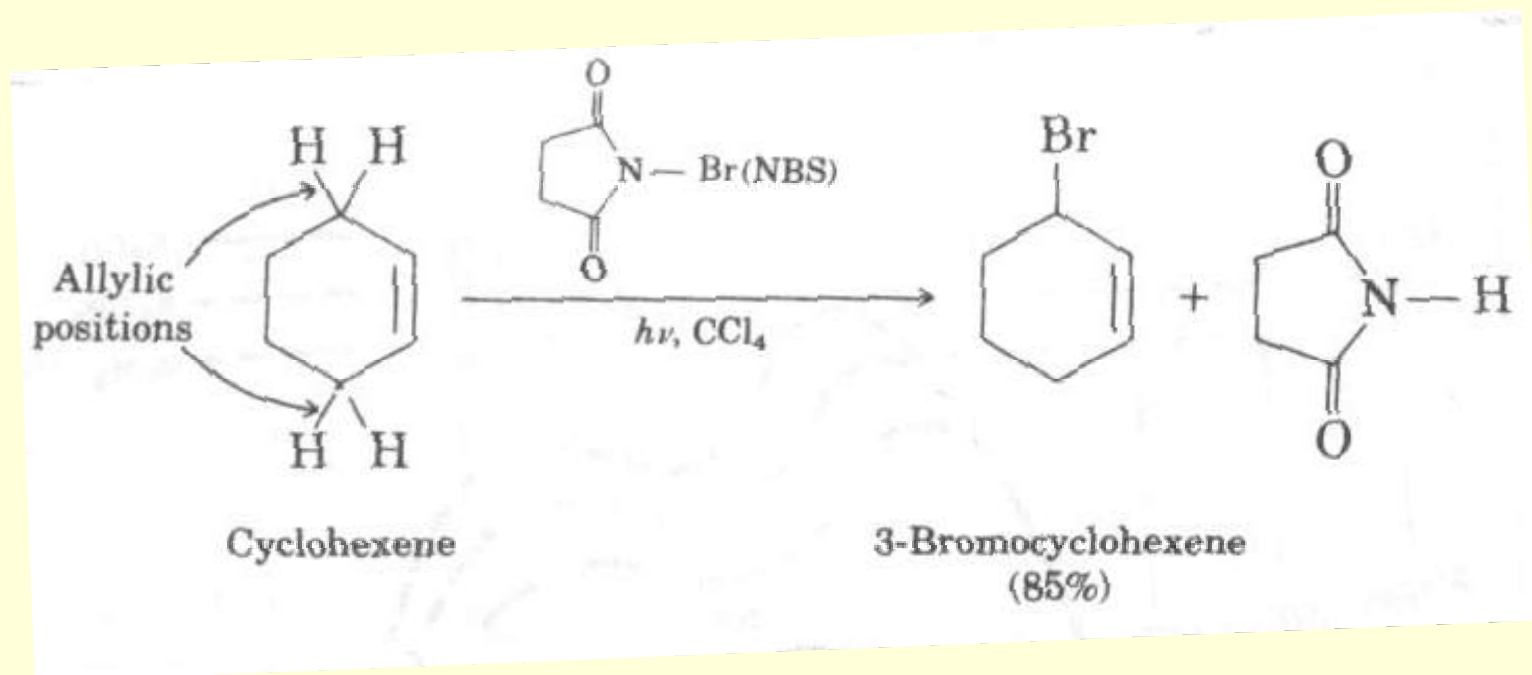
• ۱- سنتز آلکیل هالیدها از آلکنها



• ۲- واکنش مستقیم آلکانها با هالوژن ها (در فصل آلکانها بحث شده است) .

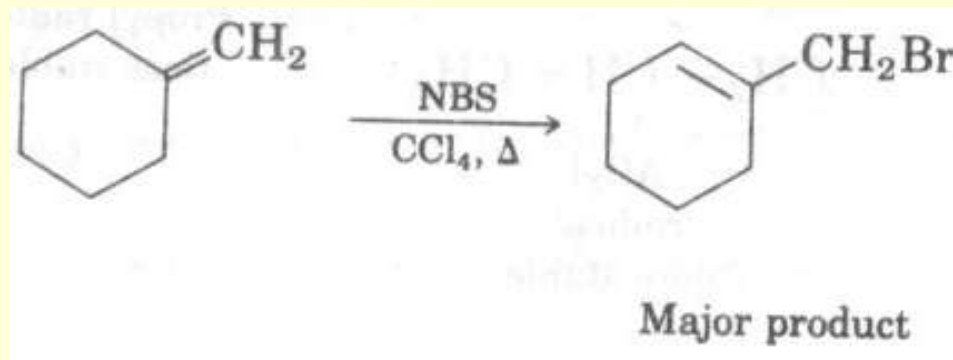
• با کلر مخلوط محصولات را می دهد .

• ۳- برم دار شدن آلیلی آلکنها (با NBS قبلاً بحث گردیده است) .

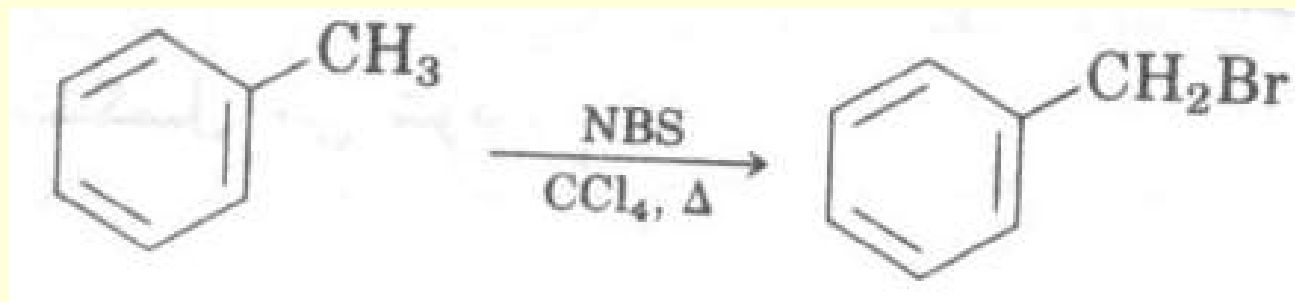


• خودآزمایی :

• ۱- تشکیل محصول اصلی زیر را چگونه توجیه می کنید ؟



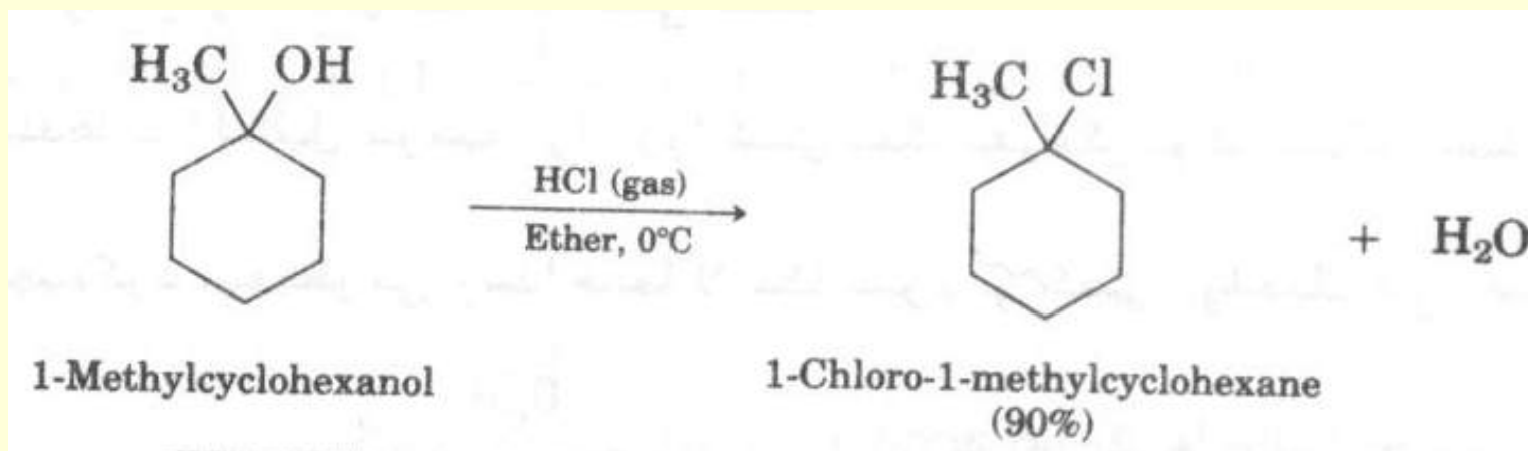
• ۲- چرا NBS نسبت به آلکانها غیرفعال است ولی با آلکیل بنزنها به سرعت واکنش می دهد ؟



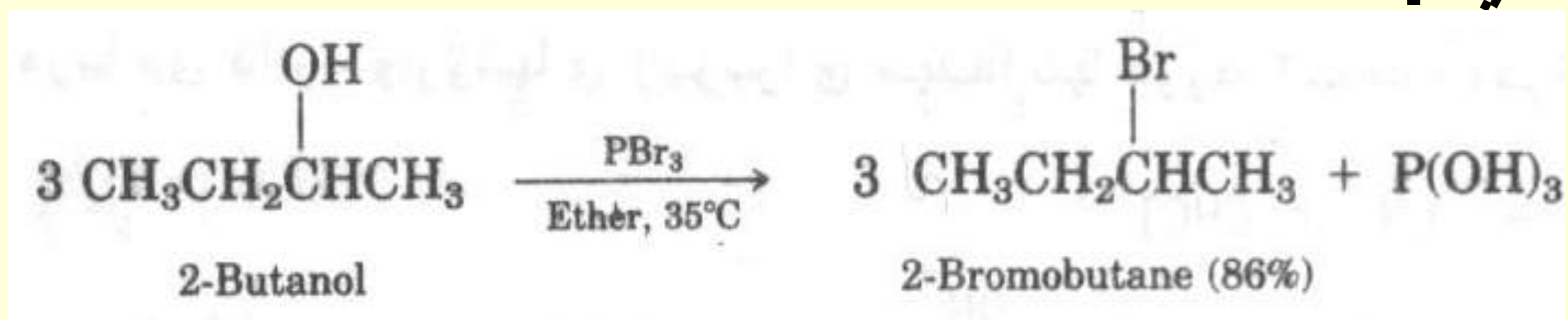
تهیه آلکیل هالیدها از الکل ها

- مناسبترین روش تهیه آلکیل هالیدها می باشد .
- $$\text{R-OH} \xrightarrow{\text{HX}} \text{R-X} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{X}=\text{Cl, Br or I})$$
- ترتیب سهولت انجام واکنش برای الکلها عبارتست از :
 - نوع اول > نوع دوم > نوع سوم
 - مشکل اینستکه مولکول های پیچیده گاهی اوقات نسبت به اسیدها حساس می باشند .

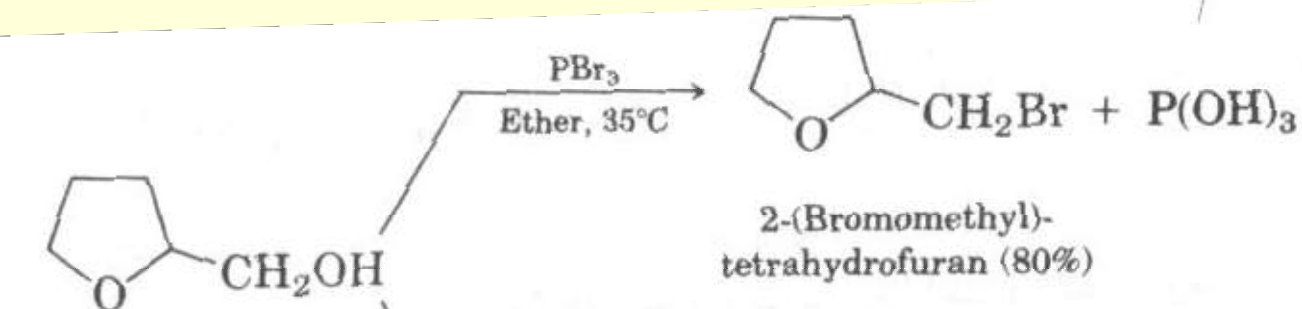
مثال



- الکلهای نوع اول و دوم با SOCl_2 & PBr_3 در شرایط ملایم به بهترین نحو آلکیل هالیدهای مربوطه را تولید می نماید .

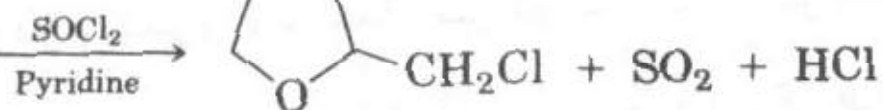


مثال ها

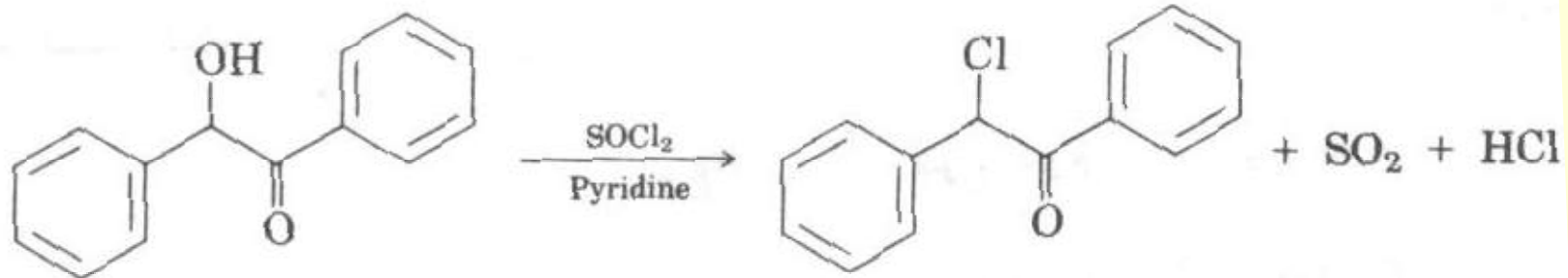


2-(Bromomethyl)-
tetrahydrofuran (80%)

2-(Hydroxymethyl)-
tetrahydrofuran



2-(Chloromethyl)-
tetrahydrofuran (75%)



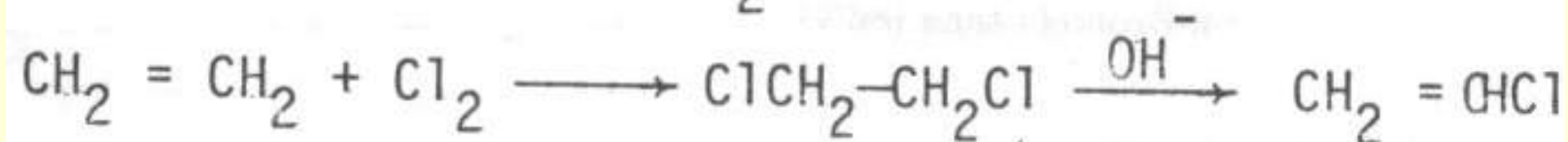
Benzoin

Desyl chloride (86%)

- تهیه آلکیل برمیدها

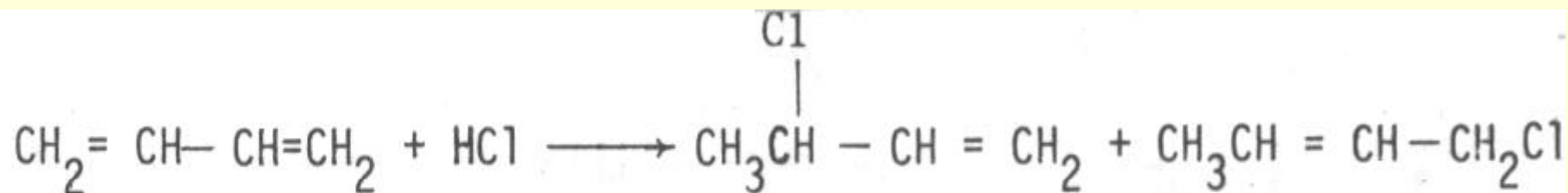
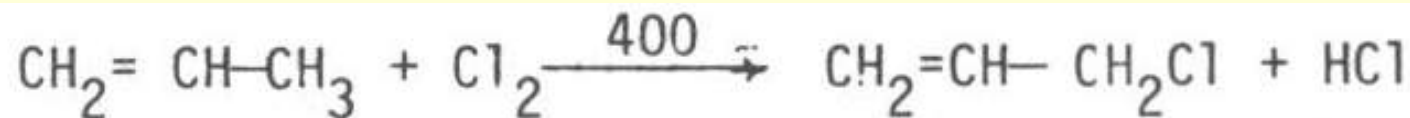


- تهیه وینیل هالیدها



- این اجسام و استیلن هالیدها در واکنش های استخلافی شرکت نمی کنند .

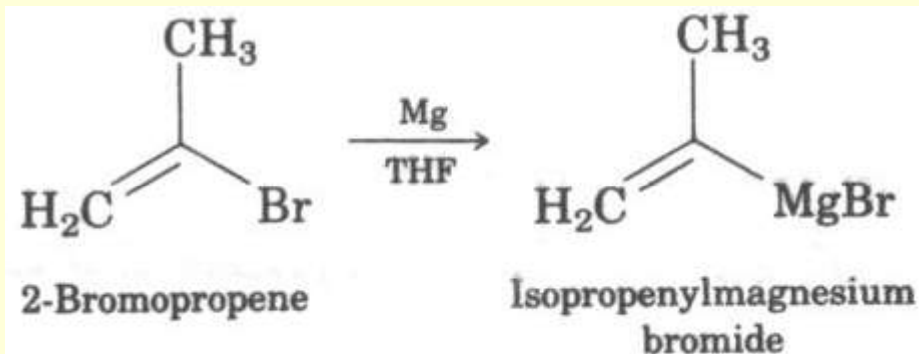
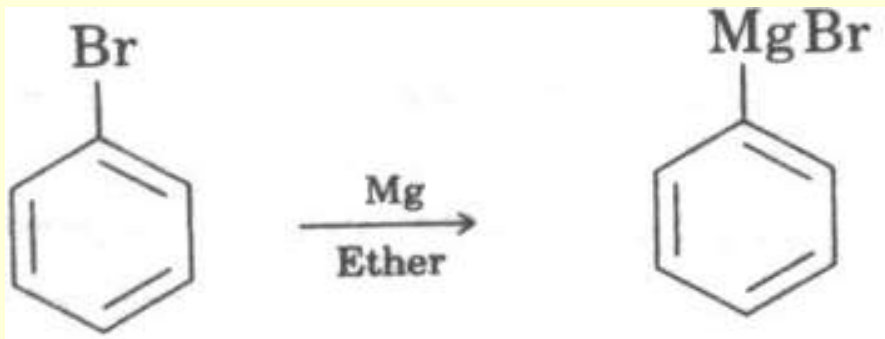
- **آلیل هالیدها** بر خلاف وینیل هالیدها از لحاظ شیمیایی بسیار فعال هستند .



- **موارد استفاده ترکیبات پلی هالید :**
- از دی،تری و تترا کلرو متان بعنوان حلال برای اجسام با قطبیت کم استفاده می شوند . فلورکلرو متان (فرئون) بعنوان سرد کننده در یخچال و .. کاربرد دارد .

واکنش های آلکیل هالیدها

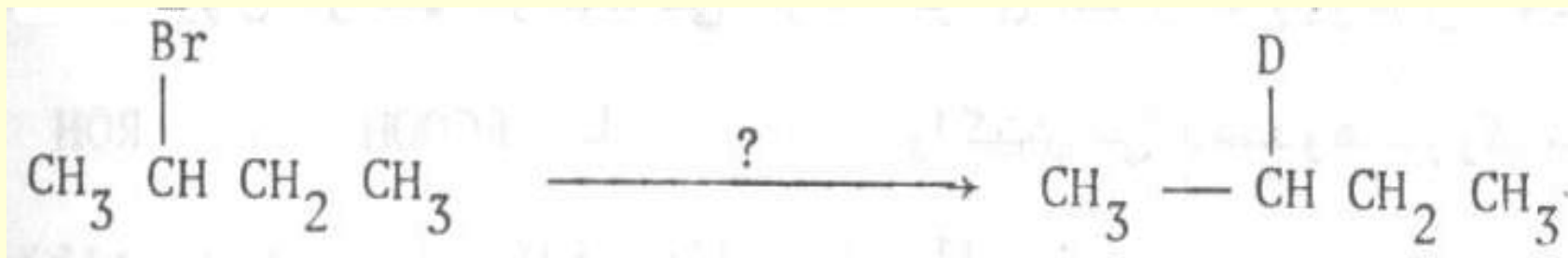
تشکیل گرینیارد: آلکیل ، آلیل ، آریل و وینیل هالیدها را در اثر حرارت دادن با پودر منیزیم در اتر یا THF به واکنشگرها گرینیارد مربوطه تبدیل می نمایند .



ویژه گی های واکنشگرهای گرینیارد

بدلیل خصالت هسته دوستی قوی در واکنش های سنتز آلی فعالانه شرکت می نمایند .

- بدلیل خصالت بازی شدید سریعاً با آب واکنش میدهد و آلکان مربوطه را بوجود می آورند . لذا کلیه مواد و حلال در تهیه معرف گرینیارد بایستی کاملاً خشک باشند .
- می توان D را در محل معینی از مولکول قرار داد .



واکنش های S_N2 آلکیل هالیدها

واکنش های S_N2 :

یک مرحله ای هستند .

دو مولکولی می باشند .

