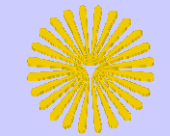


[www.salampnu.com](http://www.salampnu.com)

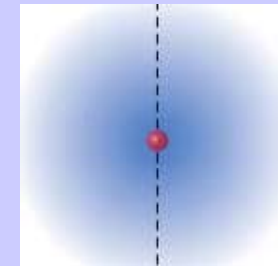
## سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ 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)



دانشگاه پیام نور



شیمی آلی ۱

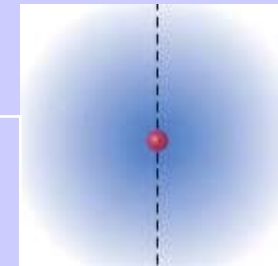
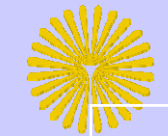
رشته شیمی

۳ واحد درسی

نام منبع و مولف: شیمی آلی ۱, طیبه پرتوی, انتشارات دانشگاه پیام نور

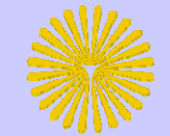
علی رضا بنایی

پیام نور اردبیل

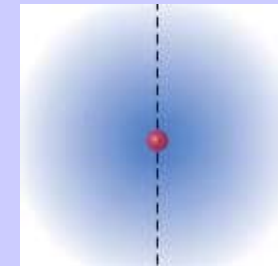


# طرح درس

- مقدمه و مرور
- مقدمه هایی بر شیمی فضایی
- آلکانها
- آلکیل هالیدها
- آلکنها
- واکنشهای آلکیل هالیدها
- سیستم های مزدوج
- بنزن و آروماتیسیته
- آلکینها

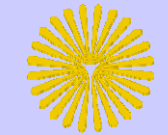


دانشگاه پیام نور

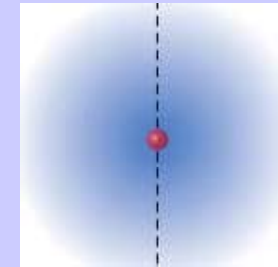


# جایگاه درس

شیمی آلی یک جزو دروس اختصاصی  
رشته شیمی میباشد و ارزش درسی آن سه واحد است

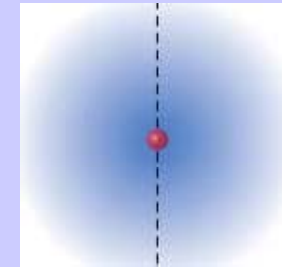
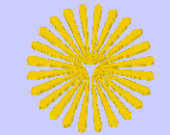


دانشگاه پیام نور



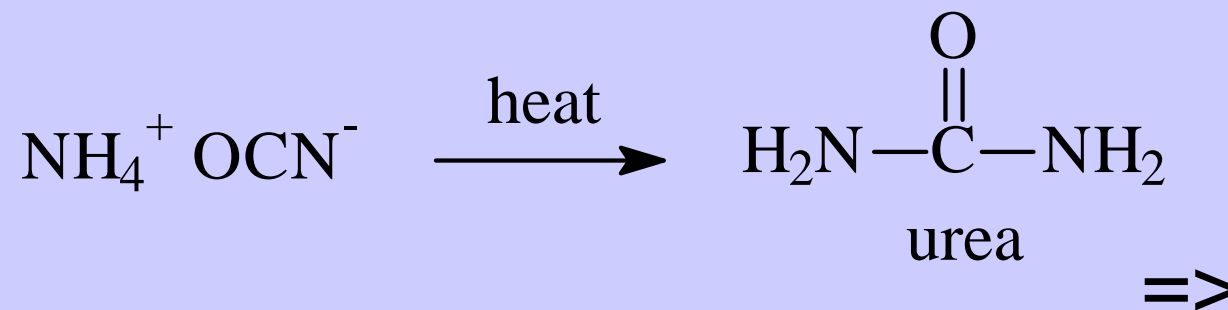
# فصل یک

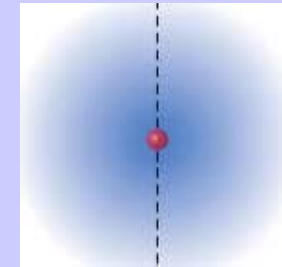
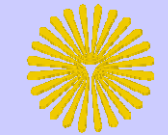
## مقدمه و مرور



## تعاریف

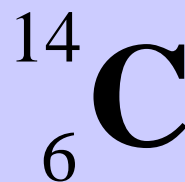
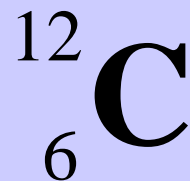
- قدیمی: "مشتق شده از موجودات زنده"
- جدید: "شیمی ترکیبات کربن"
- تبدیل مواد آلی به معدنی و هلر ۱۸۲۸



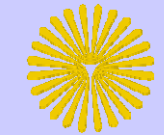


# ساختمان اتمی

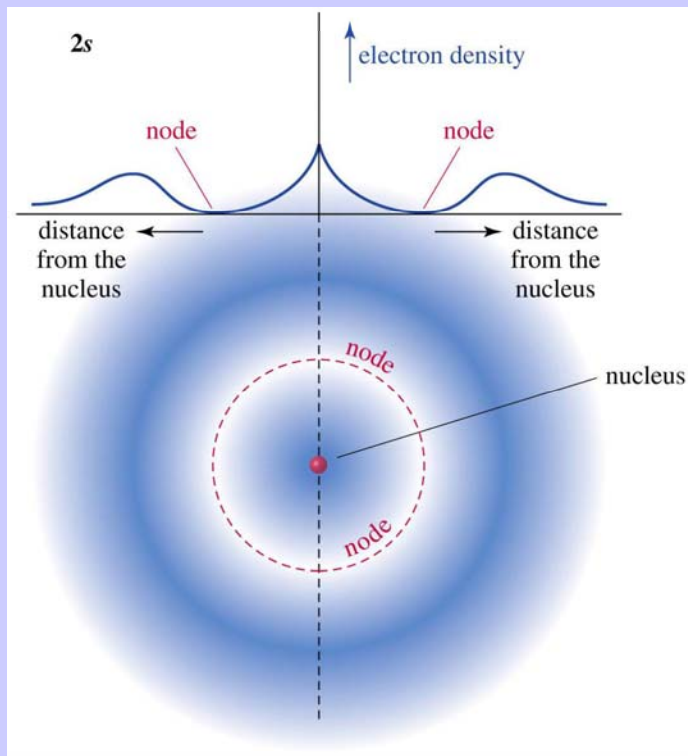
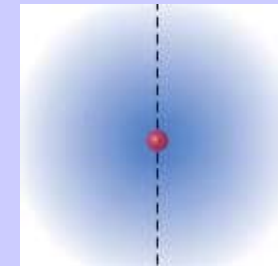
- پروتونها نوترونها و الکترونها
- ایزوتوپها



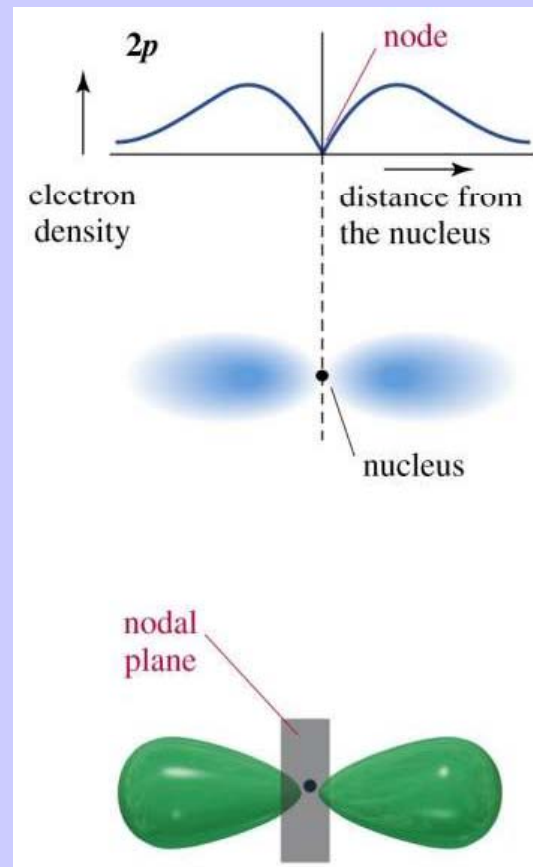
=>



# اربیته‌های اتمی



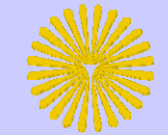
کروی (2s) اربیتال



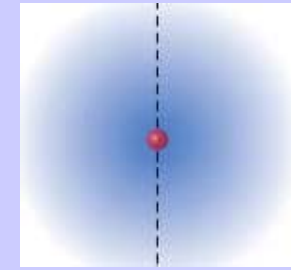
2p اربیتال

=>

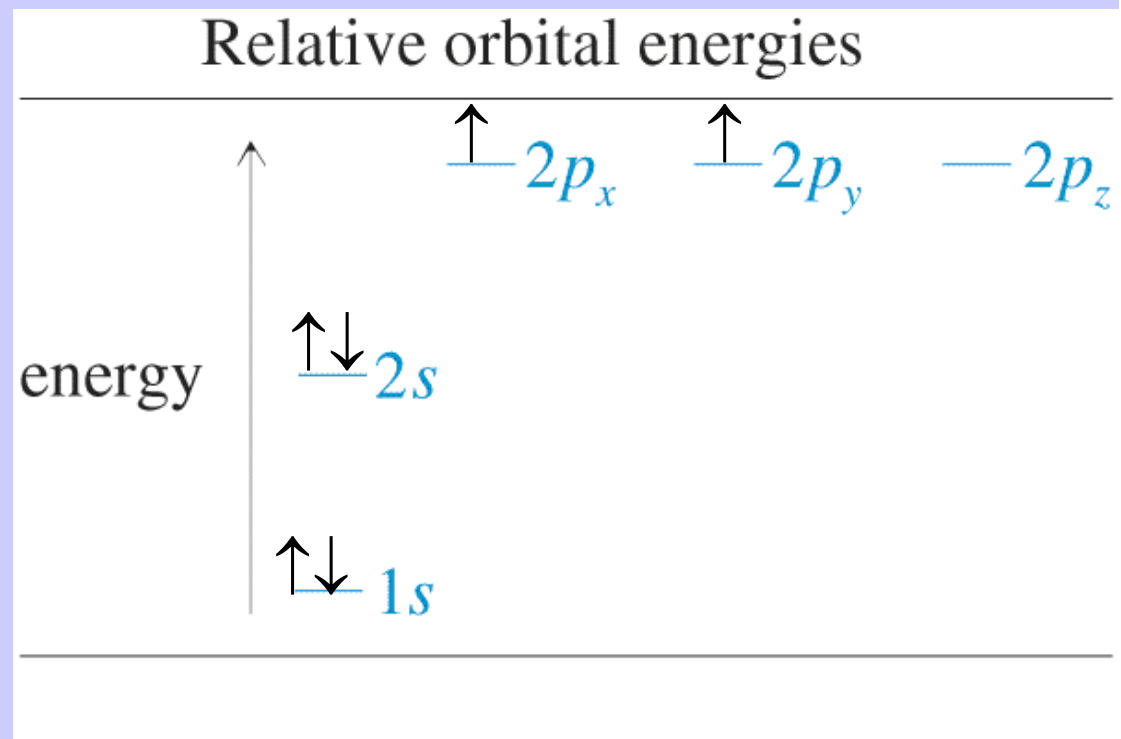


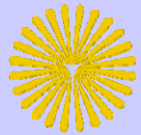


# آرایش الکترونی

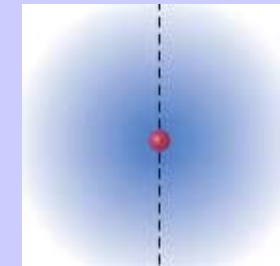


- اصل آفبا: قرار گرفتن الکترونها در اولین اربیتال دارای پایین ترین انرژی.
- قانون هوند: اربیتالهای هم انرژی اول نیمه پر و سپس پر میشوند.





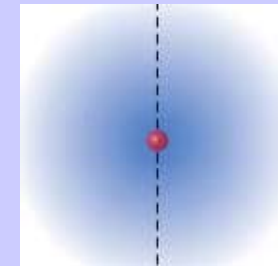
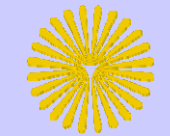
دانشگاه پیام نور



# جدول ۱-۱ آرایش الکترونی عناصر ردیف اول و دوم جدول تناوبی

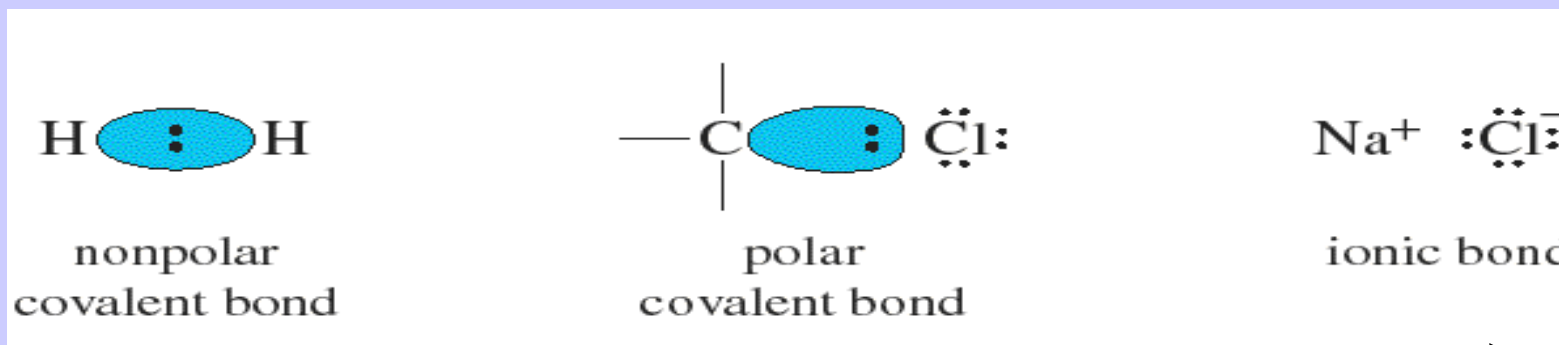
<b>TABLE 1-1</b> Electronic Configurations of the Elements of the First and Second Rows		
<i>Element</i>	<i>Configuration</i>	<i>Valence Electrons</i>
H	$1s^1$	1
He	$1s^2$	2
Li	$1s^2 2s^1$	1
Be	$1s^2 2s^2$	2
B	$1s^2 2s^2 2p_x^1$	3
C	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	4
N	$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	5
O	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$	6
F	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$	7
Ne	$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$	8





# تشکیل پیوند

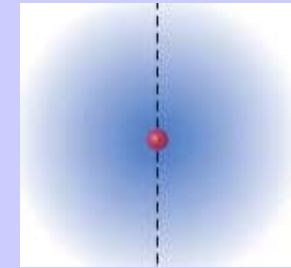
- پیوندهای یونی: در این پیوند ها انتقال الکترون صورت میگیرد.
- پیوند های کووالان: زوج الکترون به اشتراک گذاشته میشود.



