

[www.salampnu.com](http://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](http://www.salampnu.com)

# شیمی آلی (1)

(رشته شیمی)

سه واحد نظری

مؤلف: طیبه پرتوی

تهیه کننده: دکتر بخشعلی معصومی

دانشگاه پیام نور مرکز تبریز

شیمی آلی (1)

فصل دوم: الکان ها

# الکانها

فرمول کلی  $C_nH_{2n+2}$

مبنای نامگذاری **تعداد کربن** زنجیر آنهاست که به آخر تعداد کربن به یونانی پسوند **ان** اضافه می شود.

اعداد یونانی:

1	مت	2	ات	3	پروپ	4	بوت	5	پنت
6	هگز	7	هپت	8	اکت	9	نون	10	دک

تعداد كربن	فرمول	نام الكان	تعداد كربن	فرمول	نام الكان
1	CH <sub>4</sub>	متان	6	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	هگزان
2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	اتان	7	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	هپتان
3	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	پروپان	8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	اكتان
4	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	بوتان	9	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	نونان
5	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	پنتان	10	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	دكان

اگر از آلکان یک هیدروژن برداشته شود باقیمانده گروه آلکیل می نامند.

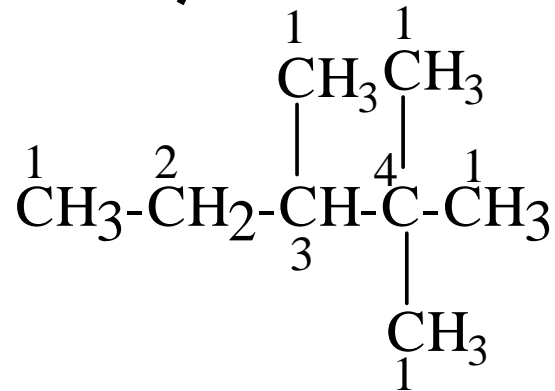
برای نامگذاری گروه آلکیل در انتهای نام الکان لفظ **ایل** را جایگزین **ان** می کنیم.

متان  $\text{CH}_4$       متیل  $\text{CH}_3$

اتان  $\text{C}_2\text{H}_6$       اتیل  $\text{C}_2\text{H}_5$

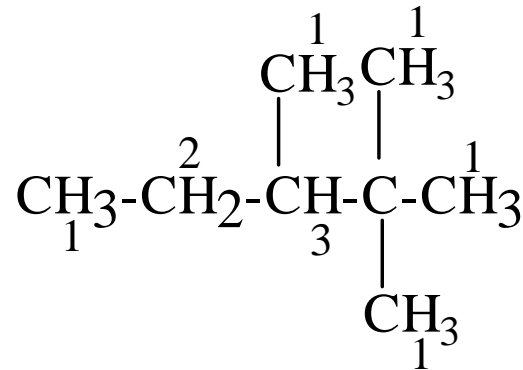
## انواع کربن:

- کربن نوع اول : کربنی که به یک کربن وصل باشد
- کربن نوع دوم : کربنی که به دو کربن وصل باشد
- کربن نوع سوم : کربنی که به سه کربن وصل باشد
- کربن نوع چهارم : کربنی که به چهار کربن وصل باشد



## انواع هیدروژن:

- هیدروژن نوع اول: هیدروژنی که به کربن نوع اول وصل است
- هیدروژن نوع دوم: هیدروژنی که به کربن نوع دوم وصل است
- هیدروژن نوع سوم: هیدروژنی که به کربن سوم وصل است

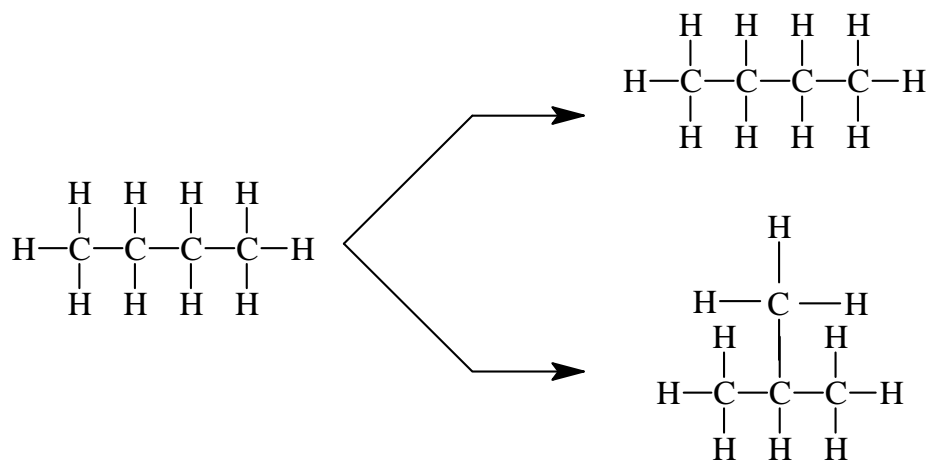




در اثر جایگزین کردن متوالی یک هیدروژن انتهایی با یک گروه متیل در الکانهای راست زنجیر سری همولوگ این الکانها تشکیل می شود.

در صورتیکه اتمهای هیدروژن داخلی را با گروههای الکیل جایگزین کنیم تعداد زیادی الکان با زنجیر جانبی تشکیل می شود.

ایزومر: ترکیباتی که فرمول ملکولی آنها یکسان ولی ساختمانهای متفاوت دارند.



تعداد ایزومرها از فرمول  $2^{n-4} + 1$  که  $n$  تعداد کربن است بدست می آید.

فرمول	ایزومر	
CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$

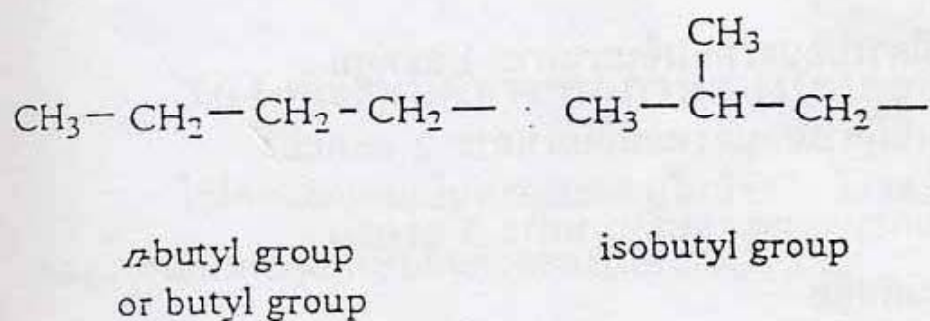
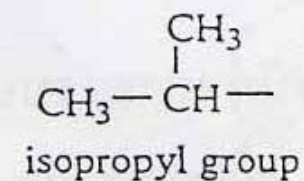
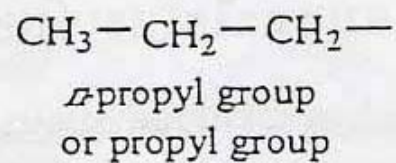
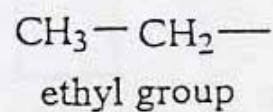
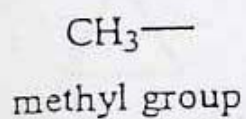
## نام گذاری الکانها:

1- بزرگترین زنجیر را انتخاب می کنیم بزرگترین زنجیر بیشترین کربن را دارد اگر چند زنجیر با کربن یکسان داشته باشیم بزرگترین زنجیر بیشترین شاخه را دارد.

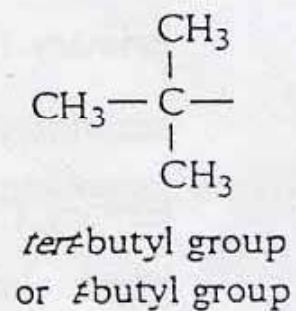
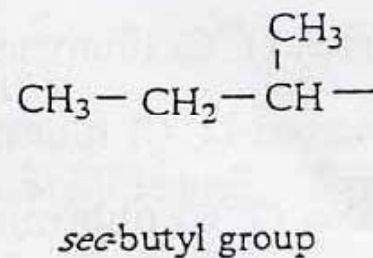
2- شماره گذاری از سمتی است که به شاخه نزدیکتر باشد.

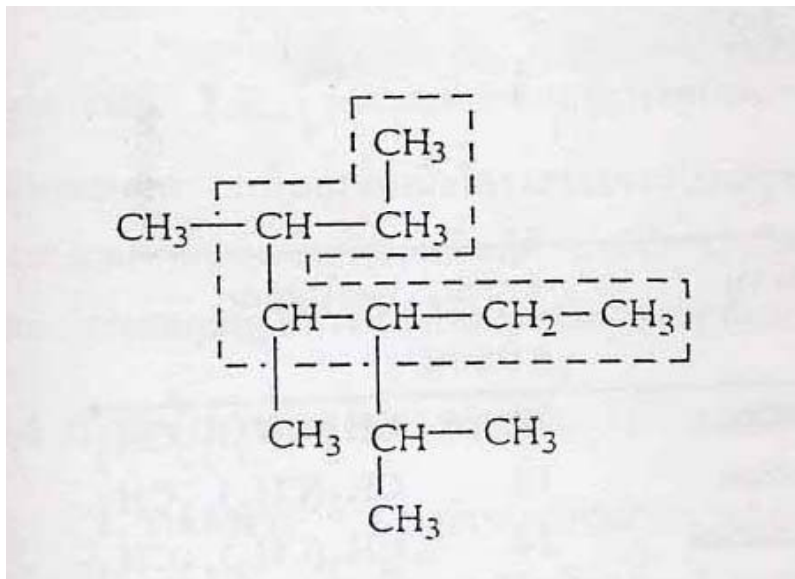
3- نام شاخه ها طبق حروف الفبا بعد نام الکان زنجیر اصلی را می نویسیم.

اگر شاخه ها مشابه باشند از پیشوند دی تری و تترا استفاده می کنیم.

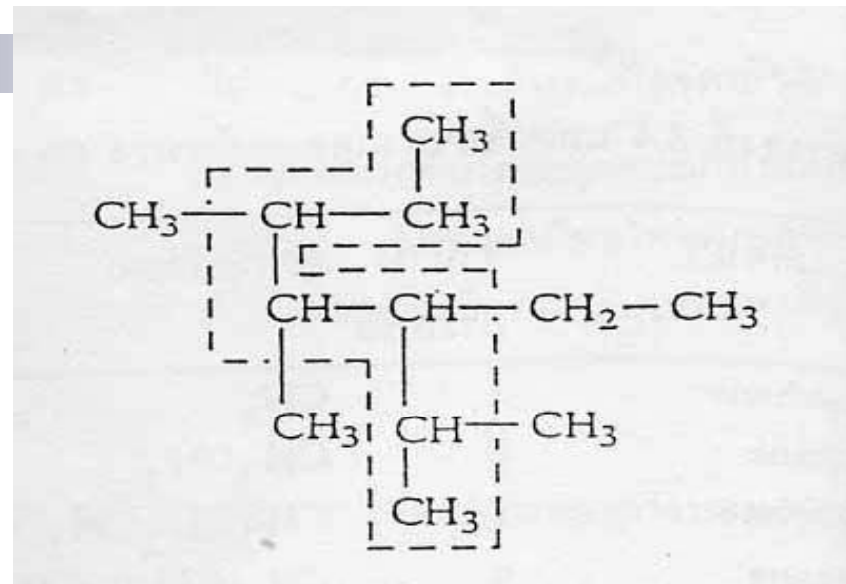


isobutyl group

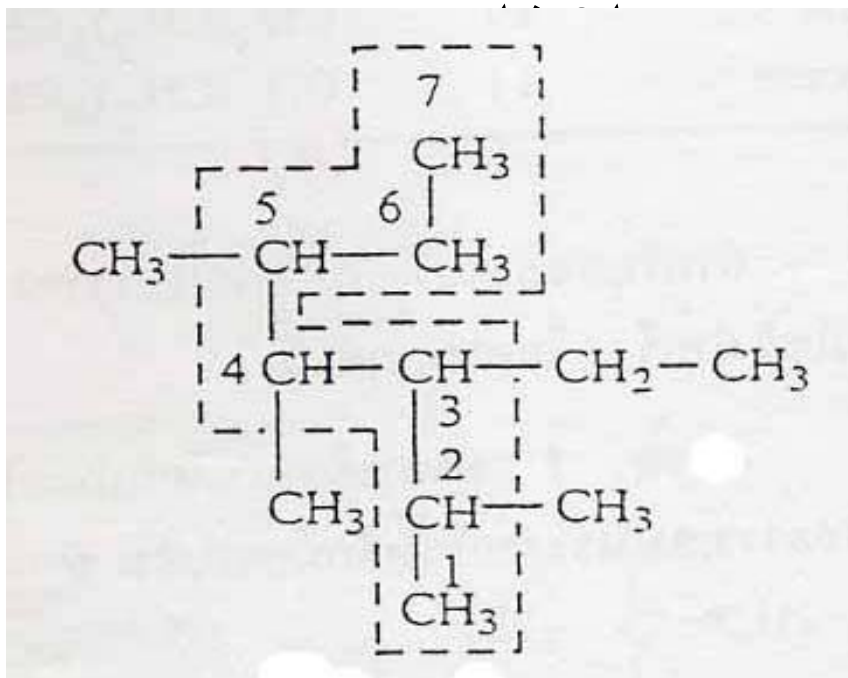




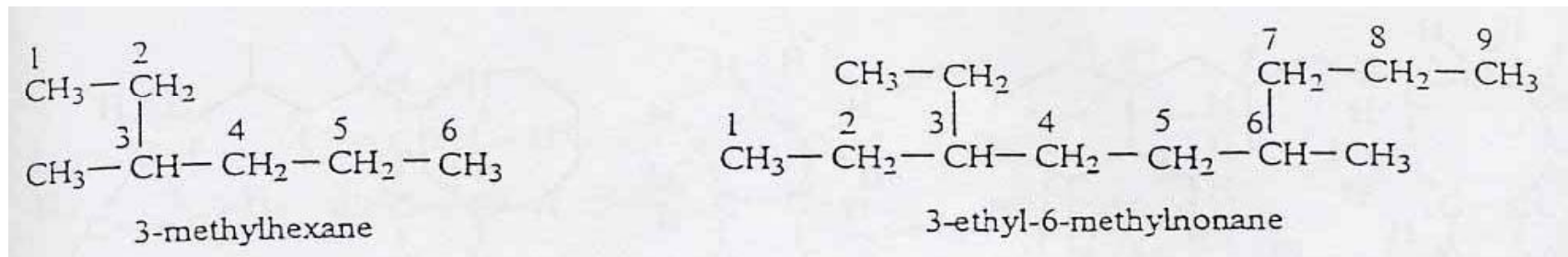
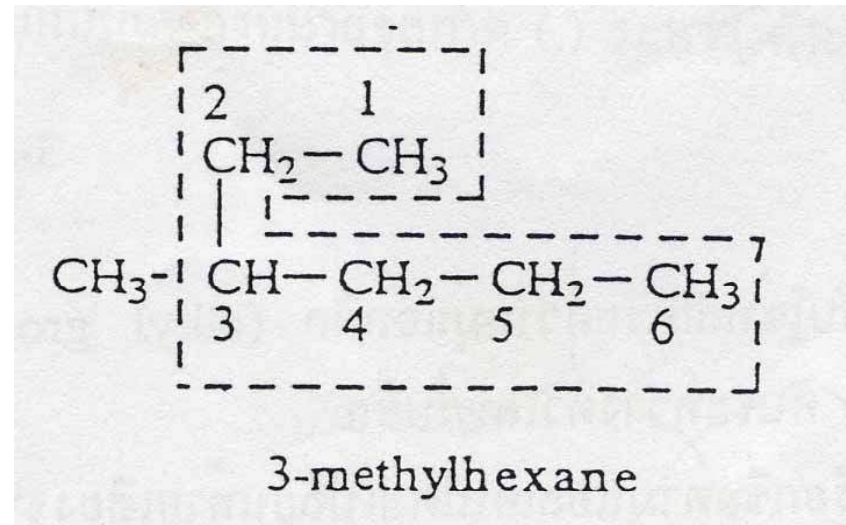
نا درست : زنجیر 7 کربنه

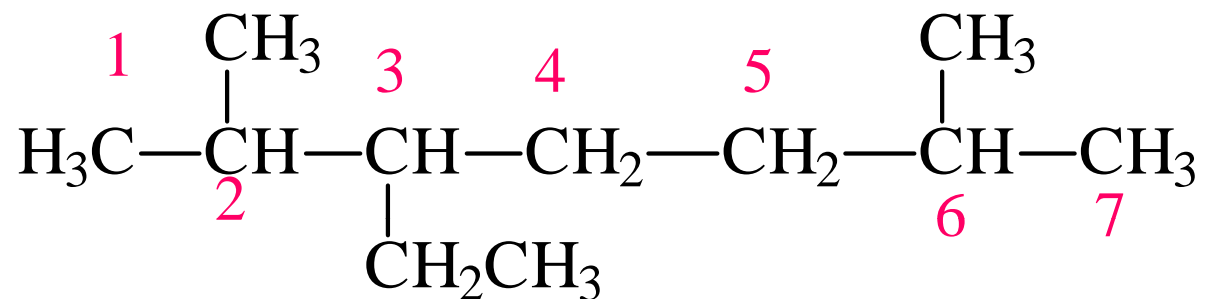


درست : زنجیر 7 کربنه با 4 شاخه




3- اتیل، 2، 4 و 5 تری متیل هپتان





3-ethyl-2,6-dimethylheptane



C1-C2: gases (natural gas)  
C3-C4: liquified petroleum (LPG)  
C5-C8: gasoline  
C9-C16: diesel, kerosene, jet fuel  
C17-up: lubricating oils, heating oil  
Origin: petroleum refining



## خواص فیزیکی:

■ نقطه جوش و ذوب الکانها با افزایش وزن ملکولی آنها به طور منظم افزایش می یابد. با افزایش تعداد کربن سطح تماس آنها افزایش می یابد در نتیجه جاذبه بین ملکولی افزایش پیدا می کند. که این باعث افزایش نقطه ذوب و جوش می شود.

■ اما با شاخه دار شدن ملکول به سمت کروی شدن میل می کند در نتیجه سطح تماس کاهش پیدا می کند که باعث کاهش نقطه جوش می شود.

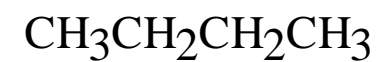


Boiling Point

68.9 °C



36.1 °C

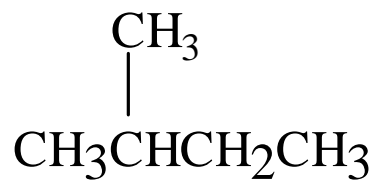


-0.5 °C

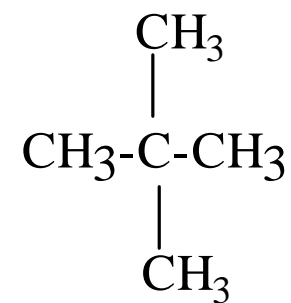


Boiling Point

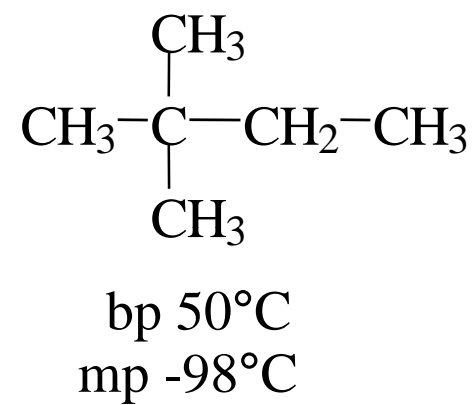
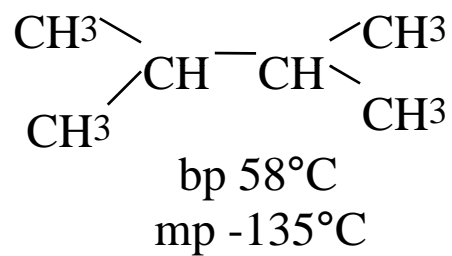
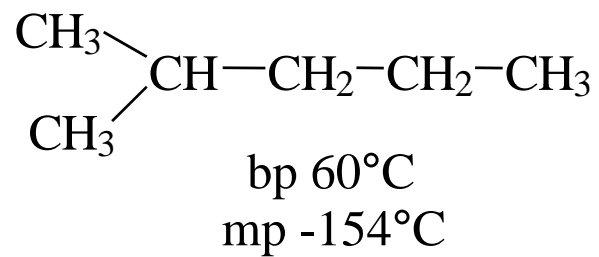
36.1 °C



28.7 °C



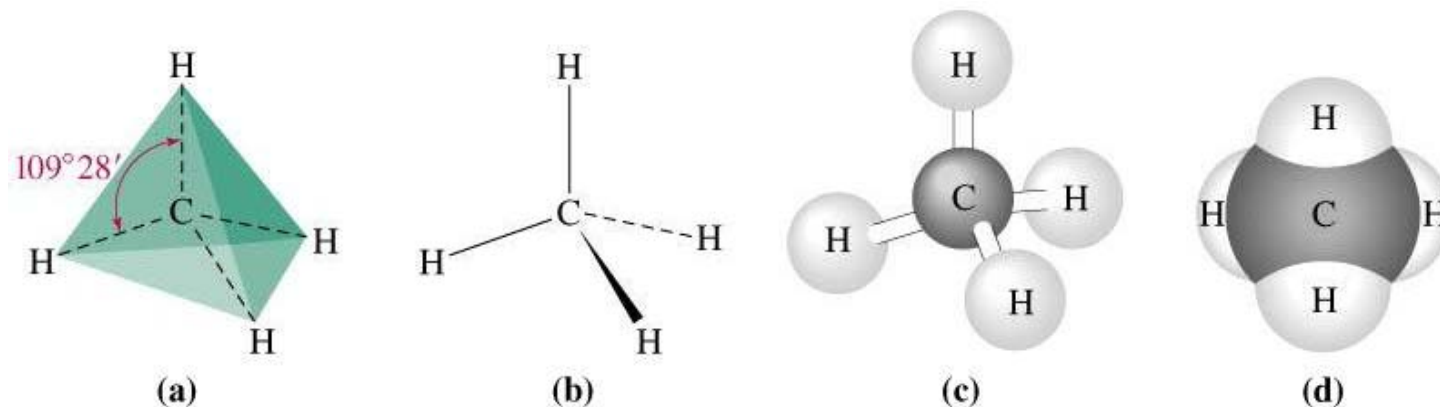
9.5 °C



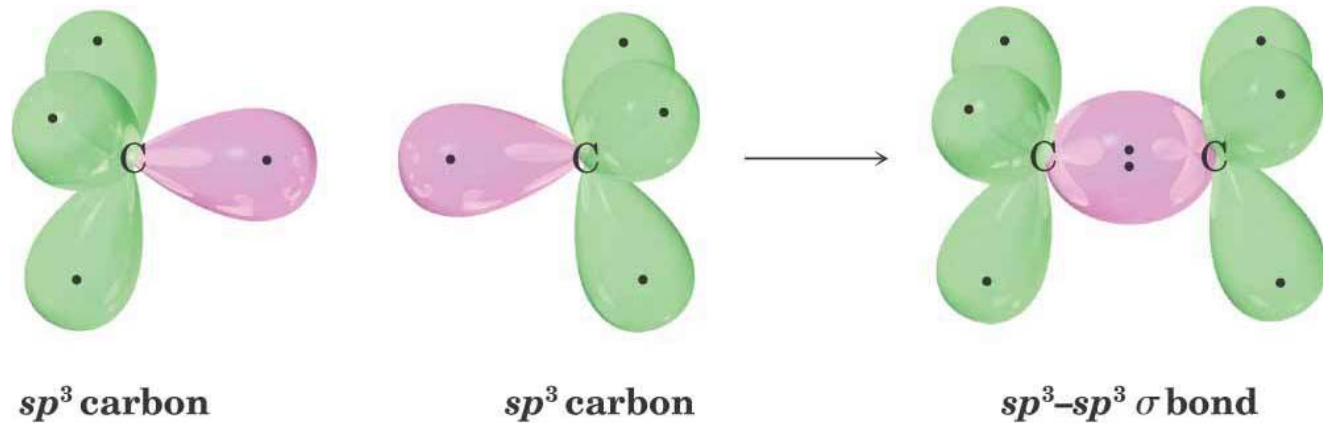
## ساختمان متان

متان دارای هیبرید  $SP^3$  است در نتیجه دارای ساختمان چهاروجهی است که زاویه آن در فضا  $109$  درجه است.

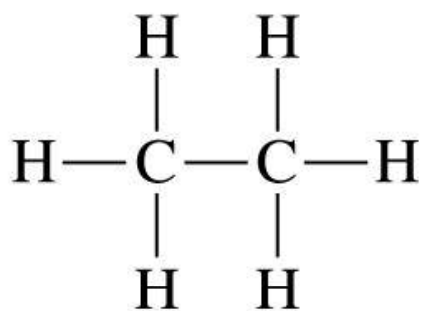
متان را به صورت‌های زیر نمایش می‌دهند. که پیوند به صورت خط یعنی پیوند روی صفحه است خط توپر یعنی به سمت ما در جلو قرار دارد و خط چین یعنی پشت صفحه است.



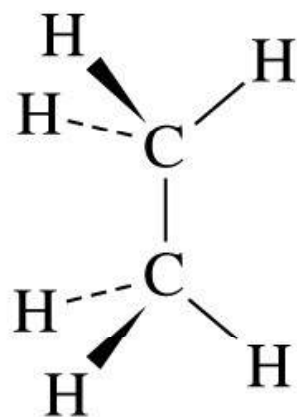
اتان از دو گروه متیل به وجود می آید که می توانند به دو صورت کنار هم قرار گیرند.



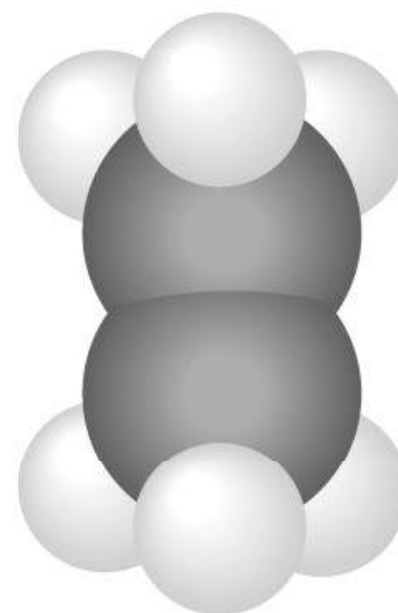
# اتان




(a)



(b)



(c)



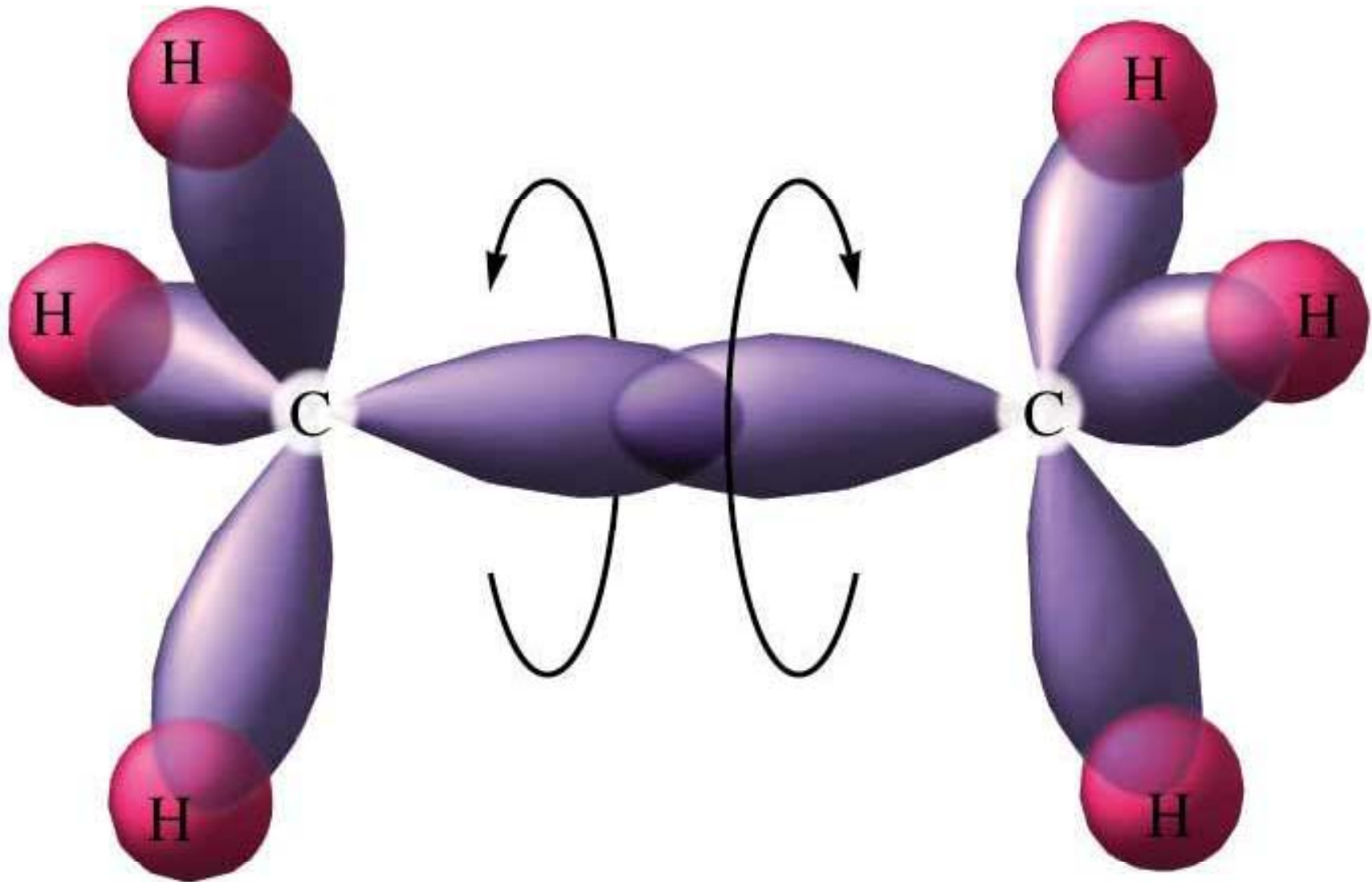
ممکن است که هیدروژن ها در یک راستا قرار گیرند در واقع هیدروژنهای پشتی توسط هیدروژنهای جلوئی پوشیده می شوند که فرم پوشیده گفته می شود.

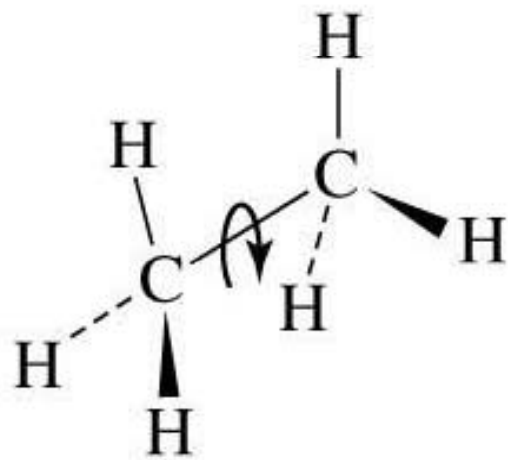
یا ممکن است که هیدروژن ها در یک راستا قرار نگیرند در واقع هیدروژنهای پشتی توسط هیدروژنهای جلوئی پوشیده نشده باشند که به آن فرم نپوشیده گفته می شود.

## کانفورماسیون:

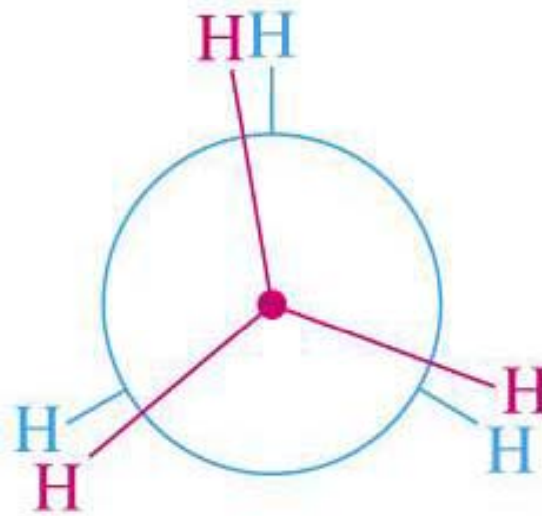
- اگر در فرم پوشیده کربن جلو را ثابت و کربن دوم را به اندازه 60 درجه بچرخانیم به فرم نیوشیده تبدیل می شود.
- آرایش مختلف اتمها که از چرخش حول پیوند ساده کربن-کربن به وجود می آیند کانفورمر می گویند.
- پس در اتان دو کانفورمر پوشیده و نیوشیده داریم. در فرم پوشیده به دلیل برهمکنش هیدروژنها با هم ناپایدار است.



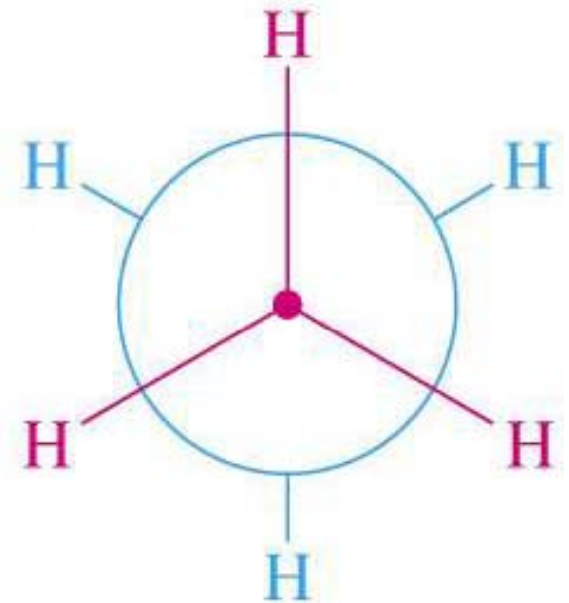




(a)



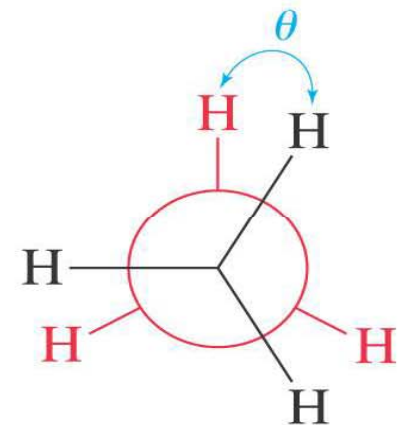
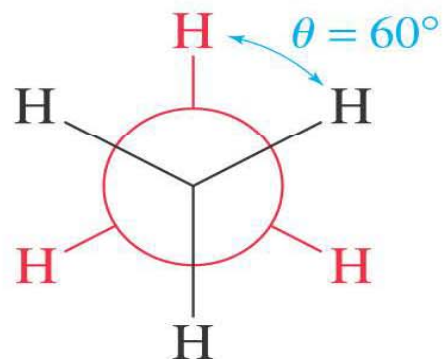
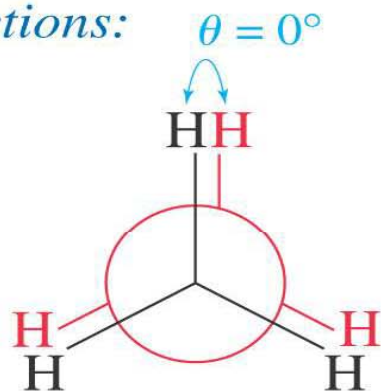
Eclipsed



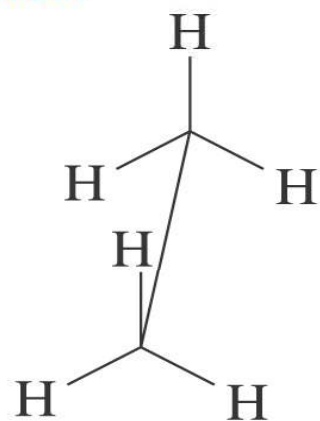
Staggered

(b)

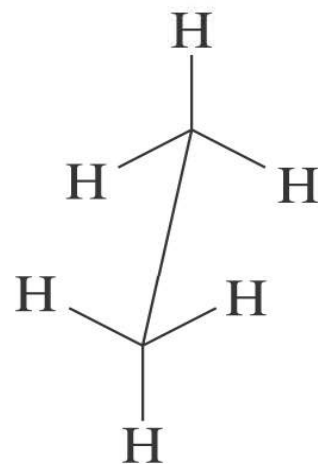
Newman projections:



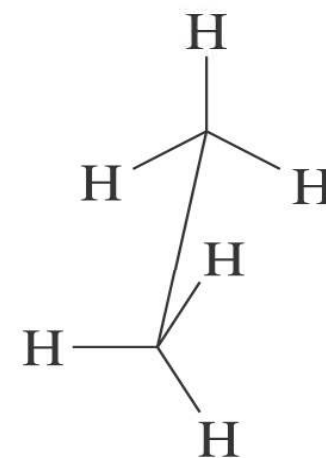
Sawhorse structures:



eclipsed,  $\theta = 0^\circ$

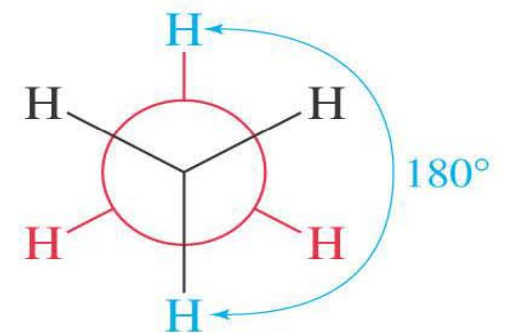
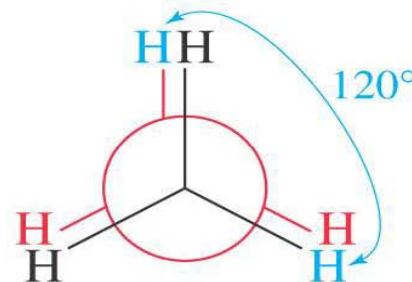
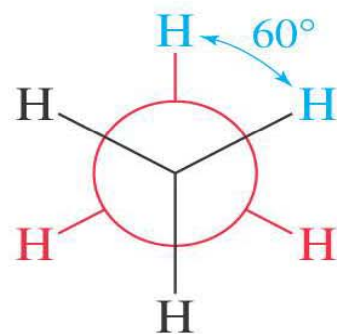
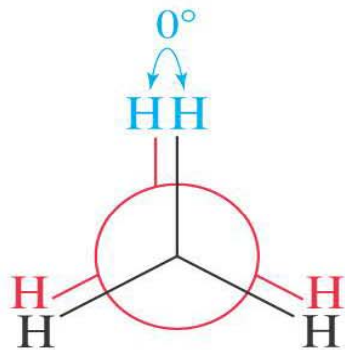
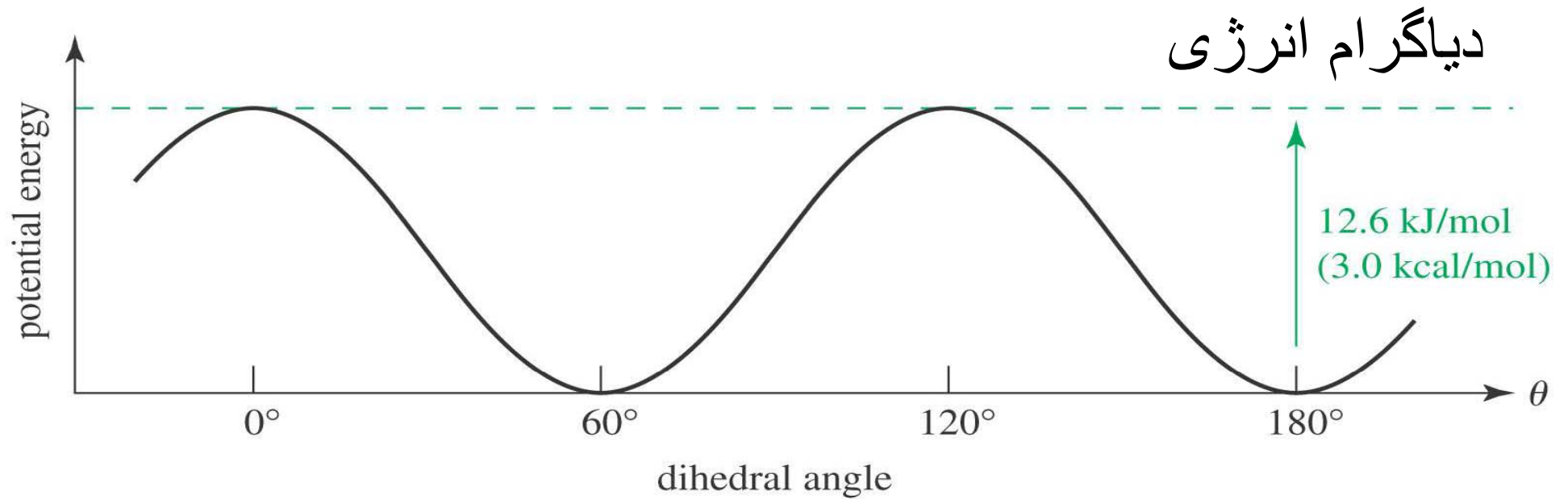


staggered,  $\theta = 60^\circ$



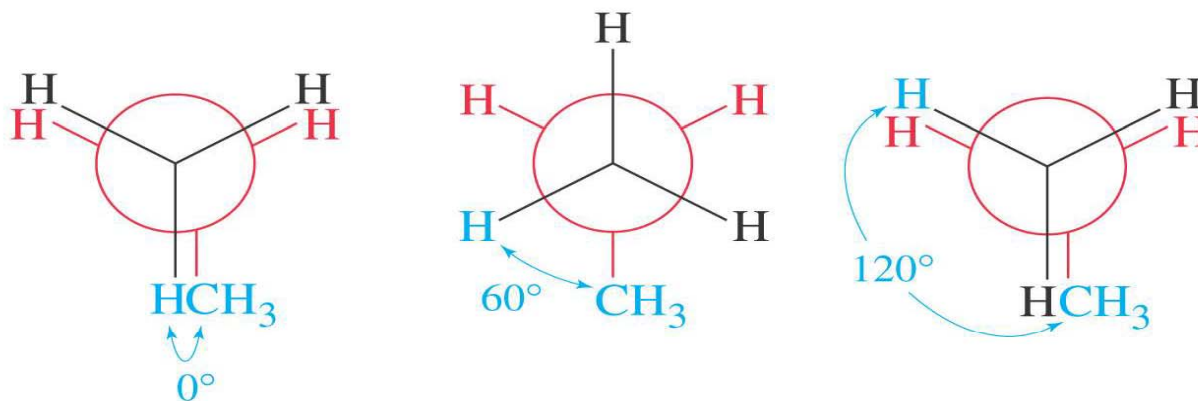
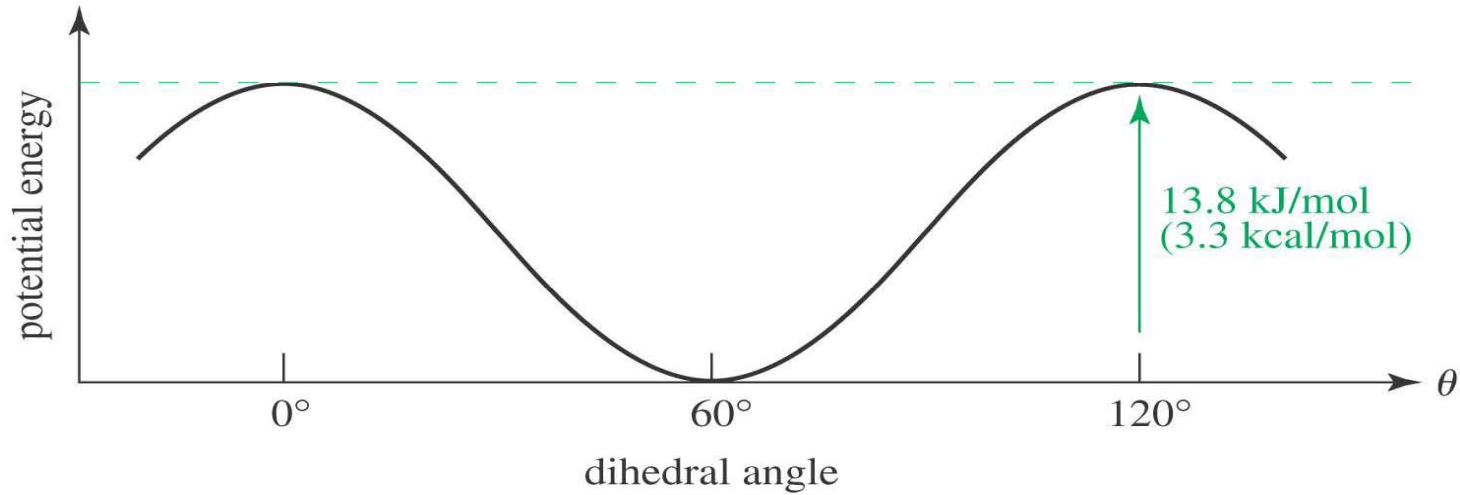
skew,  $\theta = \text{anything else}$

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.



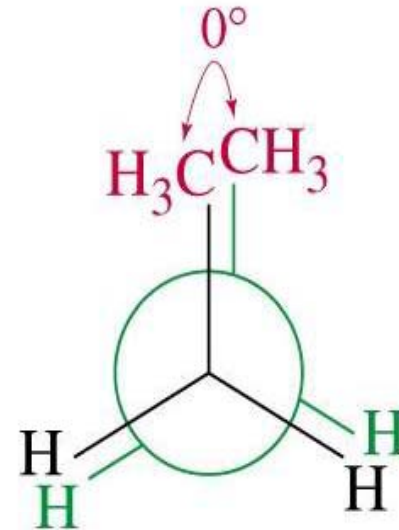
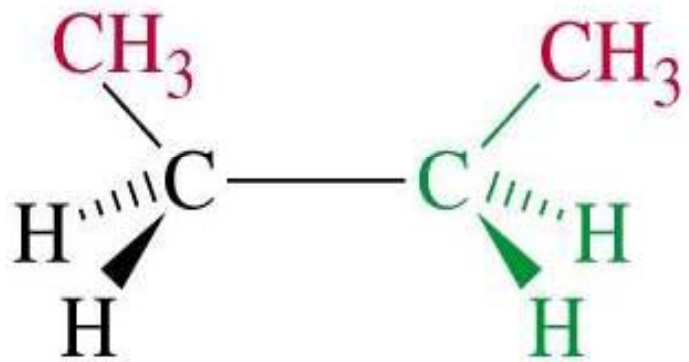
Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

# دیاگرام انرژی پروپان



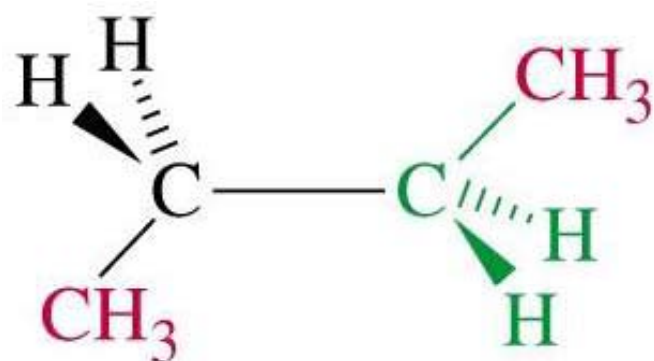
Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

# فرم پوشیده بوتان با برهمکنش دو گروه حجیم متیل

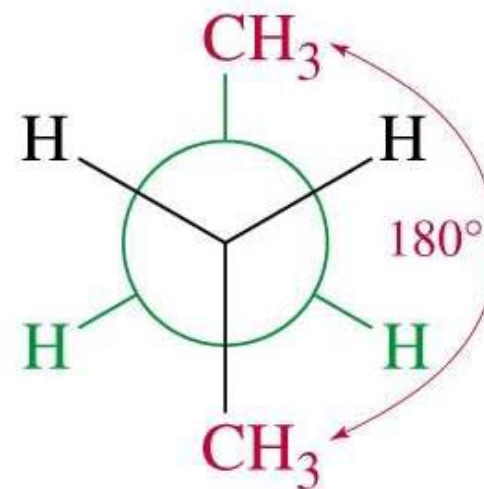


totally eclipsed

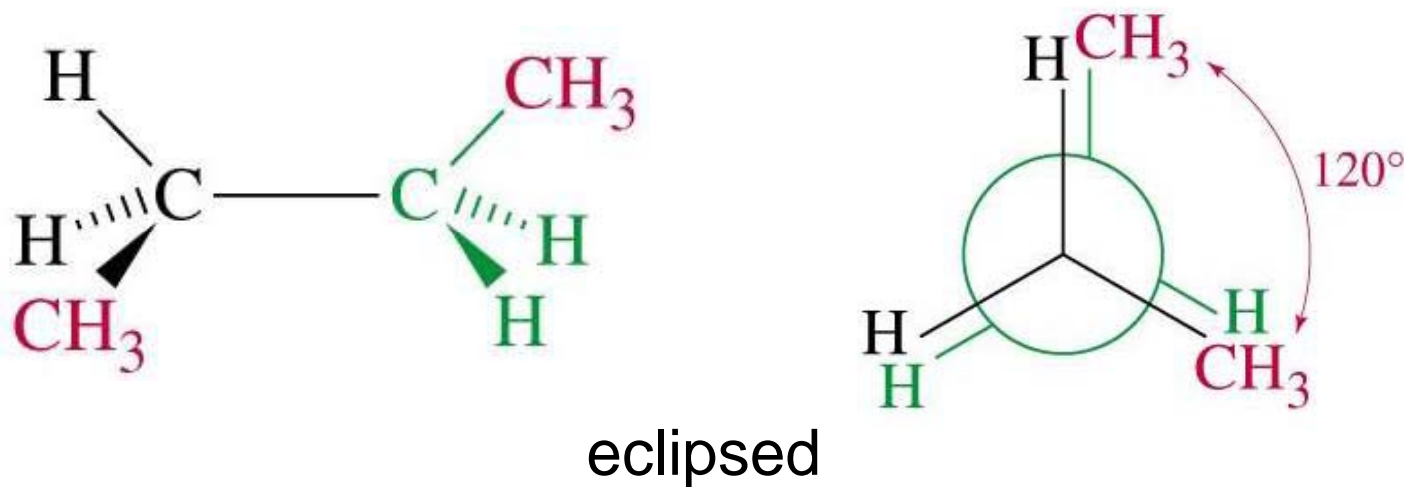
فرم نیوشیده بوتان با قرار گرفتن دو گروه حجیم متیل در مقابل هم



anti

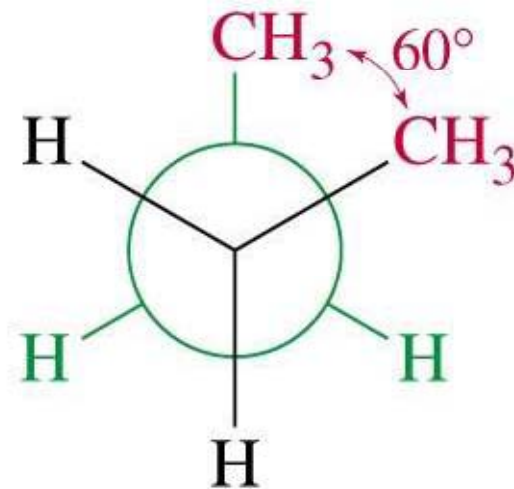
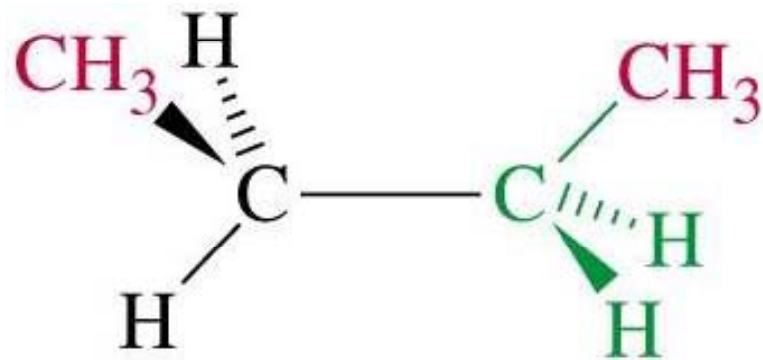


فرم پوشیده بوتان دو گروه متیل با هم 120 درجه  
فاصله دارند.



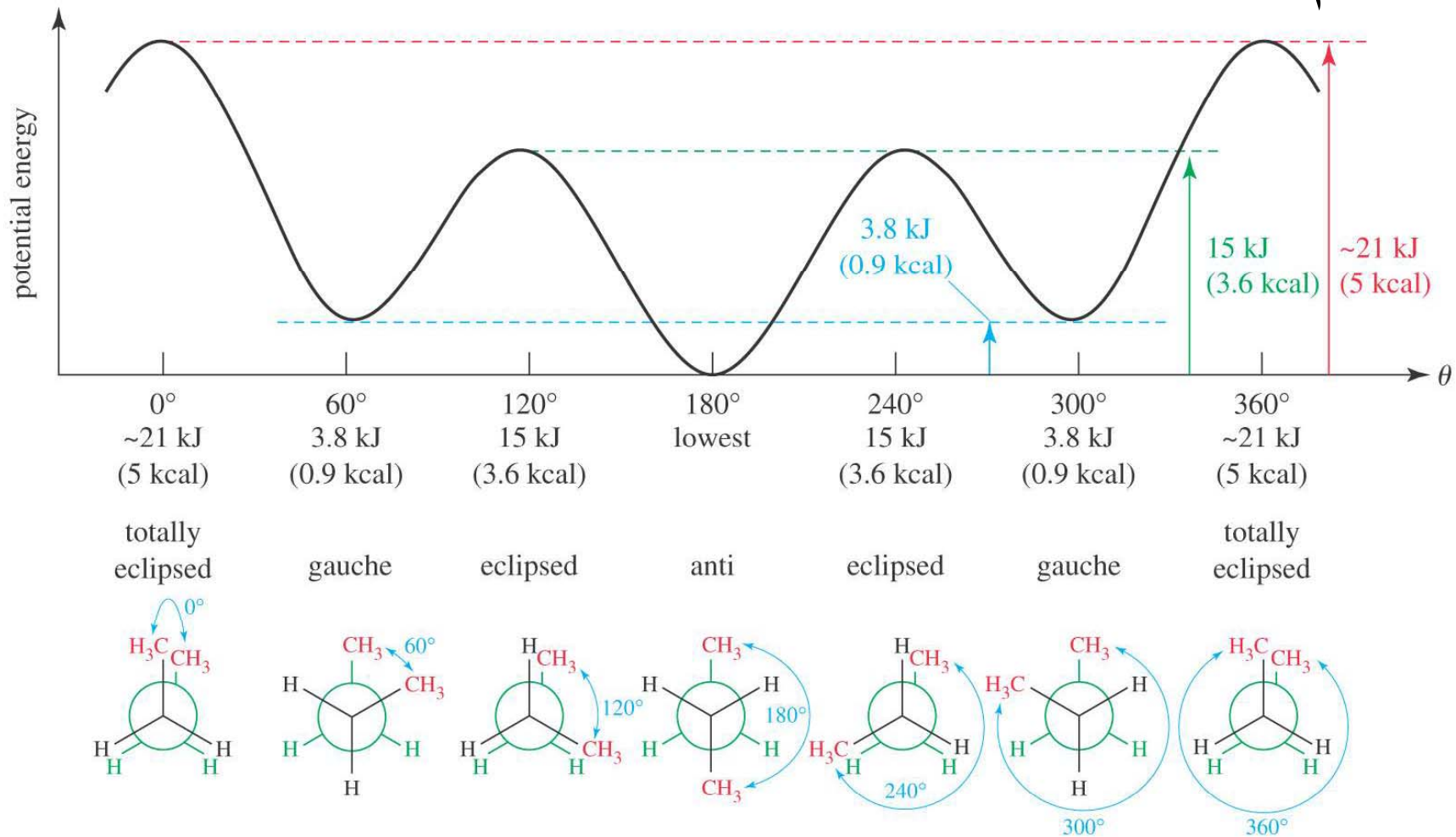


فرم نیوشیده بوتان دو گروه متیل با 60 درجه فاصله دارند که به آن فرم **گوج** می گویند.



gauche

# دياگرام انرژي بوتان:

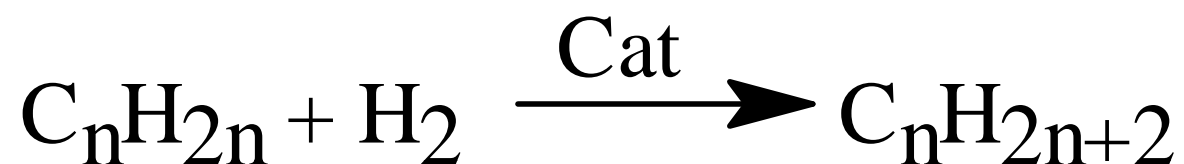


Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

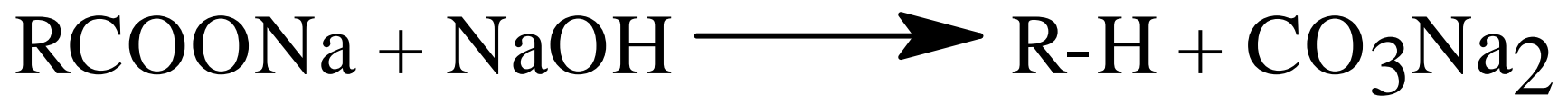
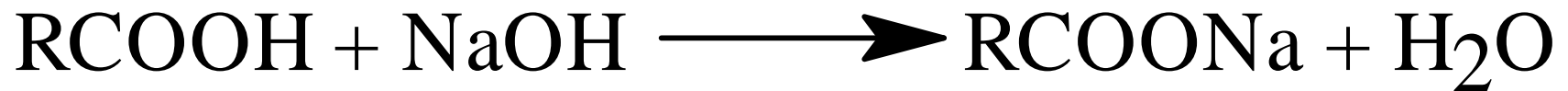
## منابع تهیه متان و سایر الکان ها

- تجزیه و تلاشی بی هوازی گیاهان منجر به تشکیل متان می شود.
- 97% گاز طبیعی متان است.
- از ذغال سنگ هم متان به وجود می آید.
- الکان ها از طریق تقطیر جزئی به جزئی نفت خام تفکیک و گاز طبیعی بصورت خالص تهیه می شوند.

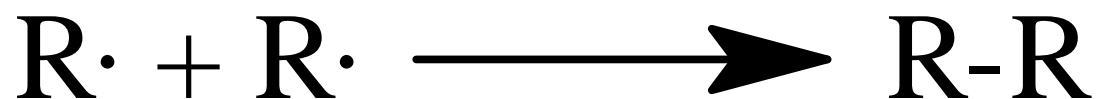
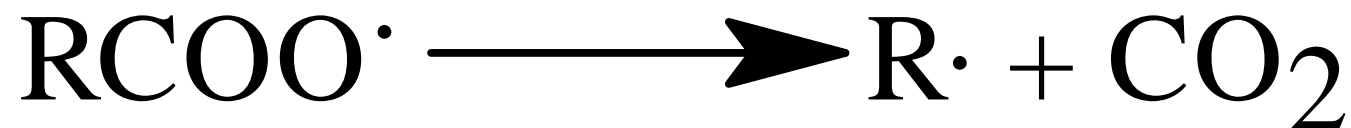
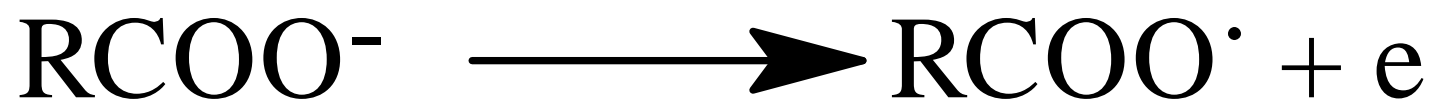
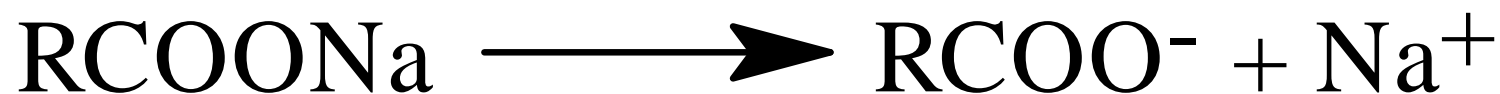
## هيدروژناسيون الكن ها و الكين ها:



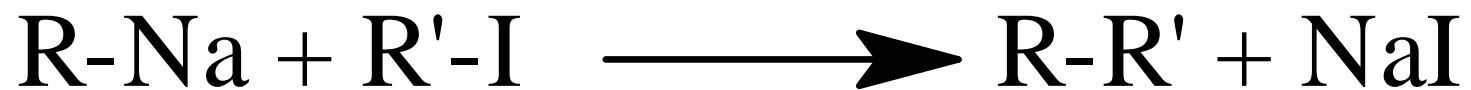
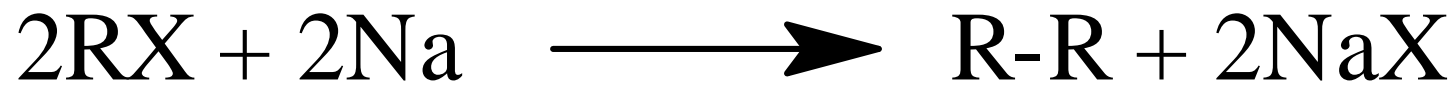
کربوکسیل زدایی اسیدها:  
محیط قلیایی:



الكتروليز نمك اسيد آلى (سنتز كولب):



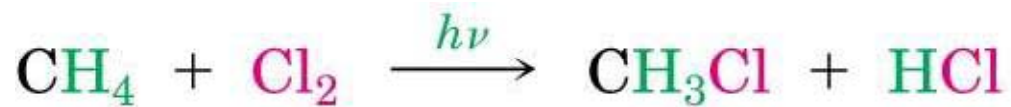
## واکنش ورتز:



واکنش الکن ها:

هالوژناسیون:

از واکنش الکن با هالوژن الکیل هالید به وجود می آید.



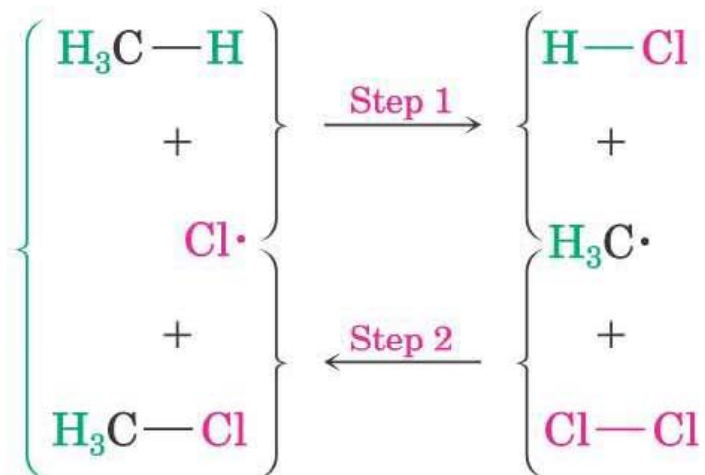


## مکانیسم واکنش:

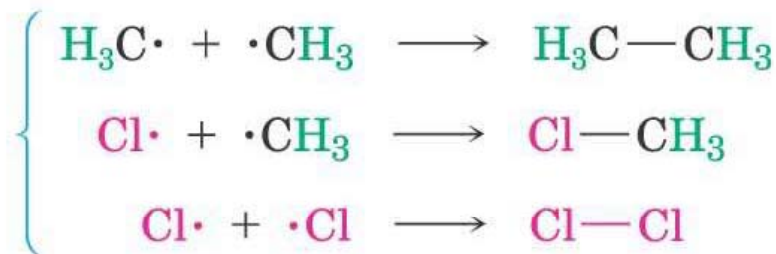
**Initiation step**



**Propagation steps  
(a repeating cycle)**



**Termination steps**



**Overall reaction**



سیکلو الکان:

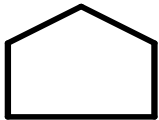
ترکیباتی که اتمهای کربن به شکل حلقه بهم اتصال دارند.



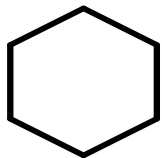
cyclopropane



cyclobutane



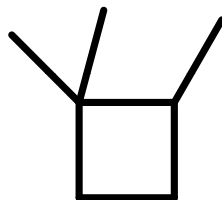
cyclopentane



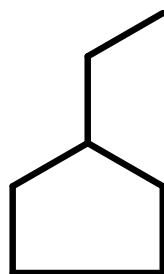
cyclohexane

برای نامگذاری به اول نام الکان هم کربن حلقه کلمه سیکلو بکار می رود.

اگر استخلاف داشته باشد شماره استخلاف ها (مانند  
الکان ها) بعد نام استخلاف آورده می شود.

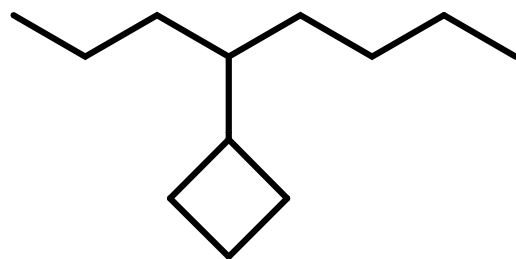


**1,1,2-trimethylcyclobutane**  
**NOT (1,2,2)**

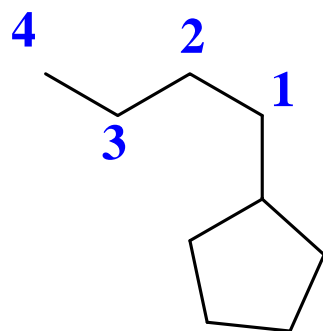


ethylcyclopentane

اگر تعداد کربن استخلاف از تعداد کربن حلقه بیشتر باشد حلقه به عنوان استخلاف در نظر گرفته می شود.

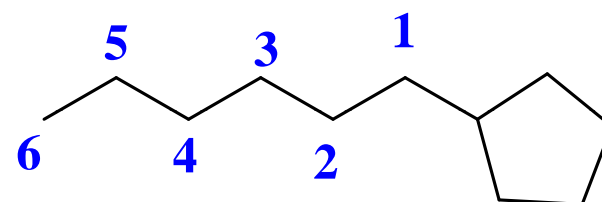


**4-cyclobutyloctane**



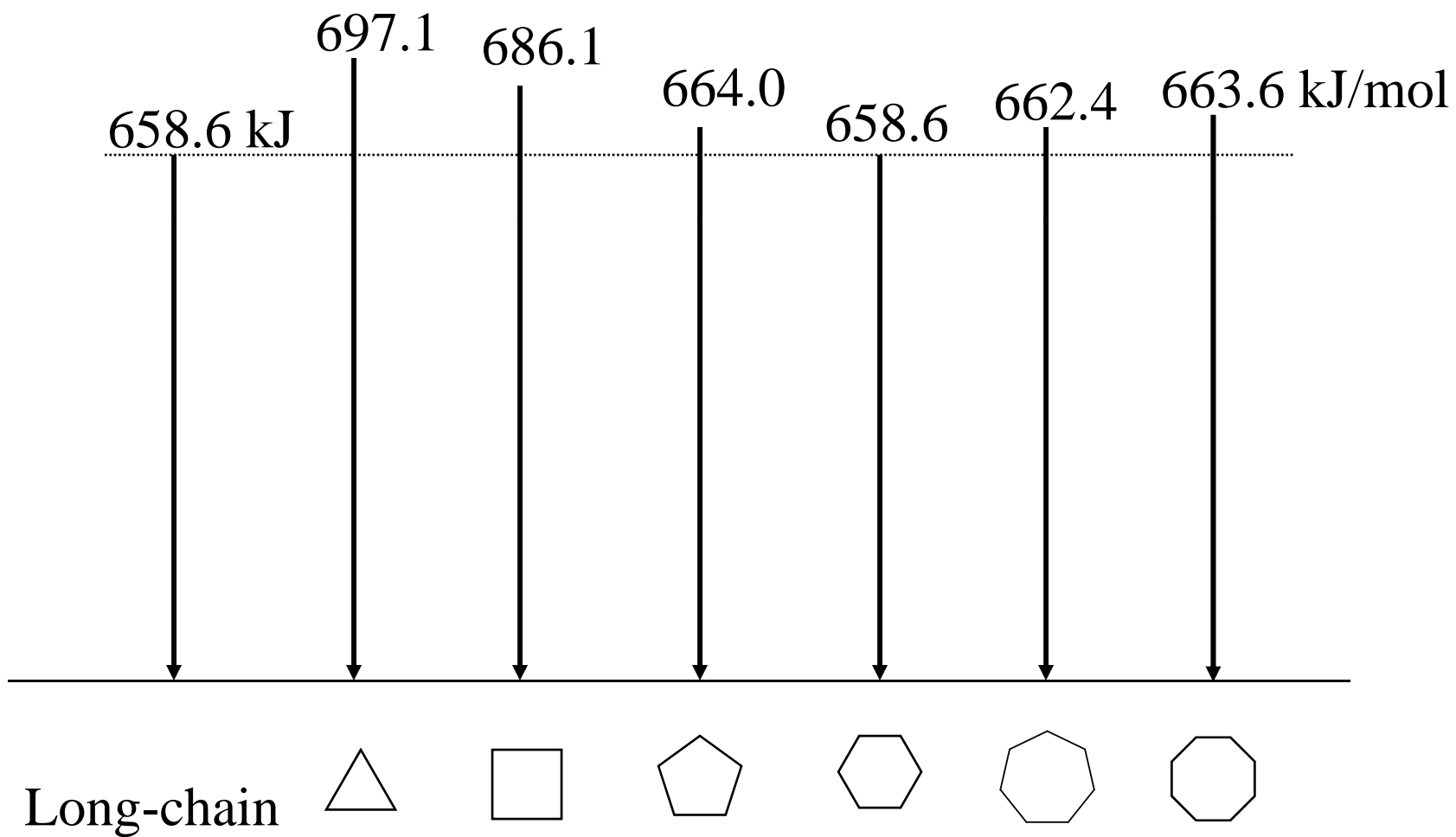
**butylcyclopentane**

but

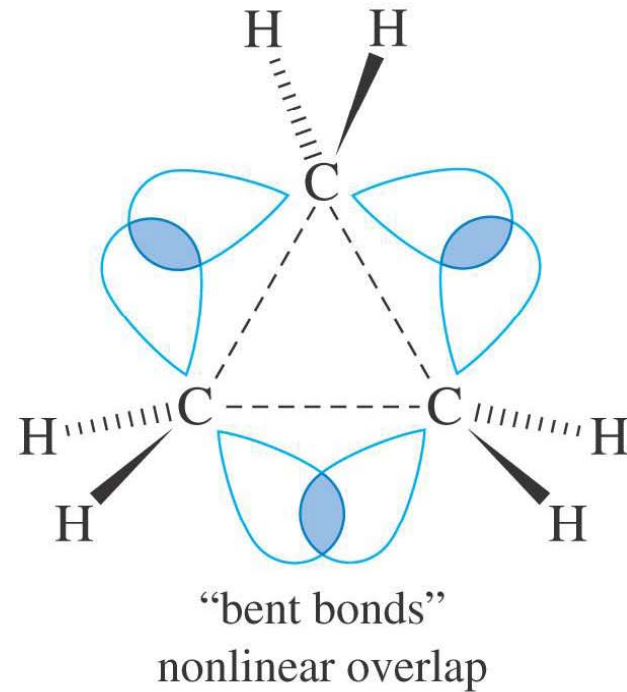
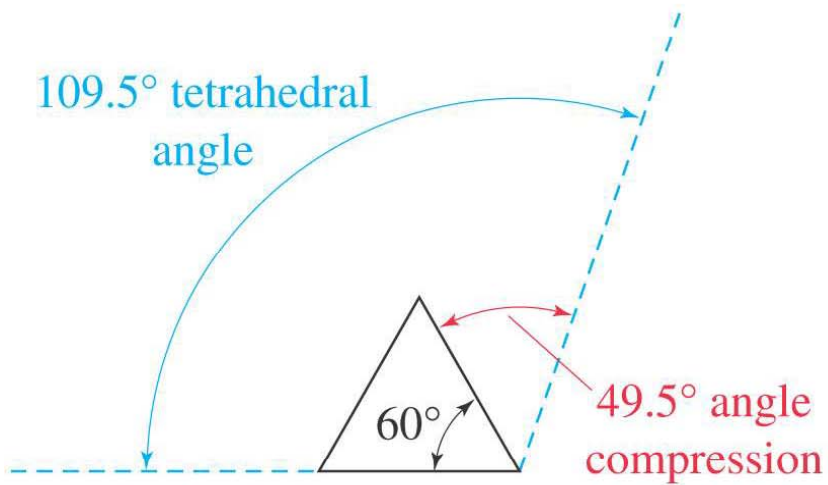


**1-cyclopentylhexane**

# گرمای سوختن سیکلو الکان ها:

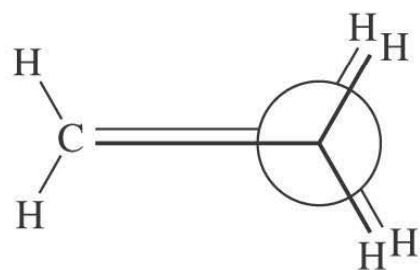


# سیکلو پروپان:

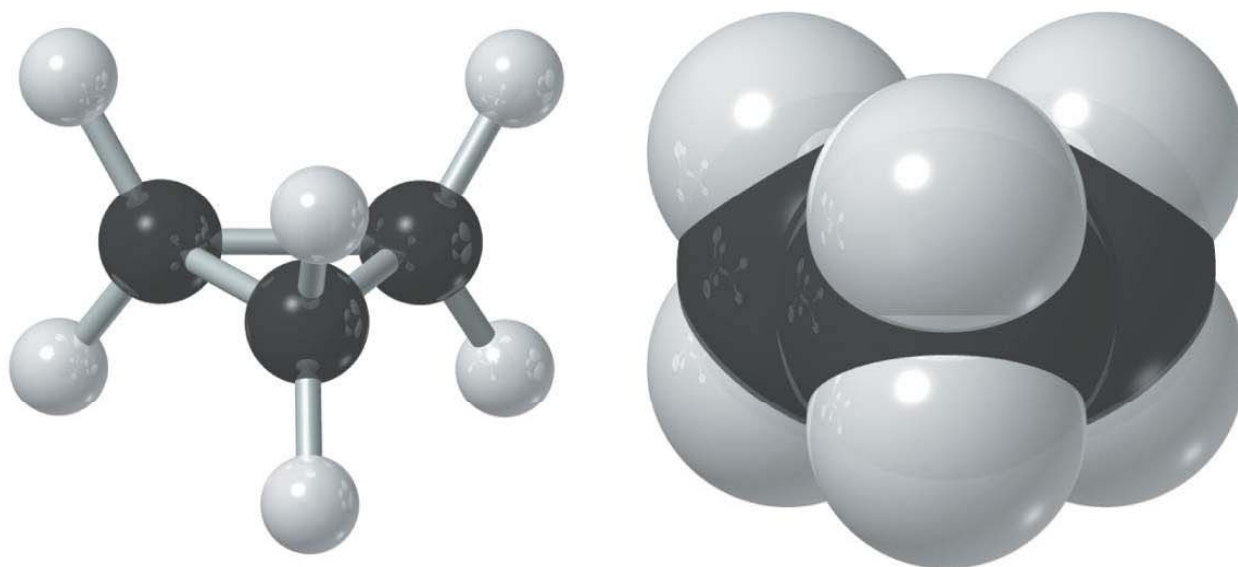


Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

# كانفورمر سيكلو پروپان:

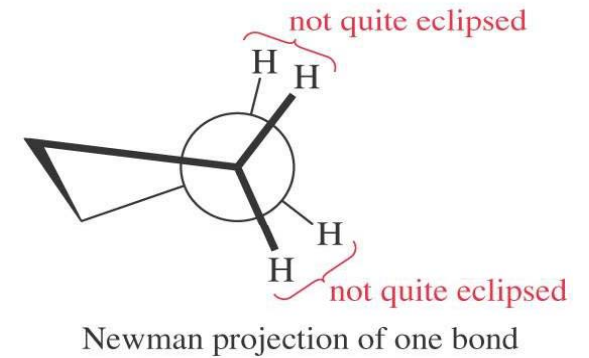
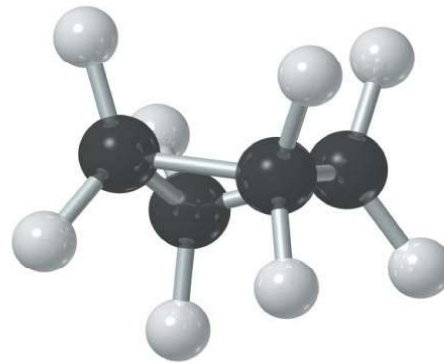
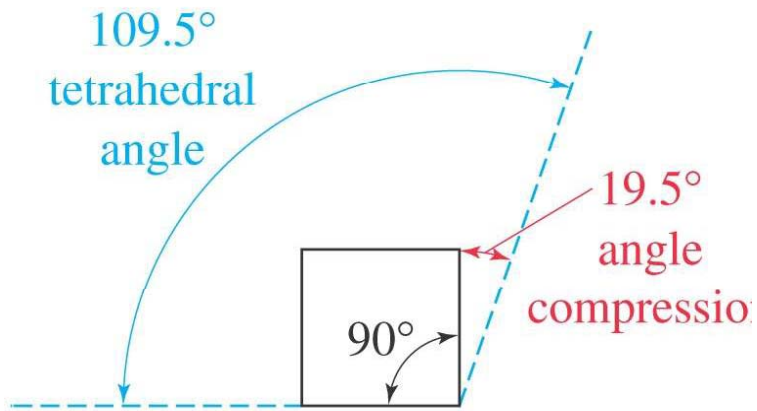


Newman projection  
of cyclopropane



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

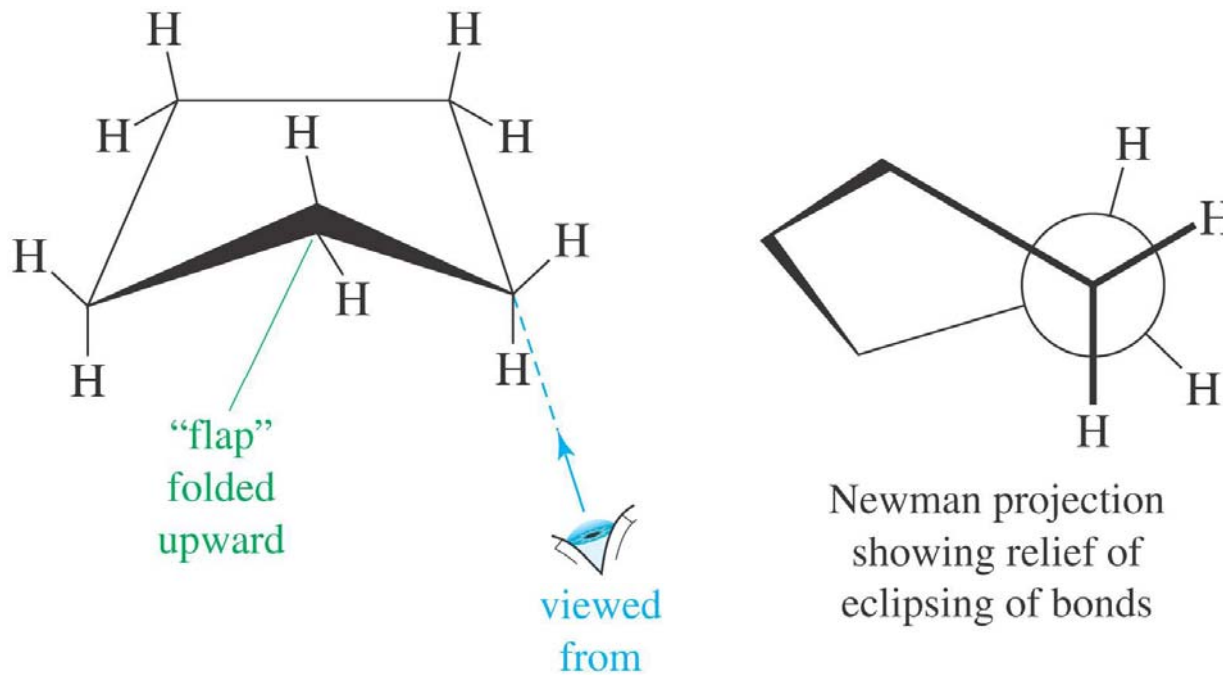
# سيكلو بوتان:



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.