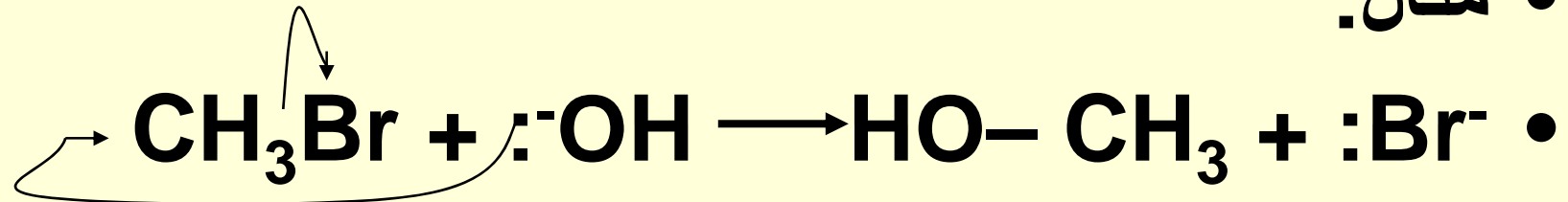
با وارونه شدن کرین مرکز کایرال همراه است .

از کینتیک درجه دوم برخوردار و قانون سرعت

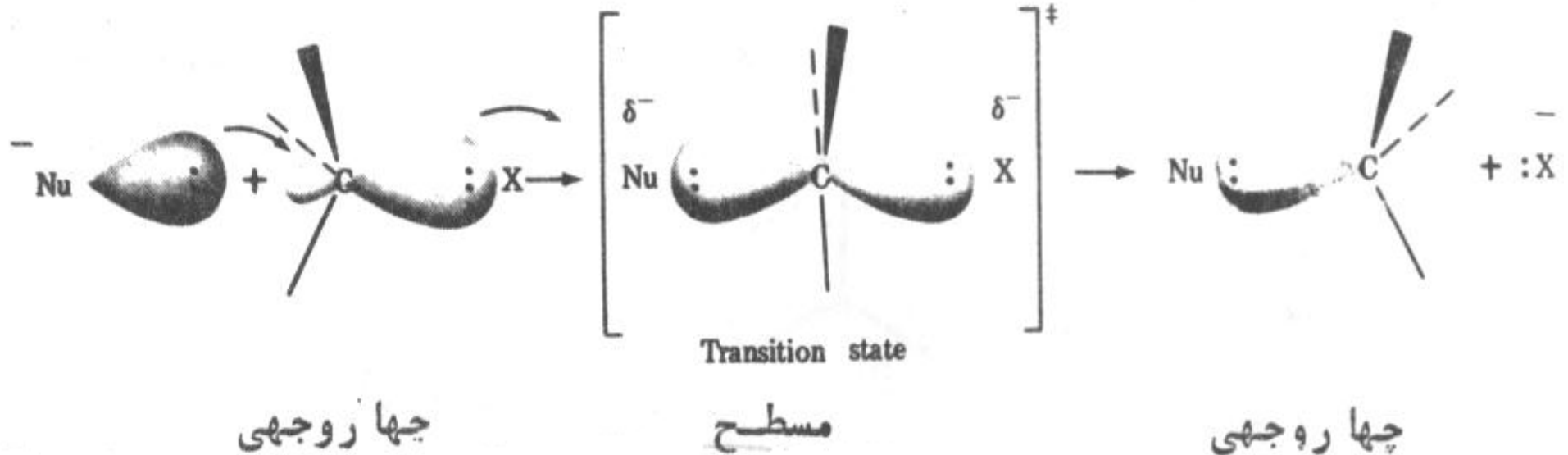
آن عبارتست از : $\text{Rate} = k_c[\text{RX}][\text{Nu:}]$

اجزاء یک واکنش S_N2

• مثال:



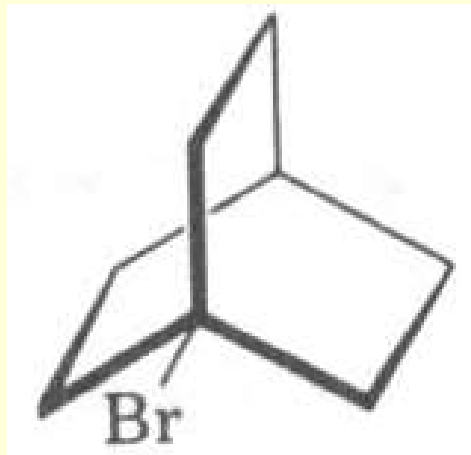
• ترک شونده + محصول $\text{Nu} \longrightarrow$ + ماده مورد حملہ



تأیید بر مکانیسم

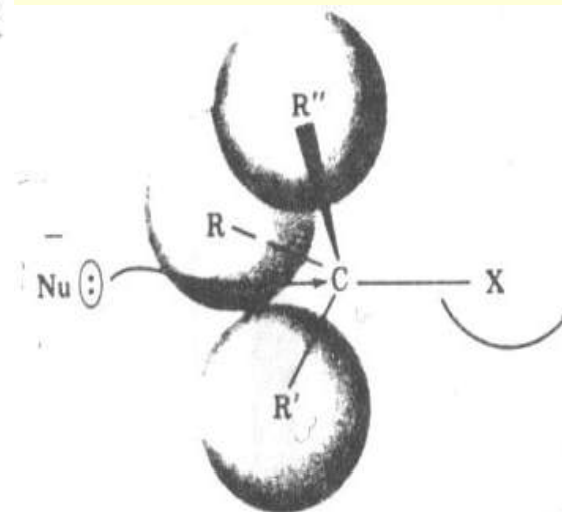
• ترکیب برمید زیر با یون اتوکسید واکنش نمی دهد .

• دلیل آن ازدحام فضایی زیاد در جهت عکس بر روی کربن است که اجازه حمله یون اتوکسید را از پشت به کربن نمی دهد .



سرعت‌های نسبی واکنش‌های S_N2 آلکیل هالیدها

الکیل هالید	نوع	سرعت نسبی واکنش
CH_3-X	Methyl	3,000,000
CH_3CH_2-X	1°	100,000
$CH_3CH_2CH_2-X$	1°	40,000
$(CH_3)_2CH-X$	2°	2,500
$(CH_3)_3CCH_2-X$	1° -neopentyl	1
$(CH_3)_3C-X$	3°	~ 0



• ترتیب فعالیت آلکیل هالیدها :

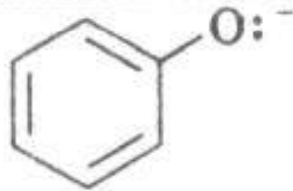


ماهیت هسته دوست

- هسته دوست ها یا باز لوئیس اجزایی هستند که زوج الکترون در اختیار مراکز الکتروندوست یا اسید لوئیس قرار می دهند .
- اینها می توانند آنیون یا مولکولهای خنثی باشند .
- آنیونها قدرت هسته دوستی بالاتری دارند .
- اتم واگذارنده زوج الکترون هرچه الکترونگاتیویته کمتری داشته باشد هسته دوست قوی تر است .

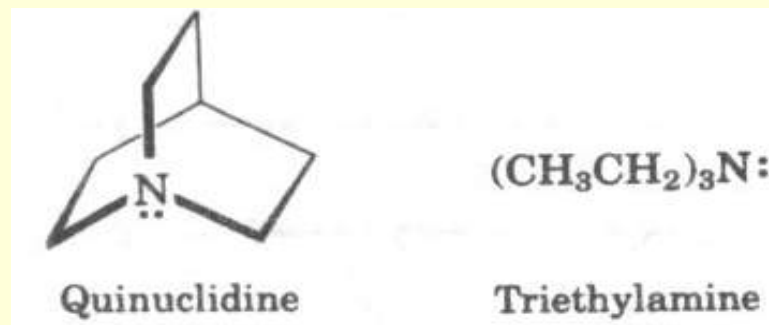
قدرت هسته دوستی نسبی واکنشهای S_N2 بر مو متان



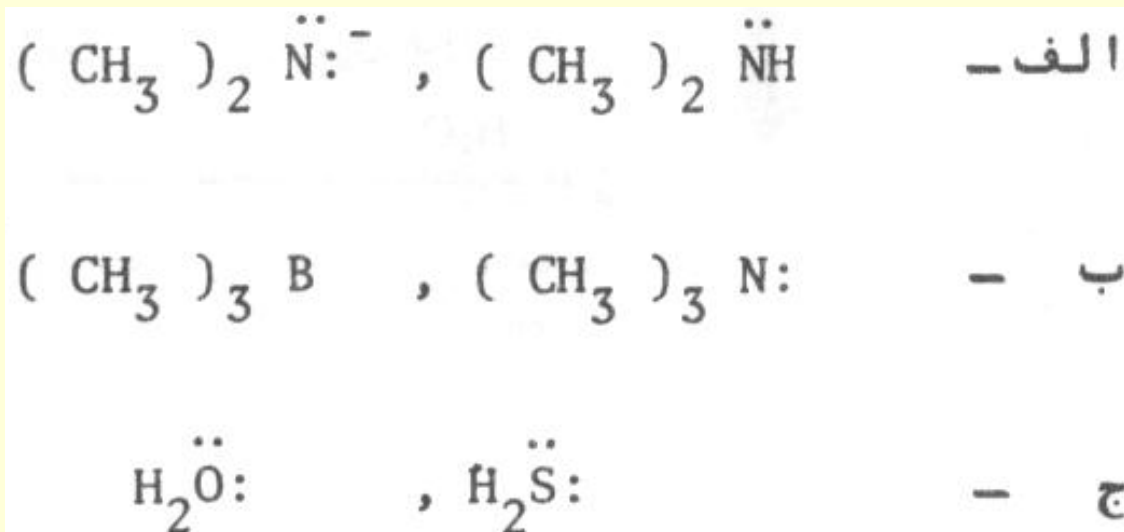
هسته دوست	فعالیت نسبی	هسته دوست	فعالیت نسبی
HS^-	125,000		8,000
:CN^-	125,000		
:I^-	100,000	:Cl^-	1,000
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	25,000	$(\text{CH}_3)_3\text{N:}$	700
HO:	16,000	CH_3CO_2^-	500
:N_3^-	10,000	$\text{H}_2\text{O:}$	1

خود آزمایی

- ۱- چرا کوئینوکلیدین نسبت به تری اتیل آمین ۵۰ بار سریعتر با متیل یدید ترکیب می شود؟

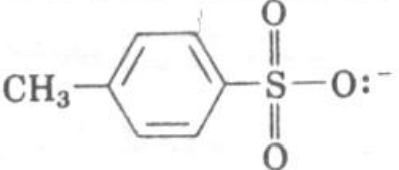


- ۲- در هر سری زیر هسته دوست بهتر را انتخاب کنید .




گروه ترک شونده

- آنیون اسیدهای قوی در واکنش S_N2 ترک شوند های خوب هستند .

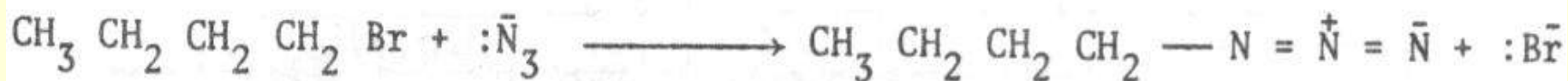
ترک کننده	اسید مزدوج pK_a	فعالیت نسبی
		
Tosylate	-6.5	60,000
I: ⁻	-9.5	30,000
Br: ⁻	-9	10,000
Cl: ⁻	-7	200
F: ⁻	3.2	1
CH ₃ CO ₂ : ⁻	4.8	~0
HO: ⁻	15.7	~0
CH ₃ CH ₂ O: ⁻	16	~0
H ₂ N: ⁻	35	~0

کاهش فعالیت



اثرات حلال

- حلال آپروتیک با ثابت الکتریک بالا بهتر است .
جدول سرعت نسبی واکنش :



حلال	سرعت نسبی	حلال	سرعت نسبی
CH ₃ OH	1	(CH ₃) ₂ NCHO (DMF)	2,800
H ₂ O	6.6	CH ₃ CN	5,000
(CH ₃) ₂ SO (DMSO)	1,300	[(CH ₃) ₂ N] ₃ PO (HMPA)	200,000

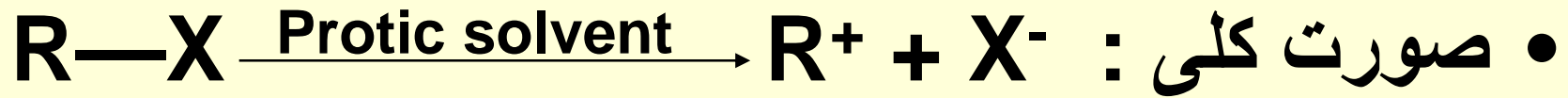
واکنشهای S_N1

- دو مرحله ای و تک مولکولی هستند .
- مرحله تهیه حدواسط کربوکاتیونی تعیین کننده سرعت است .

$$\text{Rate} = k_c [\text{RX}]$$

- با ۵۰٪ برگشتگی در کربن کایرال انجام و محصول واکنش مخلوط راسمیک است .

شرایط واکنش



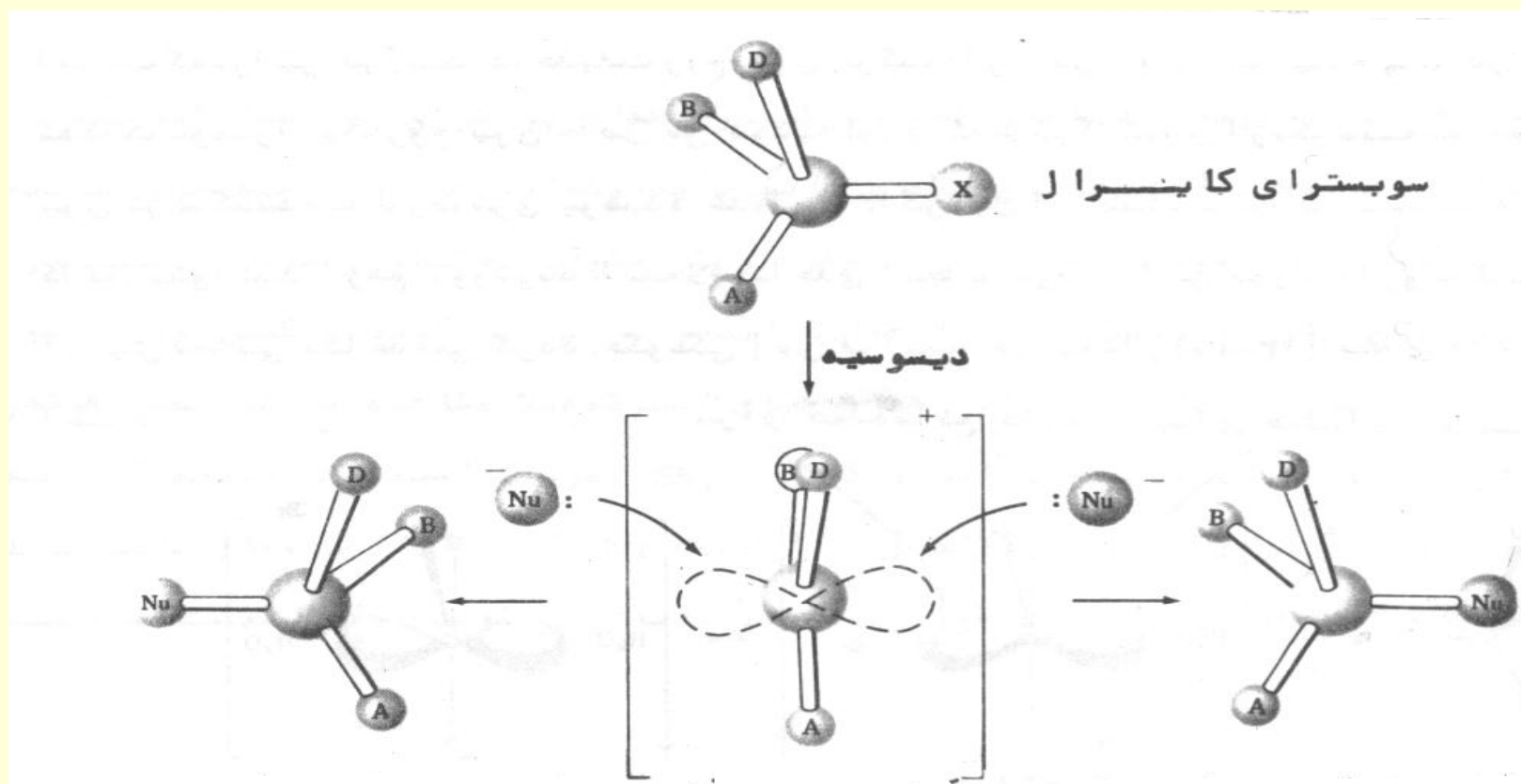
• هرچه آلکیل هالید نوع بالاتر باشد و کاربوکاتیون پایدارتر باشد مرحله اول سریعتر است .

• هرچه حلال پروتیک تر باشد حلال پوشی ترک شوند بهتر انجام شده ، لذا واکنش سریعتر است .

• هرچه نوکلئوفیل ضعیفتر باشد .

شیمی فضایی واکنشهای S_N1

- در واکنش S_N1 اگر ماده اولیه فعال نوری باشد محصول ، مخلوط راسمیک است .



آرایش فضایی وارونه می شود

کربوکاتیون غیر کایرال مسطح

آرایش فضایی حفظ می شود

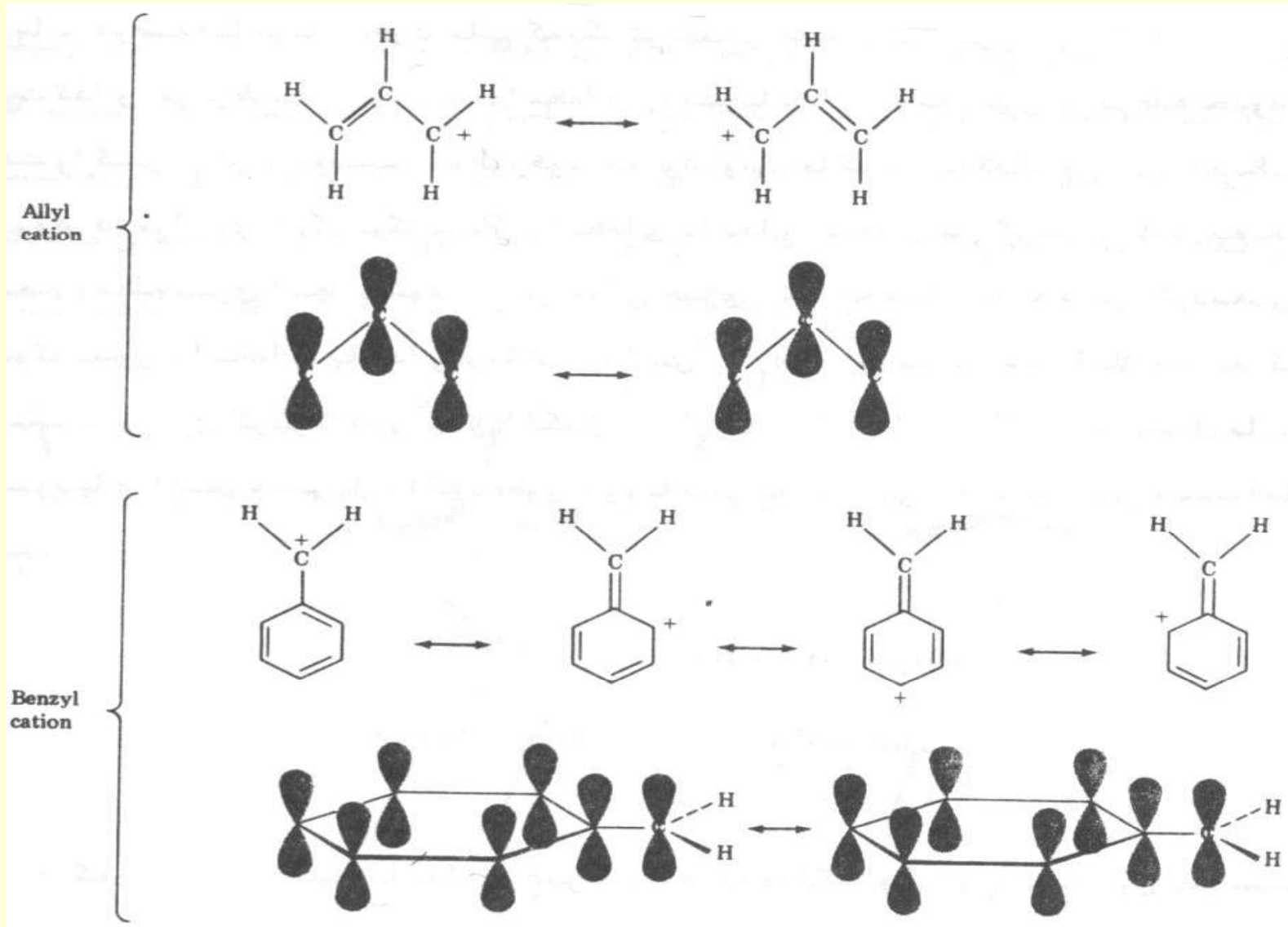
(%۵۰)

فرضیه هاموند

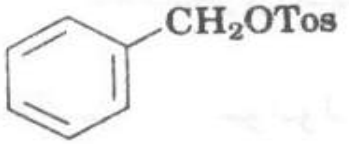
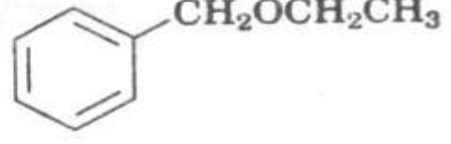
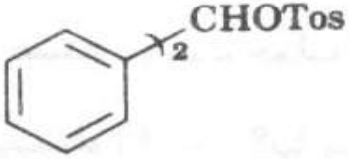
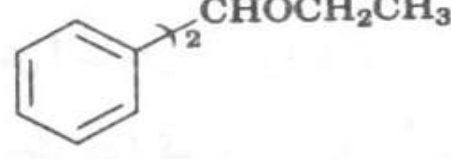
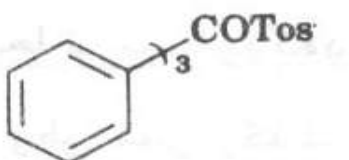
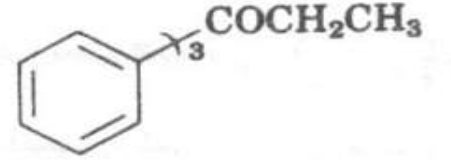
- براساس این فرضیه هر عاملی که یک ترکیب واسطه ای پر انرژی را پایدار نماید باید حالت گذار مربوط به این ترکیب واسطه را نیز پایدار نماید .
- در اینصورت واکنش مرحله تعیین کننده سریعتر انجام می شود .
- ترتیب پایداری کربوکاتیونها