پیوند کووالان غیر قطبی

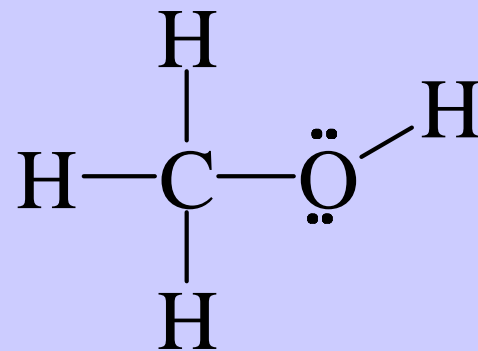
پیوند کووالان قطبی

=>  
پیوند یونی

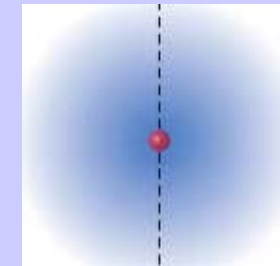
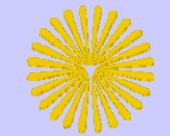


## ساختمان های لويس

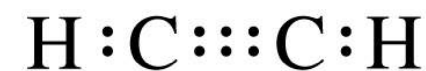
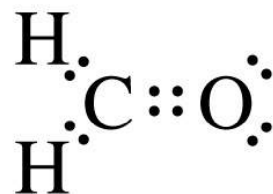
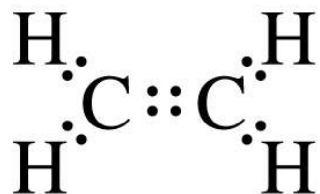
- الکترون های پیوندی
- الکترون های غیر پیوندی یا زوج الکترونیهای آزاد



**قانون اکتھ رعایت شده است!**



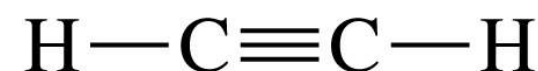
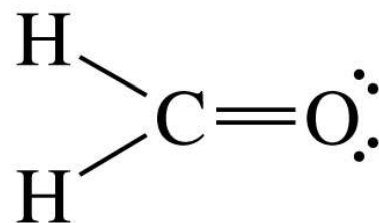
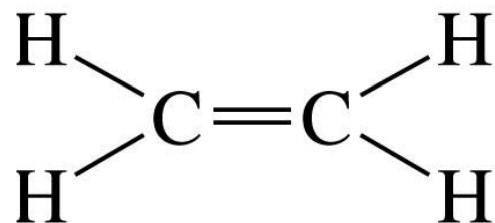
# پیوند های چند گانه



or

or

or

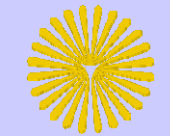


ethylene

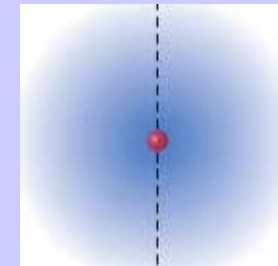
formaldehyde

acetylene

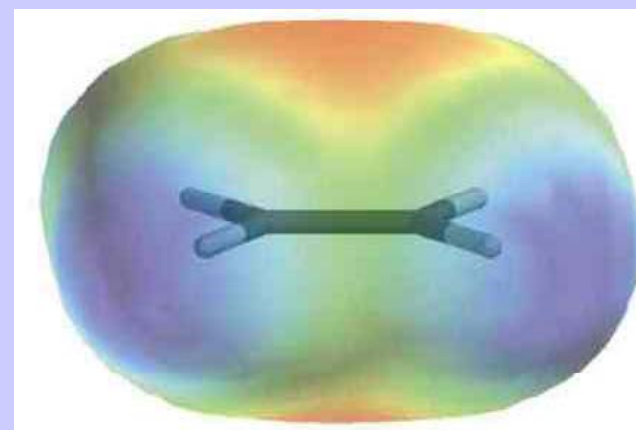
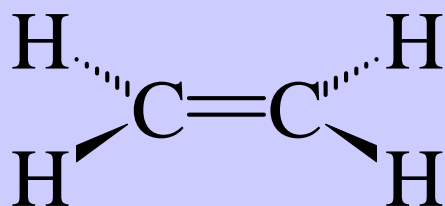
=>



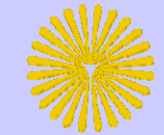
## ممان دوقطبی



- مقدار بار الکتریکی  $\times$  طول پیوند
- جدایی بار بوسیله نقشه پتانسیل الکترواستاتیک نشان داده شده است.
- قرمز نشان دهنده بار جزئی منفی و آبی بار جزئی مثبت را نشان می‌دهند.

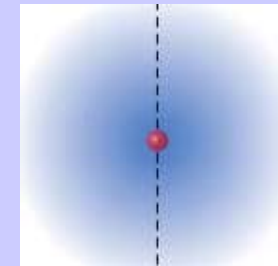


=>



دانشگاه پیام نور

# الکترونگاتیویته و قطبیت پیوند

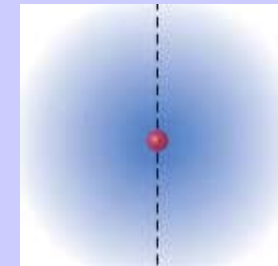
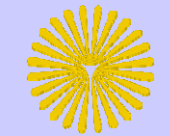


الکترونگاتیویته بزرگتر قطبیت بیشتر

H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 1.8	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8						Br 3.0
						I 2.7

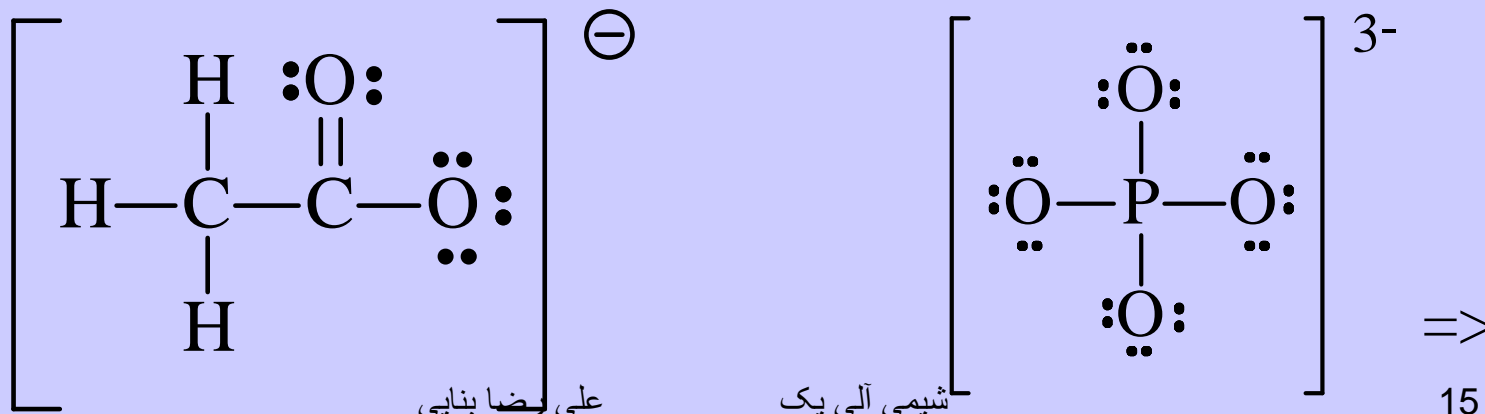
=>

14



## محاسبه بار قراردادی

- برای هر اتمی دارای ساختمان لوئیس معتبر:
- تعداد الکترونهاى والانس را بشمارید
- همه الکترونهاى غیر پیوندی را از آن کم کنید
- نصف تعداد الکترون های پیوندی را از آن کم کنید

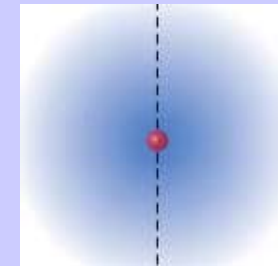
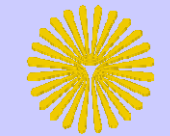


علی رضا بنایی

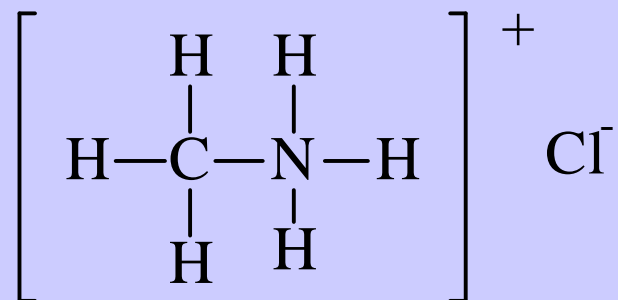
شیمی آلی یک

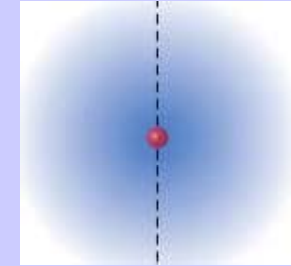
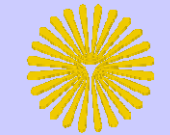
استادیار پیام نور اردبیل





## ساختمانهای یونی

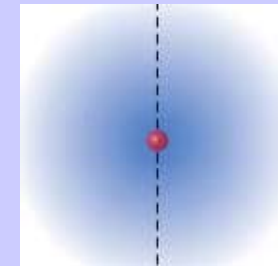
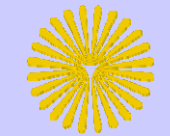




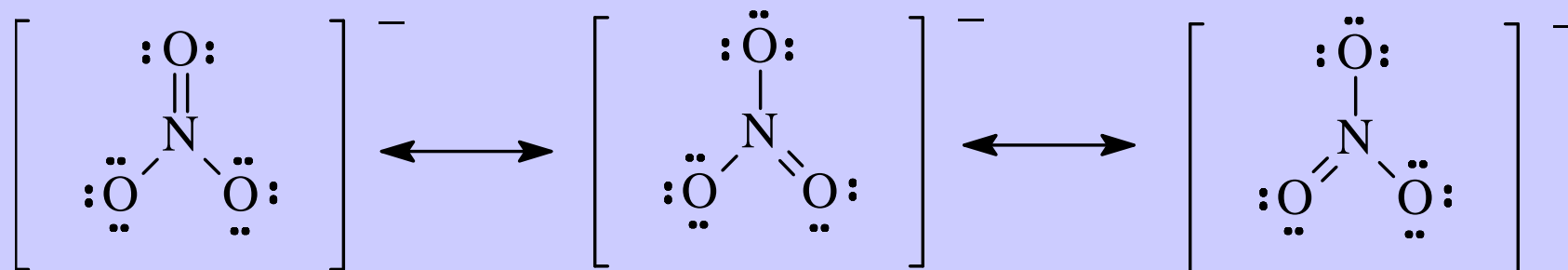
## رزونانس

- فقط الکترون را میتوان حرکت داد (معمولا الکترونهاى پى و زوج الکترون هاى غير پيوندى).
- موقعيت هسته و زوج الکترون ها دست نخورده مى مانند.
- تعداد زوج الکترونهاى غير پيوندى دست نخورده ميمانند.
- رزونانس باعث عدم استقرار بار قرار دادى ميشوند.

Example=>

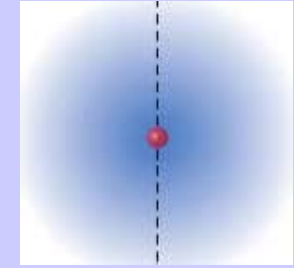
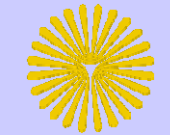


## مثالی از رزونانس



- ساختمان واقعی هیبریدی از فرمهای رزونانسی مختلف است.
- طول همه پیوندها یکسان است.
- هر اکسیژن به اندازه منفی یک سوم بار منفی دارد.

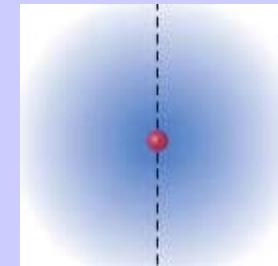
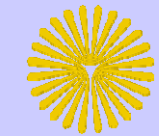
=>



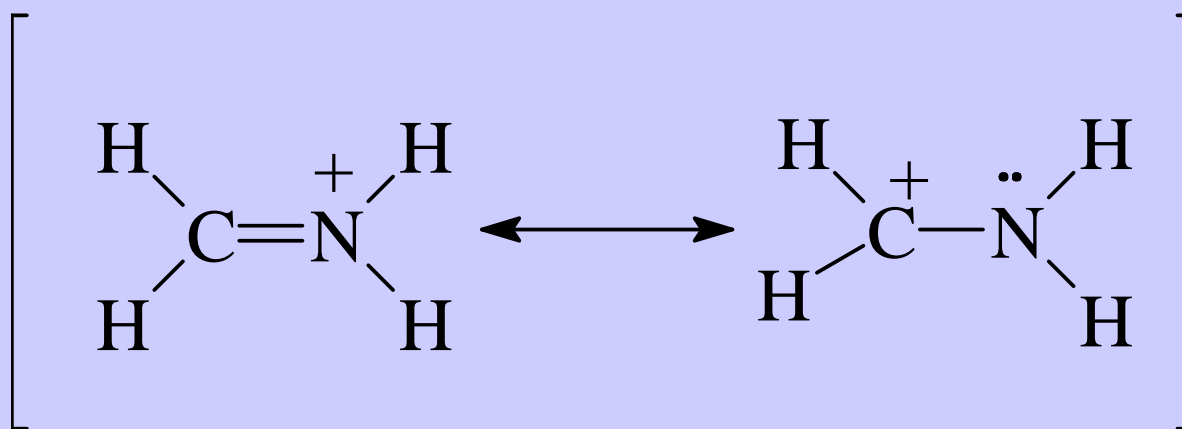
## فرم رزونانسی اصلی

- تا حد امکان اکته باشد.
- تا حد امکان پیوند داشته باشد.
- تا حد امکان بار منفی روی عنصر الکترو نگاتیو باشد.
- کمترین مقدار بار را داشته باشد.