# سيكلو پنتان:

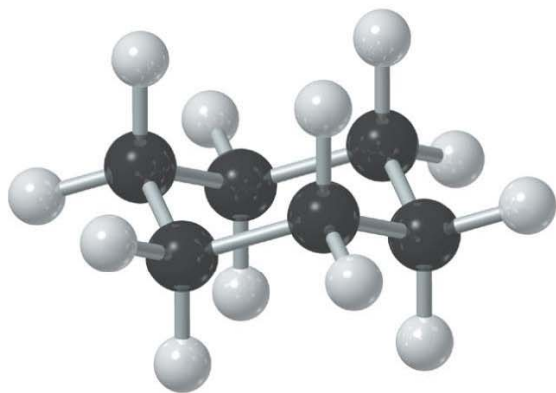


Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

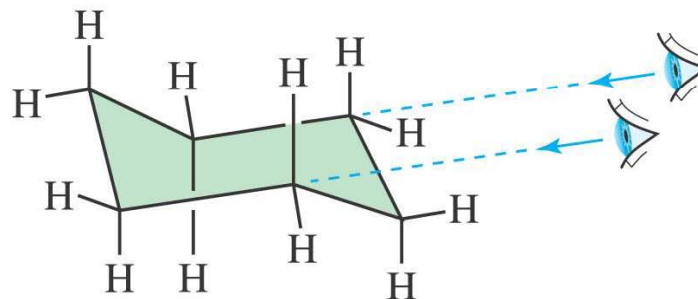
## سیکلو هگزان:

- اگر مسطح باشد زاویه 120 درجه دارد.
- به دو فرم صندلی و قایق وجود دارد.
- فرم صندلی زاویه 109.5 درجه دارد.
- فرم قایق ناپایدار است.

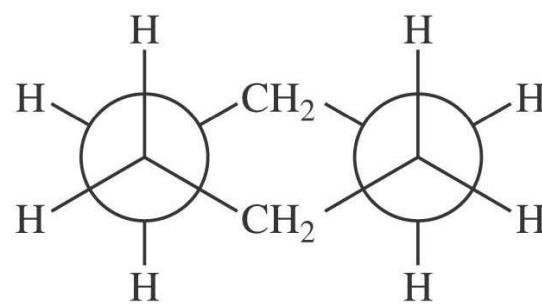
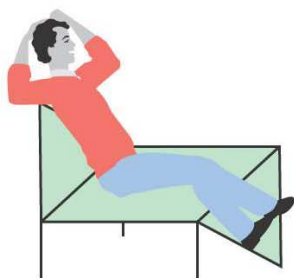
# فرم صندلی:



chair conformation



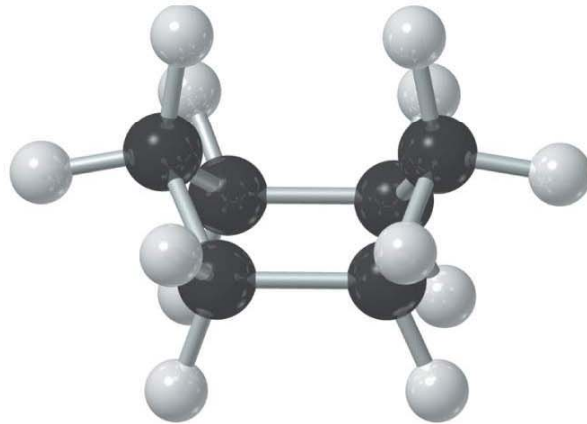
viewed along the "seat" bonds



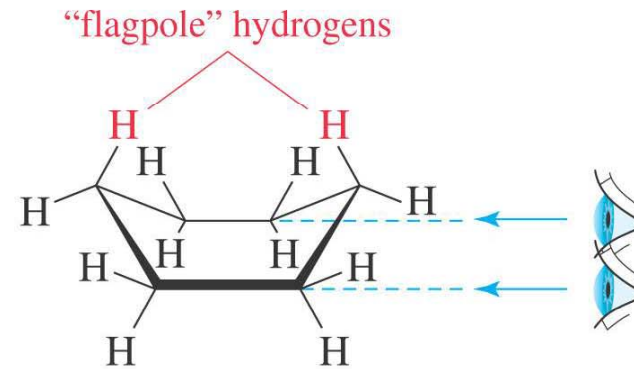
Newman projection

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

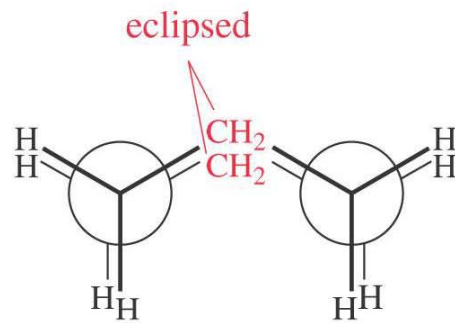
# فرم قايق:



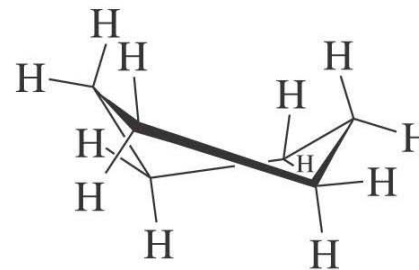
boat conformation



symmetrical boat

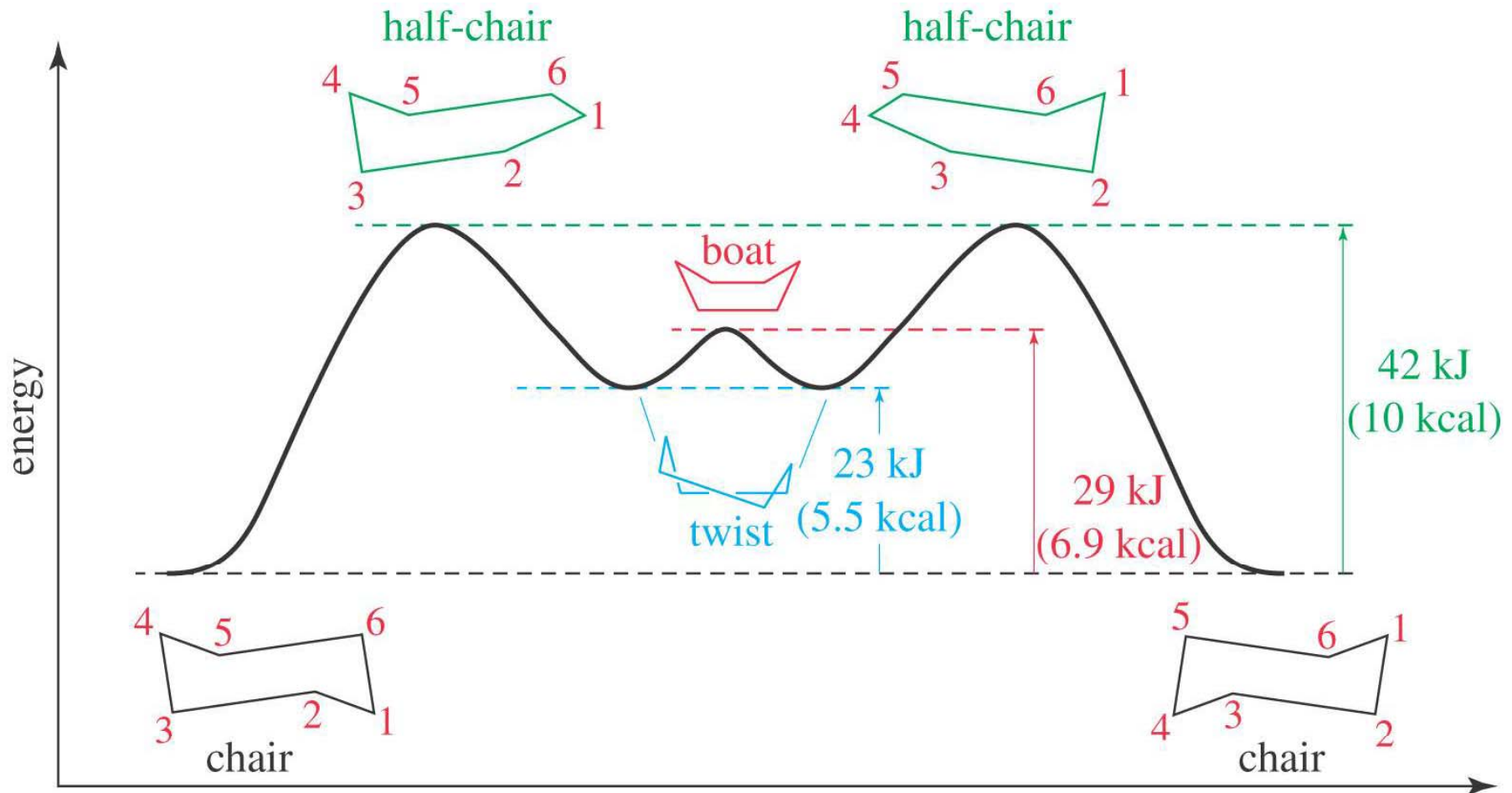


Newman projection



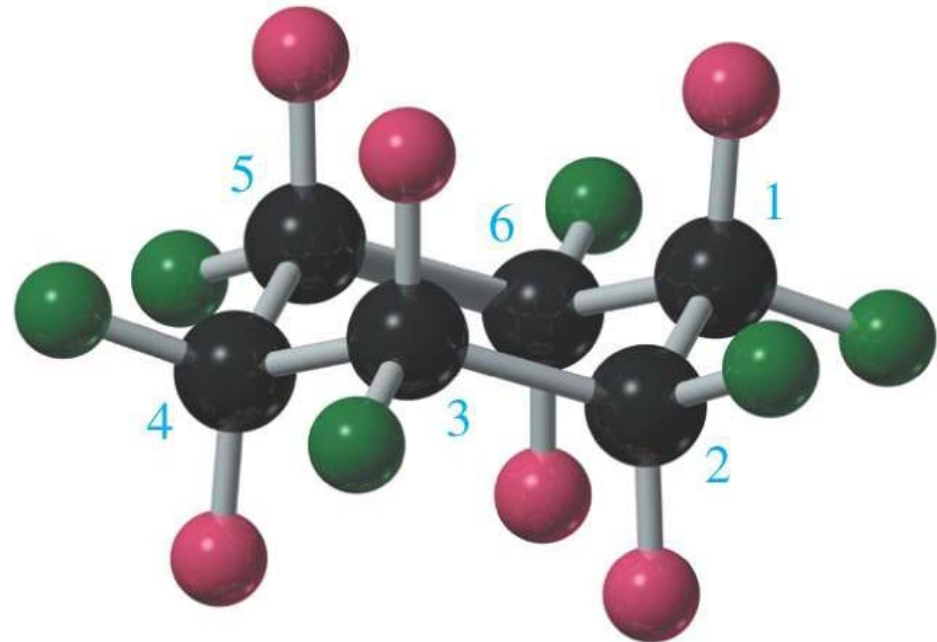
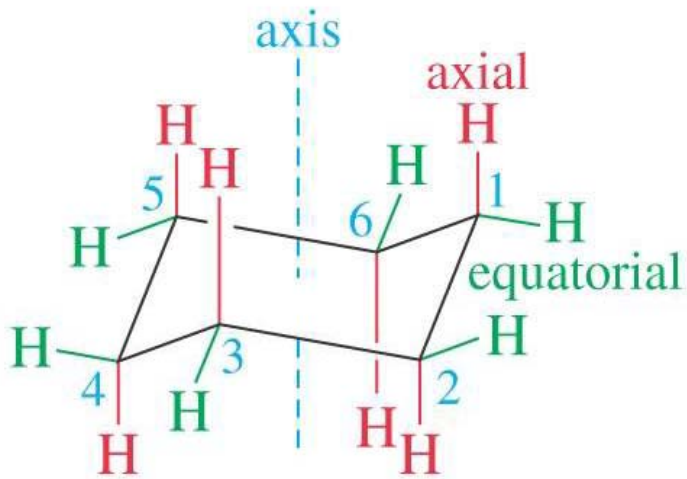
"twist" boat

# دیاگرام کنفورمر انرژی:

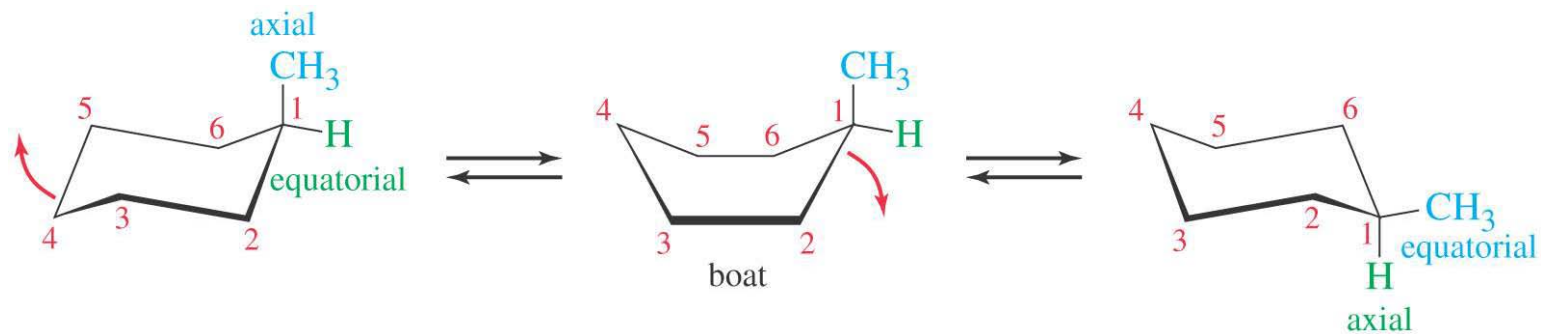


Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

# موقعیت محوری و استوایی:

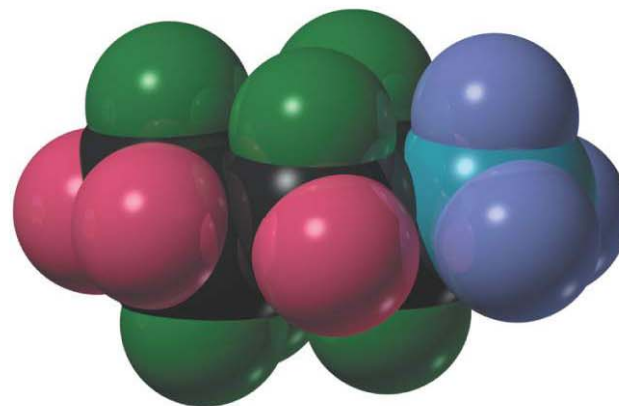


# سیکلو هگزان تک استخلافی:



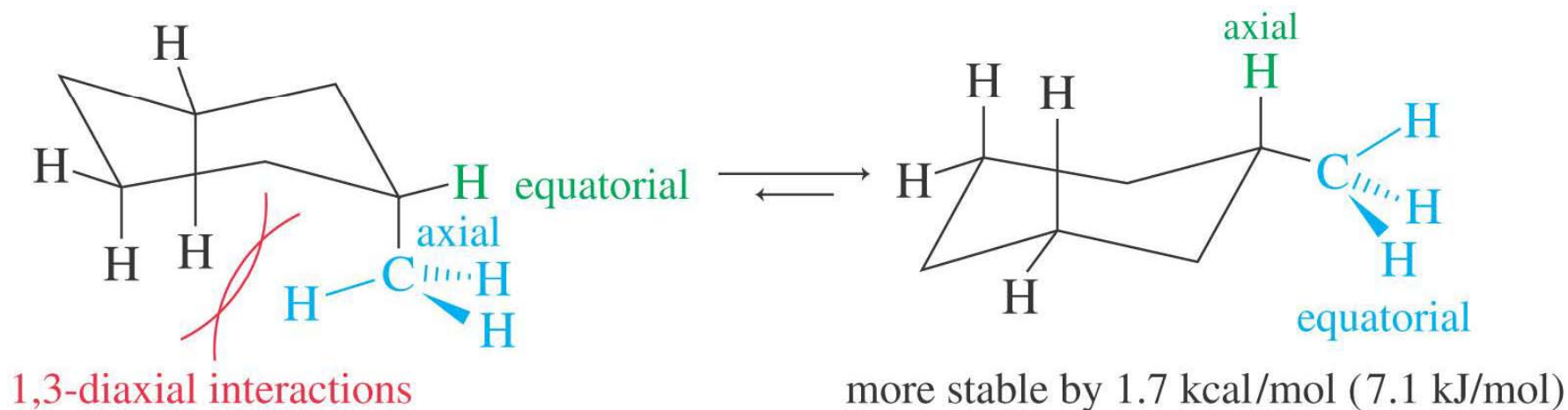
CH<sub>3</sub> axial

ring-flip



CH<sub>3</sub> equatorial

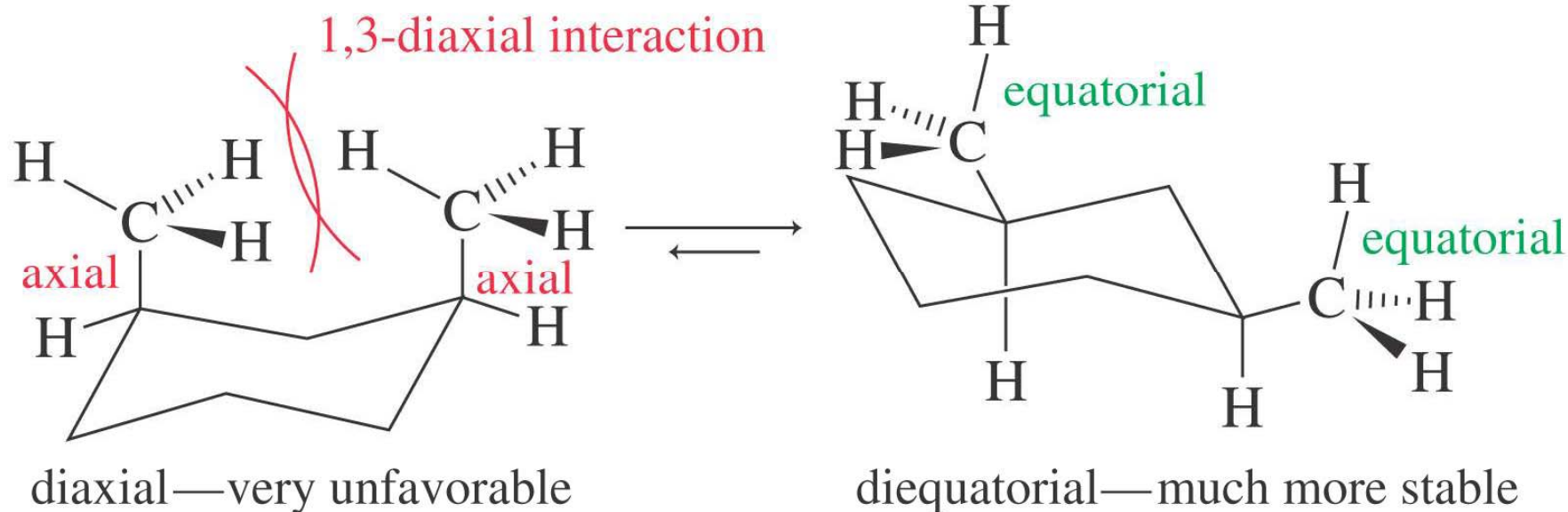
برهمکنش 1 و 3 که در محوری بیشتر است.



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.



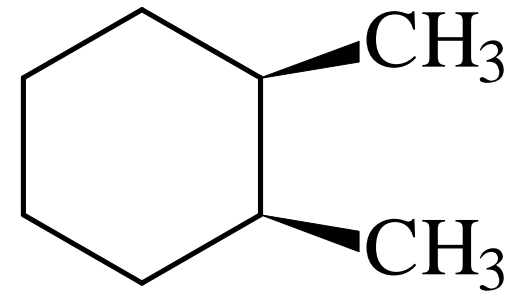
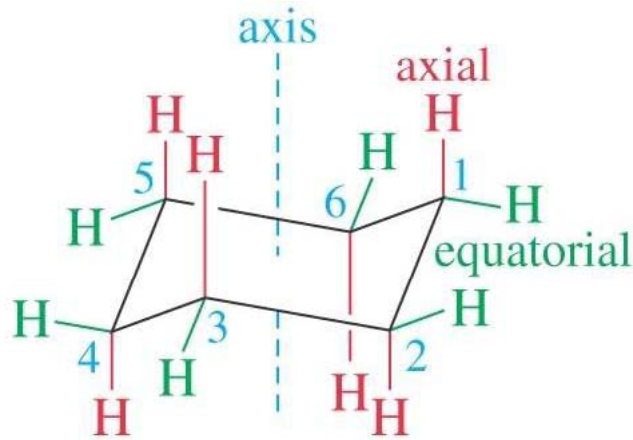
سیکلو هگزان دو استخلافی که در موقعیت  
استوایی پایدار تر است.



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

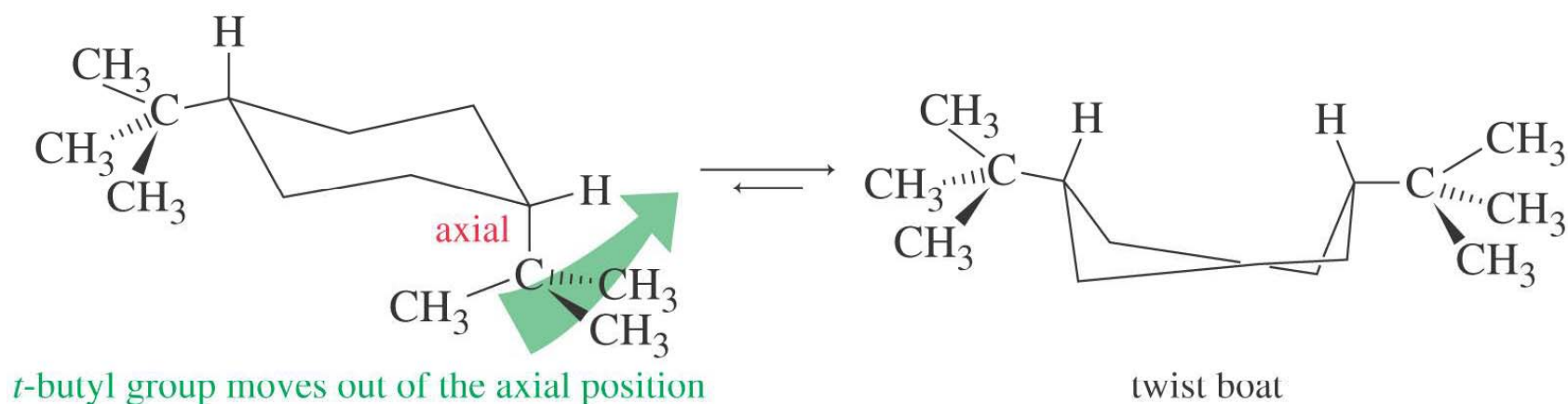
## ایزومر سیس و ترانس:

- روی کربن 1 و 2 اگر یک استخلاف محوری و بعدی استوائی باشد سیس است.



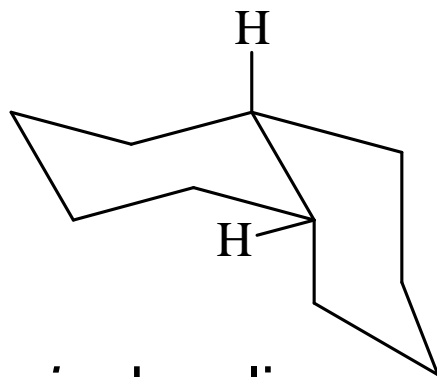
One axial, one equatorial

# همیشه گروه‌های حجیم موقعیت استوایی قرار می‌گیرند.

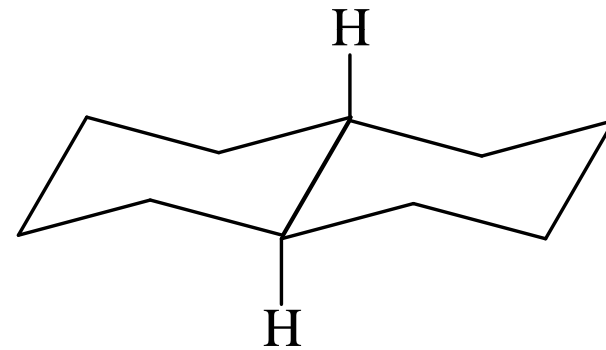


Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

## سيس و ترانس دكاليين:

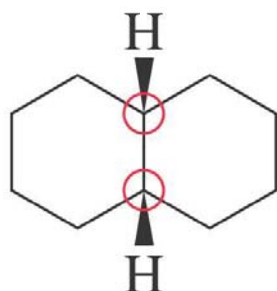


*cis*-decalin

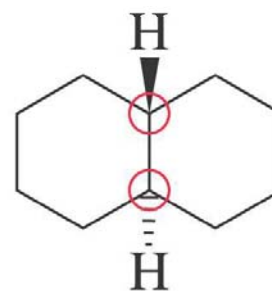


*trans*-decalin

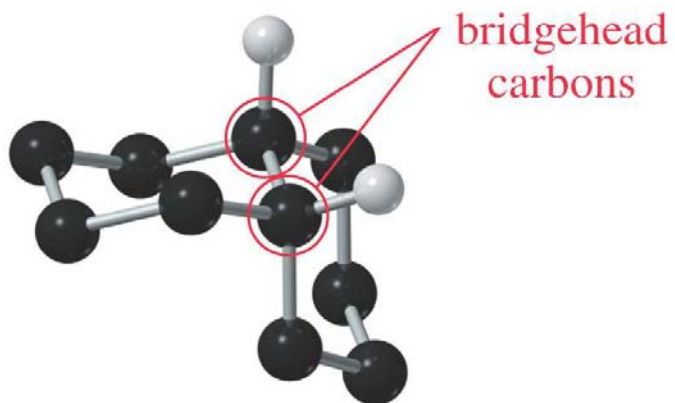
# فرم صندلی دکالین:



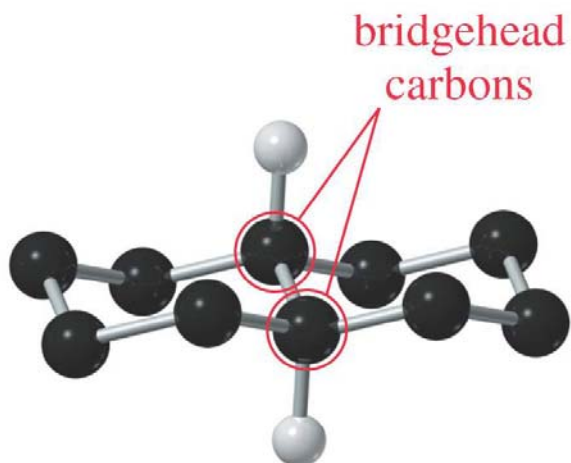
*cis*-decalin



*trans*-decalin



*cis*-decalin



*trans*-decalin

دانشگاه

# شیمی آلی (1)

(رشته شیمی)

سه واحد نظری

مؤلف: طیبه پرتوی

تهیه کننده: دکتر بخشعلی معصومی

دانشگاه پیام نور مرکز تبریز

شیمی آلی (1)

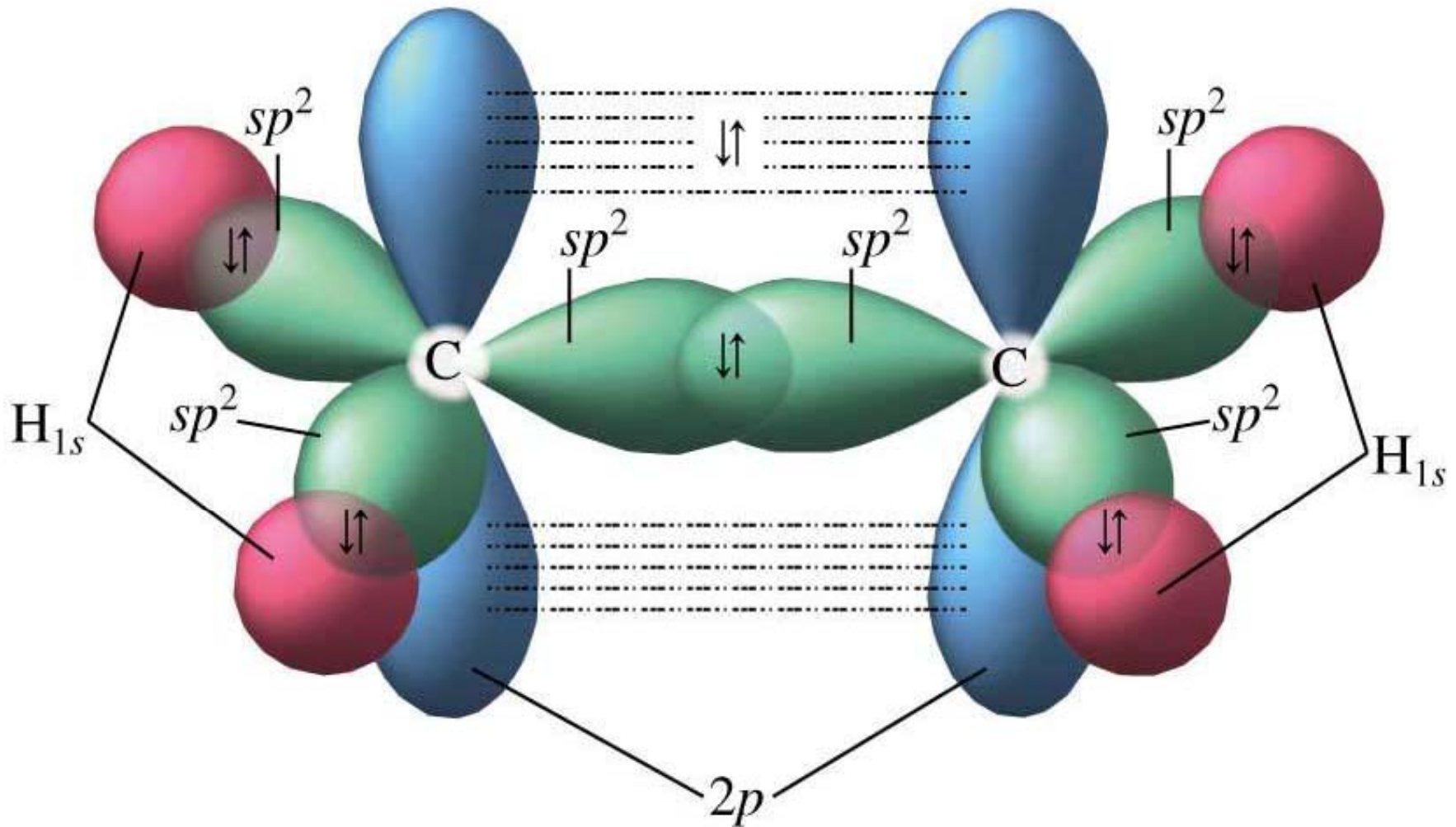
فصل 3: الکن ها



## آلکن ها

- هیدروکربن هایی که گروه عاملی  $C=C$  دارند را الکن می نامند.
- الفین نام مترادف این ترکیبات است.
- فرمول عمومی الکنها  $C_nH_{2n}$  است. که نسبت به الکانها دو هیدروژن کمتر دارند به همین دلیل ترکیبات سیرنشده (اشباع نشده) می گویند.

الکنها پیوند دوگانه کربن کربن دارند یک پیوند سیگما و یک پیوند پای و اتمهای کربن هیبرید  $sp^2$  دارند.



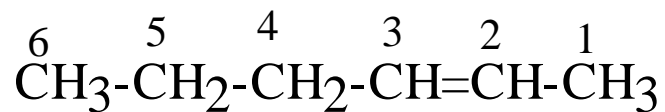
## پارامترهای ملکولی اتیلن با اتان

	Ethylene	Ethane
H-C-H bond angle (degrees)	116.6	109.5
H-C-C bond angle (degrees)	121.7	109.5
C-C bond strength (Kcal/mol)	152	88
C-C bond length (Å)	1.33	1.54
C-H bond strength (Kcal/mol)	103	98
C-H bond length (Å)	1.076	1.10

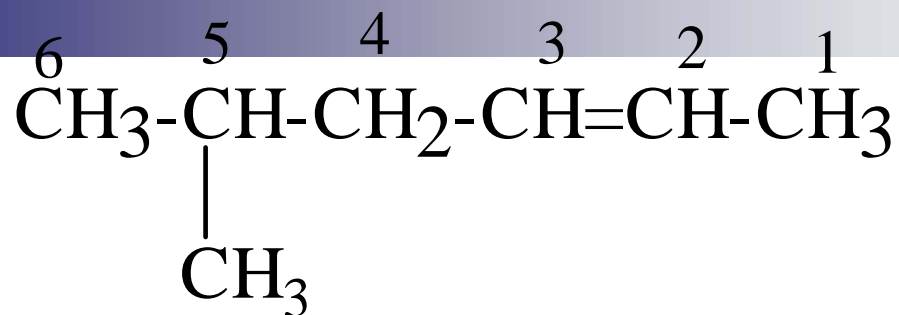
## نام گذاری الکن ها

- طولترین زنجیر حاوی پیوند دوگانه را انتخاب می کنیم.
- از سمتی که به پیوند دوگانه نزدیک تر است شماره گذاری می کنیم.
- استخلافها را طبق حروف انگلیسی مرتب می کنیم.

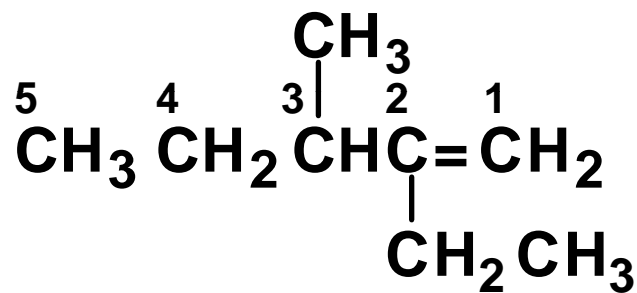
- موقعیت پیوند دوگانه را با شماره ای که به اولین کربن پیوند دوگانه می رسد مشخص می کنیم.
- به آخر تعداد کربن زنجیر به یونانی پسوند (ن) اضافه می کنیم.



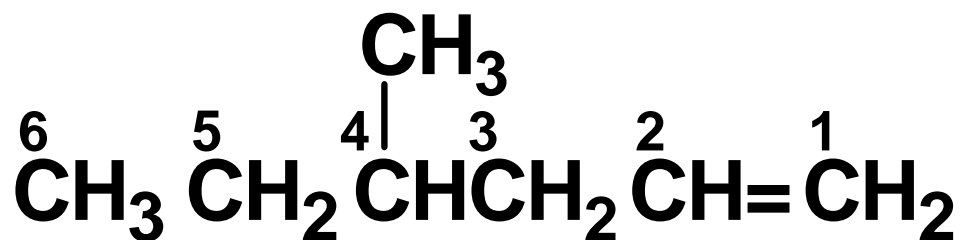
2- هگزن



5- Methyl 2-Hexene



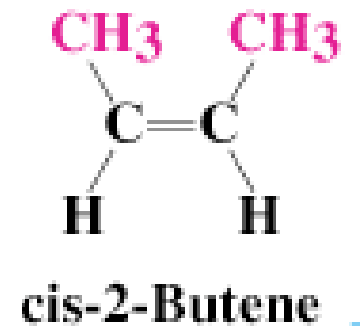
2-Ethyl-3-methyl-1-pentene



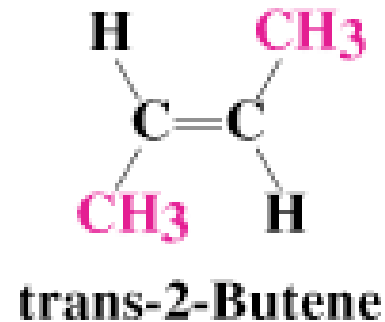
4-Methyl-1-hexene

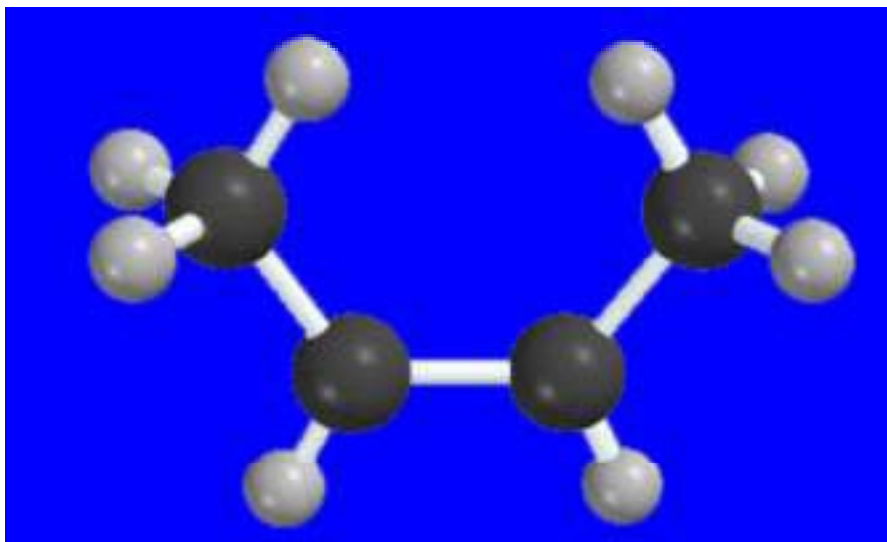
در 2- بوتن گروه‌های متیل به دو صورت می‌توانند در فضا قرار گیرند

■ اگر دو گروه متیل یک سمت قرار گیرند ایزومر **سیس** به وجود می‌آید.

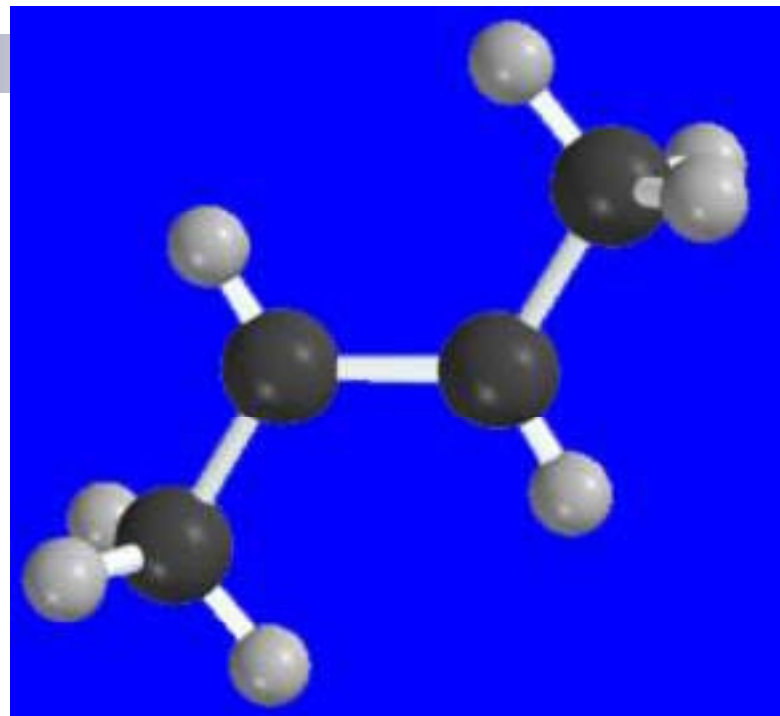


■ اگر دو گروه متیل در دو سمت قرار گیرند ایزومر **ترانس** به وجود می‌آید.





سیس 2- بوتن



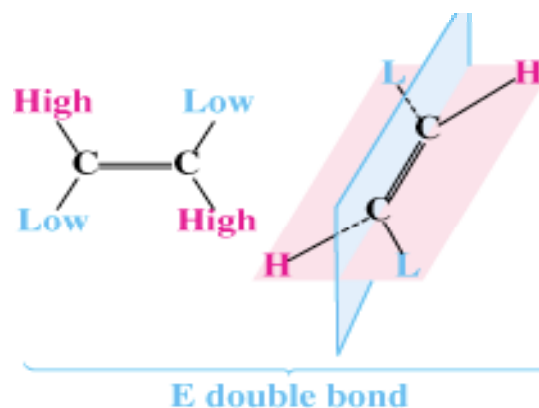
ترانس 2 - بوتن

ایزومر سیس ناپایدارتر از ترانس است و آن به خاطر  
برهمکنش گروه‌های متیل با هم است.

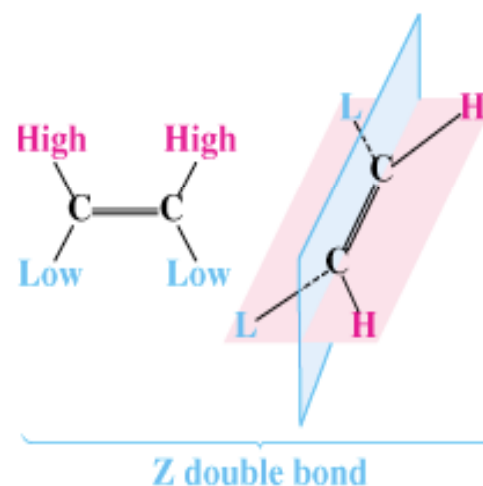


اگر به پیوند دوگانه سه یا چهار گروه متفاوت وصل باشد دیگر ایزومر سیس و ترانس نداریم. روی هر کربن اتمی که عدد اتمی آن بالاتر است را علامت می زنیم.

■ اگر دو گروهی که عدد اتمی بالاتری دارند در دو طرف قرار گیرند ایزومر E به وجود می آید.

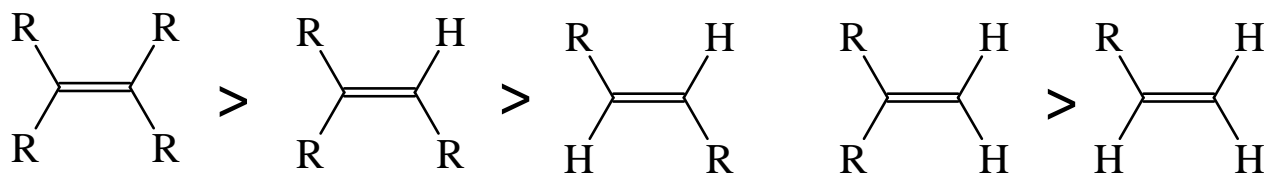


■ اگر دو گروهی که عدد اتمی بالاتری دارند در یک طرف قرار گیرند ایزومر Z به وجود می آید.



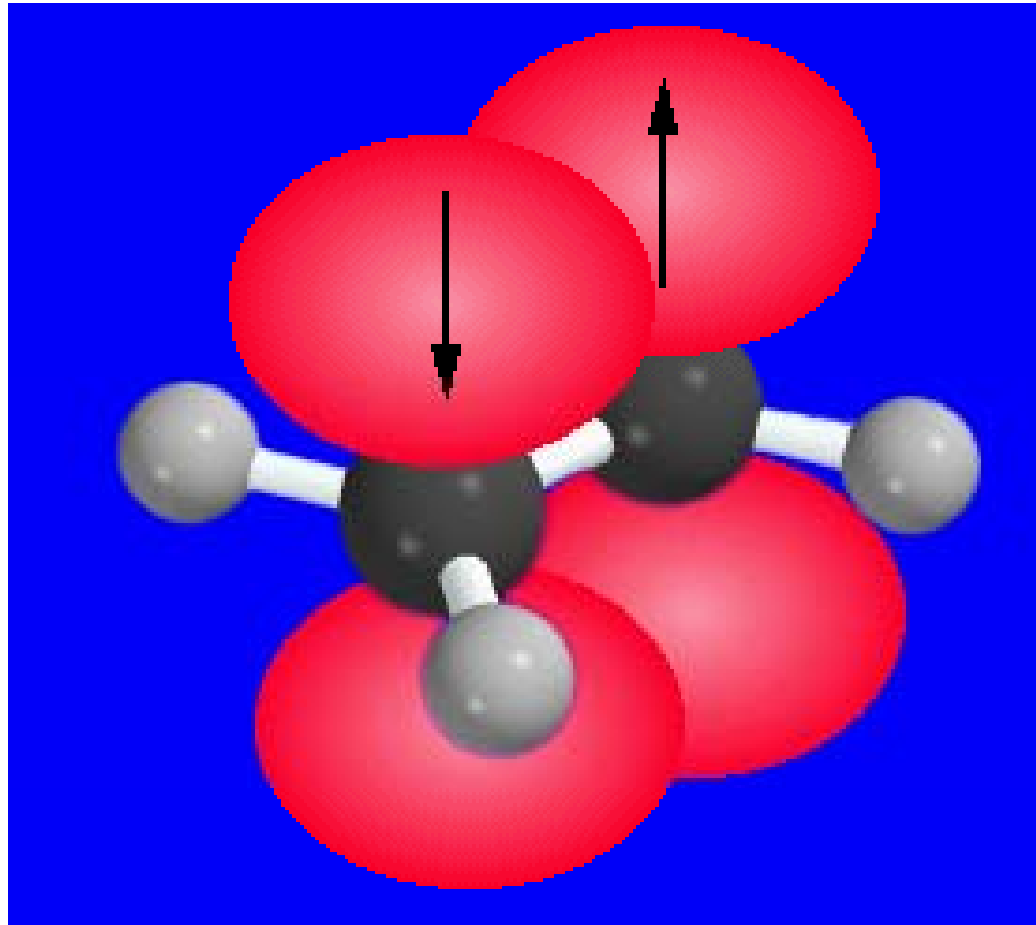
# پایداری الکن ها

- پایداری الکن ها با افزایش استخلافها زیادتیر می شود
- گرمای هیدروژناسیون اتیلن 32.8 کیلوکالری بر مول است اما وقتی که یک استخلاف الکیل به آن اضافه شود این گرما 30.3 کیلوکالری بر مول می شود یعنی گروه الکیل به اندازه 2.5 کیلوکالری بر مول پایدارتر از اتیلن می شود. پس قانون کلی به صورت زیر می شود.

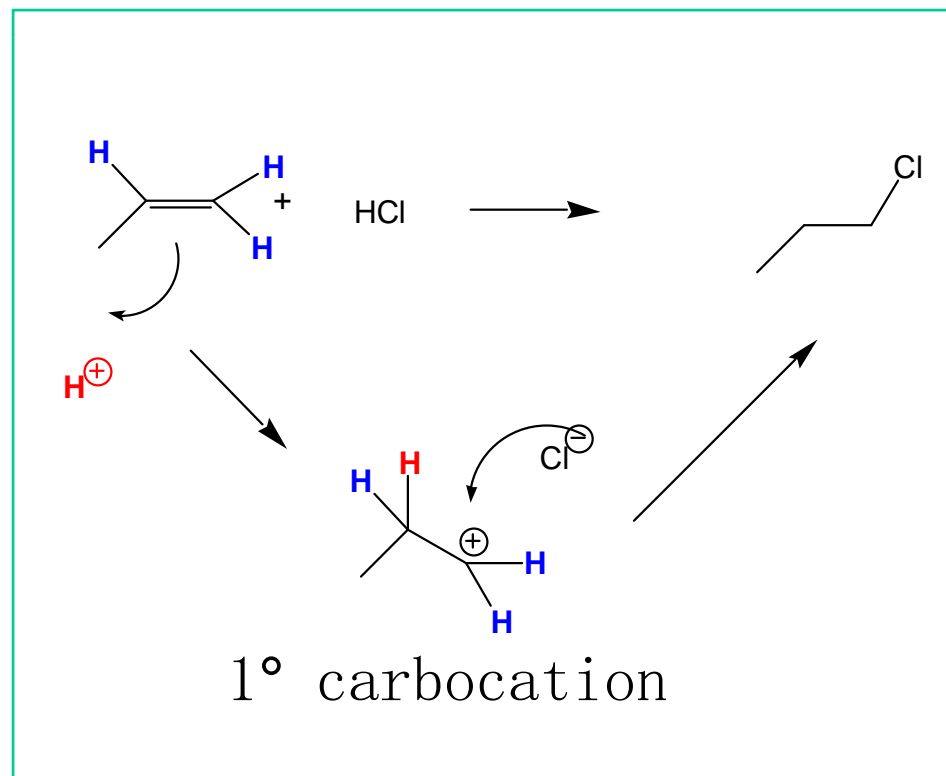
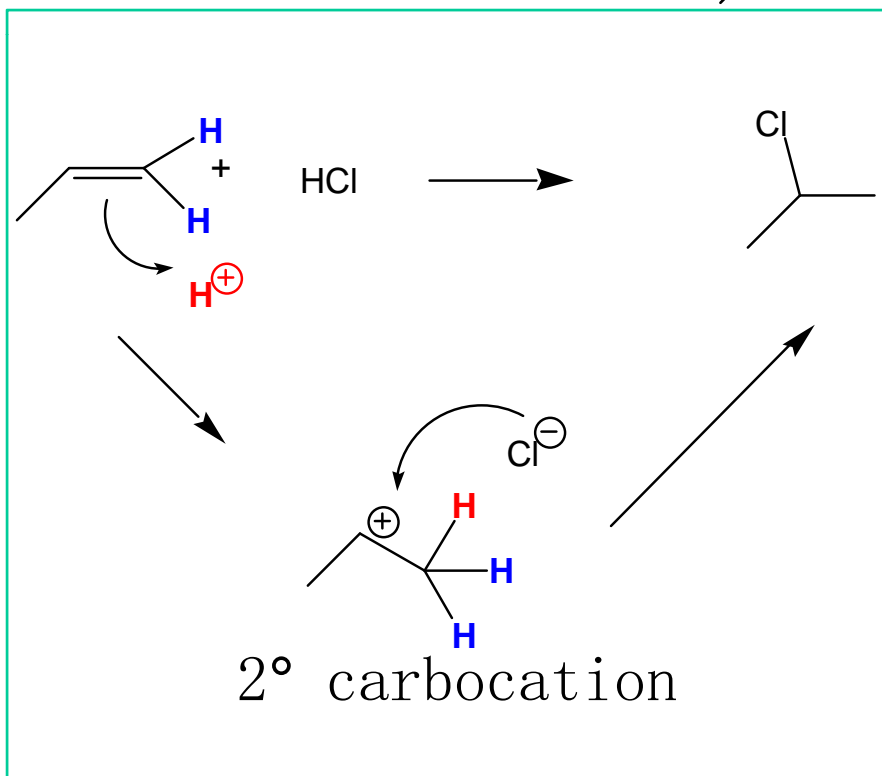
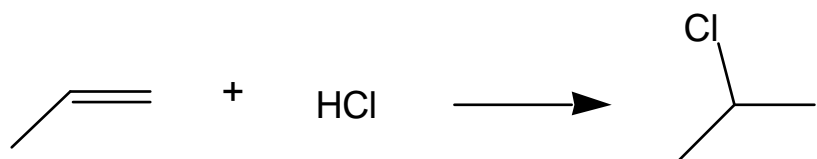


واکنش الکن ها:

به دلیل وجود دو الکترون که نسبتاً قابل استفاده برای واکنش می باشد الکن ها از نظر شیمیایی فعالترند و به عنوان هسته دوست در واکنش شرکت می کنند.

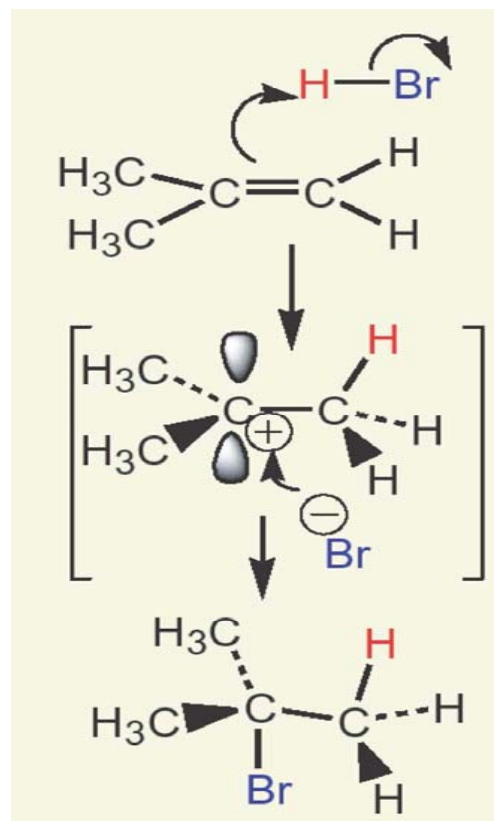


# 1- اضافه شدن HX به الکن ها: کربوکاتیون



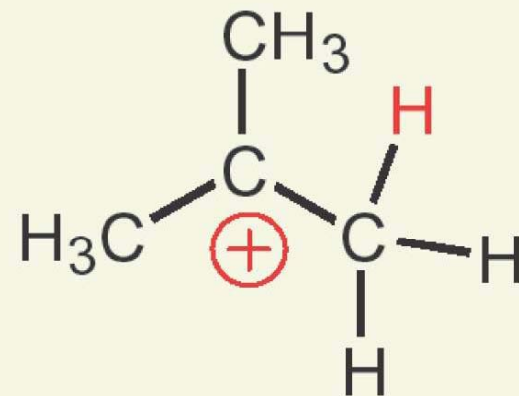
## واکنش 2 - متیل پروپن با HBr به صورت زیر است.

- در اینجا پیوند دوگانه روی کربوکاتیون نوع سوم می کند کربوکاتیون نوع سوم با  $\text{Br}^-$  واکنش می دهد و 2- برومو متیل پروپان را تولید می کند.

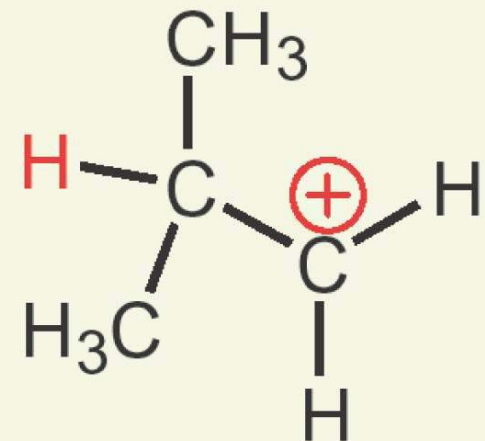


■ در اینجا هم می تواند  
کربوکاتیون نوع اول و هم  
نوع سوم تشکیل شود.

■ البته نوع سوم پایدارتر از  
نوع اول است.

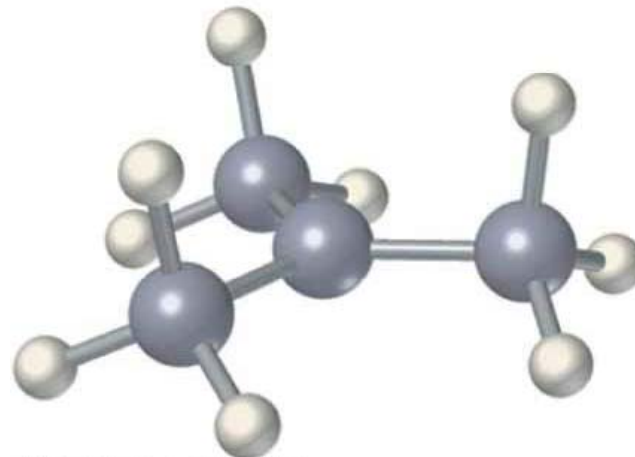
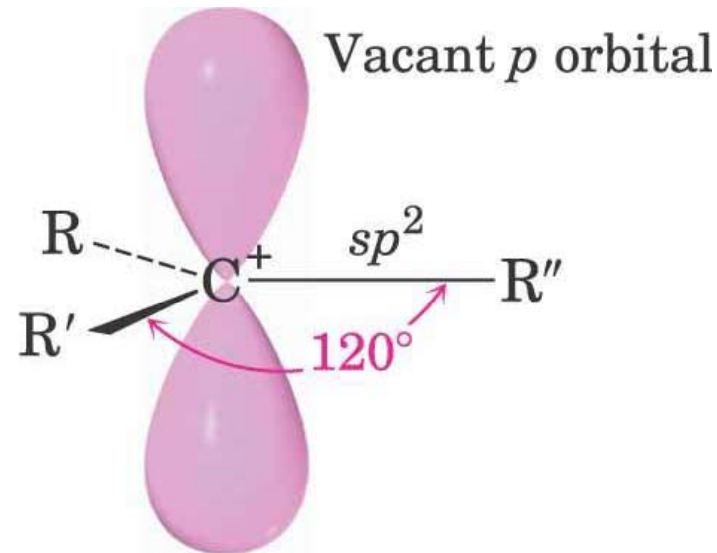


*Much more stable*



■ کربوکاتیون یک جزئ  
مثبت با ساختاری مسطح  
هستند و هیبرید آنها  $SP^2$   
است.

■ زاویه بین اجزا 120  
درجه است.

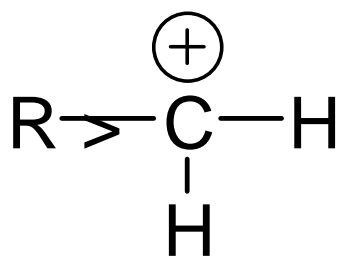


©2004 Thomson - Brooks/Cole

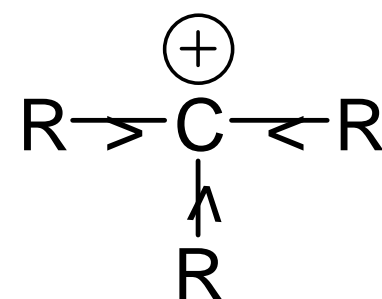
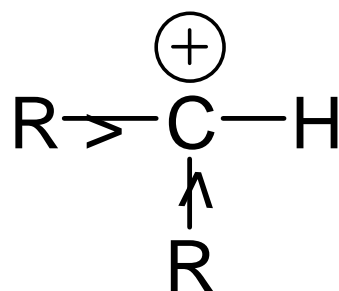
پایداری کربوکاتیون ها به صورت زیر است.

Most stable  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$  Least stable

- گروه های متیل گروه های دهنده الکترون هستند و کربوکاتیون کمبود الکترون دارد پس هر چه تعداد گروه های دهنده بیشتر باشد کربوکاتیون پایدارتر است.



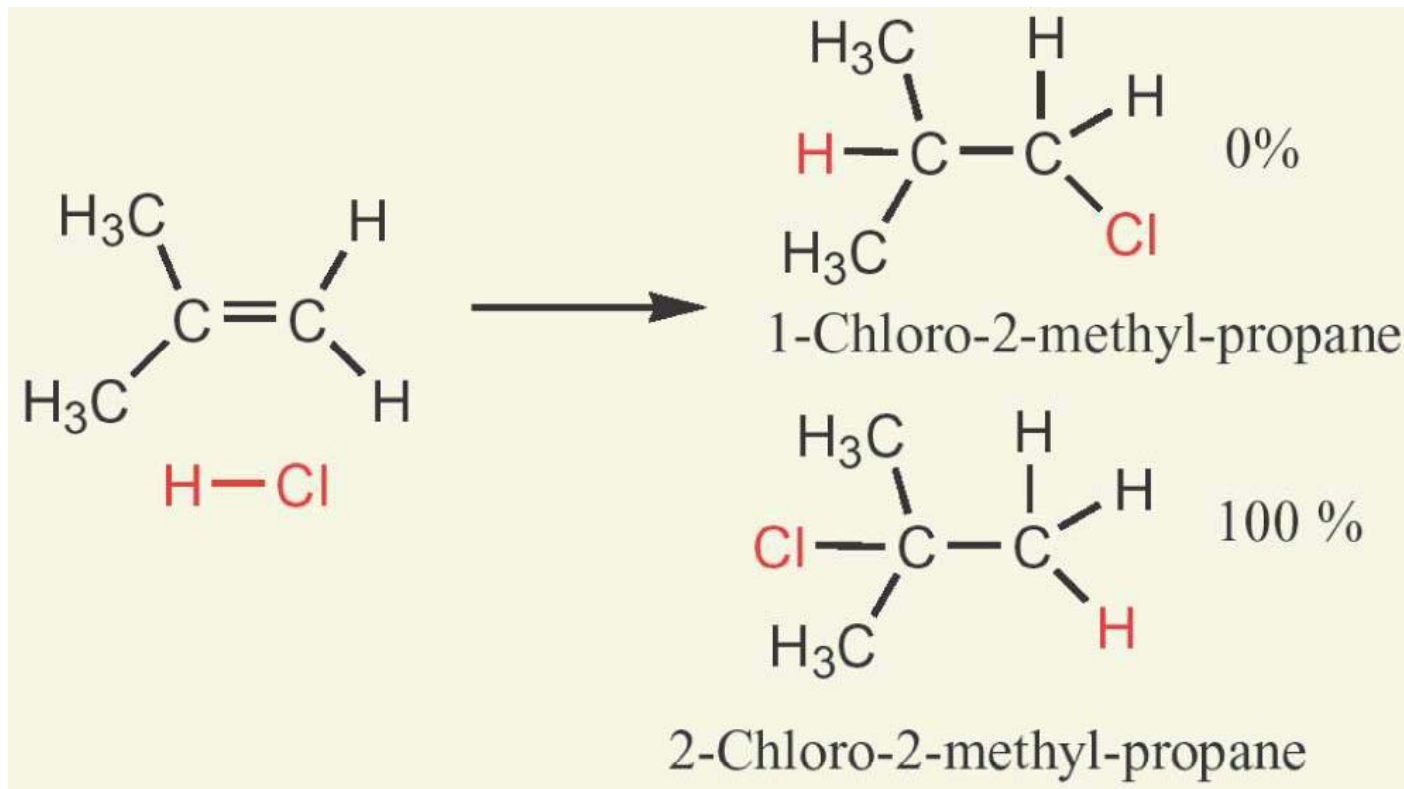
Least stabilised



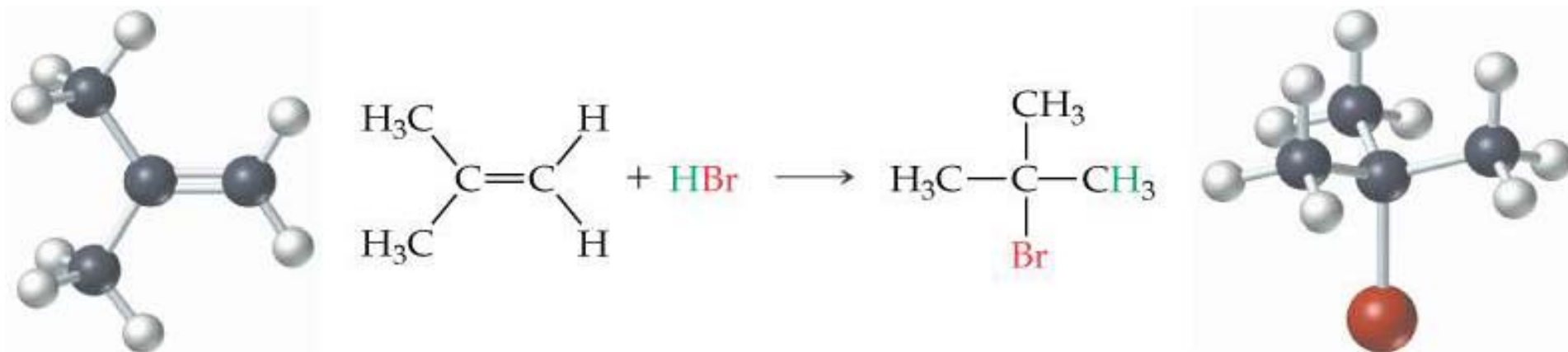
Most stabilised



به واکنش پایین دقت کنید می بینید که هیدروژن جایی قرار گرفته که هیدروژن بیشتری دارد و هالوژن جایی که هیدروژن کمتری به این قانون **مارکوفنیکوف** می گویند.



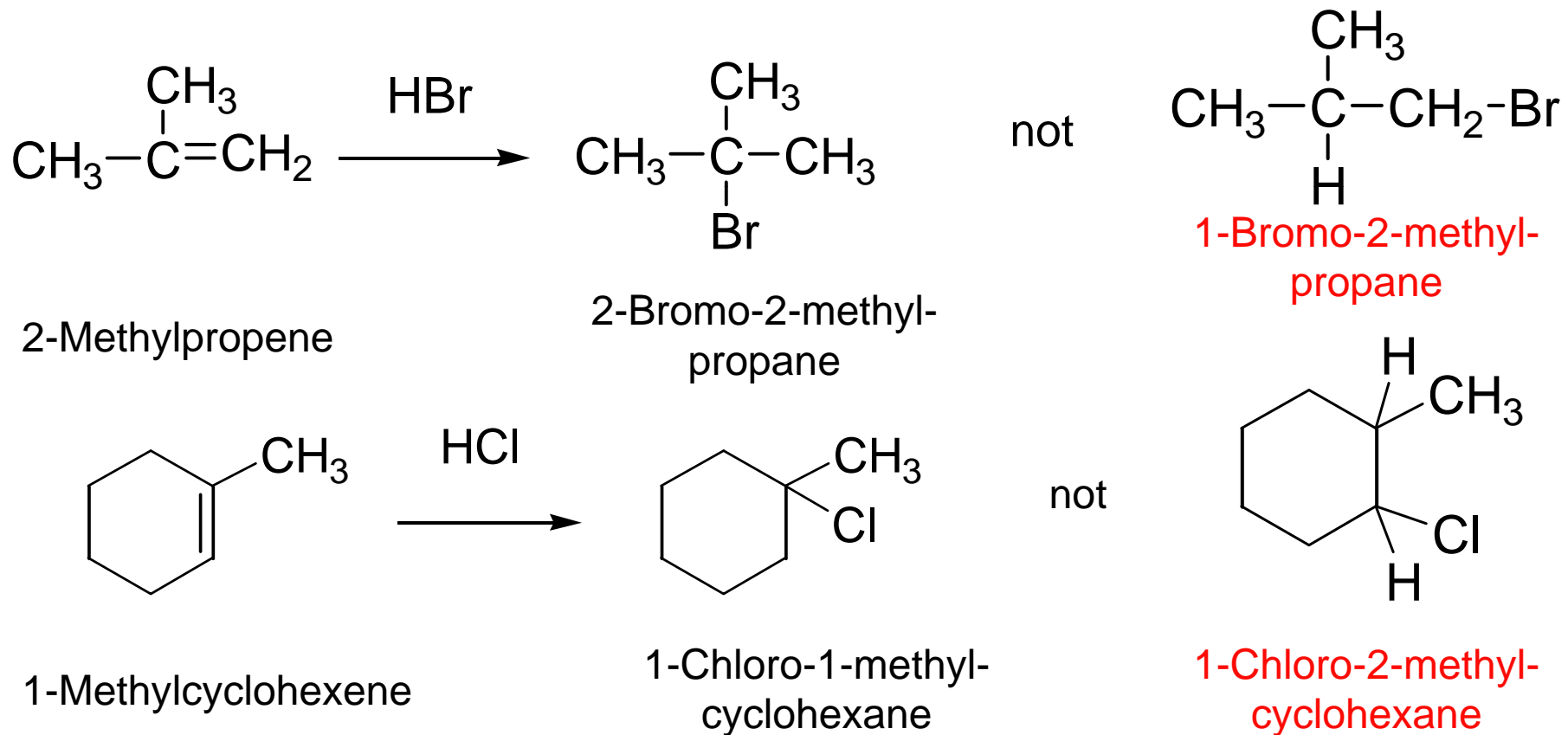
یا در واکنش زیر قانون مارکونیکوف اجرا شده است.

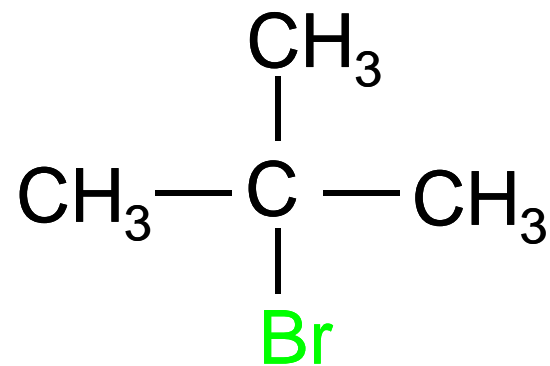
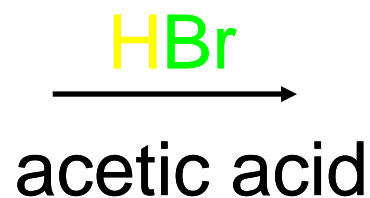
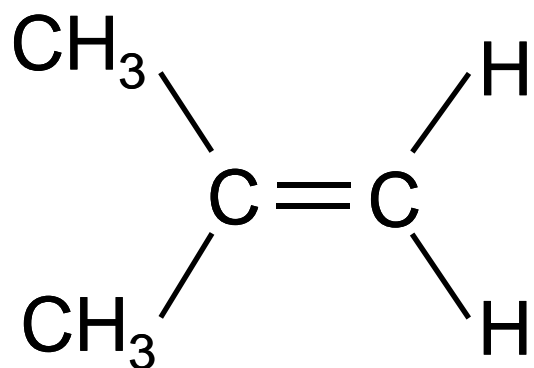
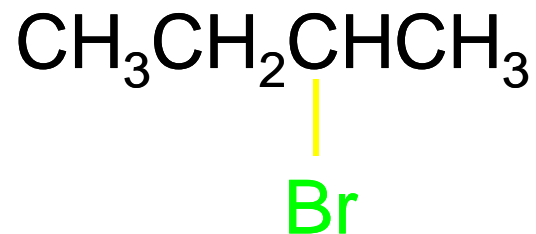
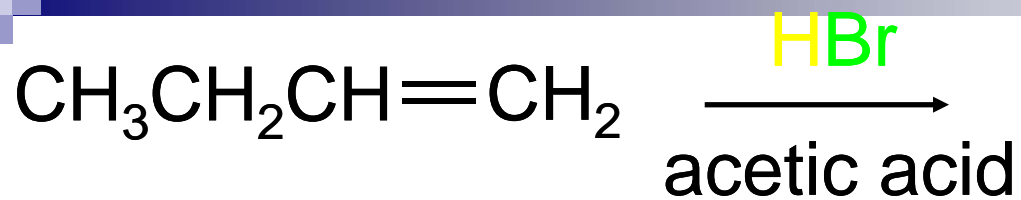


2-Methylpropene

2-Bromo-2-methylpropane

# چند مثال دیگر از قانون مارکونیکوف در زیر می بینید



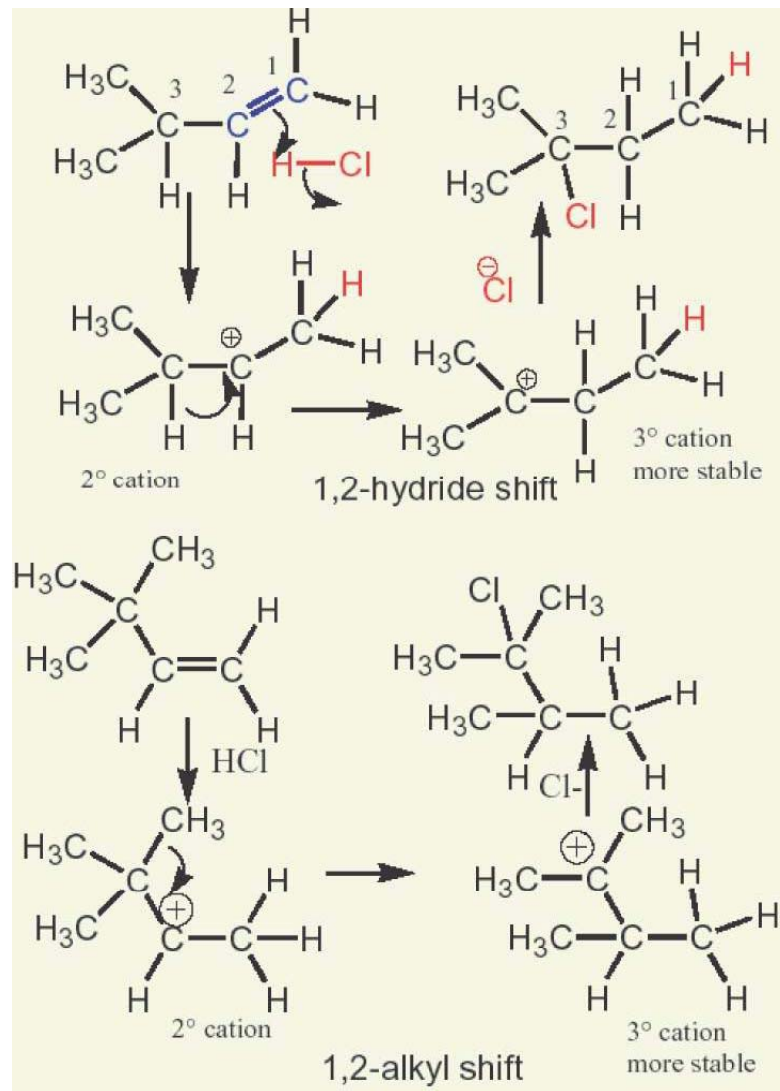


(90%)

در این دو حالت اول کربوکاتیون  
 نوع دوم تشکیل می شود  
 در قسمت بالا با مهاجرت گروه  
 هیدروژن به کربوکاتیون نوع  
 سوم تبدیل می شود.

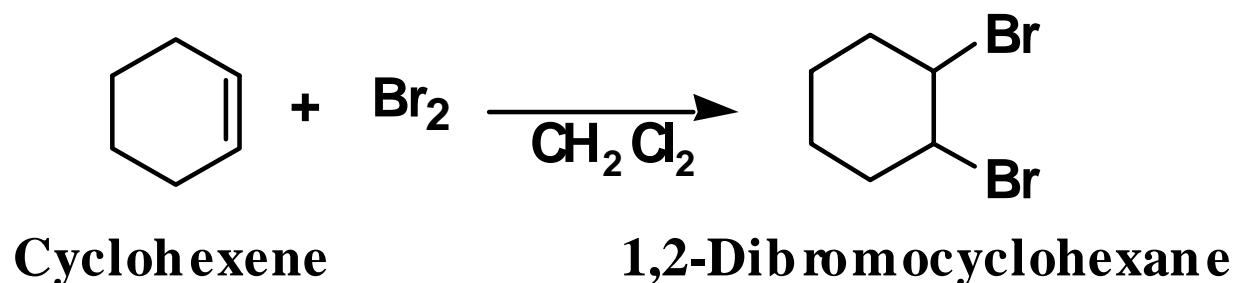
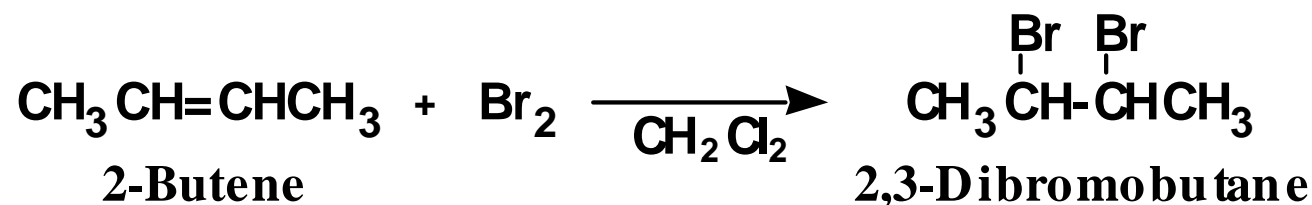
در قسمت پایین با مهاجرت گروه  
 متیل به کربوکاتیون نوع سوم  
 تبدیل می شود.