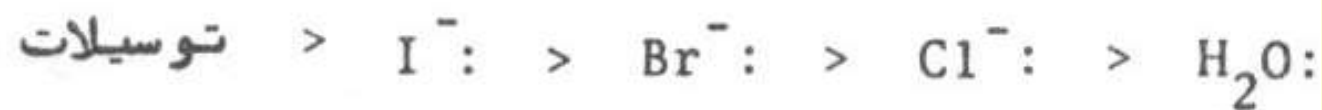
فرمهای رزونانسی کاتیون آلیل و بنزیل



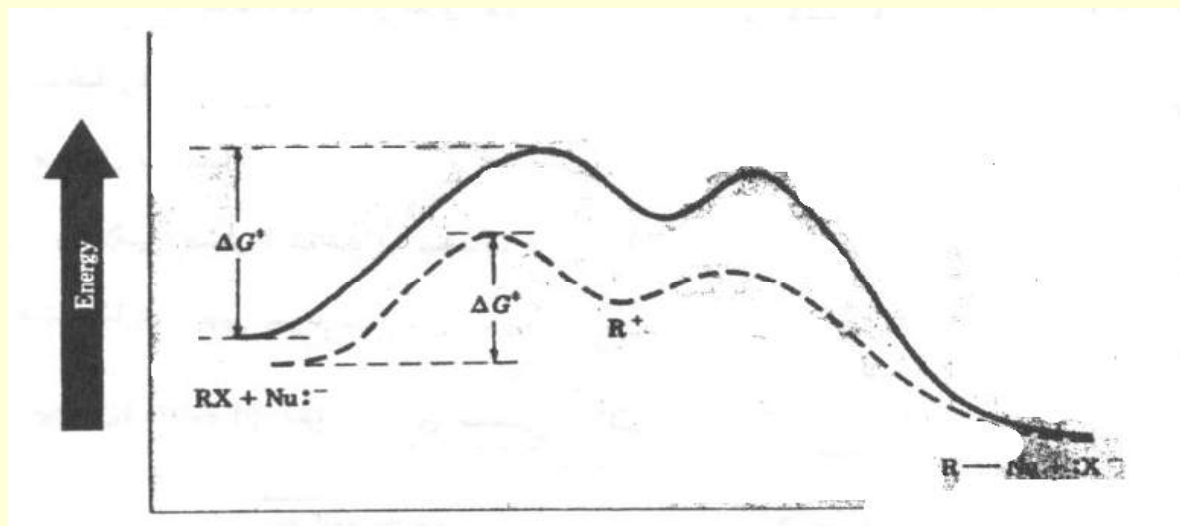
سرعت‌های نسبی واکنش برخی از آلکیل توزیلاتها با اتانول در 25°C :

الکیل توسیلات	محصول	سرعت نسبی
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OTos}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	1
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOTos}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$	3
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OTos}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	35
		400
		10^5
		10^{10}

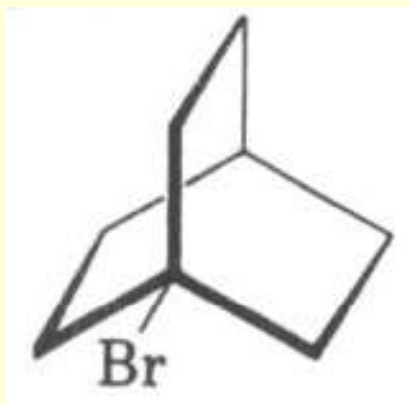
• ترتیب سهولت ترک شونده گی در واکنشهای $\text{S}_{\text{N}}1$:



نمودار اثر حلال بر واکنشهای S_N1



- چرا برومید زیر هرچند نوع سوم است نسبت به واکنشهای S_N1 غیر فعال است؟

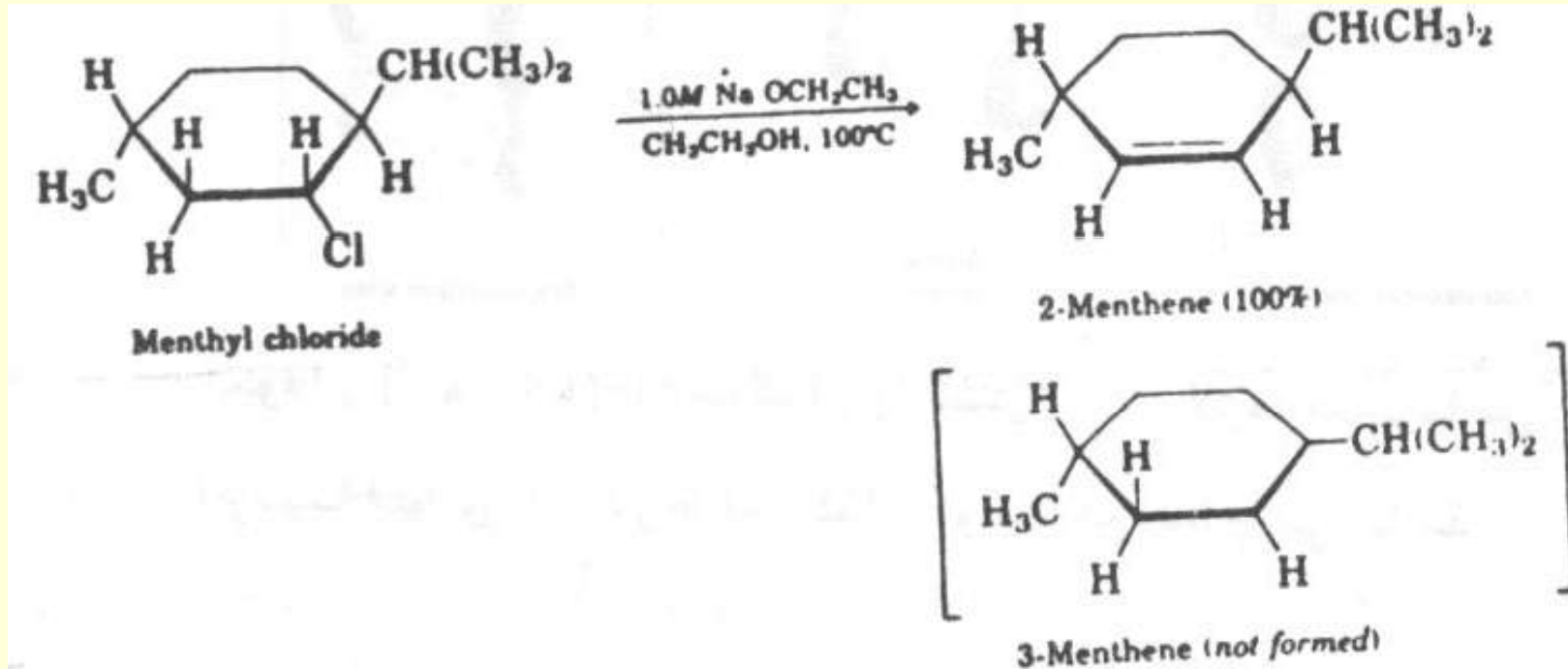


- زیرا، کاربوکاتیون مربوطه بدلیل
- فشار درون حلقه ای زیاد ناپایدارست.

واکنشهای حذفی آلکیل هالیدها (E2)

- واکنش تک مرحله ای و دو مولکولی است .
- همزمان با حمله باز به هیدروژن کرین همسایه گروه ترک شونده ، این گروه ترکیب را ترک می نماید .
- کینتیک واکنش از درجه دوم و سرعت آن عبارتست از:
$$\text{Rate} = k [\text{RX}] [\text{Base}]$$
- مکانیسم واکنش آنتی است .

برتری وضعیت ترانس از روی تک محصول



قاعده زایتسف

- در یک واکنش حذفی اگر شانس برای تهیه چند آلکن وجود داشته باشد . محصول اصلی آنست که گروه استخلافی آلکیل بیشتری داشته باشد .

• قاعده هوفمن

- اگر ترک شونده گروه با بار مثبت مانند
- $(-S^+(CH_3)_2)$ or $(-N^+(CH_3)_3)$ باشد آلکن با استخلاف کمتر ارجح است .

موارد نقض زایتسف:

• ۱- گروه ترک شونده ضعیف باشد

CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH — CH ₃	با زو حلال	1- Hexene	2- Hexene
	X		
I	t-BuO ⁻ , t-BuOH	۷۸	۲۲
Cl	" "	۹۱	۹
F	" "	۹۷	۳

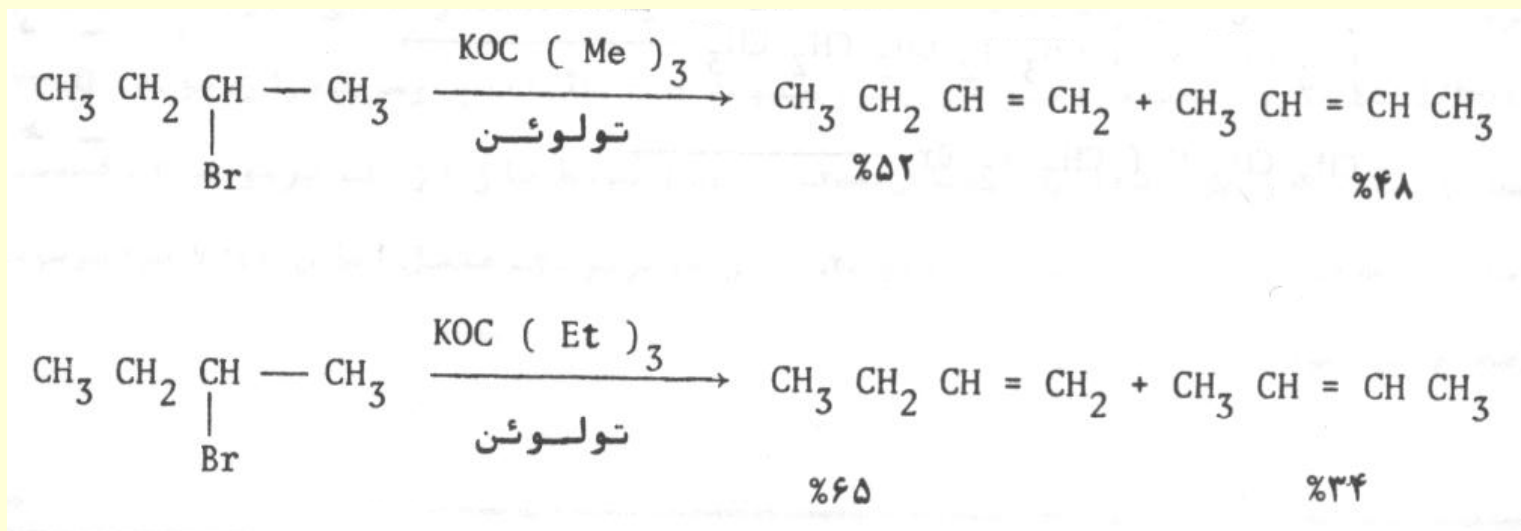
• ۲- اگر بازهای قویتر بکار برده شوند.

باز	PK	درصد اکتون حاصل از ۲- بدوبوتان
یون استات	۱۱/۶	۷/۴
یون اتوکسید	۲۷/۴	۱۷/۱
یون t - بوتوکسید	۲۹/۲	۲۰/۷

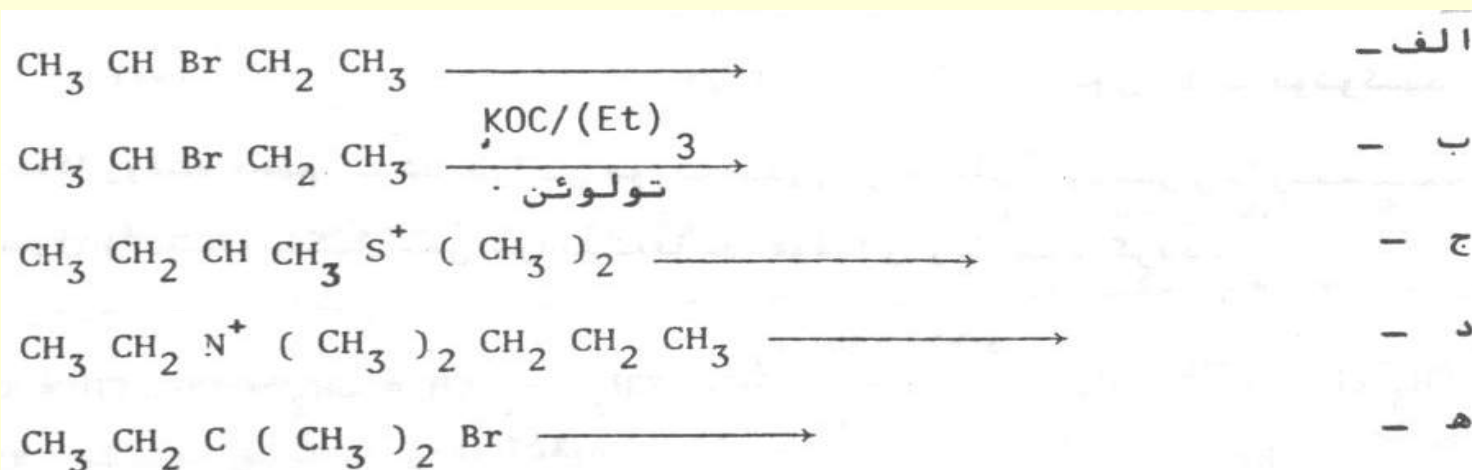
• ادامه...

• ۳- اگر باز بکار رفته حجیم باشد .

• مثال:



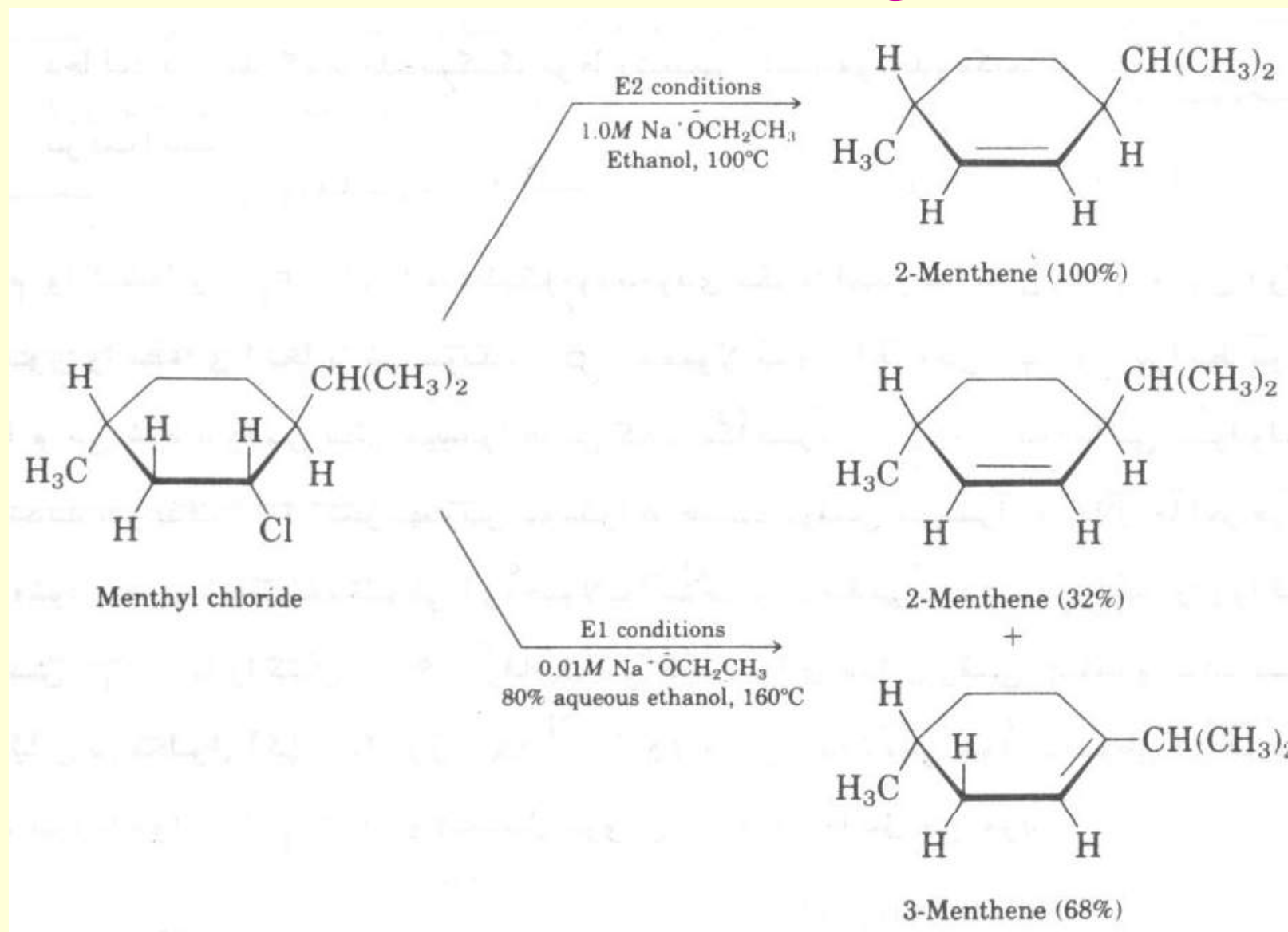
• خود آزمایی : محصول واکنشهای زیر را بیان نمایید



واکنشهای حذفی E1

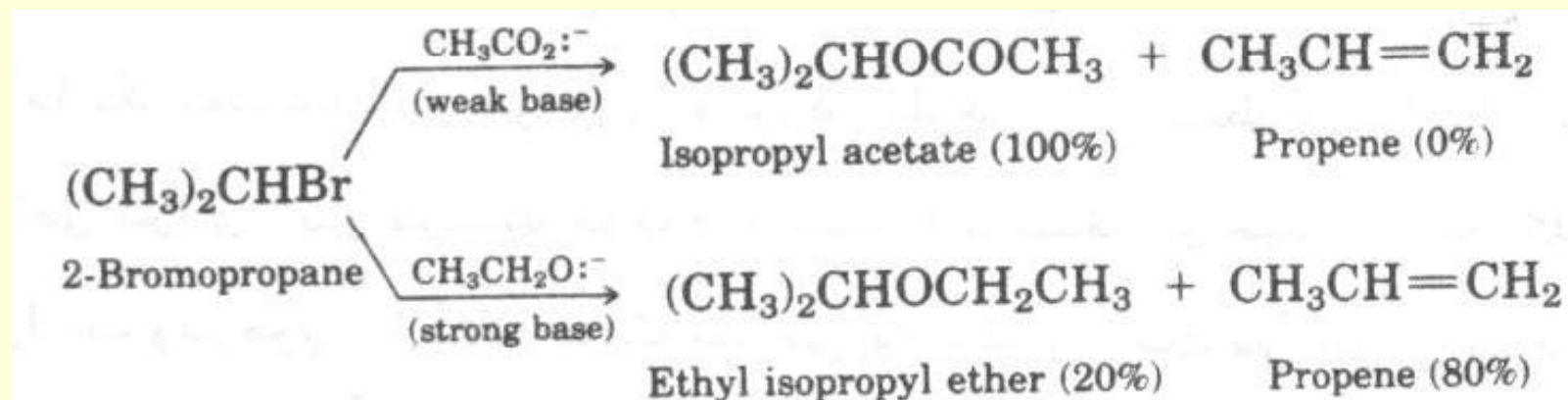
- واکنش دو مرحله ای و تک مولکولی است .
- مرحله اول (تشکیل حدواسط کاتیونی) تعیین کننده سرعت واکنش است .
- کینتیک واکنش از درجه اول و سرعت عبارتست از:
- $$\text{Rate} = k [\text{Rx}]$$
- اثر ایزوتوپی D که در واکنش E2 دیده می شود در E1 مشاهده نمی شود .