Example=>



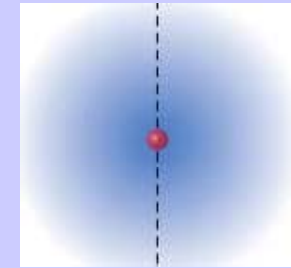
## کدامیک بیشتر؟



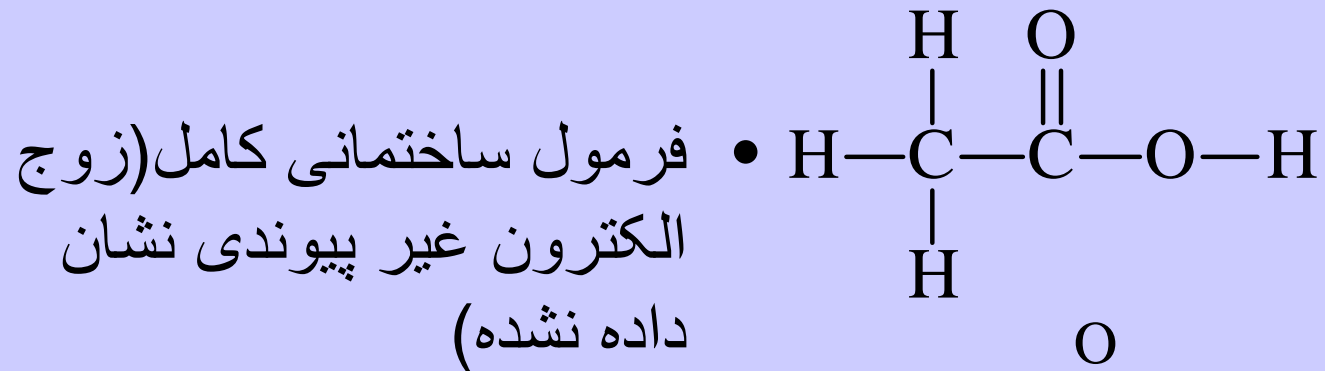
عمده

جزیی  
کربن اکتان نیست.

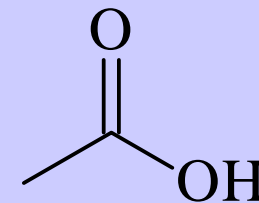
=>



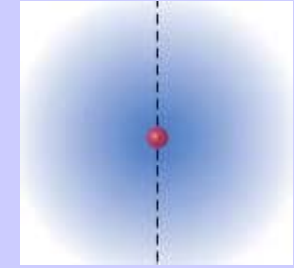
## فرمول شیمیایی



فرمول خط زاویه

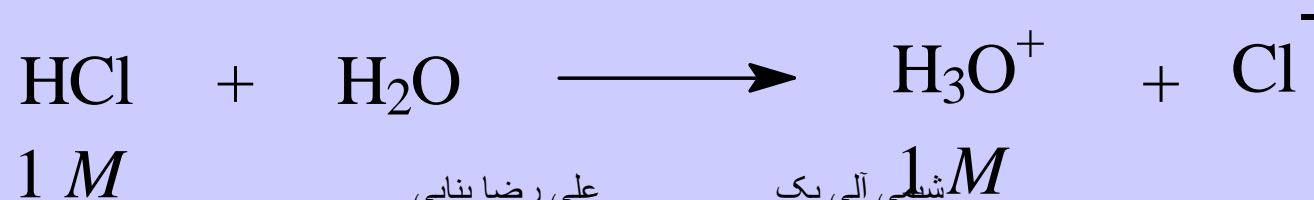


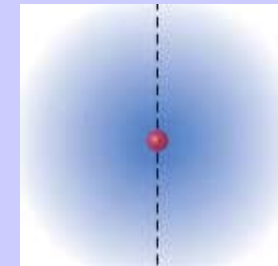
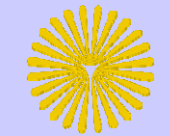
=>



## اسید و باز آرنیوس

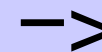
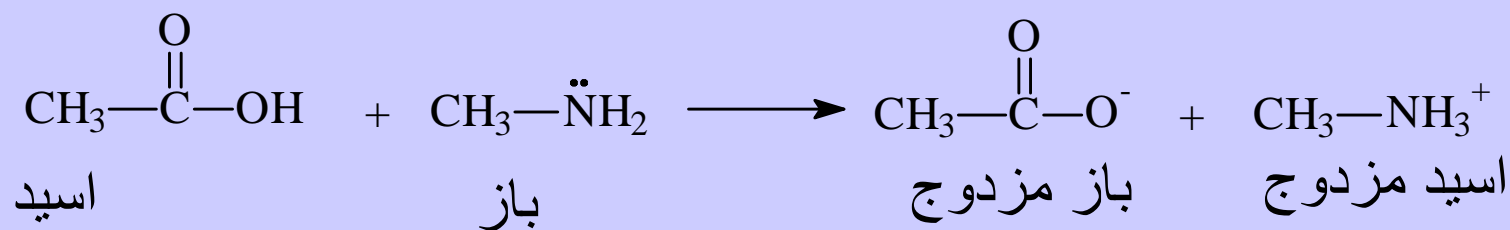
- اسیدها وقتی در آب حل میشوند ایجاد یون  $\text{H}_3\text{O}^+$  میکنند.
- بازها وقتی در آب حل میشوند ایجاد  $\text{OH}^-$  میکنند.
- $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$  at  $24^\circ\text{C}$
- $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$
- اسید و بازهای قوی صد درصد تفکیک میشوند.



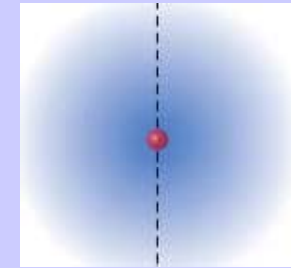


## اسید و باز برونستد-لوری

- اسیدها پروتون از دست می‌دهند.
- بازها پروتون قبول میکنند.
- اسید و باز مزدوج کنار هم هستند.

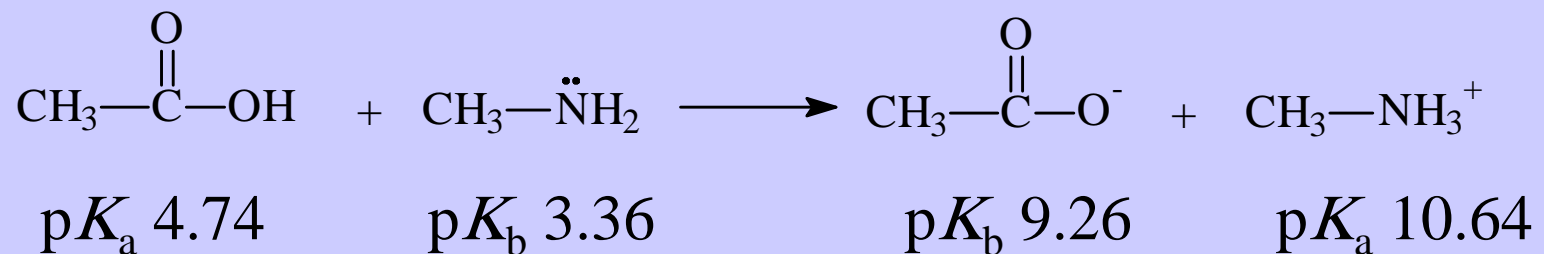




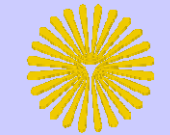


## قدرت اسیدی و بازی

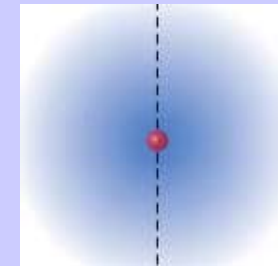
- ثابت هیدرولیز اسیدی  $K_a$
- ثابت هیدرولیز بازی  $K_b$
- برای زوج مزدوج  $(K_a)(K_b) = K_w$
- واکنش های اسید و باز از قوی به ضعیف انجام میشود.



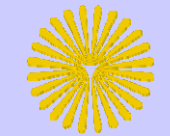
=>



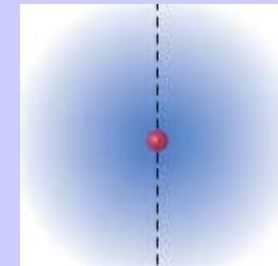
# مشخص کردن اسیدیتیه نسبی



- الکترونگاتیویته
  - اندازه
  - پایداری رزونانسی باز مزدوج
- =>



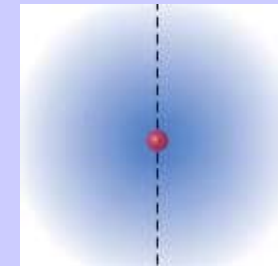
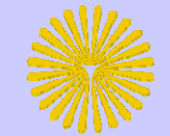
# الکترونگاتیویته



هر چقدر اتم متصل به هیدروژن الکترونگاتیو باشد پیوند قطبی تر شده و راحتتر میشکند.

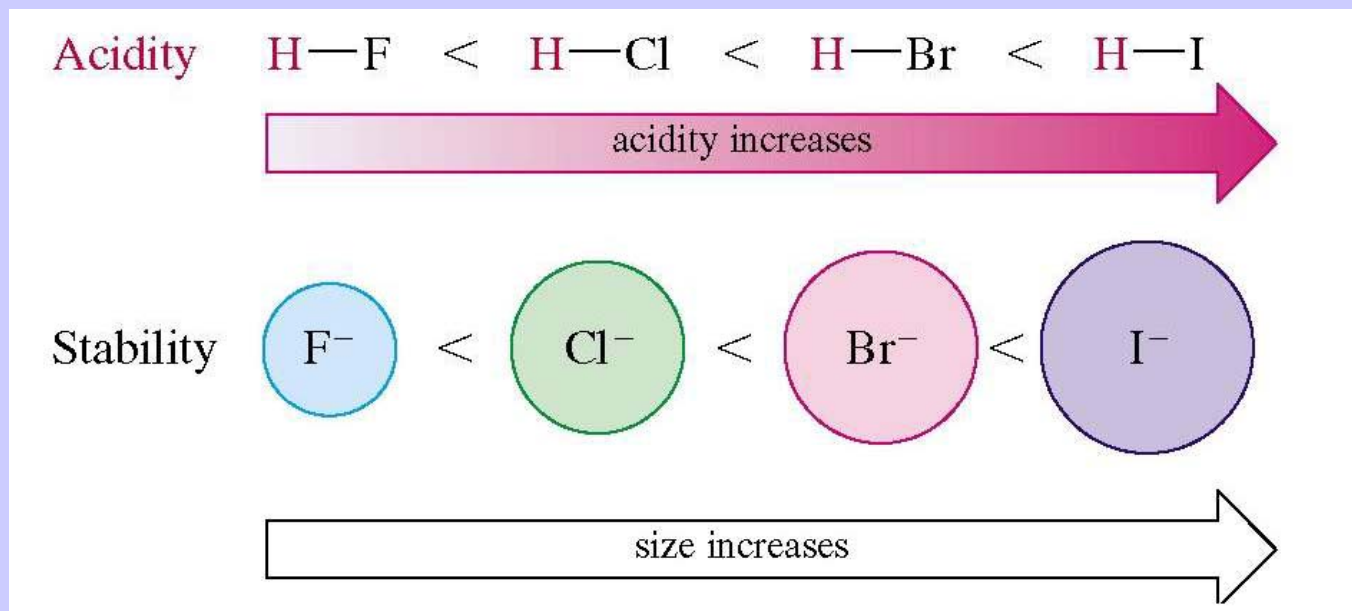
Electronegativity	C	<	N	<	O	<	F
Stability	$^{-}\text{CH}_3$	<	$^{-}\text{NH}_2$	<	$^{-}\text{OH}$	<	$^{-}\text{F}$
Acidity	H—CH <sub>3</sub>	<	H—NH <sub>2</sub>	<	H—OH	<	H—F
Basicity	$^{-}\text{CH}_3$	>	$^{-}\text{NH}_2$	>	$^{-}\text{OH}$	>	$^{-}\text{F}$

=>

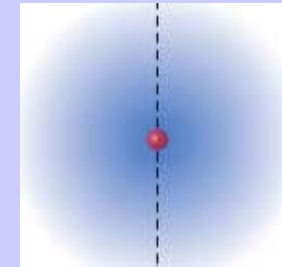


# اندازه

- با افزایش اندازه اتم هیدروژن ضعیفتر نگه داشته شده و پیوند راحتتر و آسانتر میشود.
- اندازه بزرگتر اتم متصل به هیدروژن باعث پایداری آنیون حاصل از آن میگردد.