پس می توان گفت که کربوکاتیون  
 می تواند با مهاجرت هیدروژن  
 یا متیل به کربوکاتیون پایدارتر  
 تبدیل شود.



## 2- واکنش هالوژن ها با الکنها:

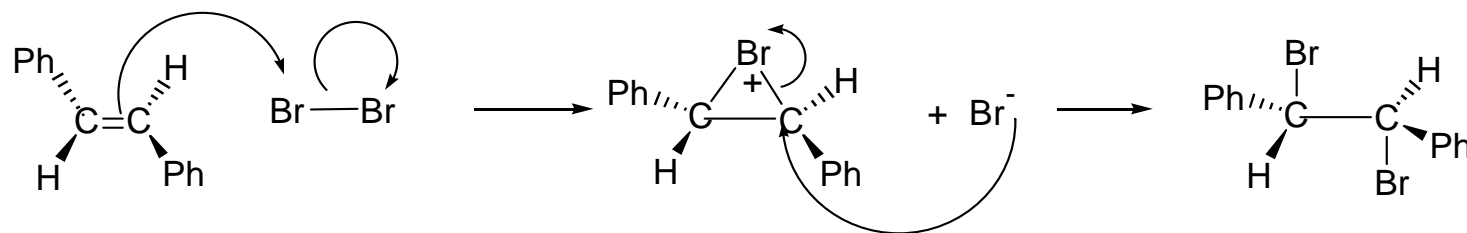
الکن ها با برم واکنش می دهند و تولید دی برومو الکان را می کنند.



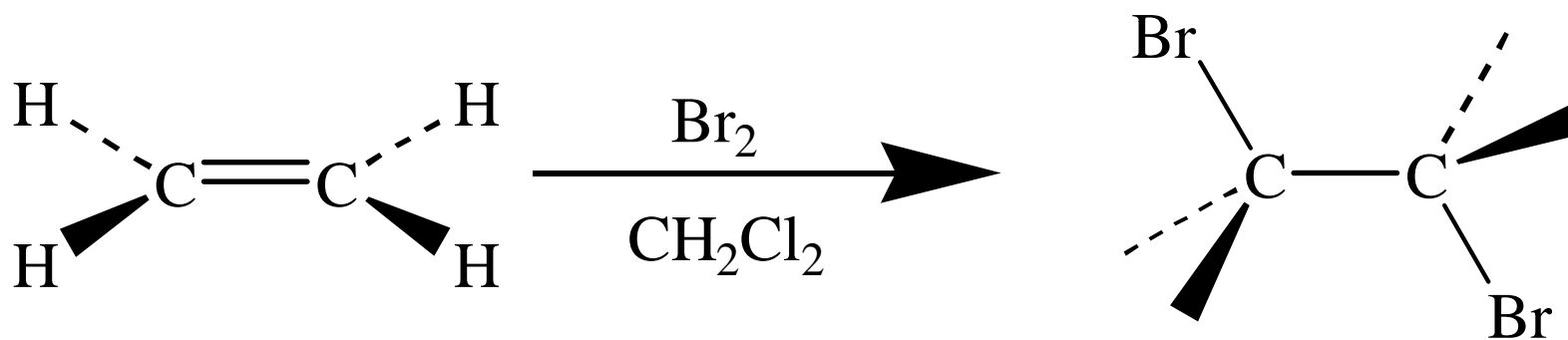


مکانیسم واکنش به صورت زیر است.

پیوند دوگانه روی برم باز می شود و تولید کربو کاتیون می کند جفت الکترون برم به اربیتال خالی حمله می کند و یک برومونیم تولید می کند و برم منفی از سمت پایین به دلیل ازدحام کمتر حمله می کند.

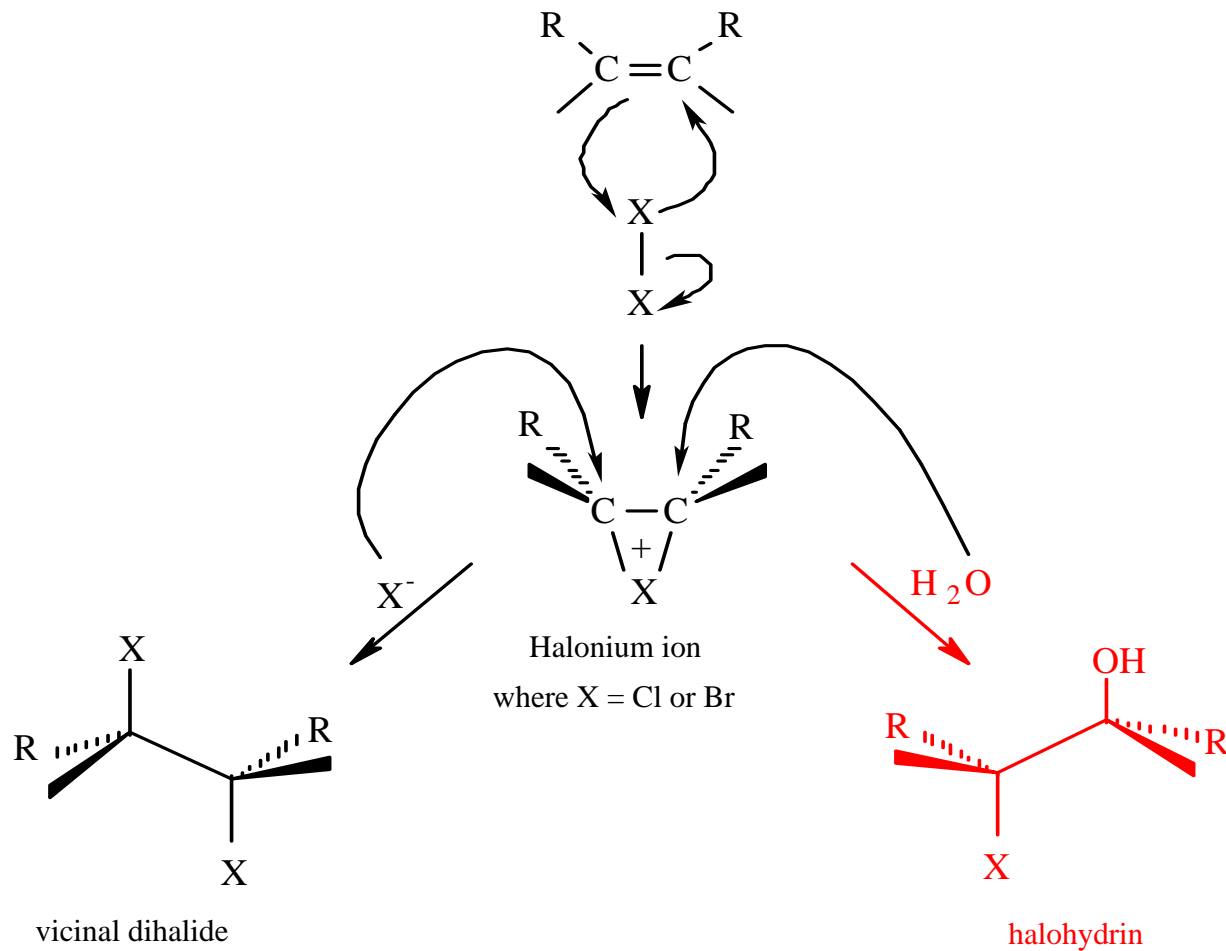


در محصول یک برم بالا یک برم پایین قرار دارد  
که به آن **آنتی** می گویند





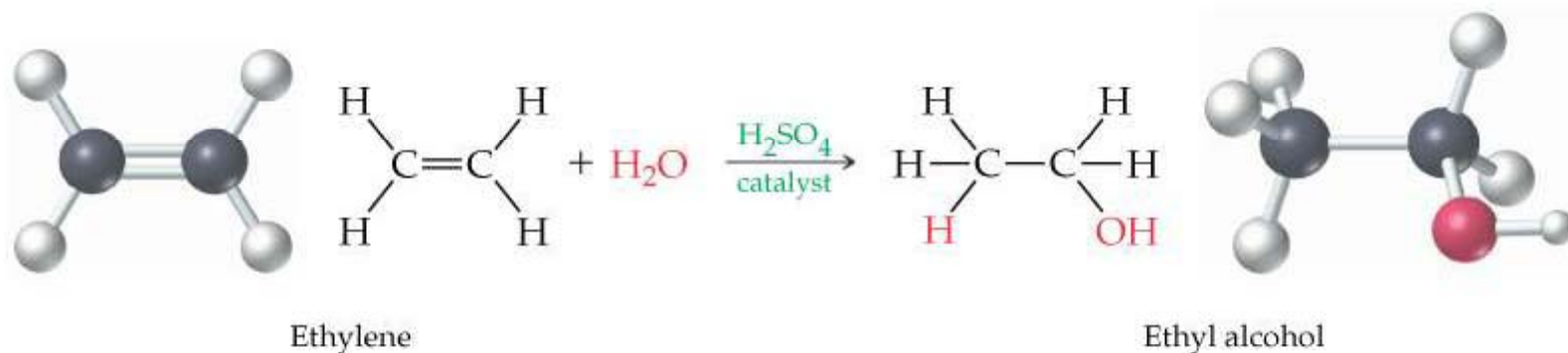
در واکنش هالوژن با الکن ممکن است آب هم موجود باشد پس بجای برم منفی آب حمله می کند. و **هالوهیدرین** را تشکیل می دهد.



یکی دیگر از واکنشهای مهم آلکن ها افزایش آب به پیوند دوگانه است. که محصول یک **الکل** است.

الکن ساده نظیر اتیلن در حضور اسید سولفوریک داغ آبدار می شود.

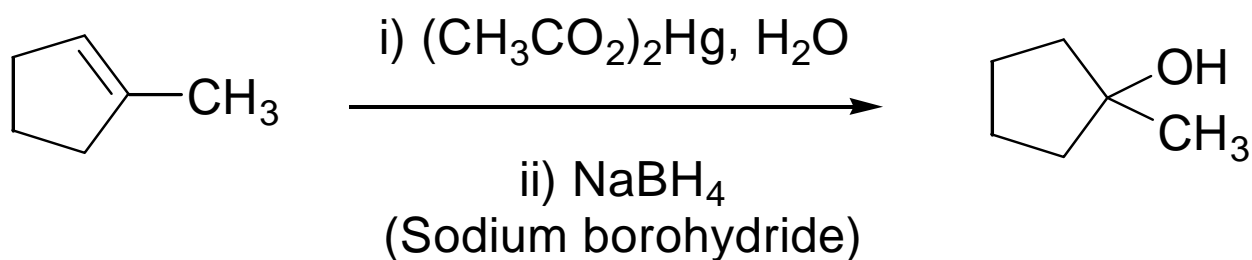
آبدار شدن الکن در حضور اسید سولفوریک برای تولید صنعتی مقادیر زیاد الکل مناسب است. ولی از نظر کاربردهای آزمایشگاهی ارزش کمی دارد.



### 3- اکسی مرکوراسیون:

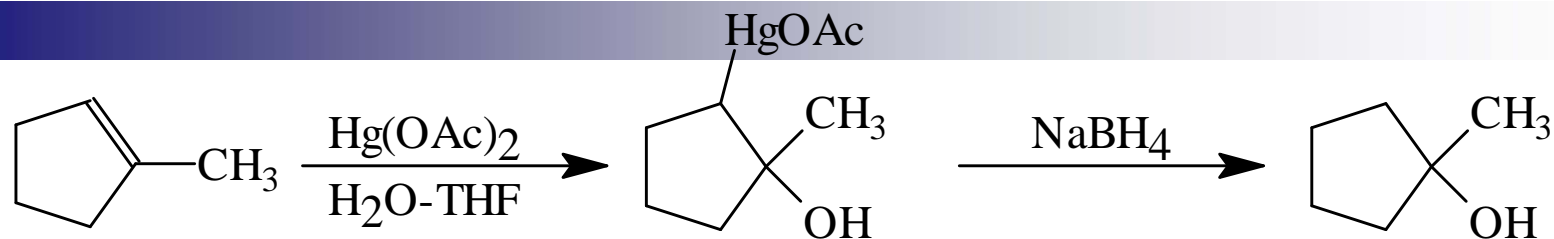
■ وقتی یک الکن با استات مرکوریک  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  به صورت آبی در تتراهیدروفوران ترکیب می شود یون مرکوریک به عنوان الکترون دوست سریعاً به پیوند دو گانه اضافه می شود . و یک حدواسط شبیه یون هالونیوم تشکیل می شود. با حمله ملکول آب این حدواسط می شکند و الکل به وجود می آید.

الکلی که تشکیل می شود به صورت قانون مارکونیکوف است.

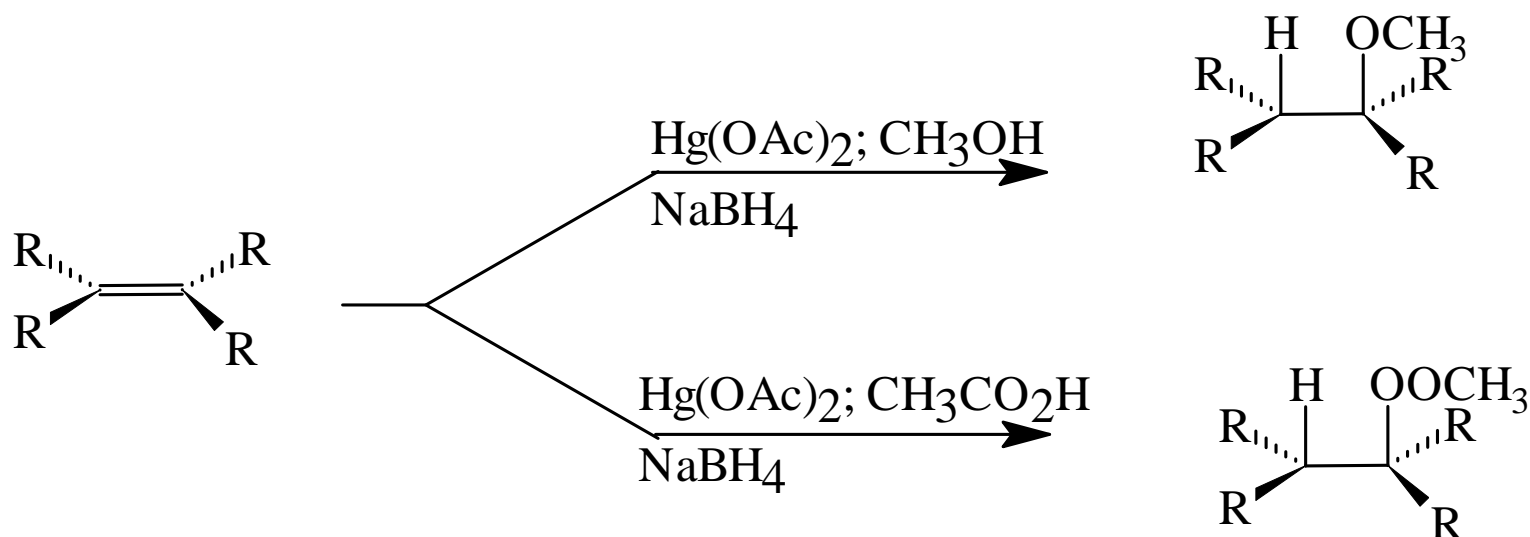


1-Methylcyclopentene

1-Hydroxy-1-methyl-  
cyclopentane



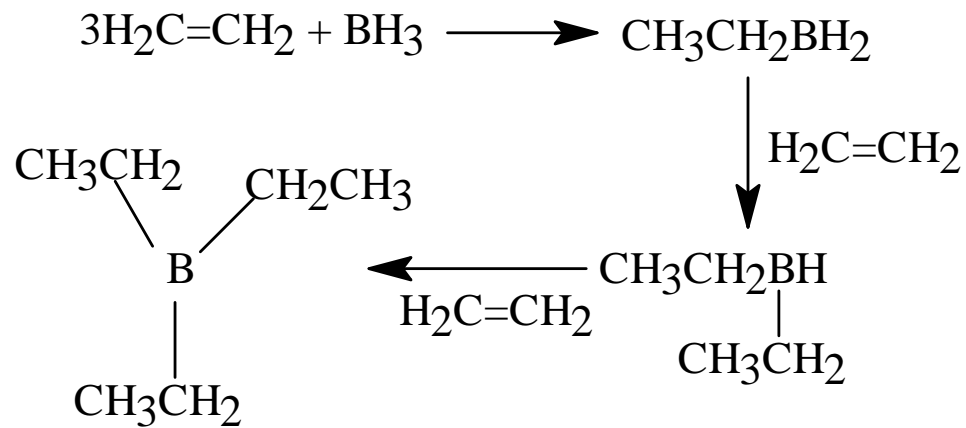
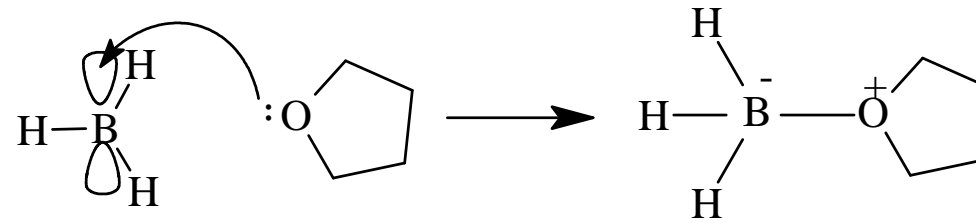
اگر به جای آب از الکل استفاده شود محصول اتر خواهد بود.



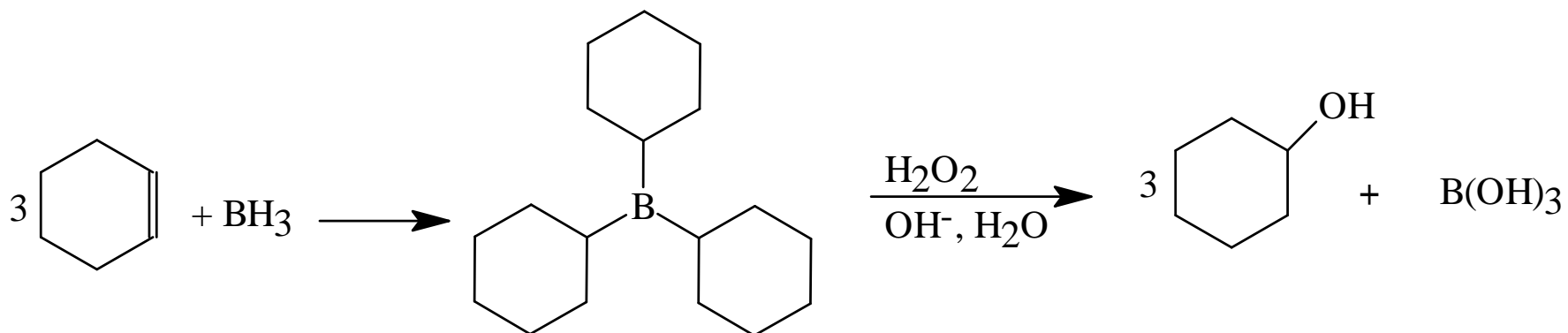
## 4- هیدروبور دار شدن:

یکی از سودمندترین واکنش های الکن ها هیدروبودار شدن است. بران ناپایدار است زیرا در قشر آخر شش الکترون دارد. در حلال اتر یک جفت الکترون از حلال می گیرد و یک کمپلکس ایجاد می کند.

وقتی الکن در محلول با  $BH_3$  ترکیب می شود  $BH_3$  سریع به پیوند دوگانه اضافه می شود نظر به اینکه  $BH_3$  سه هیدروژن دارد سه ملکول الکن به  $BH_3$  افزوده می شود در نتیجه تری آلکیل بران تشکیل می شود.

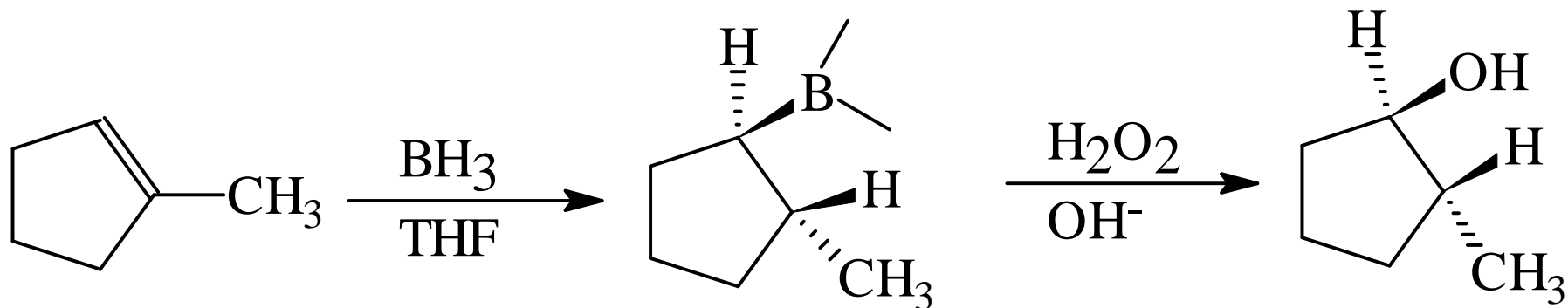


تری الکیل بران ارزش زیادی دارد چون وقتی در حضور قلیا و پراکسید هیدروژن قرار می گیرد پیوند کربن بور می شکند و یک الکل تشکیل می شود.

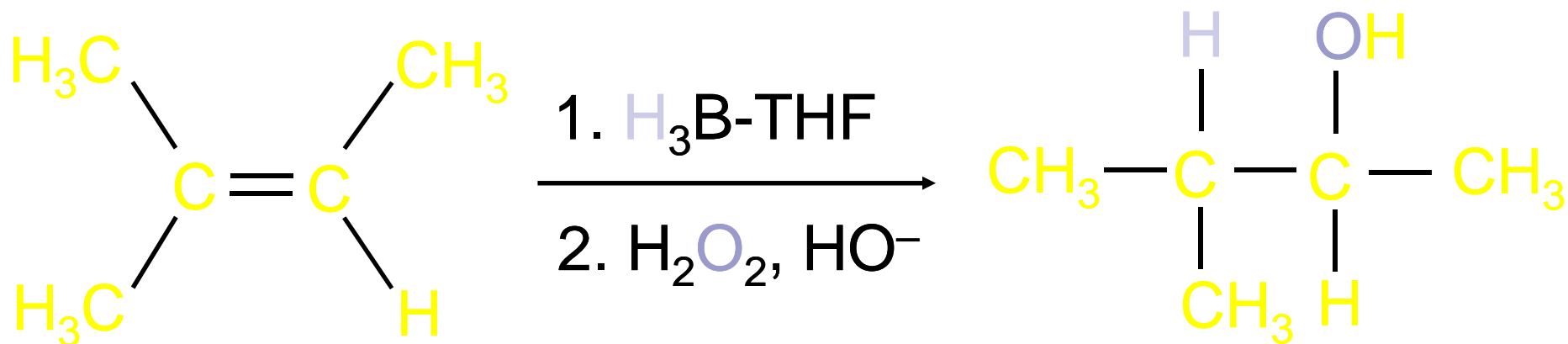
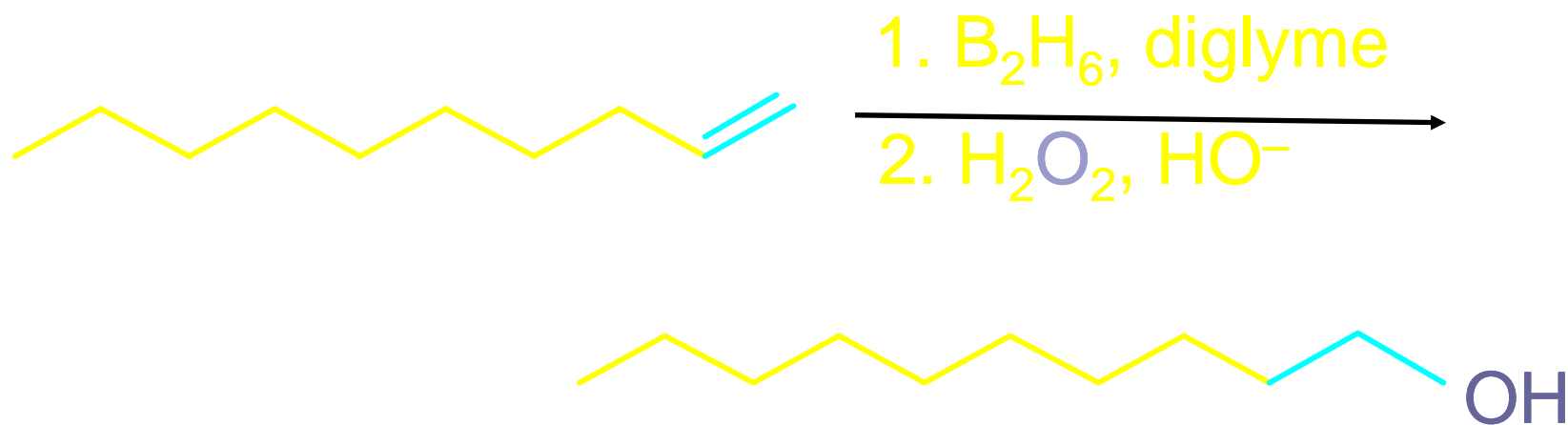




یکی از جهات بسیار سودمند در مورد یک الکن نامتقارن است که جهت گیری ویژه ای دارد. در  $\text{H}$  و  $\text{OH}$  در یک سمت قرار می گیرند که به آن افزایش سین می گویند.



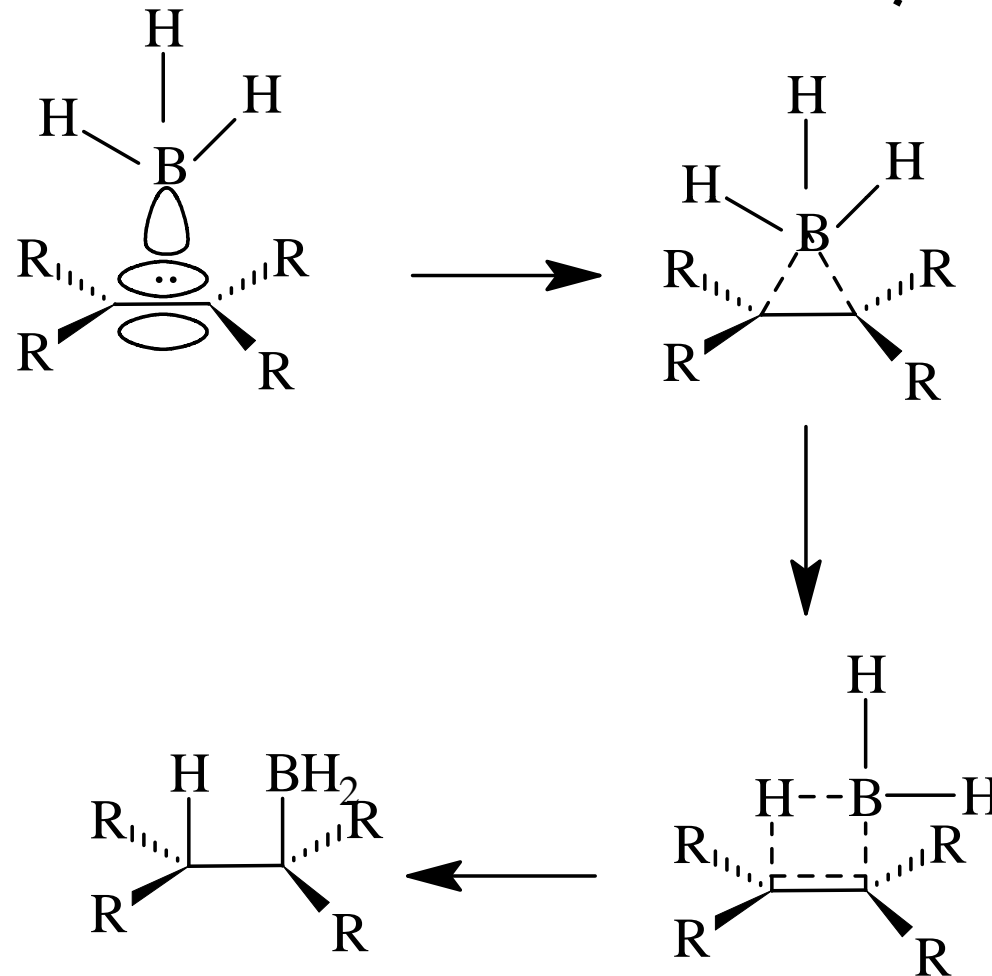
افزایش آب در حضور بور به صورت **آنتی مارکونیکوف** است.



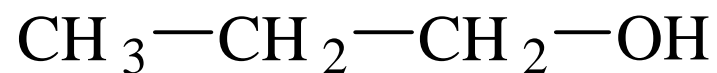
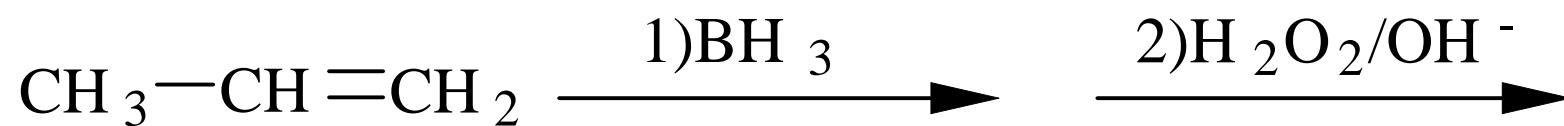
مکانیسم:

مرحله اول تشکیل کمپلکس اسید - باز است. که جفت الکترون پیوند دوگانه با اربیتال خالی بور است..

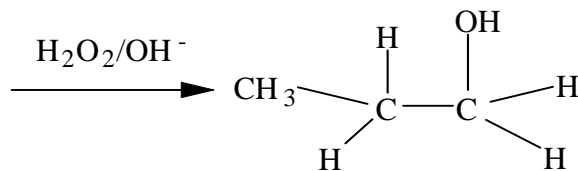
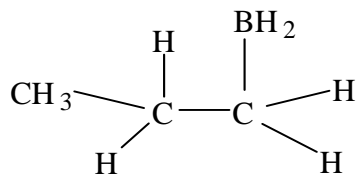
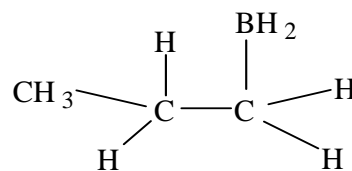
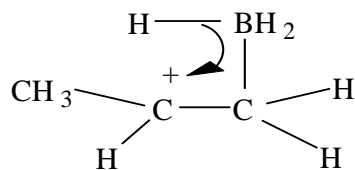
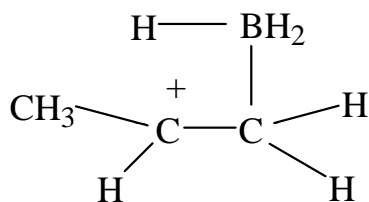
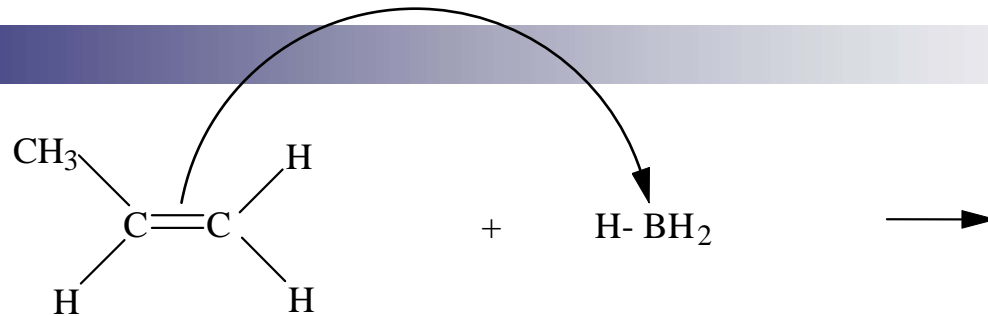
در مرحله بعد پیوندهای کربن - هیدروژن و کربن - بور تشکیل می شود.

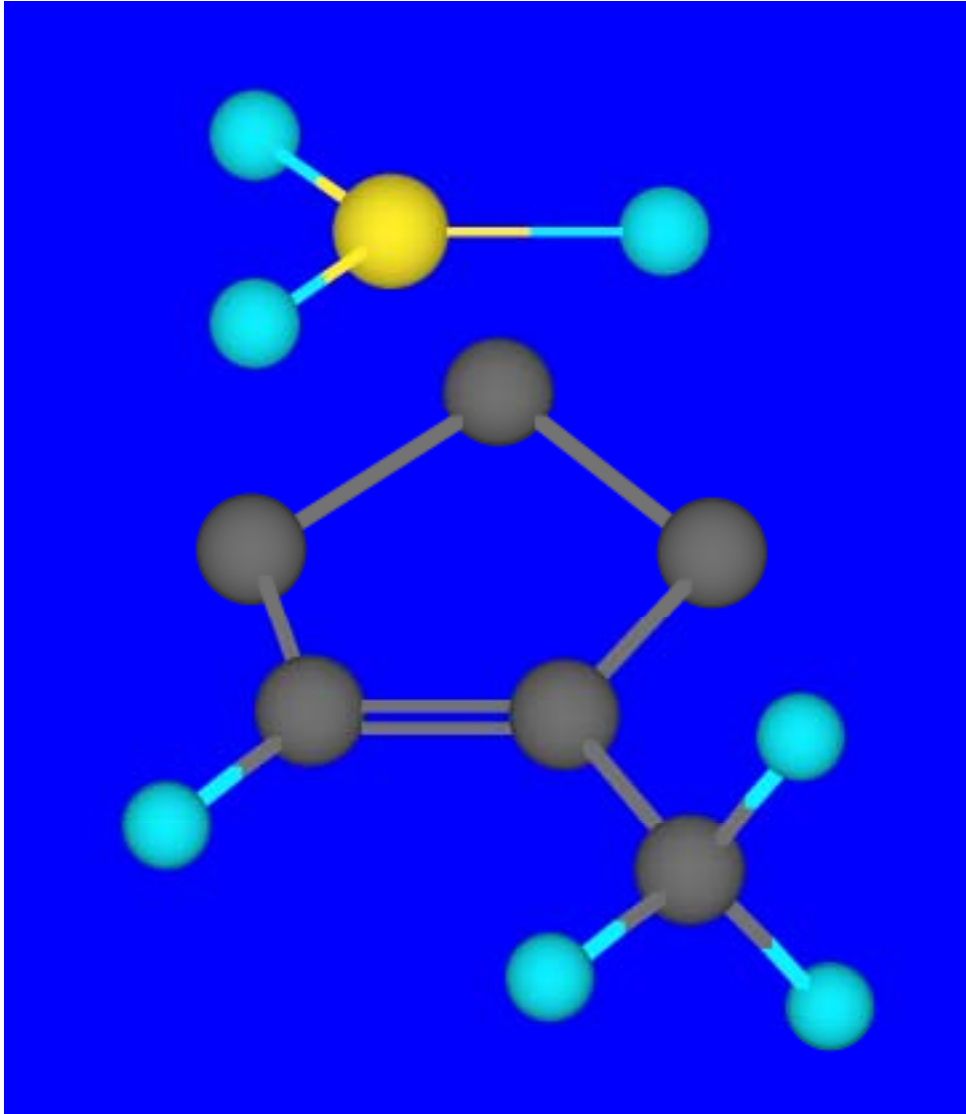


## واکنش کلی:



مکانیسم:

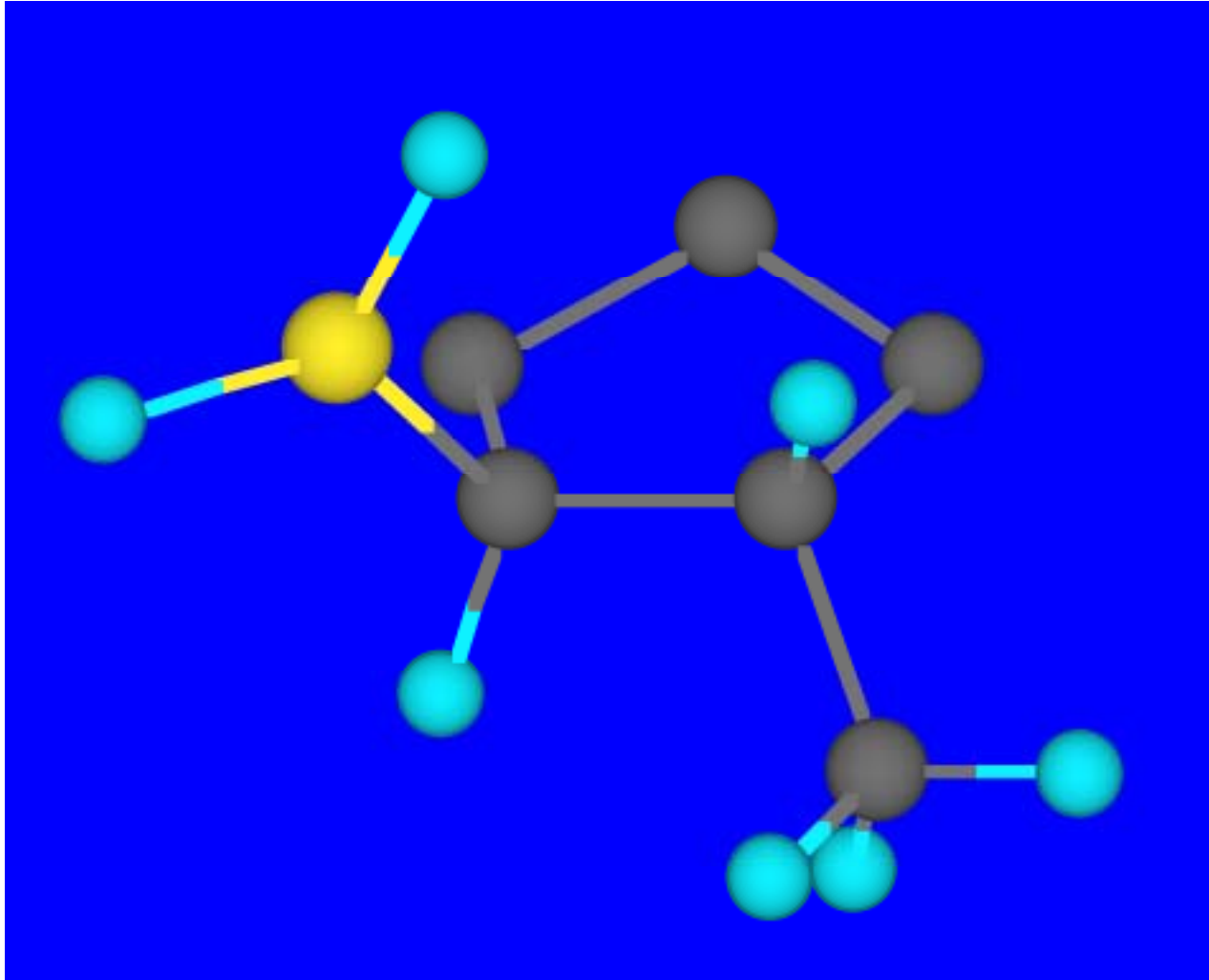




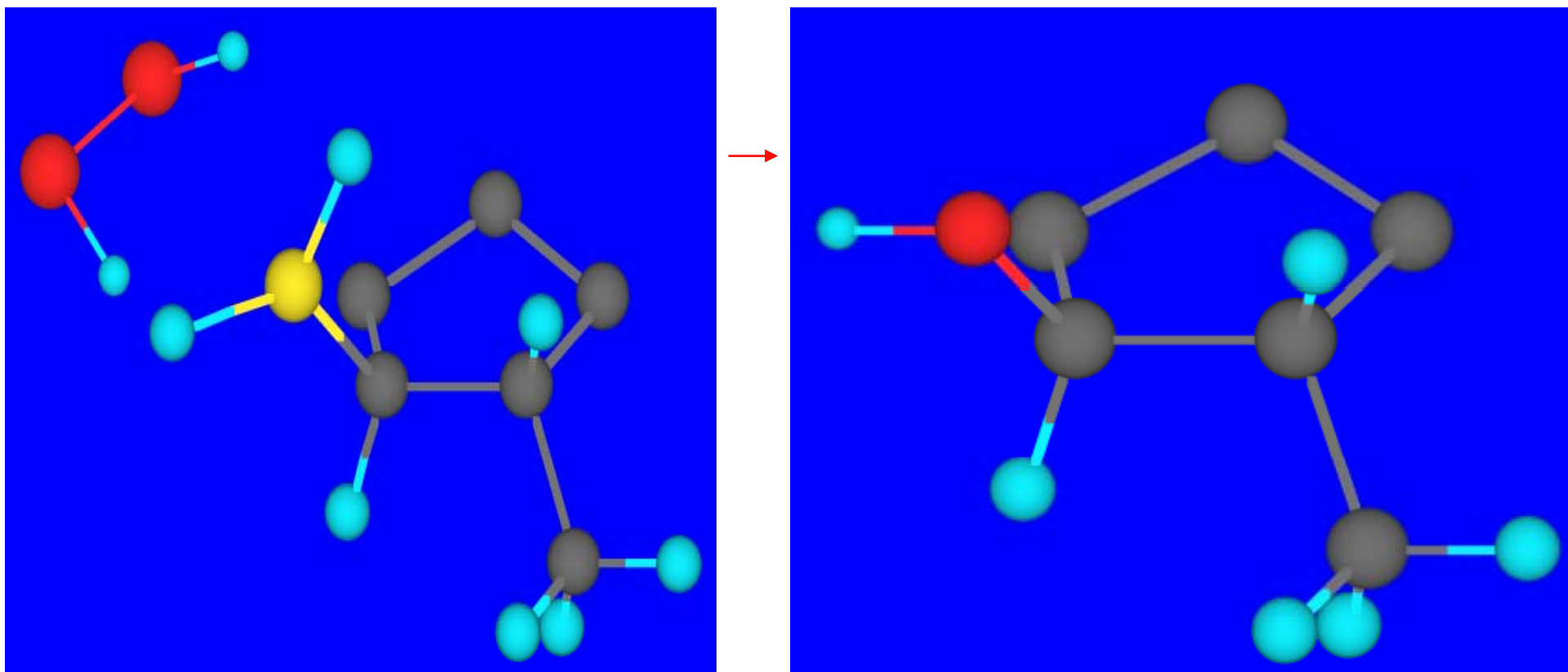
■ مکانیسم به صورت مدل  
ملکولی:

■ الکن و بور مسطح هستند  
از یک سمت به هم  
نزدیک می شوند به  
طوری که بور از گروه  
متیل دورتر قرار گیرد.  
که به علت ازدحام فضائی  
است.

هیدروژن به کربن وصل می شود و  $BH_2$  از متیل دورتر قرار می گیرد.



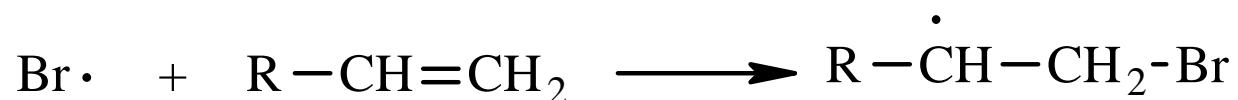
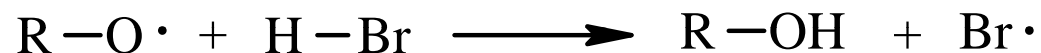
در محیط قلیائی و در حضور هیدروژن پراکسید به الکل تبدیل می شود.





## 5- افزایش رادیکال به الکن-HBr و پراکسیدها:

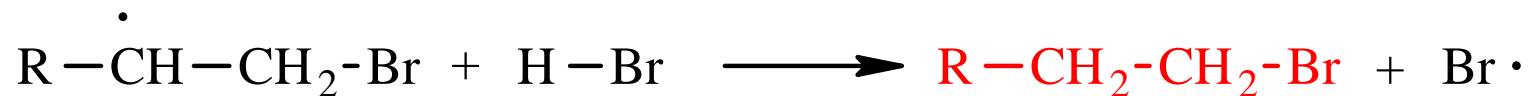
در شرایط معمولی HBr با تشکیل کربوکاتیون واسطه ای و جهت گیری مارکونیکوف به الکن اضافه می شود. بررسی دقیق نشان می دهد که HBr با دو مکانیسم کاملاً متفاوت به الکن اضافه می شود. الکن با HBr در حضور پراکسیدها یک واکنش رادیکالی انجام می دهد. پراکسید در حضور نور می شکند و یک رادیکال ایجاد می کند.



secondary radical

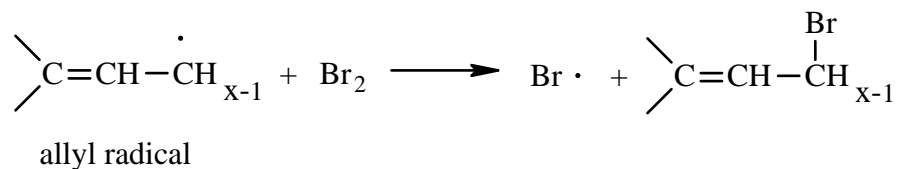
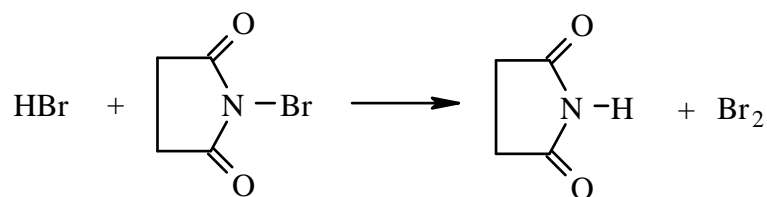
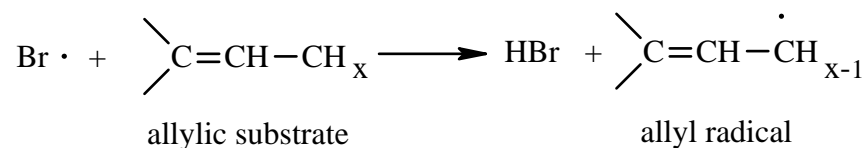
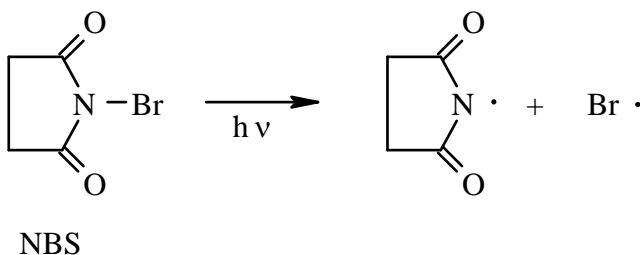
(primary R ·

not formed)



The alkyl bromide product is an example of Anti-Markovnikov addition

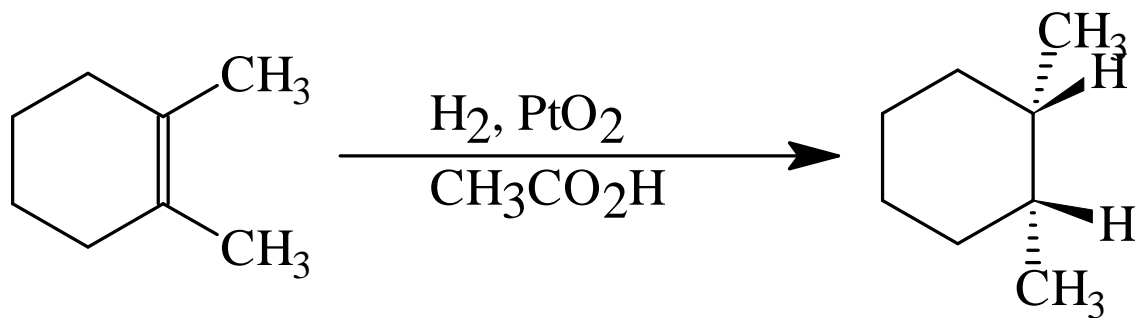
این واکنش در حضور N-برومو سوکسینیمید هم به صورت رادیکالی واکنش می دهد.



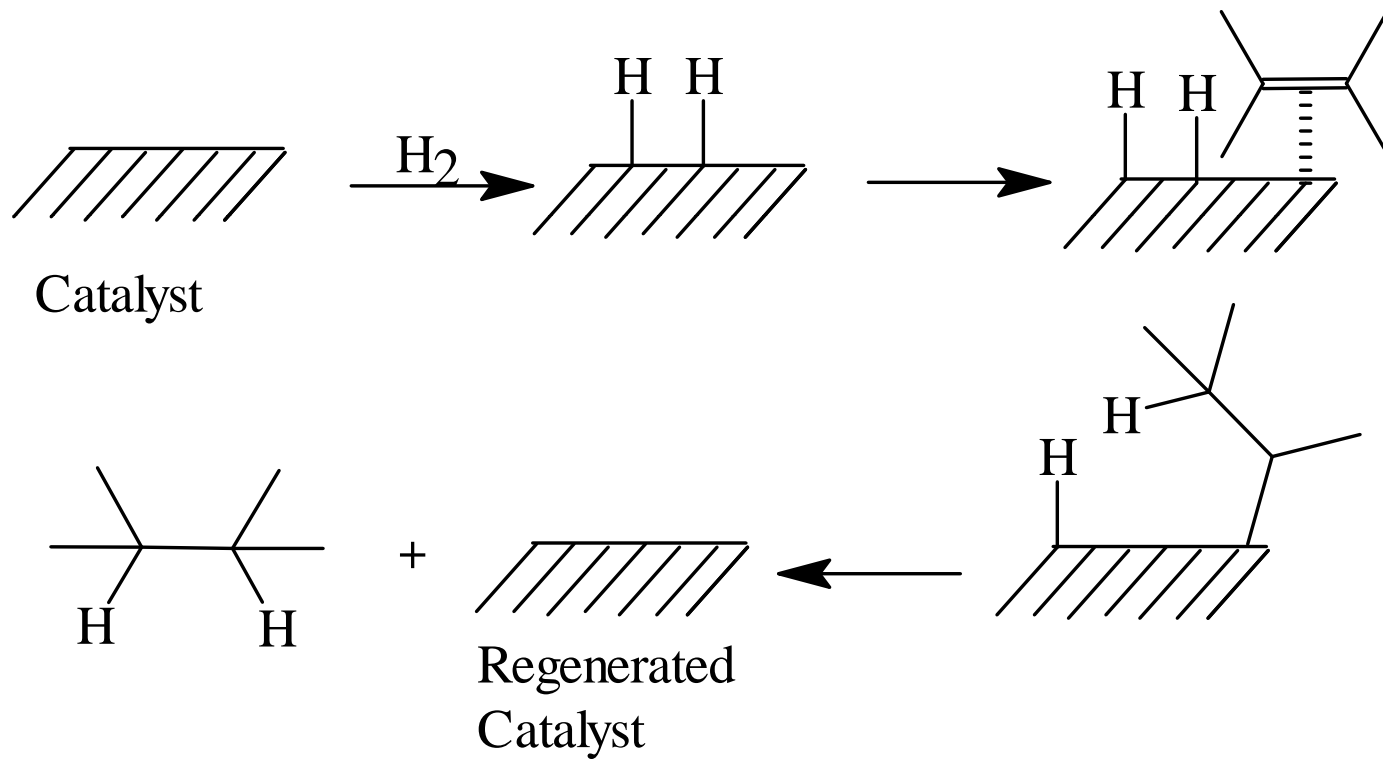
هیدروژن دار شدن:

الکن در حضور یک کاتالیزور مناسب با هیدروژن ترکیب می شود و الکن تولید می کند. افزایش هیدروژن به صورت **سین** است.

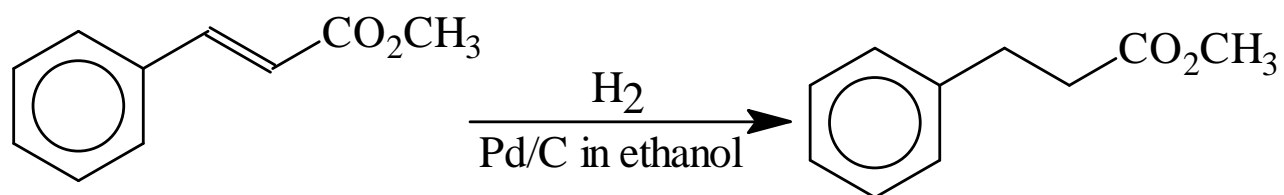
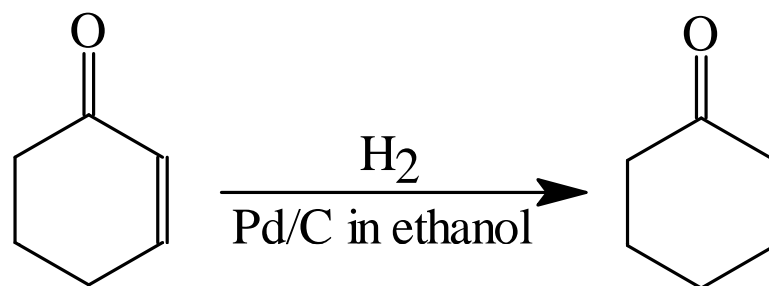
پلاتین یا پالادیم به عنوان کاتالیزور بکار می رود. پالادیم به صورت ذرات ریز روی کربن قرار می گیرد. پلاتین بصورت  $PtO_2$  مورد استفاده قرار می گیرد.



## مکانیسم واکنش:

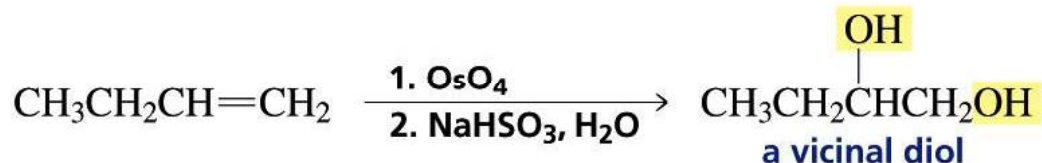


## چند مثال:

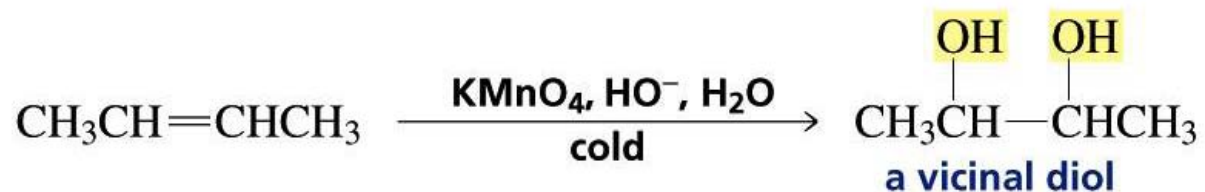


## هیدروکسیل دار کردن:

هیدروکسیل دار کردن الکن ها به معنای اضافه شدن یک هیدروکسیل به هر یک از دو کربن الکن است. این واکنش در حضور **اسمیم نتر اکسید** انجام می شود.



این واکنش در حضور **پتاسیم پرمنگنات** هم انجام می شود.

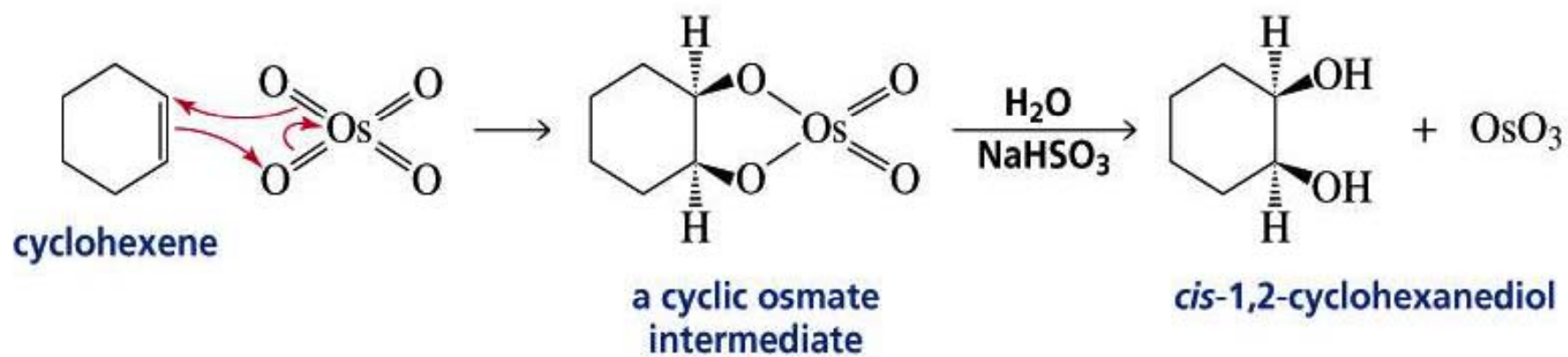




دی الی که از این تهیه می شود چون دو گروه OH در یک سمت قرار دارد به صورت **سین** است.

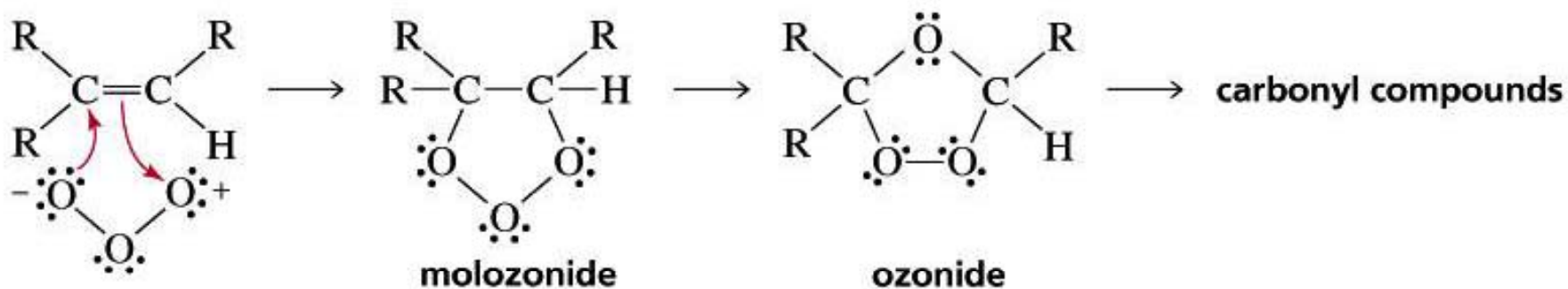


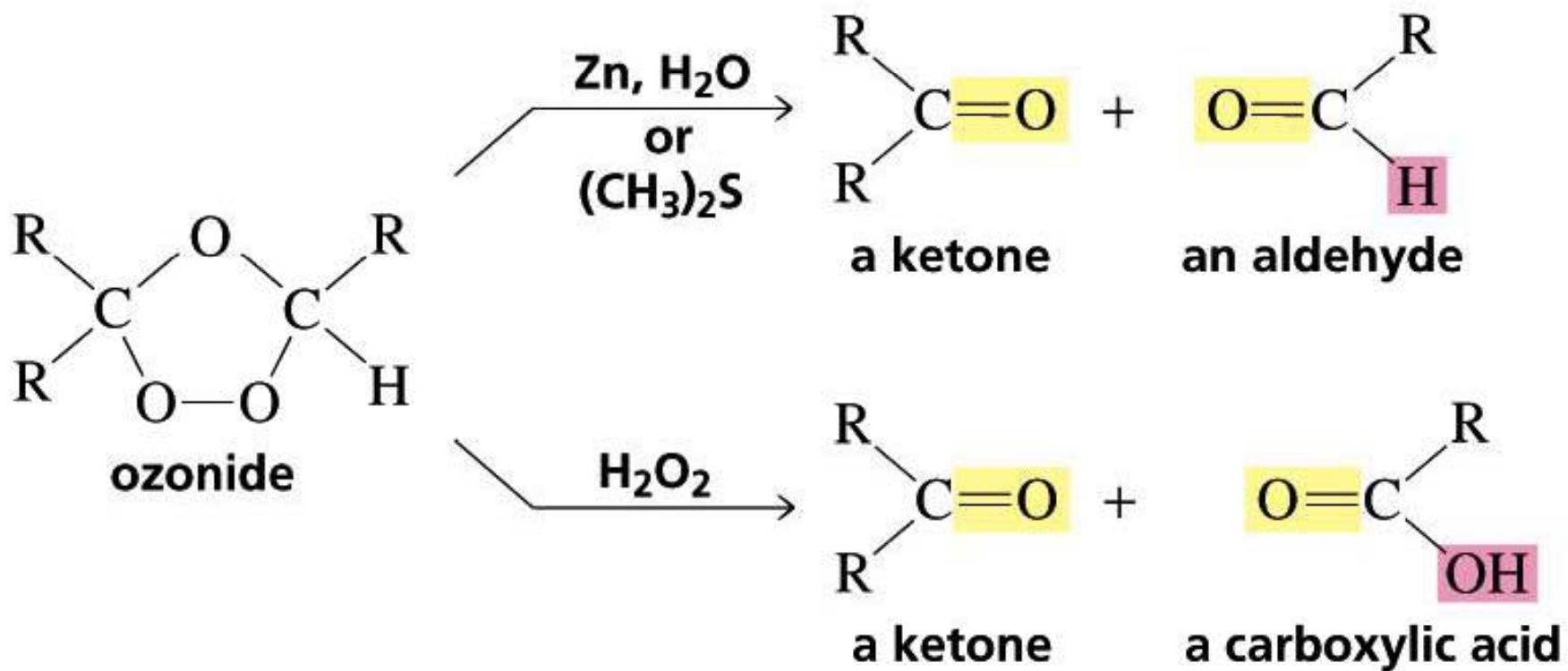
مکانیسم:



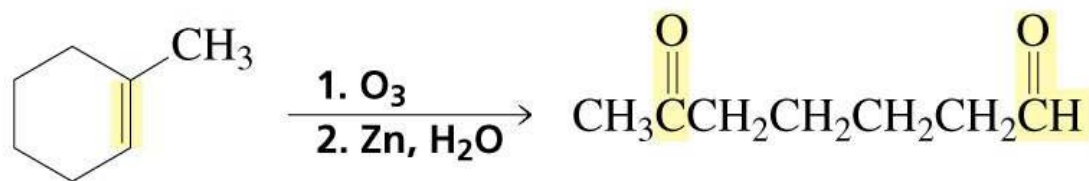
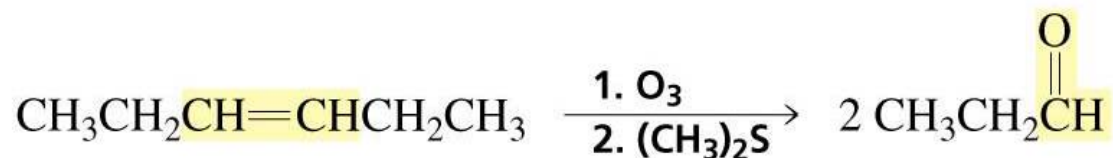
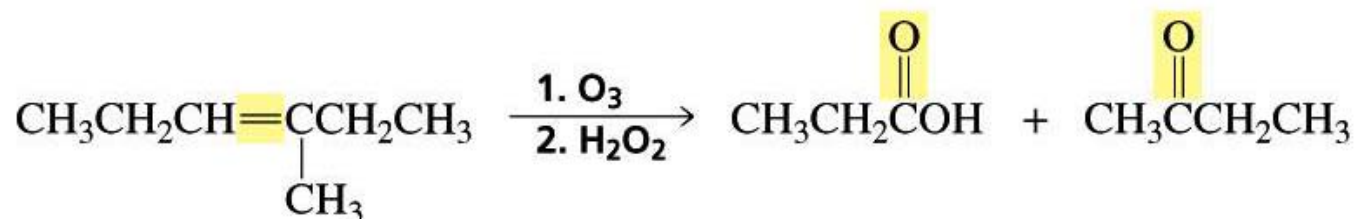


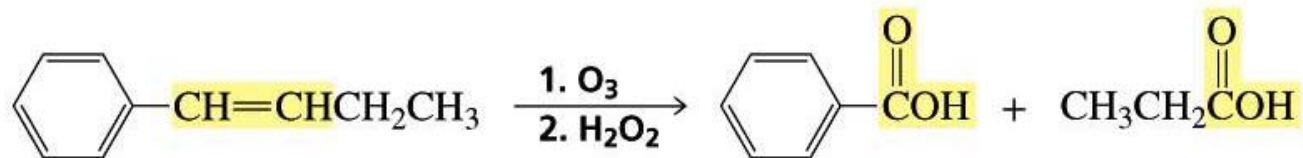
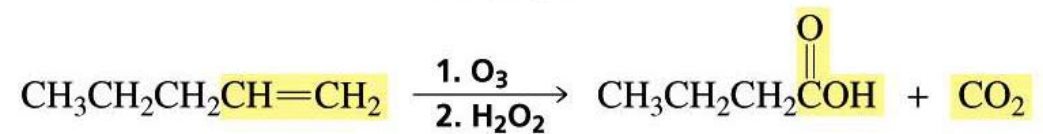
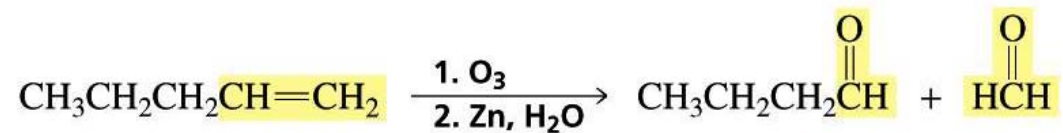
مکانیسم واکنش به صورت زیر است.



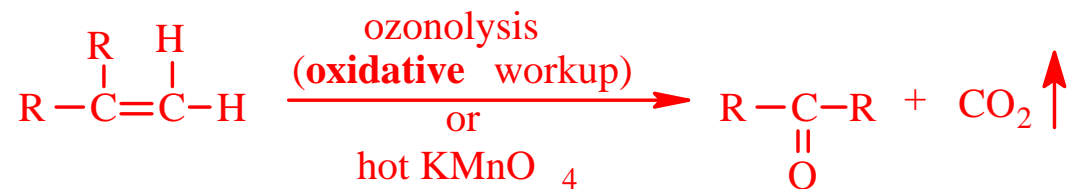
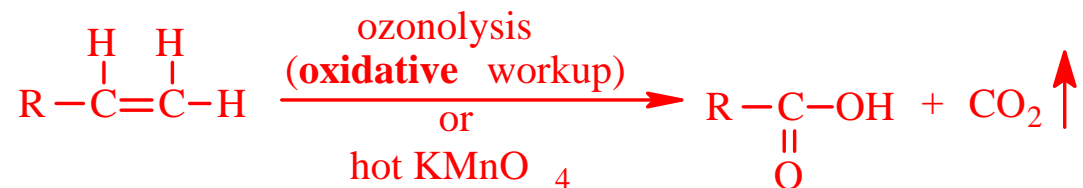
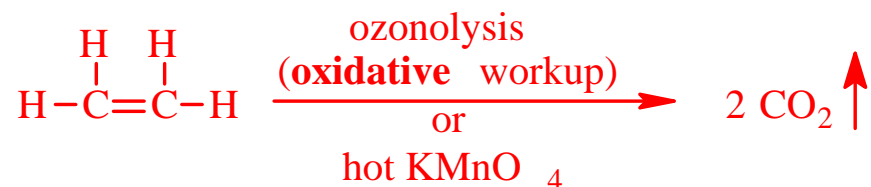
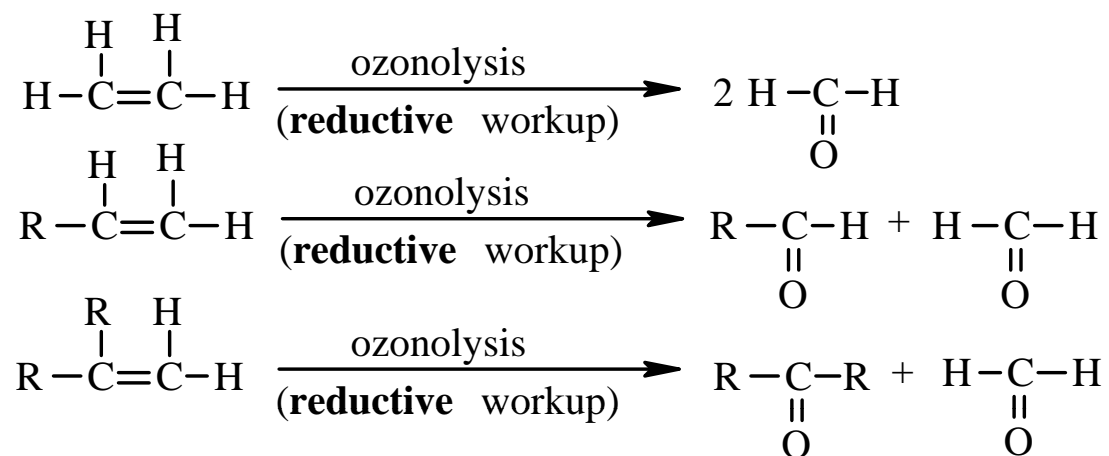


## چند مثال:





بجای ازون از پتاسیم پرمنگنات داغ هم می توان استفاده کرد.





شناسائی الکن ها:

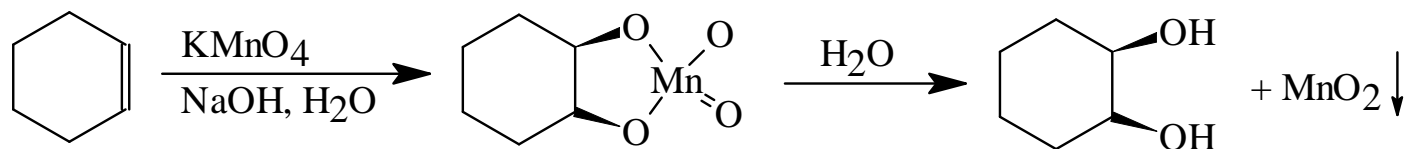
## 1- الکن ها رنگ قرمز برم را از بین می برند.

محلول پس از افزایش الکن بی رنگ می شود

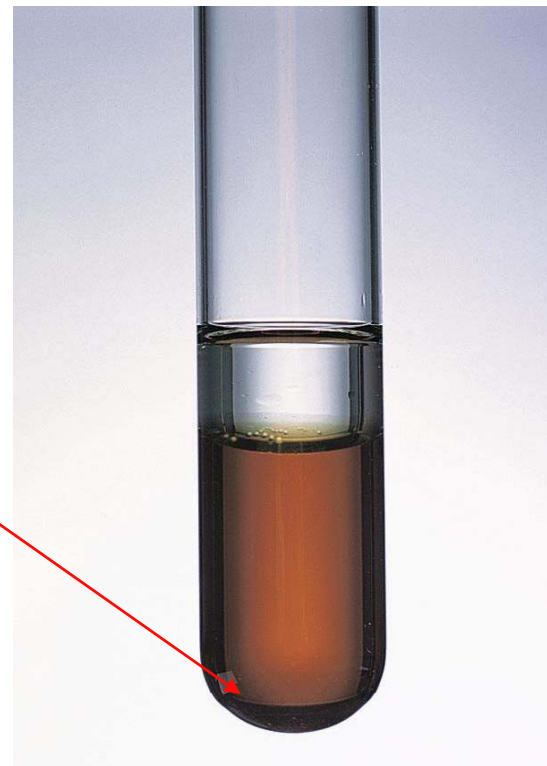
محلول قرمز رنگ برم



## 2- بی رنگ کردن محلول ارغوانی پتاسیم پرمنگنات و تشکیل رسوب قهوه ای رنگ $MnO_2$



$MnO_2$





دالان

# شیمی آلی (1)

(رشته شیمی)

سه واحد نظری

مؤلف: طیبه پرتوی

تهیه کننده: دکتر بخشعلی معصومی

دانشگاه پیام نور مرکز تبریز

شیمی آلی (1)

فصل 4: دی ان ها

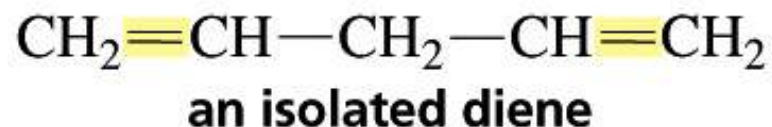
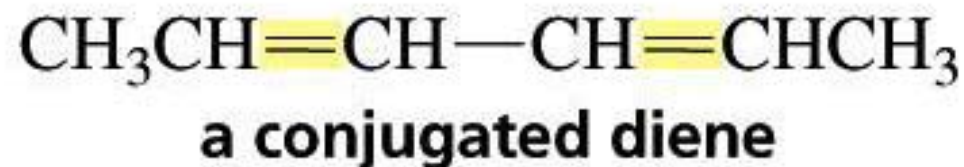
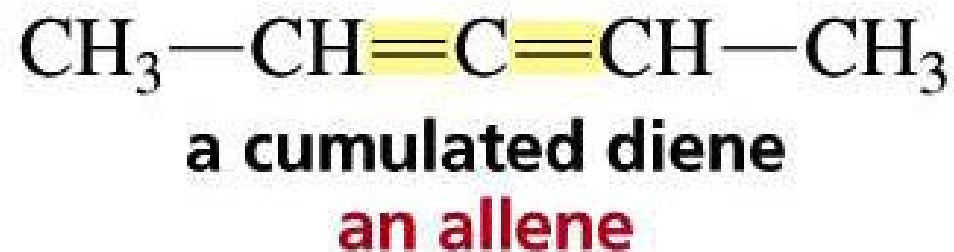
## دی ان ها:

دی ان ها هیدروکربن هائی هستند که دارای دو پیوند دوگانه کربن-کربن می باشند.

ممکن است این پیوندهای دوگانه پشت سر هم باشند که به آن آلن می گویند.

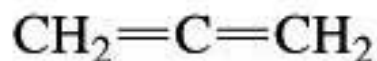
اگر بین دو پیوند دوگانه یک پیوند ساده باشد دن ان مزدوج نامیده می شود.

اگر بین دو پیوند دوگانه بیش از یک پیوند ساده قرار داشته باشد دن ان معمولی نامیده می شود.



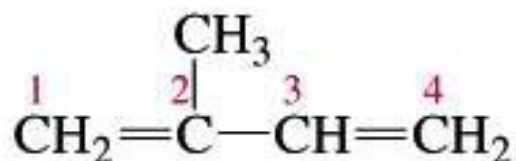
نام گذاری دی ان:

دی ان ها مانند الکن ها نام گذاری می شوند در آخر شماره کربن هائی که پیوند دوگانه شروع شده است و پسوند **دی ان** آورده می شود

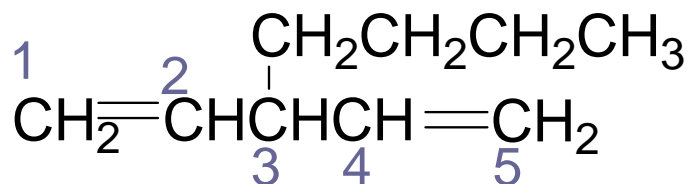


systematic:  
common:

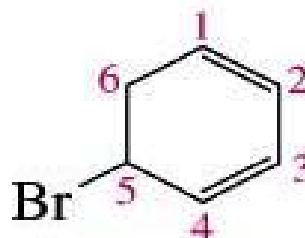
propadiene  
allene



2-methyl-1,3-butadiene  
isoprene

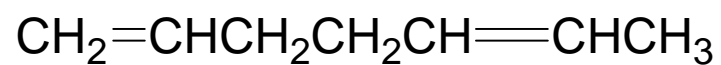


3-butyl-1,4-pentadiene

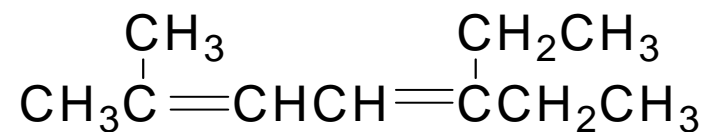


5-bromo-1,3-cyclohexadiene



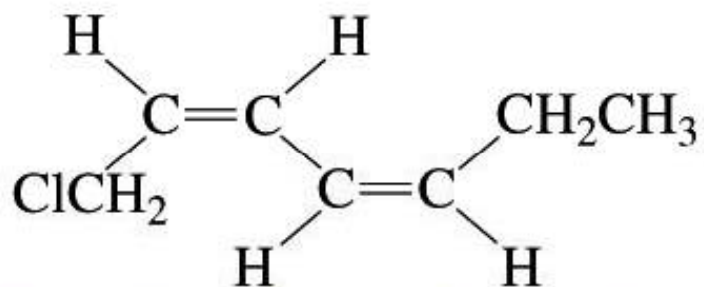


**1,5-heptadiene**  
**not 2,6-heptadiene**

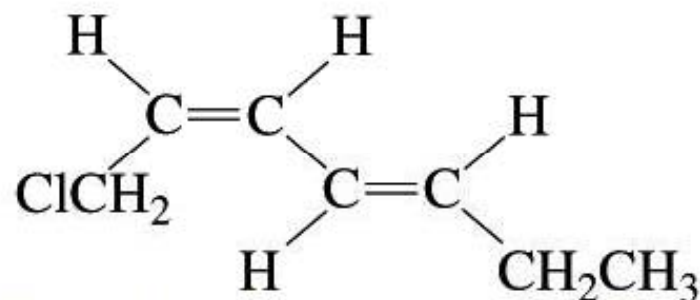


**5-ethyl-2-methyl-2,4-heptadiene**

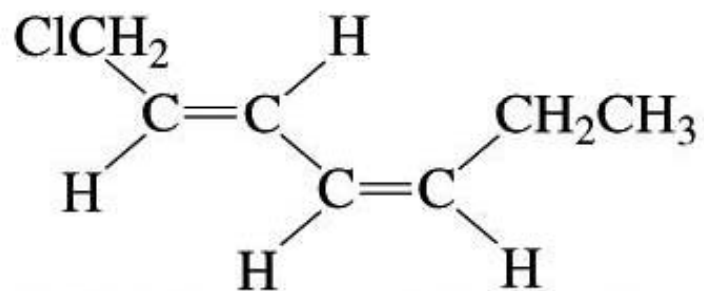
ممکن است پیوند های دوگانه با هندسی خاص کنار هم قرار گیرند  
برای هر پیوند دوگانه ایزومر هندسی را با شماره کربن مشخص  
می کنیم.