واکنشهای حذفی منتیل کلرید :

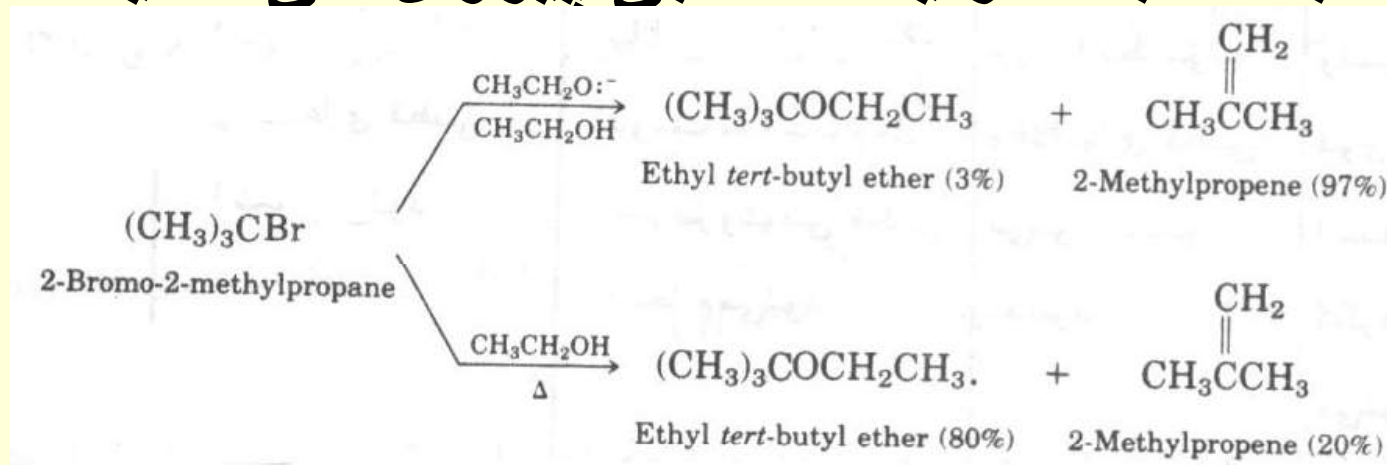


توجه :

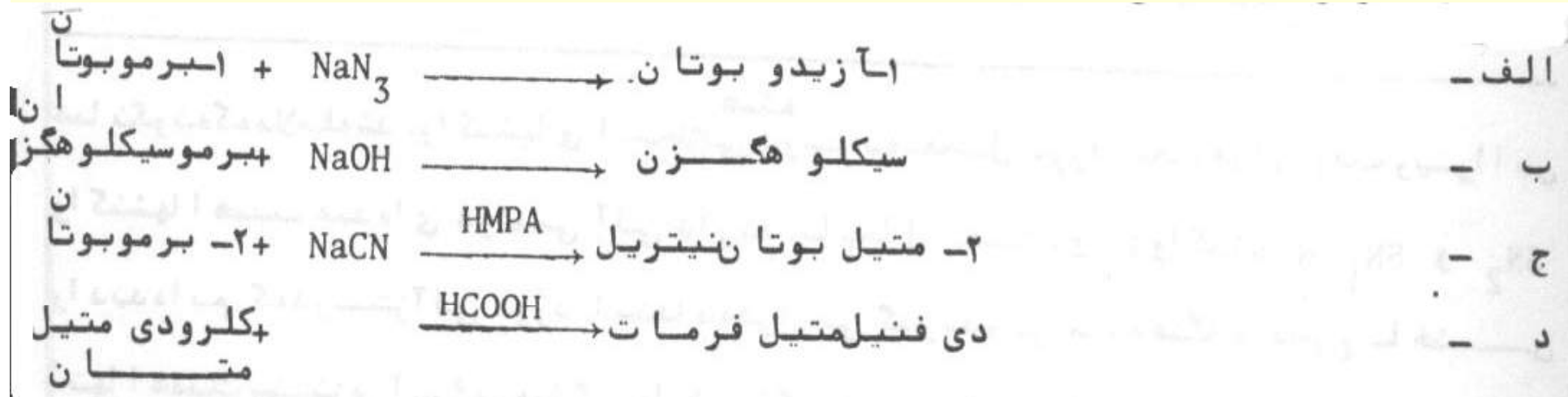
- واکنشهای $E1$ & S_N1 محصولات متنوع در رابطه با نوآرایی کاربوکاتیونها بوجود می آورند.
- واکنشهای استخلافی هسته دوستی و حذفی رقیبند .
- آلکیل هالید نوع اول از $E1$ & S_N1 تبعیت می کنند .
- آلکیل هالید های نوع دوم از طریق چهار مکانیسم بسته به شرایط پیروی می نماید .



- آلکیل هالیدهای نوع سوم به سه طریق E1-E2-
 S_N1 بسته به شرایط انتخابی پیروی می نماید .



- خود آزمایشی: نوع واکنشهای زیر را مشخص نمایید .



● فصل هشتم

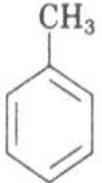
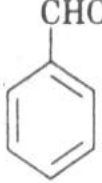
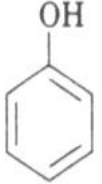
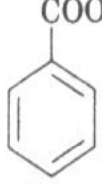
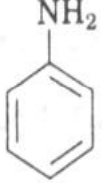
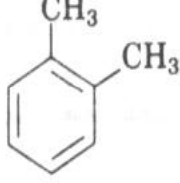
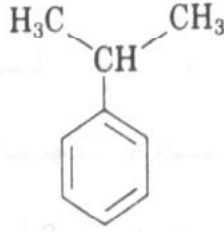
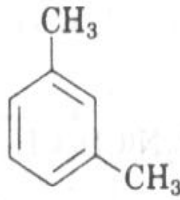
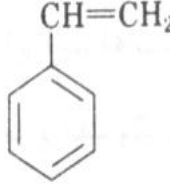

● بنزن و آروماتیسیته

بنزن و آروماتیسیته

- بسیاری ترکیبات حاصل از منابع طبیعی آروماتیک می باشند .
- بیشتر داروهای سنتتزی کم و بیش حلقه های آروماتیک دارند .
- بنزن ساده ترین و رایجترین عضو این دسته است .
- سمی بودن بنزن اثبات شده است ، لذا استفاده از آن به عنوان حلال باید با احتیاط انجام شود .

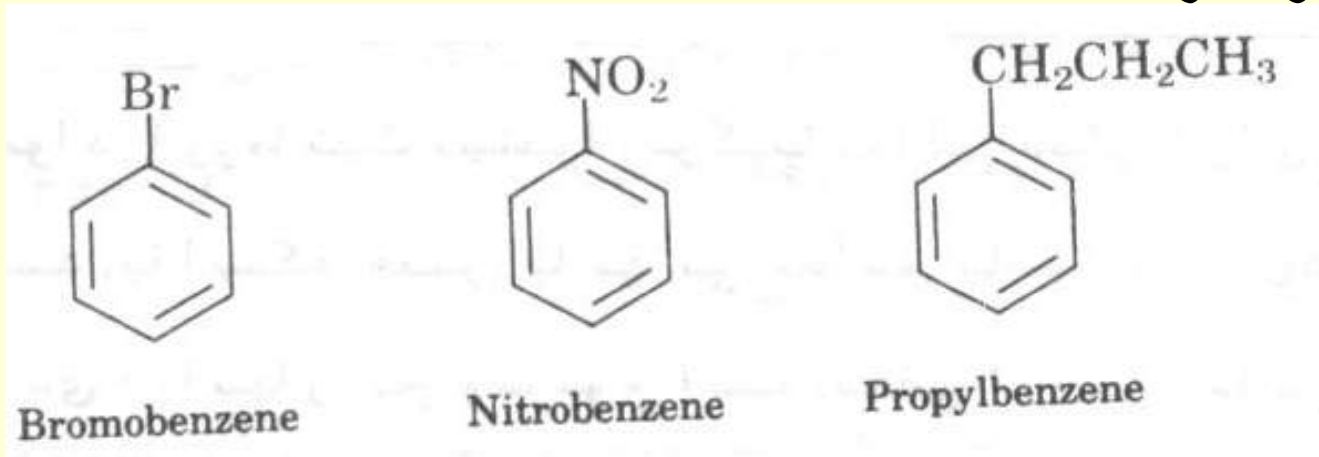
نامگذاری

- برای بسیاری از آنها نام های سنتی مورد قبول است .

فرمول	نام	فرمول	نام
	Toluene (bp 110°C)		Benzaldehyde (bp 178°C)
	Phenol (mp 43°C)		Benzoic acid (mp 122°C)
	Aniline (bp 184°C)		<i>ortho</i> -Xylene (bp 144°C)
	Cumene (bp 152°C)		<i>meta</i> -Xylene (bp 139°C)
	Styrene (bp 145°C)		<i>para</i> -Xylene (bp 138°C)

• روش IUPAC :

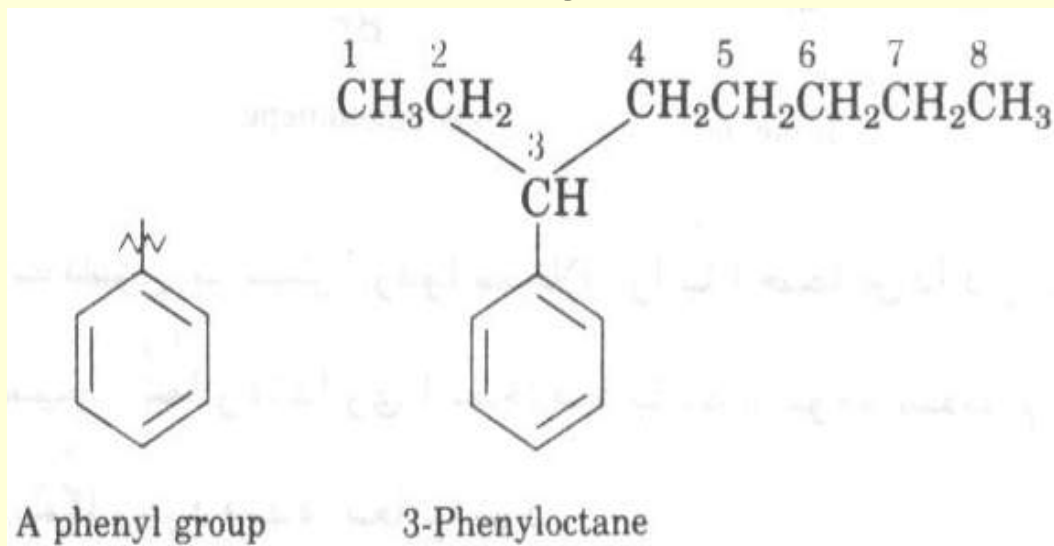
• بنزن نام اصلی و مادر است .



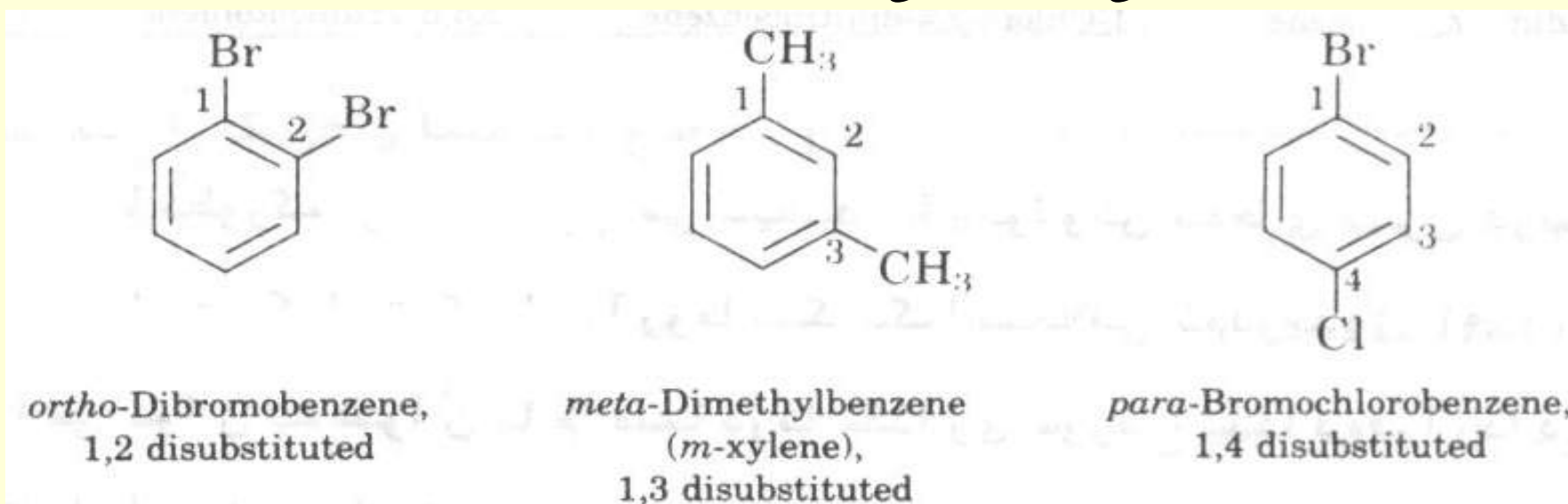
• ترکیبات بنزن دارای بیش از یک استخلاف را به ترتیب نام الفبایی آنها شماره گذاری می نمایند . هم چنین از نام های سنتی نیز استفاده نمود .



- اگر استخلاف آلکیل از ۶ کربن بیشتر باشد . حلقه بنزنی را انشعاب دانسته و گروه فنیل (C_6H_5-) می نامند .

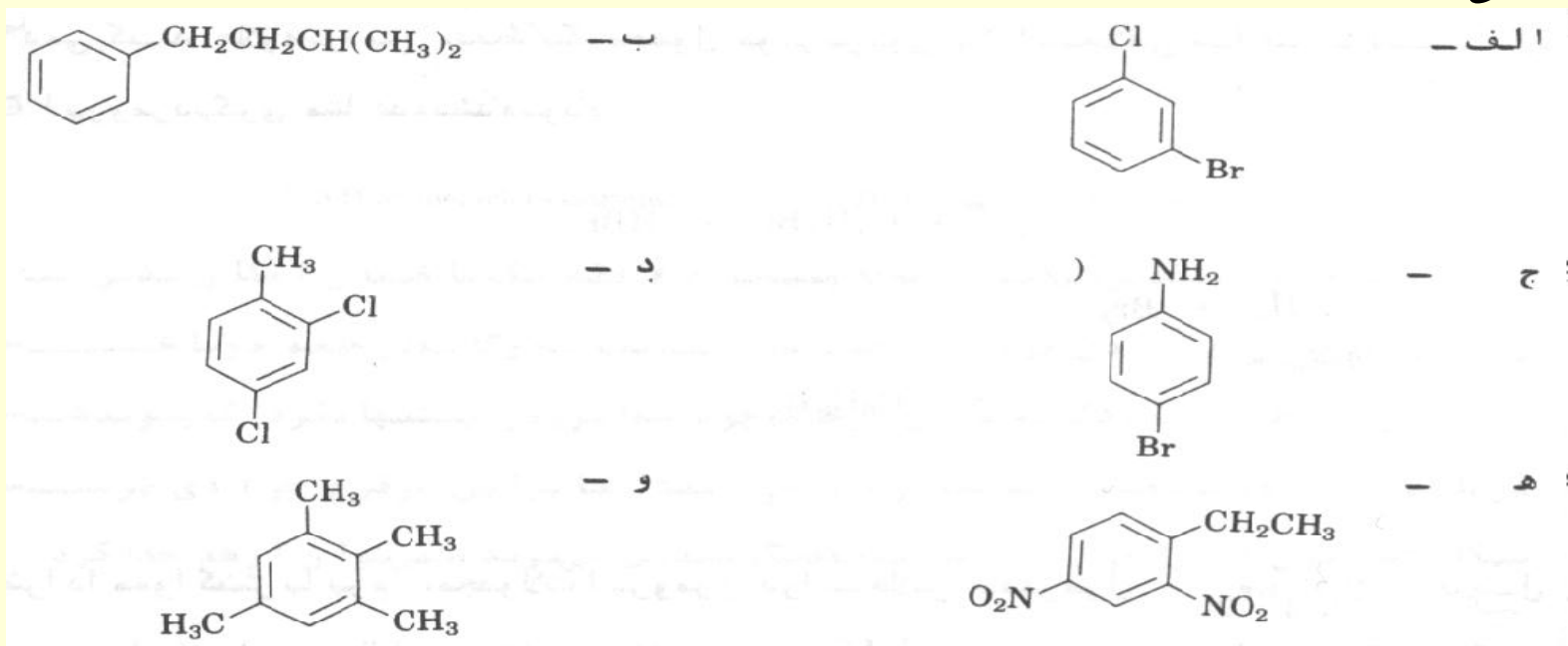


- از پیشوندهای ارتو، متا و پارا در نامگذاری قراردادی
- ترکیبات دو استخلافی استفاده می کنند .



خود آزمایی

- اسامی IUPAC ترکیبات زیر را بنویسید .



- نامهای صحیح IUPAC برای ترکیبات زیر چه هستند؟

الف - ۲-برمو-۳-کلروبنزن

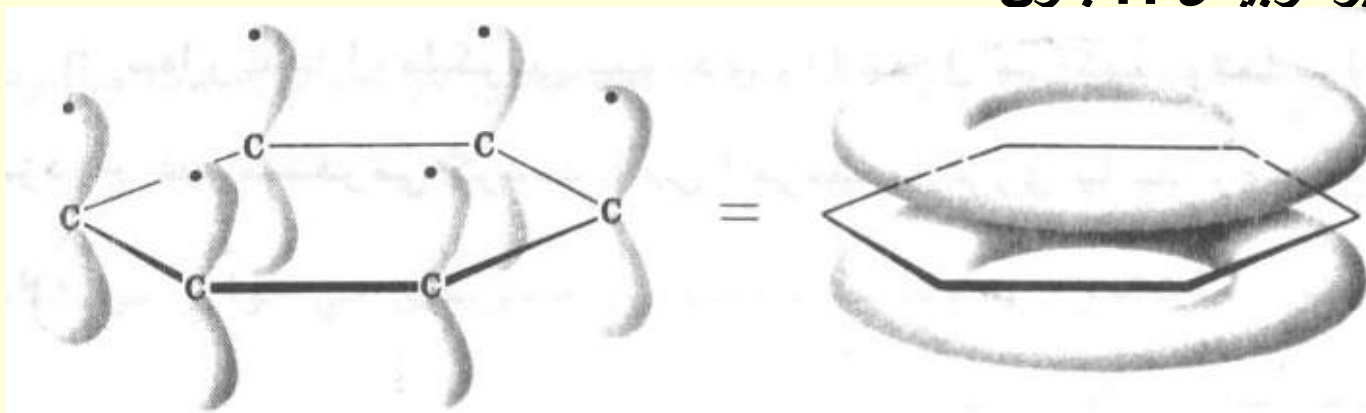
ب - ۴ و ۶-دی نیتروتولوئن

ج - ۴ - برمو - ۱- متیل بنزن

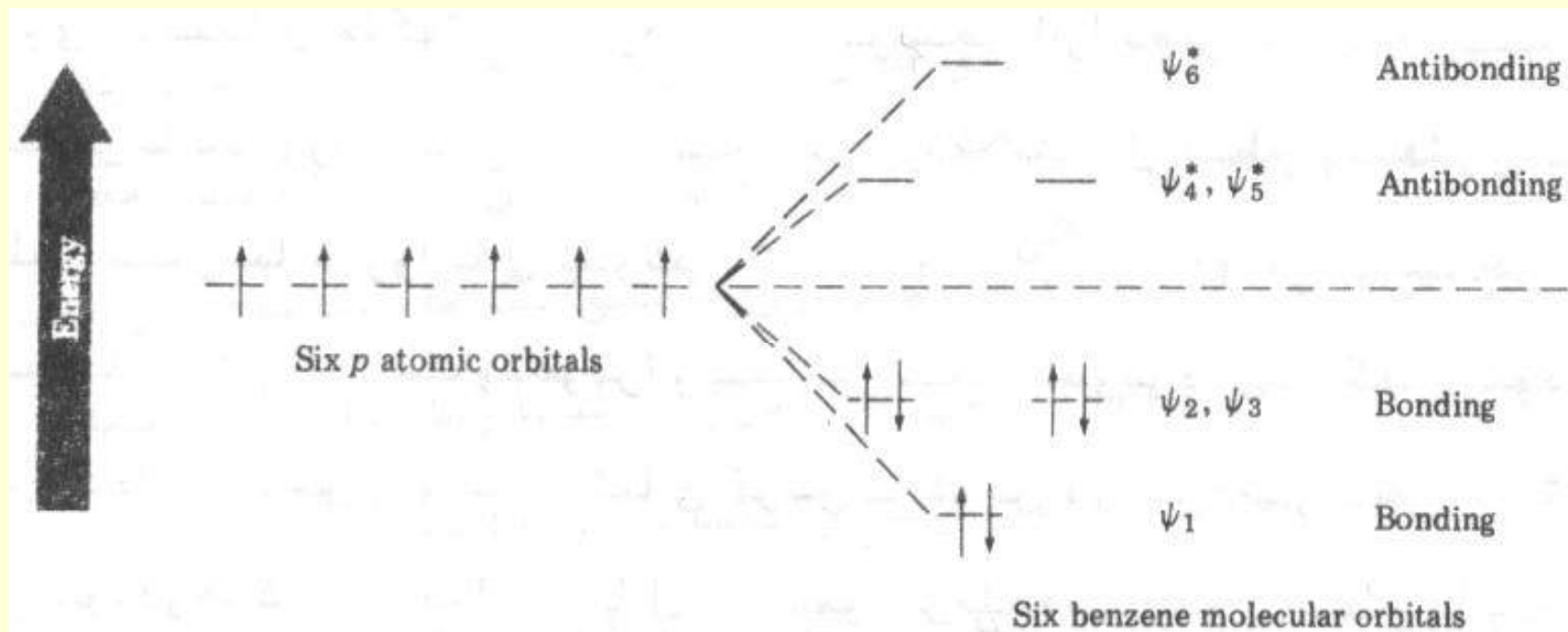
د - ۲ - کلرو - p - گزیلن

توصیف بنزن با استفاده MO

- تصویر اربیتال π بنزن



- نمودار اربیتالهای مولکولی بنزن

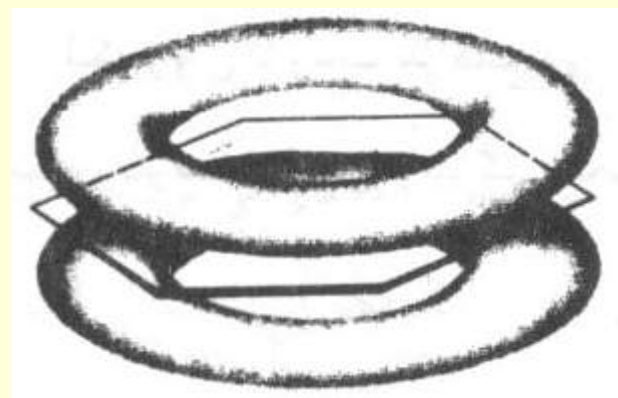
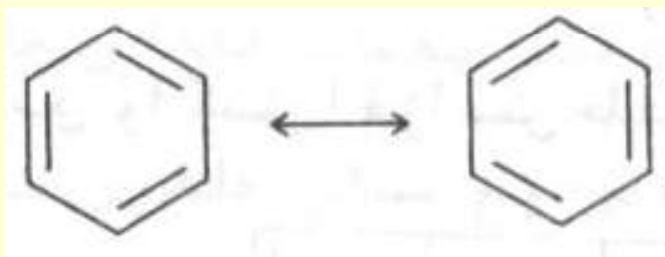


• آروماتیسیته وقاعده هوکل :

• هر حلقه مسطح که ابر الکترونی مسدود داشته باشد
وتعداد الکترونهاى آن از رابطه $4n+2$ پیروی نماید.