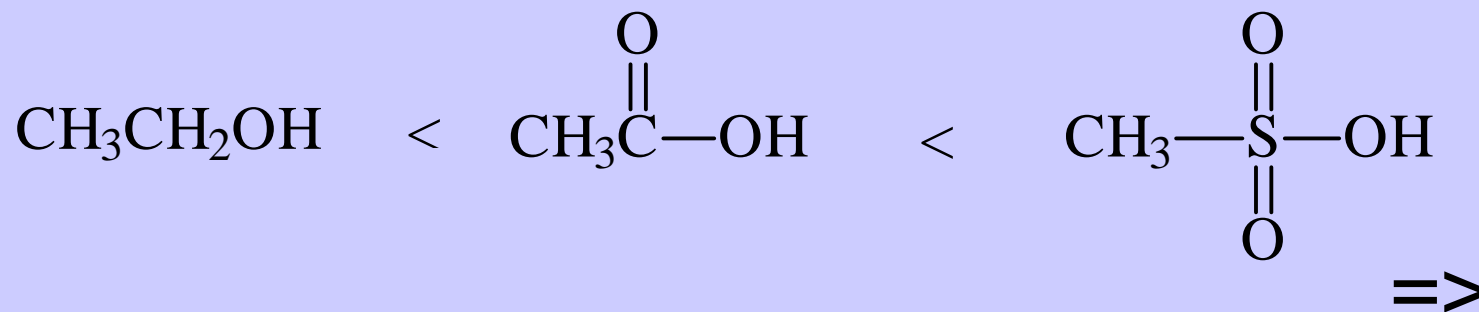


=>

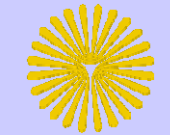


# رزونانس

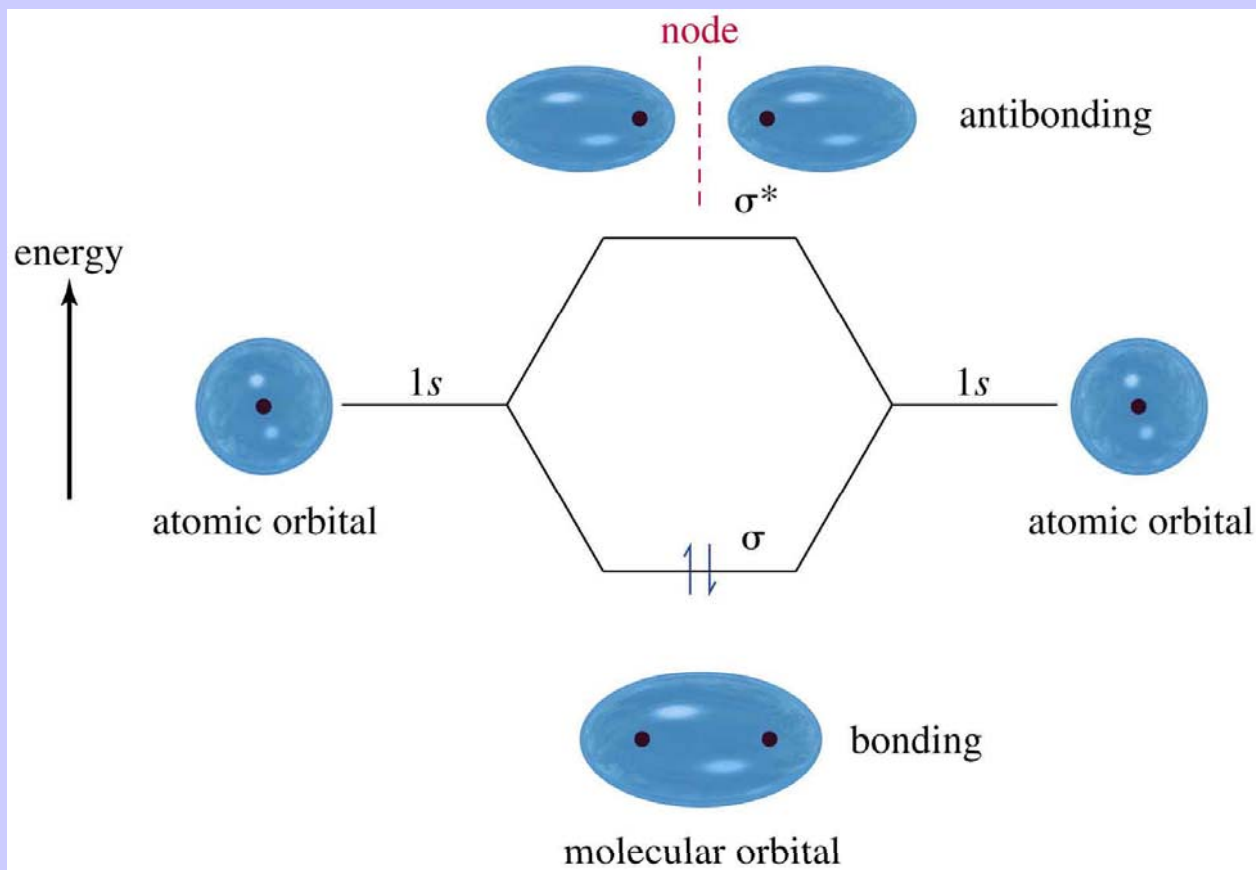
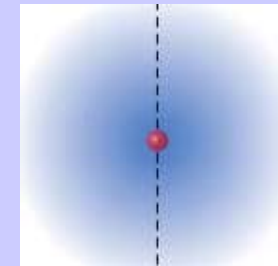
- عدم استقرار بار منفی روی آنیون باعث پایداری آن شده و در نتیجه اسید حاصله پایدارتر خواهد بود.
- هر چه ساختمانهای رزونانسی بیشتر معمولاً به معنی پایداری بیشتر میباشد.

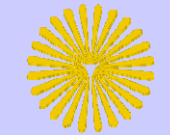




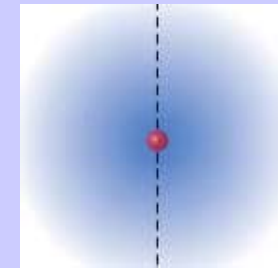


# H<sub>2</sub>: s-s همپوشانی

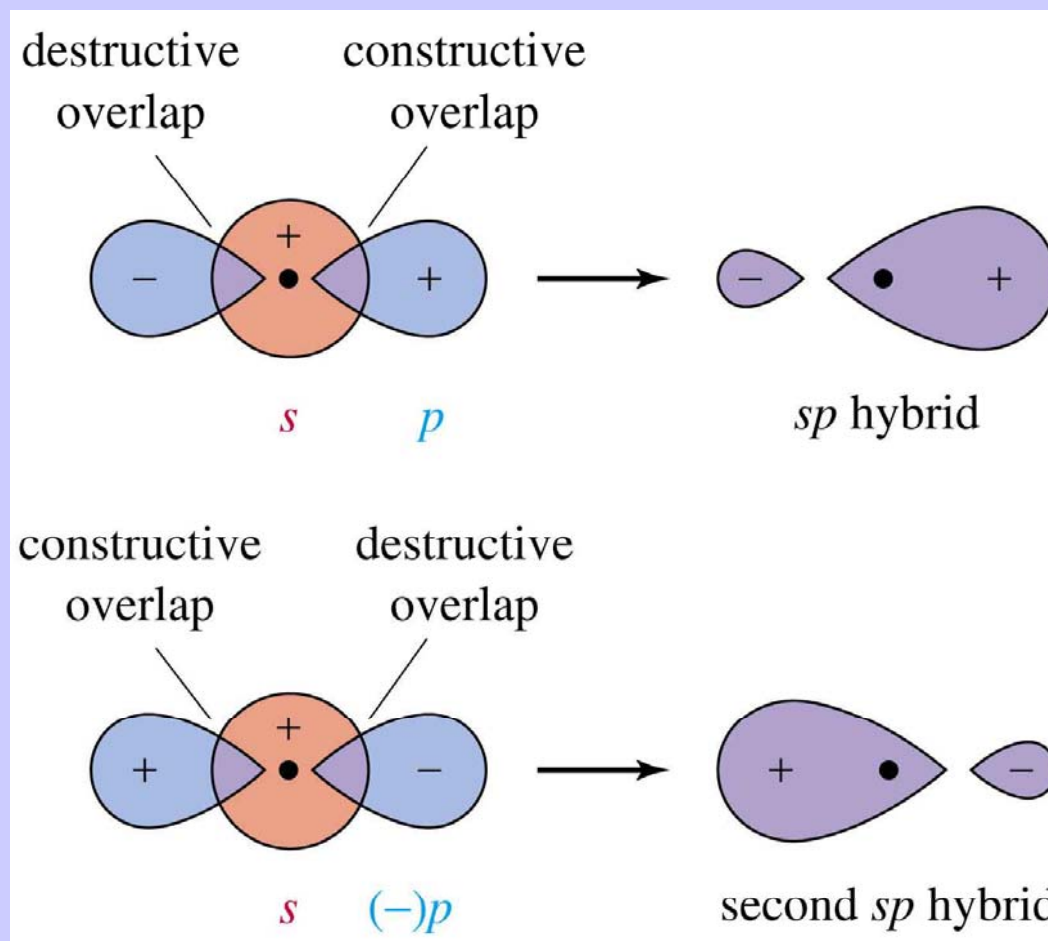




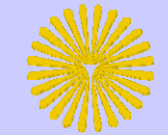
# اربیتهال های هیبرید SP



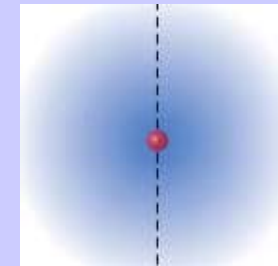
- زاویه پیوند ۱۸۰ است.



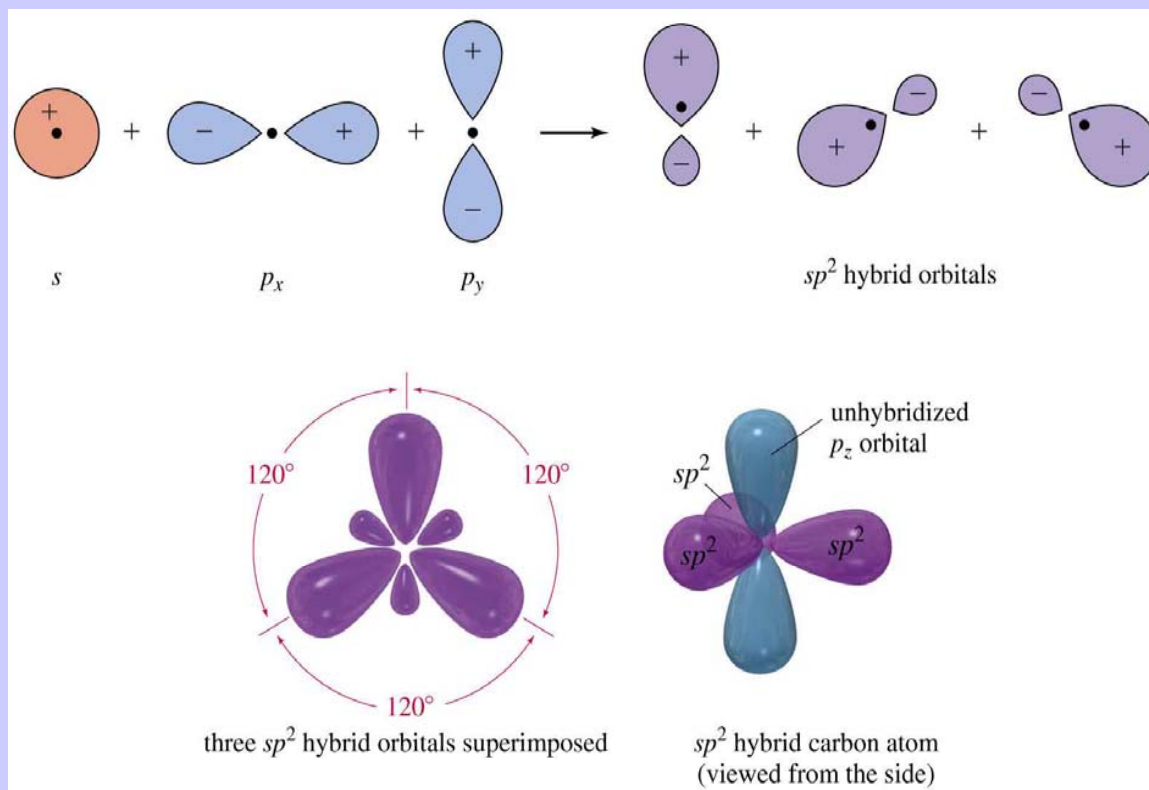




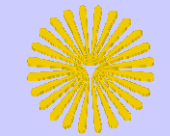
# اربیتهال هیبرید $SP^2$



• زاویه پیوند  $120^\circ$

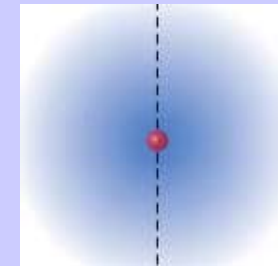


=>

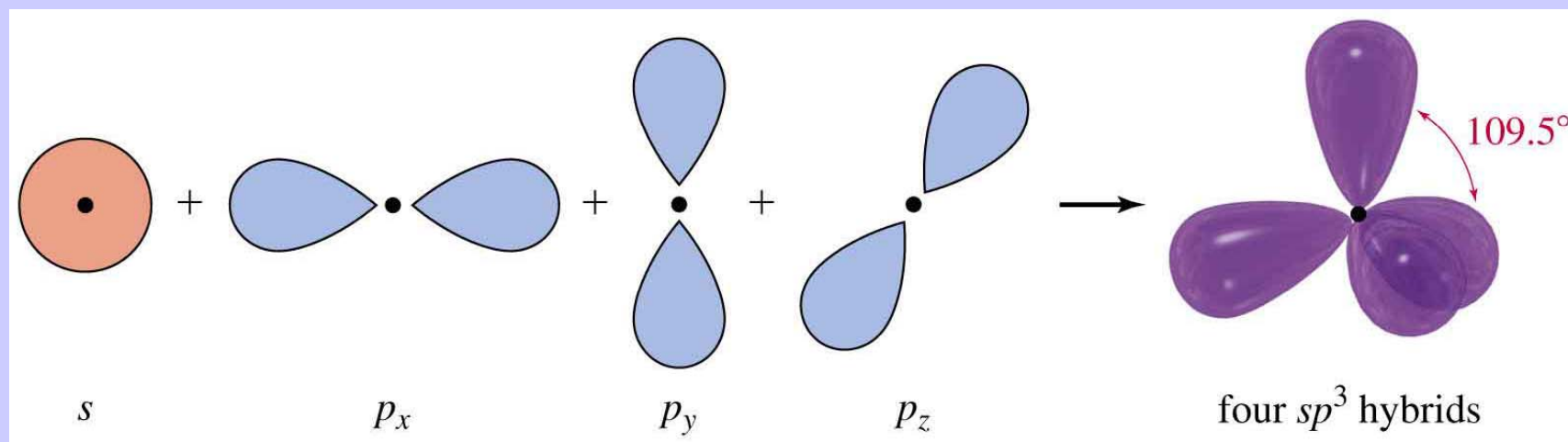


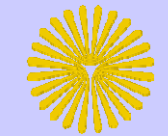
دانشگاه پیام نور

# SP<sup>3</sup> اربیتال هیبرید

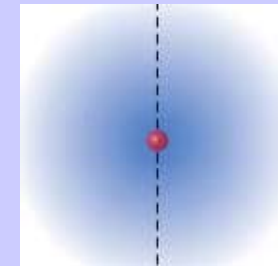


- زاویه پیوند 109.5 می باشد.