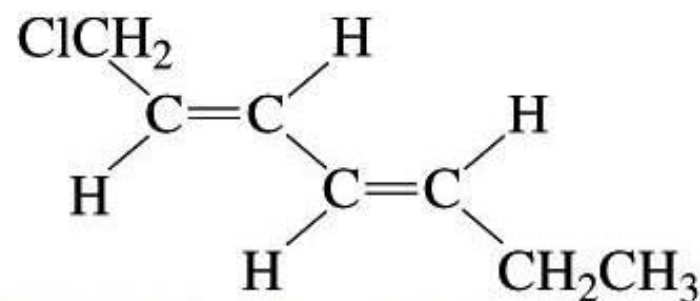
**(2Z,4Z)-1-chloro-2,4-heptadiene**



**(2Z,4E)-1-chloro-2,4-heptadiene**



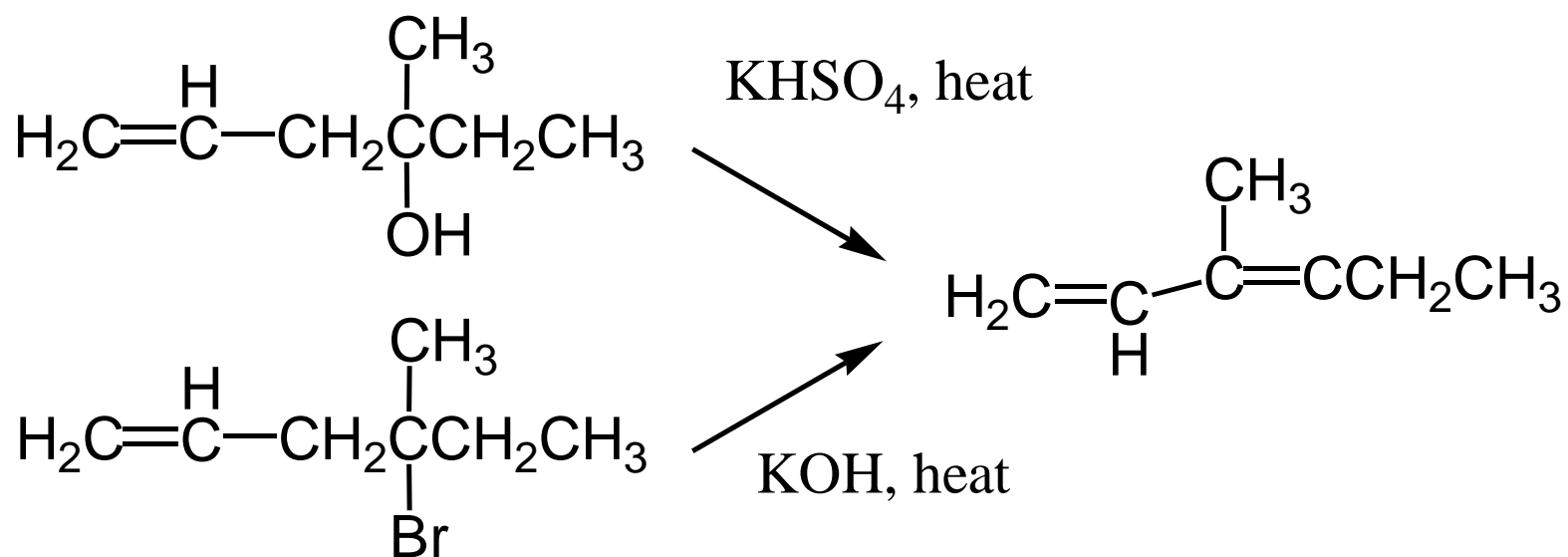
**(2E,4Z)-1-chloro-2,4-heptadiene**



**(2E,4E)-1-chloro-2,4-heptadiene**

تهیه دی ان های مزدوج:

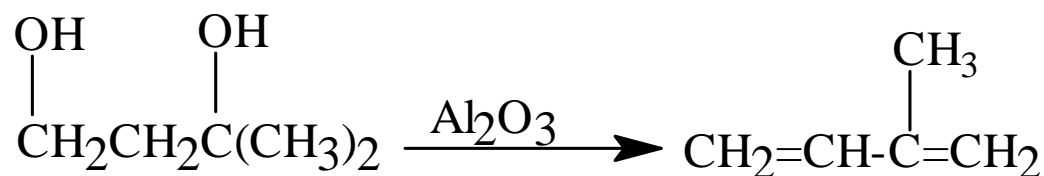
دی ان را همانند الکن ها تهیه می کنند. استفاده از الکل در محیط اسیدی یا الکیل هالید در محیط بازی



1 و 3 بوتادی ان بطور صنعتی و زیاد از کراکینگ حرارتی بوتان با استفاده از کاتالیزور ویژه اکسید کروم- اکسید آلومینیم تهیه می شود.



ایزوپرن (2متیل 1 و 3 بوتادی ان) را از آبگیری از الکل ها تهیه می شود.

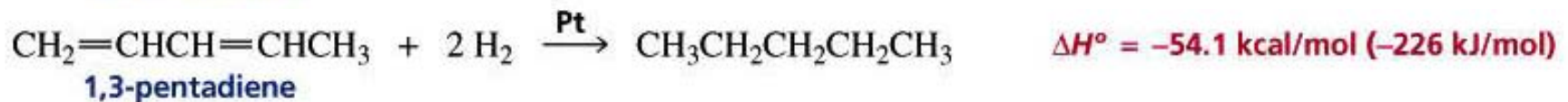
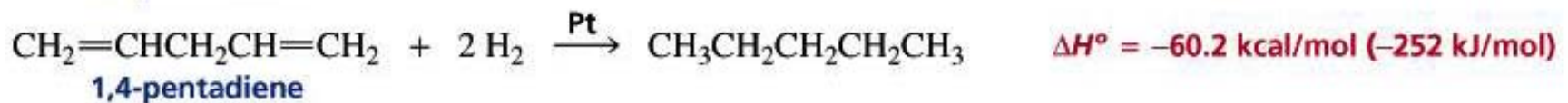
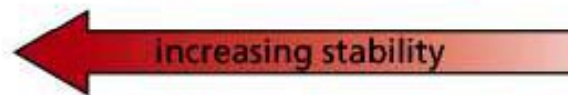


پایداری دی ان ها:

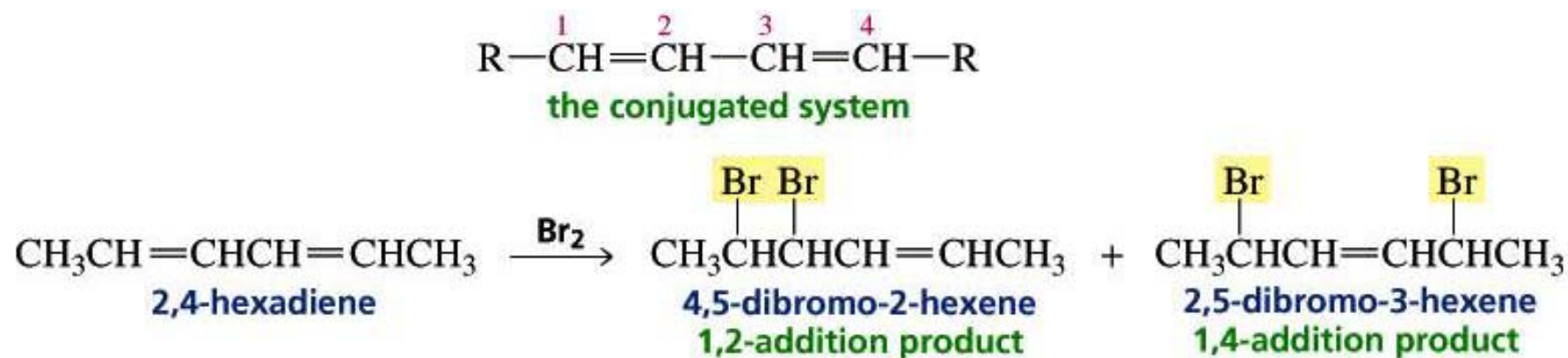
دی ان های مزدوج پایدارترین دی ان است چون مقدار گرمای هیدروژناسیون از همه دی ان ها کمتر است.

### relative stabilities of dienes

conjugated diene > isolated diene > cumulated diene



واکنش دی ان های مزدوج:  
 دی ان های مزدوج با برم دو محصول تشکیل می دهند.

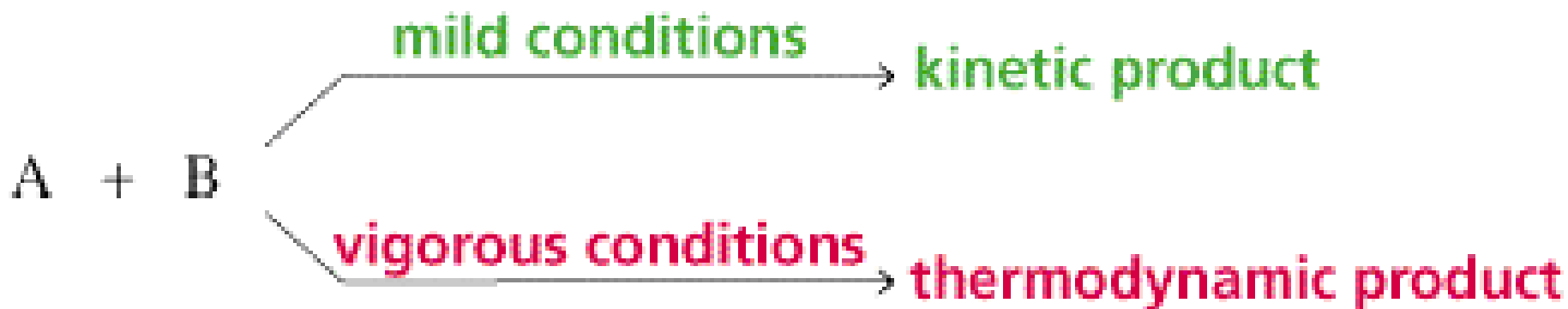




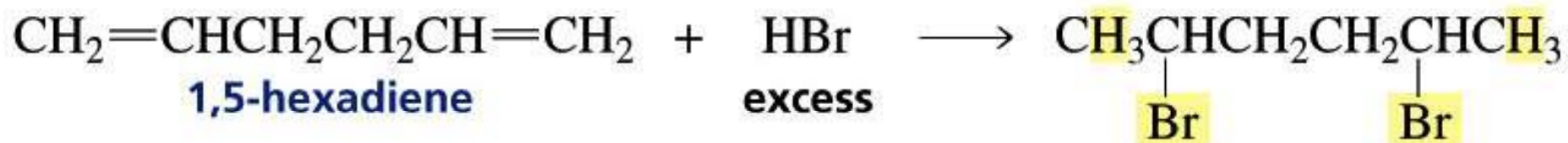




نوع محصولات بستگی به شرایط واکنش دارد اگر در دمای پایین واکنش صورت گیرد محصول 1 و 2 که محصول سنتیکی است تشکیل می شود اما اگر دما بالا باشد محصول 1 و 4 که محصول ترمودینامیکی است تشکیل می شود.

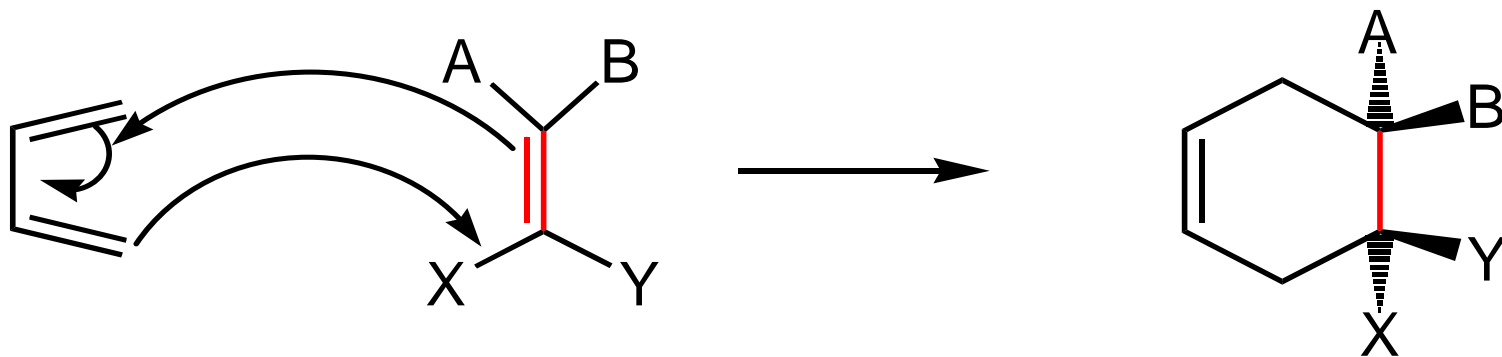


اما اگر از مقدار زیادی هیدروژن برمید استفاده شود هر دو پیوند دوگانه واکنش می دهند.

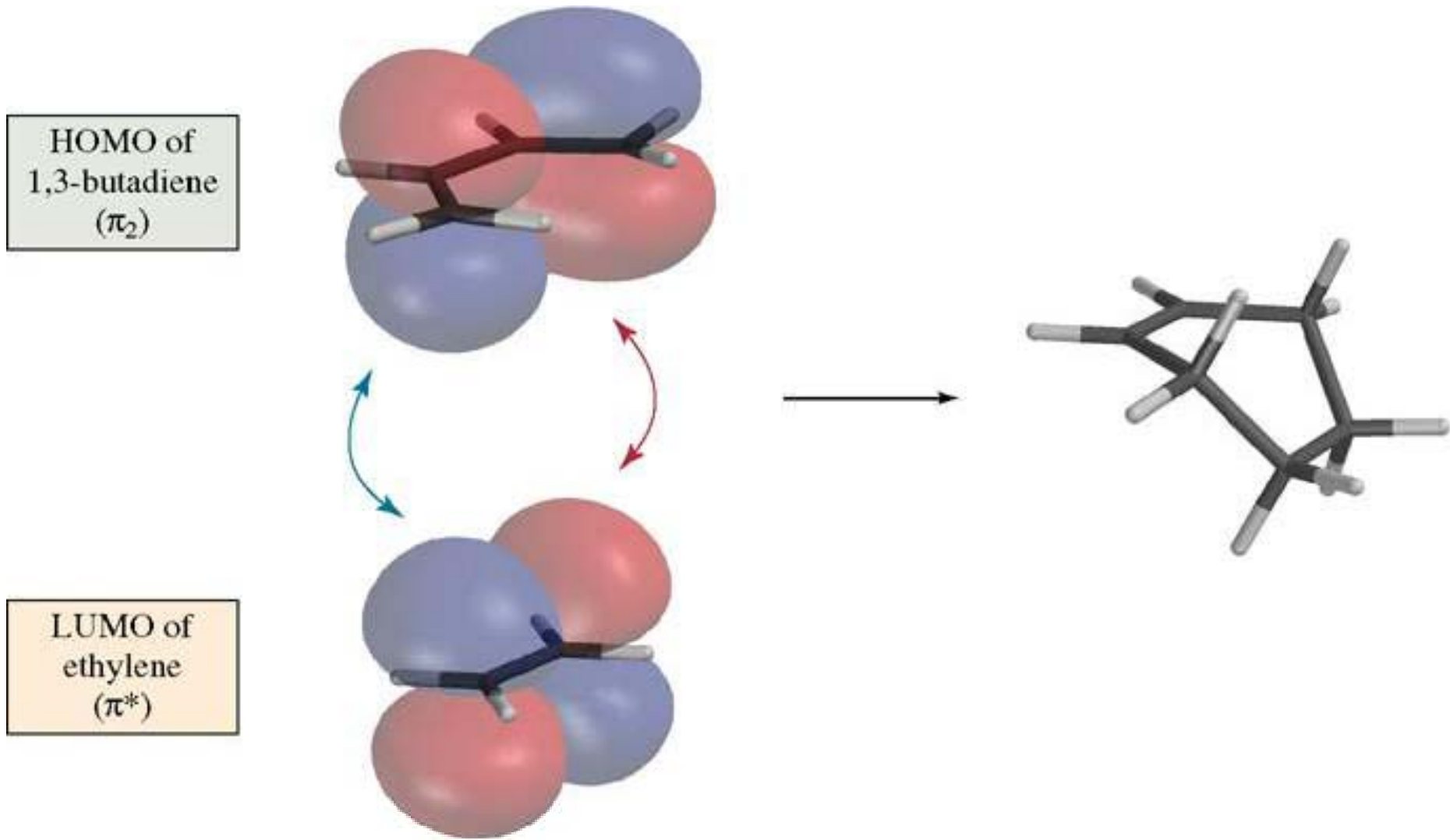


دیلز آدر:

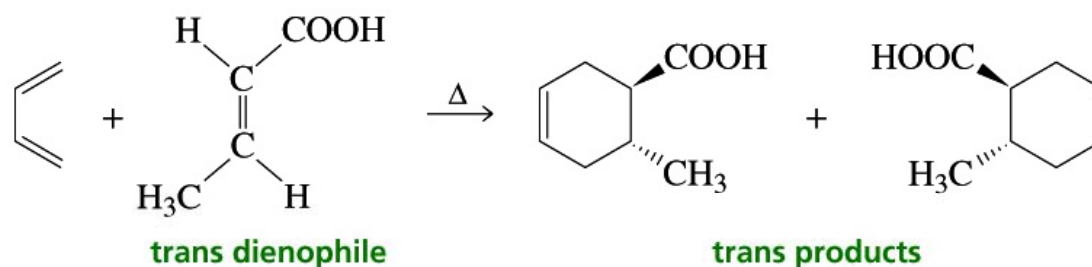
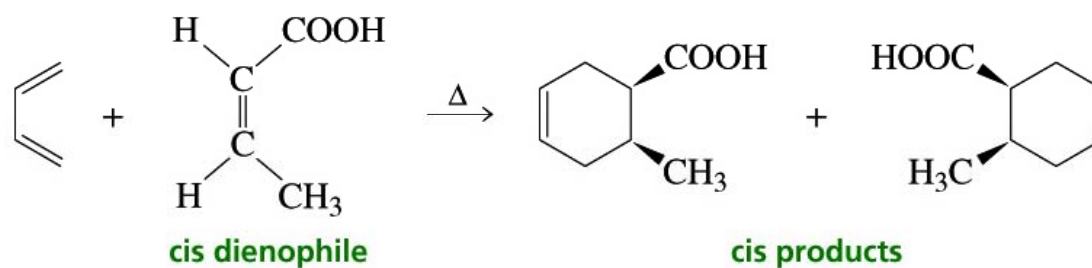
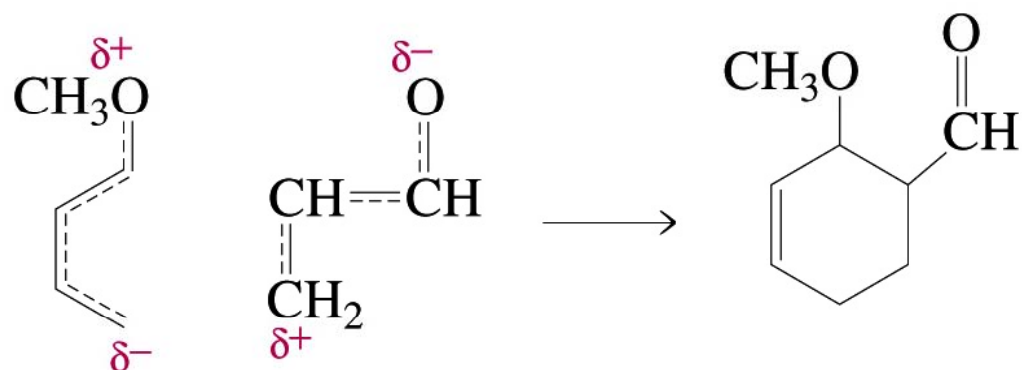
دی انهای مزدوج با الکن های مجزا واکنش می دهند و محصول واکنش سیکلوهگزن استخلاف شده است.



# مکانیسم اربیتالی واکنش دیلز آدر:



## واکنش دیلز آلدو یک واکنش فضاویژه است.





كاتبان

# شیمی آلی (1)

(رشته شیمی)

سه واحد نظری

مؤلف: طیبه پرتوی

تهیه کننده: دکتر بخشعلی معصومی

دانشگاه پیام نور مرکز تبریز

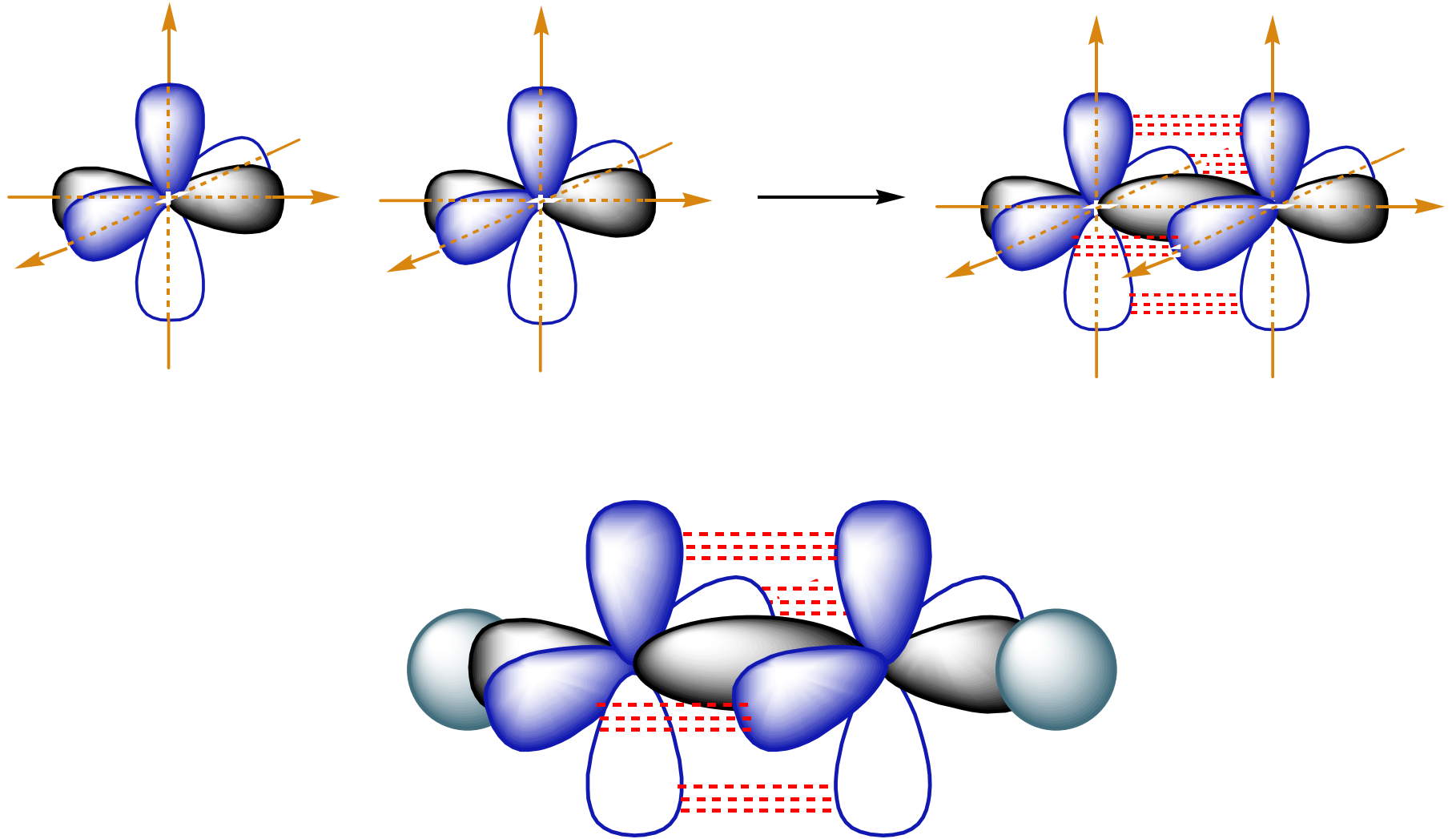
# شیمی آلی (1)

## فصل 5: آلکین ها



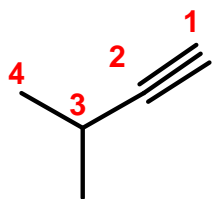
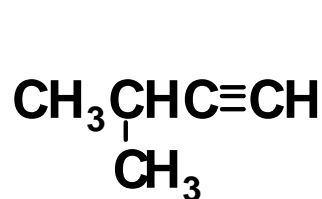
# الكين ها

- الكين ها هيدروكربن هائي هستند كه داراي پيوند سه گانه كربن-كربن مي باشند.
- استيلن ساده ترين الكين است كه براي تهيه استالديئيد و اسيد استيك کاربرد فراوان دارد.
- پيوند سه گانه كربن-كربن از همپوشاني دو اربیتال هيبريد شده  $sp$  دو اتم كربن حاصل شده است.
- وضع هندسي دو اربیتال كربن خطي است.

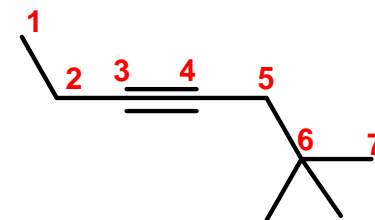
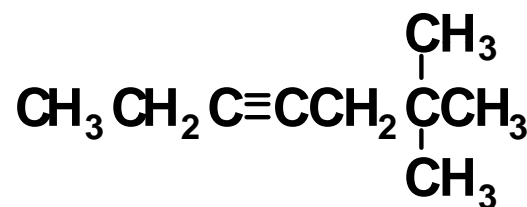


نام گذاری الکین ها:

مانند الکن بزرگترین زنجیر حاوی پیوند سه گانه را انتخاب می کنیم. به آخر تعداد کربن به یونانی پسوند **ین** اضافه می کنیم.



3-Methyl-1-butyne

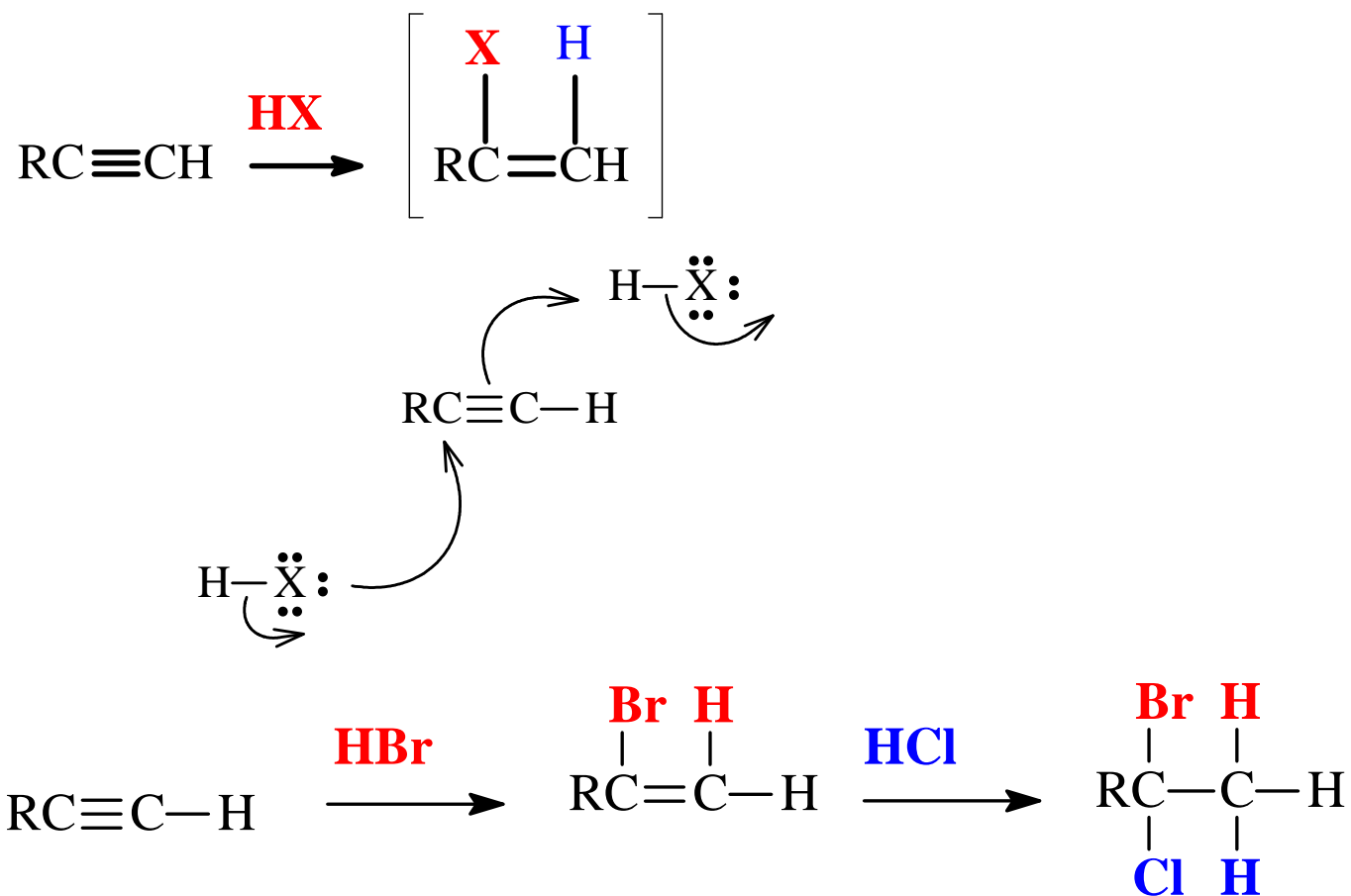


6,6-Dimethyl-3-heptyne

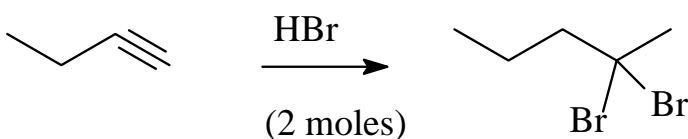
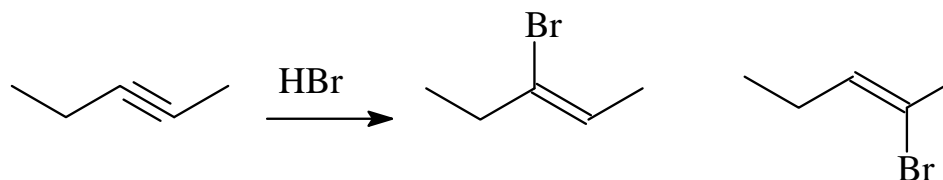
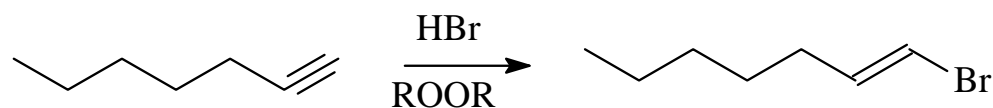
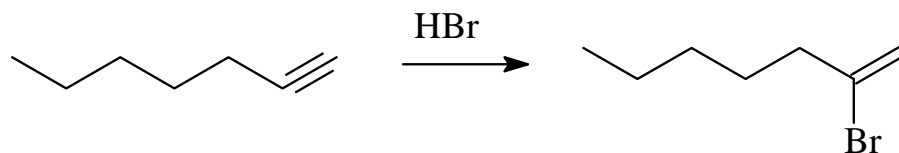
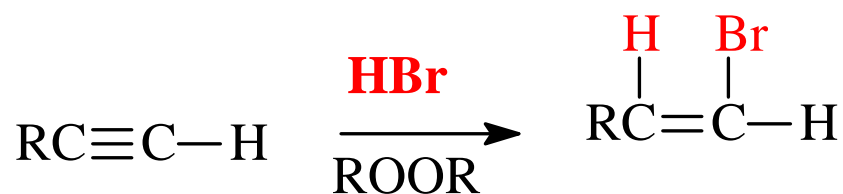


9-methyl-3-decyne

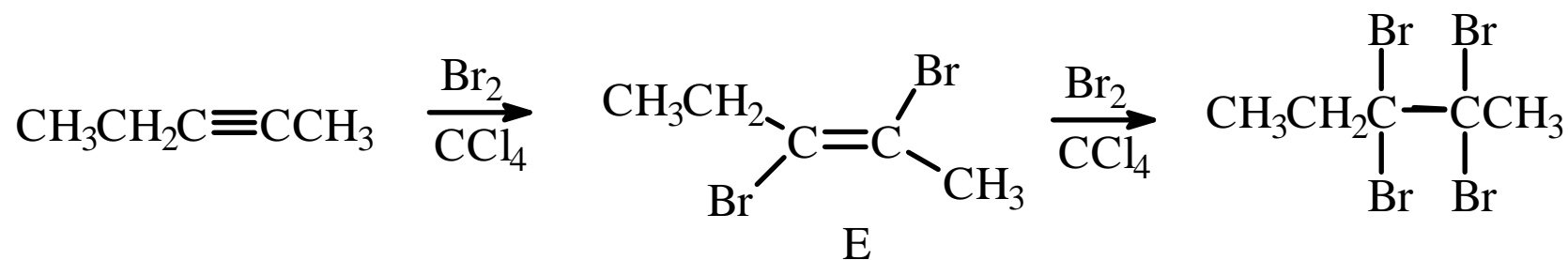
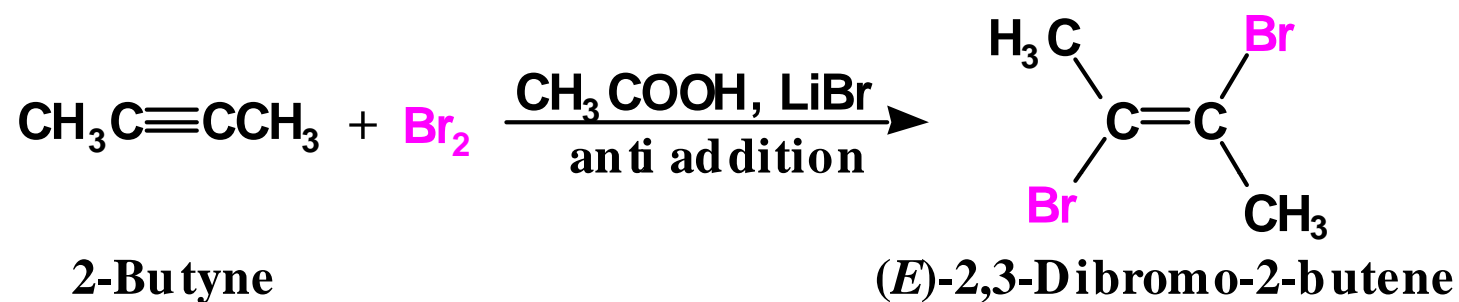
واکنش های الکین ها: افزایش  $X_2$  و  $HX$   
 افزایش  $HBr$  بر اساس قانون مارکونیکوف است.



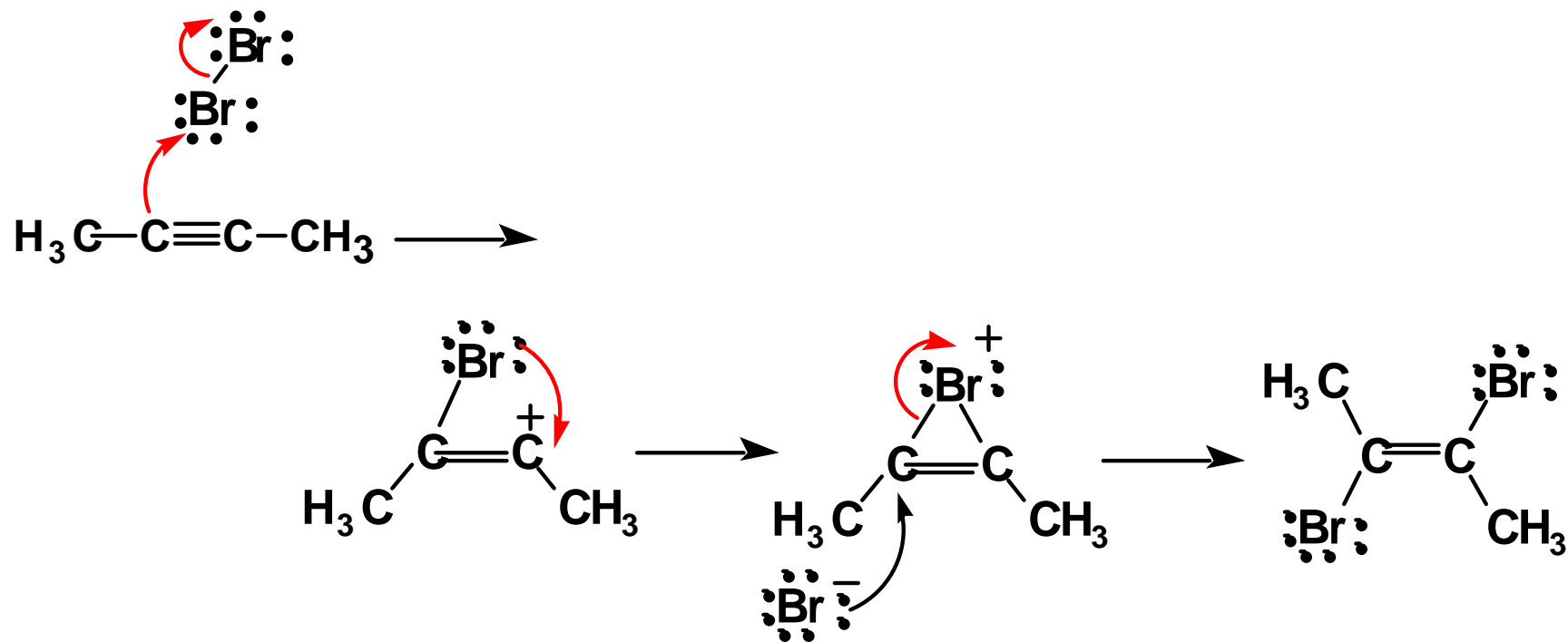
# HBr در حضور پراکسیدها بر خلاف قانون مارکونیکوف عمل می کند.



افزایش  $\text{Br}_2$  به الکن ها:



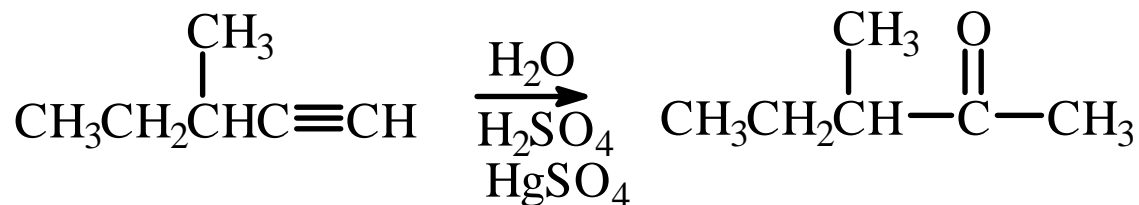
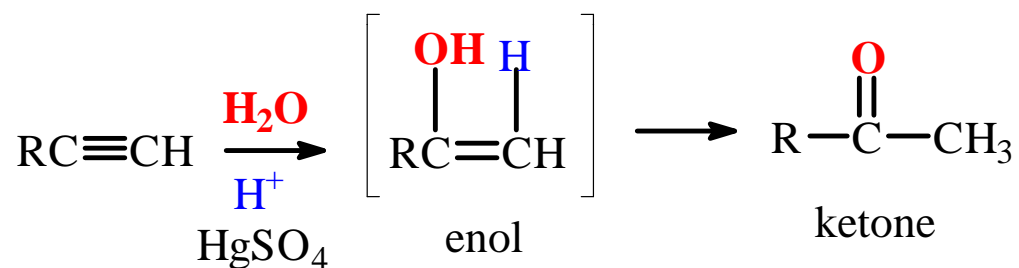
# مکانیسم:



آبپوشی الکین ها:

الکین ها به سادگی الکن ها آبپوشی نمی شوند.

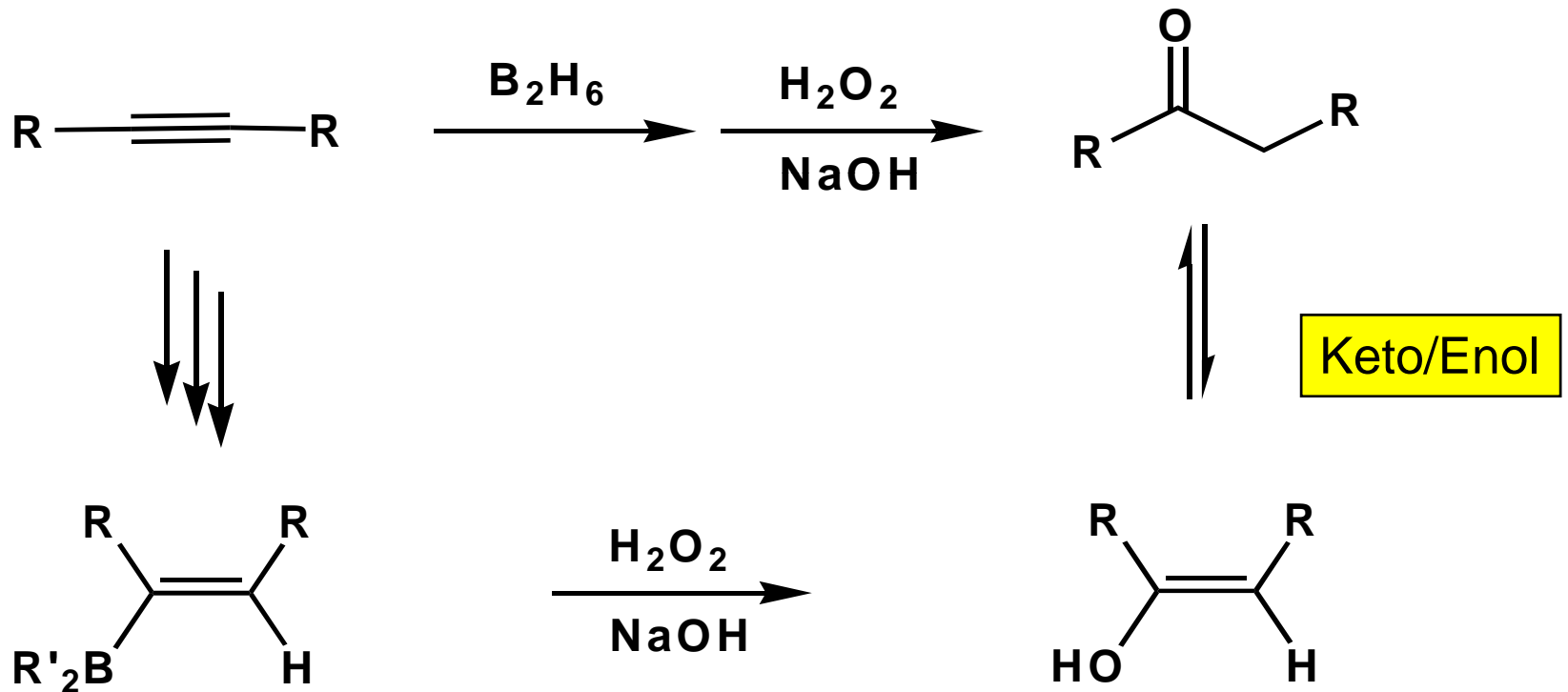
پیوند سه گانه در حضور اسید و کاتالیزور مرکوریک سولفات آبپوشی می شود. افزایش آب به صورت مارکونیکوف است. اول یک انول به وجود می آید بعد **انول** به فرم **کتون** تبدیل می شود.





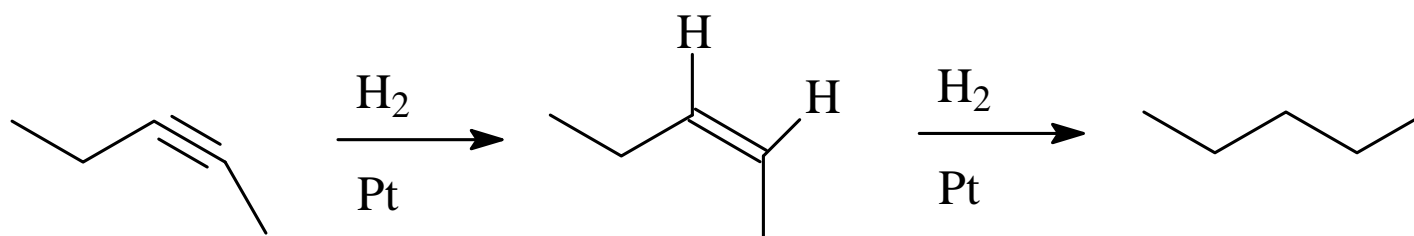
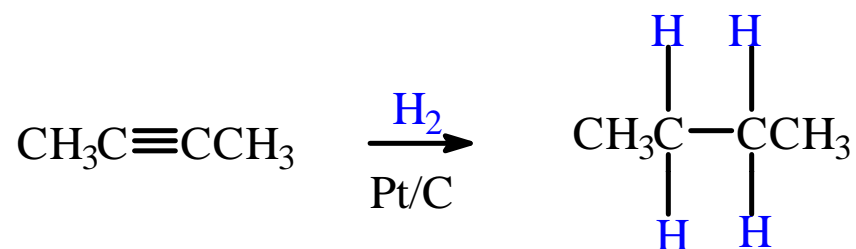
هیدروبودار شدن الکین ها:

افزایش بور به الکین ها بسیار آسان است که منجر به تولید وینیل بک بران می کند که در محیط بازی در حضور پراکسید هیدروژن به انول تبدیل می شود بعد انول به کتون و اگر الکین انتهائی باشد محصول آلدئید خواهد بود.

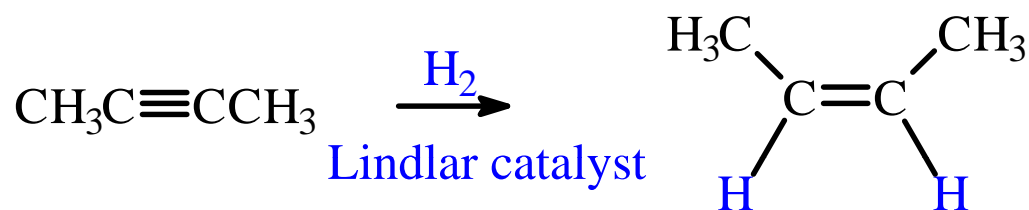


هیدروژن دار کردن: کاهش الکینها

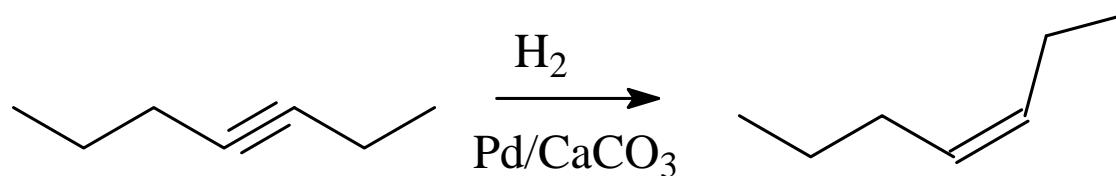
الکین ها از طریق هیدروژن دار شدن در حضور فلز به عنوان کاتالیزور به آسانی کاهش می یابند و به الکانها تبدیل می شوند.



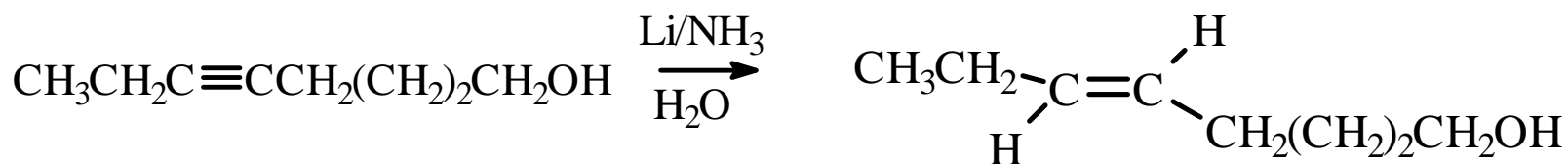
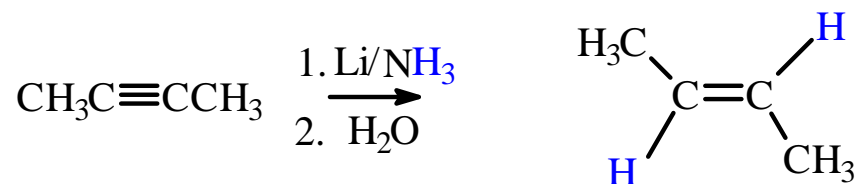
الکین ها در حضور کاتالیزور لیندلار به الکن تبدیل می شود  
افزایش هیدروژن به صورت **سین** است.



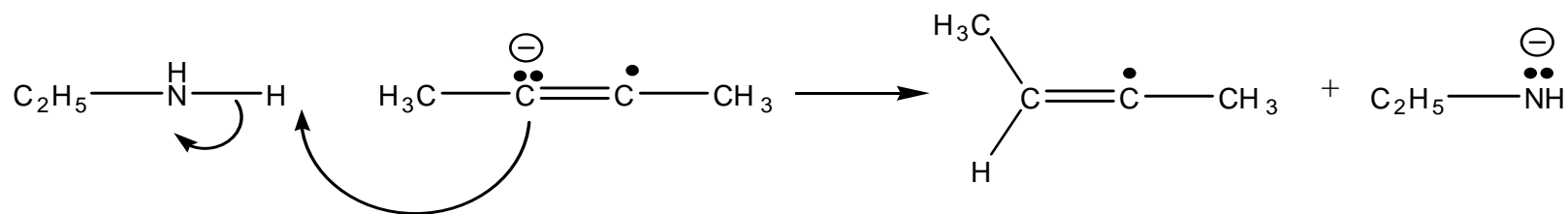
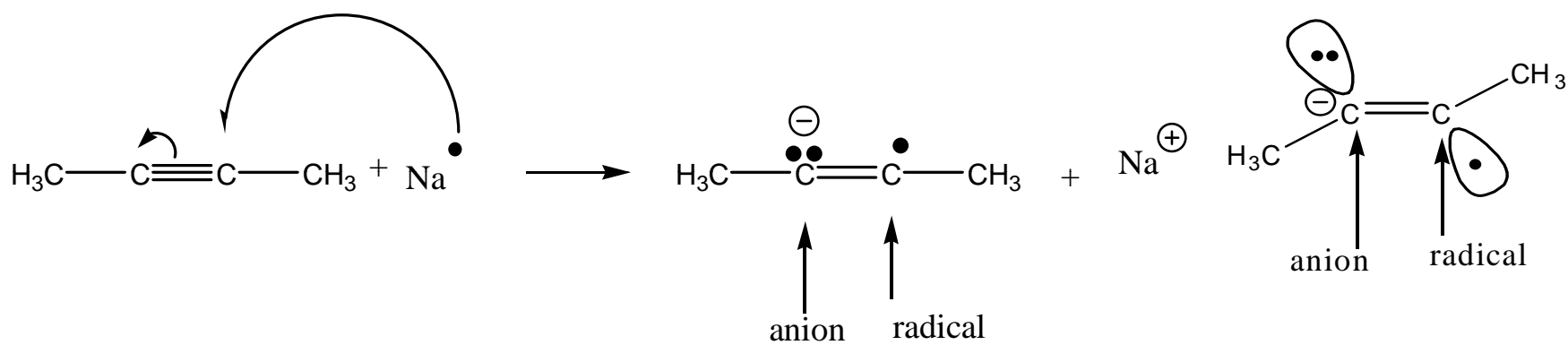
کاتالیزور لیندلار ذرات ریز فلز پالادیم بر روی کلسیم کربنات به  
عنوان نگهدارنده است.

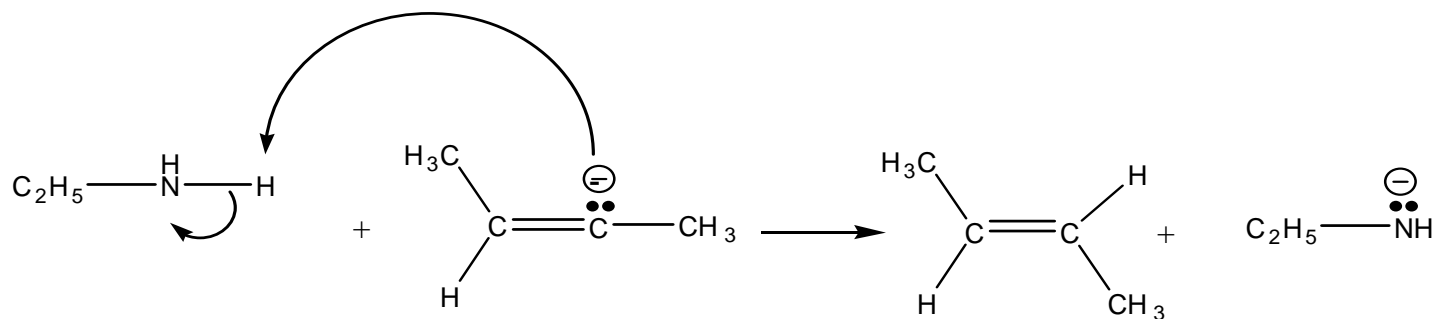
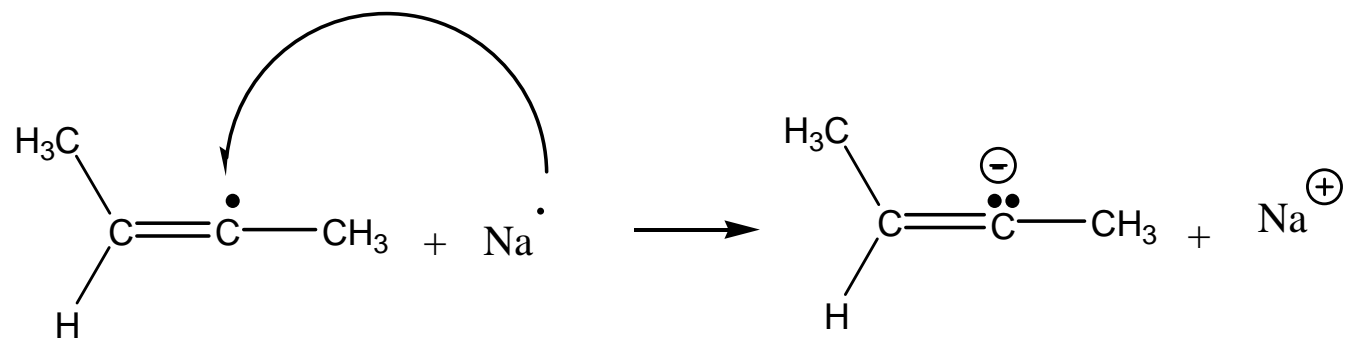


روش دوم استفاده از فلز لیتیوم یا سدیم در آمونیاک به عنوان حلال است. در این روش الکن ترانس به وجود می آید.



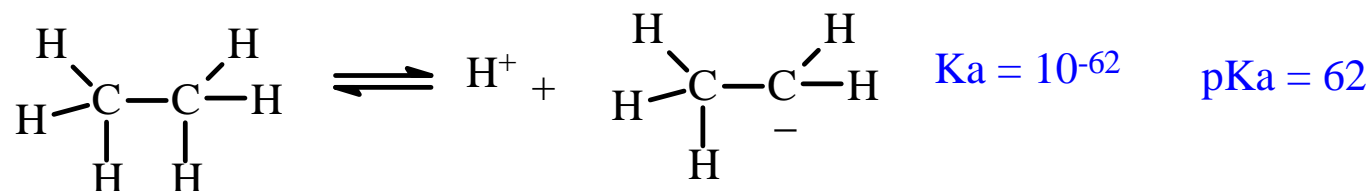
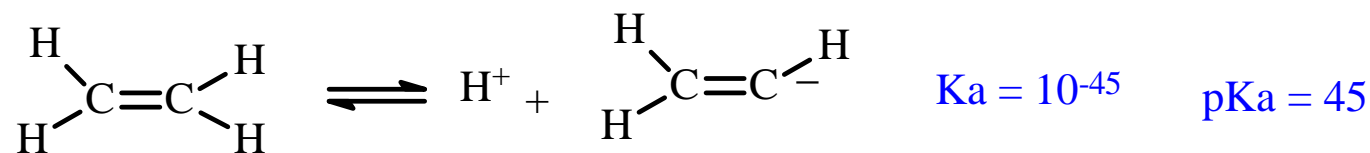
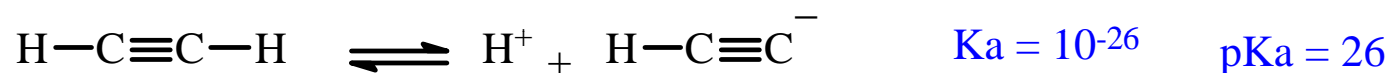
# مکانیسم:





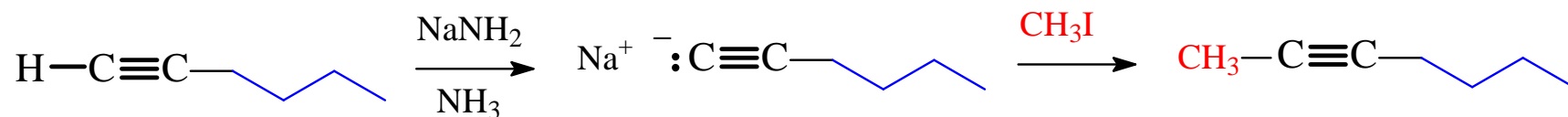
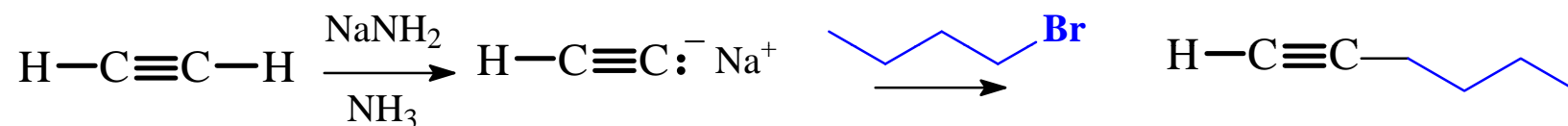
## قدرت اسیدی: استیلیدها

مهمترین تفاوت بین شیمی الکنها و الکینها اینست که الکینهای انتهایی اسیدهای ضعیفی هستند. وقتی یک الکن انتهایی با باز قوی چون سدیم آمید  $\text{NaNH}_2$  ترکیب می شود هیدروژن انتهایی جدا شده و آنیون استیلید تشکیل می شود.



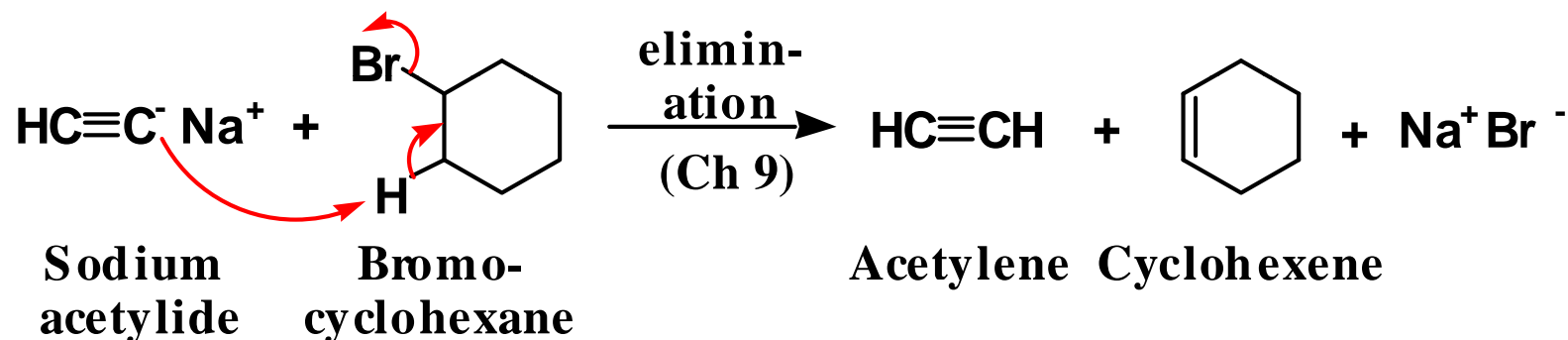
الکیل دار شدن آنیون های استیلید:

آنیون های استیلید هسته دوست های خوبی هستند و می توانند با الکیل هالیدها واکنش های استخلافی هسته دوست انجام دهند.



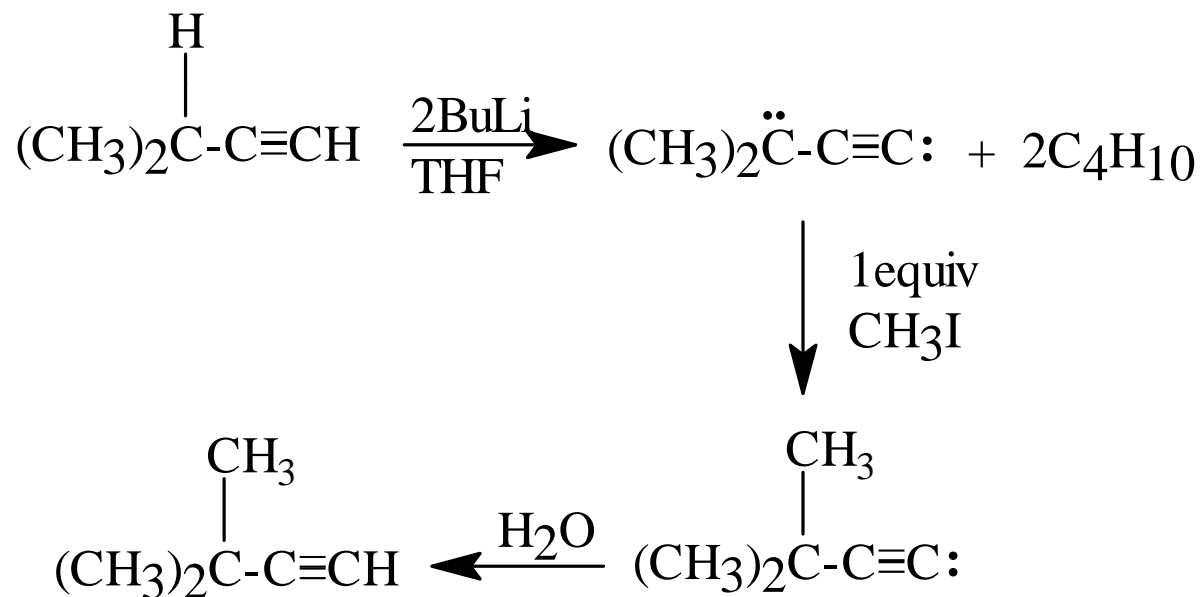


البته الکیل هالید باید نوع اول باشد اگر نوع دوم باشد بجای افزایش واکنش حذف صورت می گیرد.

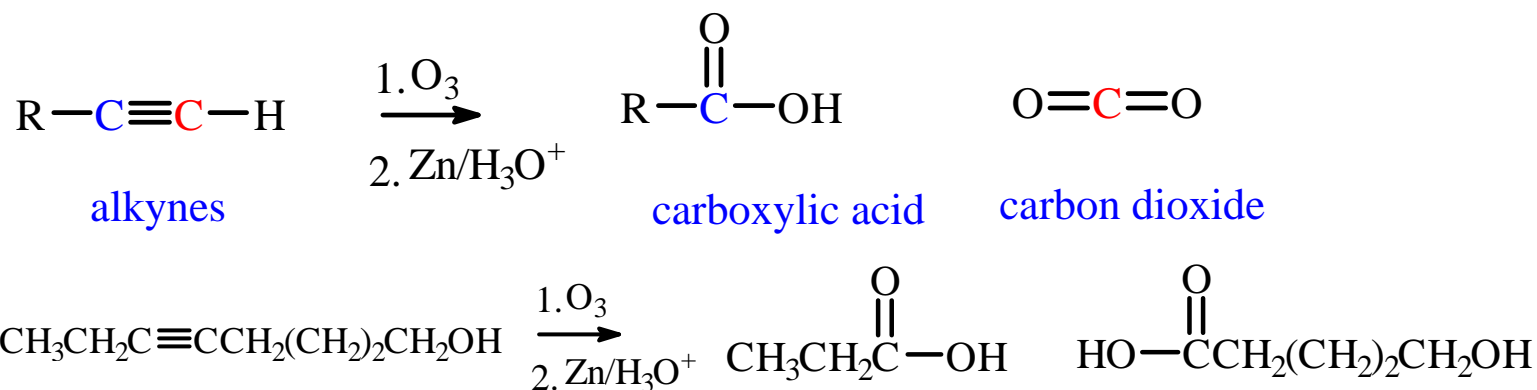
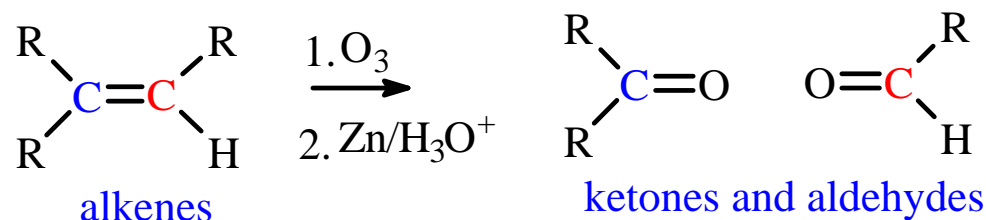


الکیل دار کردن الکین دی آنیون:

در حضور بازهای بسیار قوی پروتونهای بعد از پیوند سه گانه نیز به طور ضعیفی اسیدی می شوند. در حضور باز جدا شده و با الکیل هالید واکنش می دهد.

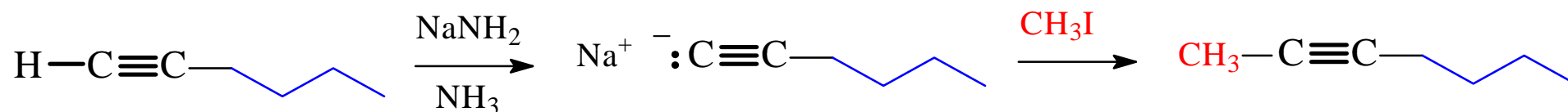


گسسته شدن اکسایشی پیوند سه گانه در الکینها:  
 در اثر واکنش الکینها با واکنشگرهای اکسنده قوی نظیر پتاسیم پرمنگنات یا  
 ازون پیوند سه گانه می شکند اگر الکین انتهایی باشد تولید کربوکسیلیک اسید  
 و  $\text{CO}_2$  می کند.



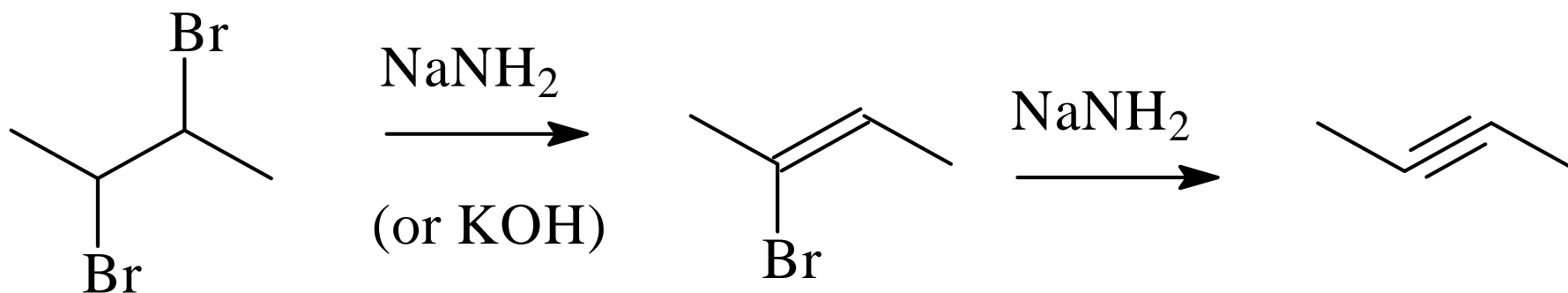
تهیه الکین ها:

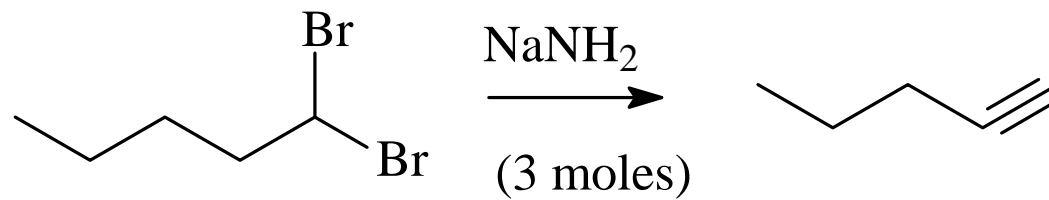
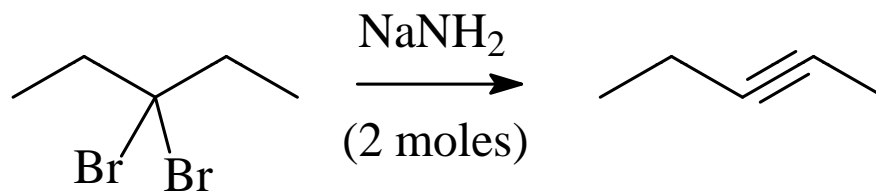
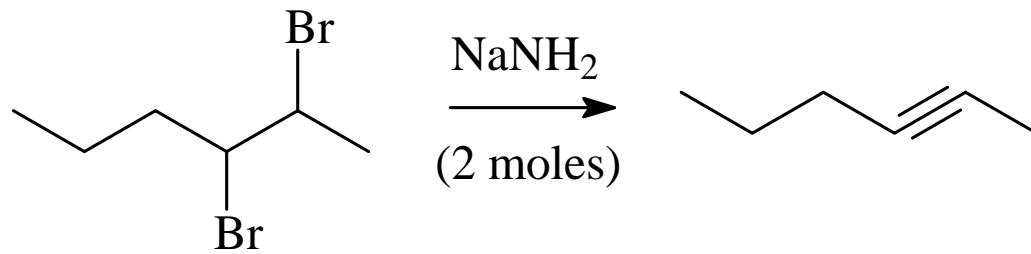
یکی از روشهای تهیه الکین ها الکیل دار کردن آنیونهای استیلید است.



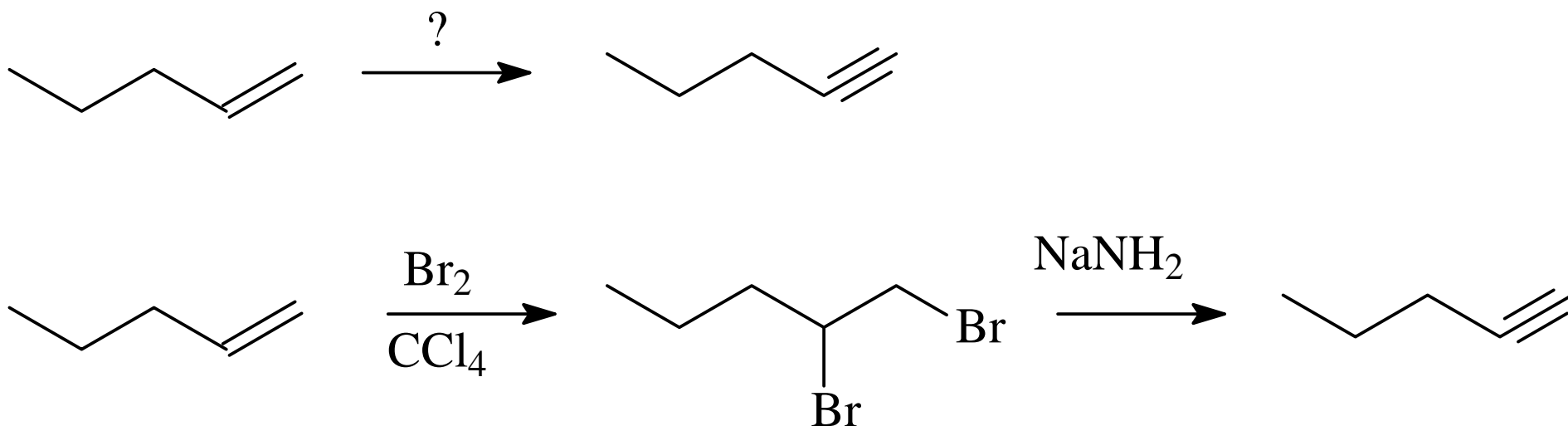
تهیه الکین ها از واکنش حذف دی هالیدها:

با واکنش یک دی هالید با یک باز  $HX$  حذف می شود و یک الکن تولید می شود. با استفاده از باز قویتر  $HX$  دیگر هم حذف می شود و الکین به وجود می آید.



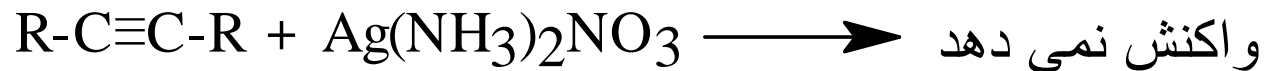


با استفاده از یک الکن هم می توان الکن تهیه کرد اول الکن را برم دار می کنیم تا یک دی هالید تشکیل شود بعد با استفاده از یک باز قوی الکن تشکیل می شود.



شناسائی الکین ها:

الکین ها قدرت اسیدی بیشتری نسبت به الکانها و الکن ها دارند در واکنش با یک باز قوی مانند سدیم آمید تشکیل نمک می دهند در حالی که الکانه و الکنها نمی توانند نمک تولید کنند. یا می توان از نیترات نقره استفاده کرد که در این شرایط با الکین انتهائی رسوب تولید می کنند.







كاتبان

# شیمی آلی (1)

(رشته شیمی)

سه واحد نظری

مؤلف: طیبه پرتوی

تهیه کننده: دکتر بخشعلی معصومی


دانشگاه پیام نور مرکز تبریز

شیمی آلی (1)

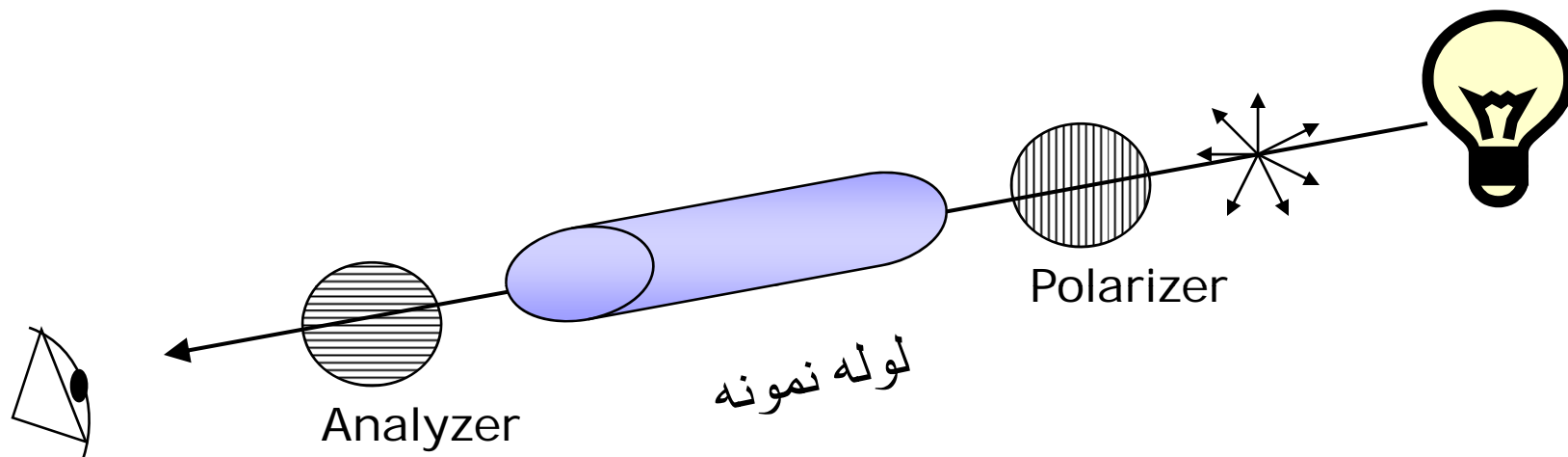
فصل 6: مقدمه ای بر شیمی  
فضایی

## فعالیت نوری

- نور معمولی متشکل از امواج الکتروود مغناطیسی است که در تمام جهات منتشر می شود.
- اگر در مقابل نور از یک منشور نیکول استفاده شود نور معمولی داخل شده را به دو دسته شعاعی که در صفحات عمود بر هم قطبیده اند تفکیک می کند.
- یکی از این شعاعها به خارج از منشور منحرف می گردد و در نتیجه نوری که از منشور عبور می کند قطبیده مسطح خواهد بود.