از پایداری بیشتر از رزونانس بنام پایداری آروماتیک
برخوردار می باشد .

بنزن با تئوری رزونانس بصورت هیبریداز دوساختمان
ککوله توصیف می شود .

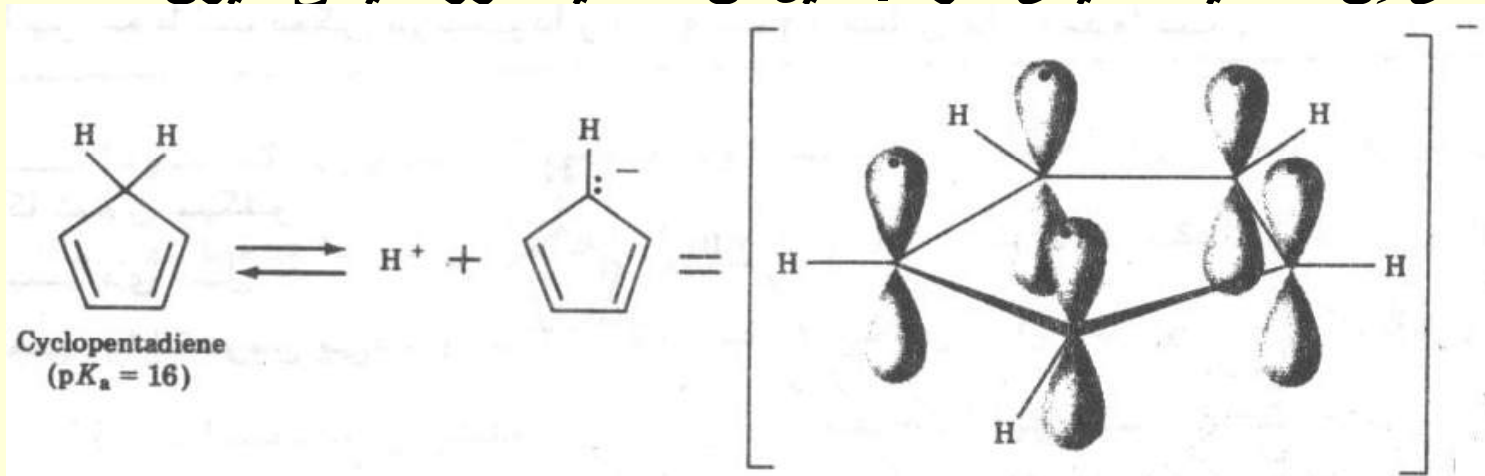


ویژه گی های بنزن

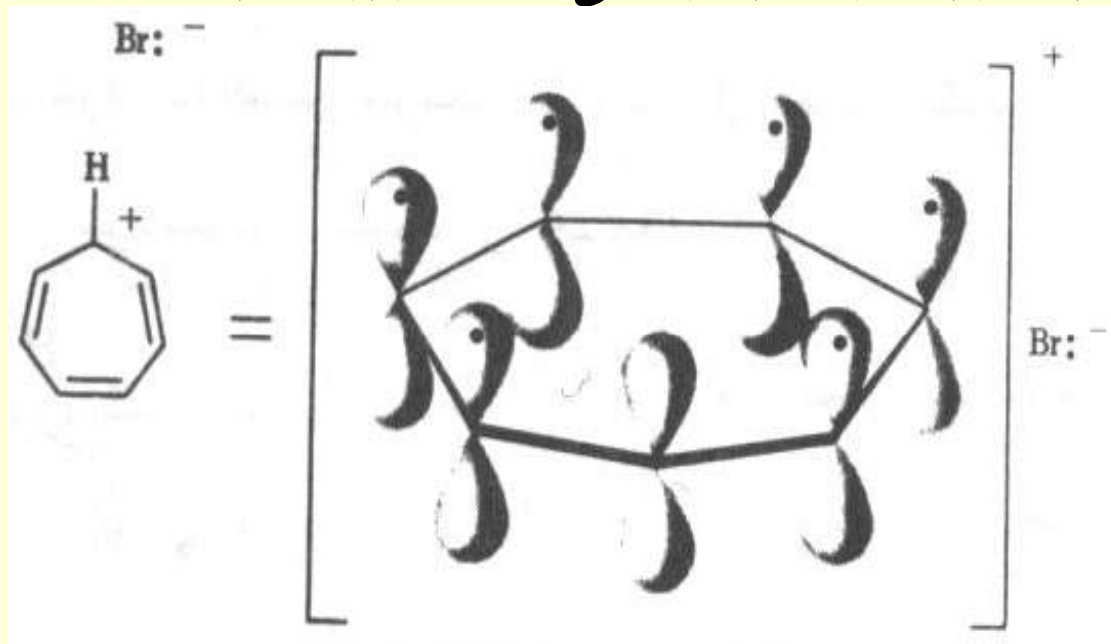
- بنزن یک مولکول متقارن، مسطح و شش ضلعی است. تمام زوایای C-C-C آن 120° و طول تمام پیوندهای کربنی آن 1.39 \AA است.
- بنزن دارای 36 Kcal/mol پایداری آروماتیکی است (گرمای هیدروژن دار نمودن آن نسبت به یک ساختمان ککوله کمتر است).
- بنزن در واکنشهای افزایشی شرکت ننموده بلکه باحفظ ساختار آروماتیک در واکنش های S_E شرکت می کند.

یونهای آروماتیک

سیکوپنتادی این خاصیت اسیدی دارد . دلیل آن خاصیت آروماتیکی آنیون است .



• سیکلوهپتاتری انیلیوم برومید سریعاً در آب یونزه می شود ، زیرا کاتیون آن خاصیت آروماتیکی دارد .

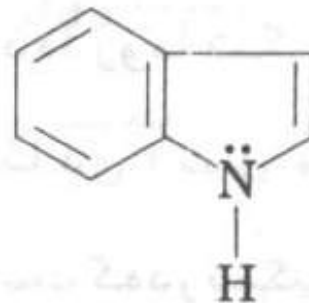


هتروسیکل های آروماتیک

- دسته ای از ترکیبات هستند که اتم (های) غیر از کربن نیز در اسکلت حلقوی آنها وجود دارد .



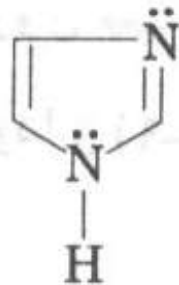
Pyridine



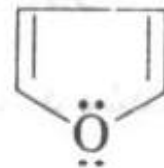
Indole



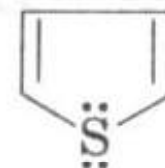
Pyrrole



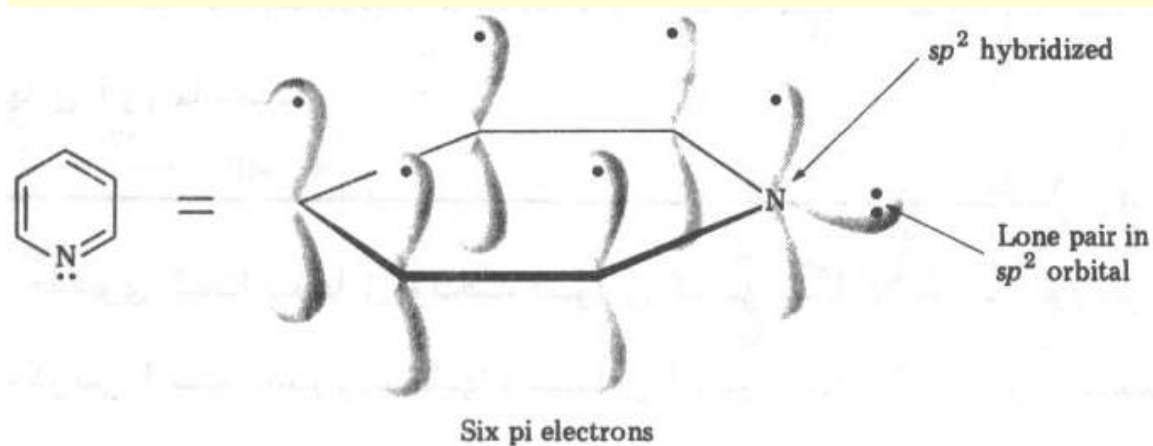
Imidazole



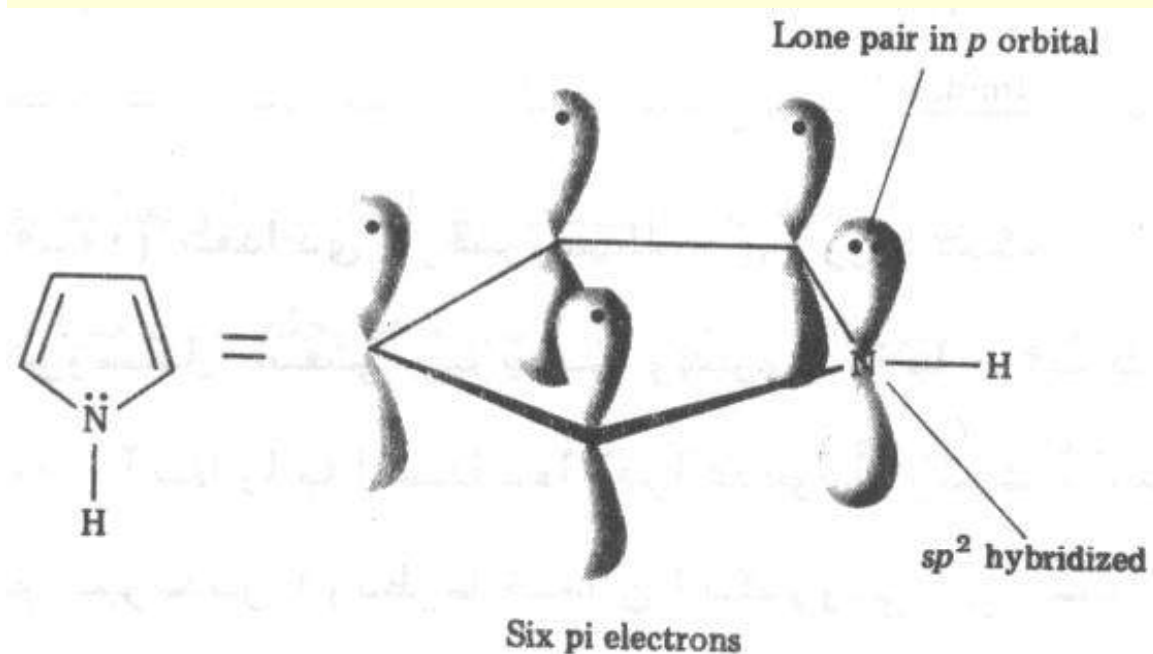
Furan



Thiophene



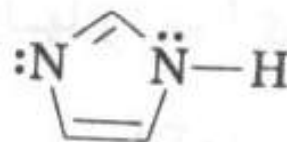
- **پیریدین :**
- هتروسیکل آروماتیک ،
- با ۶ الکترون π .
- با خاصیت بازی .



- **پیرول :**
- هتروسیکل آروماتیک ،
- با ۶ الکترون π .
- فاقد خاصیت بازی .



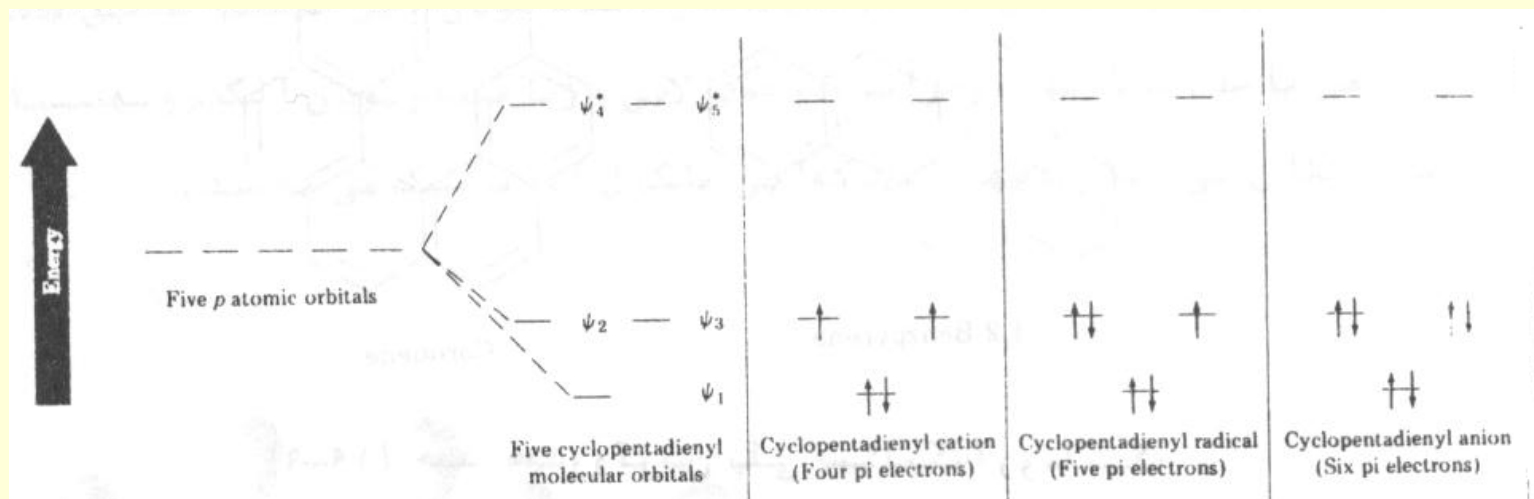
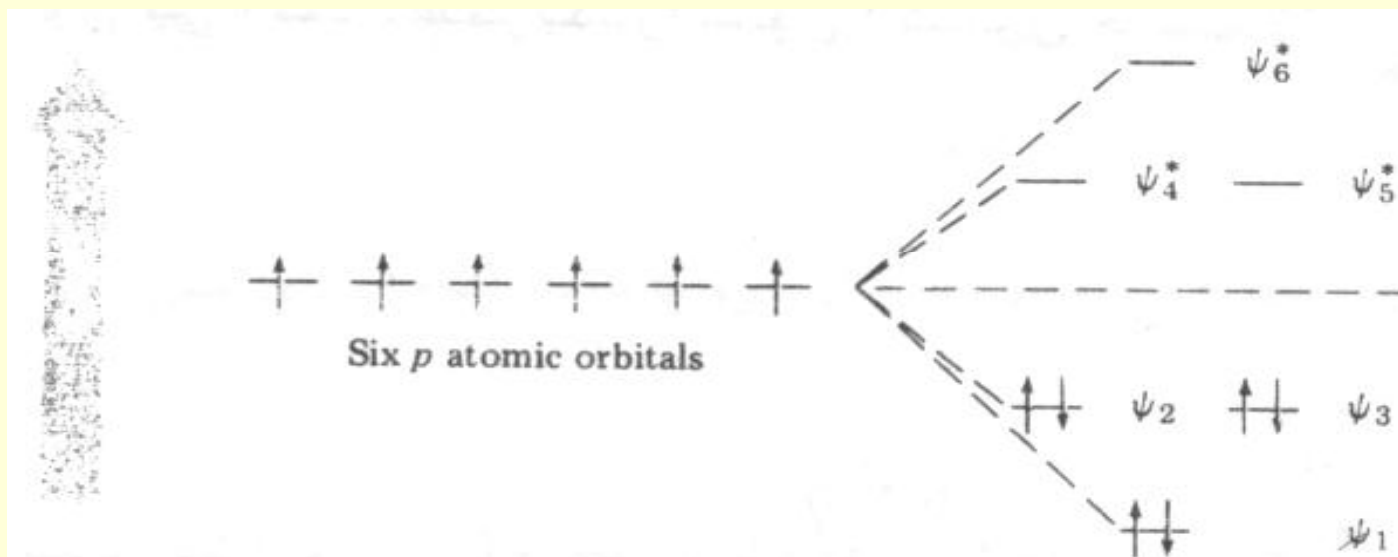
فوران :



• **ایمیدازول :**

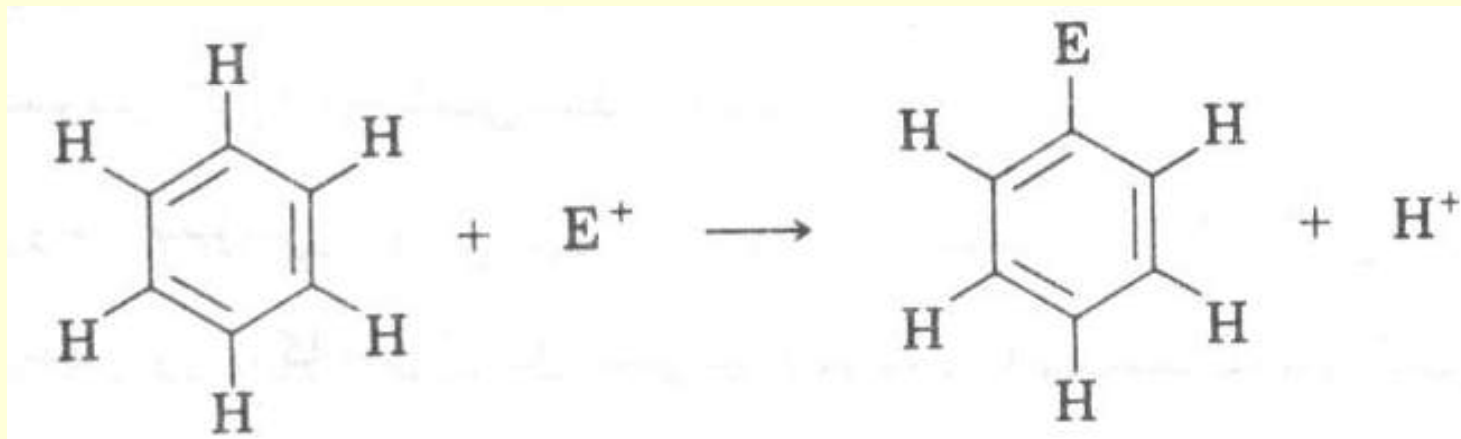
• چرا $4n+2$ الکترون π ؟

• زیرا ، اربیتال های پیوندی از الکترون پر می باشند .



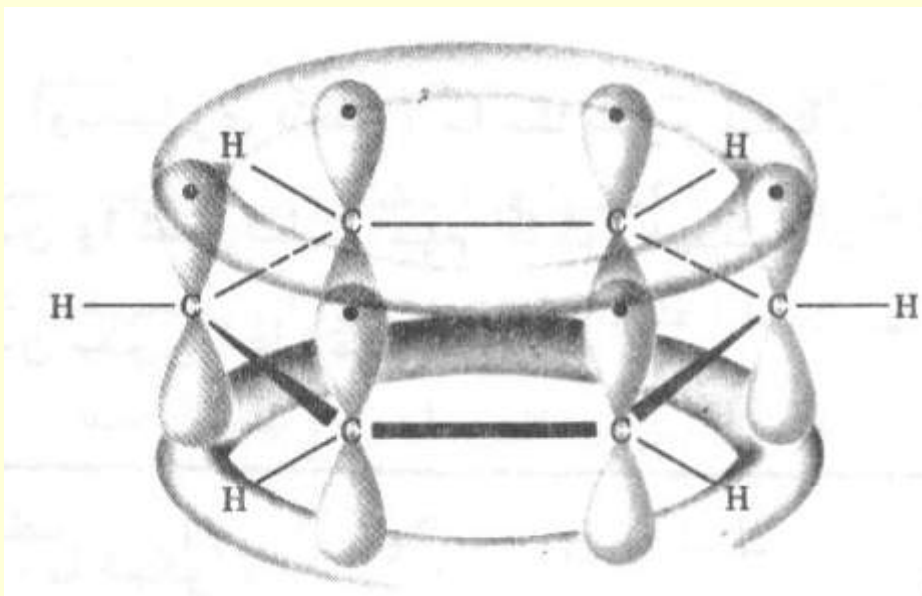
واکنشهای الکتروندوستی آروماتیکی

نماد کلی واکنش:



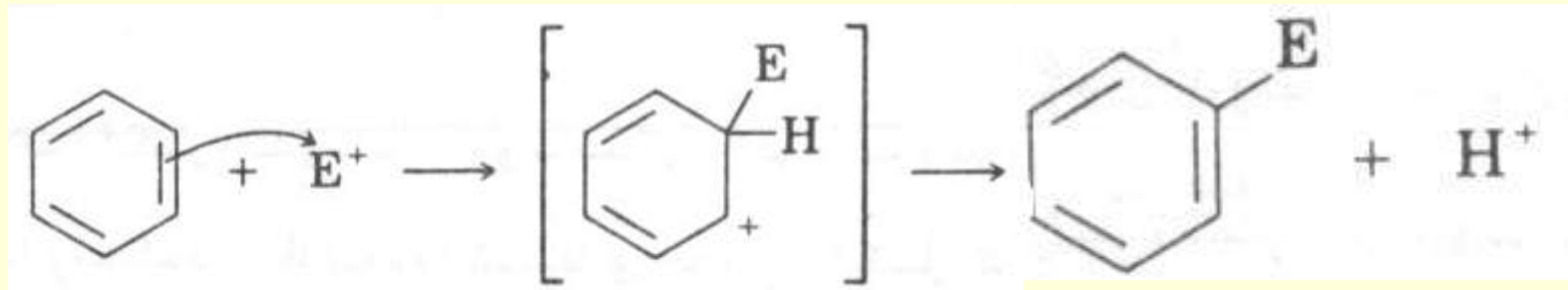
نمودار بنزن و الکترونها

دسترس π .