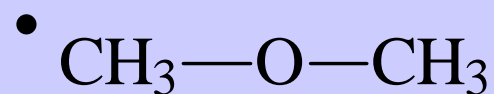
دانشگاه پیام نور



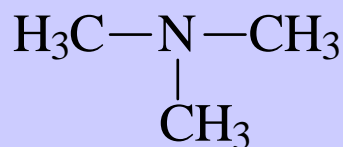
# نقطه جوش و نیروهای بین مولکولی



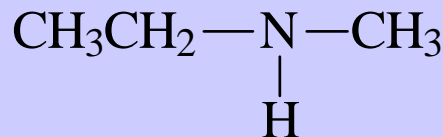
ethanol, b.p. = 78°C



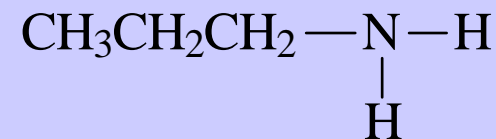
dimethyl ether, b.p. = -25°C



trimethylamine, b.p. 3.5°C



ethylmethylaniline, b.p. 37°C



propylamine, b.p. 49°C

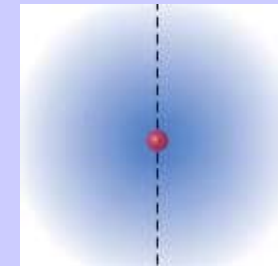
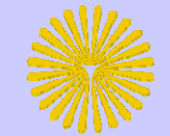


ethanol, b.p. = 78°C



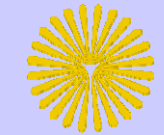
ethyl amine, b.p. 17°C

=>

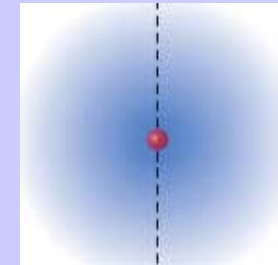


## طبقه بندی ترکیبات

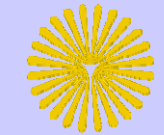
- براساس گروه‌های عاملی طبقه بندی میشوند.
- سه گروه بزرگ هستند.
  - هیدروکربن‌ها
  - ترکیبات اکسیژن
  - ترکیبات حاوی نیتروژن



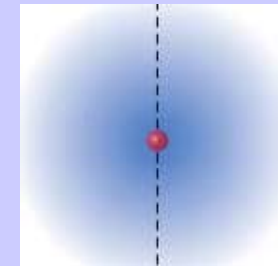
دانشگاه پیام نور



# پایان فصل یک

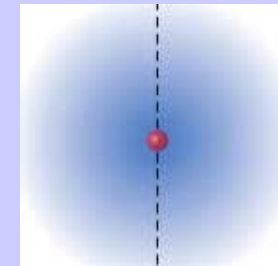
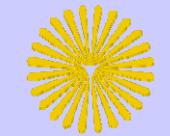


دانشگاه پیام نور



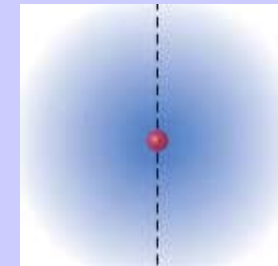
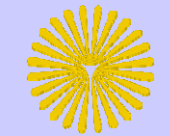
# فصل ۲ آلکانها

علیرضا بنایی  
پیام نور اردبیل



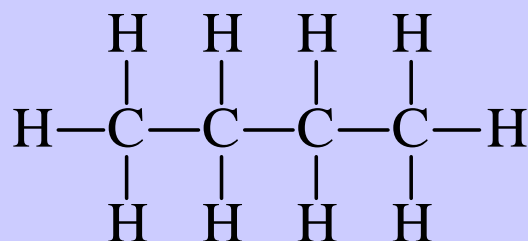
## هیدروکربنها

- الکانها: پیوندهای ساده هیبریداسیون  $sp^3$
- سیکلو الکانها: کربنها تشکیل حلقه راداده
- الکن: پیوندهای دوگانه هیبریداسیون  $SP^2$
- سیکلو الکن: پیوند دوگانه داخل حلقه
- الکین: پیوند سه گانه هیبریداسیون  $SP$
- آروماتیک: حاوی اتمهای بنزن

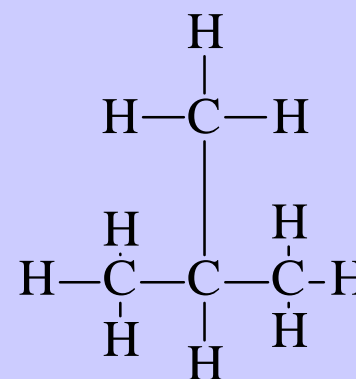


# فرمول الکانها

- همه دارای پیوندهای ساده C-C
- اشیاء شده با هیدروژن
- فرمول بسته  $C_nH_{2n+2}$
- همولوگهای آلکان:  $CH_3(CH_2)_nCH_3$
- فرمول بسته یکسان در آلکانهای شاخه دار



Butane,  $C_4H_{10}$



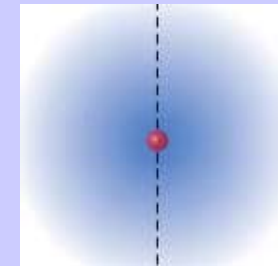
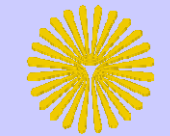
=>

Isobutane,  $C_4H_{10}$

علی رضا بنایی

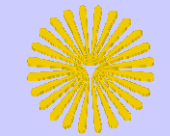
استادیار پیام نور اردبیل



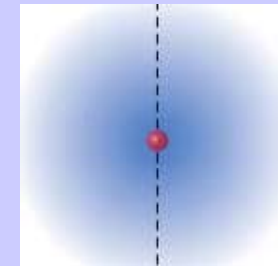


## اسامی متداول

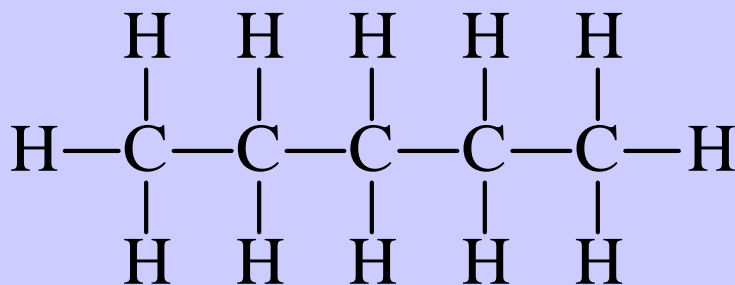
- ایزوبوتان: ایزومری از بوتان
- ایزو پنتان ایزوهگزان و غیره شاخه متیل در کربن ماقبل آخر زنجیر قرار دارد.
- نئوپنتیل: شاخه دارترین
- پنج ایزومر ممکن برای هگزان هجده برای اکتان و ۷۵ برای دکان!



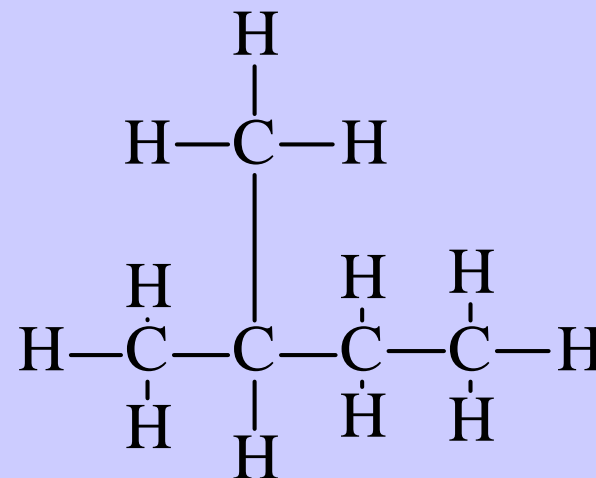
دانشگاه پیام نور



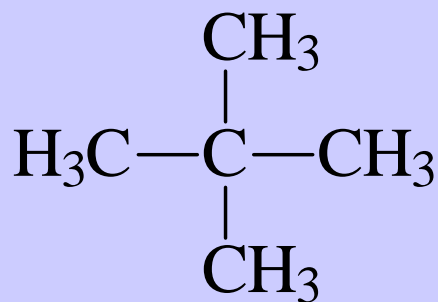
## پنتانها



*n*-pentane, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>



isopentane, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>

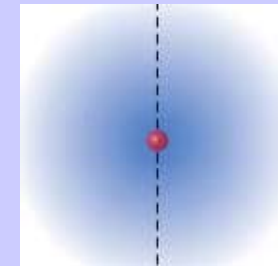
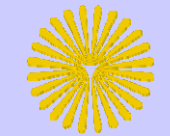


neopentane, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>

علی رضا بنایی

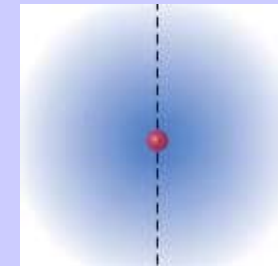
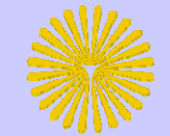
شیمی آلی یک

استادیار پیام نور اردبیل



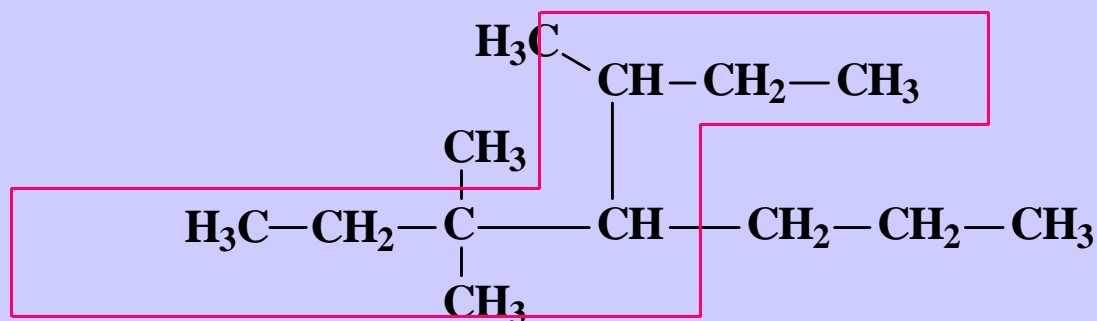
## نامگذاری آیوپاک

- پیدا کردن بزرگترین زنجیره متوالی
- شماره گذاری کربن ها از نزدیکترین به شاخه شروع شود.
- با استفاده از تعداد کربن های متصل به زنجیر نام شاخه های متصل را تعیین میکنیم.
- استخلافات بر اساس الفبا مرتب شود.
- برای استخلافات یکسان از الفاظ دی تری و غیره استفاده میکنیم.



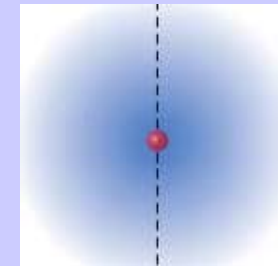
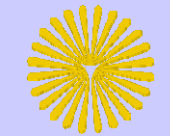
## بلندترین زنجیر

- تعداد کربن ها را در بلندترین زنجیر حساب میکنیم.
- اگر دو زنجیر با اتمهای کربن یکسان وجود داشته باشد آن زنجیر انتخاب شود که استخلاف بیشتری دارد.



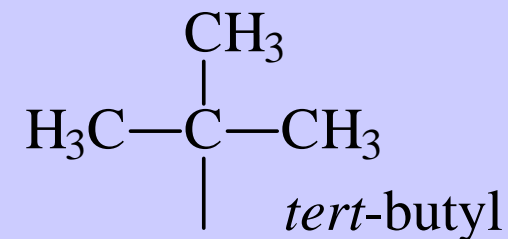
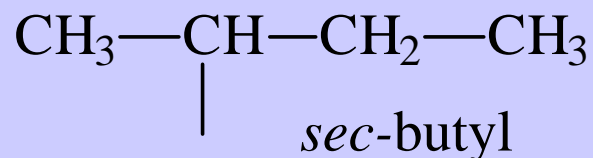
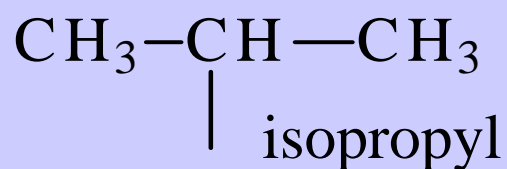
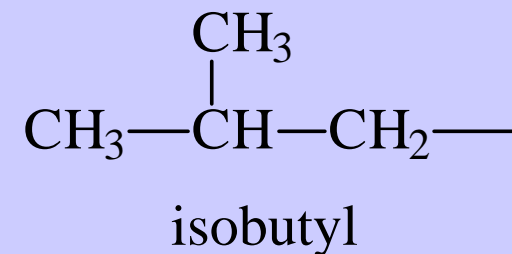
=>



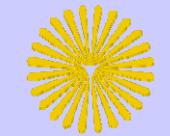


# نامگذاری گروههای الکیل

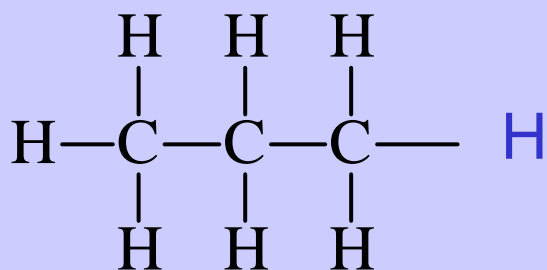
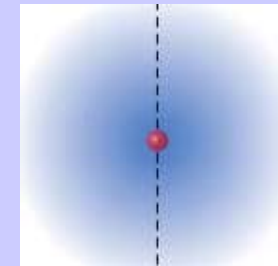
- $\text{CH}_3-$ , methyl
- $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ , ethyl
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , *n*-propyl
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , *n*-butyl



=>

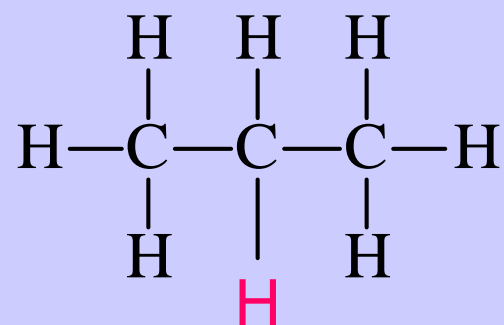


# گروه پروپیل



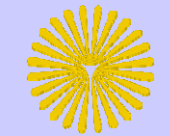
n-propyl

کربن نوع اول

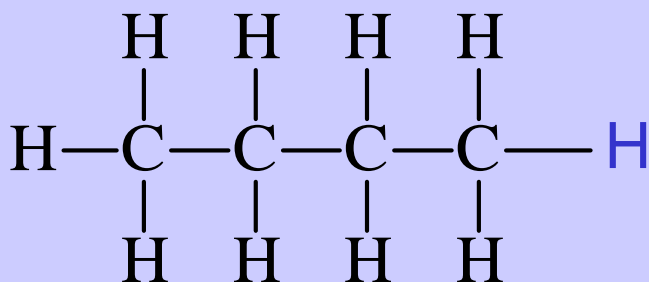
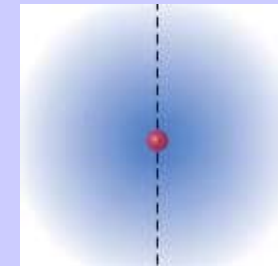


isopropyl

کربن نوع دوم

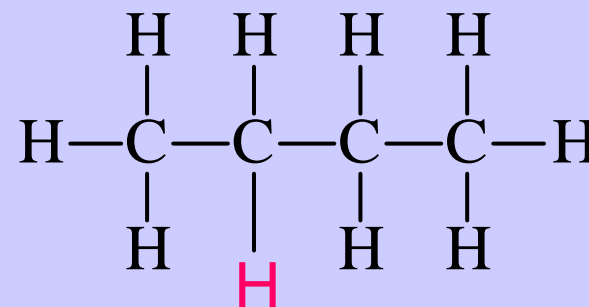


# گروه بوتیل



n-butyl

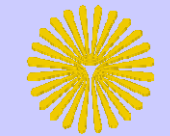
کربن نوع اول



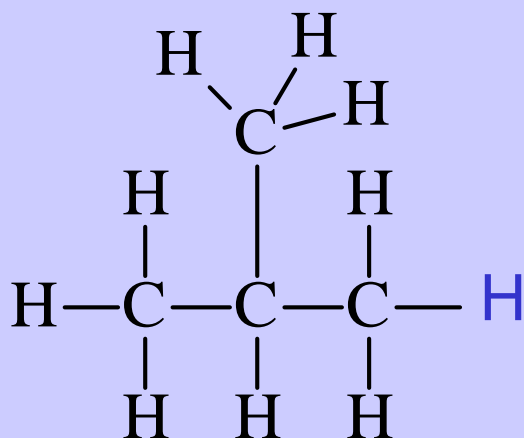
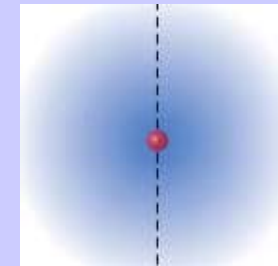
Sec-butyl