- 
- وقتی که این نور قطبیده مسطح از محلول بعضی ملکولهای آلی عبور کند صفحه قطبش نور می چرخد.
  - ملکولهایی که چنین خاصیتی دارند را فعال نوری می گویند.

مقدار چرخش را با دستگاه پلاریمتر اندازه گیری می کنند.



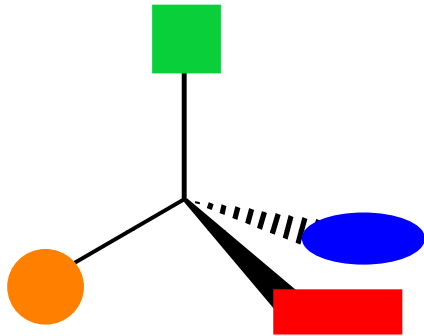
اگر نور به سمت چپ منحرف شود چپ گرد (levorotatory) و اگر نور به سمت راست منحرف شود راست گرد (dextrorotatory) است.

## ماهیت فعال نوری:

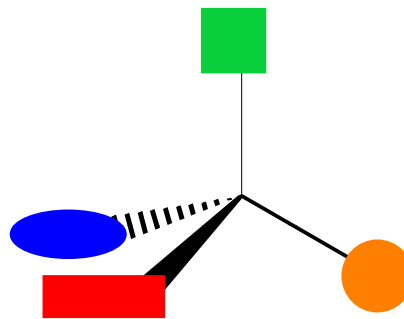
- اگر چهار گروه مختلف به یک کربن وصل باشد اتم کایرال می شود.
- یکی از مهمترین ویژگی های ملکول کایرال این است که بر تصویر آینه ای خود منطبق نیست.
- آرایش این چهار گروه در فضا با هم فرق می کند.
- آرایش مختلف اتمها در فضا که نشان دهنده ایزومر فضائی خاص است کنفیگوراسیون می گویند.

ملکول B تصویر آینه ای ملکول A است که بر هم منطبق نیستند.  
حتی اگر ملکول B را بچرخانیم باز هم بر هم منطبق نمی شوند.

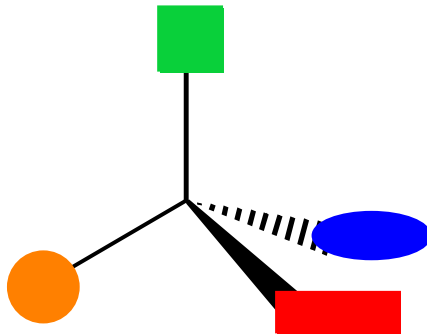
Molecule A



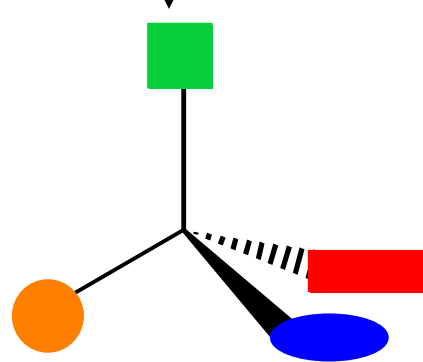
Molecule B



Rotate molecule



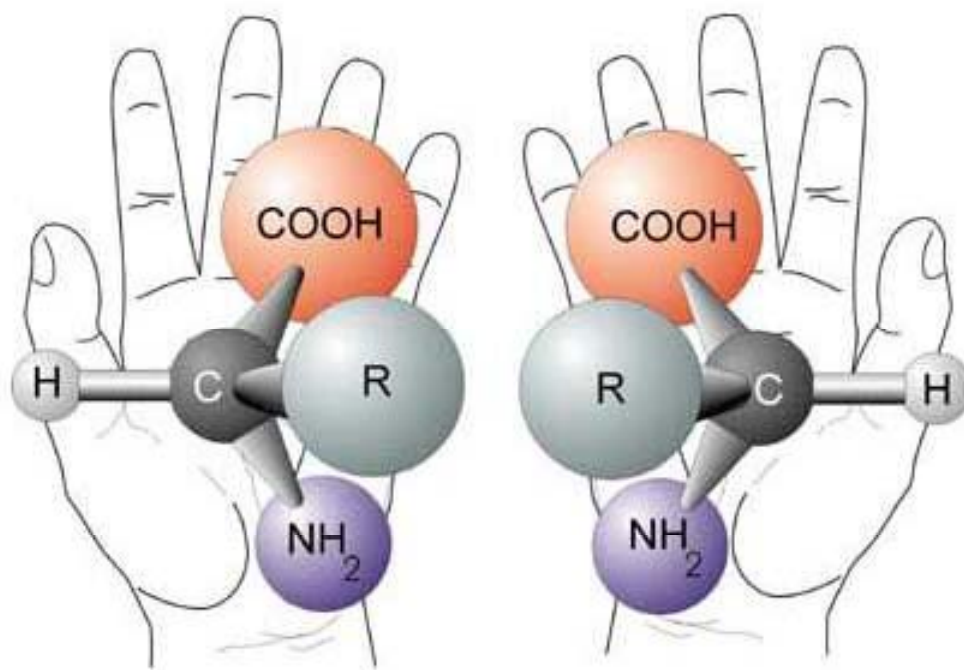
≠





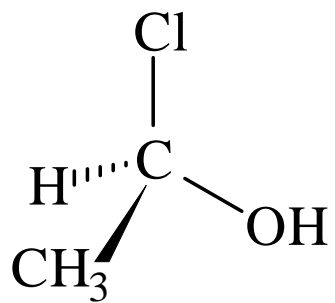
این تصاویر مانند دست چپ و راست هستند که تصویر آینه ای هم هستند ولی بر هم منطبق نمی شوند.

### Origin of life: the chirality problem

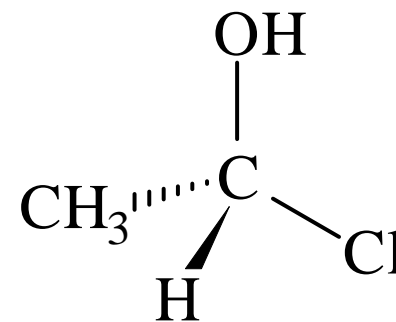


## قواعد توالی برای تعیین آرایش فضائی

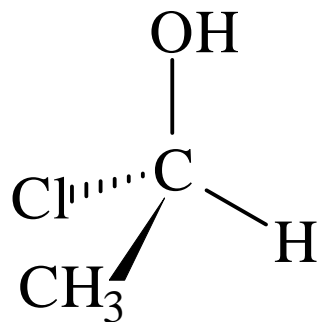
1. اتمهائی که مستقیم به مرکز کایرال وصل هستند بر اساس کاهش وزن اتمی مرتب می کنیم.
2. از اتم 1 به 2 و از 2 به 3 وصل می کنیم.
3. اگر گروه چهارم پشت صفحه باشد چرخش در جهت عقربه ساعت R و در جهت مخالف S می نامیم.
4. اگر گروه چهارم پشت صفحه نباشد یعنی روی صفحه یا به سمت ما باشد چرخش در جهت عقربه ساعت S و در جهت مخالف R می نامیم.



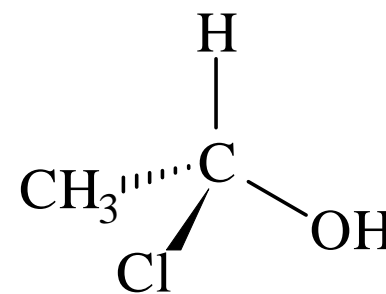
R



R



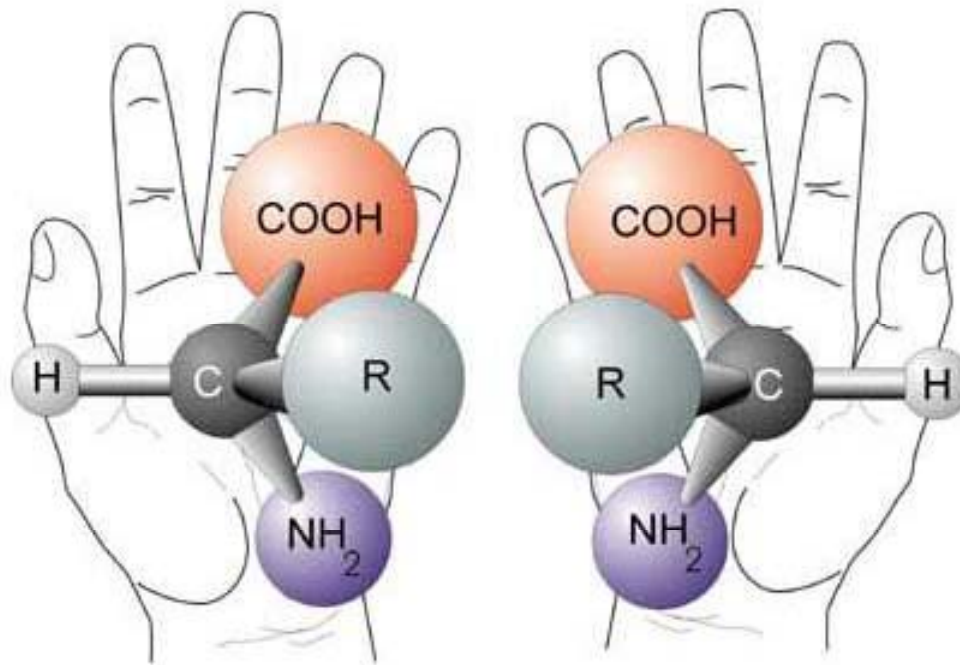
S



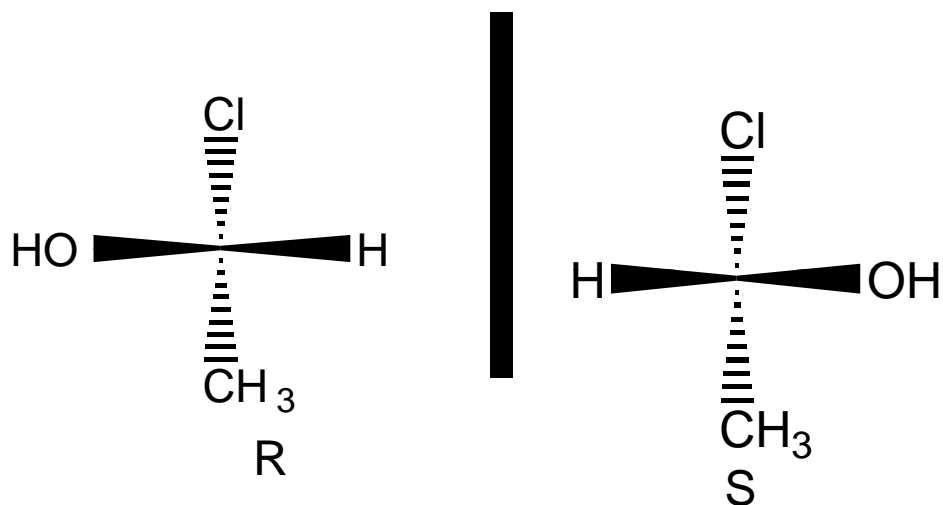
R

انانتیومر: ایزومر هائی که تصویر آئینه ای هم باشند را انانتیومر می گویند. مانند دست راست که تصویر آئینه ای آن دست چپ می شود.

### Origin of life: the chirality problem



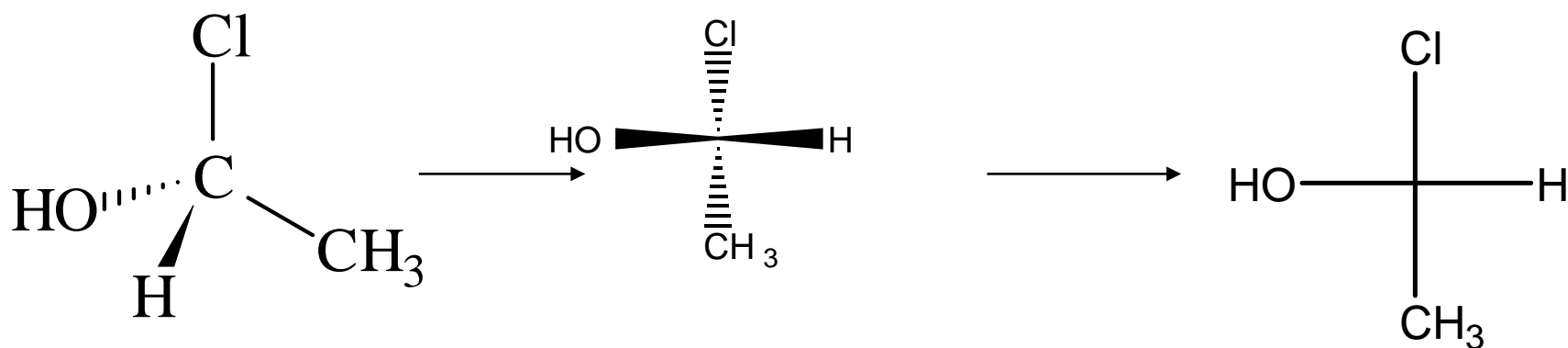
تصویر آئینه ای R ملکول S می شود.

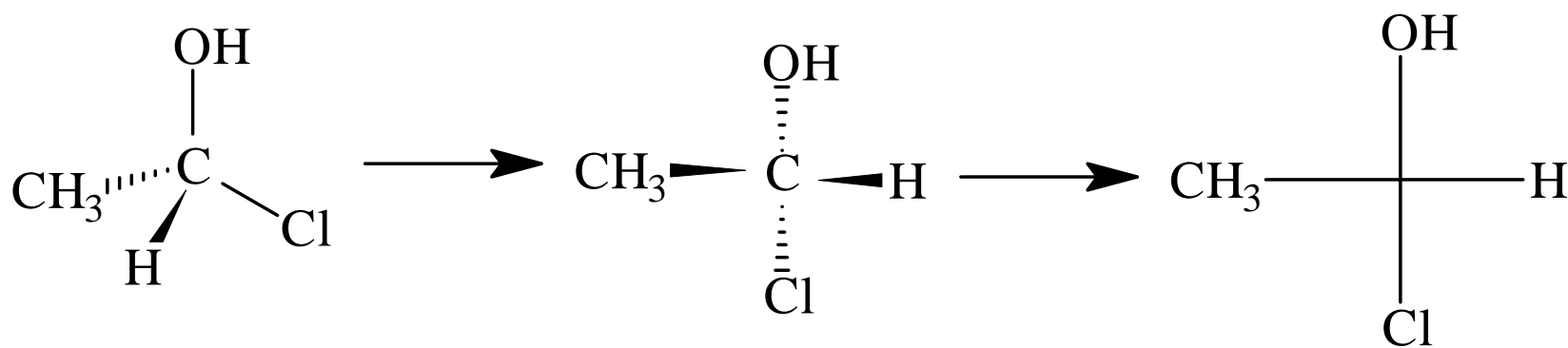
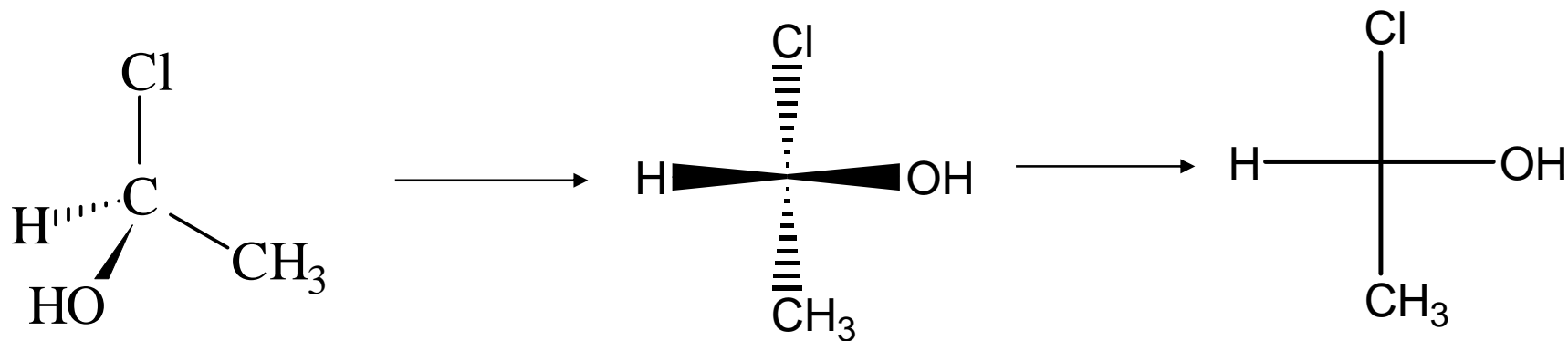


مخلوط 50% R و 50% S مخلوط راسمیک می گویند. که بر نور پلاریزه اثر ندارد.

شکل های سه بعدی را می توان به صورت صلیب رسم کرد که به این فرم ها فرم فیشر می گویند. که خط افقی یعنی ملکول روی صفحه است و خط عمودی یعنی پشت صفحه قرار دارد.

برای رسم فرم سه بعدی به فیشر به این صورت عمل می کنیم. قسمت جلوی ملکول را با دست راست و قسمت پشت ملکول را با دست چپ می گیریم و به سمت جلو می کشیم.

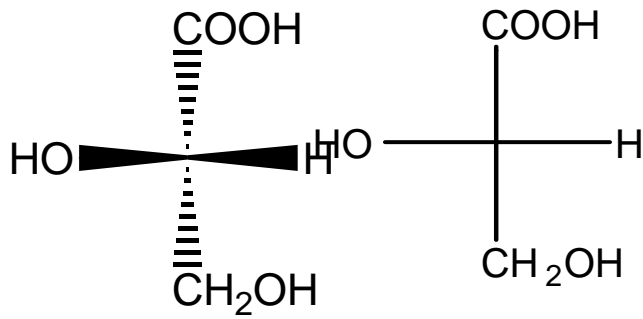




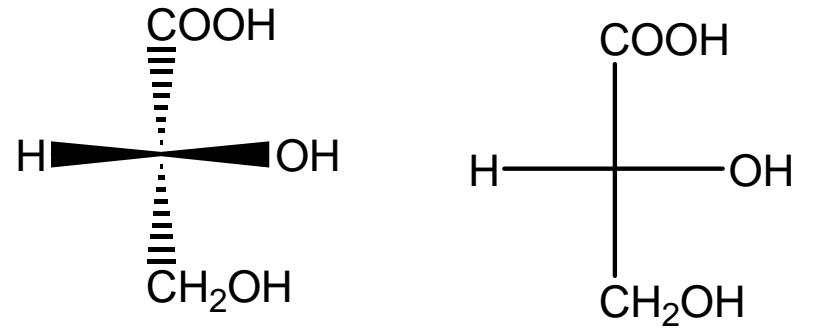
تصویر آینه ای فرم فیشر را می توان رسم کرد.







**L-isomer**



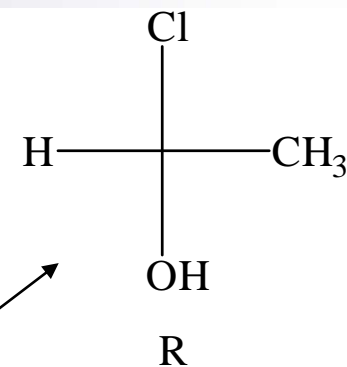
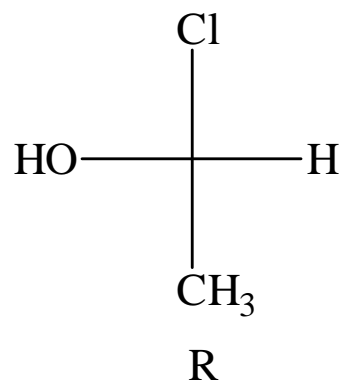
**D-isomer**

## قوانین فیشر:

1- می توانیم طرح فیشر را روی صفحه 180 درجه بچرخانیم. ملکول تغییر نمی کند.

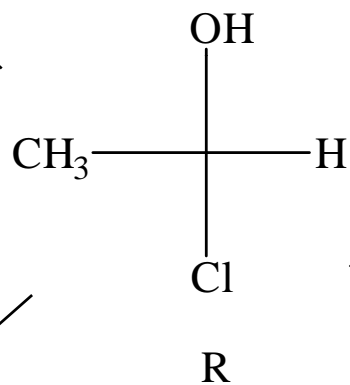
2- یک قسمت ملکول ثابت بقیه را بچرخانیم ملکول تغییر نمی کند.

3- اما اگر به اندازه 90 درجه بچرخانیم انانتیومر آن به وجود می آید.

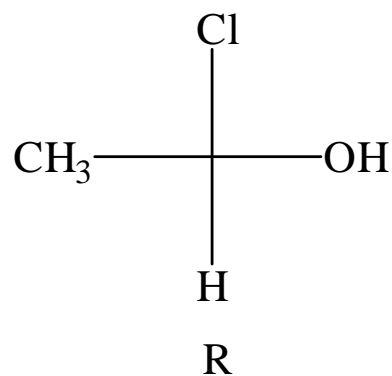


H ثابت

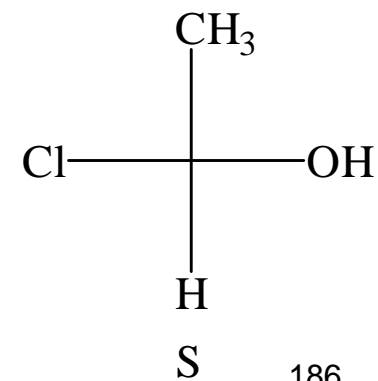
180



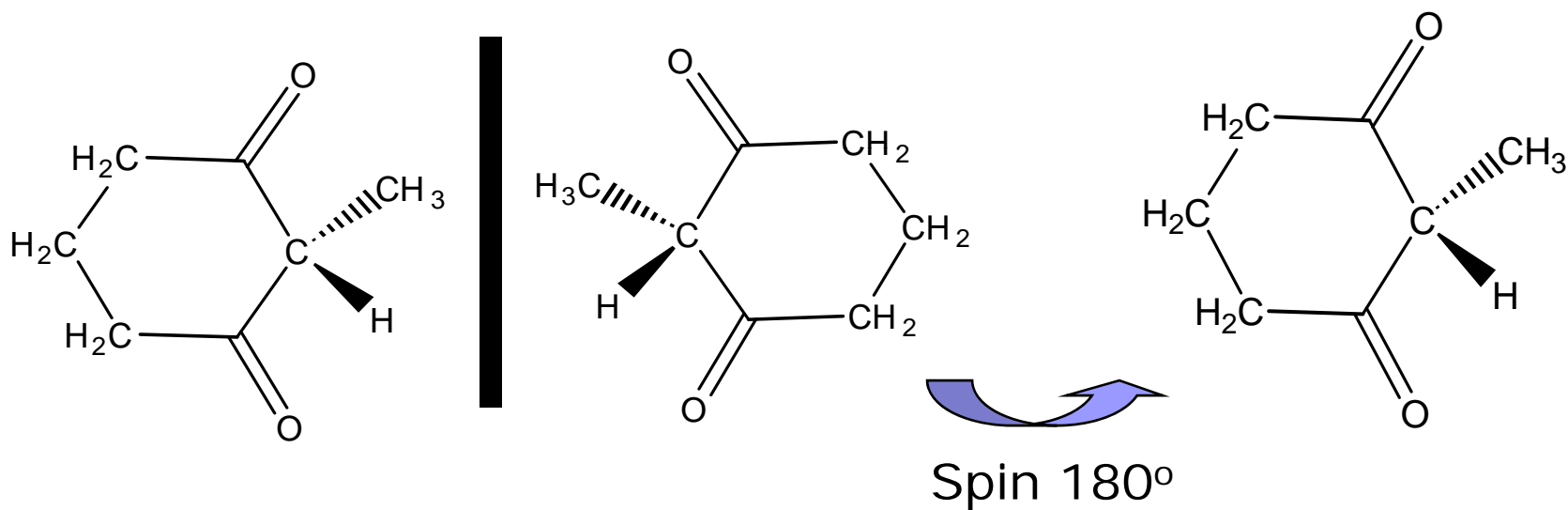
90



CH<sub>3</sub> ثابت

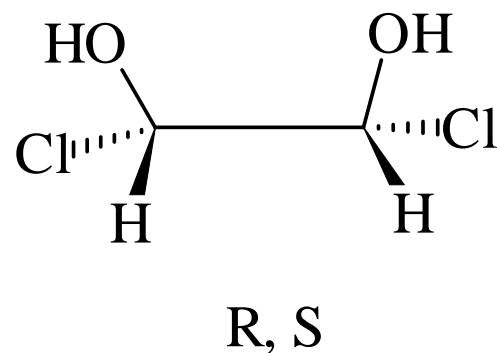
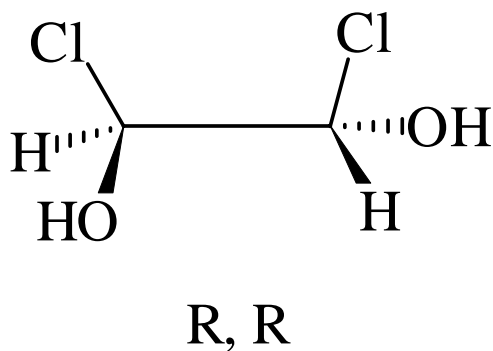


ملکولهای غیر کایرال تصویر آئینه ای ندارند چون با چرخش تصویر آئینه ای دوباره ملکول اول به وجود می آید

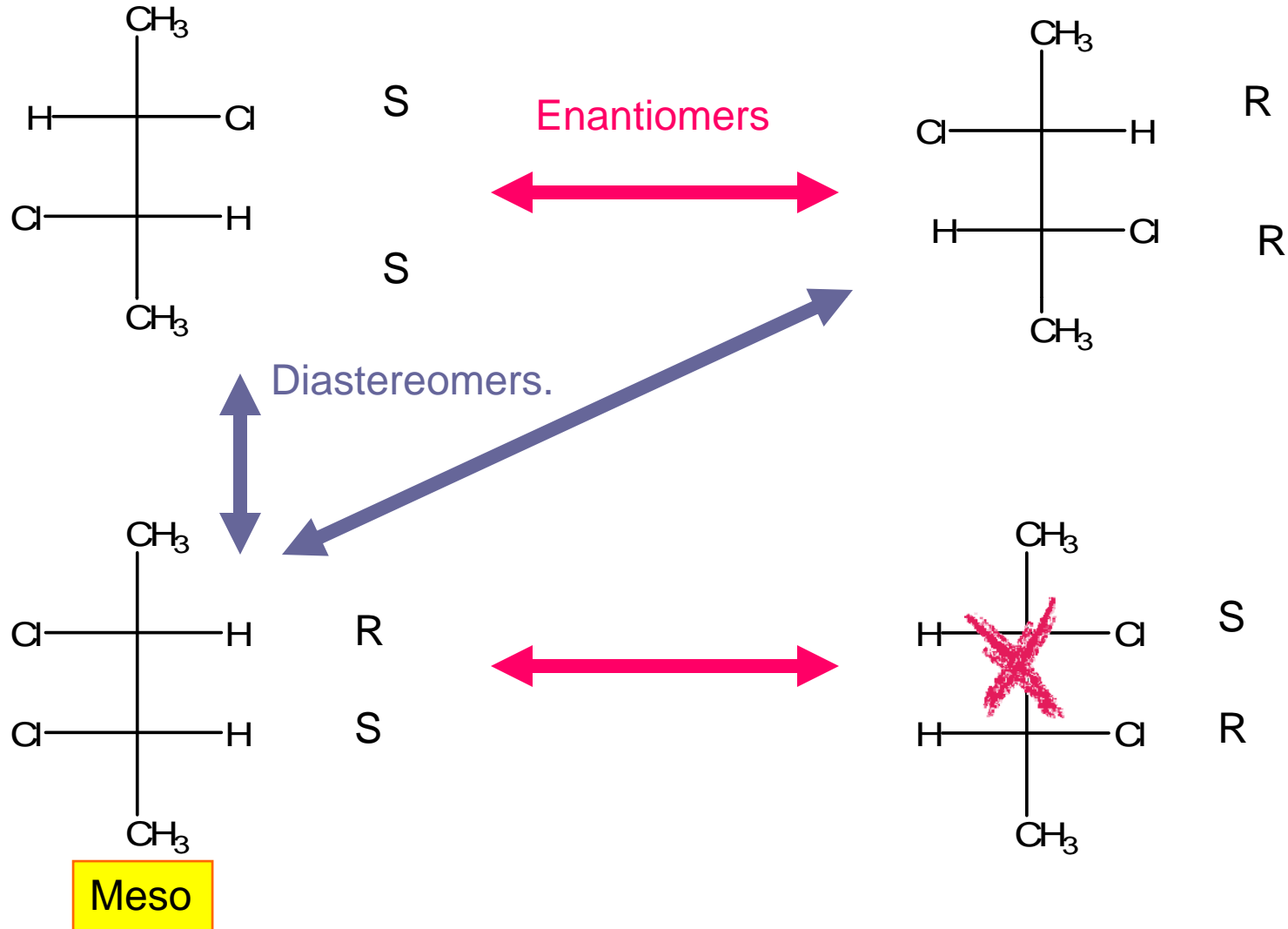


## ملکول با دو مرکز کایرال:

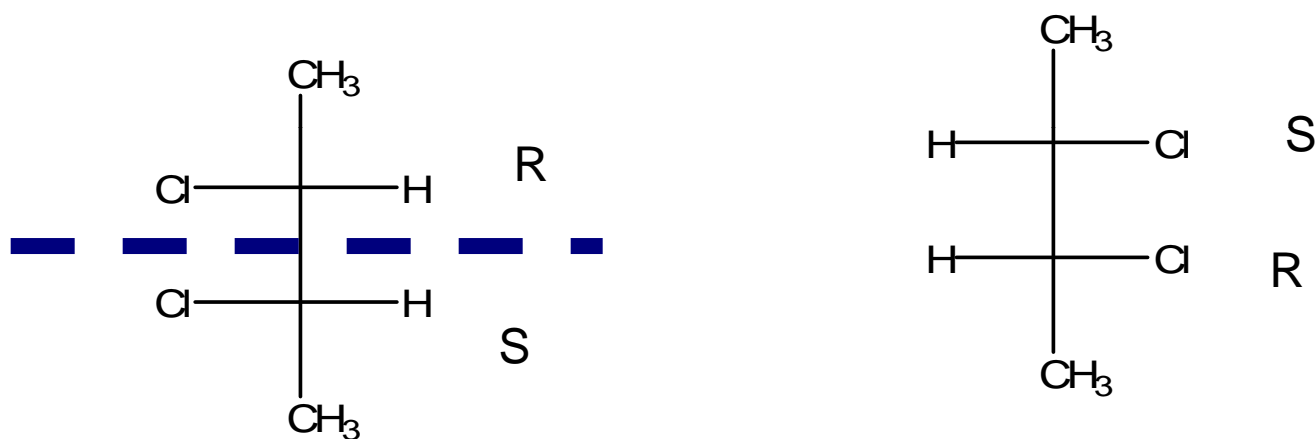
■ ممکن است ملکول دو مرکز کایرال داشته باشد تمام قوانین گفته شده در قبل در این مورد نیز صدق می کند.



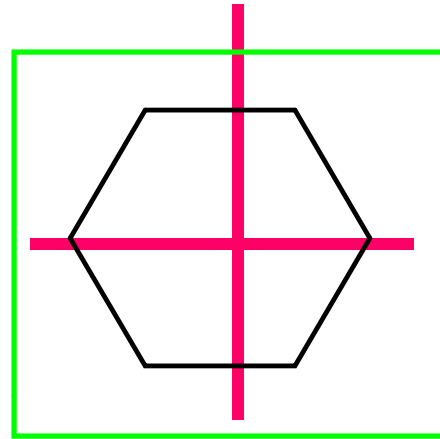
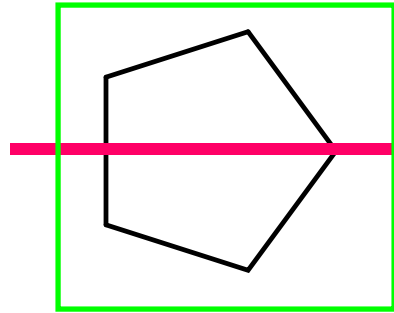
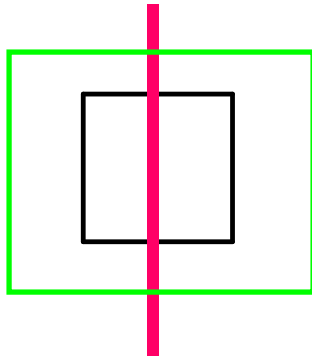
در دو مرکز کایرال هم انانتیومر داریم  
 ایزومر هائی که تصویر آئینه ای هم نباشند دیاسترومر می گویند.



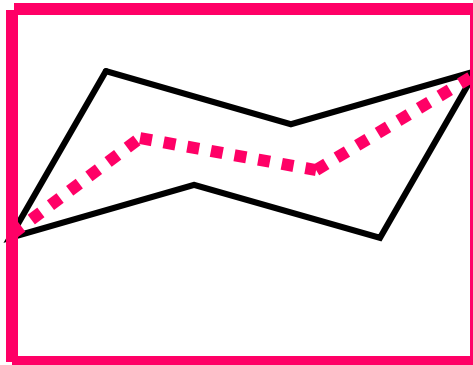
اگر ملکول صفحه تقارن داشته باشد بر تصویر آئینه ای خود  
منطبق است که به آن مزو می گویند.



Meso



سیکلو آلکانها هم دارای صفحه تقارن هستند.

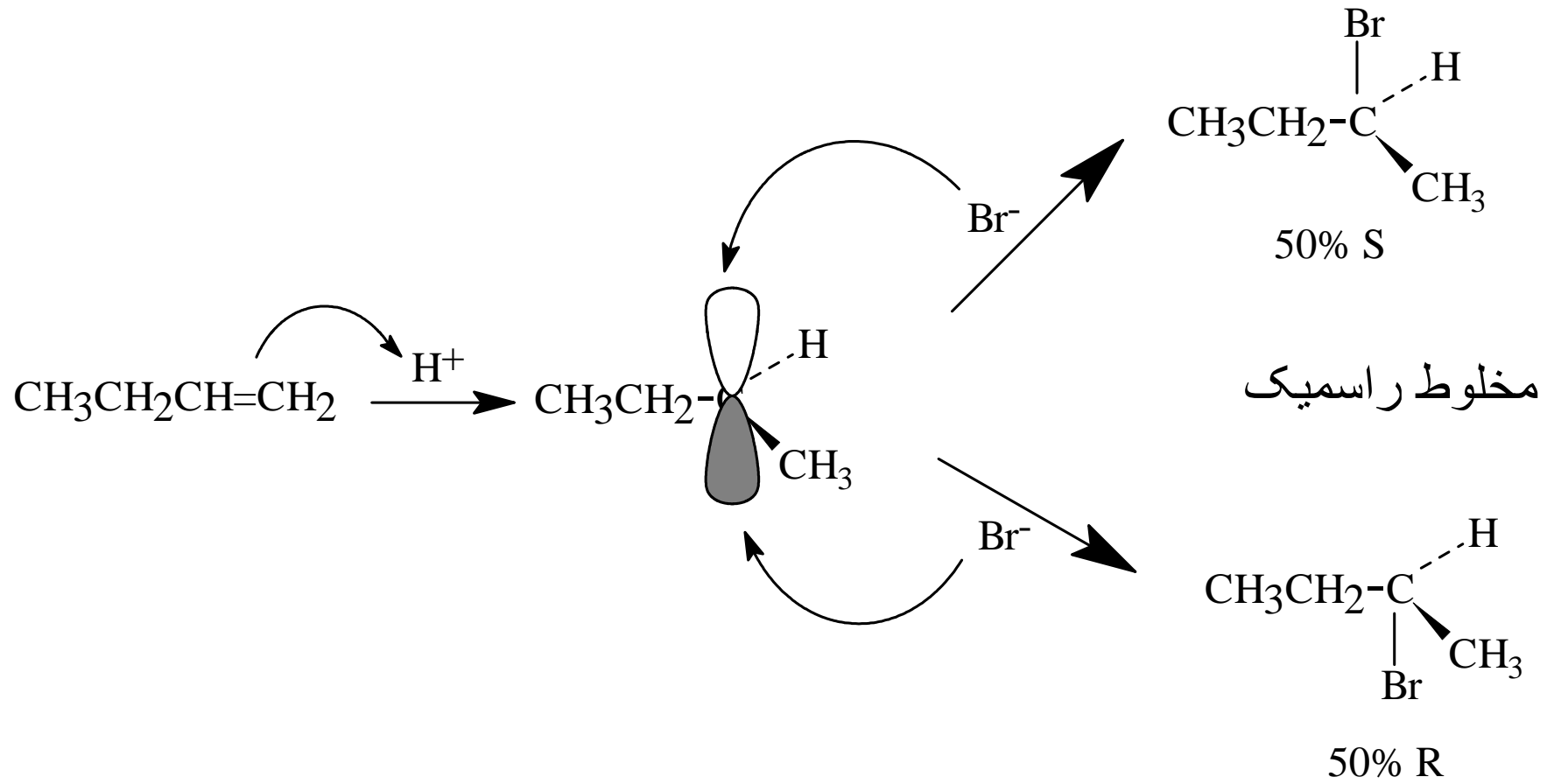
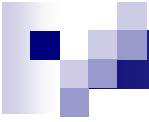




شیمی فضایی واکنشها: افزایش HBr به الکنها  
1- بوتن یک ترکیب غیر کایرال است وقتی با HBr واکنش می  
دهد 2- برومو بوتان به وجود می آید که دارای مرکز کایرال  
است.

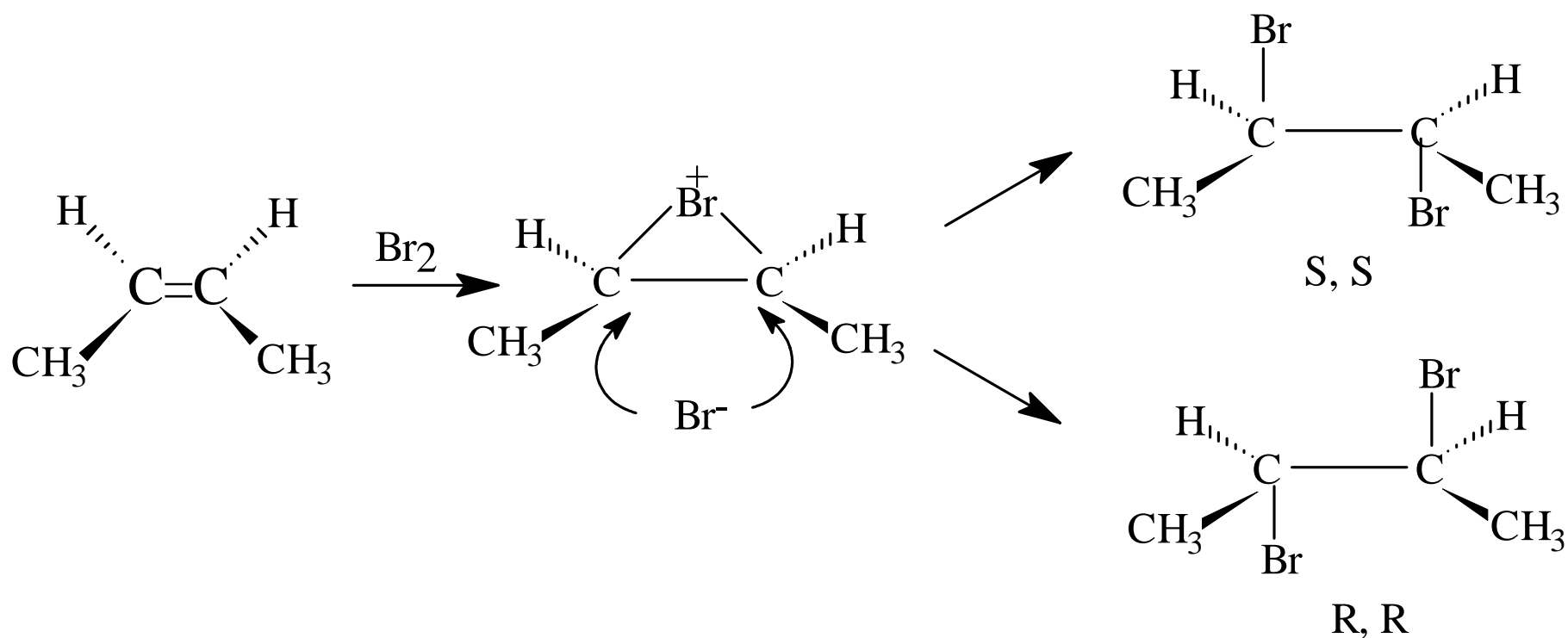


پیوند دوگانه روی اسید باز می شود و یک کربوکاتیون به وجود  
می آورد که ساختاری مسطح دارد برم منفی از بالا یا پائین حمله  
می کند و دو محصول تشکیل می شود.



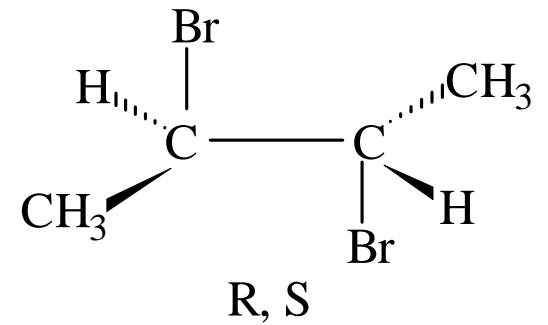
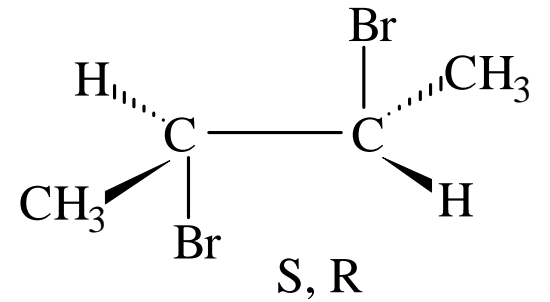
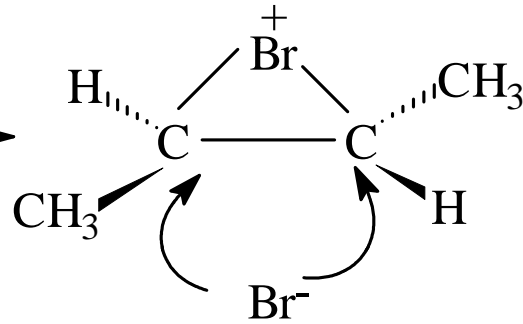
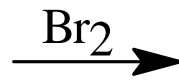
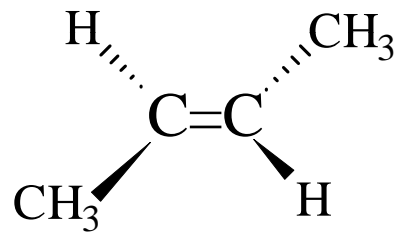
واکنش برم با الکن:

در اثر برم دار شدن 2-بوتن دو مرکز کایرال به وجود می آید. این محصولات به ماده اولیه بستگی دارد یعنی سیس باشد یا ترانس در اثر واکنش برم با الکن برمونیوم به وجود می آید برم منفی از سمت زیر و به هر دو کربن می تواند حمله کند.





## محصول مزو





كاتبان

# شیمی آلی (1)

(رشته شیمی)

سه واحد نظری

مؤلف: طیبه پرتوی

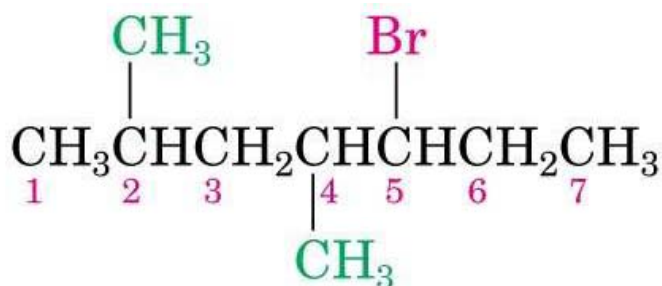
تهیه کننده: دکتر بخشعلی معصومی

دانشگاه پیام نور مرکز تبریز

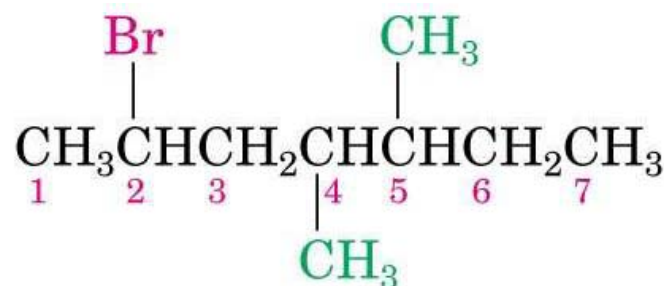
شیمی آلی (1)

فصل 7: آلکیل هالید

اگر بجای یک هیدروژن الکان هالوژن قرار گیرد آلکیل هالید به وجود می آید.  
 آلکیل هالیدها مانند الکانها نامگذاری می شوند هالوژن به عنوان یک  
 استخلاف در نظر گرفته می شود.



**5-Bromo-2,4-dimethylheptane**  
© Thomson - Brooks Cole

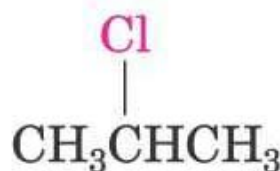


**2-Bromo-4,5-dimethylheptane**

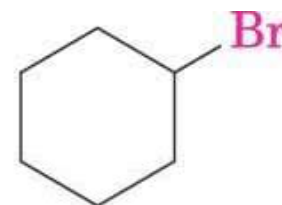


**Iodomethane**  
**(or methyl iodide)**

©2004 Thomson - Brooks/Cole

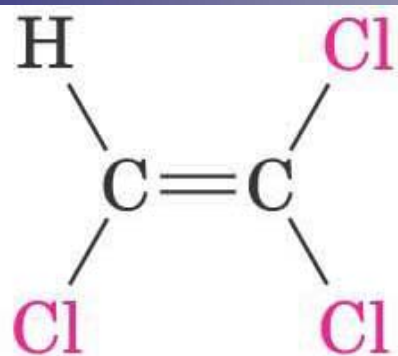


**2-Chloropropane**  
**(or isopropyl chloride)**

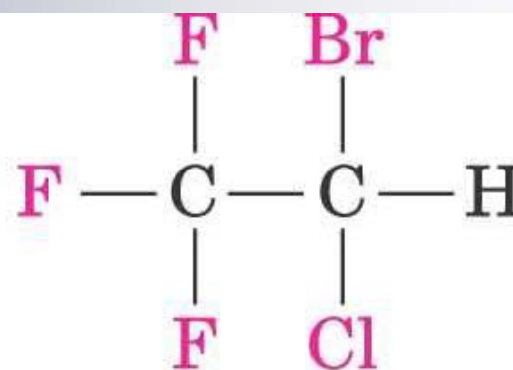


**Bromocyclohexane**  
**(or cyclohexyl bromide)**

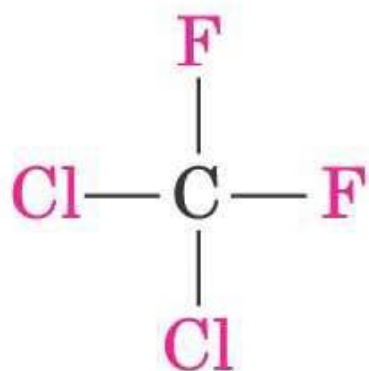




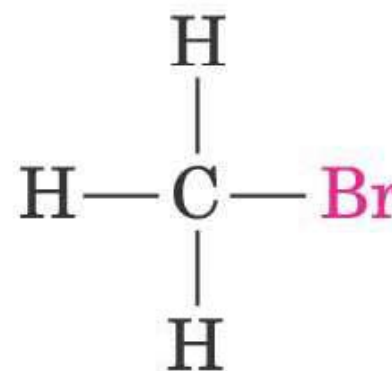
**Trichloroethylene**  
(a solvent)



**Halothane**  
(an inhaled anesthetic)

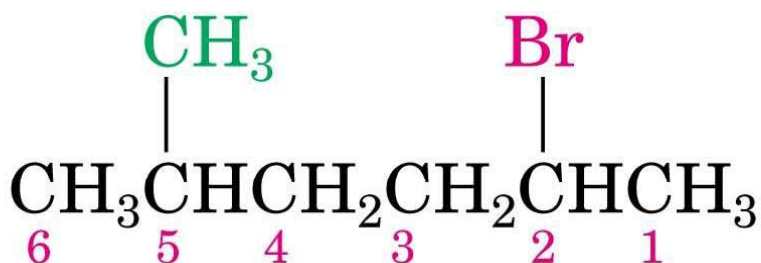


**Dichlorodifluoromethane**  
(a refrigerant)



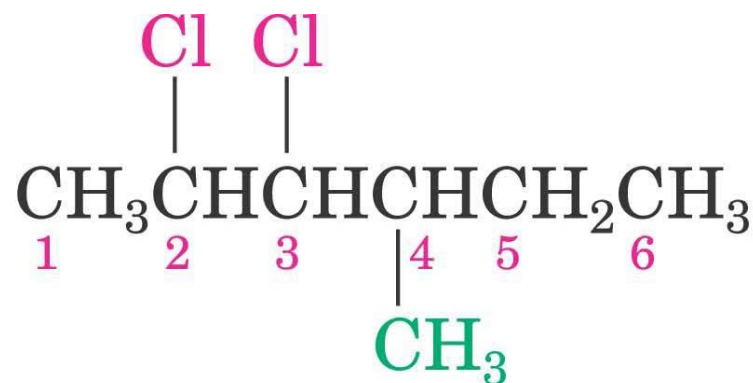
**Bromomethane**  
(a fumigant)

اگر شماره گذاری از دو طرف یکسان شد همیشه استخلافی که در حروف انگلیسی زودتر می آید شماره کمتر را می گیرد.  
مانند پائین



**2-Bromo-5-methylhexane**  
(*NOT* 5-bromo-2-methylhexane)

© Thomson - Brooks Cole

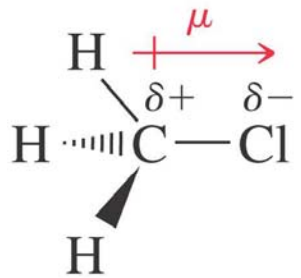


**2,3-Dichloro-4-methylhexane**

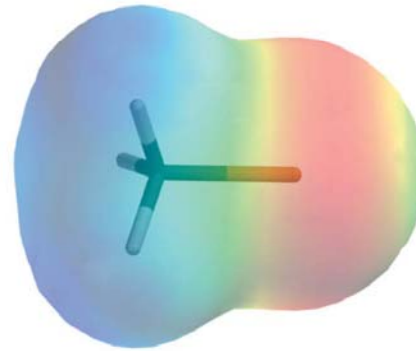
©2004 Thomson - Brooks/Cole

## ساختمان الکیل هالید:

پیوند کربن- هالوژن در الکیل هالیدها یک پیوند قطبی است که هالوژن به دلیل داشتن الکترونگاتیویته بیشتر دارای بار منفی است. و کربن دارای بار مثبت است.



chloromethane



EPM of chloromethane

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

## خواص هالوژن ها:

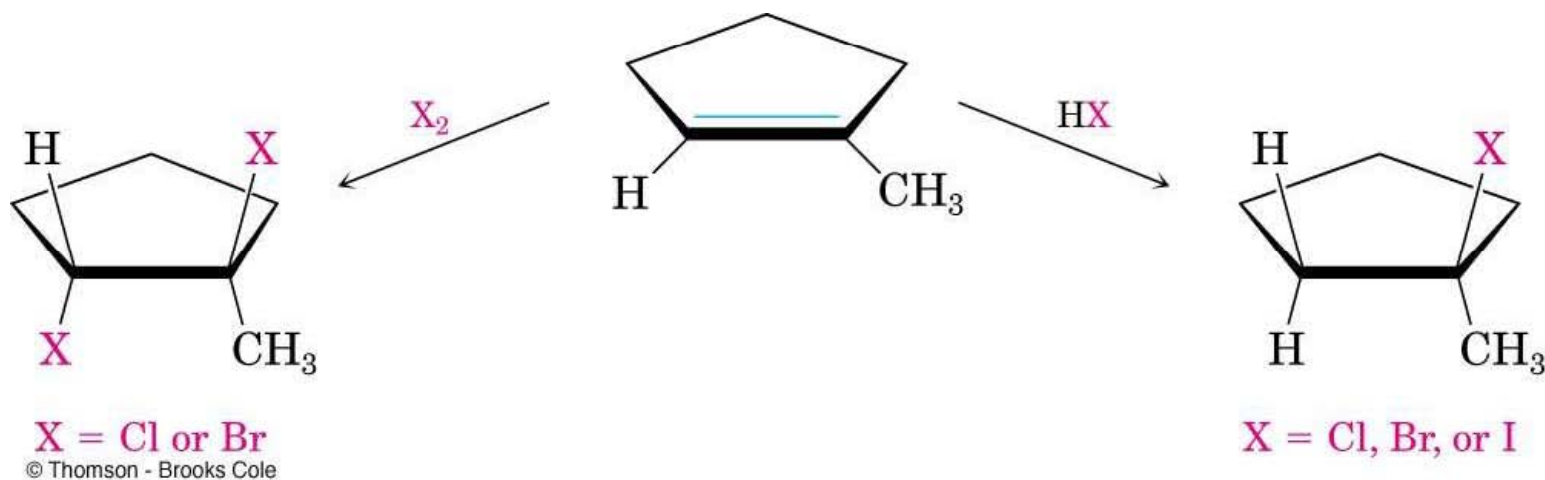
**TABLE 10.1** A Comparison of the Halomethanes

Halomethane	Bond length (pm)	Bond strength		Dipole moment (D)
		(kJ/mol)	(kcal/mol)	
CH <sub>3</sub> F	139	452	108	1.85
CH <sub>3</sub> Cl	178	351	84	1.87
CH <sub>3</sub> Br	193	293	70	1.81
CH <sub>3</sub> I	214	234	56	1.62

©2004 Thomson - Brooks/Cole

روش تهیه الکیل هالید:

الکیل هالیدها را می توان از واکنش الکن با  $HX$  و یا  $X_2$  تهیه کرد

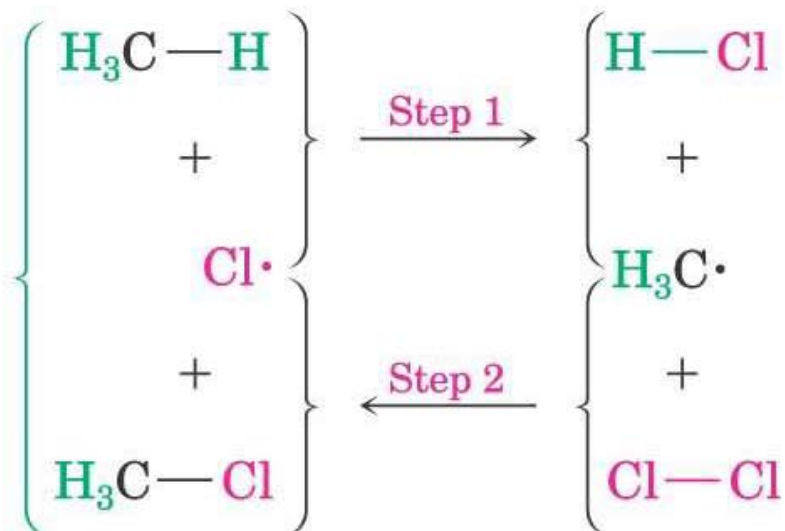




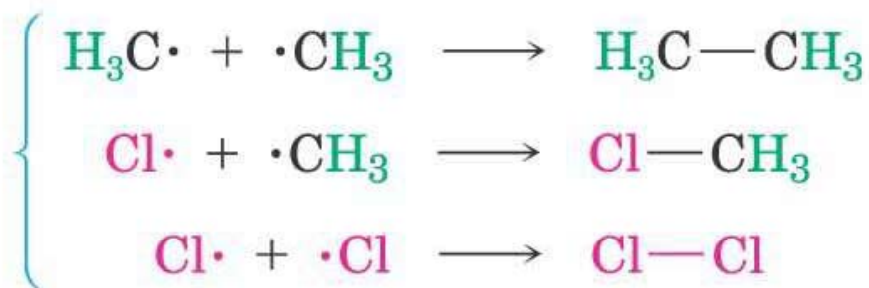
## Initiation step



## Propagation steps (a repeating cycle)



## Termination steps

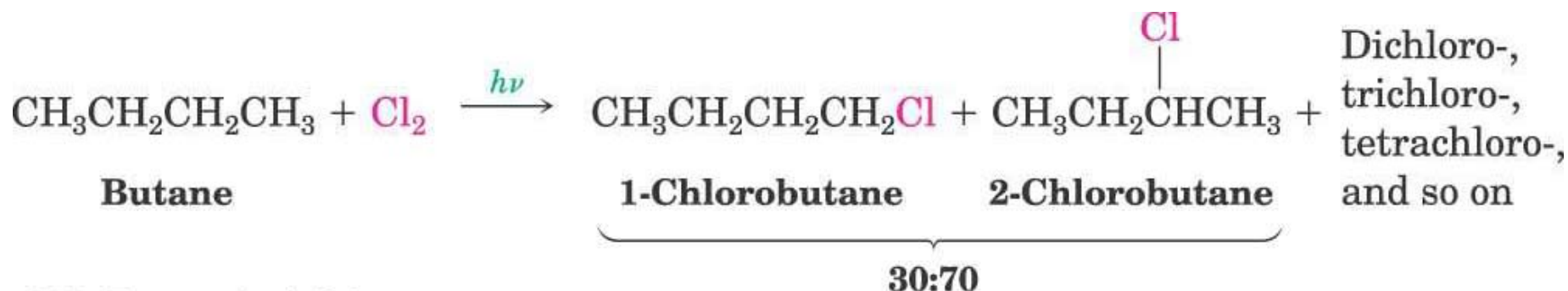


## Overall reaction

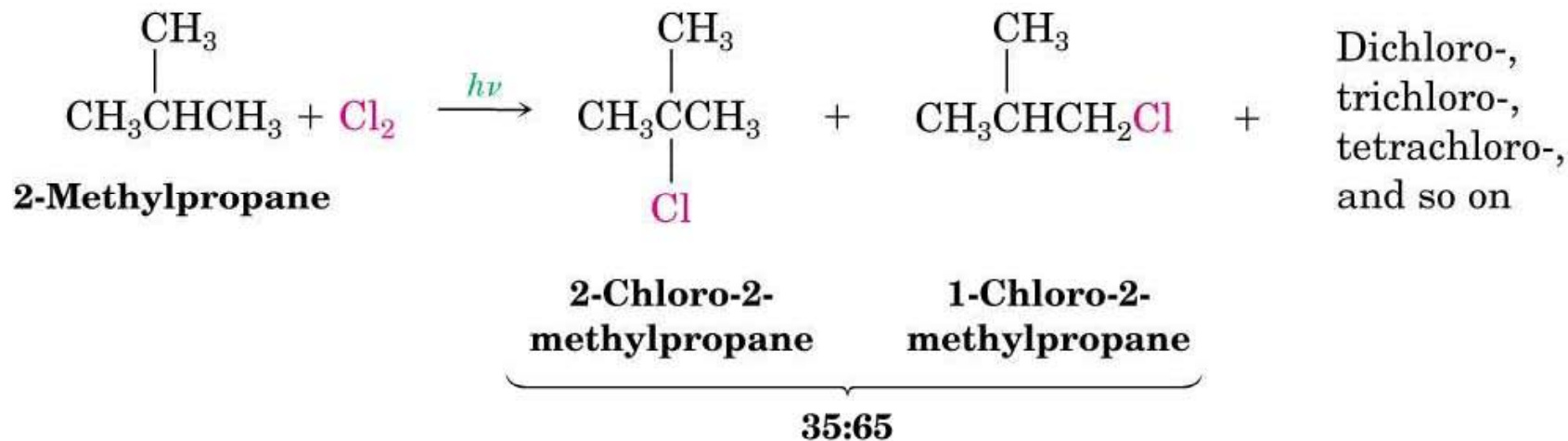


©2004 Thomson - Brooks/Cole

## کلردار شدن رادیکالی الکنها:



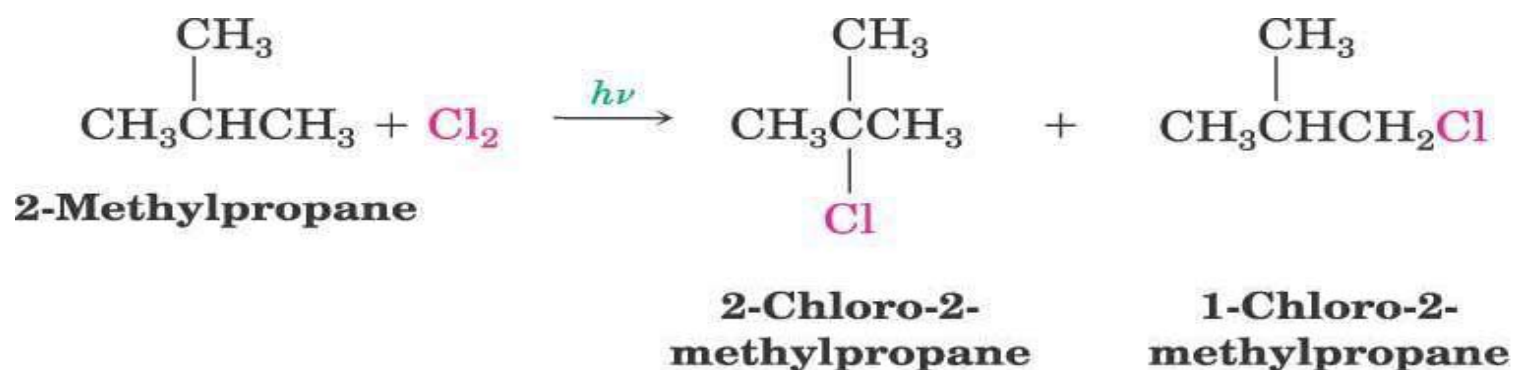
©2004 Thomson - Brooks/Cole



© Thomson - Brooks Cole

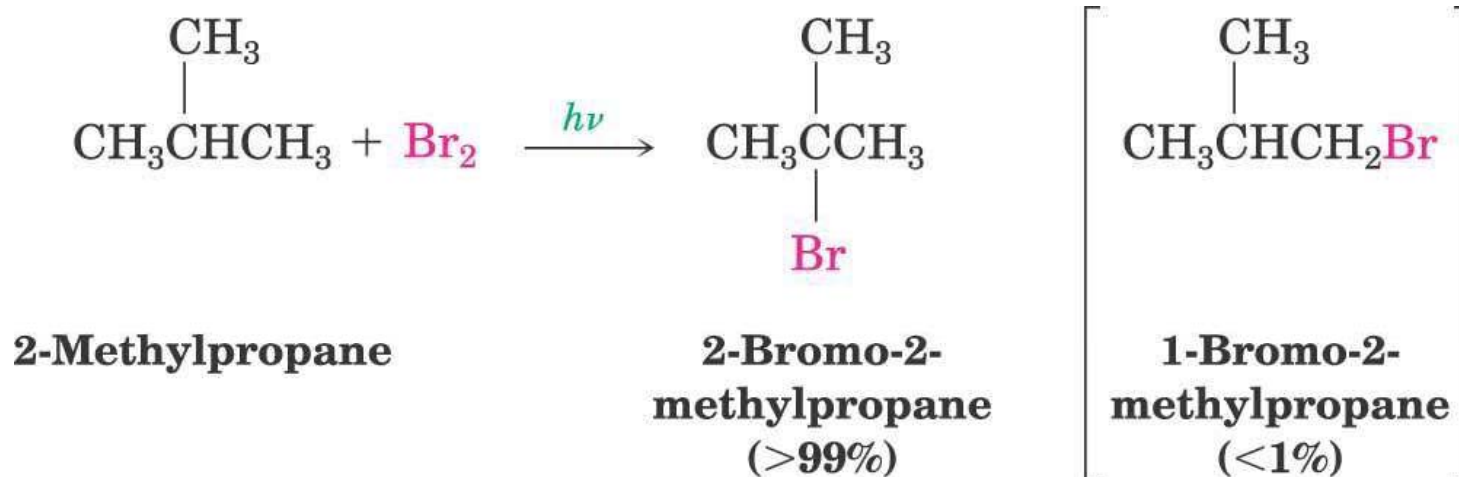


برم دار کردن الکنها با سرعت بیشتر و انتخاب پذیر تر عمل می کند.



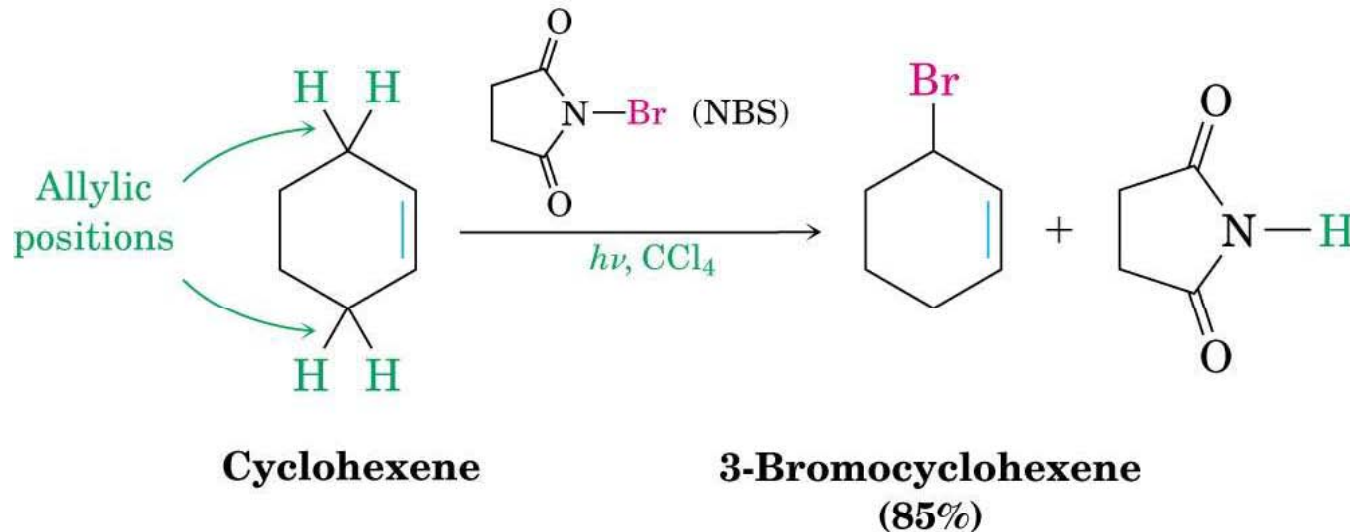
35%

65%

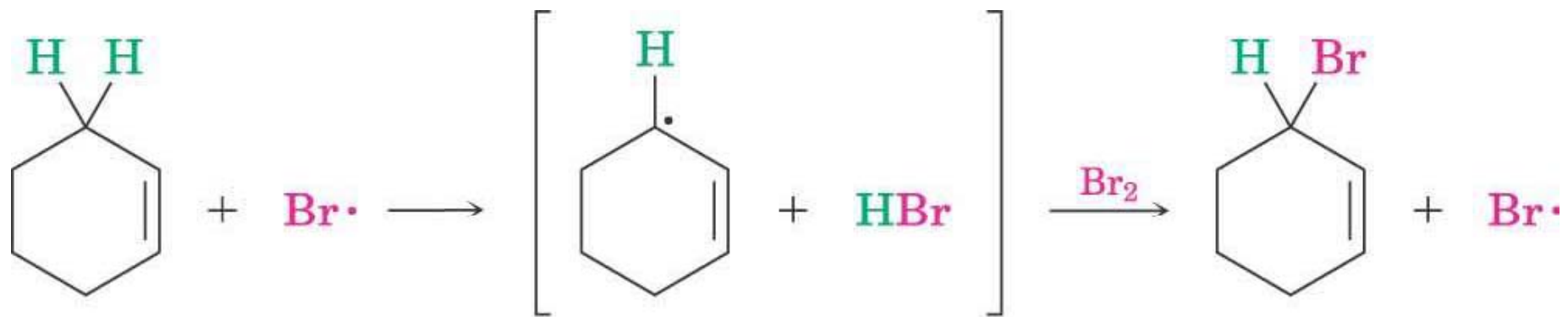


برم دار شدن آلیلی الکنها:

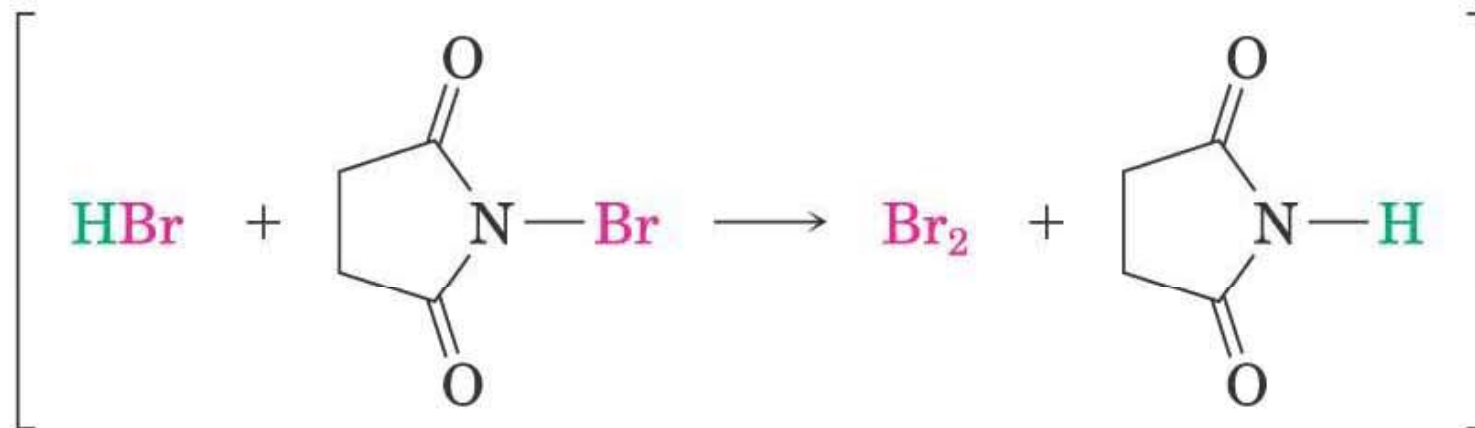
الکنها با N- برومو سوکسی نیمید واکنش می دهند و هیدروژن بعد از پیوند دوگانه موقعیت آلیلی به وسیله برم جایگزین می شود.  
برای مثال سیکلوهگزن 3- برومو سیکلوهگزن را با بهره 85% تولید می کند.



© Thomson - Brooks Cole

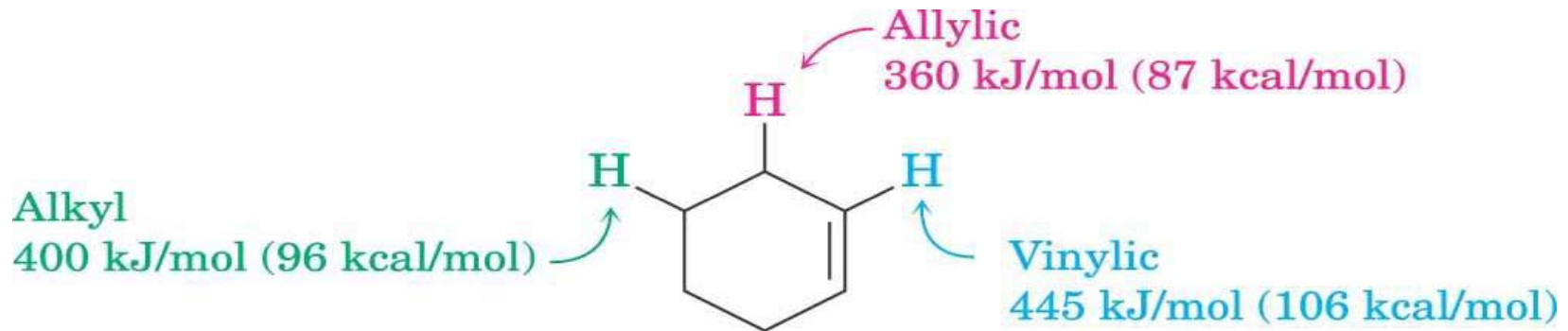


**Allylic radical**

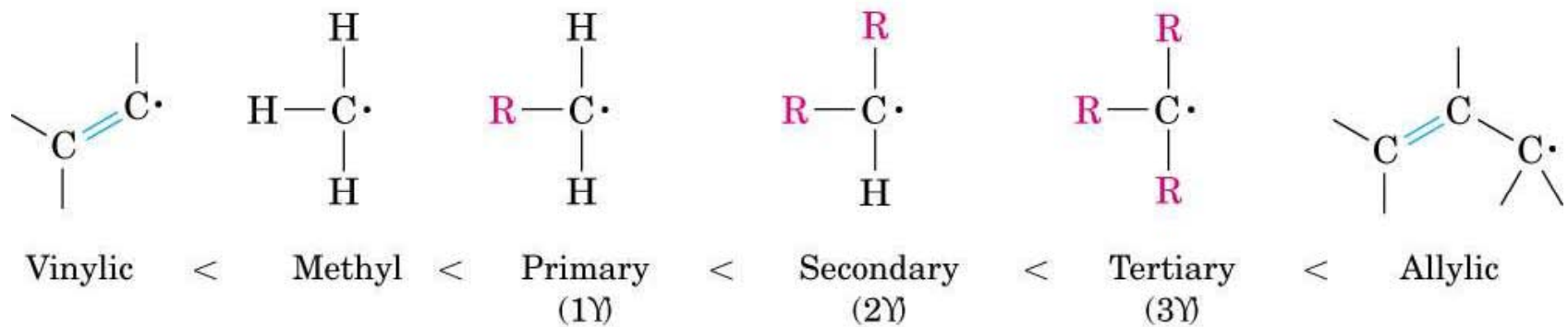


©2004 Thomson - Brooks/Cole

# پایدار رادیکال آلیل:



©2004 Thomson - Brooks/Cole

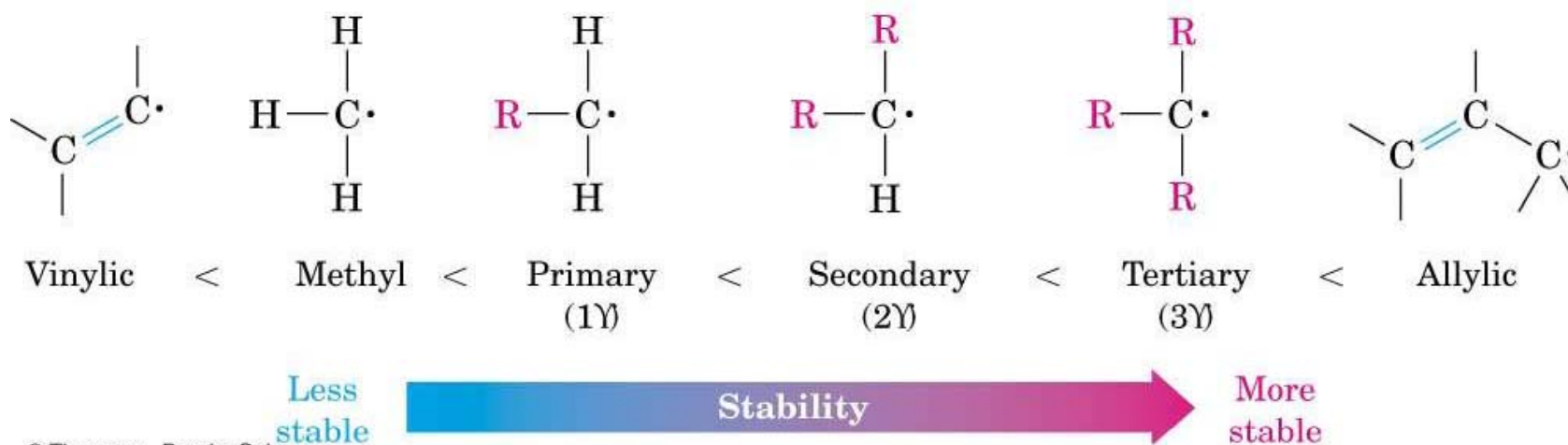


Less stable  More stable

Stability

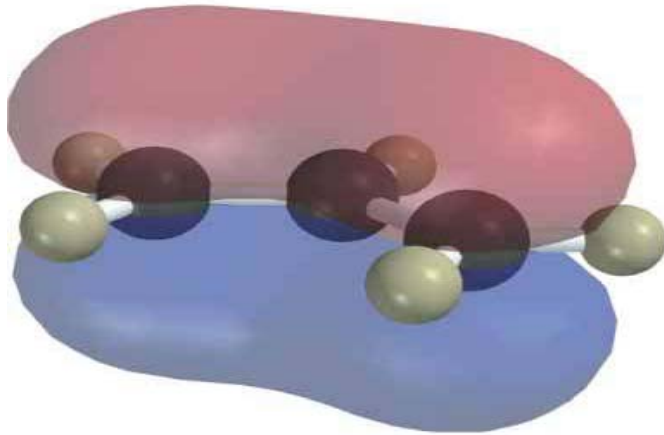
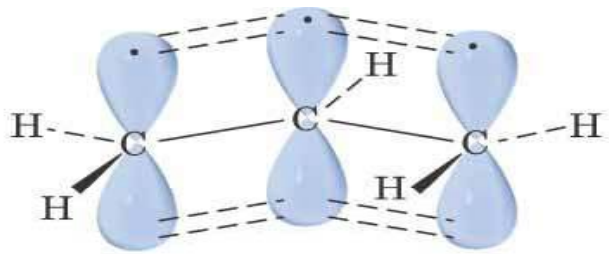
© Thomson - Brooks Cole

رادیکال آلیل از همه رادیکالها پایدار تر است.