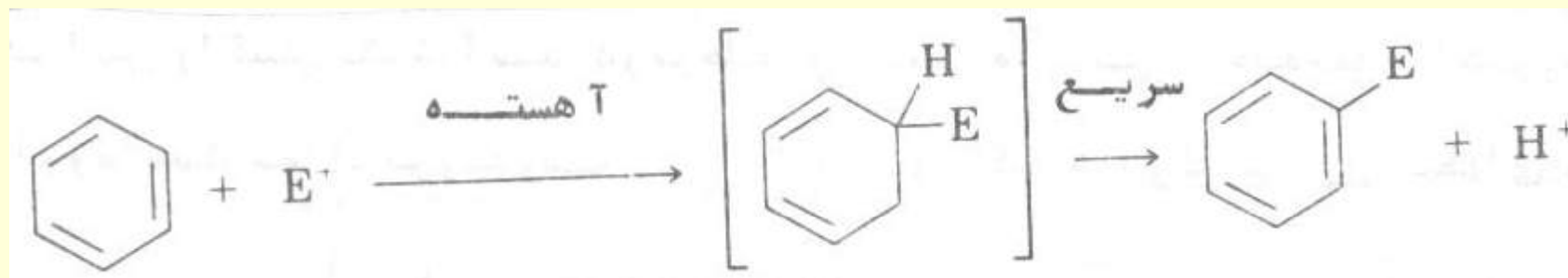
مکانیسم ...

- یک فرآیند دو مرحله ای است :
- ۱- حمله الکترونیهای حلقه به الکتروندوست و تشکیل کاربوکاتیون واسطه .
- ۲- حذف پروتون و تشکیل دوباره حلقه آروماتیک .



شواهد برای مکانیسم ...

- الکتروندوست خالص $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ در مقایسه با مخلوط HNO_3 و H_2SO_4 محصول یکسانی را بوجود میآورند .
- واکنشهای دو مولکولی و دارای کینتیک درجه دو می باشند . این واکنش ها از رابطه سرعت زیر پیروی می نمایند .
$$\text{Rate} = k_c [\text{ArH}] [\text{E}^+]$$

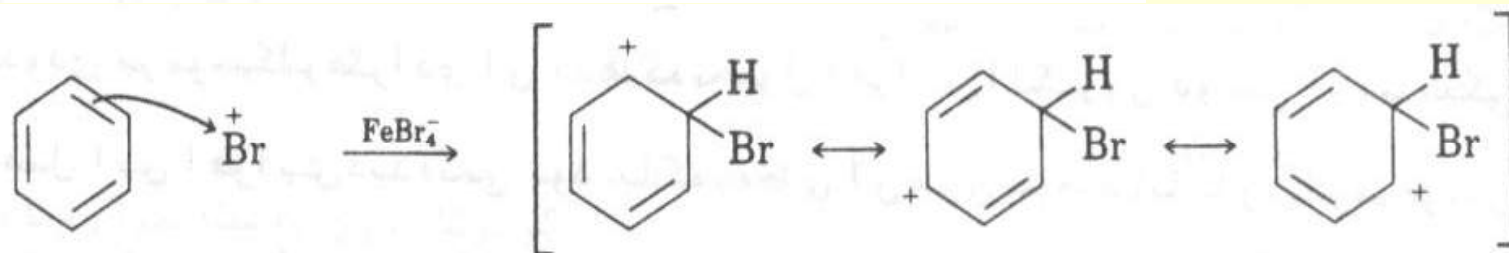
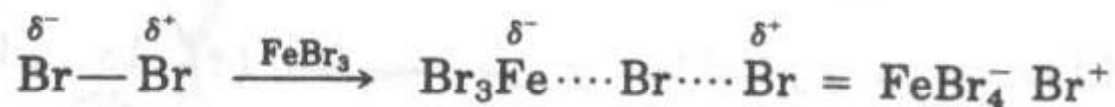


- اثر ایزوتوپی D را نشان نمی دهند .

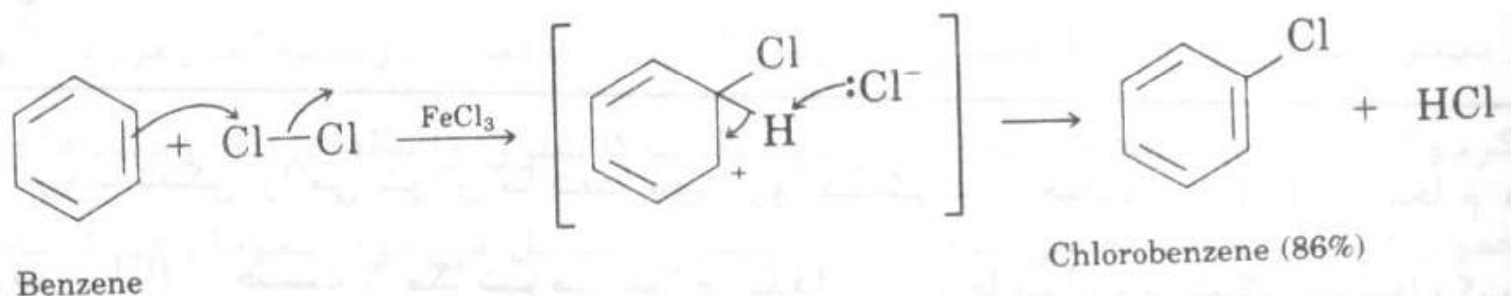
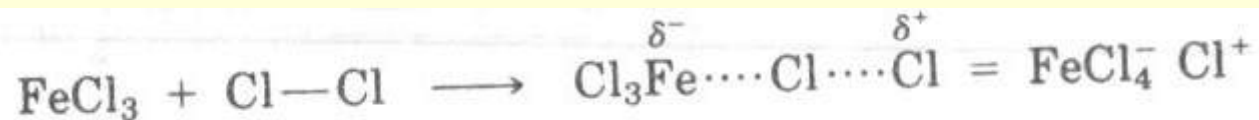
بعضی واکنش های استخلاف آروماتیکی الکتروندوستی

نام	مثال	محصول
Bromination	$\text{Ar-H} + \text{Br}_2$	$\xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{Ar-Br}$ (an aryl bromide)
Chlorination	$\text{Ar-H} + \text{Cl}_2$	$\xrightarrow{\text{FeCl}_3} \text{Ar-Cl}$ (an aryl chloride)
Nitration	$\text{Ar-H} + \text{HNO}_3$	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Ar-NO}_2$ (a nitro aromatic compound)
Sulfonation	$\text{Ar-H} + \text{SO}_3$	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Ar-SO}_3\text{H}$ (an aromatic sulfonic acid)
Hydroxylation	$\text{Ar-H} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\xrightarrow{\text{HOSO}_2\text{F}} \text{Ar-OH}$ (a phenol)
Friedel-Crafts alkylation	$\text{Ar-H} + \text{R-Cl}$	$\xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar-R}$ (an arene)
Friedel-Crafts acylation	$\text{Ar-H} + \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{Cl}$	$\xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ (an aryl ketone)

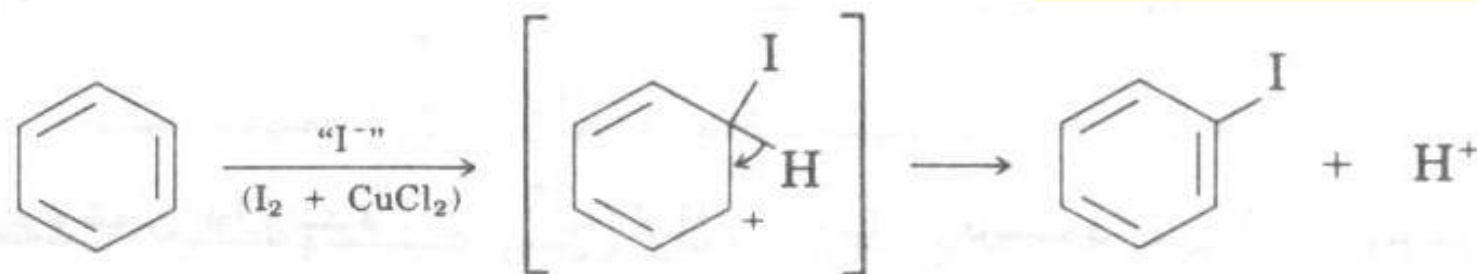
• بُرم دار شدن :



• کلردار شدن :



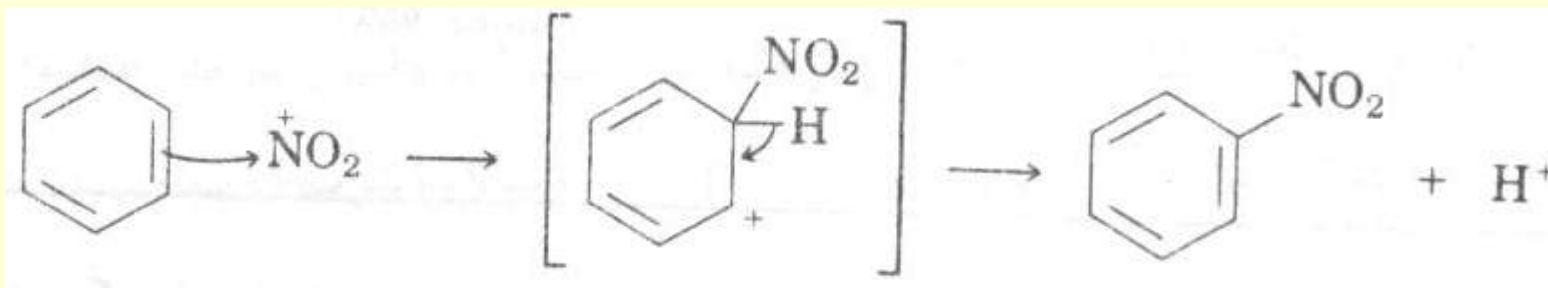
• یُد دار شدن :



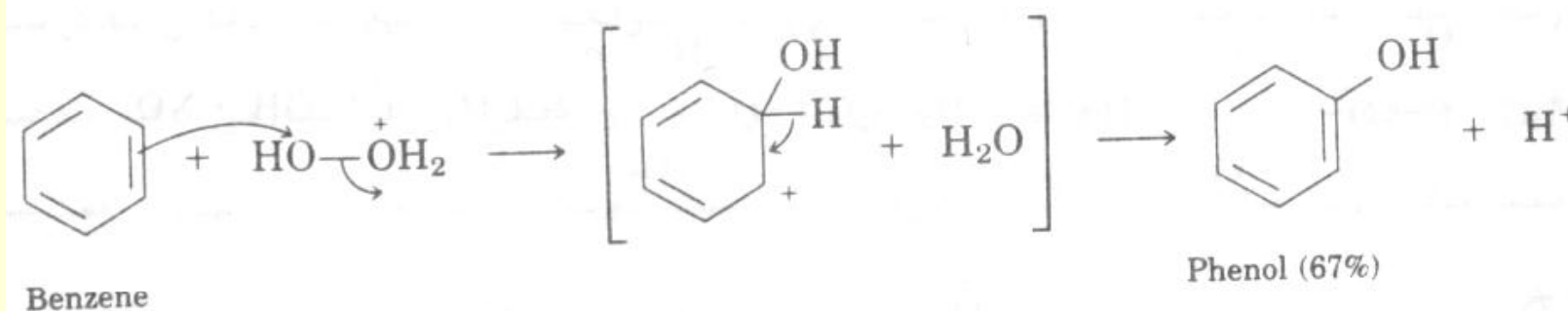
Benzene

Iodobenzene (65%)

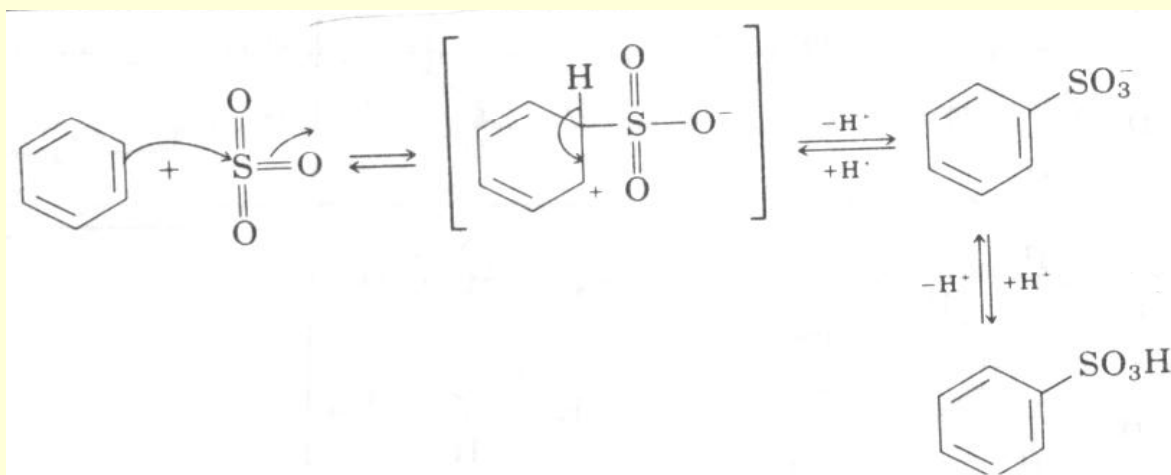
• نیترو دار شدن:



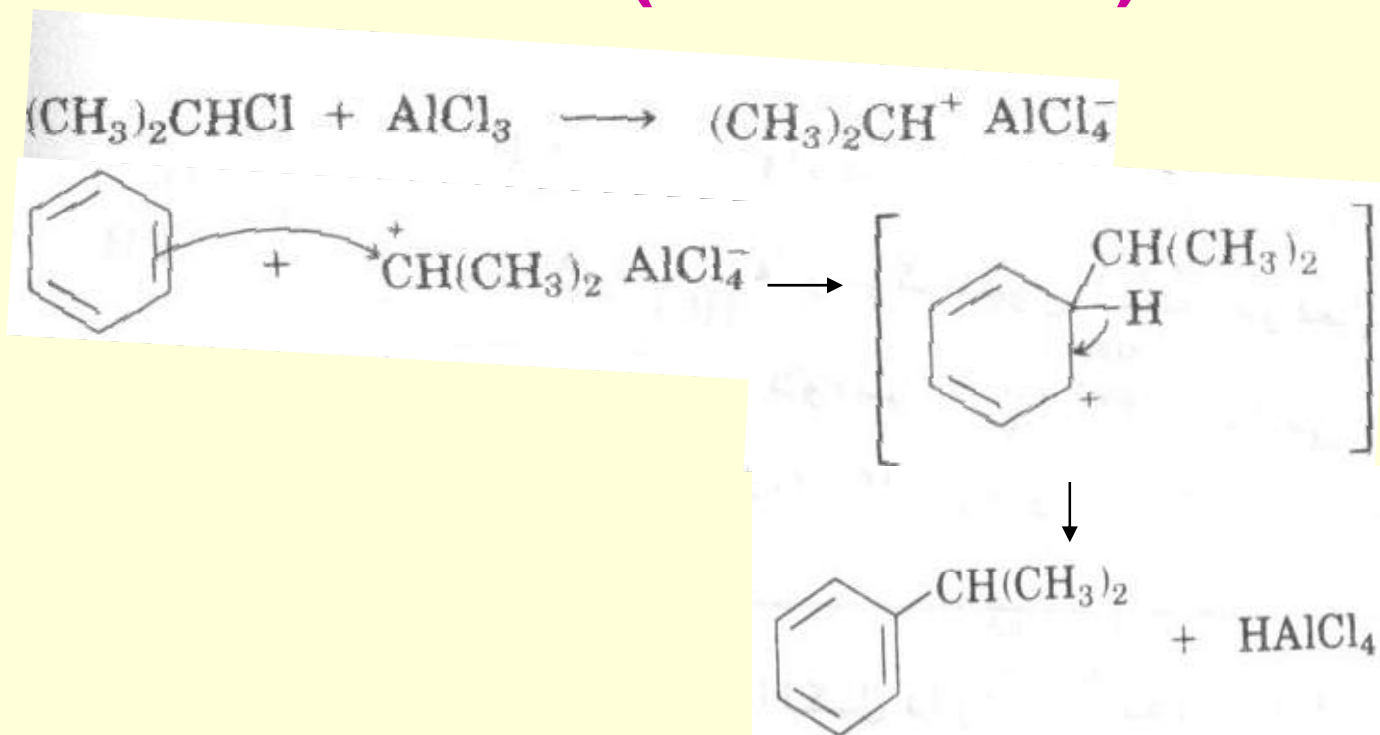
• هیدروکسیل دار شدن: $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \xrightleftharpoons{\text{HSO}_3\text{F}} \text{H}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{O}-\text{H} \quad \text{SO}_3\text{F}^- = \text{“}^+\text{OH”} + \text{H}_2\text{O}$



• سولفون دار شدن:
(برگشت پذیر است)



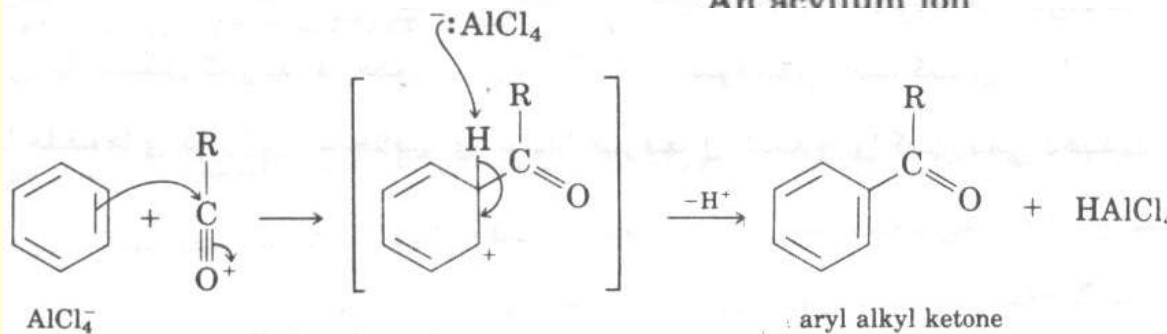
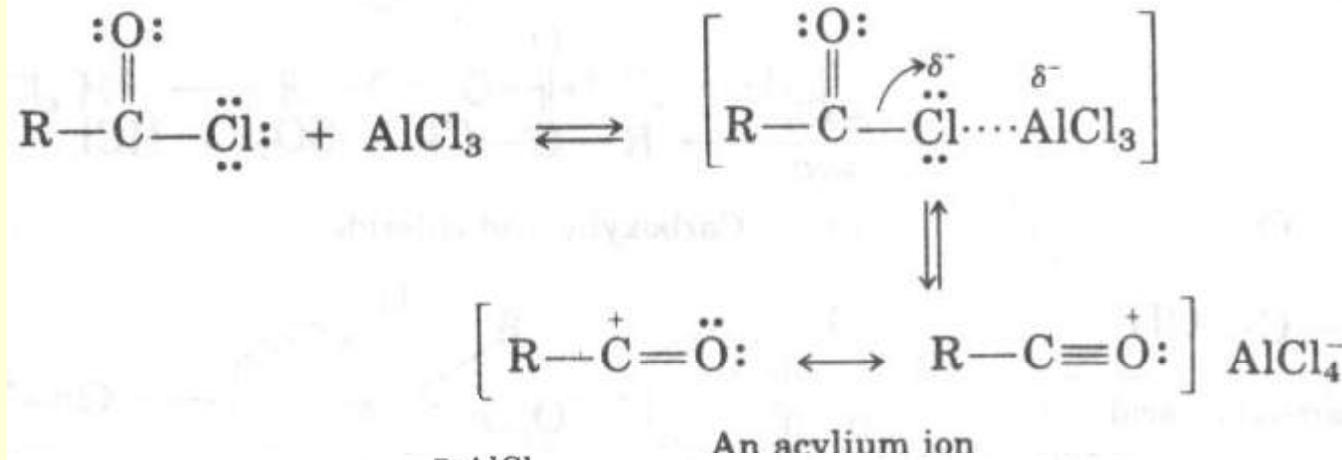
• آلکیل دار کردن : (فریدل-کرافتس)



• **توجه** ، به دلیل نوآرایی حدواسط کاربوکاتیون در حالتی نظیر استفاده از پروپیل هالید نرمال یا پروپن باز هم محصول فوق بدست می آید .

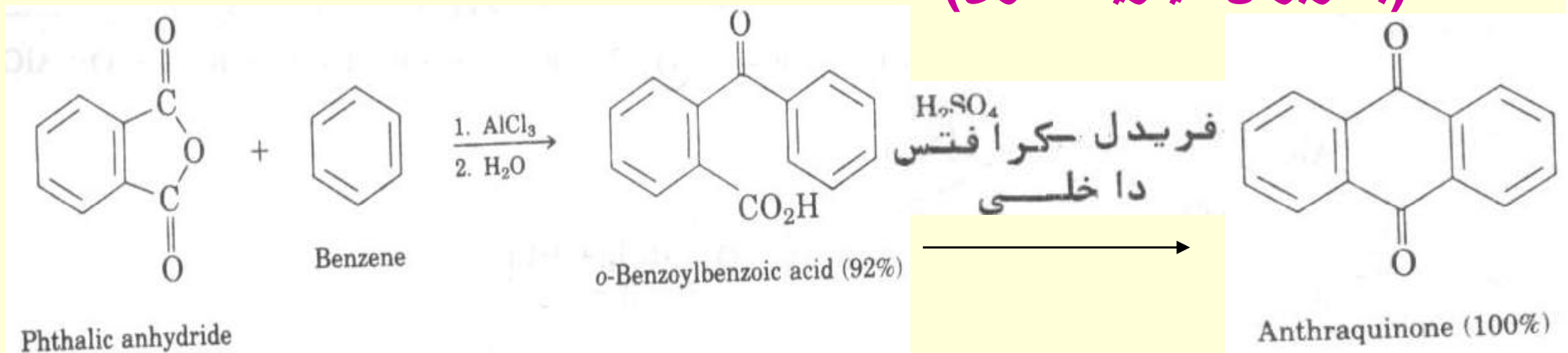
اگر حلقه دارای گروه های الکترون کشنده قوی یا دارای گروه آمین باشد که بتواند با کاتالیزور گروه غیر فعال کننده بوجود آورد واکنش فریدل-کرافتس انجام نمی شود .