کربن نوع دوم



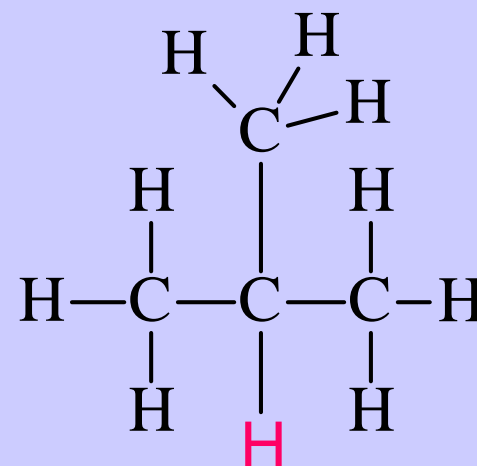


# گروه ایزوبوتیل



isobutyl

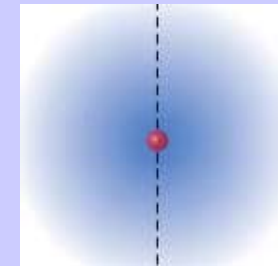
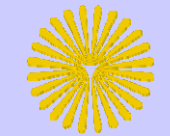
کربن نوع اول



tert-butyl

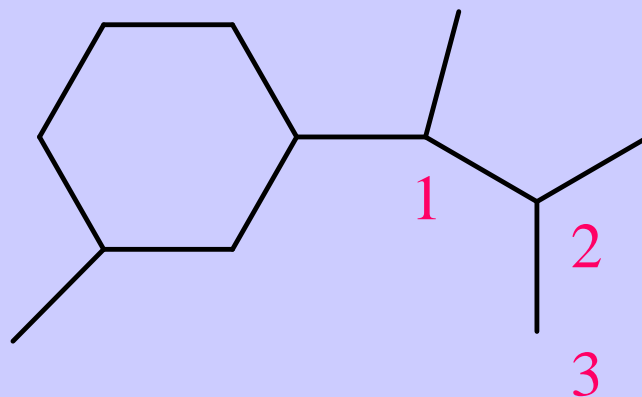
کربن نوع سوم



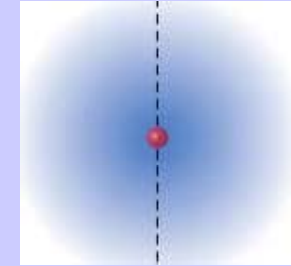
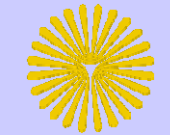


## استخلافات پیچیده

- اگر خود استخلاف دارای استخلافات دیگری باشد شماره گذاری از نقطه اتصال شروع میشود.
- از پارانتر برای جدا کردن نام استخلاف پیچیده استفاده میشود.

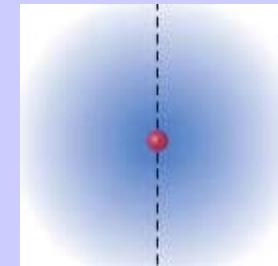
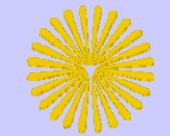


1-methyl-3-(1,2-dimethylpropyl)cyclohexane



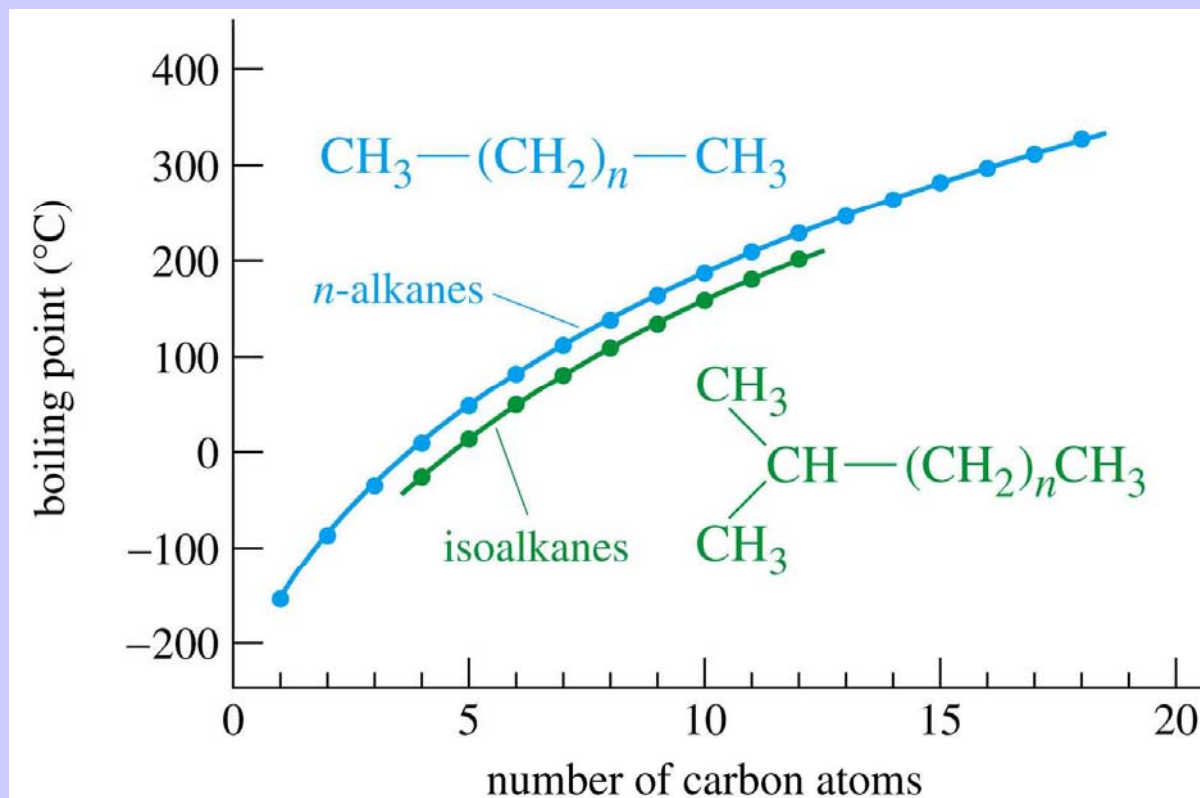
## خواص فیزیکی

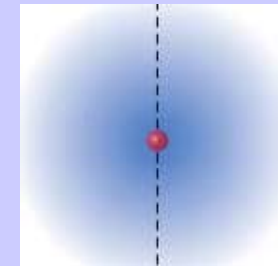
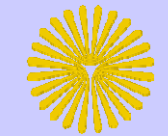
- حلالیت: آبگریز
- دانسیته: کمتر از یک گرم در میلی لیتر
- نقطه جوش با افزایش تعداد کربن افزایش میابد (برای ترکیبات شاخه دار کمی کمتر است).
- نقطه ذوب هم با افزایش تعداد اتمها افزایش میابد (برای اتمهای فرد کمی کمتر است).



## نقطه جوش آلکانها

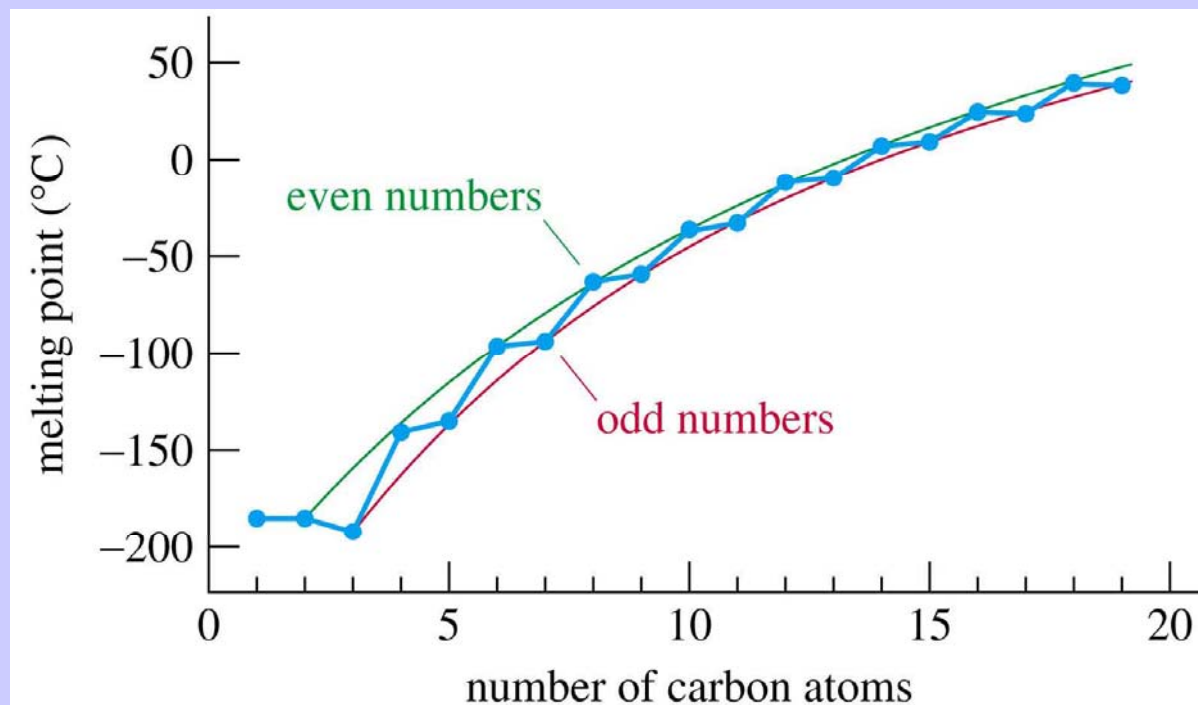
- آلکانهای شاخه دار دارای سطح تماس کمتری هستند بنابراین نیروی بین مولکولی ضعیف تری دارند.

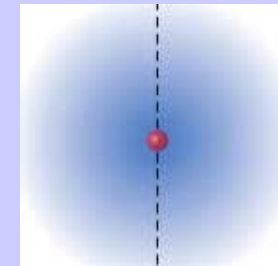
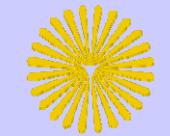




## نقطه ذوب الکانها

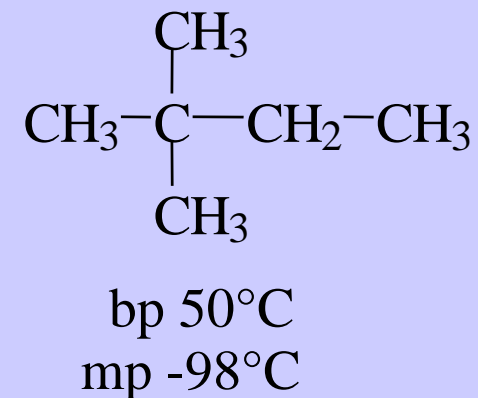
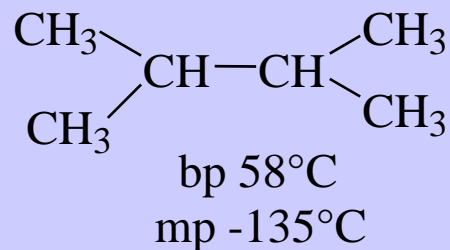
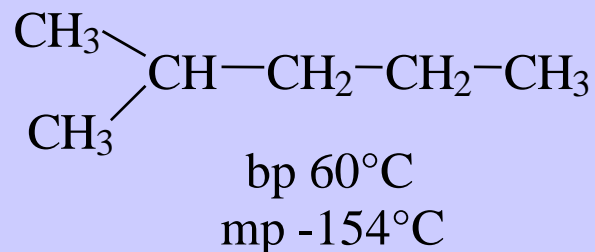
الکانهای شاخه دار بهتر در شبکه کریستالی قرار میگیرند  
در نتیجه نقطه ذوب بالاتری دارند.

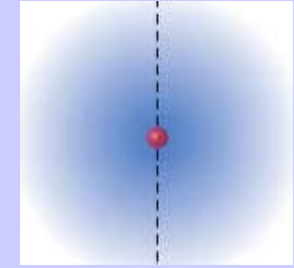
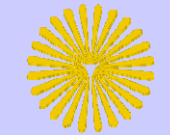




# آلکانهای شاخه دار

- با افزایش شاخه نقطه جوش پایین می آید.
- با افزایش شاخه نقطه ذوب بالا میرود.
- مثالها



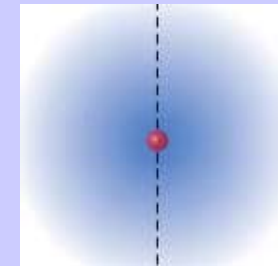
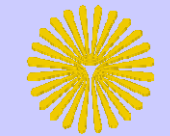


## موارد عمده استفاده از الکانها

- گاز (گاز طبیعی):  $C_1-C_2$
- سوخت مایع (LPG):  $C_3-C_4$
- بنزین:  $C_5-C_8$
- سوخت هواپیما, kerosene, گازبیل:  $C_9-C_{16}$
- روغن های حرارتی, روغن روان کننده:  $C_{17}$ -up
- Origin: petroleum refining

=>





## واکنشهای الکانها

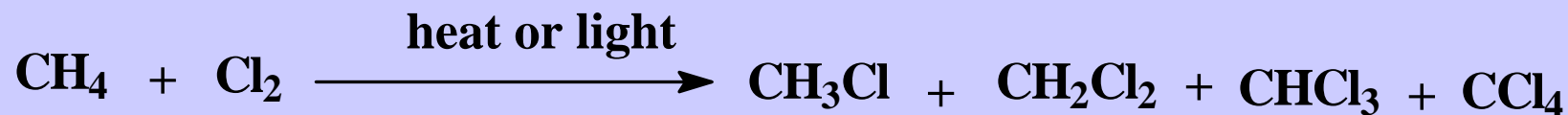
• سوختن



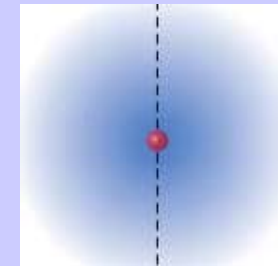
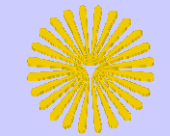
• کراکینگ و هیدروکراکینگ



• هالوژناسیون

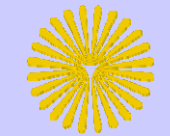


=>

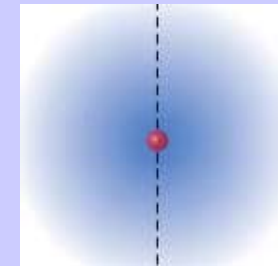


## کانفرمرهای الکانها

- ساختمانهای حاصل از چرخش آزاد حول پیوند های ساده کربن-کربن
- از نظر انرژی متفاوتند و کنفرمر دارای حد اقل انرژی اهمیت دارد.
- این کنفرمرها با چرخش مولکول بصورت مداوم به هم تبدیل میشوند.