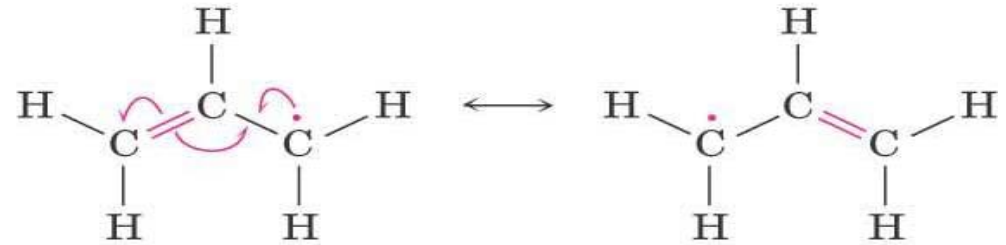


© Thomson - Brooks Cole

# رزونانس راديكال آيل:



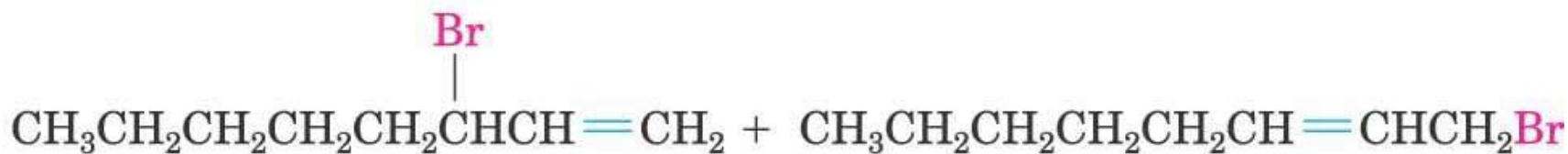
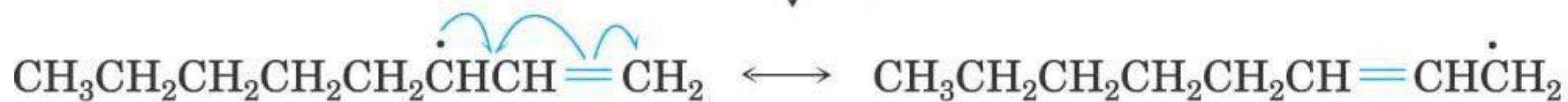
© 2004 Thomson/Brooks Cole



به واکنش زیر و محصول تشکیل شده دقت کنید.



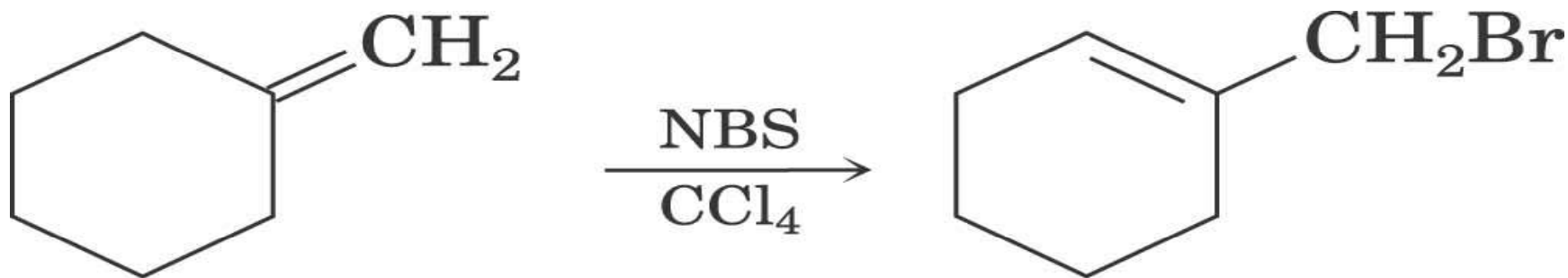
**1-Octene**



**3-Bromo-1-octene (17%)**

**1-Bromo-2-octene (83%)**  
**(53:47 trans:cis)**

تشکیل محصول زیر را توجیه کنید؟



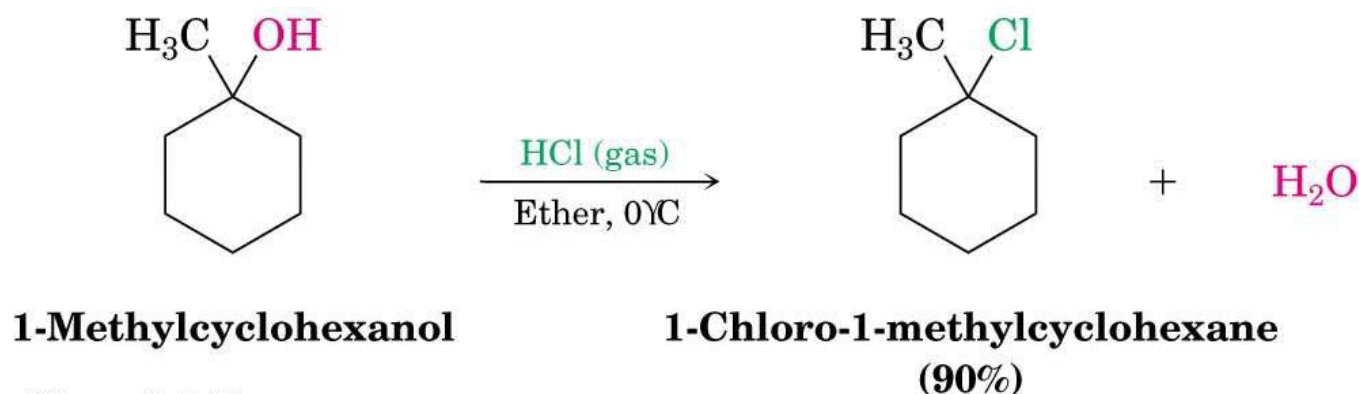
**Major product**

©2004 Thomson - Brooks/Cole



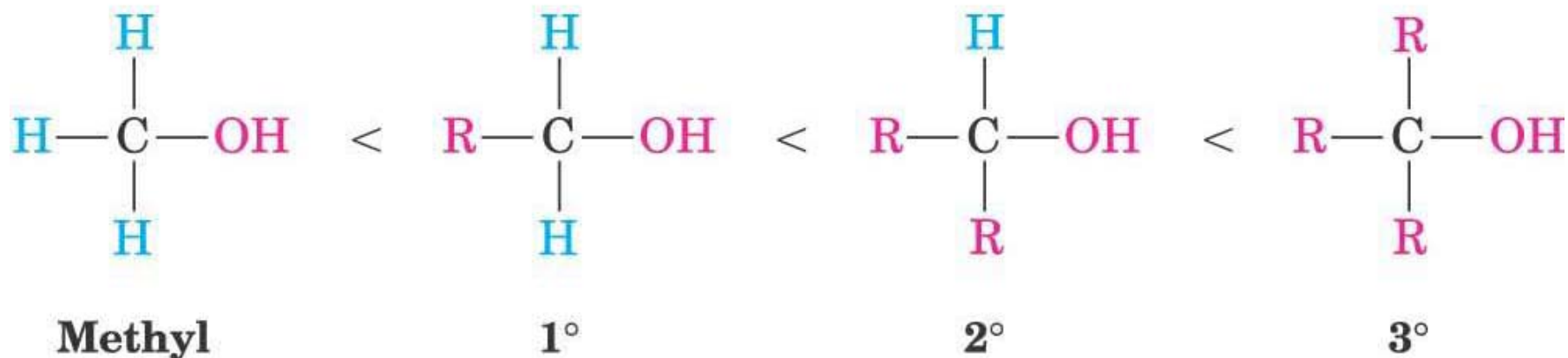
## تهیه الکیل هالیدها از الکلها:

■ مناسبترین روش تهیه الکیل هالیدها استفاده از الکل است



© Thomson - Brooks Cole

## واکنش پذیری الکل ها در مقابل HX



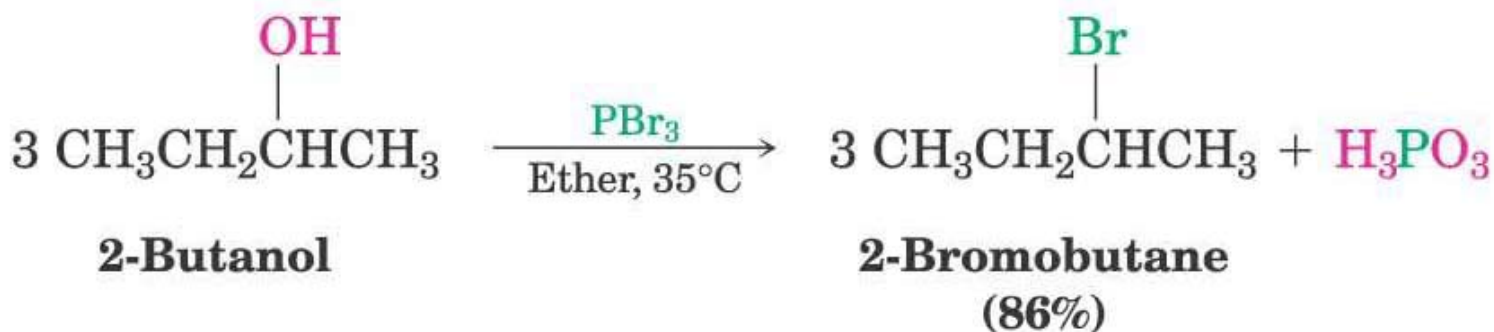
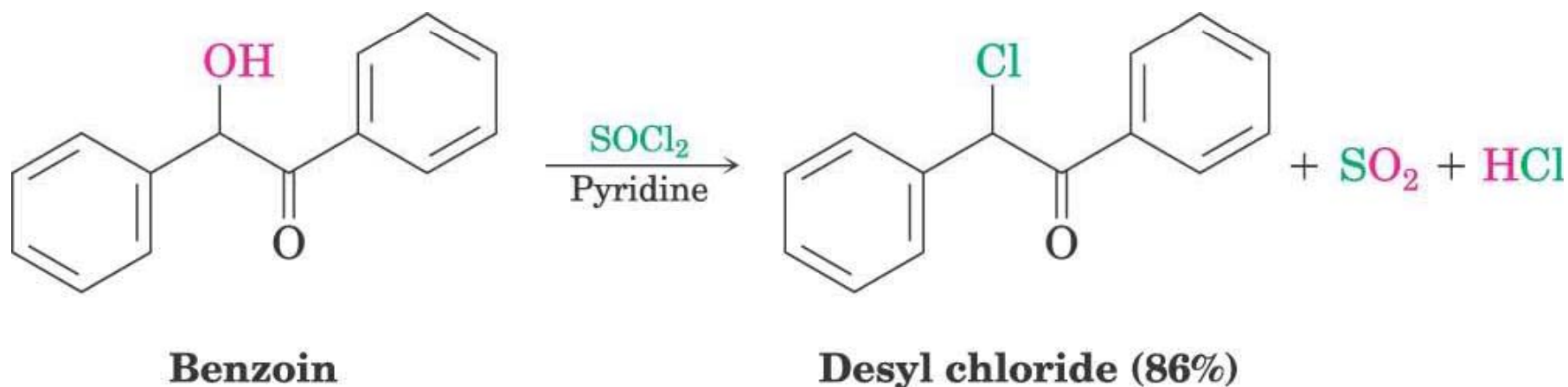
Less  
reactive

Reactivity

More  
reactive

©2004 Thomson - Brooks/Cole

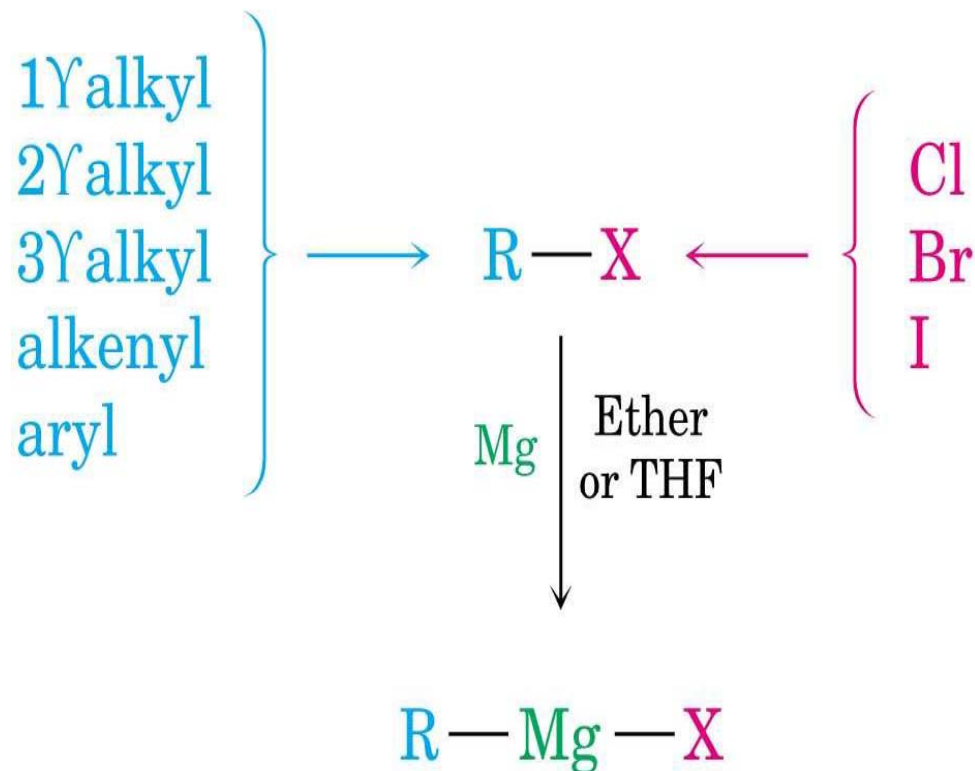
الكل ها با تيونيل كلرايد  $\text{SOCl}_2$  و فسفر تريبرميد  $\text{PBr}_3$  به الكيل هاليد تبديل مي شود.



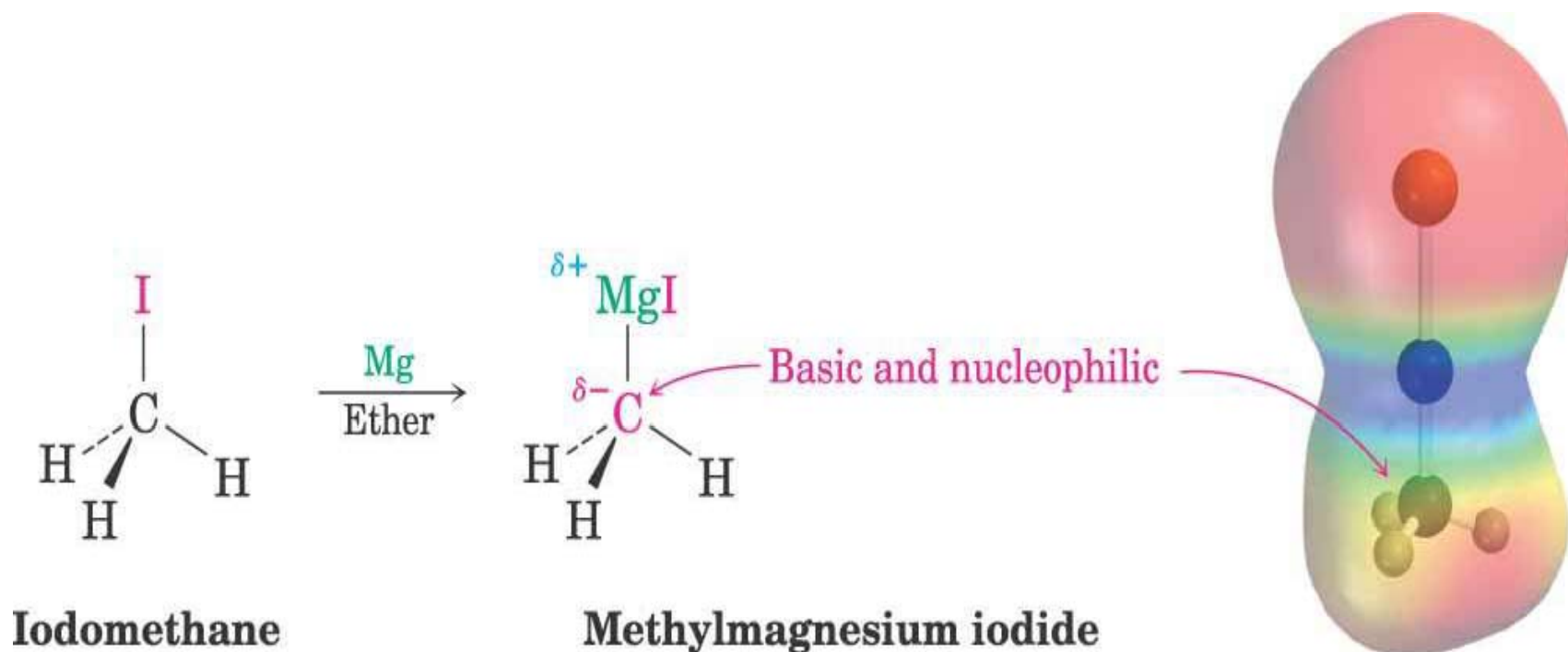
واکنش الکیل هالید ها: تشکیل واکنشگر گرینیارد  
 الکیل هالیدها در حضور منیزیم و حلال اتر خشک یا THF به واکنشگر گرینیارد  
 تبدیل می شود.



فصل 2: الکانها



در اینجا کربن بار منفی و فلز بار مثبت دارد. و می تواند با نوکلئوفیل ها وارد واکنش شود.



©2004 Thomson - Brooks/Cole





كاتبان

# شیمی آلی (1)

(رشته شیمی)

سه واحد نظری

مؤلف: طیبه پرتوی

تهیه کننده: دکتر بخشعلی معصومی

دانشگاه پیام نور مرکز تبریز



شیمی آلی (1)

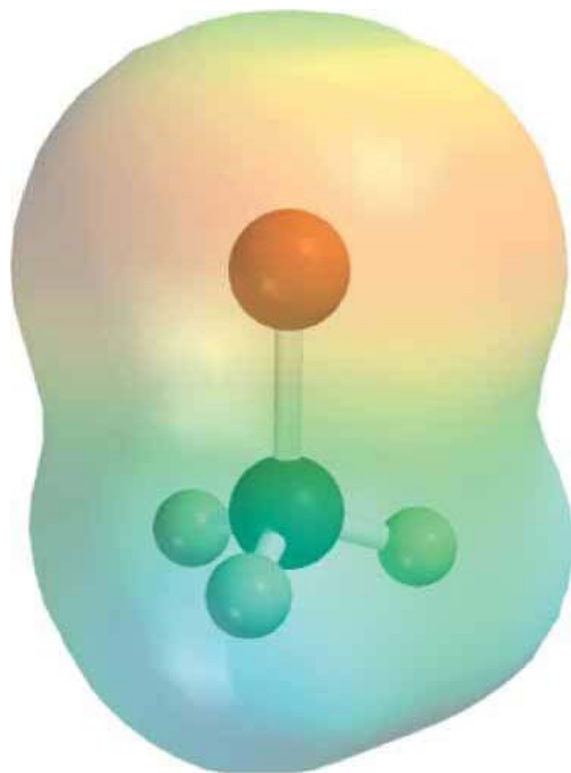
فصل 8: واکنش‌های آلکیل

هالیدها

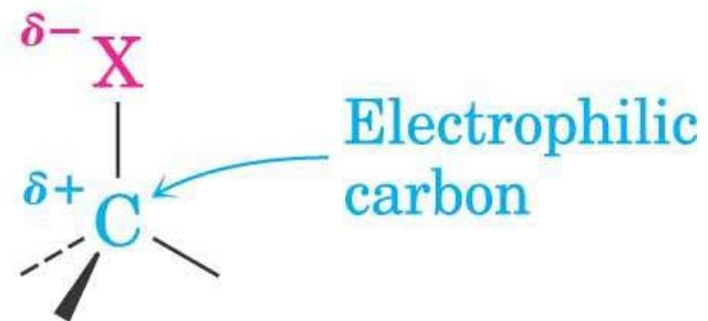


ساختمان الکیل هالید:

پیوند کرین- هالوژن در الکیل هالیدها یک پیوند قطبی است که هالوژن به دلیل داشتن الکترونگاتیویته بیشتر دارای بار منفی است. و کرین دارای بار مثبت است. پس کرین می تواند به عنوان الکتروفیل عمل کرده و با نوکلئوفیل ها واکنش بدهد.



©2004 Thomson - Brooks/Cole



## واکنش الکیل هالید با نوکلئوفیل ها:

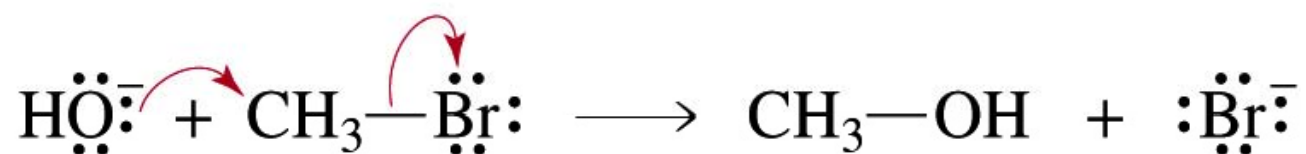


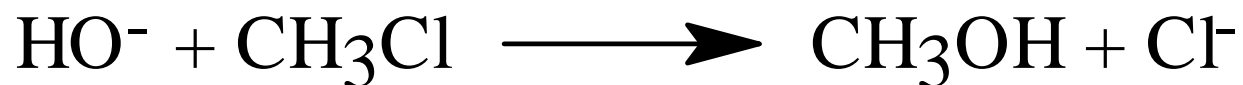
<i>Nucleophile</i>		<i>Product</i>	<i>Class of Product</i>
$\text{R}-\text{X} + \text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}$	$\longrightarrow$	$\text{R}-\ddot{\text{I}}\text{:}$	alkyl halide
$\text{R}-\text{X} + \text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}$	$\longrightarrow$	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$	alcohol
$\text{R}-\text{X} + \text{:}\ddot{\text{O}}\text{R}'$	$\longrightarrow$	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{R}'$	ether
$\text{R}-\text{X} + \text{:}\ddot{\text{S}}\text{H}$	$\longrightarrow$	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{H}$	thiol (mercaptan)
$\text{R}-\text{X} + \text{:}\ddot{\text{S}}\text{R}'$	$\longrightarrow$	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{R}'$	thioether (sulfide)
$\text{R}-\text{X} + \text{:}\text{NH}_3$	$\longrightarrow$	$\text{R}-\text{NH}_3^+ \text{X}^{-}$	amine
$\text{R}-\text{X} + \text{:}\ddot{\text{N}}=\overset{+}{\text{N}}=\ddot{\text{N}}\text{:}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{R}-\ddot{\text{N}}=\overset{+}{\text{N}}=\ddot{\text{N}}\text{:}^{-}$	azide
$\text{R}-\text{X} + \text{:}\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	$\longrightarrow$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	alkyne
$\text{R}-\text{X} + \text{:}\text{C}\equiv\text{N}\text{:}$	$\longrightarrow$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}\text{:}$	nitrile
$\text{R}-\text{X} + \text{R}'-\text{CO}\ddot{\text{O}}\text{:}^{-}$	$\longrightarrow$	$\text{R}'-\text{COO}-\text{R}$	ester
$\text{R}-\text{X} + \text{:}\text{P}(\text{Ph})_3$	$\longrightarrow$	$[\text{R}-\text{PPh}_3]^+ \text{X}^{-}$	phosponium salt

برای این واکنشها دو مکانیسم وجود دارد.

در مکانیسم اول نوکلئوفیل از سمت پشت حمله کرده و هالوژن از سمت جلو خارج می شود. که وارد شدن نوکلئوفیل و خروج هالوژن به طور همزمان است. در تشکیل حد واسط نوکلئوفیل و الکیل هالید دخالت دارد پس سرعت به این دو عامل دخالت دارد.

### mechanism of the S<sub>N</sub>2 reaction

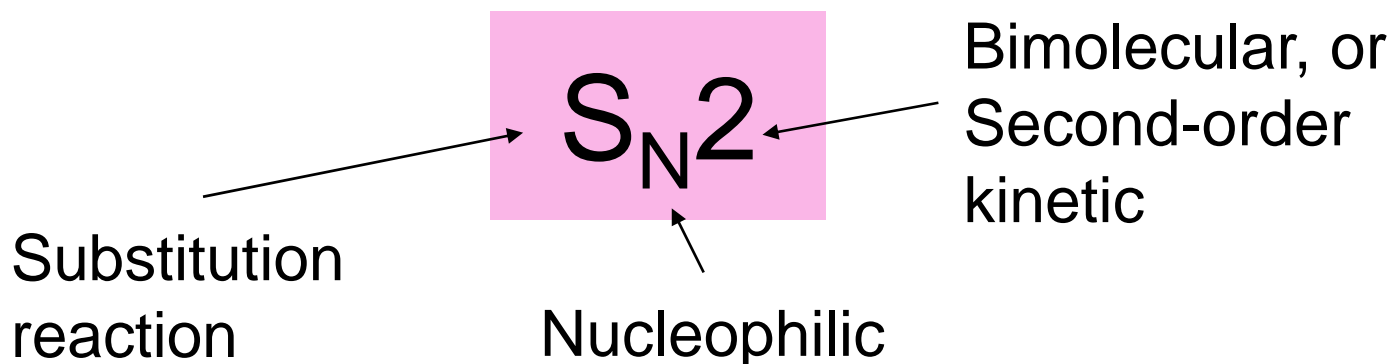




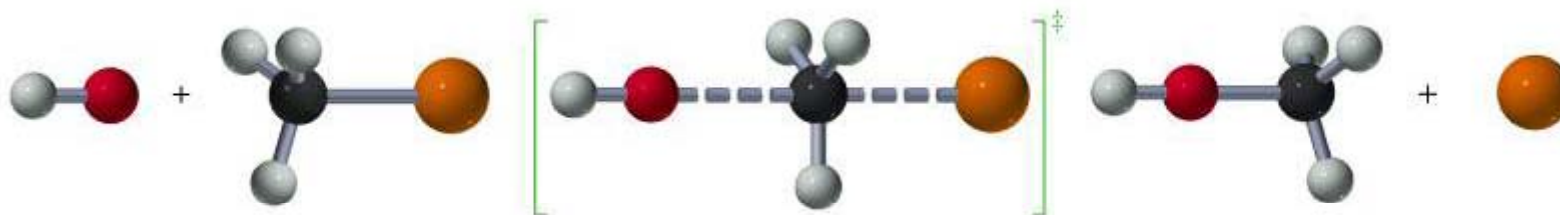
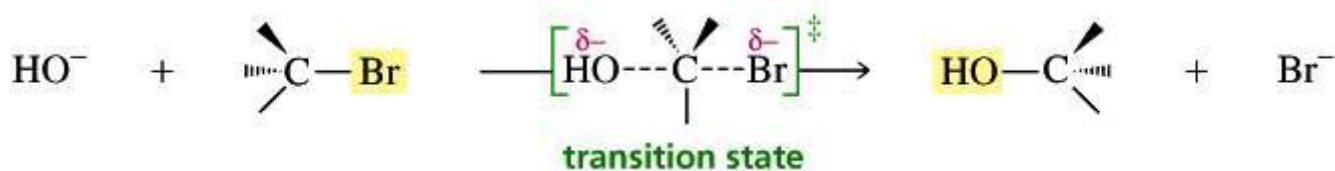
■ سرعت واکنش به غلظت نوکلئوفیل و ماده اولیه بستگی دارد.

$$\text{rate} = \frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$$

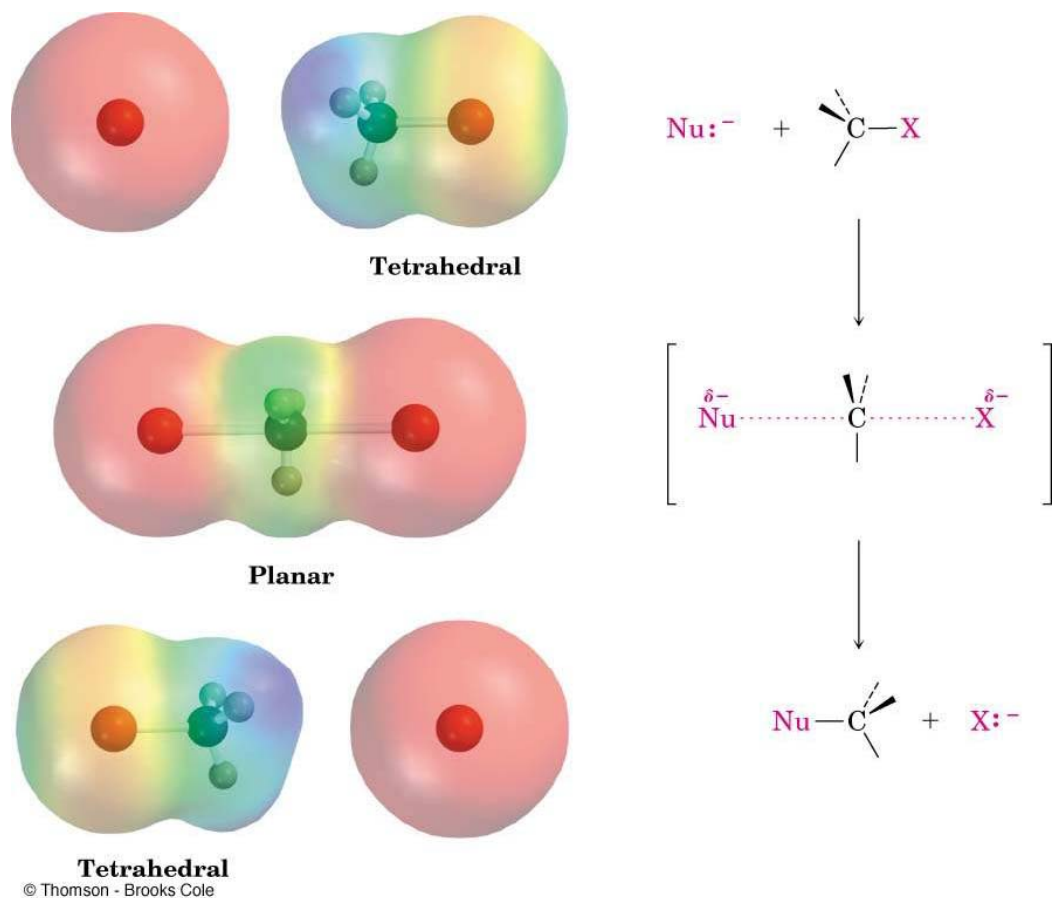
■ به این واکنش جانشینی نوکلئوفیلی نوع دوم می گویند.



نوکلئوفیل از سمت پشت حمله کرده و هالوژن از سمت جلو خارج می شود. در حدواسط هر دو ملکول حضور دارند.

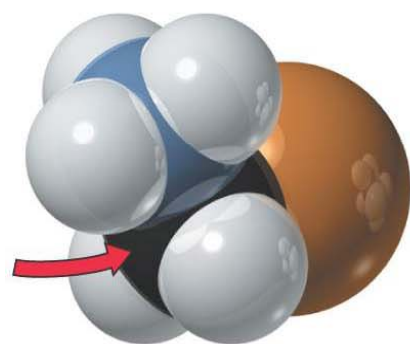


در این شکل هم ابر الکترونی مواد نمایش داده شده است.

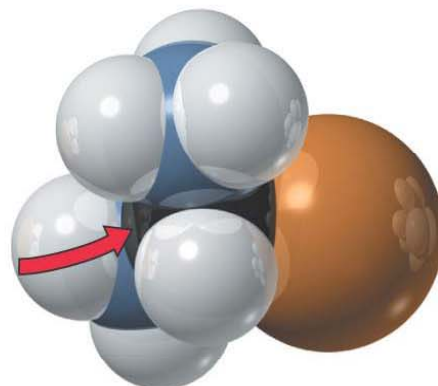
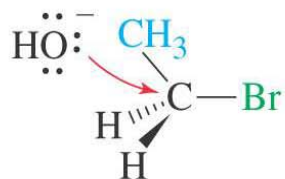




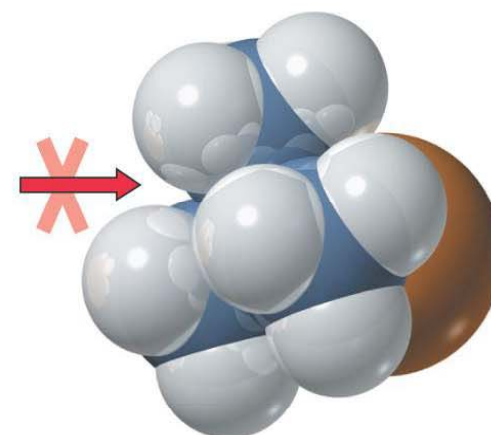
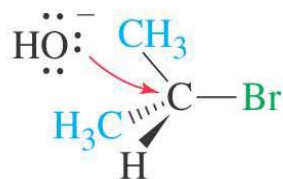
در اینجا سه نوع آلکیل هالید را نشان می دهد که آلکیل هالید  
نوع سوم به دلیل ازدحام فضایی به سختی انجام می شود.



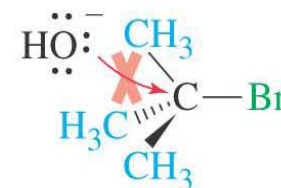
ethyl bromide ( $1^\circ$ )  
attack is easy



isopropyl bromide ( $2^\circ$ )  
attack is possible

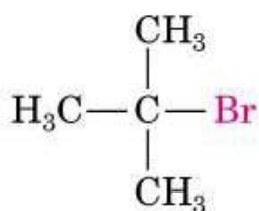


*t*-butyl bromide ( $3^\circ$ )  
attack is impossible



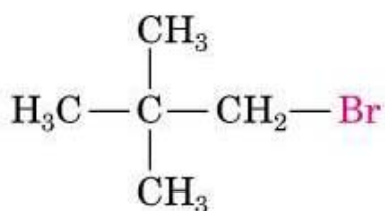
Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

در اینجا سرعت واکنش بررسی شده است.



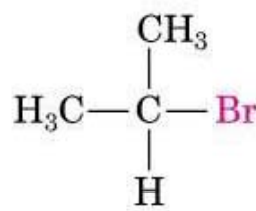
Tertiary

<1



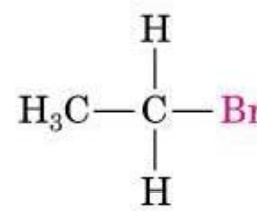
Neopentyl

1



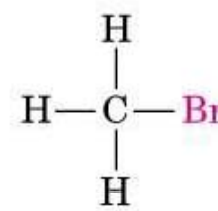
Secondary

500



Primary

40,000



Methyl

2,000,000

Relative reactivity

Less reactive

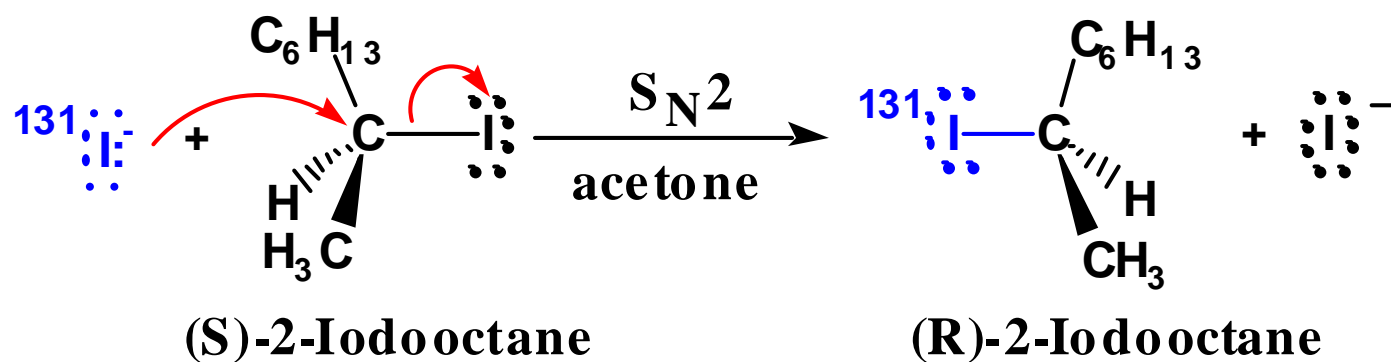
$S_N2$  reactivity

More reactive

© Thomson - Brooks Cole

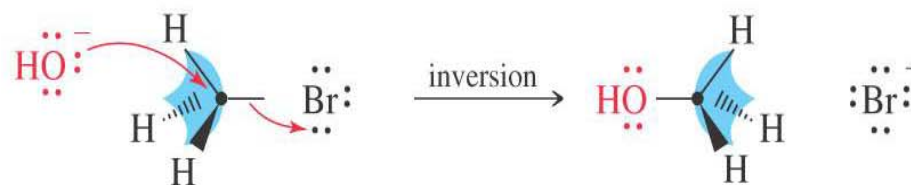
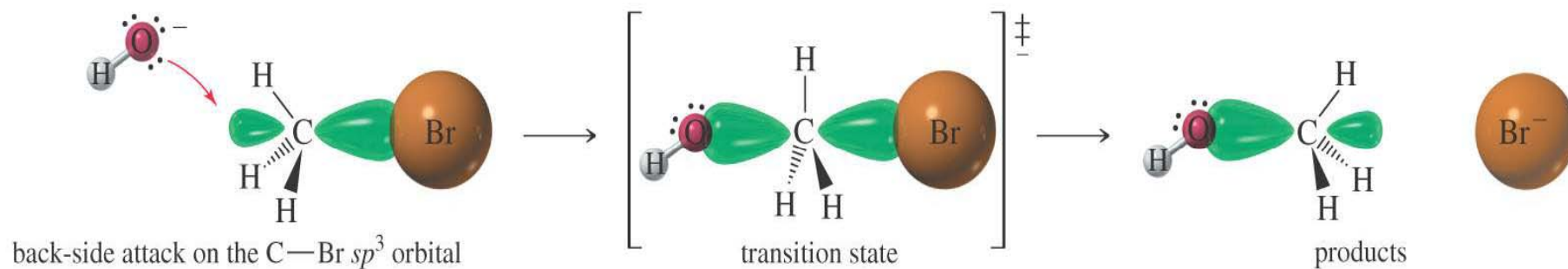
پس به طور کلی خواهیم داشت:  $CH_3X > 1^\circ > 2^\circ \gg 3^\circ$

به واکنش زیر دقت کنید مشاهده می کنید ماده اولیه با شیمی فضایی S وارد واکنش  $S_N2$  شده و محصول R به وجود آمده است. نتیجه می گیریم که در واکنش  $S_N2$  با تغییر کنفیگوراسیون همراه است.



علت این است که حمله از سمت پشت صورت گرفته است و گروه ترک کننده از سمت جلو خارج شده است. و شکل فضایی ملکول تغییر کرده است.





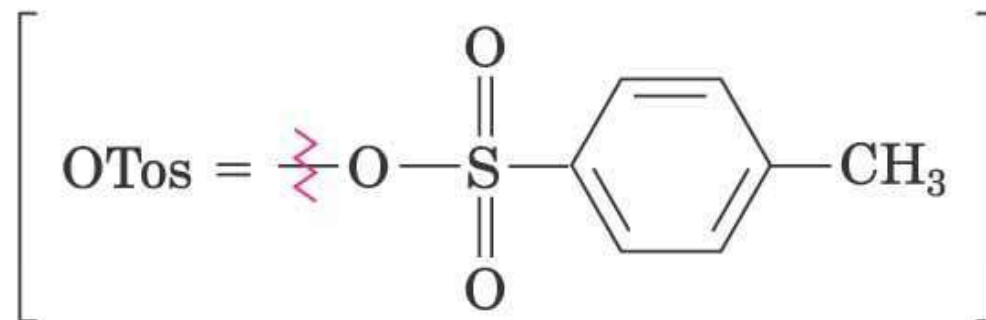
Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

گروه ترک کننده:

واکنش  $S_N2$  به شدت به گروه ترک کننده وابسته است. اگر گروه ترک کننده بنیان اسید قوی باشد واکنش سریع انجام می شود. توسیلات یکی از مهمترین ترک کننده ها است.



where  $X = Cl, Br, I, OTos$   
 $Nu = A \text{ nucleophile}$



©2004 Thomson - Brooks/Cole

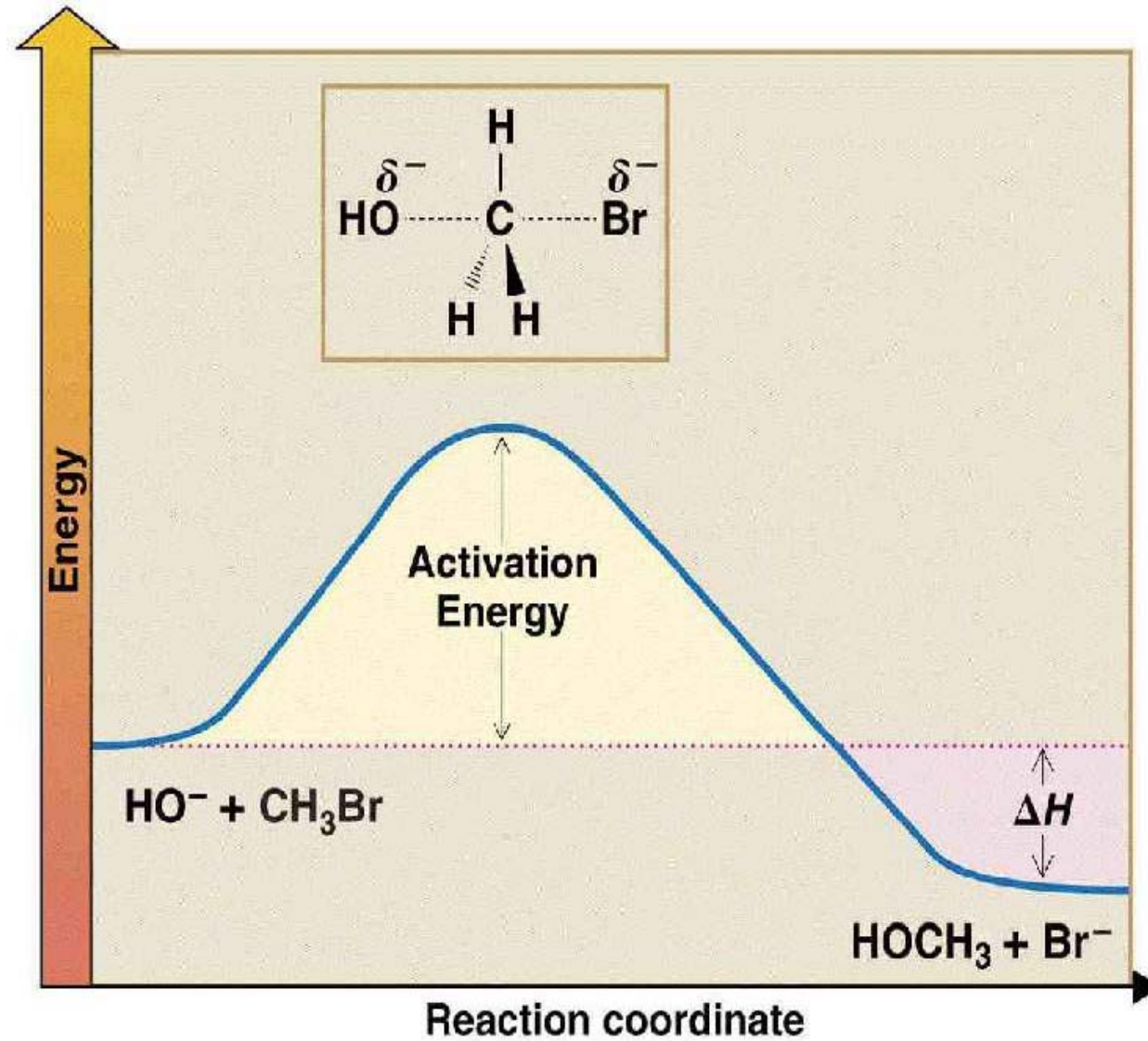
اثر حلال:

در این واکنشها از حلال پروتون دار مانند متانول و آب و حلال های قطبی مانند دی متیل سولفوکسید استفاده می شود.



rate	Relative Type	Solvent
1	polar protic	$\text{CH}_3\text{OH}$
7	polar protic	$\text{H}_2\text{O}$
1300	polar aprotic	DMSO
2800	polar aprotic	DMF
5000	polar aprotic	Acetonitrile

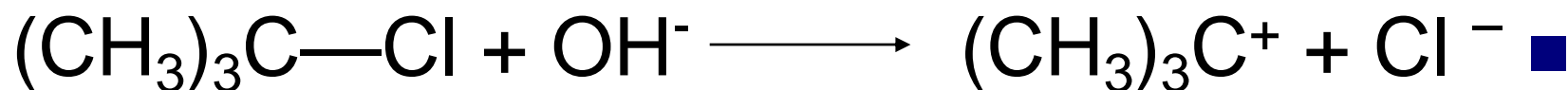
# دیاگرام انرژی:





■ مکانیسم دوم:

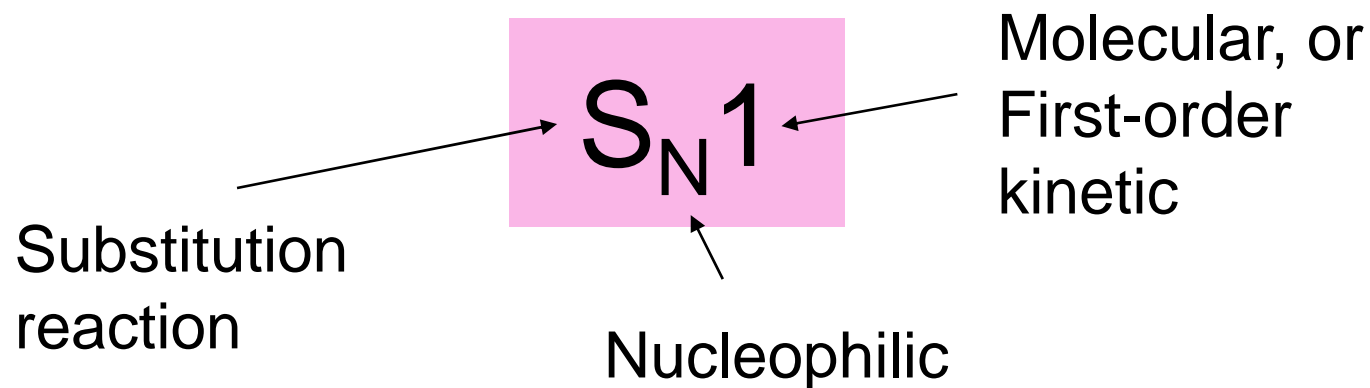
■ در این مکانیسم گروه ترک کننده خارج شده و یک کربوکاتیون ایجاد می کند.



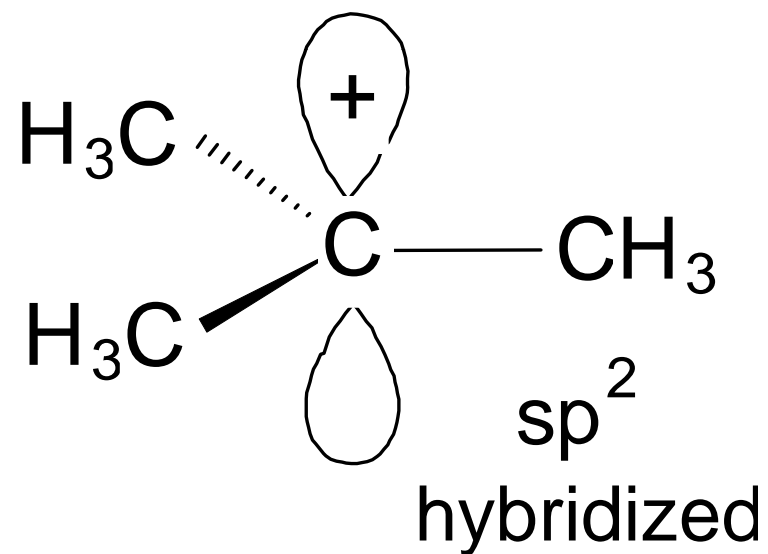
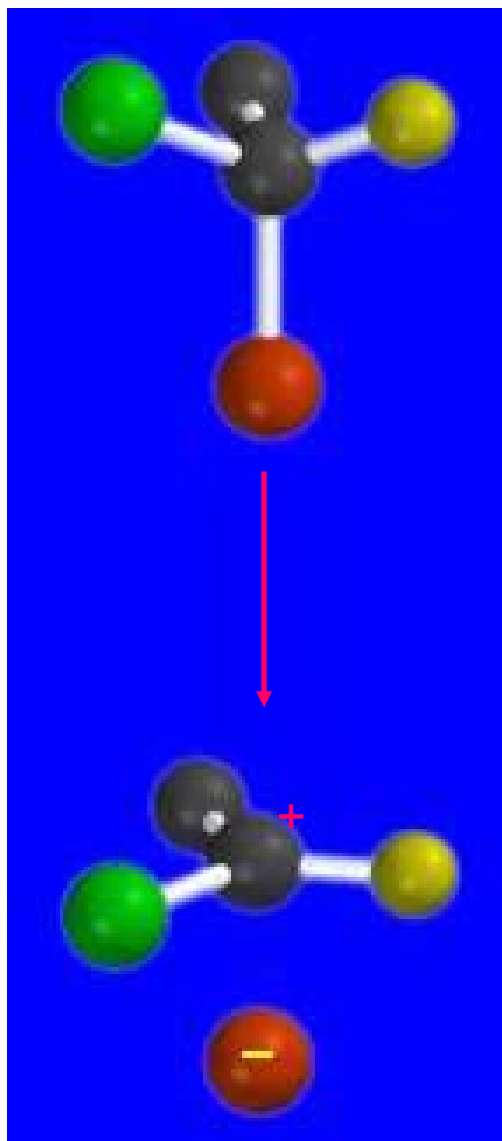
■ در تشکیل این حدواسط فقط یک ملکول دخالت دارد یعنی فقط الکیل هالید.



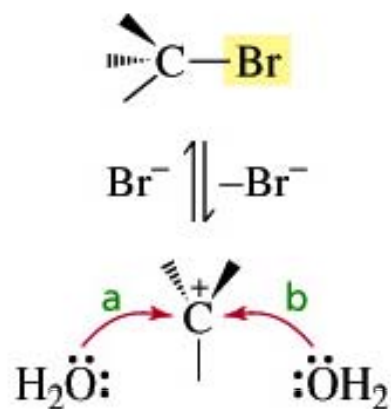
■ به این واکنش جانشینی نوکلئوفیلی نوع اول می گویند.



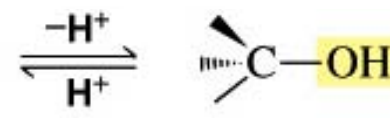
کربوکاتیون جزئی مثبتی است که دارای هیبرید  $sp^2$  است و به صورت مسطح است.



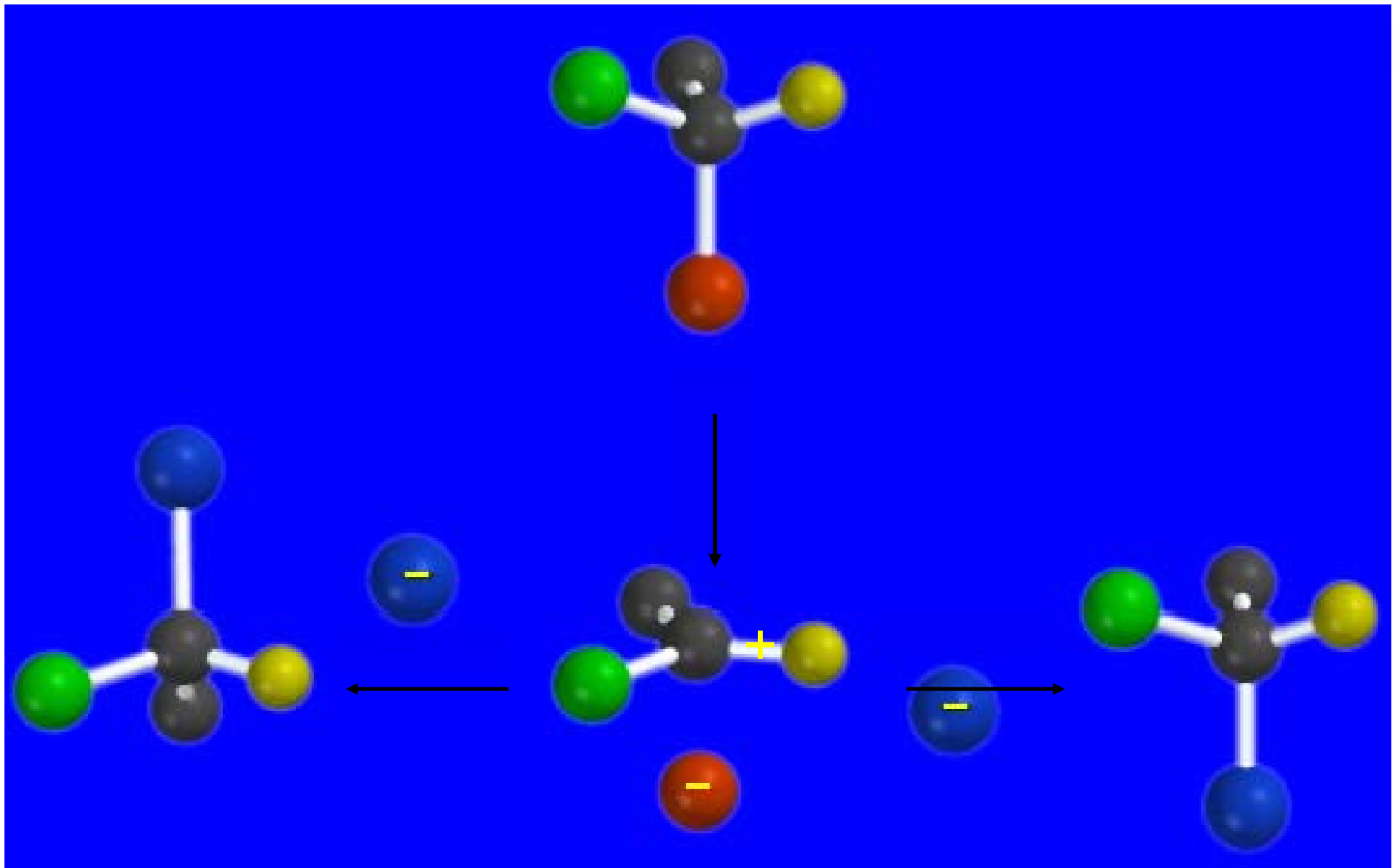
در واکنش  $S_N1$  هالوژن جدا می شود و کربوکاتیون به وجود می آید نوکلئوفیل از دو طرف می تواند به کربوکاتیون حمله کند و دو محصول تشکیل می شود.



inverted configuration  
relative to the configuration  
of the alkyl halide



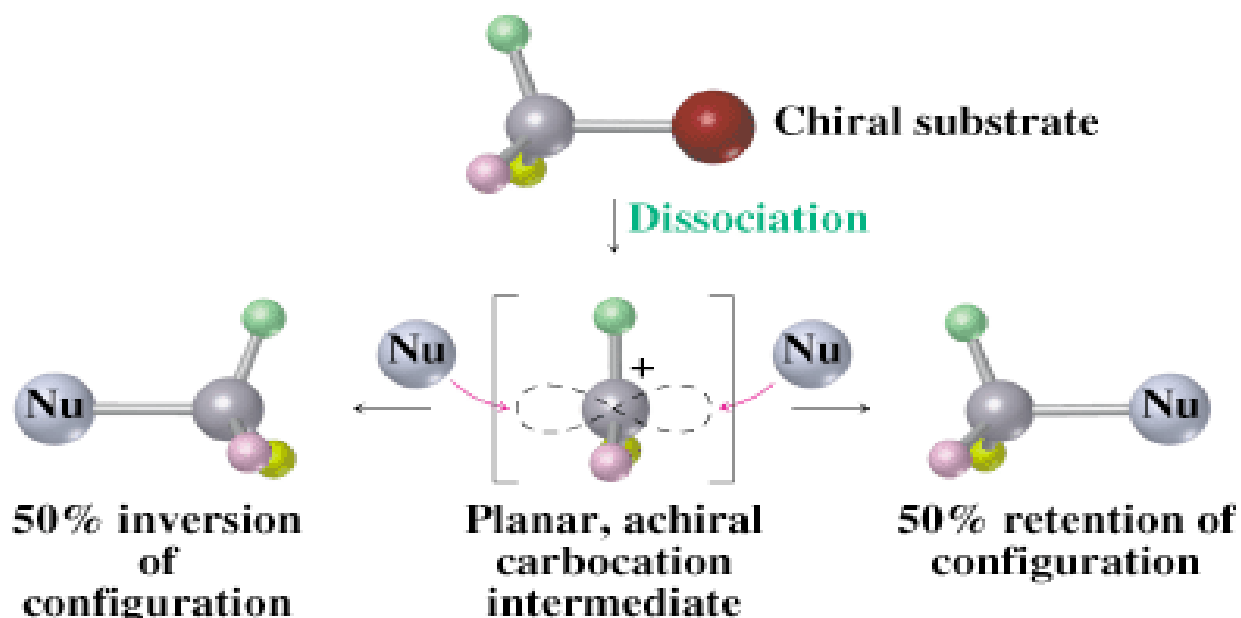
same configuration as  
the alkyl halide



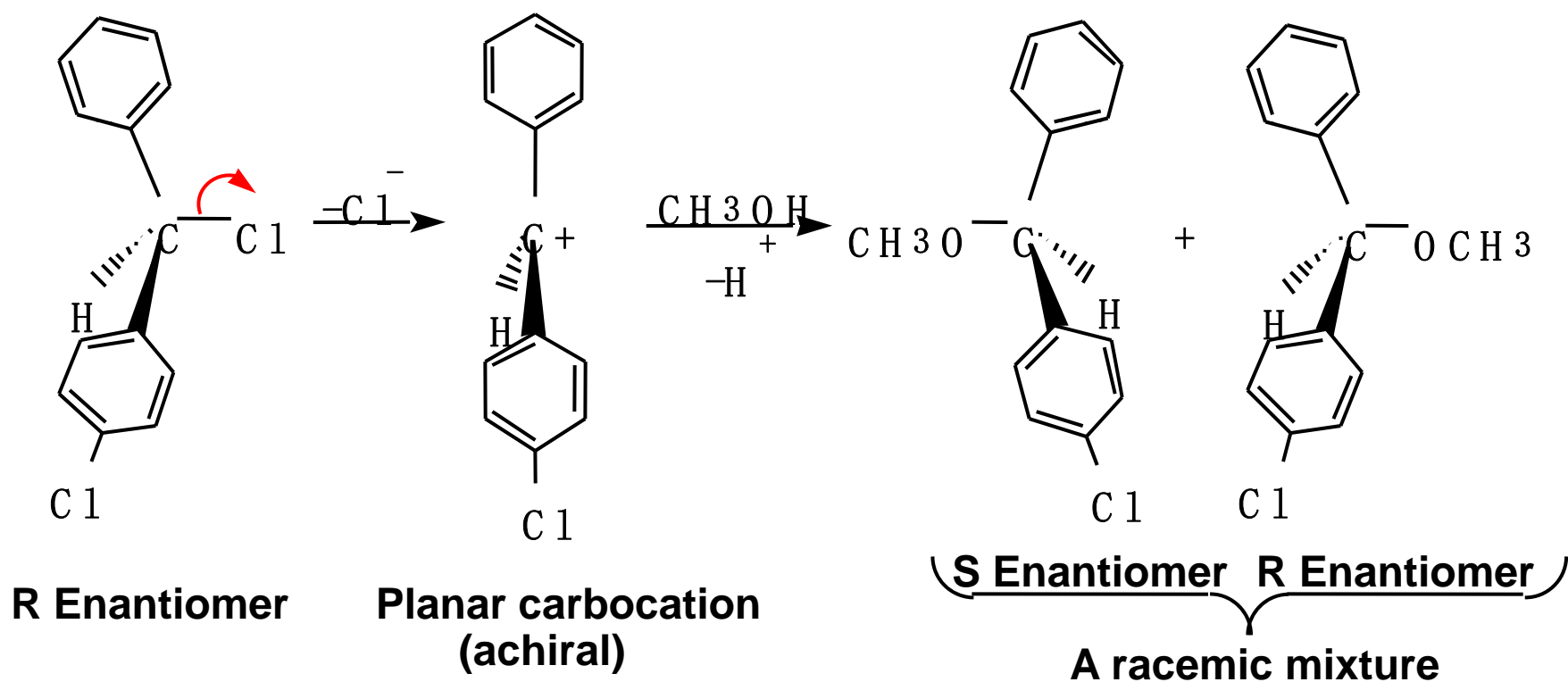
More than 50%

Less than 50%

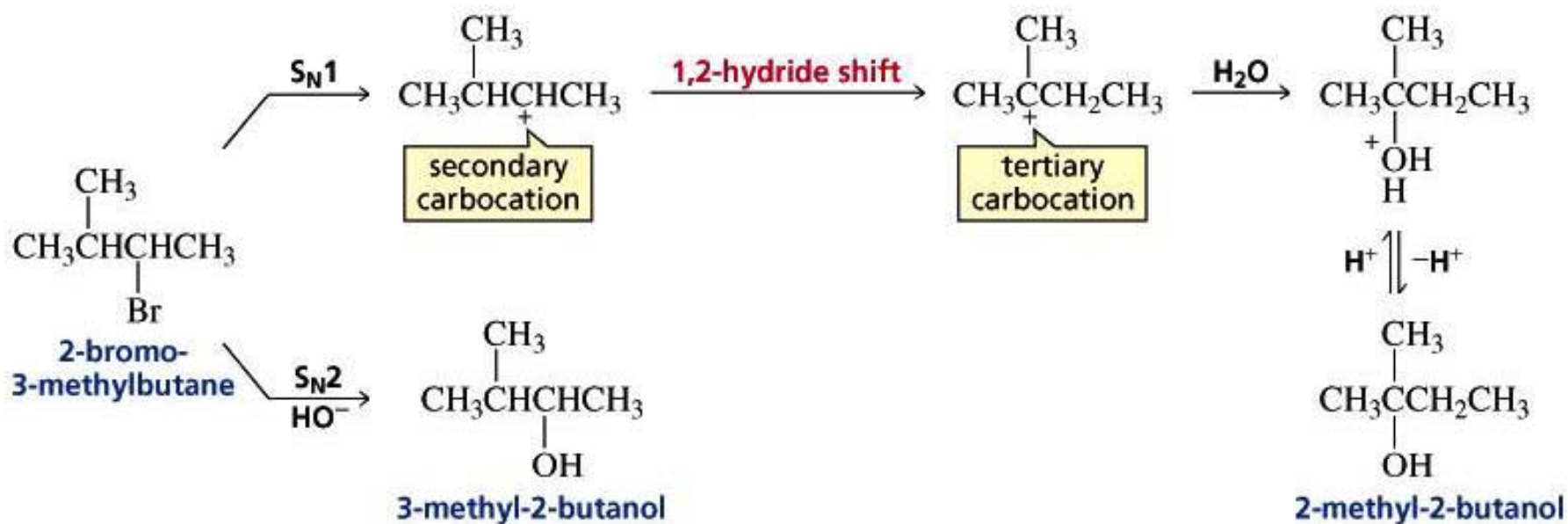
چون کربوکاتیون مسطح است پس نوکلئوفیل از هر دو طرف حمله می کند دو محصول تشکیل شده انانتیومر هم هستند که مخلوط راسمیک تشکیل می شود.



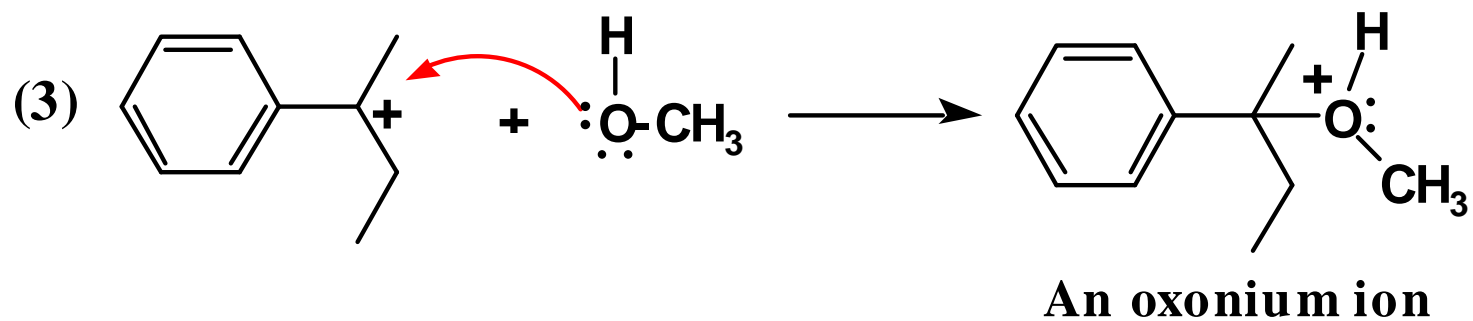
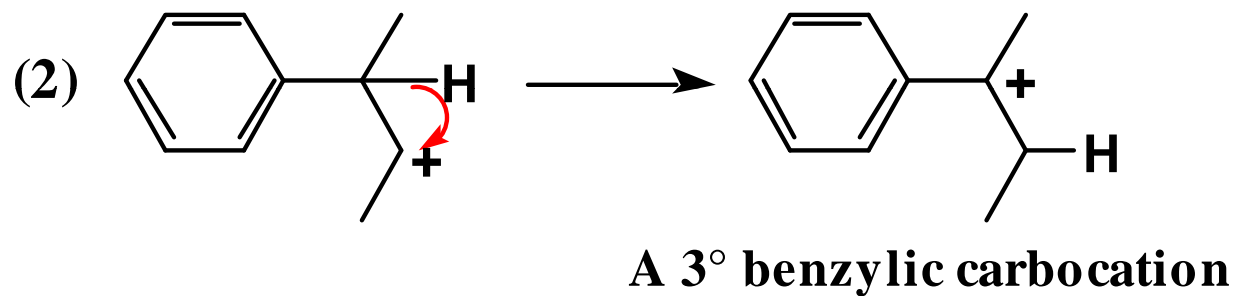
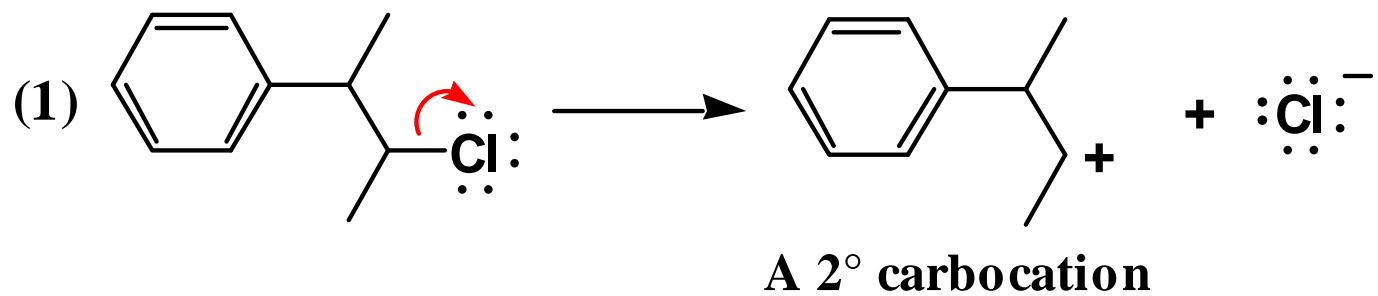
واکنش  $S_N2$  همراه با تغییر کنفیگوراسیون است در حالی که واکنش  $S_N1$  همراه با راسمیک شدن است.

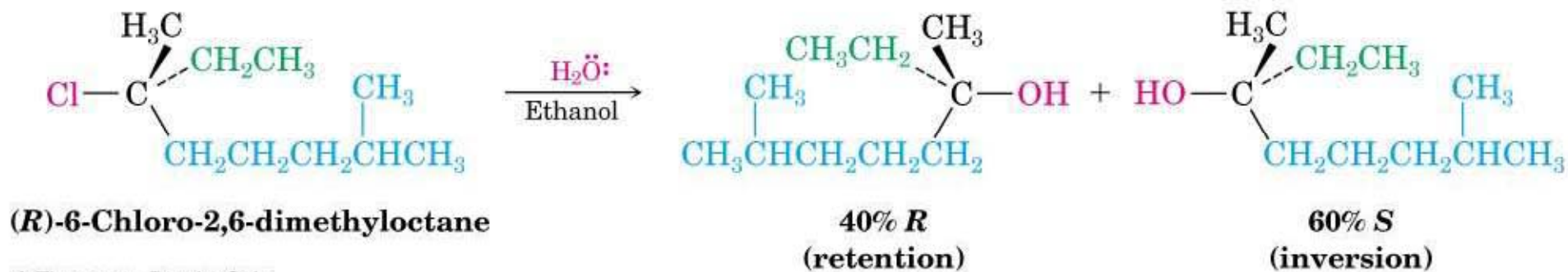
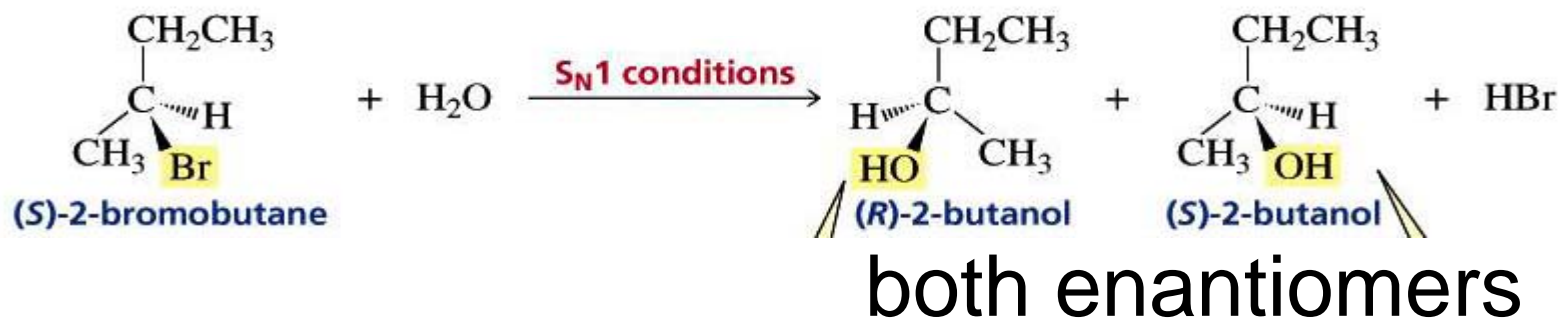


کربوکاتیون می تواند به نوع پایدارتر نوآرایی داشته باشد.



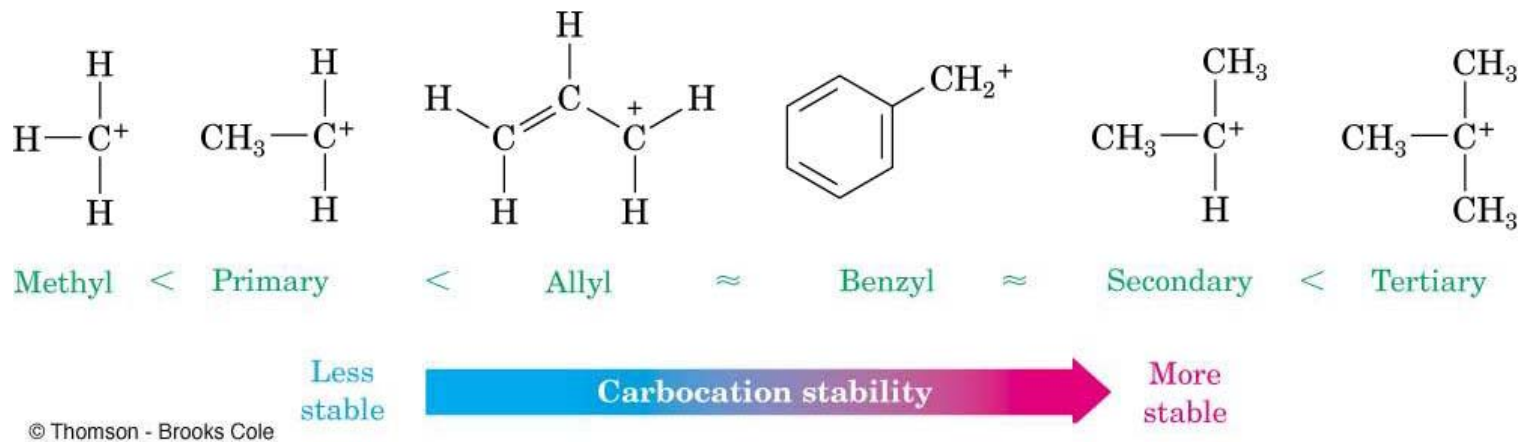


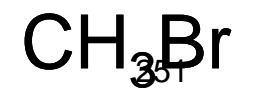
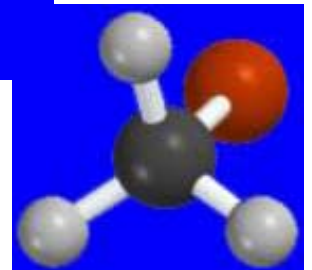
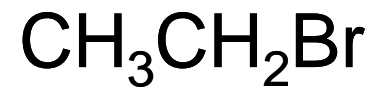
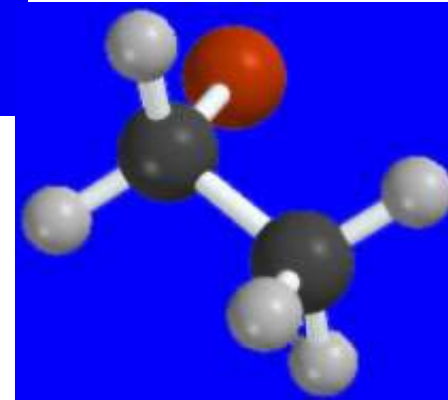
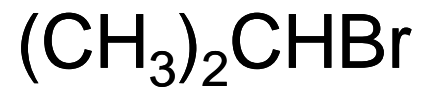
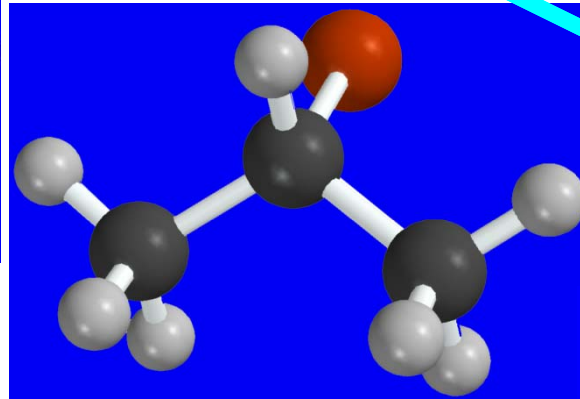
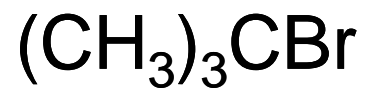
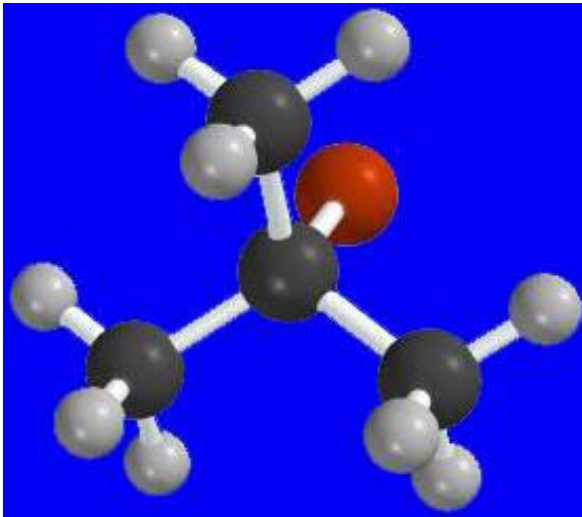




© Thomson - Brooks Cole

چون کربوکاتیون نوع سوم پایدارتر از همه است پس سریع تشکیل می شود پس واکنش  $S_N1$  را سریع تر انجام می دهد.





کاهش سرعت

اثر حلال:

واکنش SN1 در حلال قطبی با سرعت زیادی انجام می شود چون حلال کربوکاتیون را پایدار می کند.