آسیل دار شدن فریدل - کرافتس



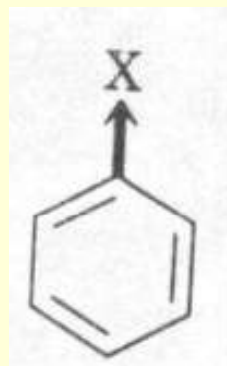
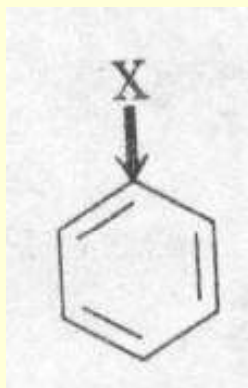
• فریدل - کرافتس داخلی

• (بکاربردن انیدرید حلقوی)



فعالیت و جهت گیری

- برای انجام واکنش الکتروندوستی روی بنزن استخلاف شده به نکات زیر توجه شود :
- استخلاف بر فعالیت حلقه تاثیر میگذارد .
- استخلافها بر جهت واکنش اثر می گذارند .



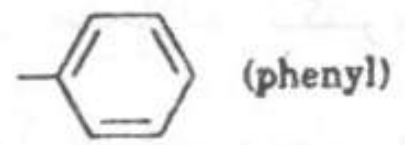
گروههای فعال کننده

شدیدا فعال کننده

- NH₂
- OH
- OCH₃
- NHCCH₃
- CH₃ (alkyl)



غیرفعال کننده



گروههای غیرفعال کننده

شدیدا غیر فعال کننده

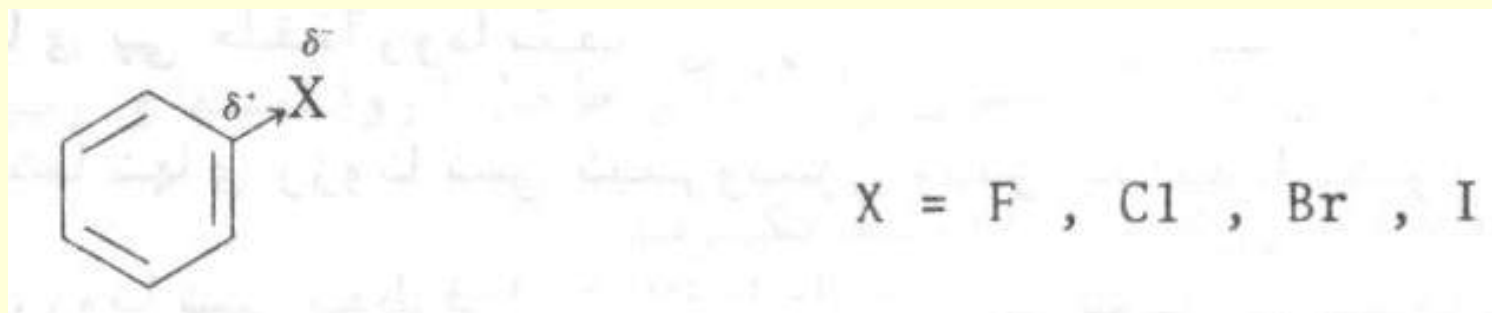
- N(CH₃)₃
- NO₂
- CN
- C(=O)CH₃
- C(=O)OH
- C(=O)CH₃
- CH=O
- I
- Br
- Cl
- F



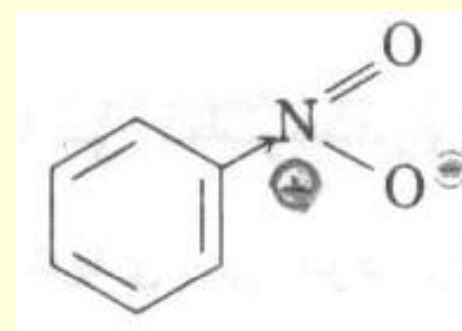
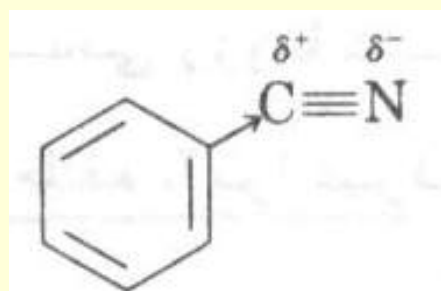
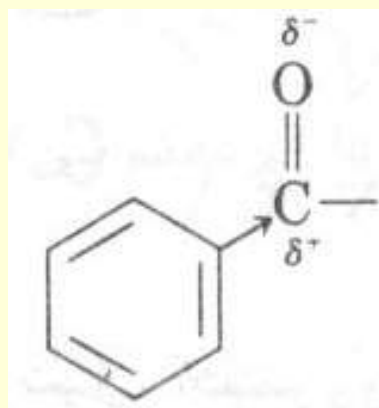
غیرفعال کننده

اثرات القایی و رزونانسی

- اثرات القایی ناشی از الکترون‌گاتیویته ذاتی اتمها و دو قطبی گروههای عاملی است .

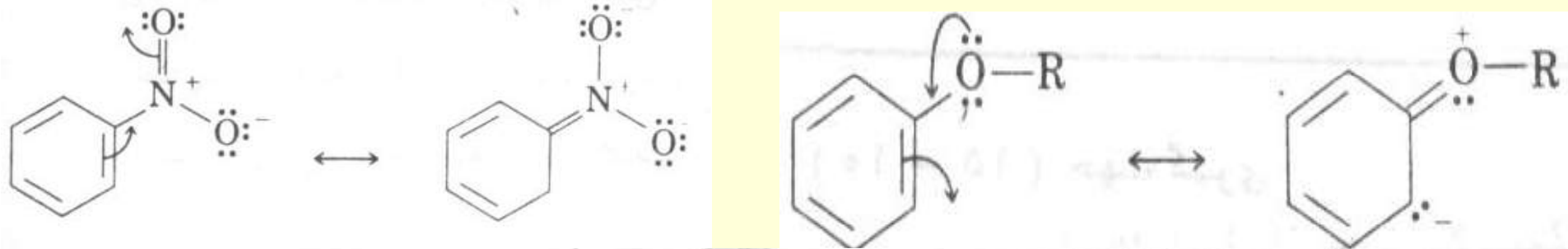


- اثرات رزونانسی توسط $-OH, NO_2, CHO, \dots$



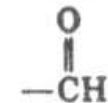
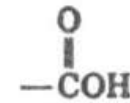
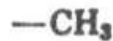
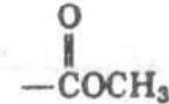
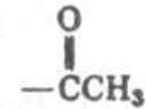
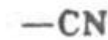
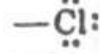
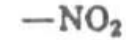
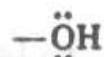
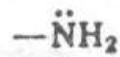
جهت گیری

• طبقه بندی اثرات هدایت کنندگی برخی از استخلافها



Nitrobenzene

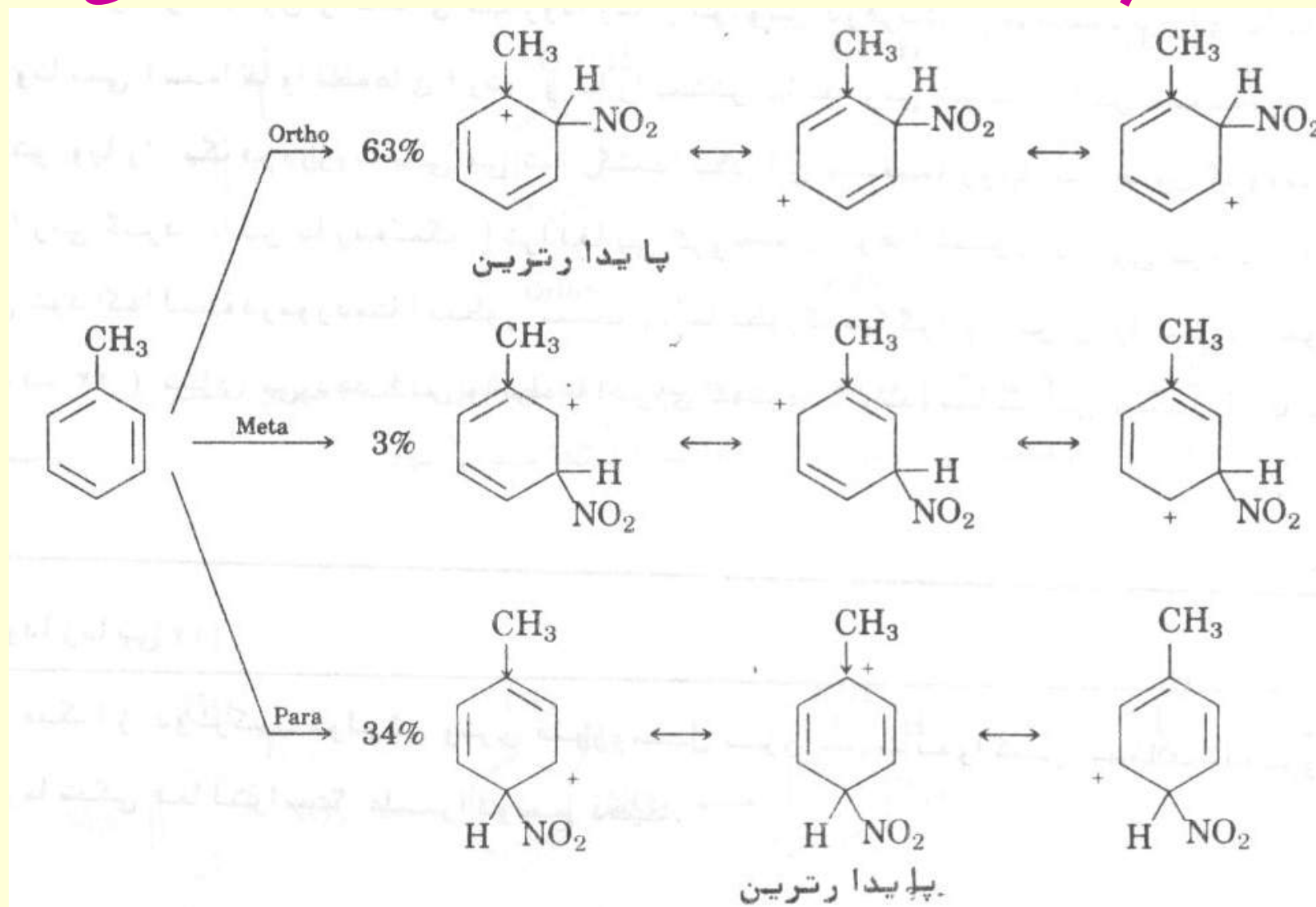
غیرفعال کننده و هدایت کننده های رتووپار	غیرفعال کننده و هدایت کننده ارتو و پار	غیرفعال کننده و هدایت کننده متا
---	--	---------------------------------



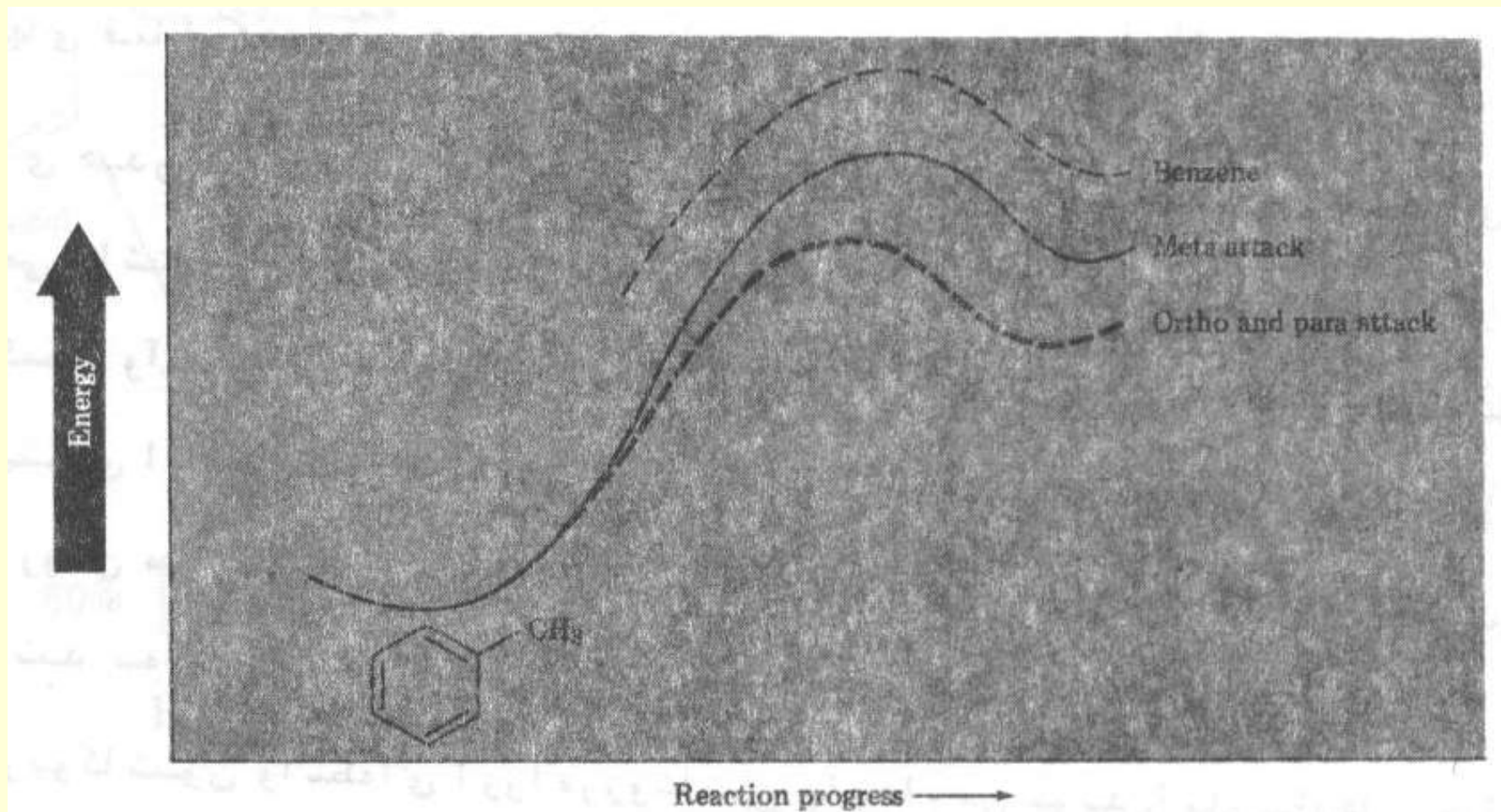
جهت گیری نیترودار شدن در بنزن های استخلافی

X	محصول (%)			X	محصول (%)		
	Ortho	Meta	Para		Ortho	Meta	Para
غیر فعال کننده ها و هدایت کننده متا				غیر فعال کننده ها و هدایت کننده پارا			
$-\overset{+}{N}(CH_3)_3$	2	89	11	$-F$	13	1	86
$-NO_2$	7	91	2	$-Cl$	35	1	64
$-COOH$	22	77	2	$-Br$	43	1	56
$-CN$	17	81	2	$-I$	45	1	54
$-CO_2CH_2CH_3$	28	66	6	فعال کننده ها و هدایت کننده ارتو و پارا			
$-COCH_3$	26	72	2	$-CH_3$	63	3	34
$-CHO$	19	72	9	$-\overset{\cdot\cdot}{O}H$	50	0	50
				$-\overset{\cdot\cdot}{N}HCOCH_3$	19	2	79

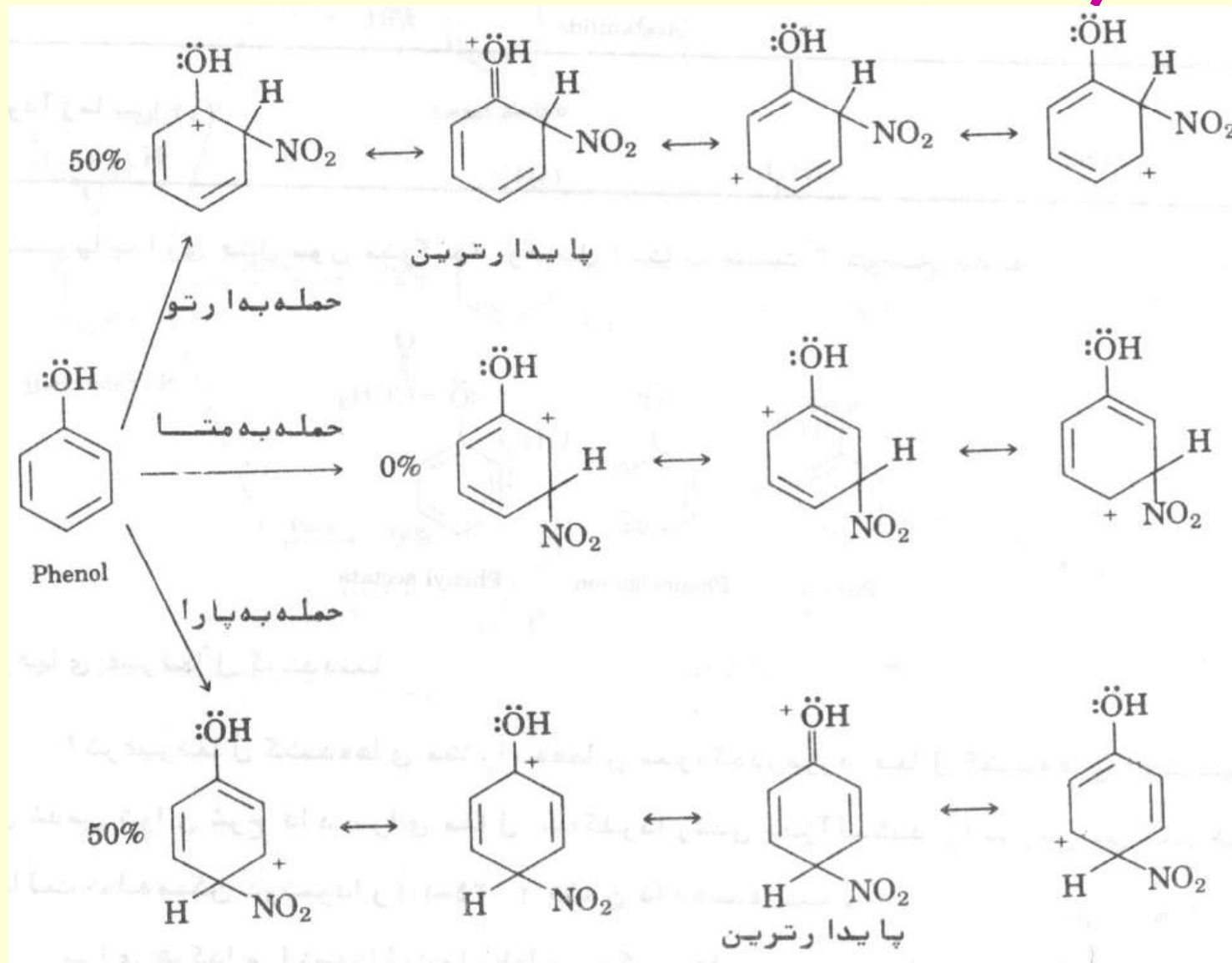
مقایسه پایداری حدواسط های کربوکاتیونی



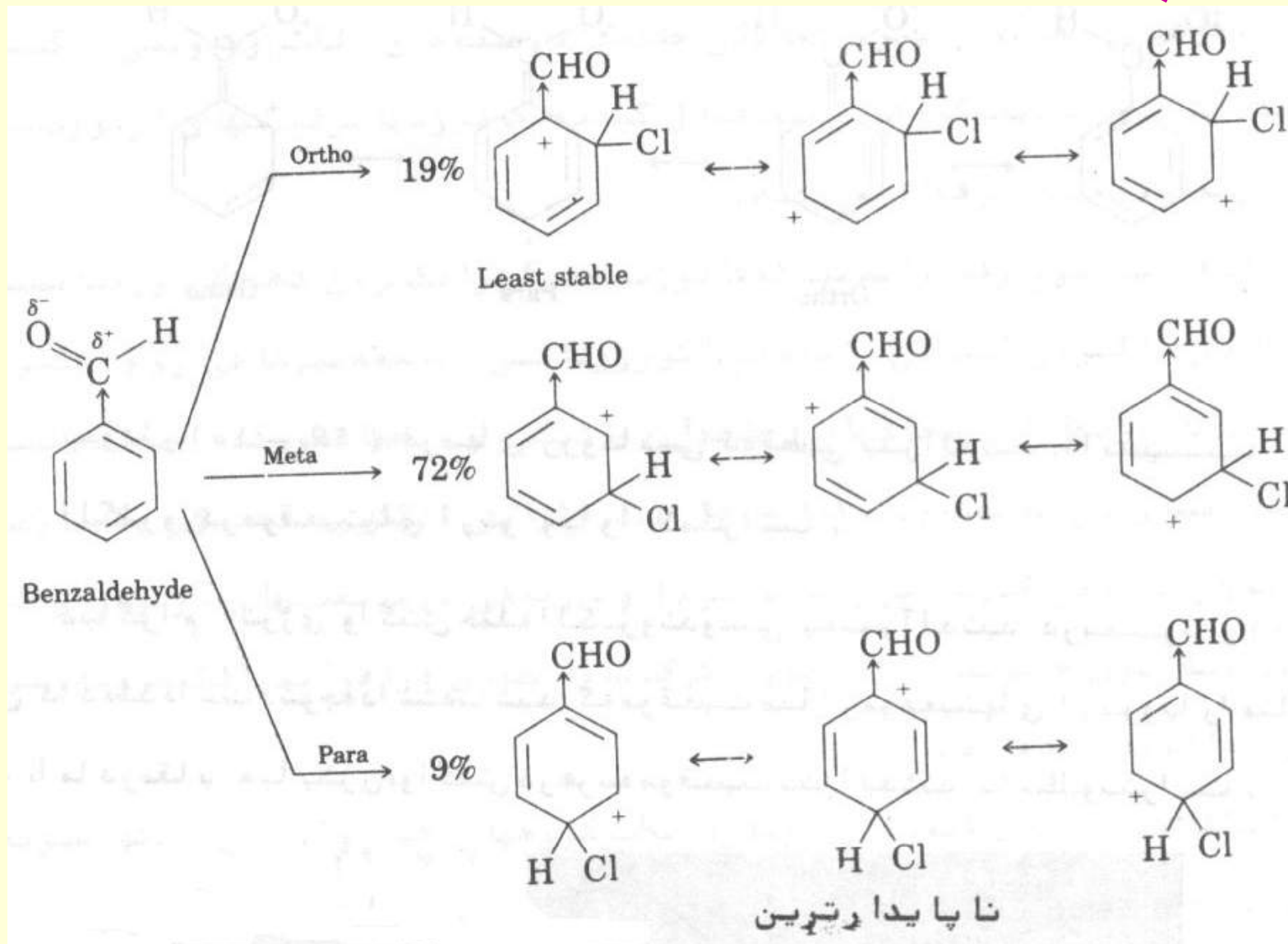
نمودار انرژی واکنش نیترودار ...