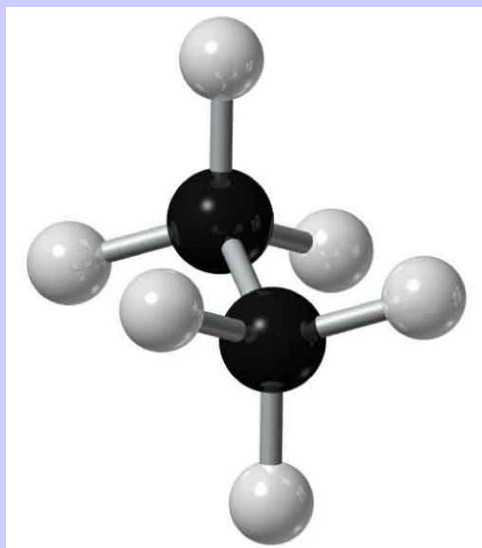


دانشگاه پیام نور

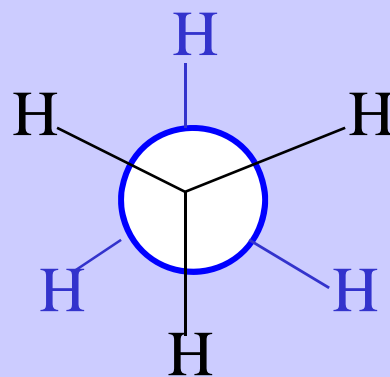


# کنفرمرهای اتان

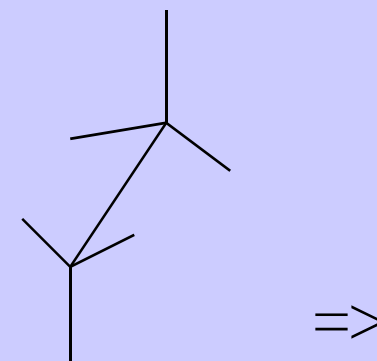
- کانفرمر نامتقابل (نیپوشیده) دارای حداقل انرژی میباشد.
- زاویه دی هیدرال =  $60^\circ$  درجه



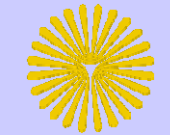
model



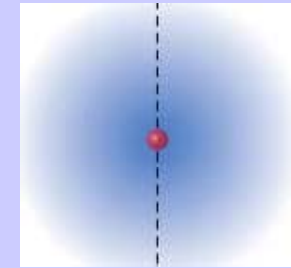
Newman  
projection



sawhorse

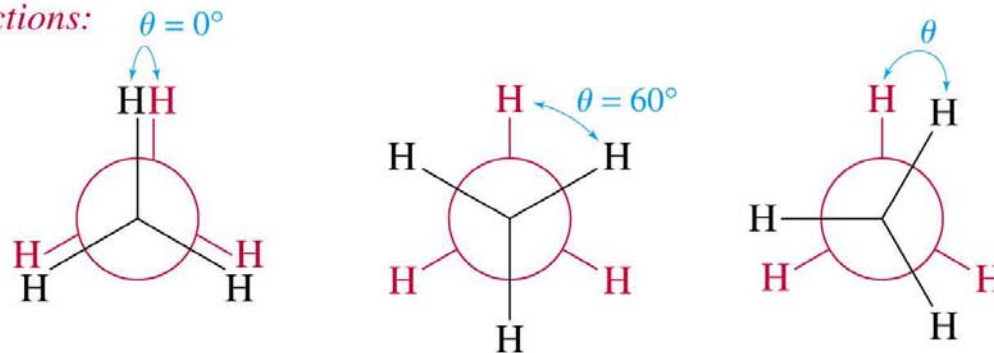


# کنفرمرهای اتان (۲)

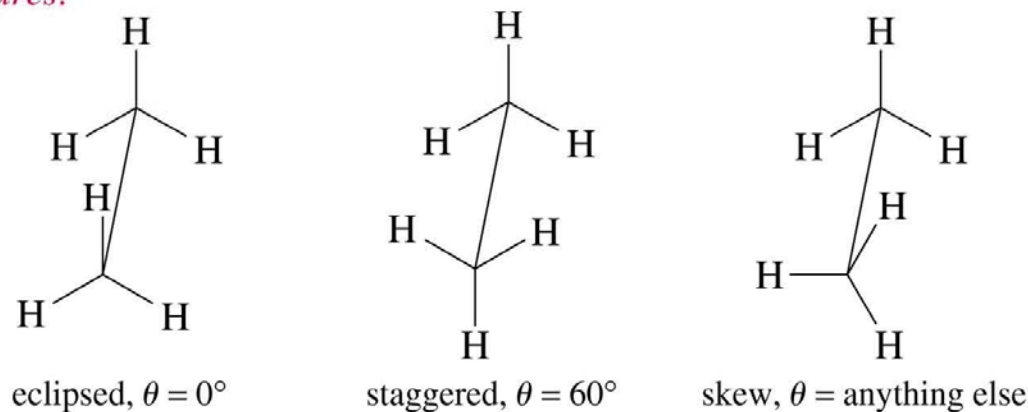


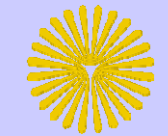
- کنفرمر متقابل (پوشیده) دارای حداقل انرژی
- زاویه دی هیدرال = صفر درجه

Newman projections:



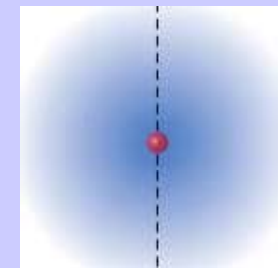
Sawhorse structures:



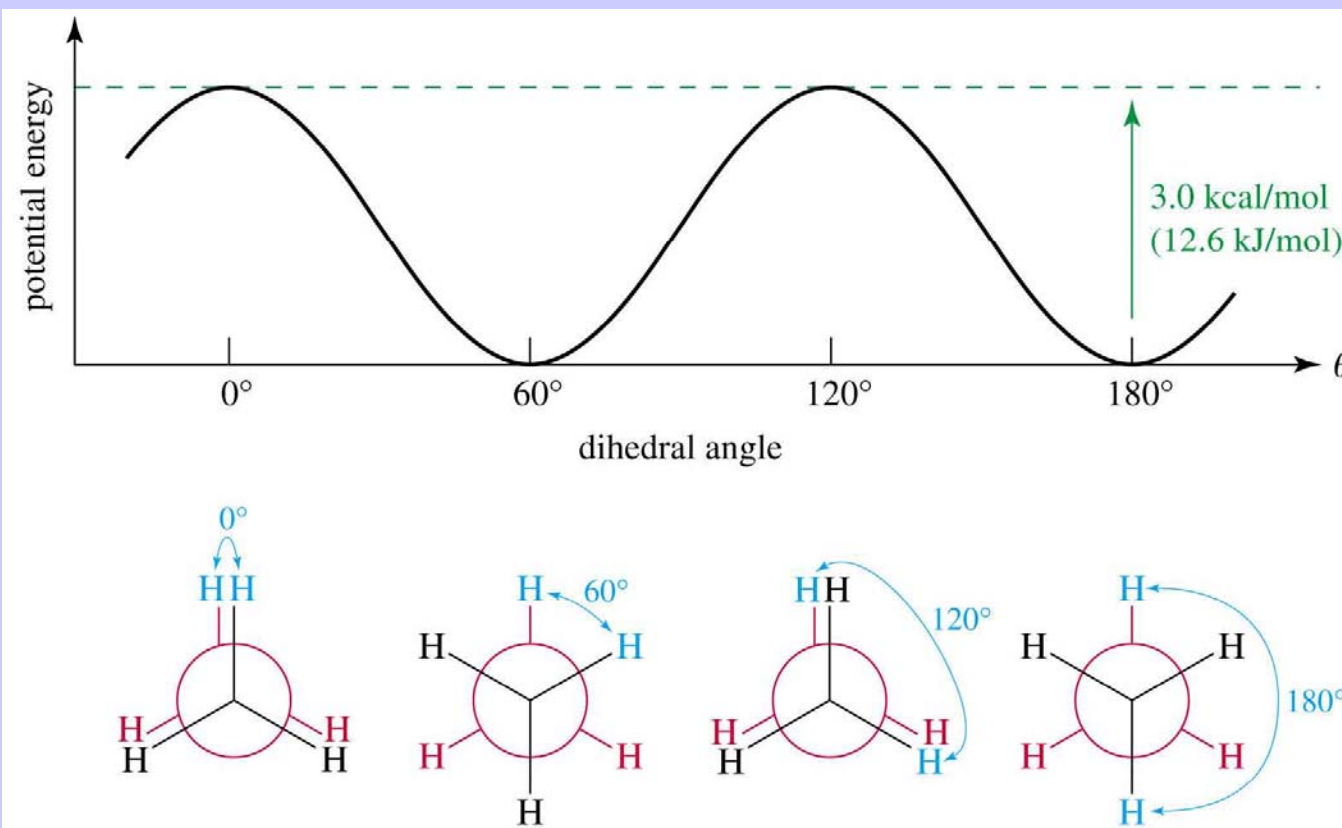


دانشگاه پیام نور

# آنالیز کنفرماسیونی

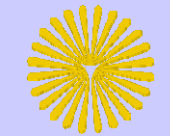


- فشار پیچشی = در مقابل چرخش مقاومت میکند
- برای اتان فقط ۳ کیلوکالری بر مول است

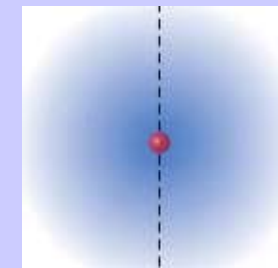


شیمی آلی یک  
 علی رضا بنایی  
 استادیار پیام نور اردبیل

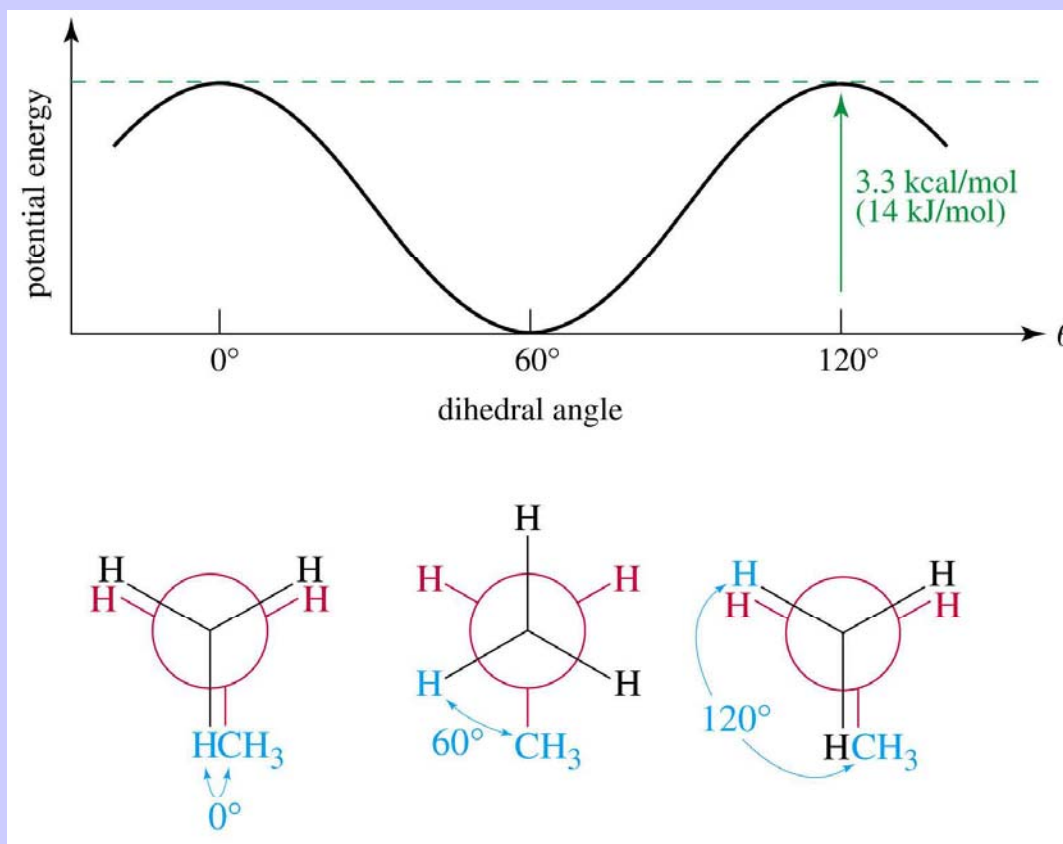
=>

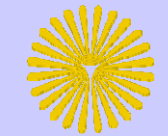


# کانفرم‌های پروپان



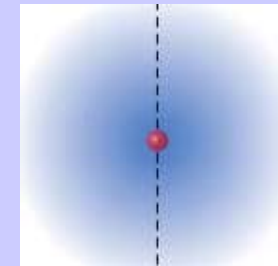
- به علت گروه حجیم متیل فشار پیچشی افزایش یافته