Solvent	Dielectric constant	Relative rate
acetic acid	6	1
methanol	33	4
formic acid	58	5,000
water	78	150,000

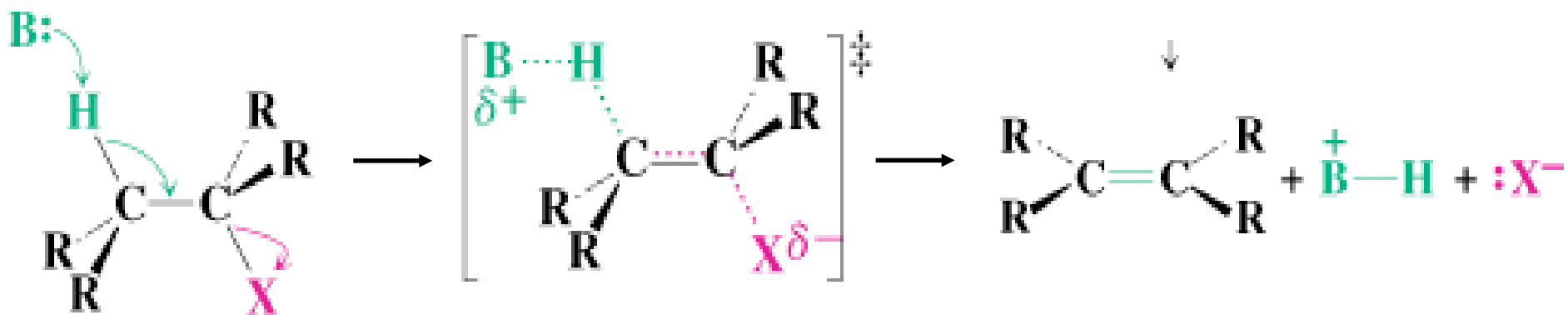
قطبیت زیاد

سرعت زیاد



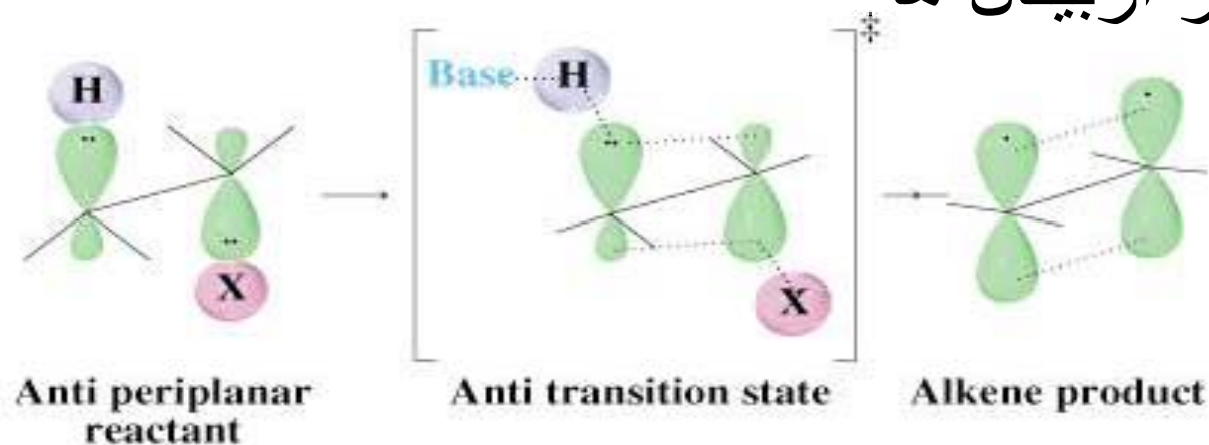
واکنشهای حذفی الکیل هالید ها:  
وقتی یک الکیل هالید مورد حمله یک باز قرار می گیرد HX حذف می شود و الکن را تولید می کند.  
در مورد حذف هم دو مکانیسم وجود دارد .  
مکانیسم اول مانند واکنش  $S_N2$  به طور همزمان صورت می گیرد یعنی باز هیدروژن را می گیرد و از طرف دیگر هم هالوژن حذف می شود.

در این حذف دو ملکول دخالت دارد پس به این واکنش  $E_2$  می گویند.



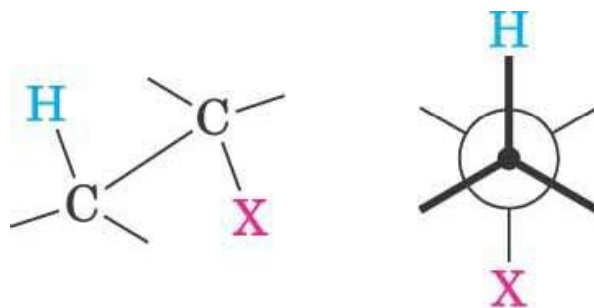
روی کربن کنار هالوژن چند هیدروژن وجود دارد باز فقط هیدروژن موقعیت آنتی نسبت به هالوژن را جدا می کند.

همپوشانی مجاز اربیتال ها

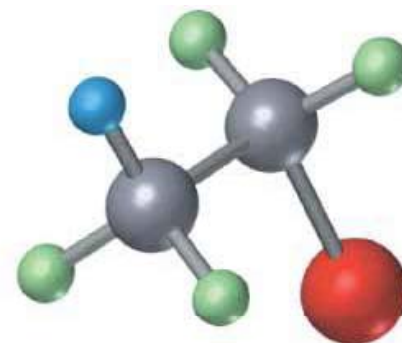




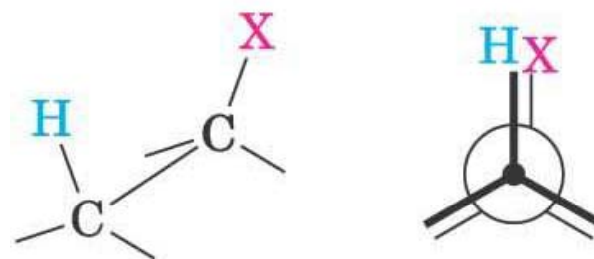
■ هیدروژن و هالوژن نسبت به هم آنتی هستند.



**Anti periplanar geometry (staggered, lower energy)**

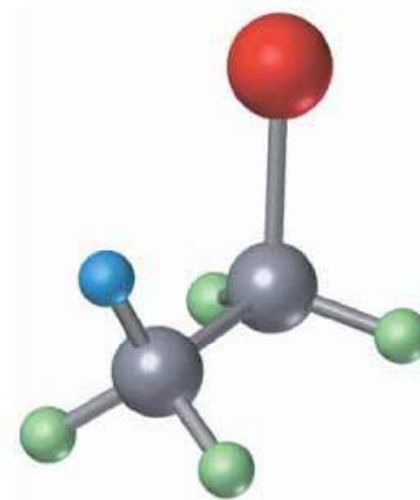


■ هیدروژن و هالوژن نسبت به هم سین هستند.

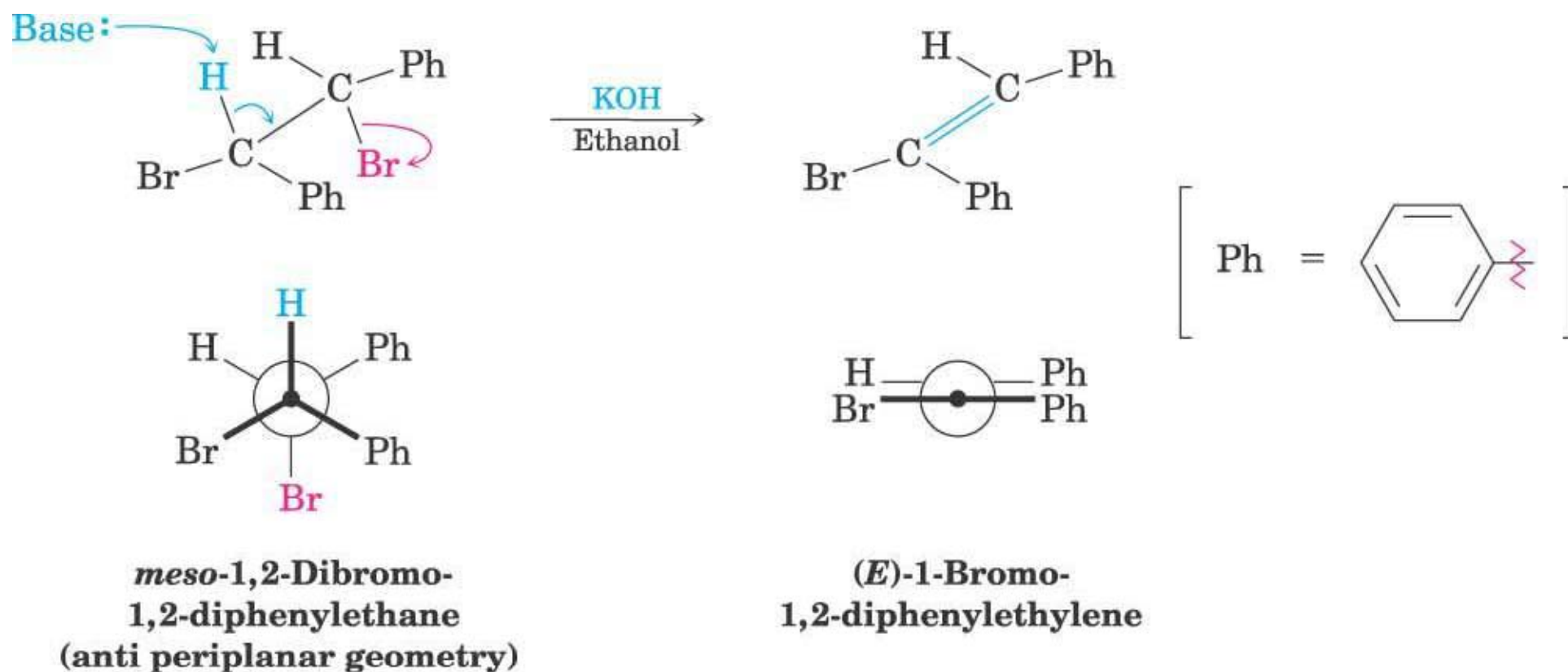


**Syn periplanar geometry (eclipsed, higher energy)**

©2004 Thomson - Brooks/Cole

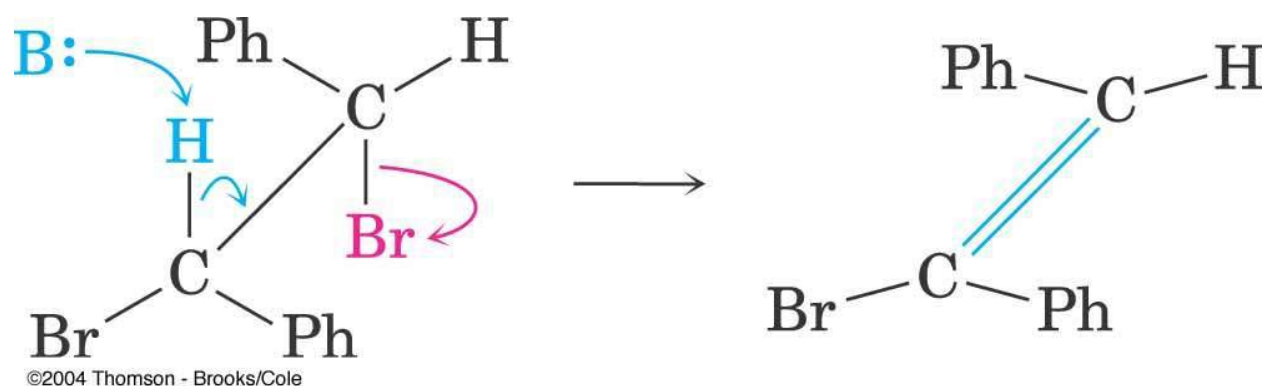


در این واکنش ترکیب مزو با باز واکنش می دهد و الکنی که تولید می شود E است.

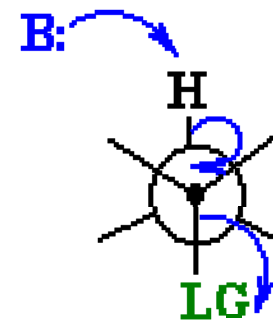
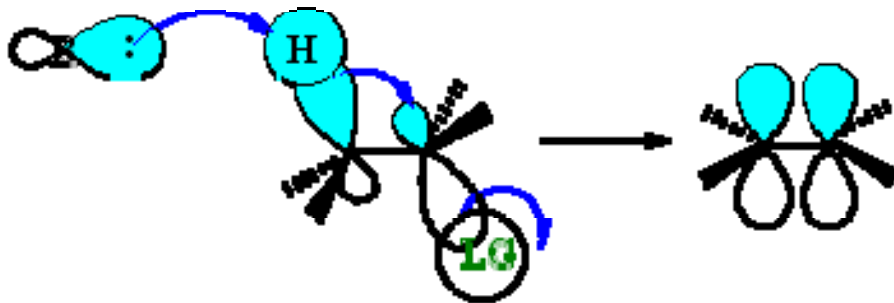


©2004 Thomson - Brooks/Cole

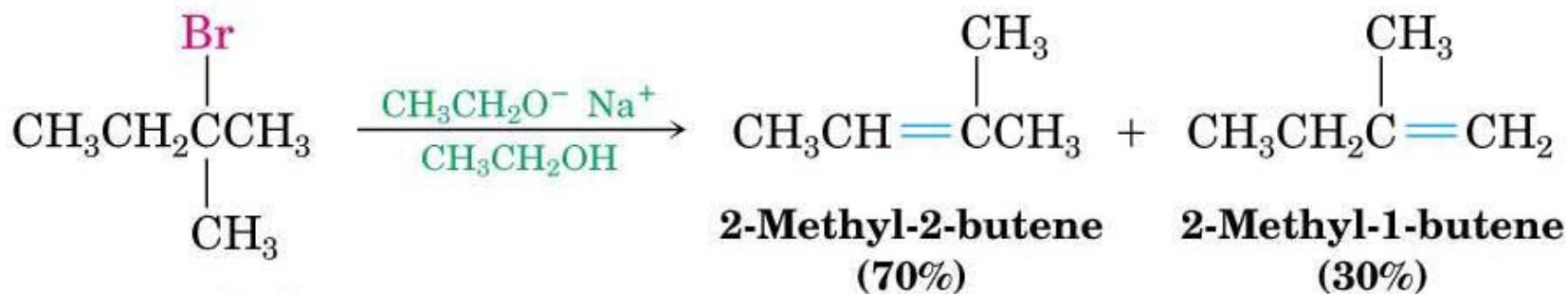
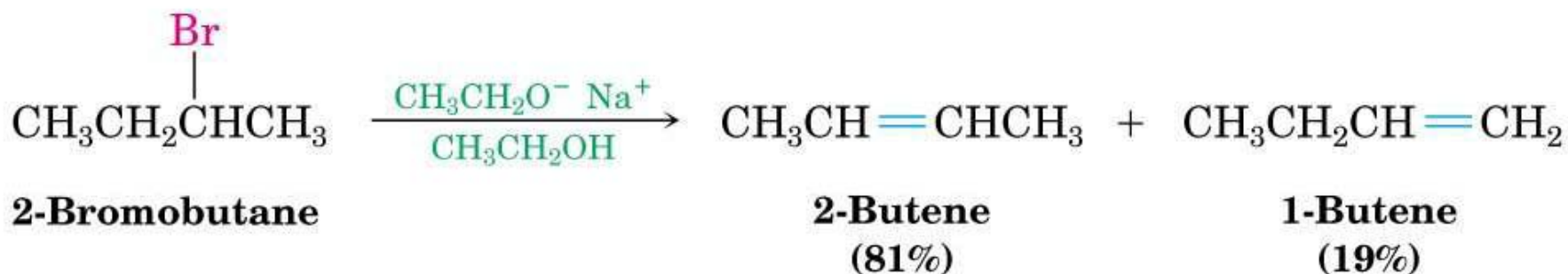
اگر ماده اولیه مزو نباشد الکنی که تولید می شود Z است.



# بررسی موقعیت آنتی به صورت خطی و اربیتالی و فرم نیومن:



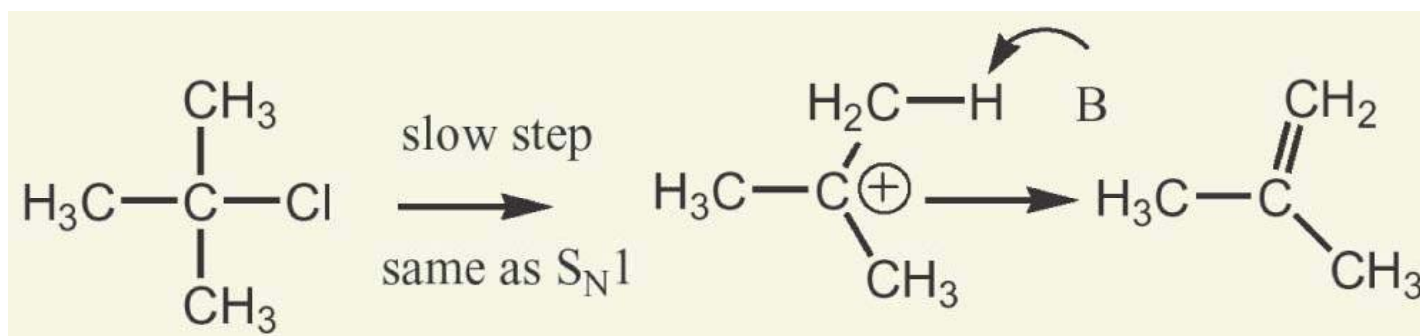
وقتی دو هیدروژن آنتی داشته باشیم پس بعد از حذف دو الکن تولید خواهد شد. و الکن با استخلاف بیشتر محصول اصلی است.



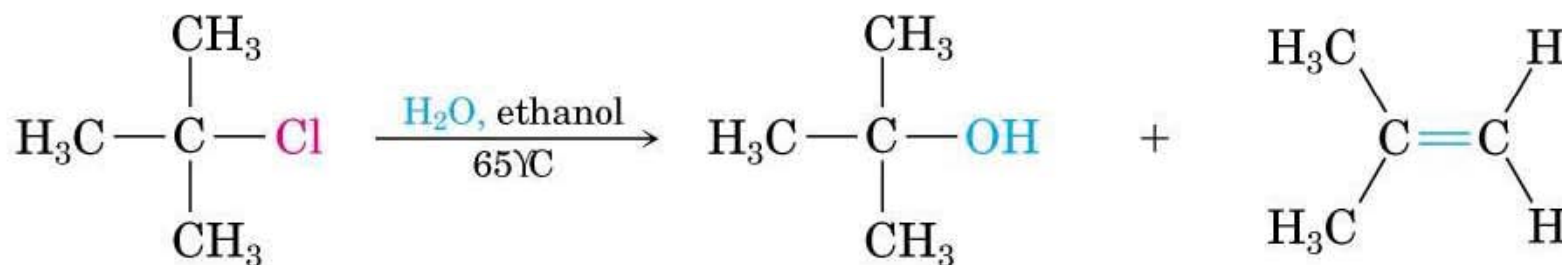
© Thomson - Brooks Cole

مکانیسم دوم مانند واکنش  $S_N1$  است یعنی هالوژن جدا شده و یک کربوکاتیون تشکیل می شود. بعد باز هیدروژن را می گیرد در تشکیل حدواسط یک ملکول دخالت دارد پس به این واکنش  $E_1$  می گویند.

$$V = k [RX] \blacksquare$$



وقتی واکنش در یک حلال خالص انجام شود که حلال به عنوان باز هم است واکنش حذف  $E_1$  و  $SN_1$  همزمان انجام می شود.



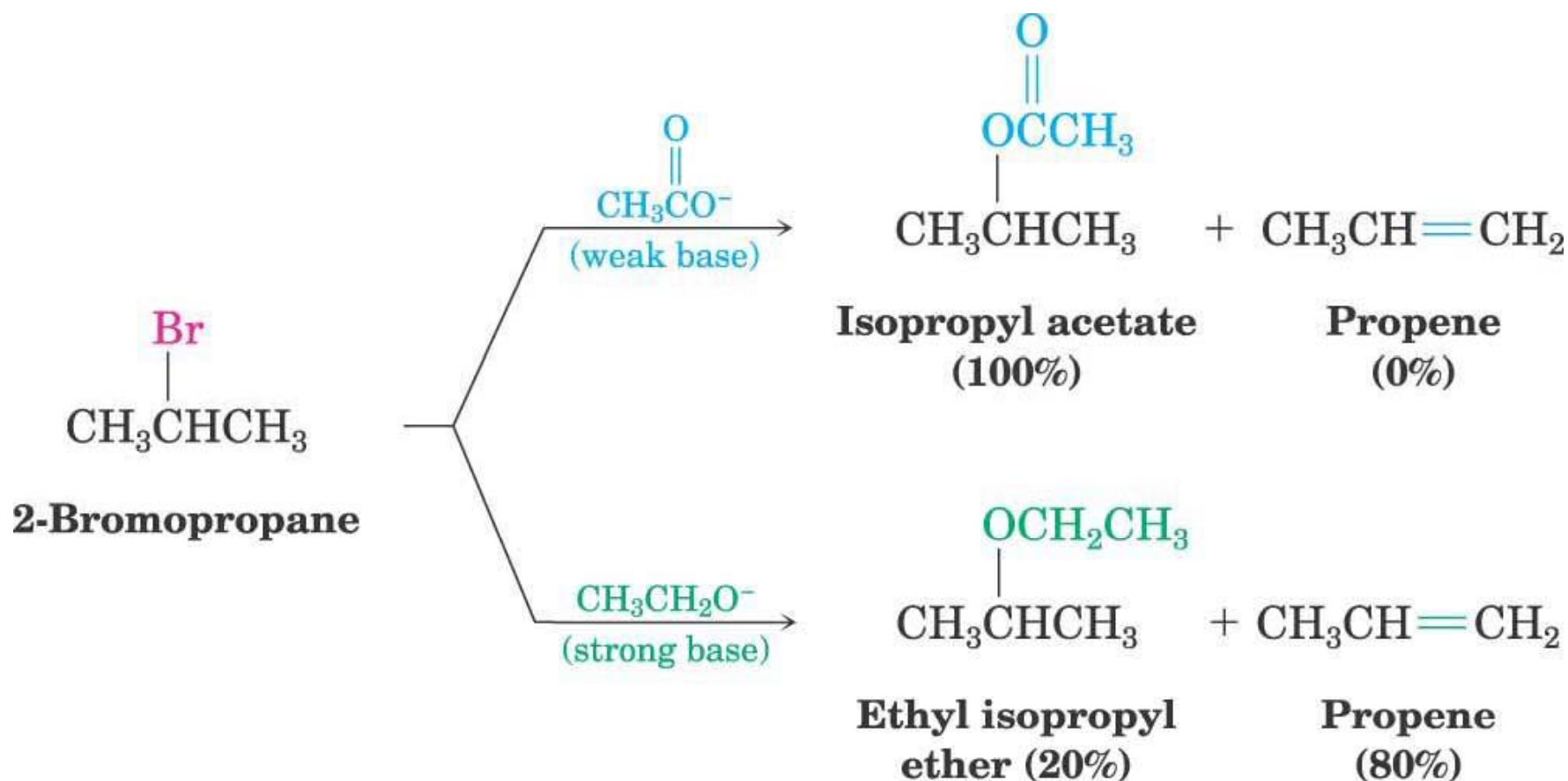
**2-Chloro-2-methylpropane**

**2-Methyl-2-propanol**  
(64%)

**2-Methylpropene**  
(36%)

© Thomson - Brooks Cole

الکیل هالید های نوع دوم از طریق هر یک از چهار مکانیسم می توانند واکنش دهند اما با انتخاب شرایط مناسب فقط یکی از واکنش ها را می توان انجام داد. اگر باز قوی استفاده شود  $E_2$  و  $S_N2$  انجام می شود







كاتبان

# شیمی آلی (1)

(رشته شیمی)

سه واحد نظری

مؤلف: طیبه پرتوی

تهیه کننده: دکتر بخشعلی معصومی

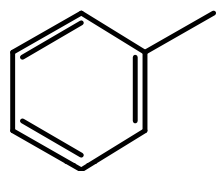
دانشگاه پیام نور مرکز تبریز

شیمی آلی (1)

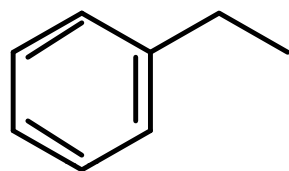
فصل 9: بنزن و آروماتیسیته

## نام گذاری ترکیبات بنزن:

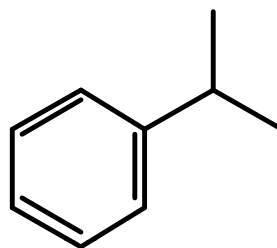
بسیاری از ترکیبات بنزن دارای یک نام عمومی هستند مانند  
پایین:



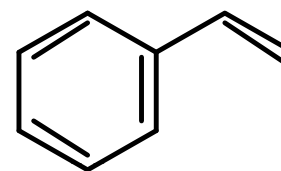
**Toluene**



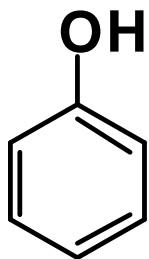
**Ethylbenzene**



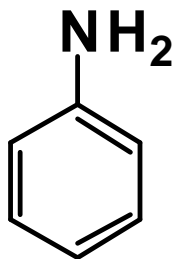
**Cumene**



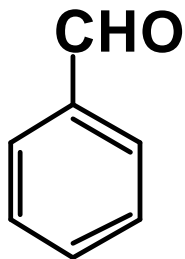
**Styrene**



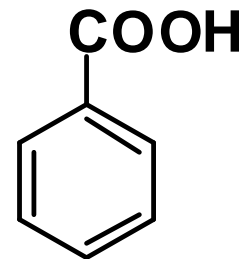
**Phenol**



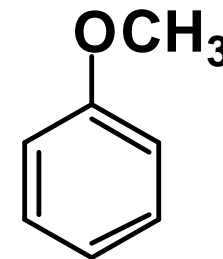
**Aniline**



**Benzaldehyde**

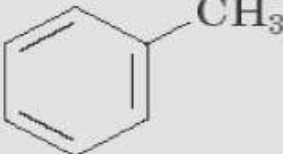
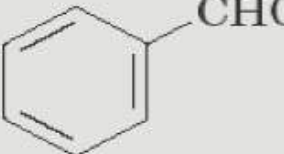
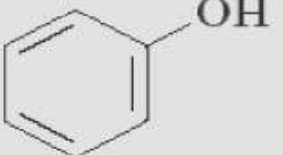
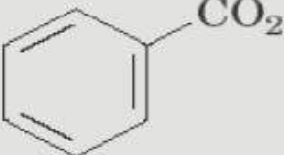
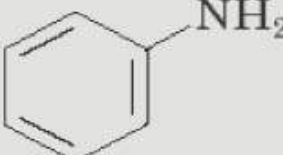
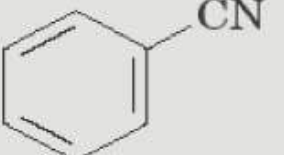
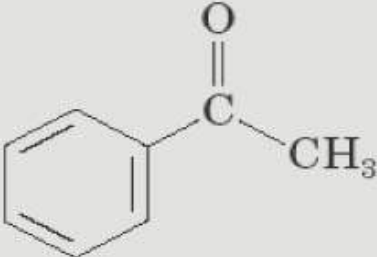
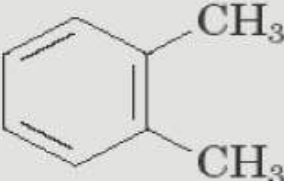
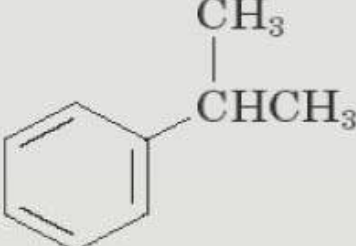
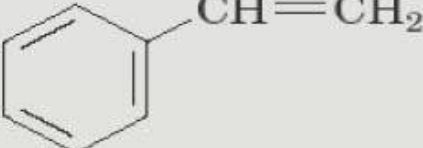


**Benzoic acid**



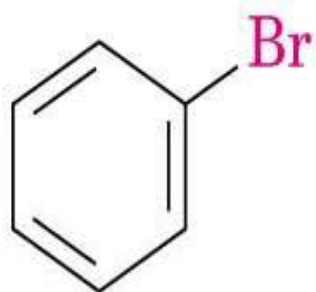
**Anisole**

**TABLE 15.1** Common Names of Some Aromatic Compounds

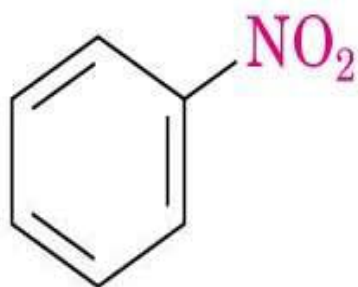
Formula	Name	Formula	Name
	Toluene (bp 111°C)		Benzaldehyde (bp 178°C)
	Phenol (mp 43°C)		Benzoic acid (mp 122°C)
	Aniline (bp 184°C)		Benzonitrile (bp 191°C)
	Acetophenone (mp 21°C)		<i>ortho</i> -Xylene (bp 144°C)
	Cumene (bp 152°C)		Styrene (bp 145°C)

## نام گذاری مشتقات بنزن:

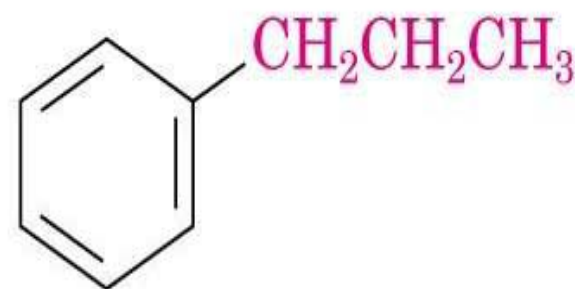
- برای نامگذاری مشتقات بنزن که یک استخلاف دارند اول نام شاخه یا استخلاف آورده می شود بعد کلمه بنزن



**Bromobenzene**  
© Thomson - Brooks Cole

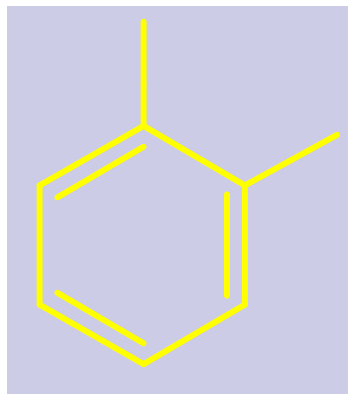


**Nitrobenzene**



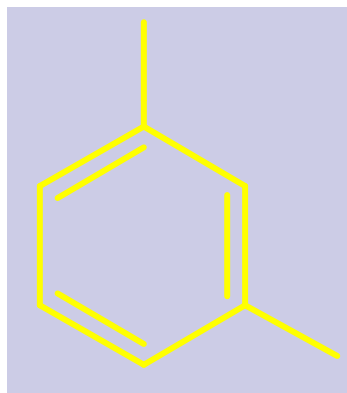
**Propylbenzene**

اگر بنزن دارای دو استخلاف باشد بستگی به قرار گرفتن آنها روی حلقه دارد اگر کنار هم باشند آرتو اگر یک کربن فاصله باشد متا و اگر مقابل هم باشند پارا می نامیم. که به صورت مخفف می توان بکار برد.



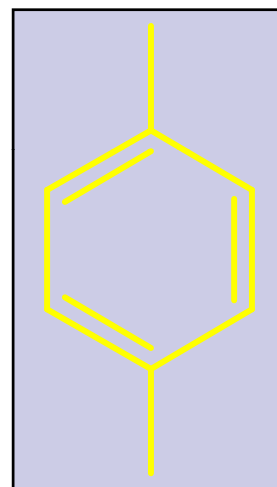
1,2 = ortho

(abbreviated *o*-)



1,3 = meta

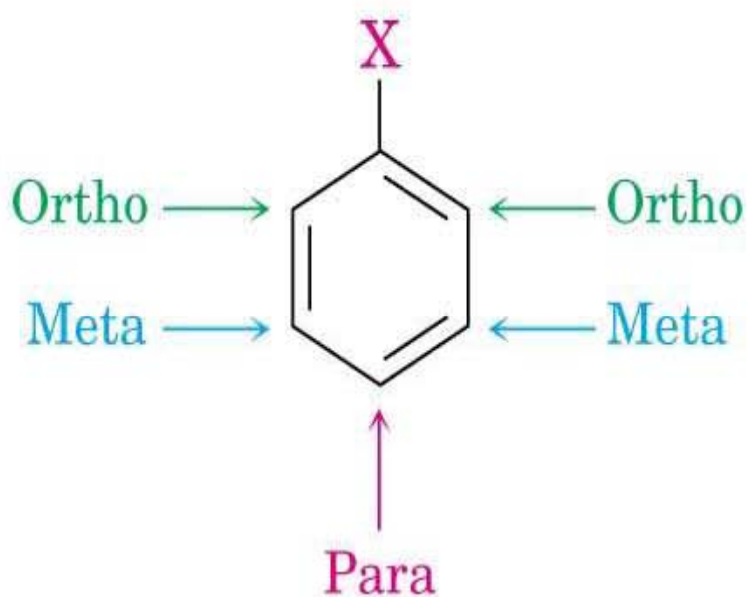
(abbreviated *m*-)



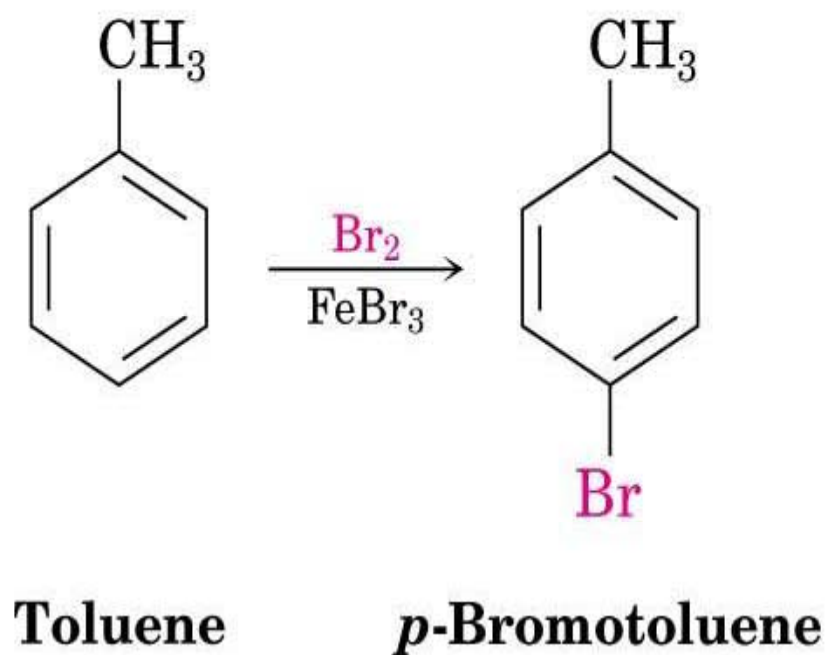
1,4 = para

(abbreviated *p*-)

■ که به طور کلی به صورت زیر می توان نمایش داد.

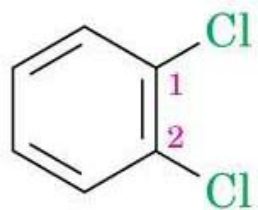


© Thomson - Brooks Cole

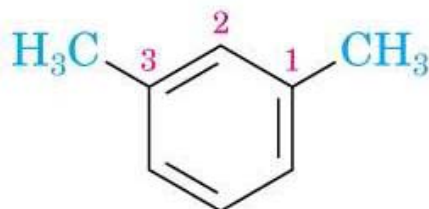




برای نامگذاری اگر نام قدیمی داشته باشد بعد از نام استخلاف نام قدیمی ترکیب را به کار می‌بریم.  
اگر نام قدیمی نداشت بعد از نام استخلافها کلمه بنزن را بکار می‌بریم.



*ortho*-Dichlorobenzene  
1,2 disubstituted




*meta*-Xylene  
1,3 disubstituted



*para*-Chlorobenzaldehyde  
1,4 disubstituted

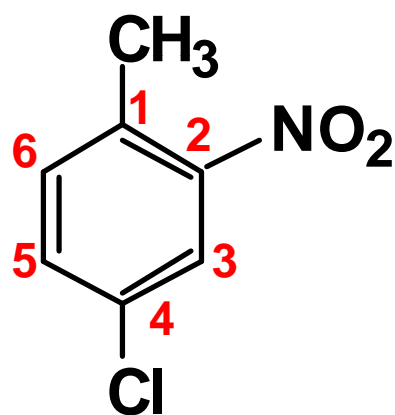
© Thomson - Brooks Cole



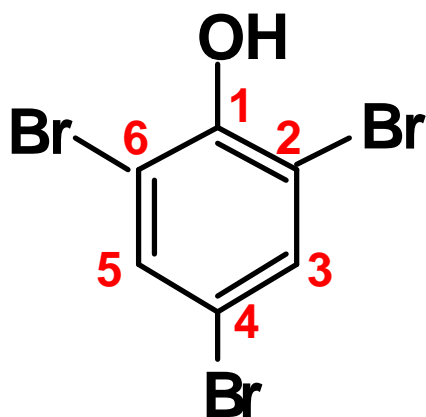
اگر بیش از دو استخلاف داشته باشیم شماره گذاری می کنیم.  
به طوری که مجموع اعداد کمتر شود.

اگر نام قدیمی داشته باشد شماره گذاری از نام قدیمی شروع می شود  
بعد از شماره و نام استخلافها نام قدیمی ترکیب را به کار می بریم.

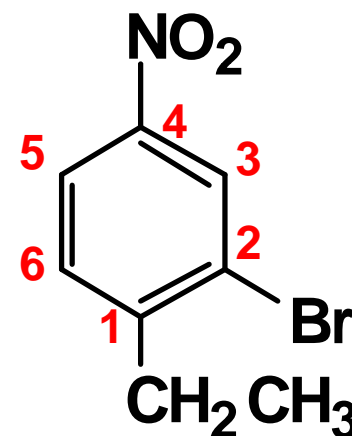
اگر نام قدیمی نداشت بعد از شماره و نام استخلافها کلمه بنزن را بکار می بریم.



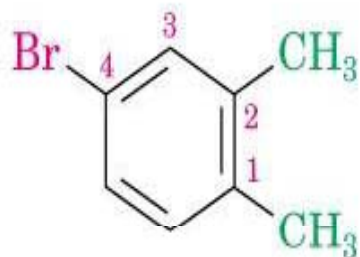
**4-Chloro-2-nitro-  
toluene**



**2,4,6-Tribromo-  
phenol**



**2-Bromo-1-ethyl-4-  
nitrobenzene**

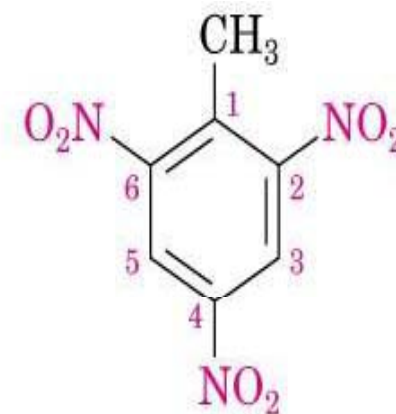


**4-Bromo-1,2-dimethylbenzene**

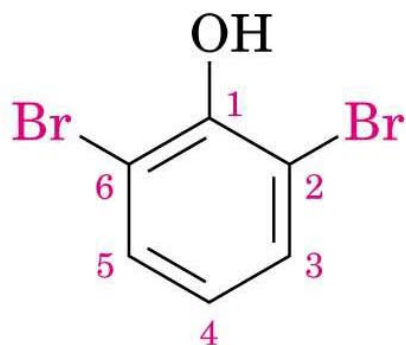
© Thomson - Brooks Cole



**2-Chloro-1,4-dinitrobenzene**

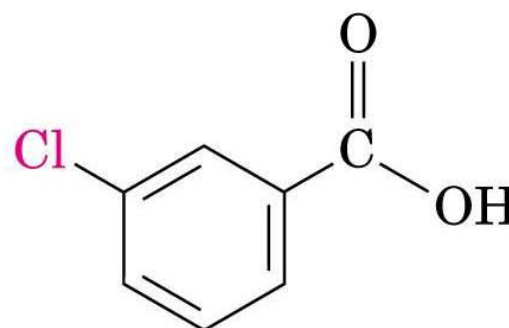


**2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)**



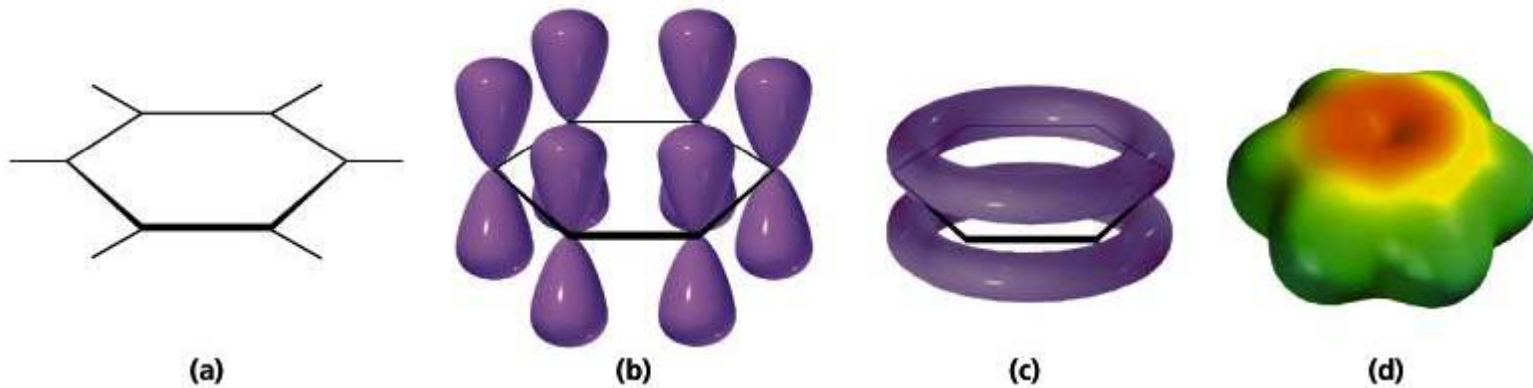
**2,6-Dibromophenol**

© Thomson - Brooks Cole



***m*-Chlorobenzoic acid**

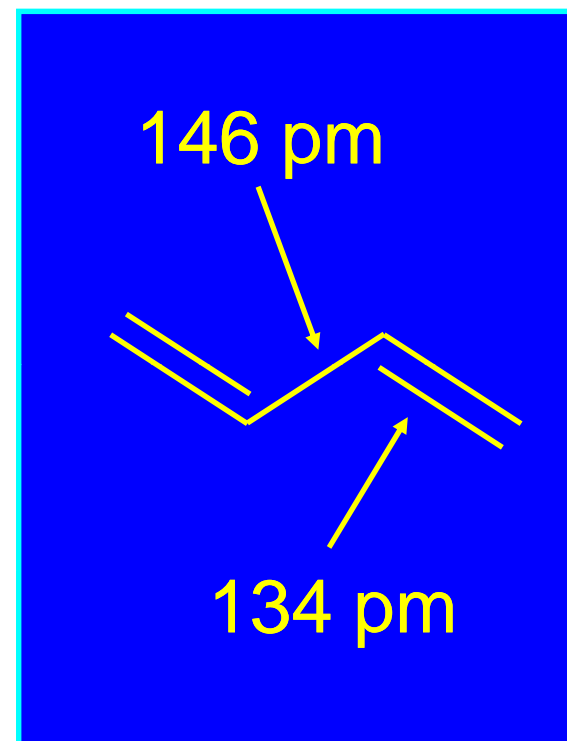
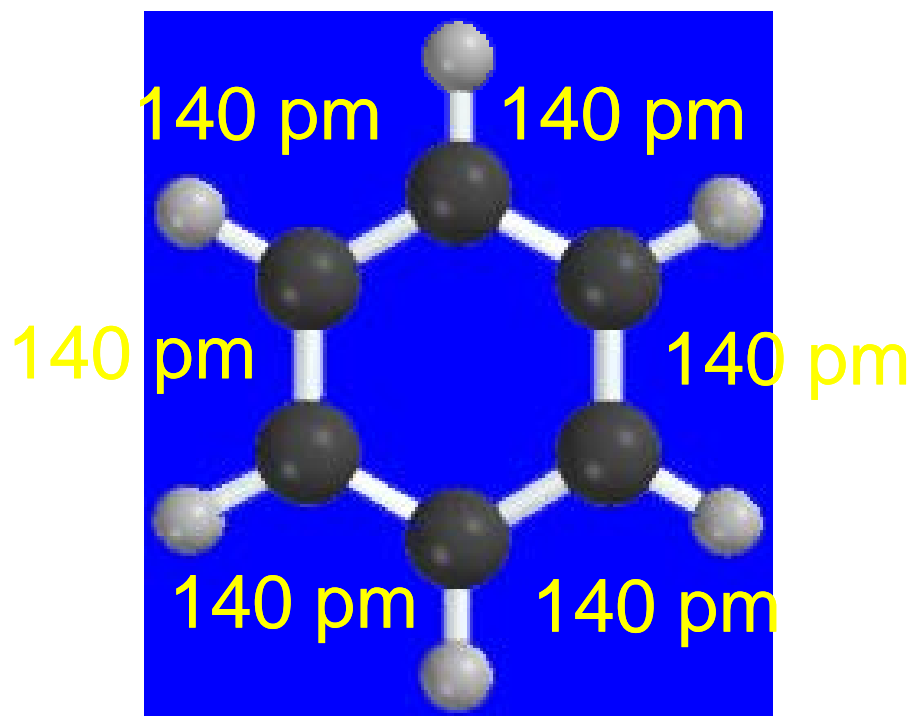
## پیوند در بنزن:



(a) پیوند کربن-کربن و کربن-هیدروژن سیگما است.

(b) اربیتال پی کربن با کربن کناری پیوند پی را ایجاد می کند.

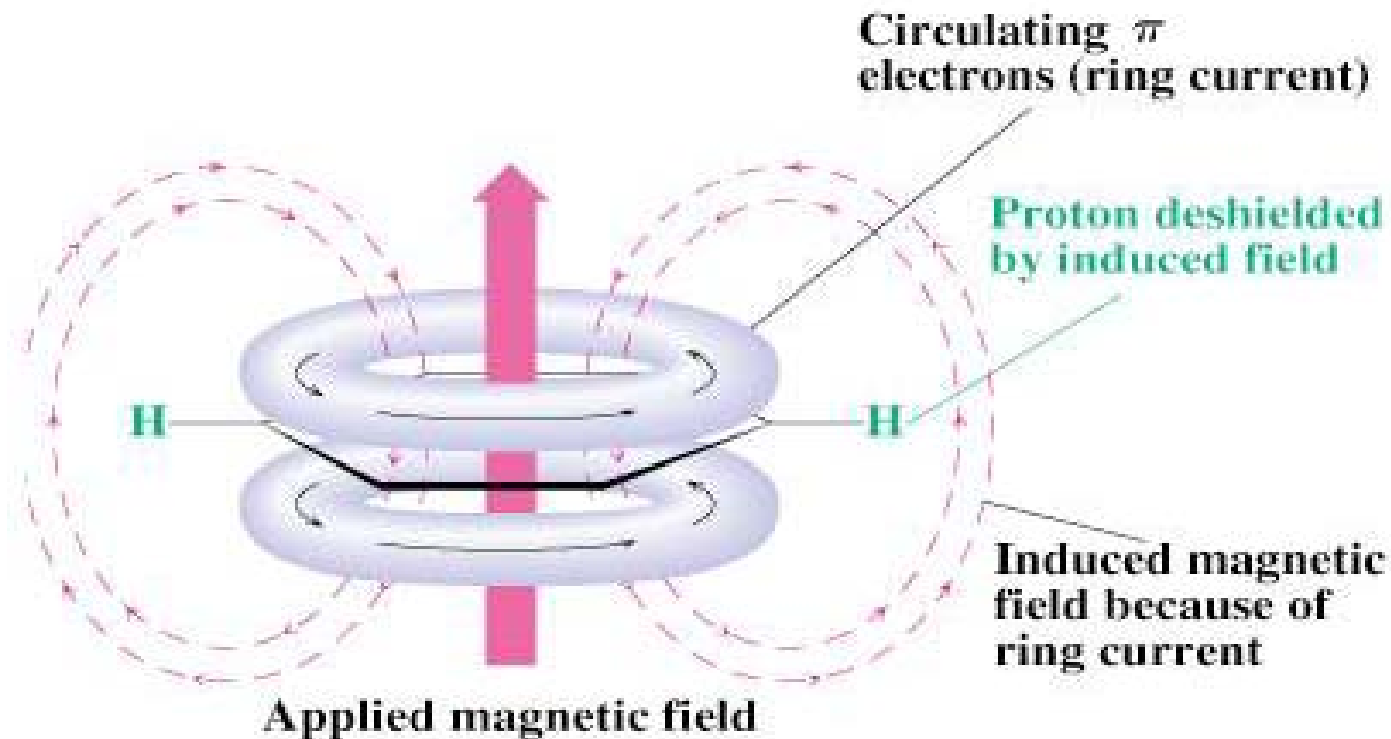
(c) الکترونها پی می توانند در بالا و پایین قرار گیرند.



همه پیوندهای کربن-کربن در بنزن 140 پیکومتر اندازه دارند.  
 در حالی که پیوند دوگانه در یک دی آن مزدوج 134 و پیوند ساده  
 146 پیکومتر اندازه دارند.

## جریان حلقه:

- همان گونه که قبلا اشاره شد طول پیوند دو گانه و ساده در بنزن یکسان است که علت آن چرخش الکترونهاى پیوند پی است که این چرخش ایجاد یک جریان یا میدان می کند.



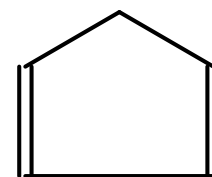
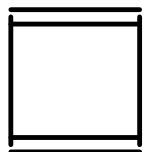
## آروماتیسیته و قاعده هوکل:

مشاهده کردید که در بنزن یک جریان حلقه وجود دارد که این جریان حلقه باعث می شود که طول تمام پیوندها یکسان شود در واقع یک رزونانس ایجاد شده است این ترکیبات که دارای چنین خاصیتی هستند را آروماتیک می گویند. ترکیباتی که دارای خواص زیر باشند را آروماتیک می گوئیم:

1- باید حلقه باشد.

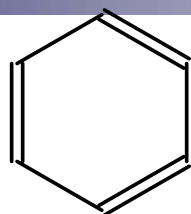
2- مسطح باشد.

3- تعداد الکترون 2 یا 6 یا 10 یا ... باشد.

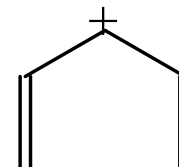


دارای چهار الکترون هستند و آروماتیک نیستند.

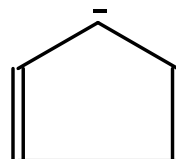




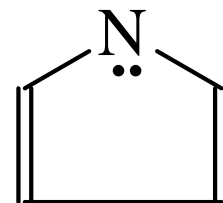
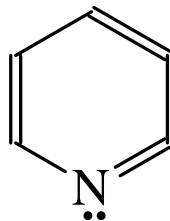
دارای شش الکترون است و آروماتیک است.



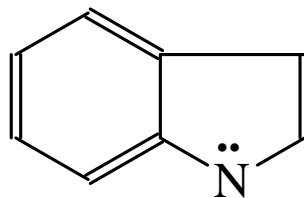
دارای چهار الکترون است و آروماتیک نیست.



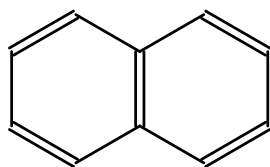
بار منفی دو الکترون است پس دارای شش الکترون است و آروماتیک است.



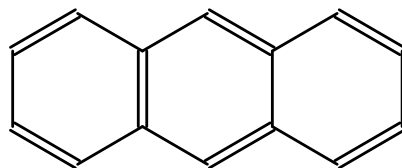
دارای شش الکترون و آروماتیک هستند.



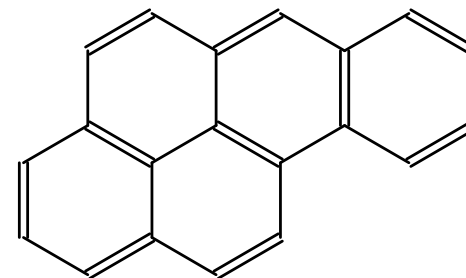
دارای ده الکترون و آروماتیک است.



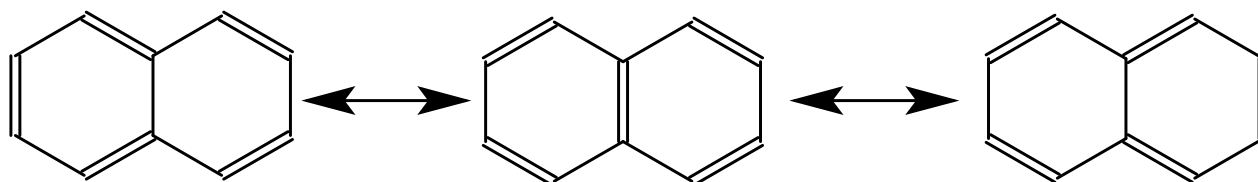
نفتالن



انتراسن



1 و 2 بنزپیرن



فرم های رزونانسی نفتالن



كاتبان

# شیمی آلی (1)

(رشته شیمی)

سه واحد نظری

مؤلف: طیبه پرتوی

تهیه کننده: دکتر بخشعلی معصومی

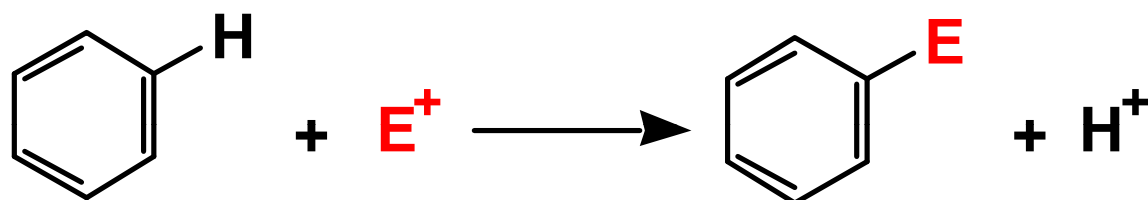
دانشگاه پیام نور مرکز تبریز

شیمی آلی (1)

فصل 10: واکنش‌های

الکتروندوستی آروماتیکی

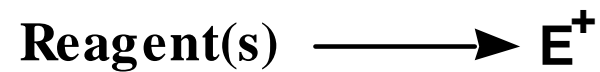
بنزن به دلیل داشتن شش الکترون غنی از الکترون است. پس می تواند به عنوان یک نوکلئوفیل عمل کرده و با الکتروفیل ها واکنش دهد



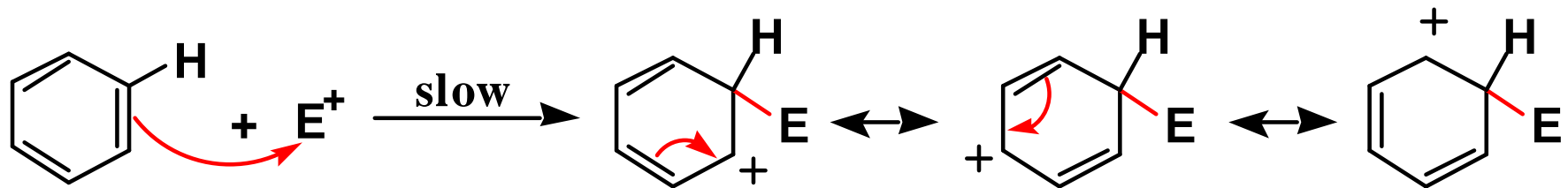
در واکنش بالا الکتروفیل جانشین هیدروژن شده است که به این واکنش ها واکنشهای جانشینی الکتروفیلی یا الکترون دوست می گویند.

مراحل واکنش به صورت زیر است:

مرحله اول تولید الکتروفیل است



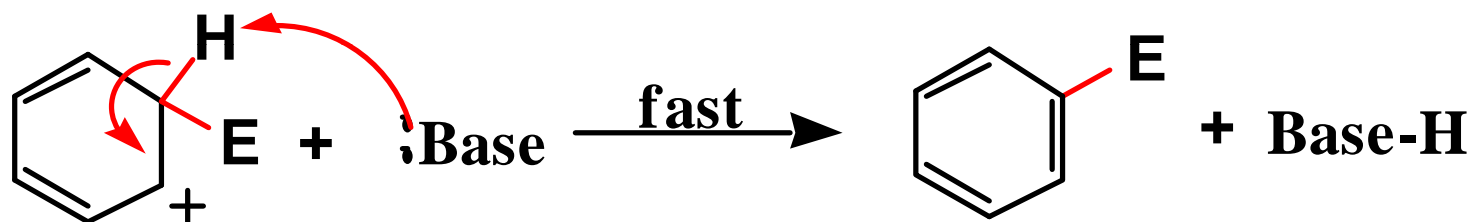
مرحله دوم واکنش الکتروفیل با حلقه بنزن است



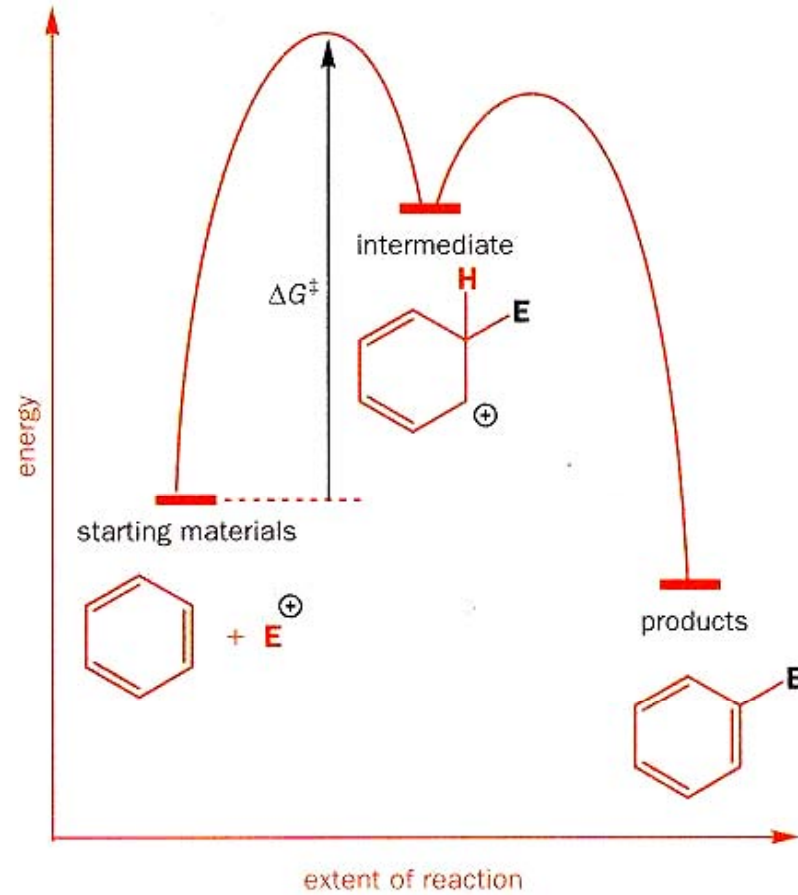
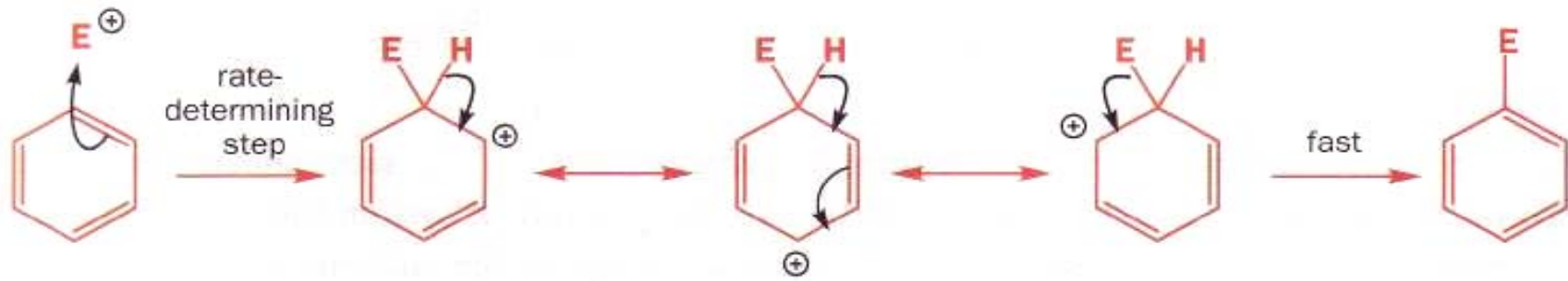
**Resonance-stabilized cation intermediate**



مرحله سوم جدا شدن هیدروژن است

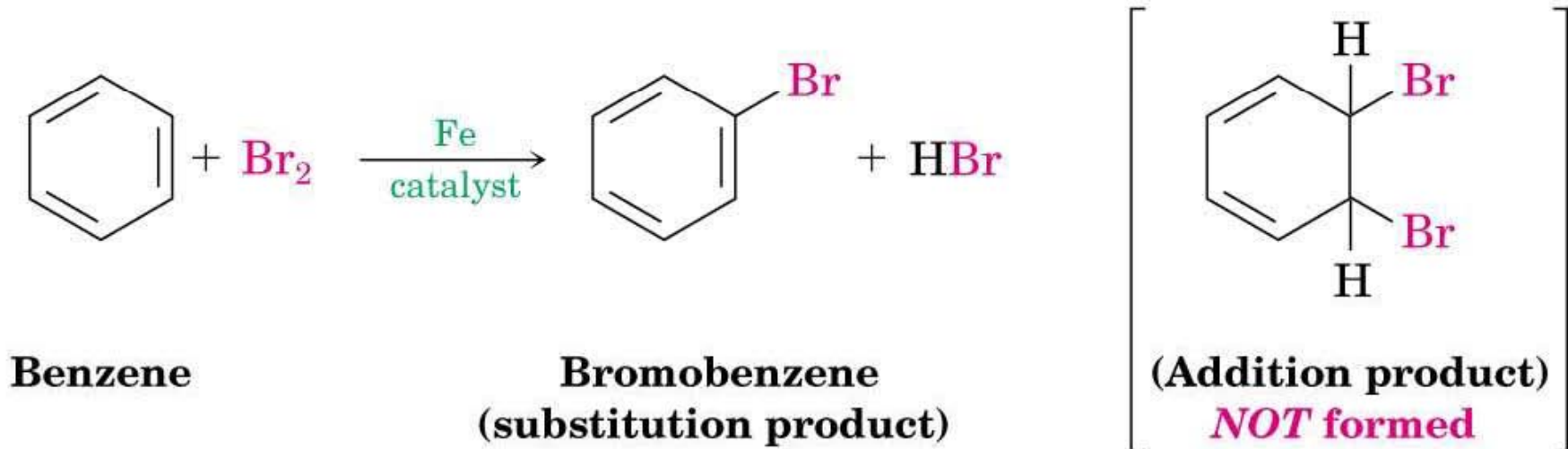


# دیاگرام انرژی:



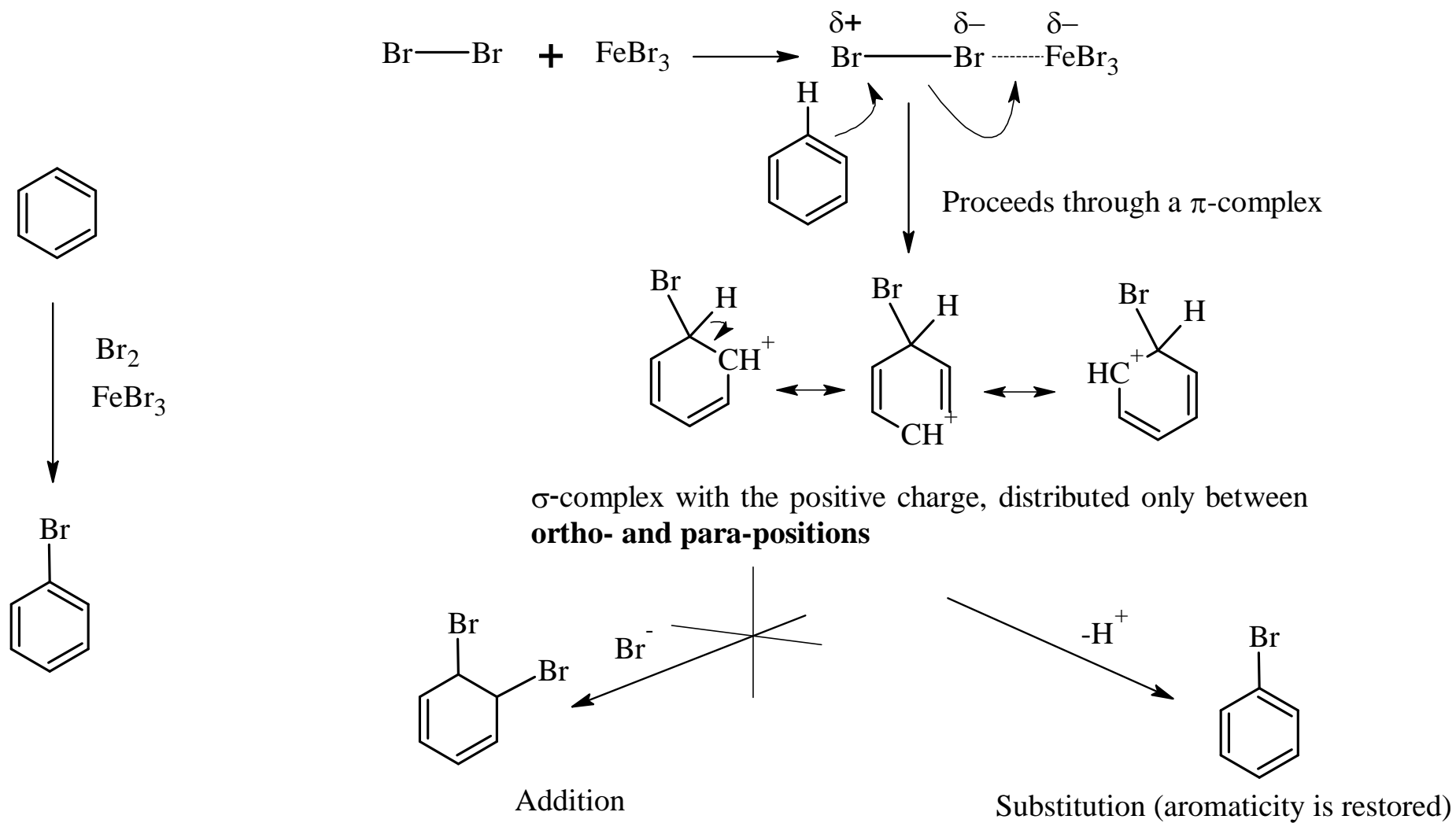
■ بنزن با برم به آهستگی واکنش می دهد و برم جانشین هیدروژن می شود.

■ اما در مورد واکنش یک پیوند دوگانه معمولی با برم که واکنشی سریع است هر دو برم جانشین می شوند در مورد بنزن فقط یک برم جانشین می شود.



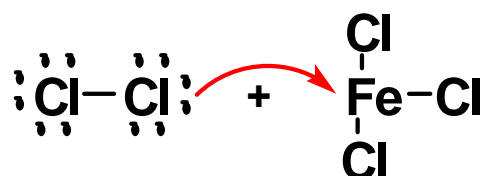
© Thomson - Brooks Cole

## a. Bromination

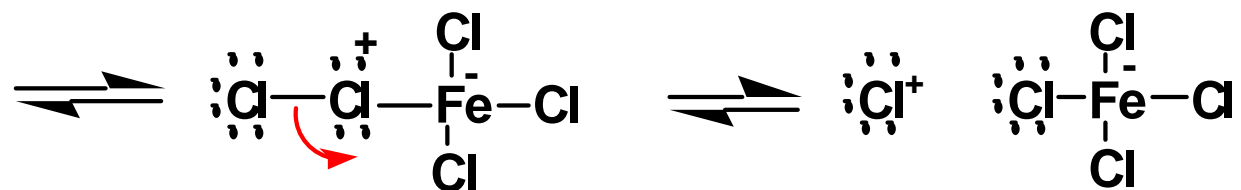


## کلردار کردن:

مرحله اول کلر با فریک کلراید واکنش داده و الکتروفیل کلر را به وجود می آورد.



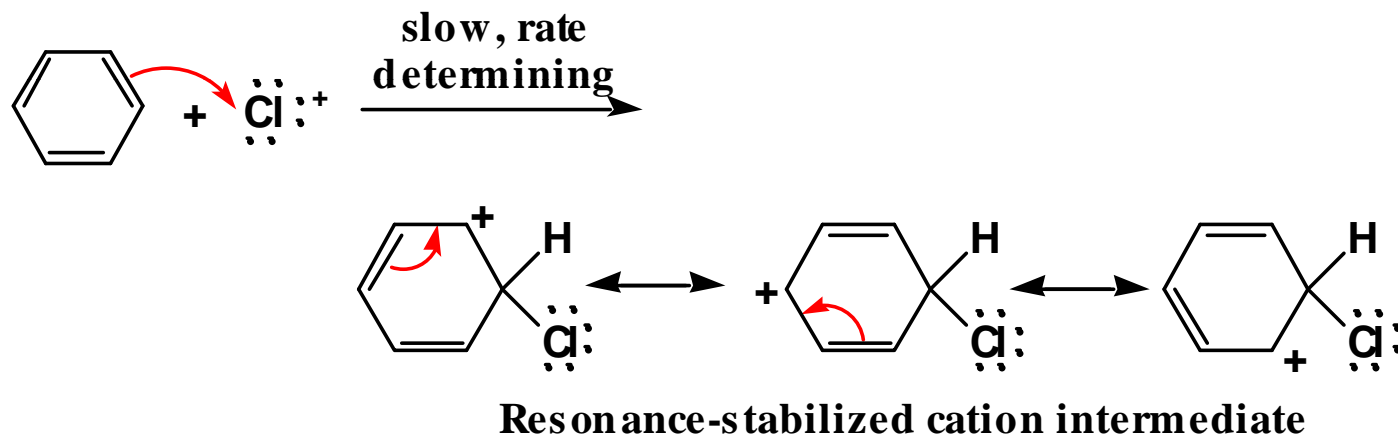
**Chlorine**      **Ferric chloride**  
(a Lewis base)   (a Lewis acid)



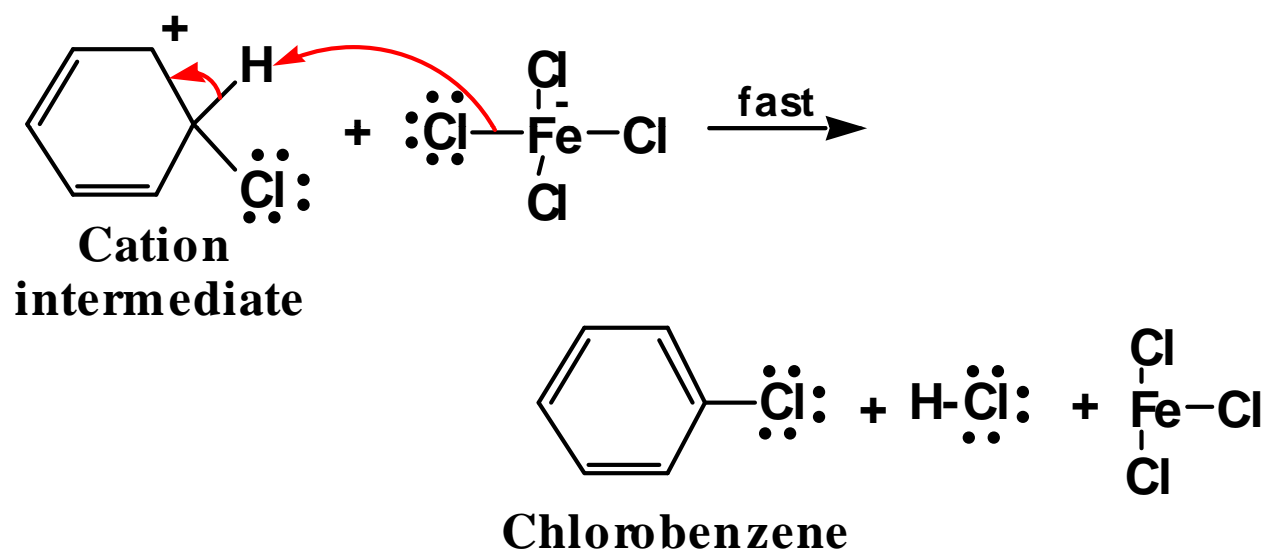
**A molecular complex with  
a positive charge on chlorine  
and a negative charge on iron**

**An ion pair containing  
a chloronium ion**

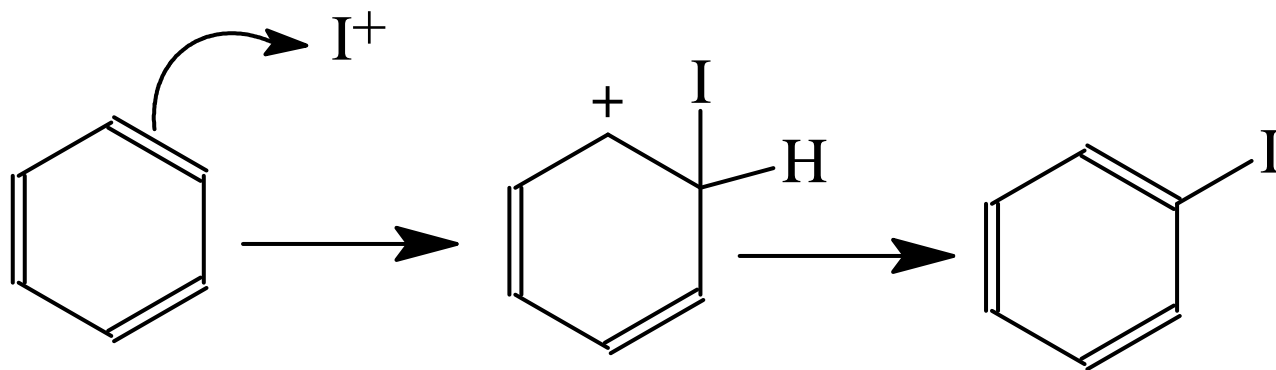
در مرحله بعد الکتروفیل با بنزن واکنش می دهد و یک گونه مثبت به وجود می آورد که می تواند رزونانس کند



در مرحله بعد نوکلئوفیل هیدروژن را جدا می کند و کلروبنزن به وجود می آید و فریک کلراید هم نقش کاتالیزور را دارد.

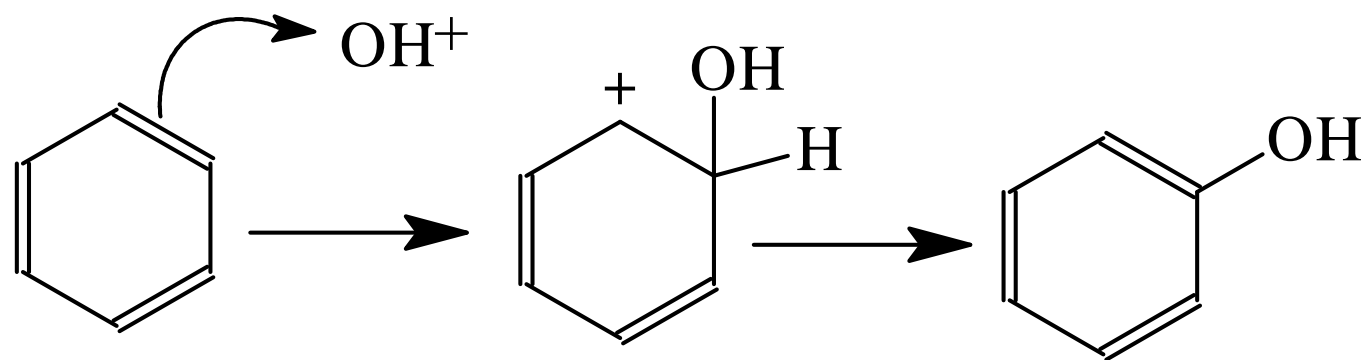


بنزن در حضور ید و کاتالیزور مس به یدو بنزن تبدیل می شود.