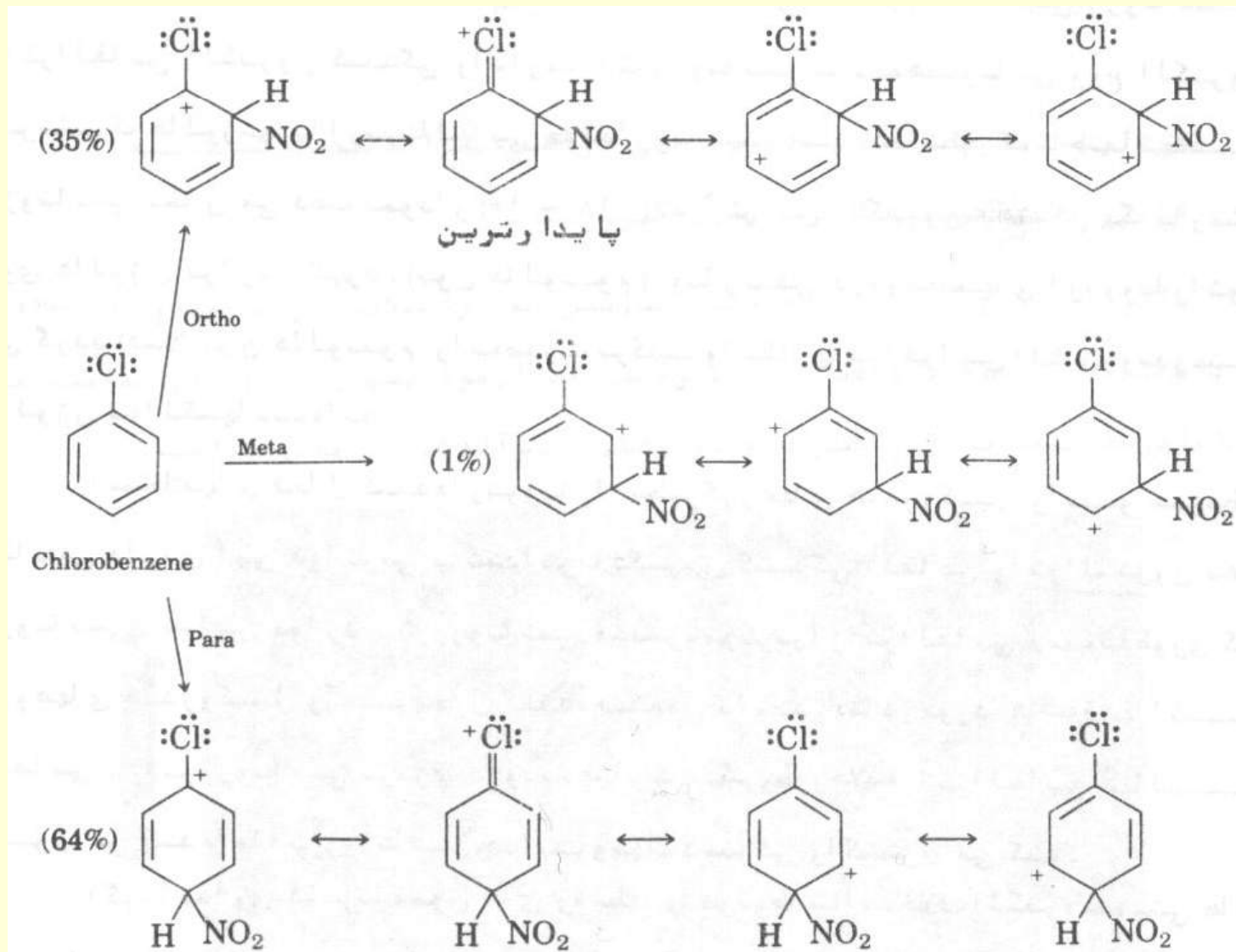
مقایسه پایداری حدواسط های نیترودار شدن فنل



مقایسه پایداری حدواسط های کلردار شدن بنزآلدهید .



حدواسط های نیترودار شدن کلروبنزن



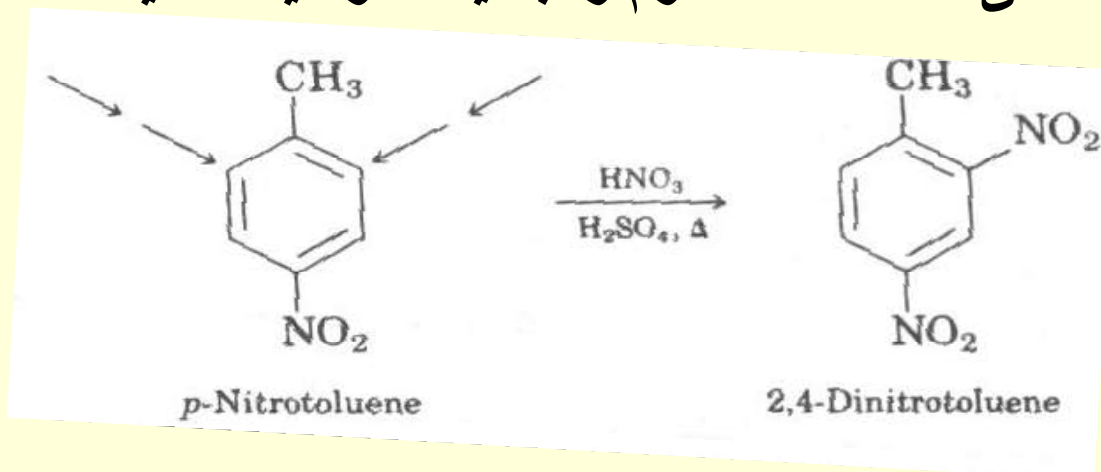
اثرات استخلاف در واکنشهای استخلاف الکترون دوستی آروماتیک

• اثر رزونانسی اثر القائی جهت دهنده فعالیت استخلاف

$-CH_3$	فعال کننده	ارتو و پارا	الکترون دهنده ضعیف	ندارد
$-\ddot{O}H$ $-\ddot{N}H_2$	فعال کننده	ارتو و پارا	الکترون کشنده ضعیف	قویا الکترون دهنده
$-\ddot{F}: , \ddot{Cl}:$ $-\ddot{Br}: , -\ddot{I}:$	غیرفعال کننده	ارتو و پارا	قویا الکترون کشنده	الکترون دهنده ضعیف
$-N^+(CH_3)_3$	غیرفعال کننده	متا	قویا الکترون کشنده	ندارد
$-NO_2, -CN$ $-CHO, -CO_2CH_3$ $-COCH_3$	غیرفعال کننده	متا	قویا الکترون کشنده	قویا الکترون کشنده

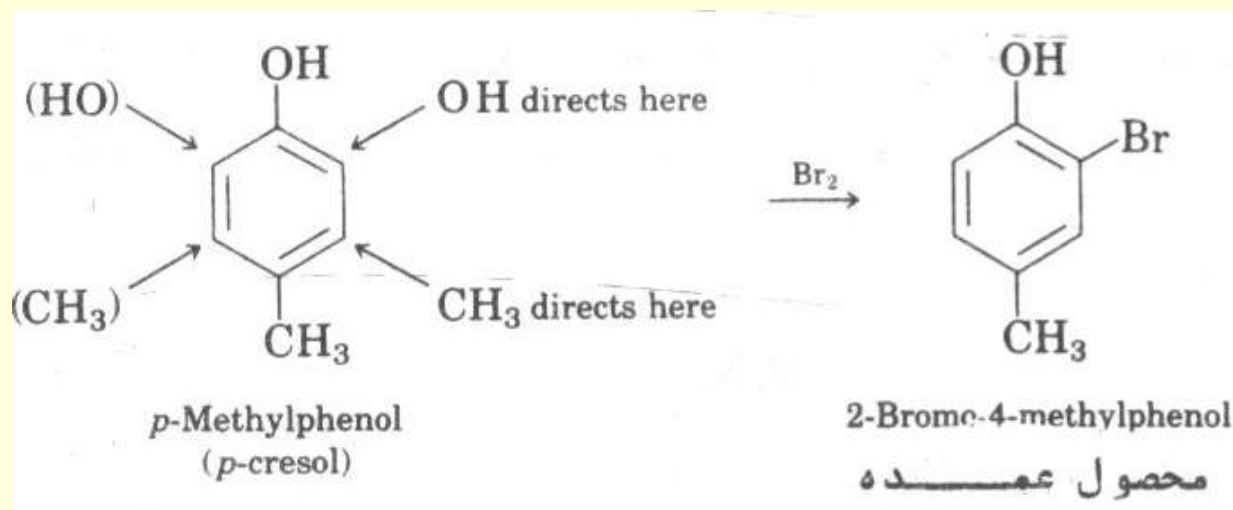
جمع پذیری اثرها

- ۱- اگر هر دو گروه استخلافی ، استخلاف سوم را به یک موقعیت هدایت کنند

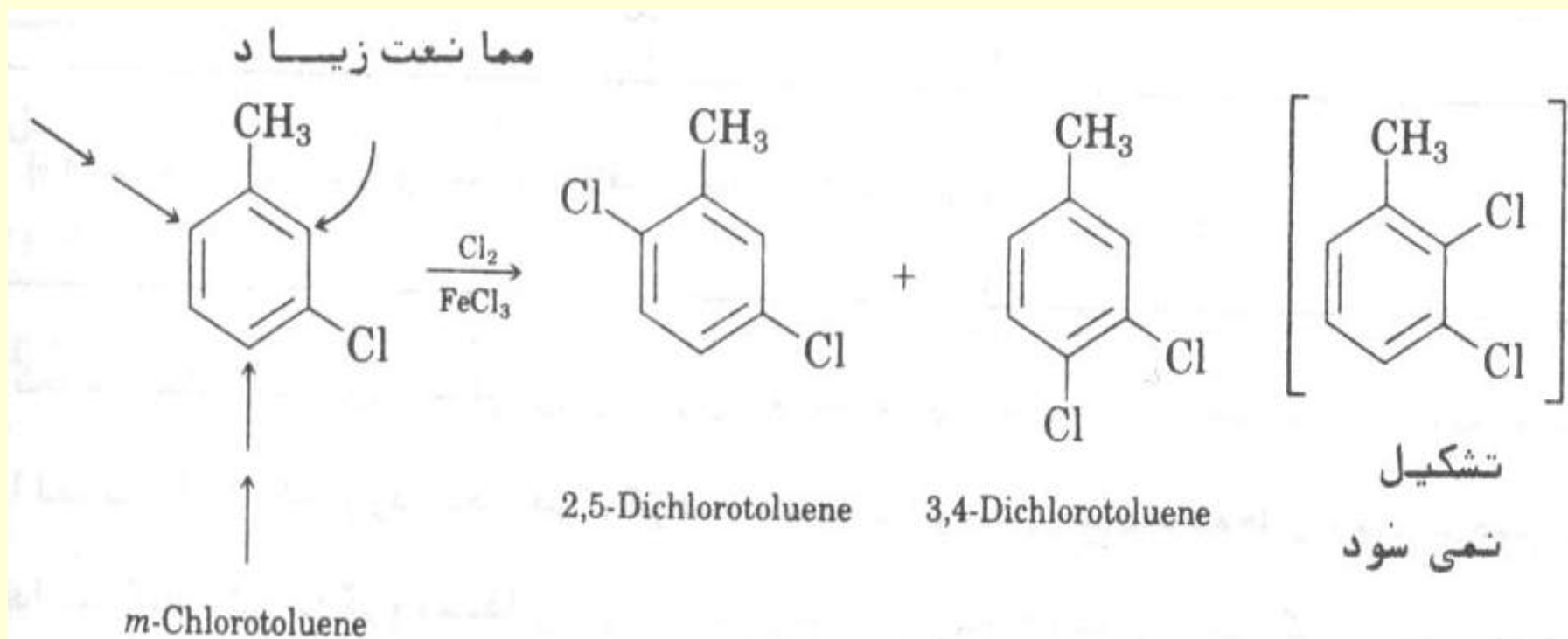


مسئله ساده است .

- ۲- اگر اثرات دو گروه مخالف باشند ، فعال کننده قویتر تفوق می یابد .

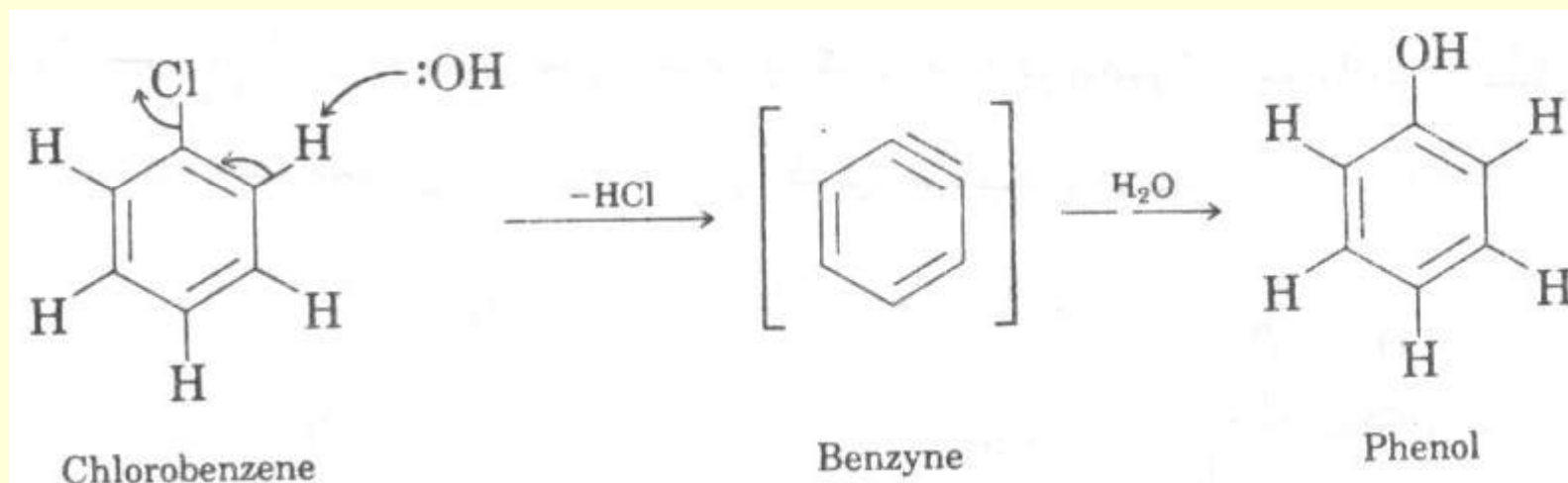
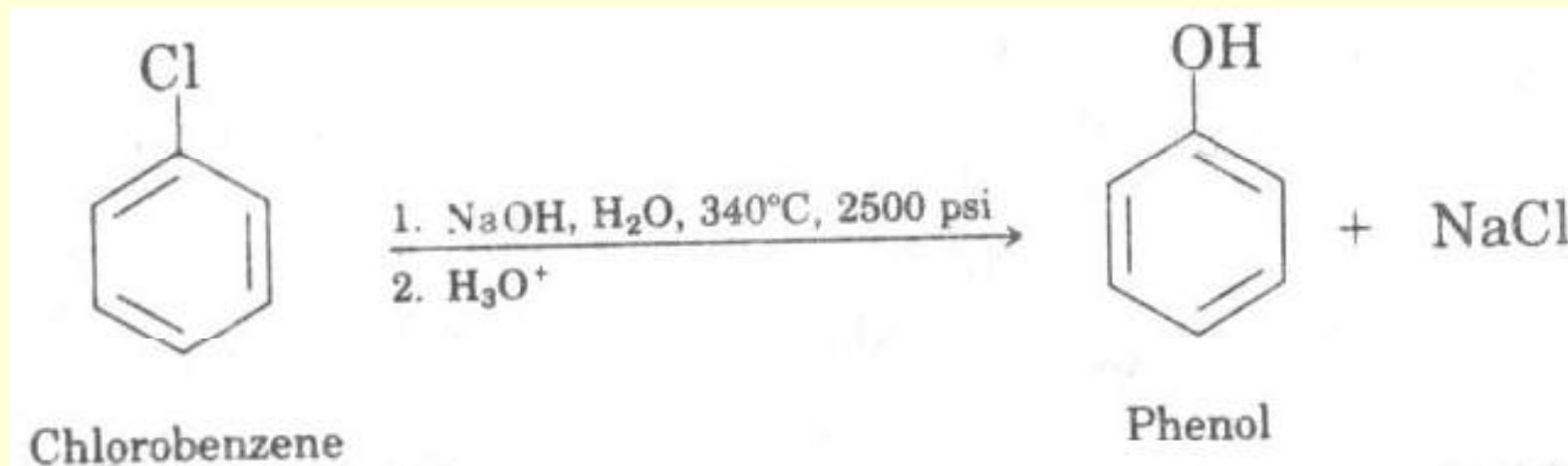


- ۳- در بنزن دو استخلافی ، استخلاف بعدی بندرت بین دو استخلاف قرار می گیرد .

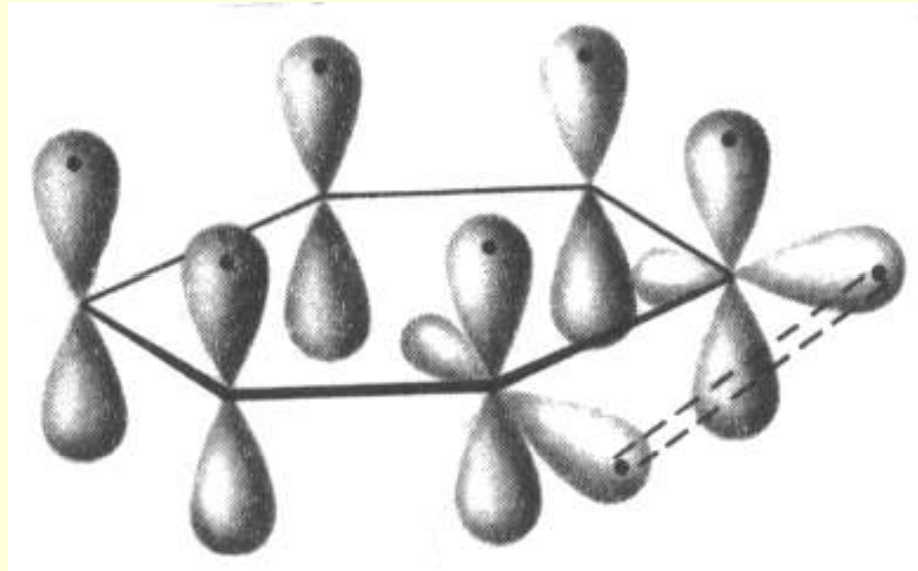


بنزاین

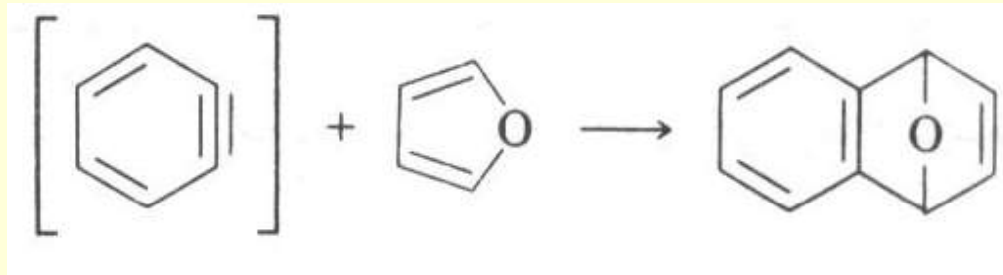
- هالوبنزن های فاقد گروه الکترون کشنده در شرایط معمولی نسبت به هسته دوستها بی اثرند . اما در شرایط دما و حرارت بالا از طریق بنزاین واکنش می دهند .



تصویر اربیتالی بنزاین



- تایید حضور بنزاین را می توان از بدام انداختن آن نتیجه گرفت .



www.salampnu.com

سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ نمونه سوالات پیام نور : بیش از ۱۱۰ هزار نمونه سوال همراه با پاسخنامه
- تستی و تشریحی
- ✓ کتاب ، جزوه و خلاصه دروس
- ✓ برنامه امتحانات
- ✓ منابع و لیست دروس هر ترم
- ✓ دانلود کاملاً رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

www.salampnu.com