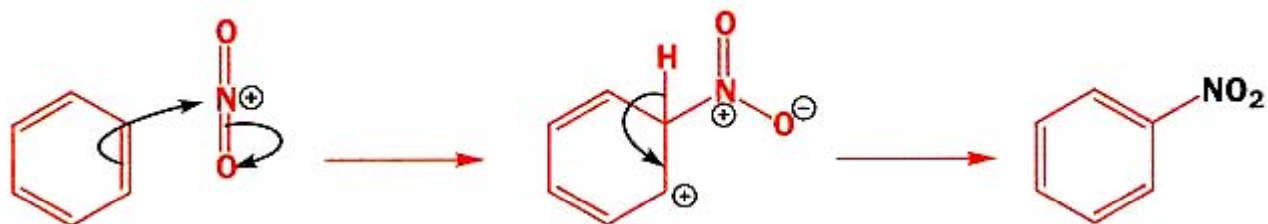
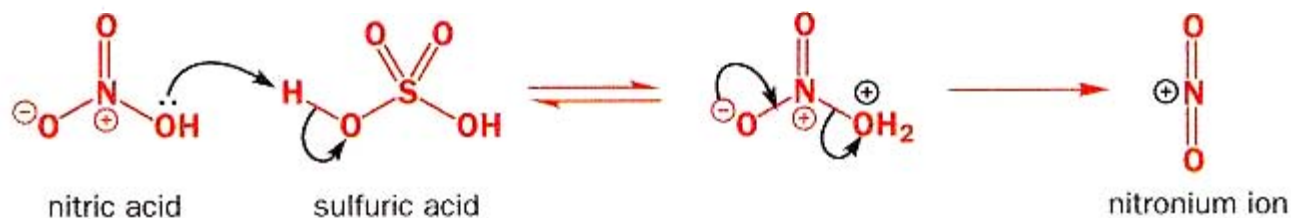




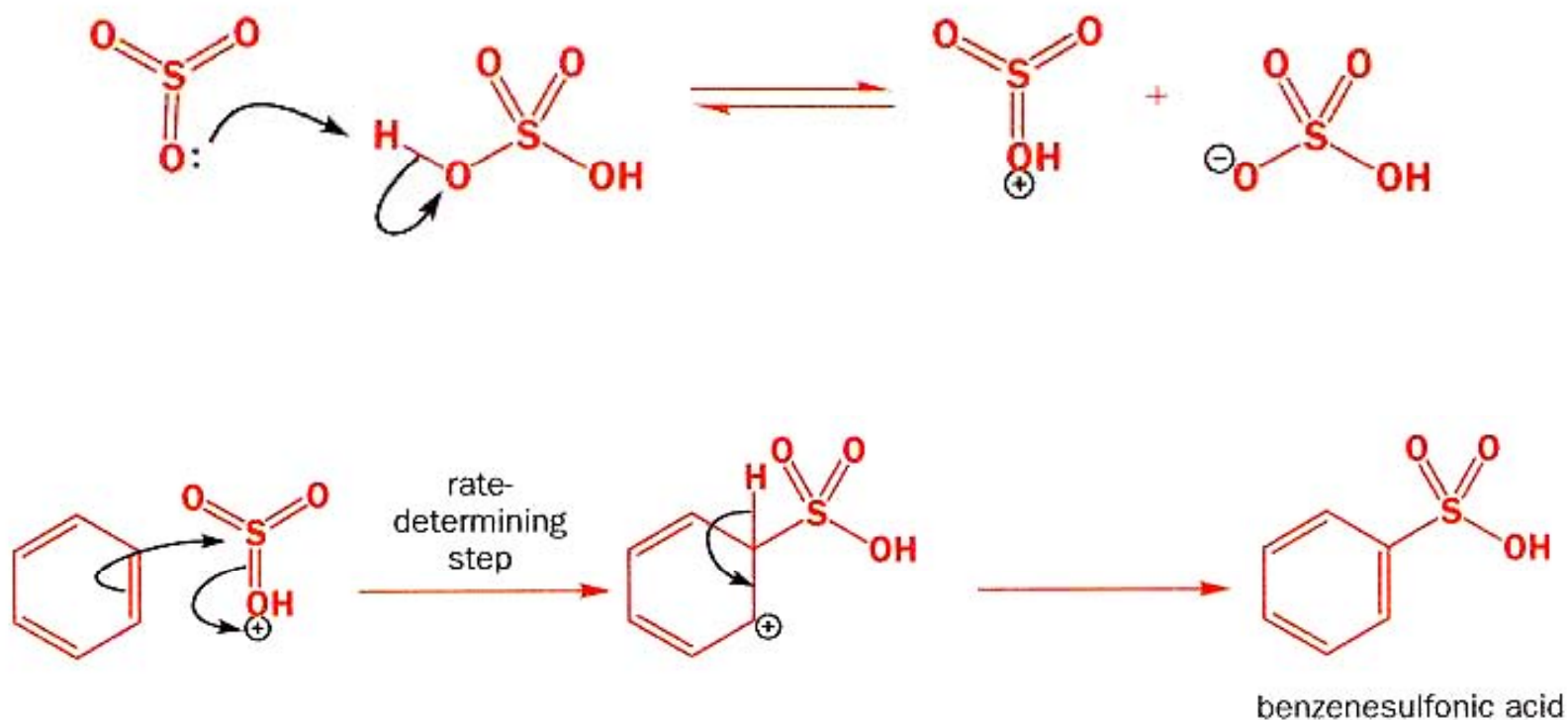
بنزن در حضور آب اکسیژنه و فلئورو سولفونیک اسید به فنل تبدیل می شود.



بنزن با اسید نیتریک در حضور اسید سولفوریک به نیتروبنزن تبدیل می شود.

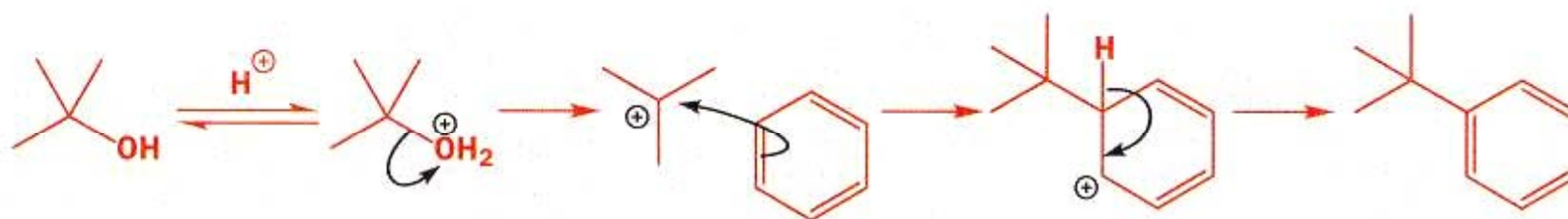


بنزن با اکسید گوگرد در حضور اسید سولفوریک به بنزن سولفونیک اسید تبدیل می شود.

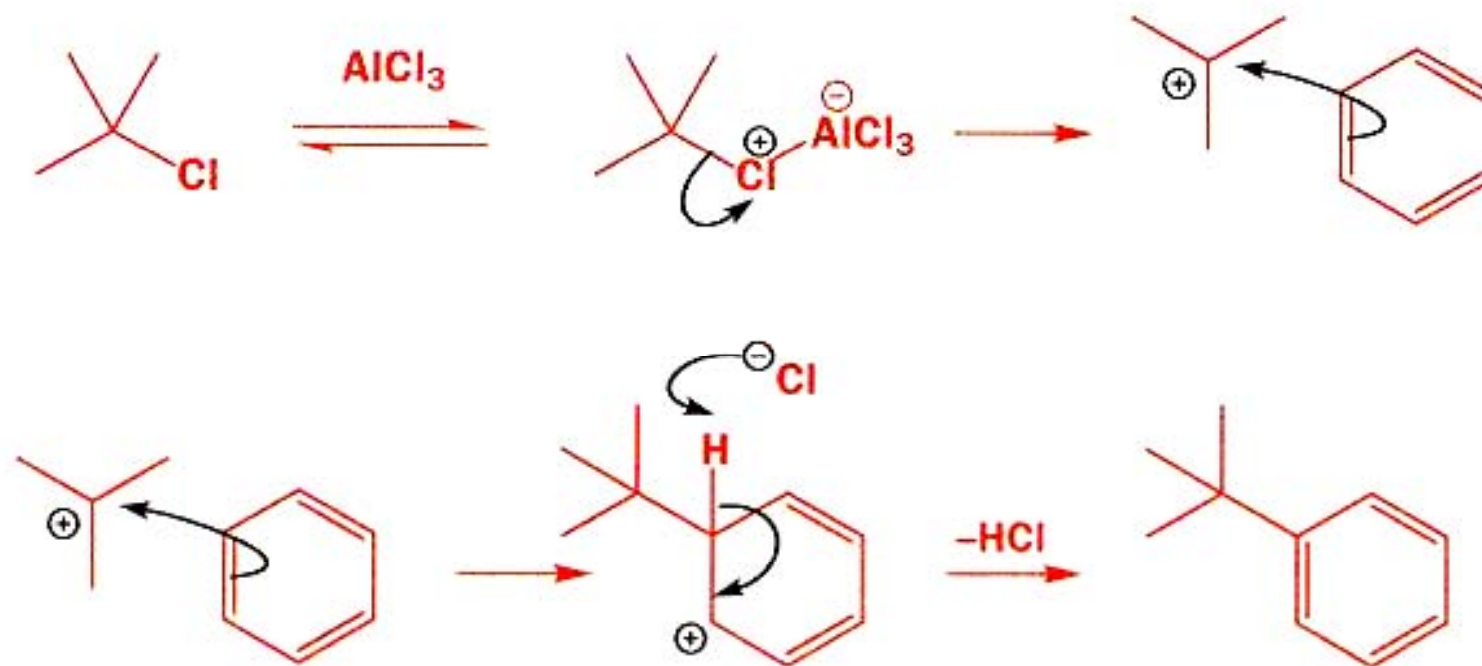


## واکنش Friedel-Crafts

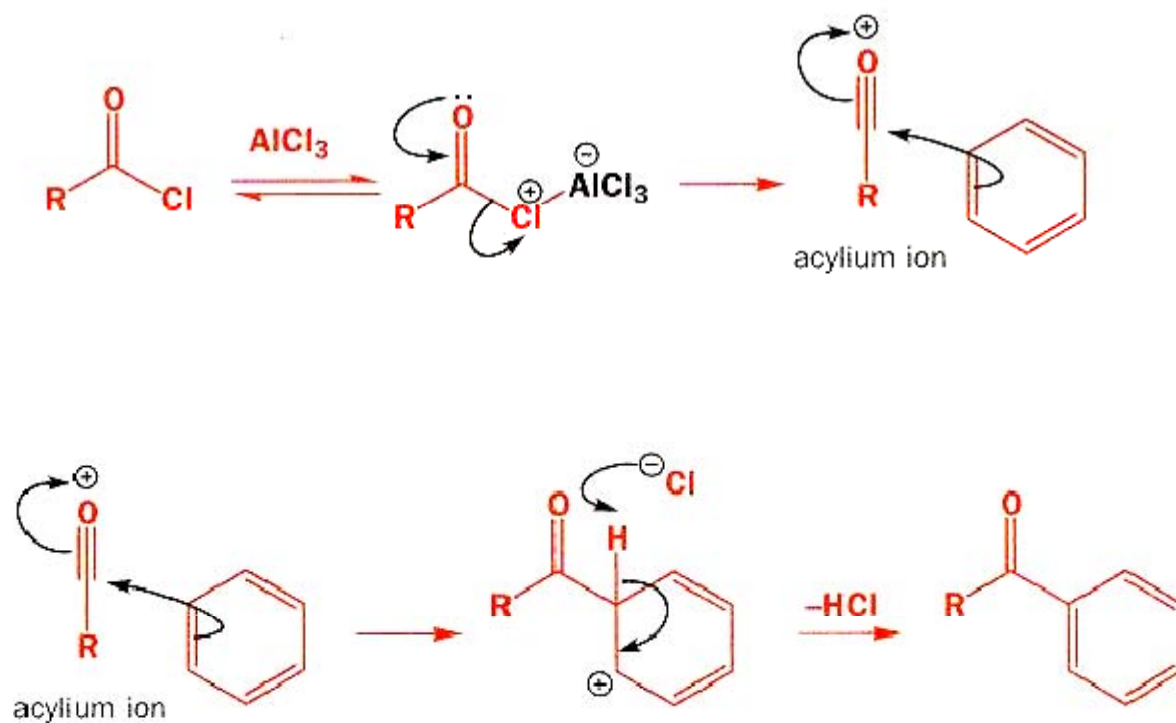
اگر به بنزن گروه آلکیل وصل باشد به آن الکیل بنزن می گویند.  
یکی از روشهای تهیه الکیل بنزن واکنش فریدل-کرافتس است



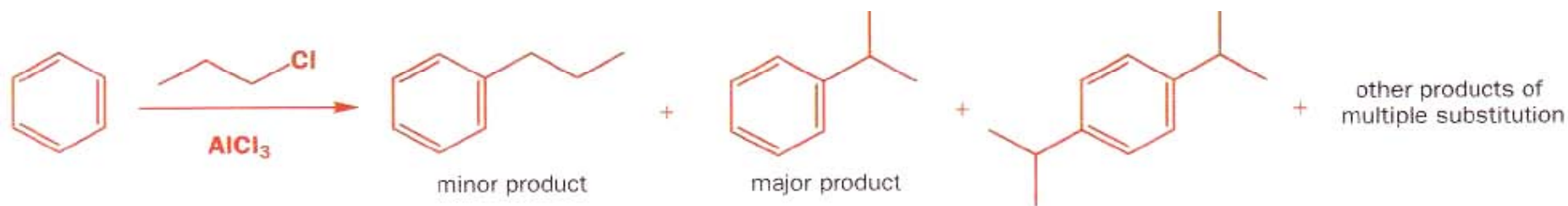
از واکنش الکیل کلرید با بنزن در حضور یک اسید لوئیس الکیل بنزن بدست می آید.

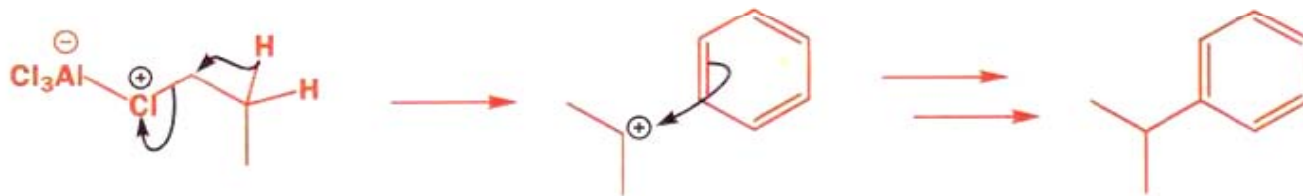
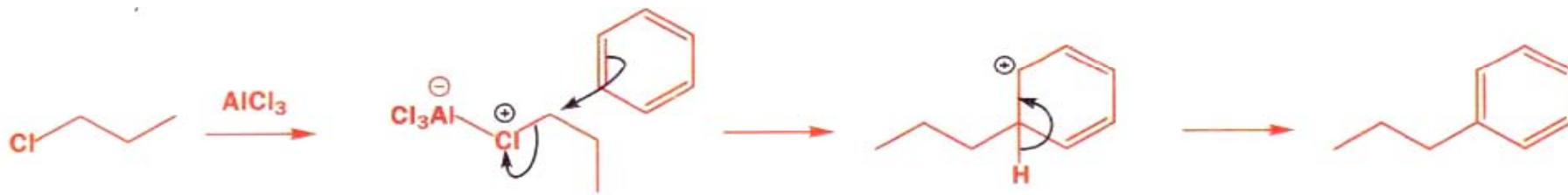


می توان بجای الکیل هالید از استیل کلراید استفاده کرد.



## واکنش بنزن با 1-کلروپروپان دو محصول به وجود می آید.

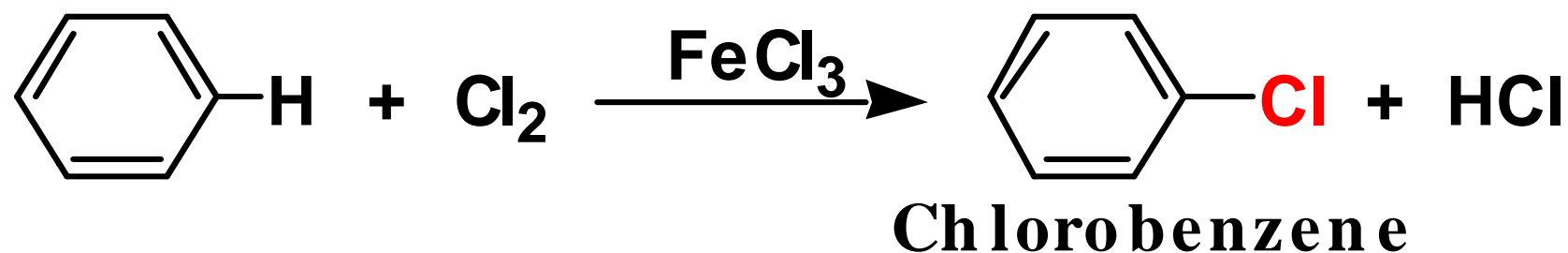




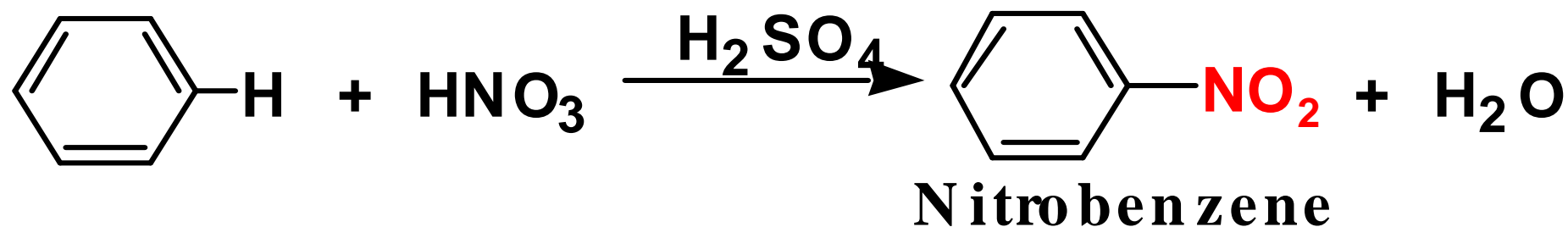


## خلاصه واکنش ها:

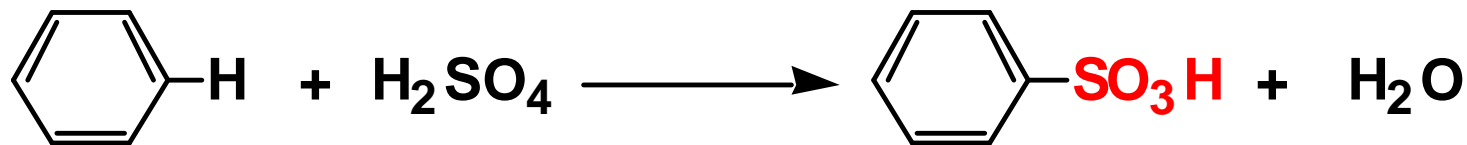
### Halogenation :



### Nitration :



### Sulfonation:



Benzenesulfonic acid

### Alkylation:




An alkylbenzene

### Acylation:



An acyl  
halide

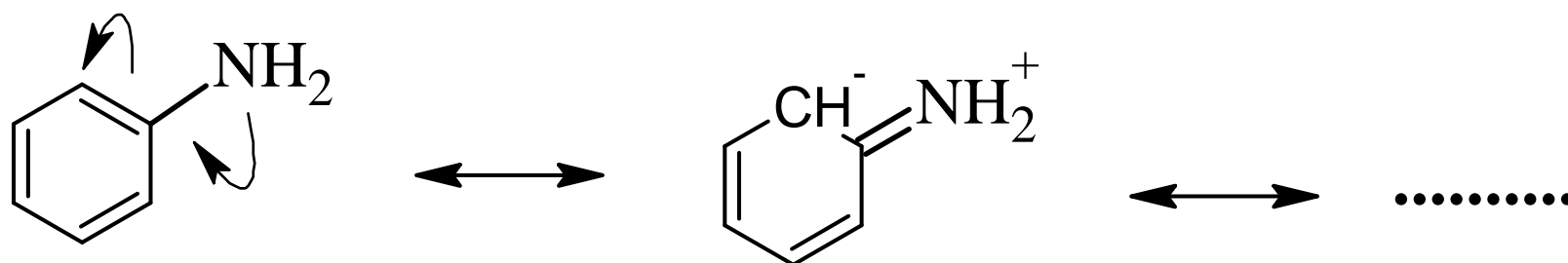
An acylbenzene

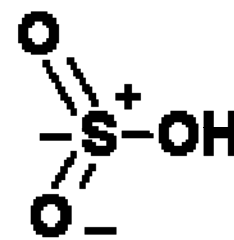
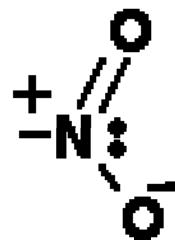
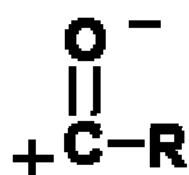
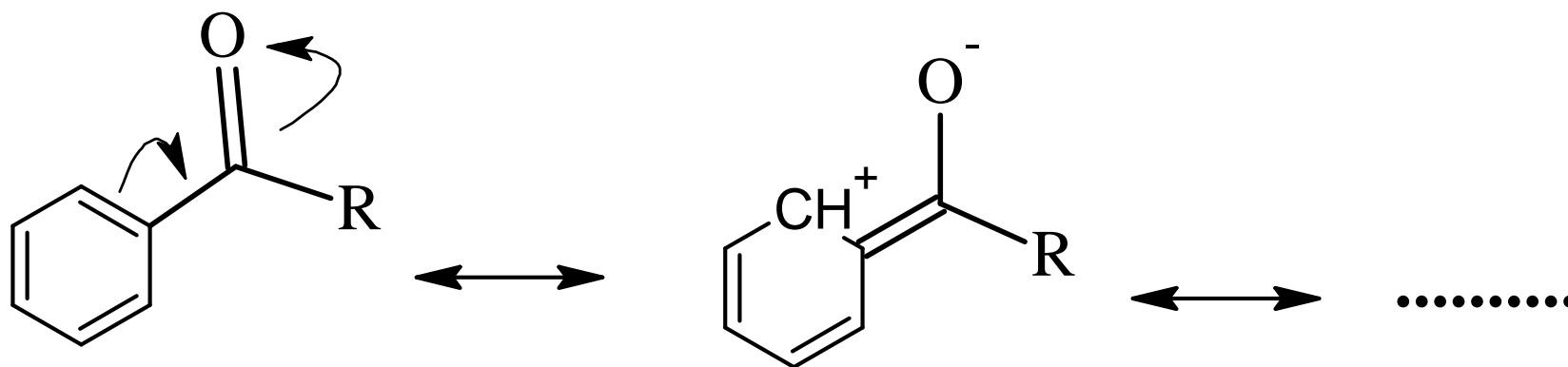
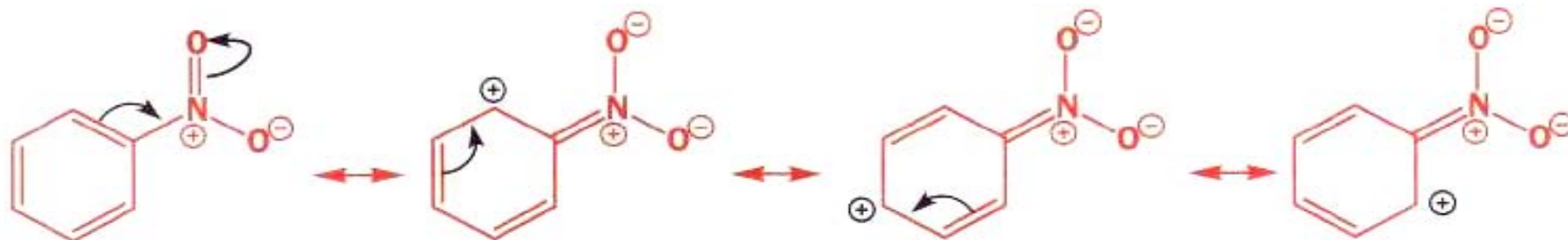


استخلافهائی که روی حلقه قرار می گیرند ممکن است دهنده یا  
کشنده الکترون باشند.  
که دهنده و کشندگی بر اساس اثر القائی یا اثر رزونانس  
بررسی می شود.

اثر القائی: تمایل ذاتی به جذب الکترون است که گروهی که  
الکترون گاتیویته بیشتری دارد کشنده الکترون است.  
پس برم ، کلر ، اکسیژن و نیتروژن کشنده الکترون می شوند.

اثر رزونانس: تمایل به تشکیل پیوند پی است اگر گروهی جفت الکترون آزاد داشته باشد به عنوان دهنده به حلقه بنزن عمل می کند. مانند برم کلر اکسیژن و آمین اما گروههایی که پیوند دوگانه یا داتیو دارند به عنوان کشنده عمل می کند مانند گروه نیتر و آسیل








اثر رزونانس اثر قویتری نسبت به اثر القائی است.

پس گروههای برم، کلر، آمین، متیل و هیدروکسی دهنده هستند.

و گروه نیتر و آسیل به عنوان کشنده عمل می کنند.

گروههای دهنده الکترون حلقه بنزن را فعال می کند و گروه کشنده حلقه را غیر فعال می کند.



● در واکنش بنزن با الکتروفیل ، الکتروفیل به جای یکی از هیدروژن‌ها قرار می‌گیرد.

● اما وقتی که می‌خواهیم استخلاف دوم را قرار دهیم بستگی به استخلاف اول دارد.

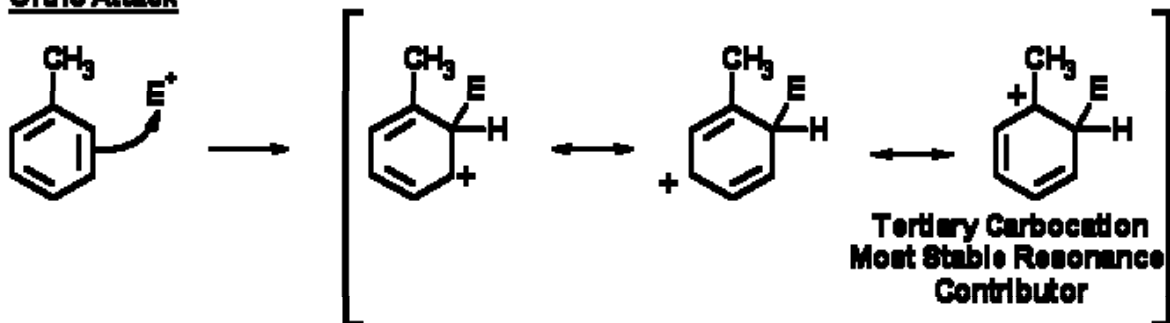
● اگر استخلاف اول دهنده باشد استخلاف دوم در ارتو و پارا قرار می‌گیرد.

● اما اگر کشنده باشد در موقعیت متا قرار می‌گیرد.

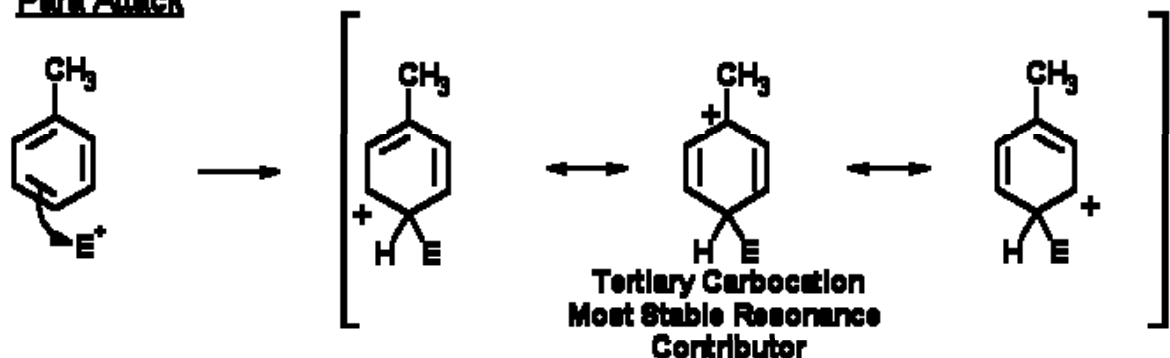
قرار گرفتن الکتروفیل و حالت‌های رزونانس آن با گروه دهنده متیل:

**Groups that Donate Electrons by Induction (Methyl & Alkyl Groups) are Activating and are Ortho/Para Directing**

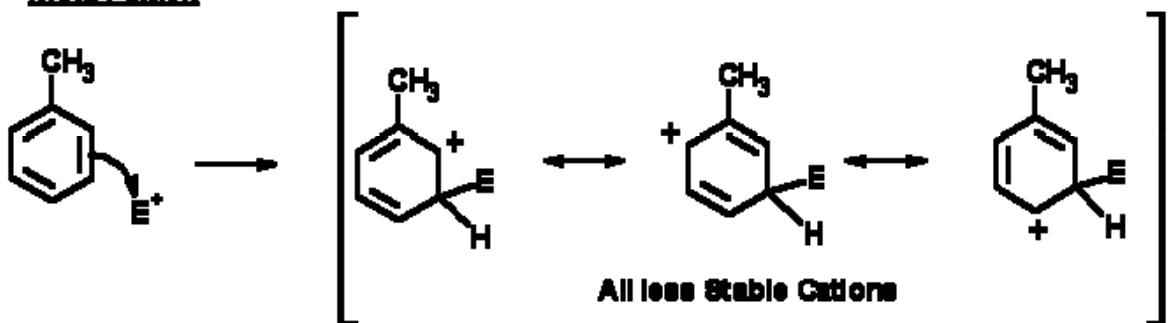
**Ortho Attack**



**Para Attack**



**Meta Attack**

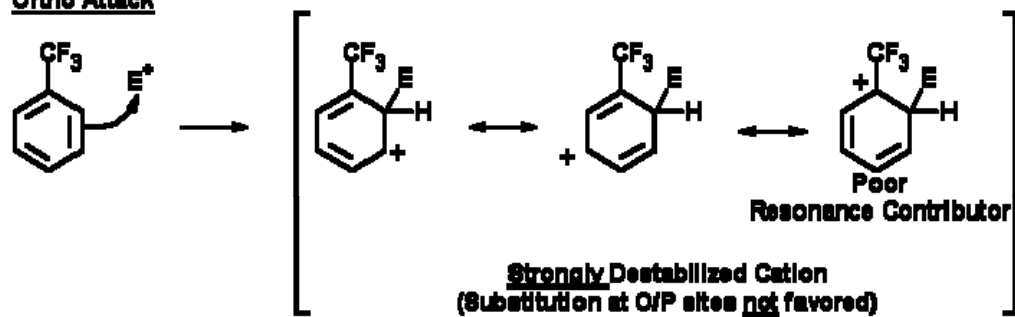




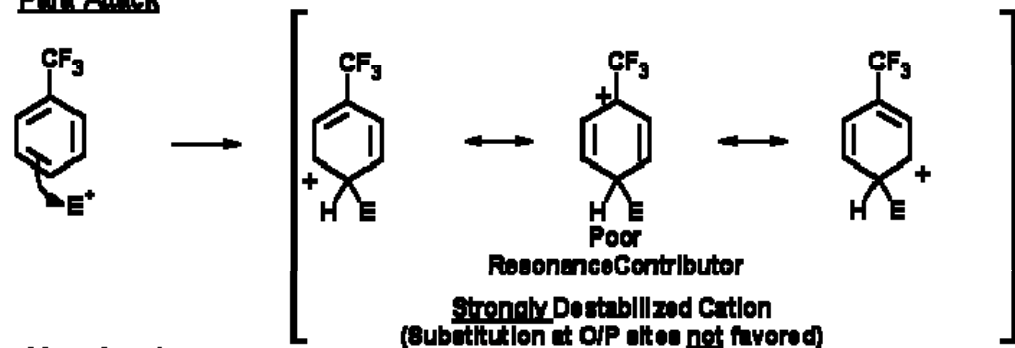
# قرار گرفتن الکتروفیل و حالت‌های رزونانس آن با گروه کشنده :

**Groups that Withdraw Electrons by Induction**  
( $\text{CF}_3$ ,  $-\text{NR}_2$ , OR, X (F, Cl, Br, I), COR, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HSO}_3^-$ )  
are Deactivating and are Meta Directing

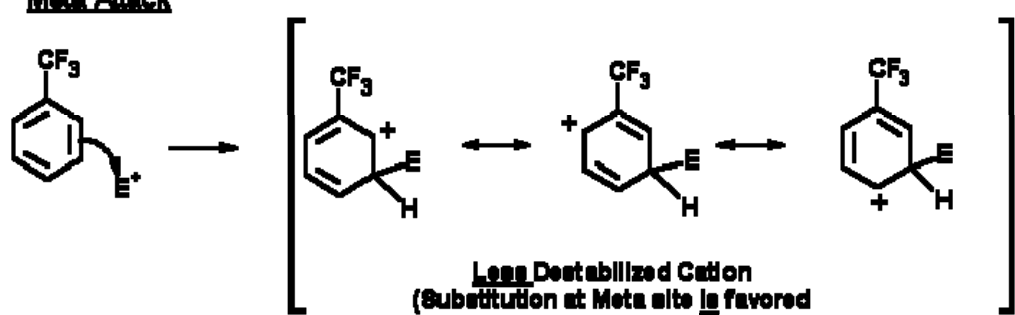
## Ortho Attack



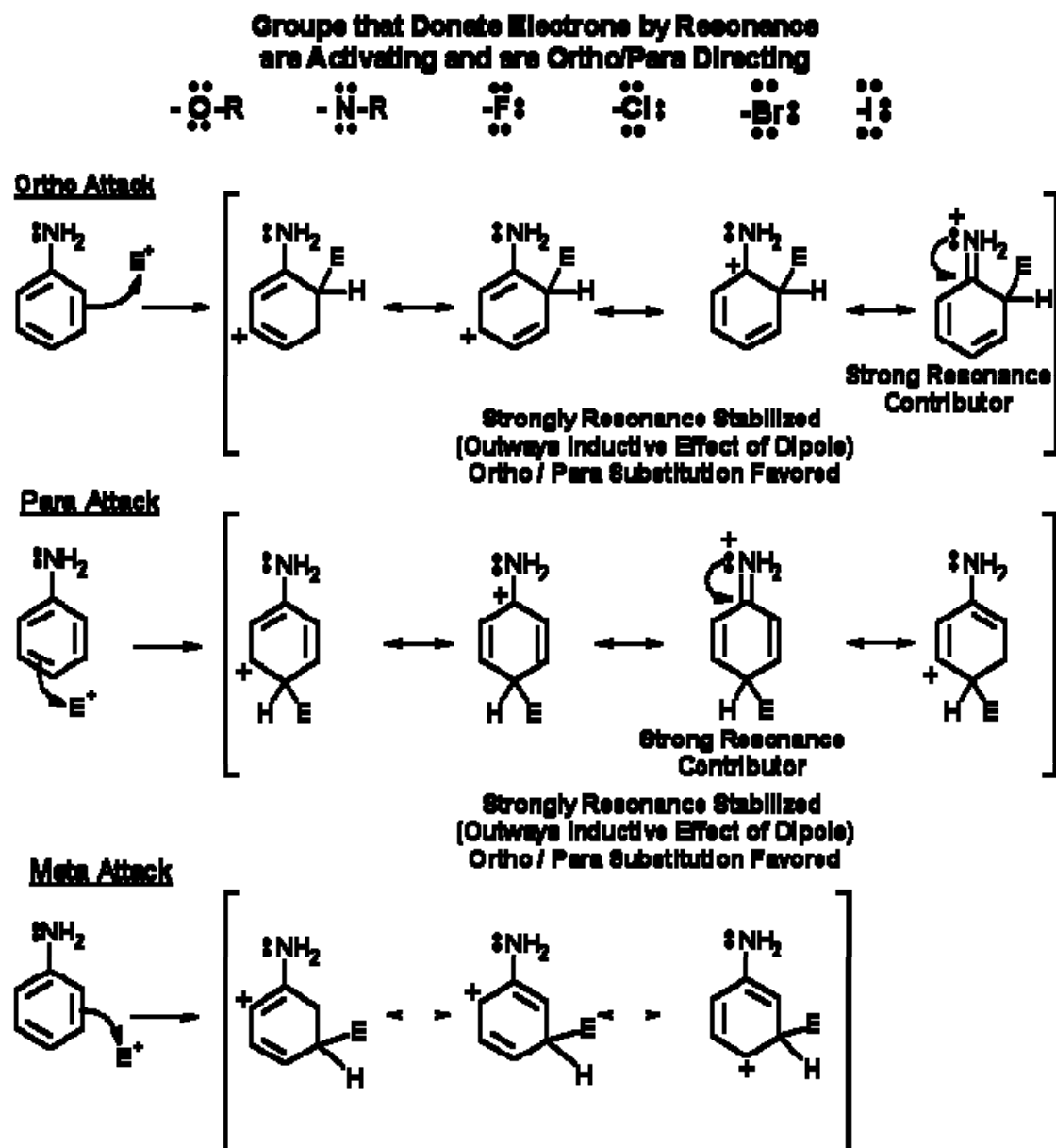
## Para Attack



## Meta Attack

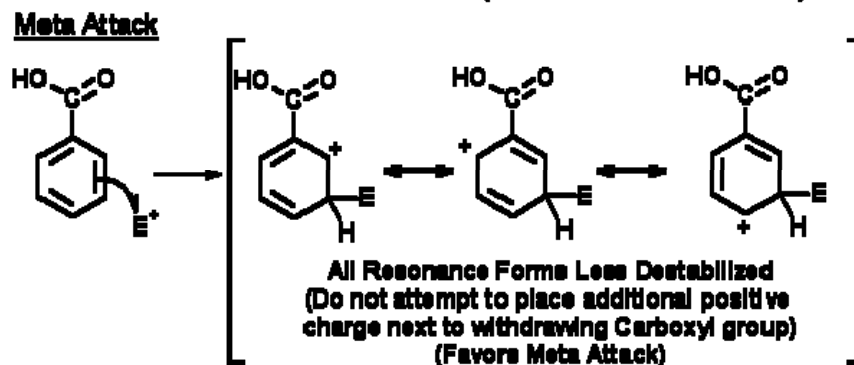
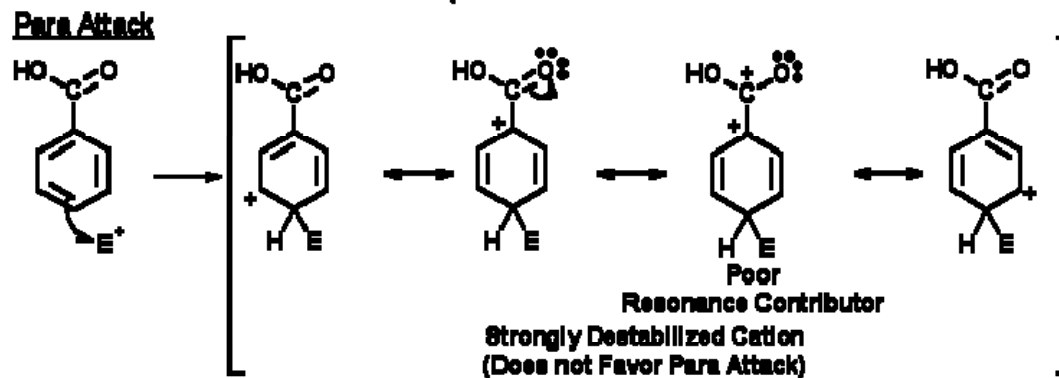
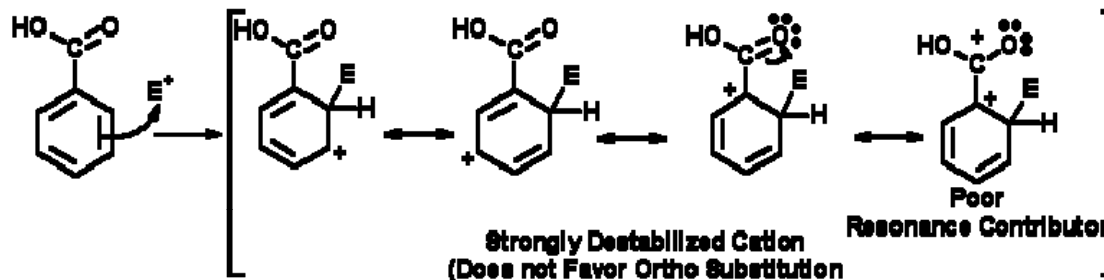


قرار گرفتن الکتروفیل و حالت‌های رزونانس آن با گروه دهنده :



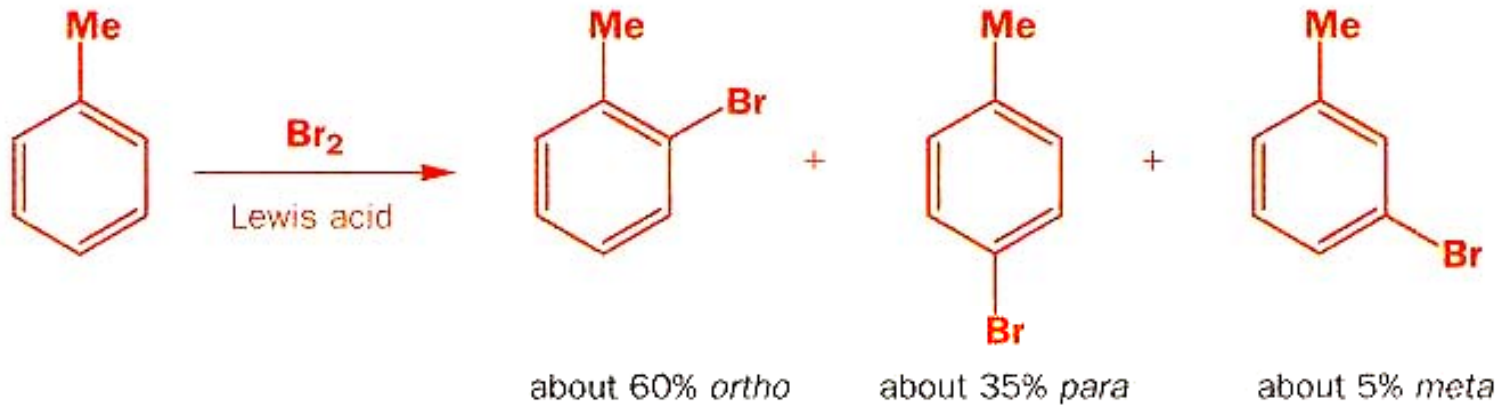
# قرار گرفتن الکتروفیل و حالت‌های رزونانس آن با گروه کشنده :

**Groups that Withdraw Electrons by Resonance are Deactivating and are Meta Directing**

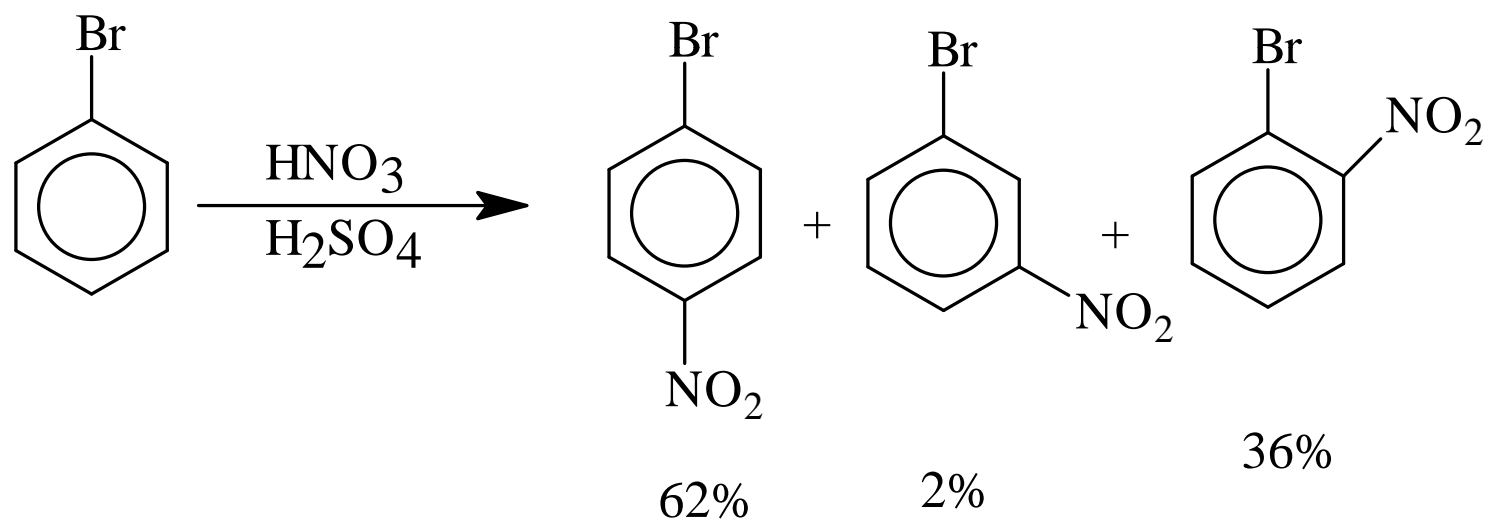


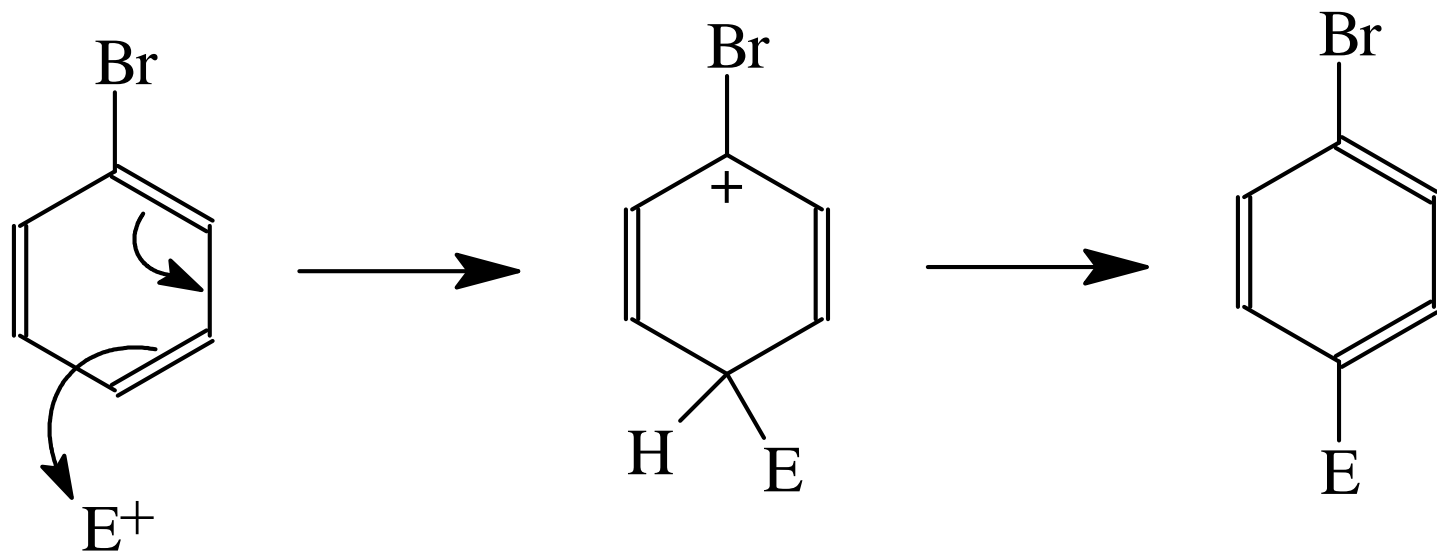
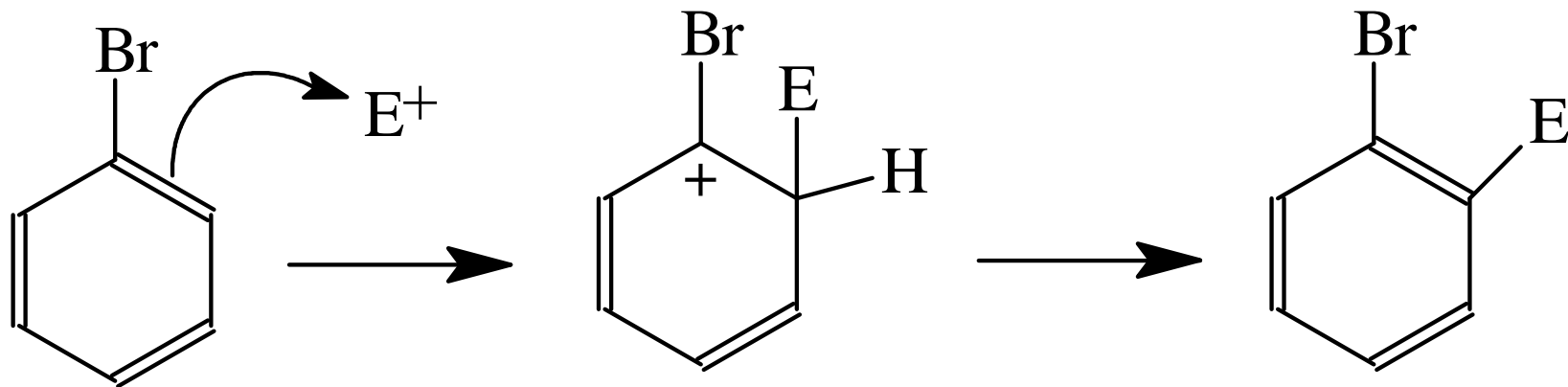
برم دار کردن تولوئن:

چون متیل دهنده الکترون است پس محصول اصلی ارتو و پارا خواهد بود.

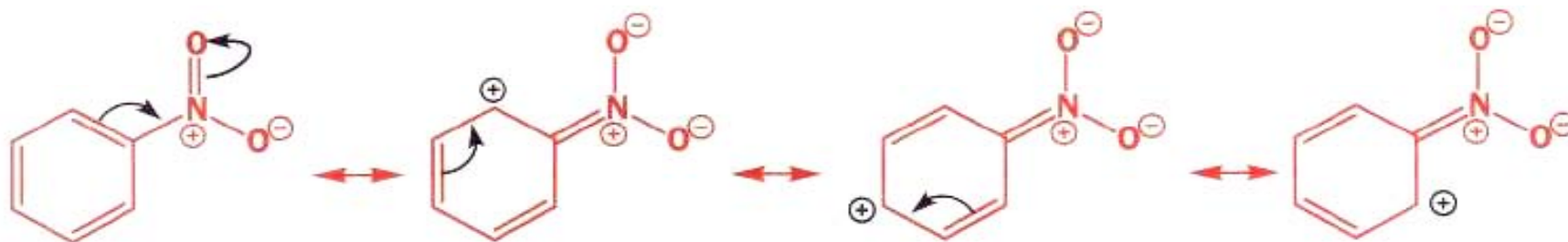


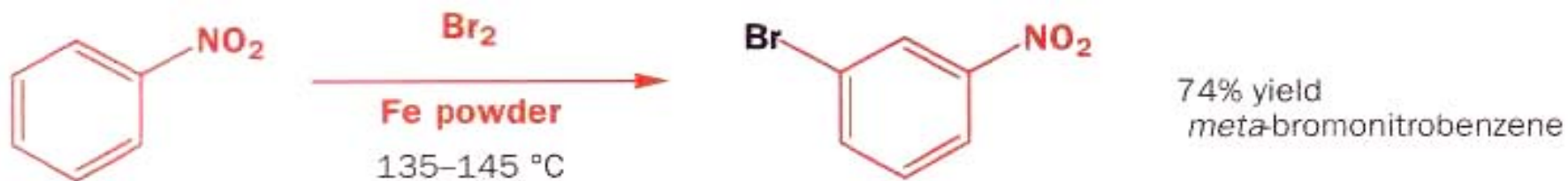
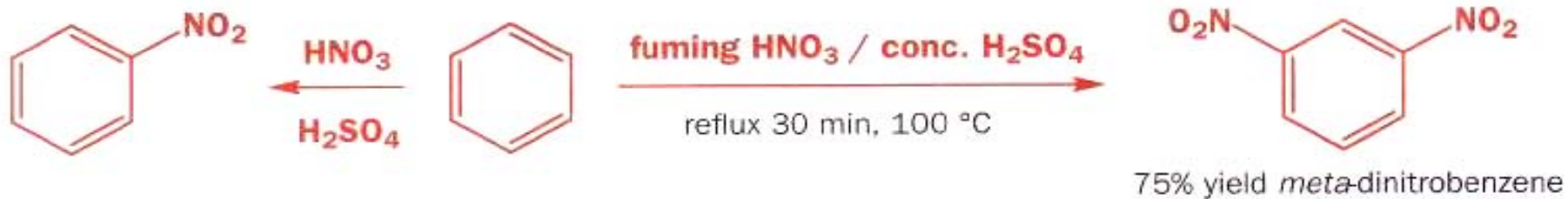
برم دهنده الکترون است پس محصول اصلی ارتو و پارا است.





گروه نیترو کشنده الکترون است پس با سرعت کمتری  
و در موقعیت متا محصول تشکیل می شود.





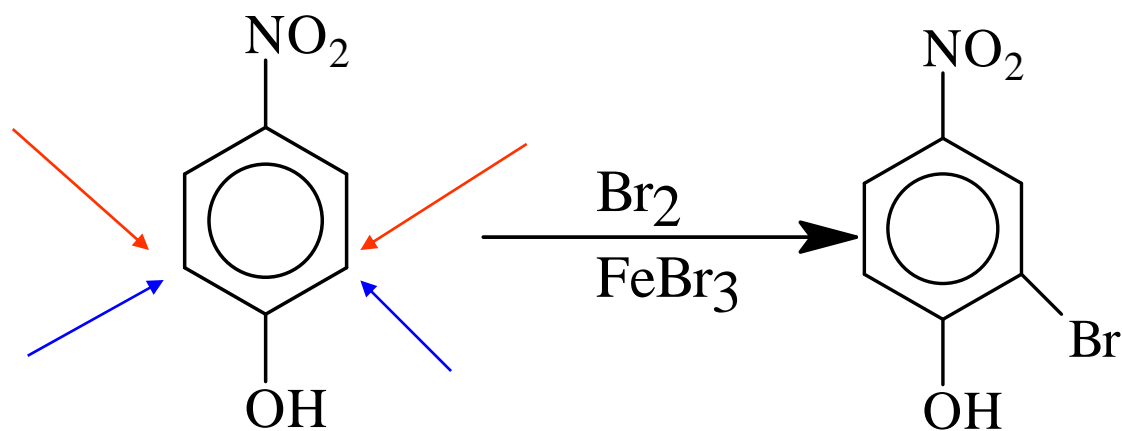


## استخلاف سوم:

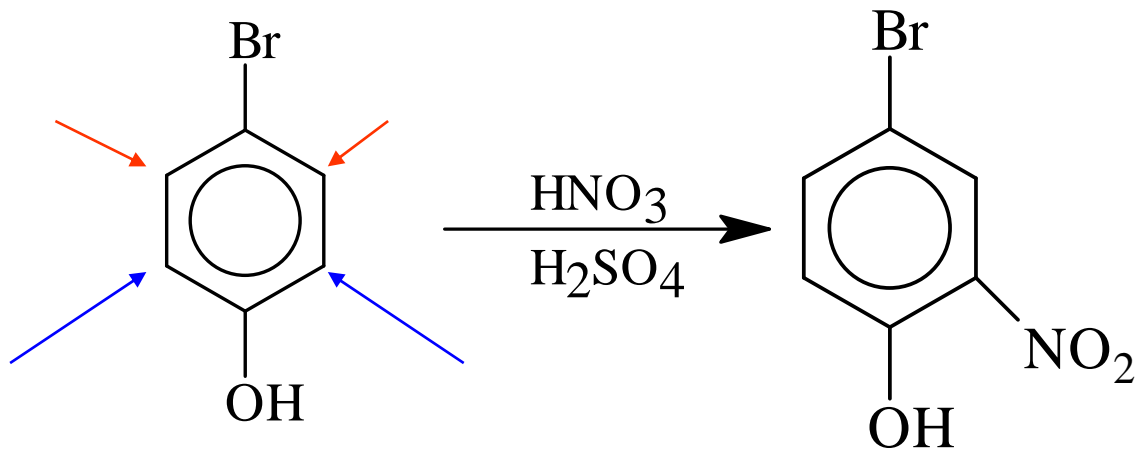
استخلاف سوم بستگی به دو استخلاف قبلی دارد.

هر استخلاف را به طور جدا بررسی می کنیم و سه حالت پیش می آید.

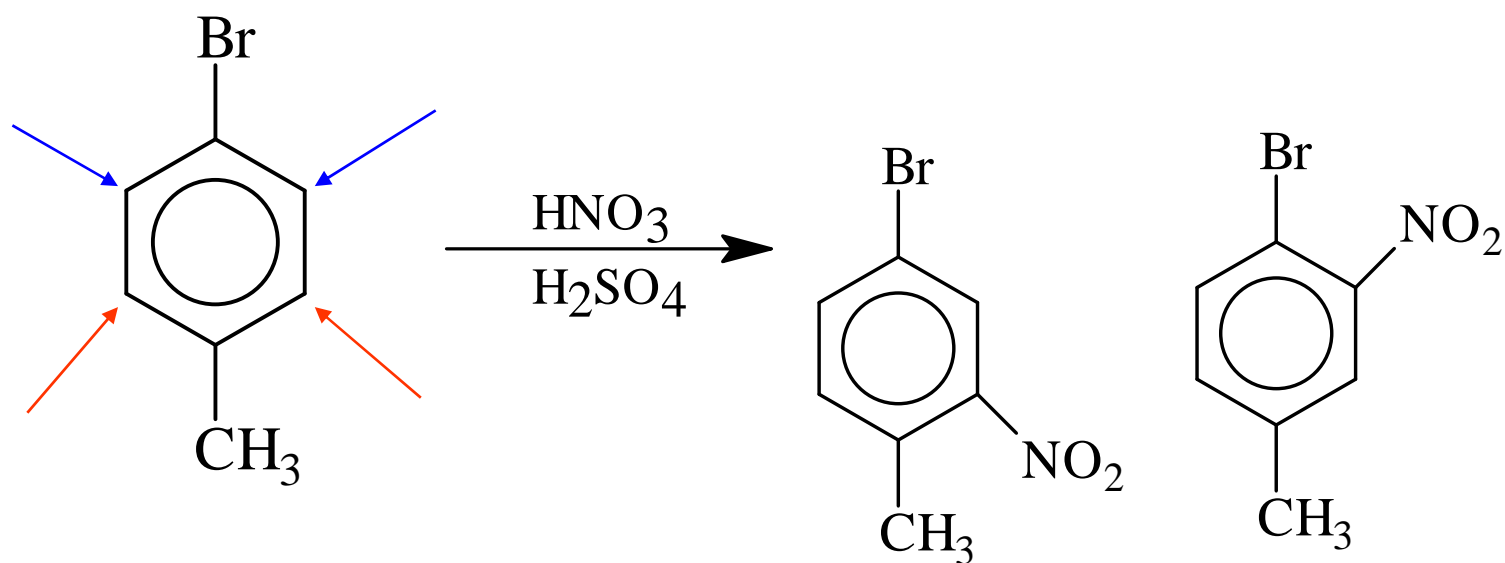
1- هر دو استخلاف استخلاف سوم را یکجا هدایت کنند استخلاف همانجا و با سرعت بیشتری انجام می شود.



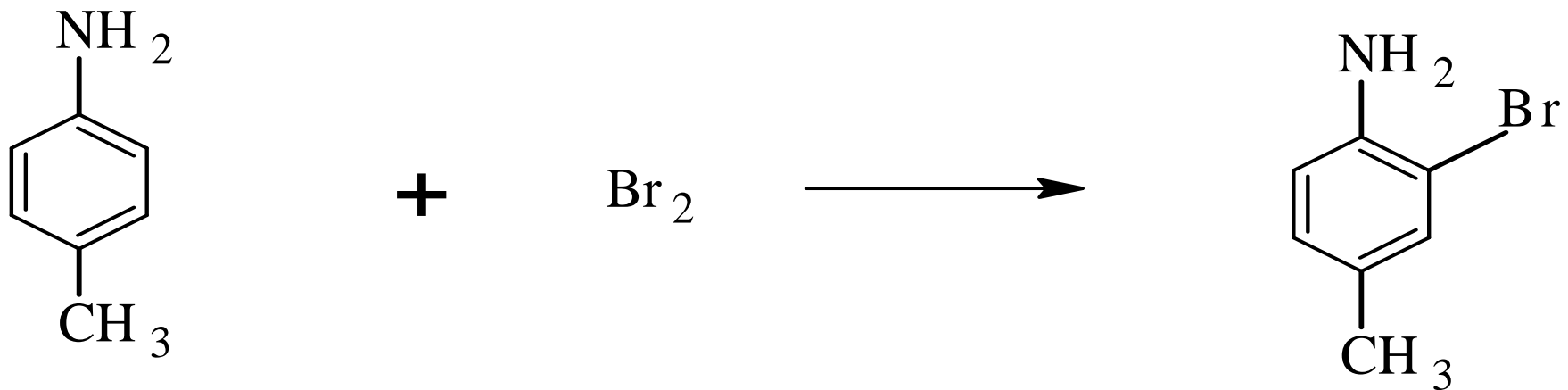
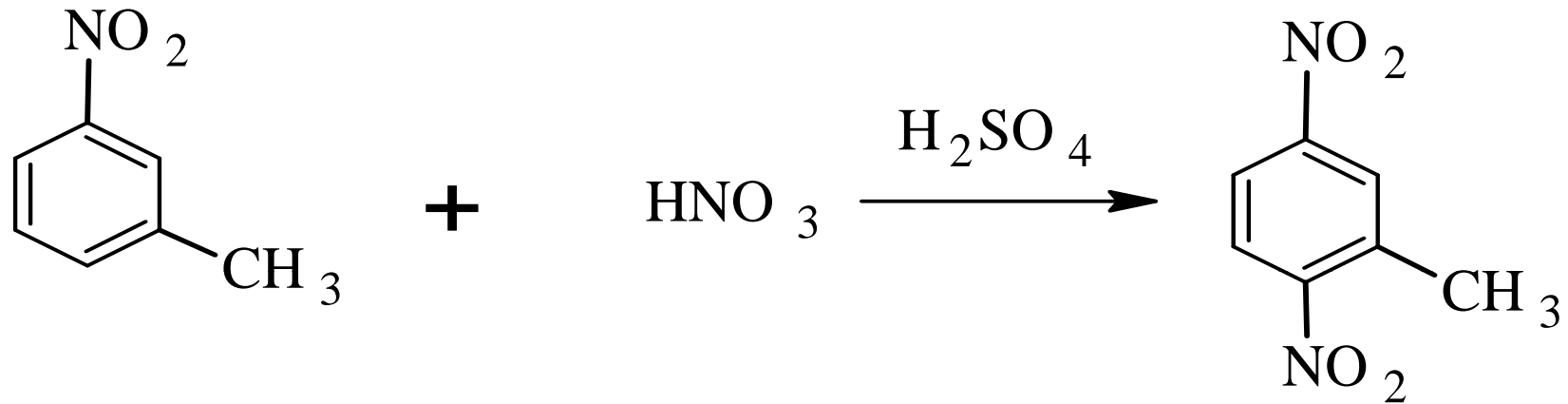
2- هر دو استخلاف استخلاف سوم را یکجا هدایت نکند و قدرت هر دو استخلاف با هم فرق داشته باشد استخلاف قویتر هدایت کننده است.  
گروه هیدروکسی دهنده قویتری از برم است.



3- هر دو استخلاف استخلاف سوم را یکجا هدات نکند و قدرت هر دو استخلاف نیز با هم فرق نداشته باشد هر دو استخلاف هدایت کننده هستند.

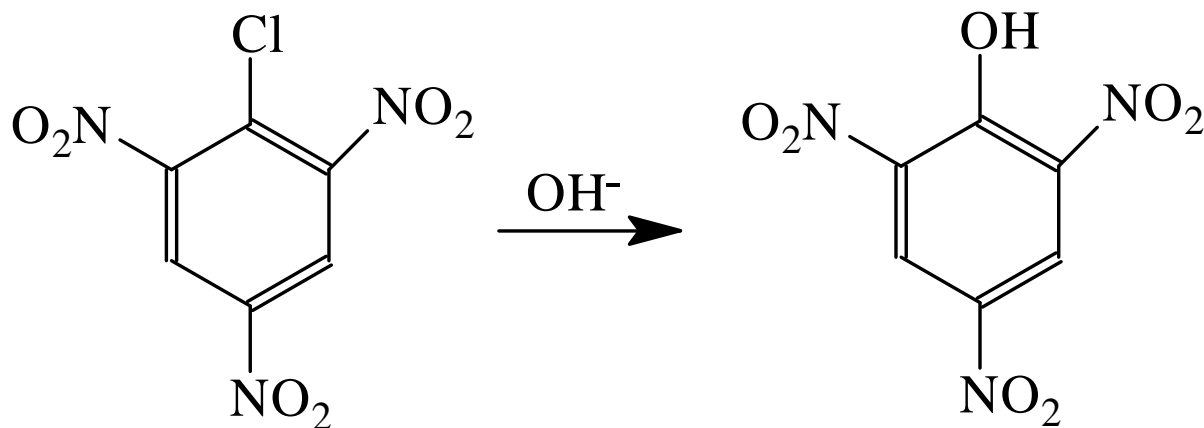


چند مثال دیگر:



استخلاف هسته دوستی آروماتیکی:

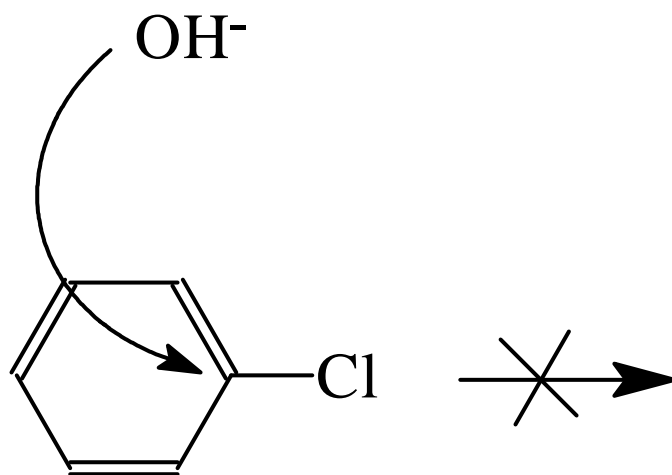
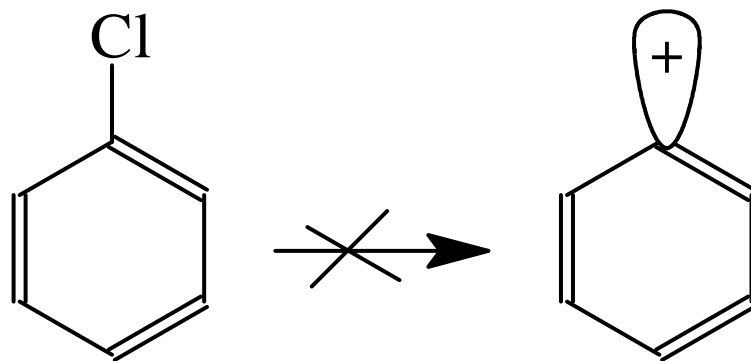
2 و 4 و 6 تری نیترو کلرو بنزن با محلول آبی سدیم هیدروکسید در دمای اطاق وارد واکنش می شود و 2 و 4 و 6 تری نیترو فنل را تولید می کند.



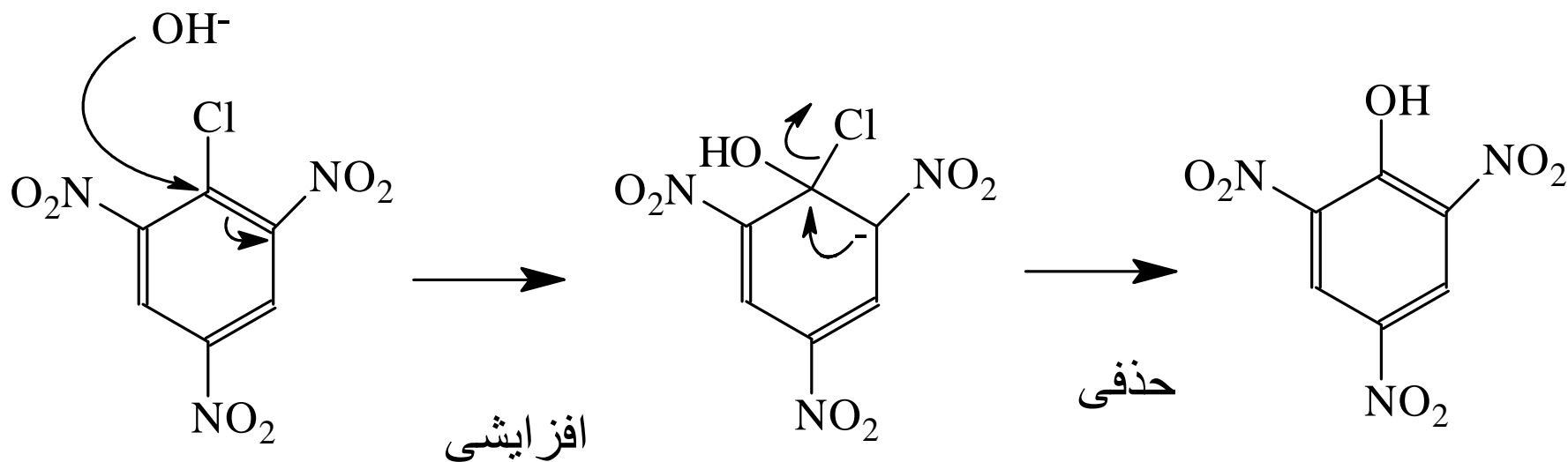
## مکانیسم:

■ در الکیل هالیدها واکنش از طریق  $S_N1$  و تشکیل کربوکاتیون پیش می‌رود اما در آریل هالیدها کربوکاتیون آریل ناپایدار است.

■ در مکانیسم  $S_N2$  حمله و ترک‌کننده به‌طور همزمان صورت می‌گیرد اما در آریل هالیدها به دلیل ازدحام فضائی این عمل اتفاق نمی‌افتد.



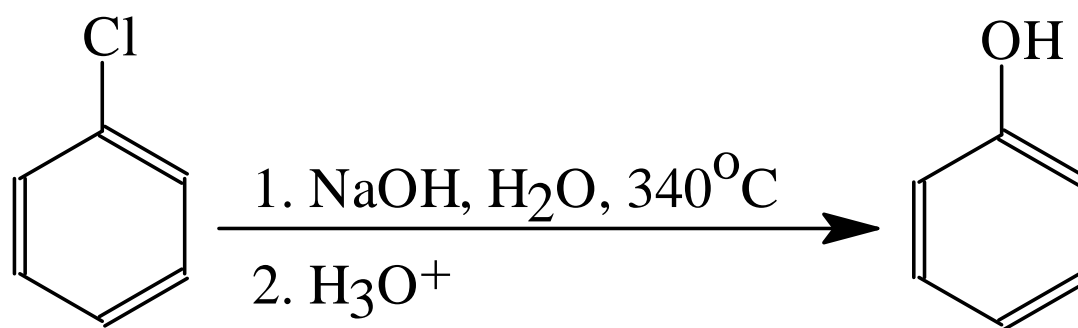
مکانیسم واکنش یک مکانیسم افزایشی-حذفی است.  
 اول  $\text{OH}^-$  به کربن حمله می کند و پیوند دوگانه را باز می کند  
 بار منفی دوباره بر می گردد و  $\text{Cl}^-$  را خارج می کند.



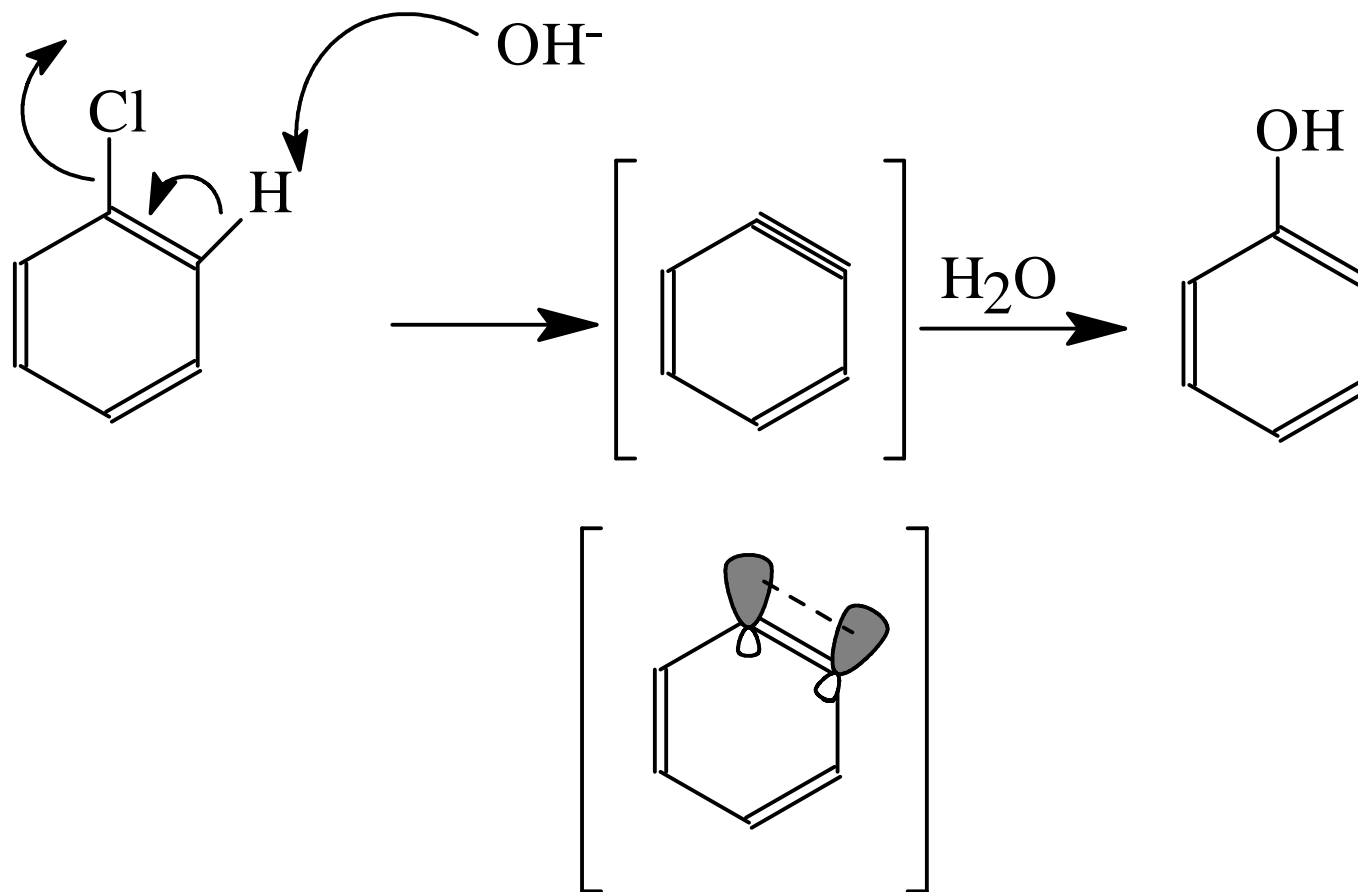


## بنزین:

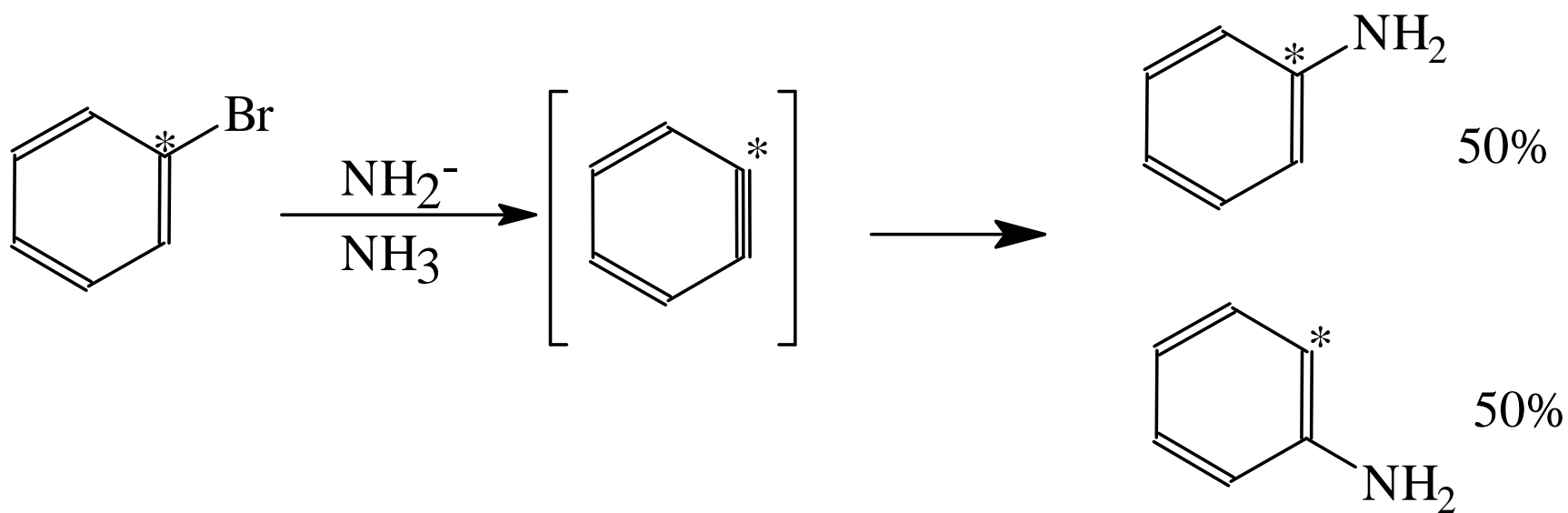
- هالوبنزن هایی که فاقد استخلافهای الکترون کشنده می باشند در شرایط معمولی نسبت به هسته دوستها بی اثرند. اما در شرایط دمایی بالا و فشار زیاد حتی کلروبنزن نیز واکنش می دهد.



مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:  
 باز هیدروژن کنار هالوژن را می گیرد و همزمان هم هالوژن حذف می شود حدواسط تشکیل شده بنزین نام دارد. بعد آب به بنزین اضافه می شود.



واکنش زیر شاهدهی برای تشکیل بنزین است.





كاتبان

[www.salampnu.com](http://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](http://www.salampnu.com)