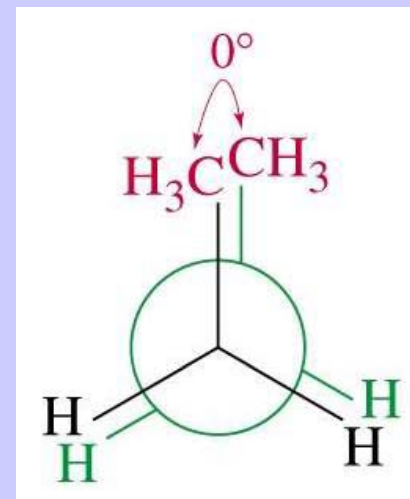
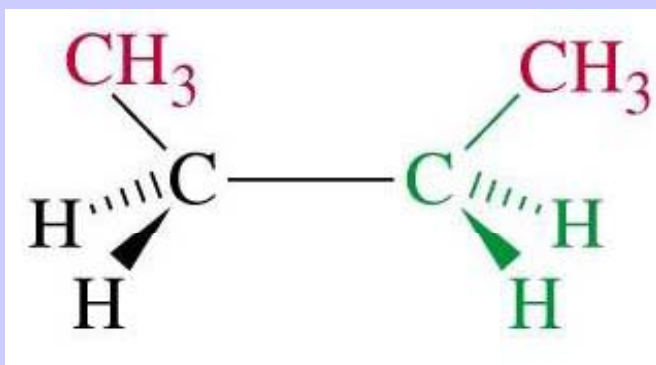


دانشگاه پیام نور

# C2-C3 کانفرمرهای بوتان

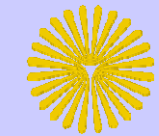


- بالاترین مقدار انرژی وقتیبست که گروههای متیل مقابل هم باشند.
- ممانعت فضایی
- زاویه دی هدرال = صفر درجه

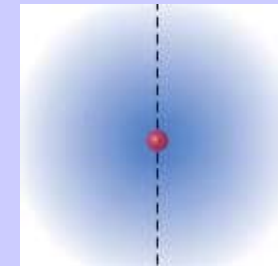


totally eclipsed

شیمی آلی یک  
علی رضا بنایی  
استادیار پیام نور اردبیل

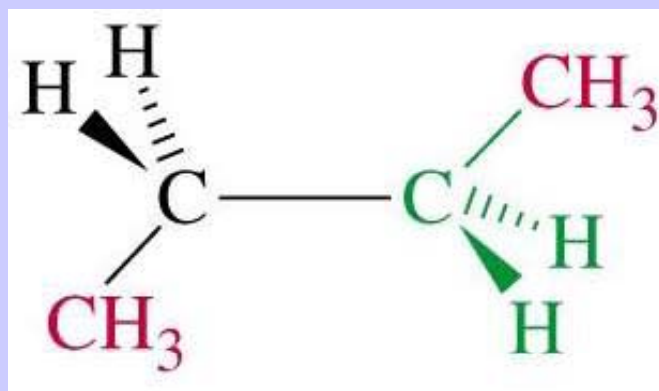


## کانفرمرهای بوتان (۲)

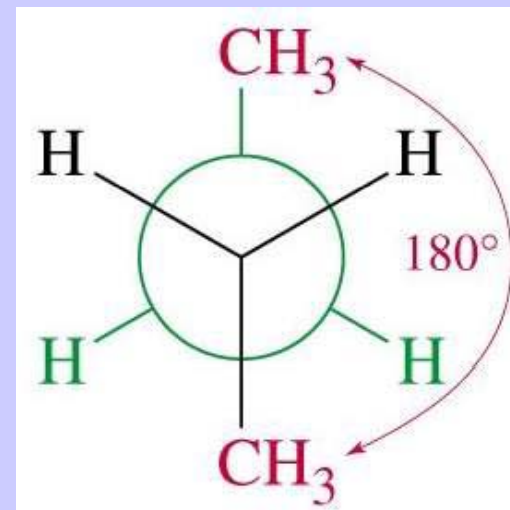


- کمترین مقدار انرژی وقتی است که گروههای متیل متقابل باشند.

- زاویه دی هیدرال =  $180^\circ$  درجه



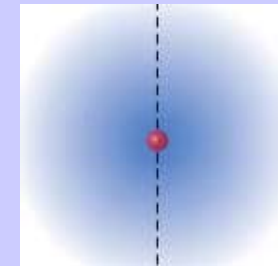
anti



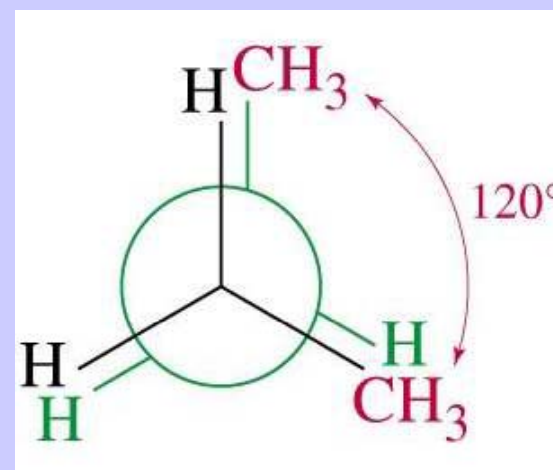
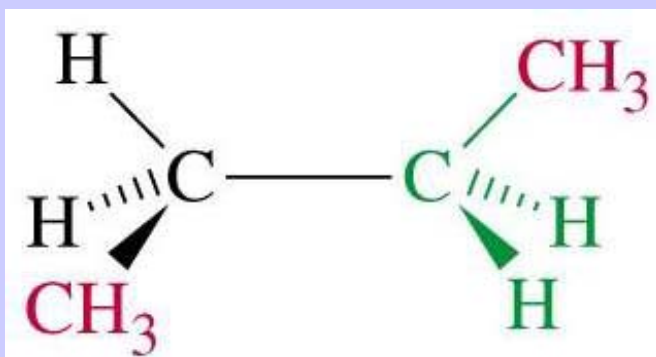
=>



## کانفرمرهای بوتان (۳)

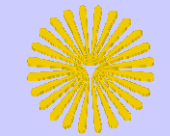


- گروه متیل متقابل با هیدروژن
- نسبت به کانفرمر نامتقابل دارای انرژی بیشتر
- زاویه دی هیدرال = ۱۲۰ درجه

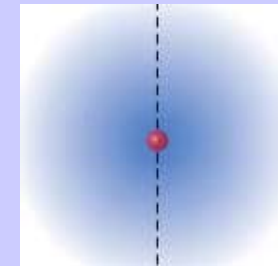


eclipsed

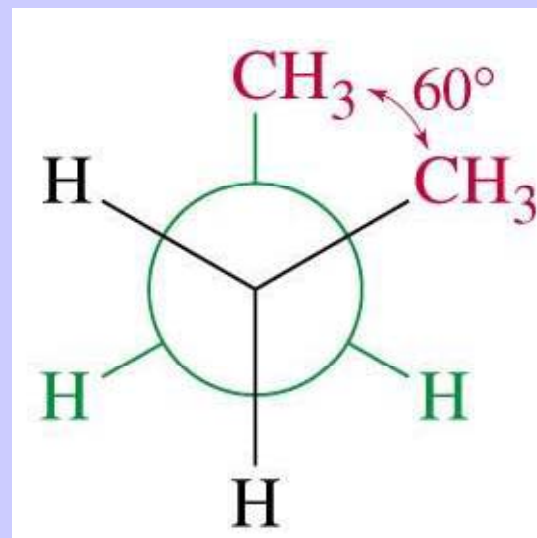
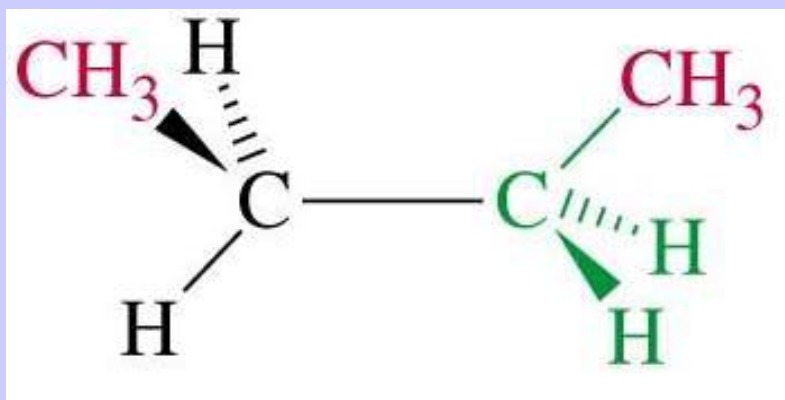
=>



## کنفرمرهای بوتان (۴)

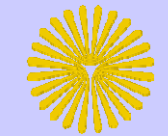


- کنفرمر نیوشیده (گوچ)
- گروههای متیل نسبت به آنتی به هم نزدیکتر هستند
- زاویه دی هیدرال = ۶۰ درجه

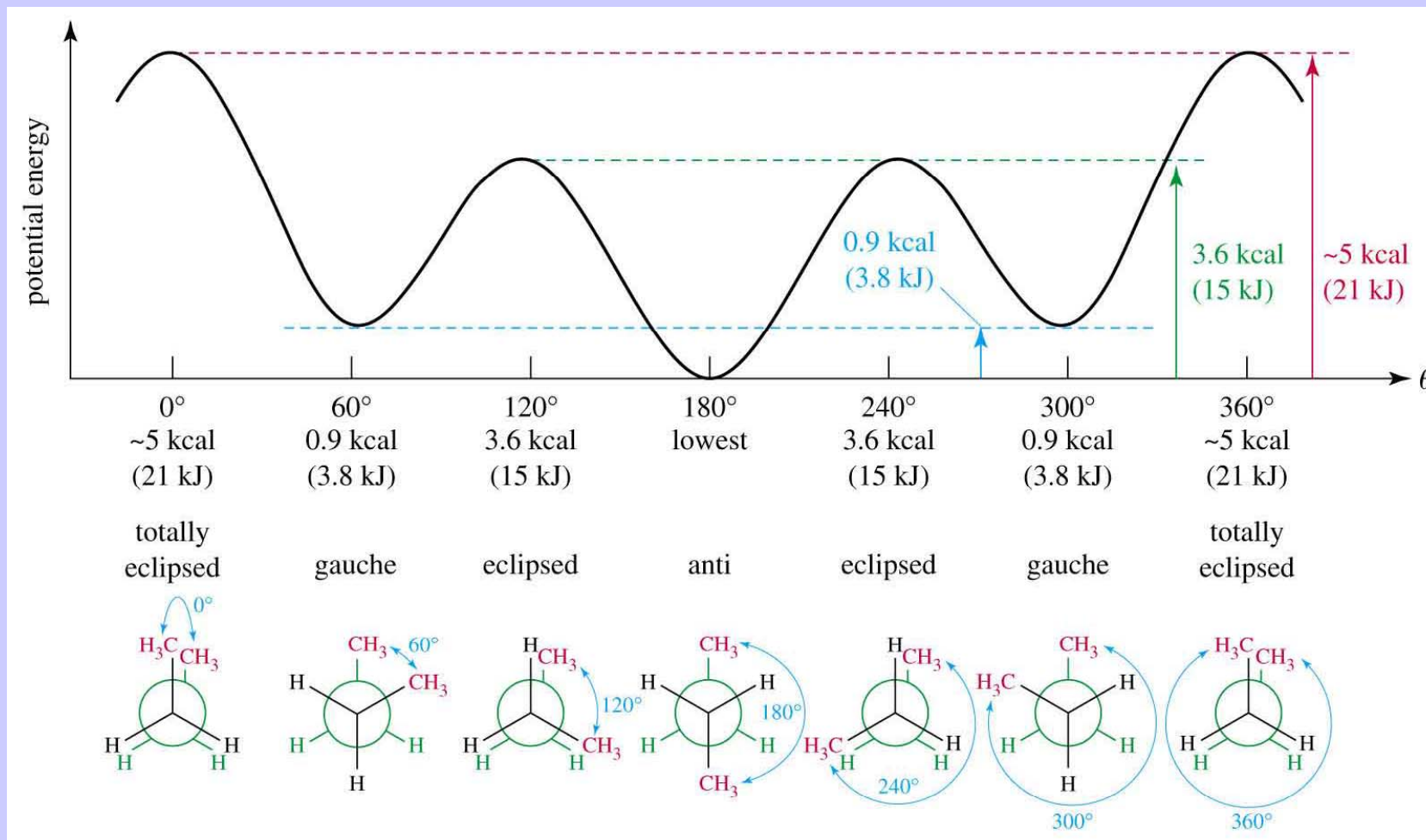
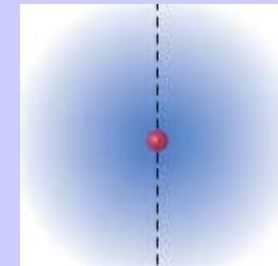


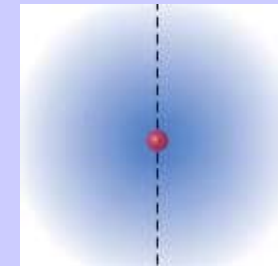
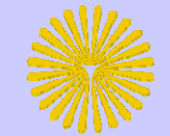
gauche

=>



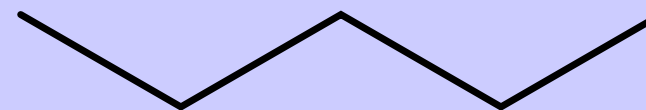
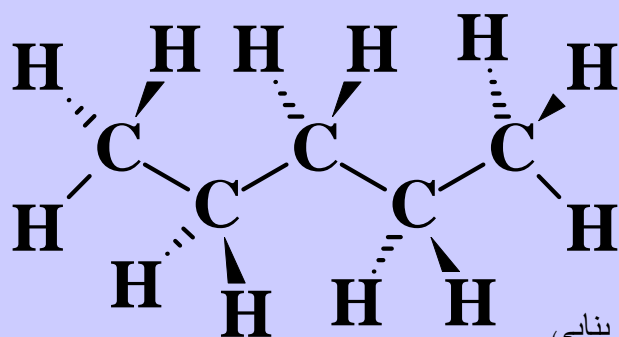
# آنالیز کنفر ماسیونی

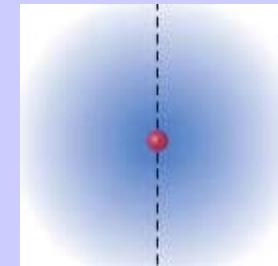
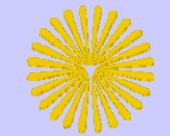




## الکانه‌های بزرگتر

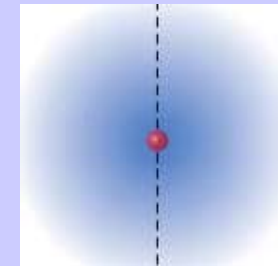
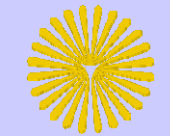
- کنفرماسیونهای آنتی از نظر انرژی در پایین ترین سطح قرار دارند.
- زنجیرهای خطی معمولاً زیگزاگ هستند.





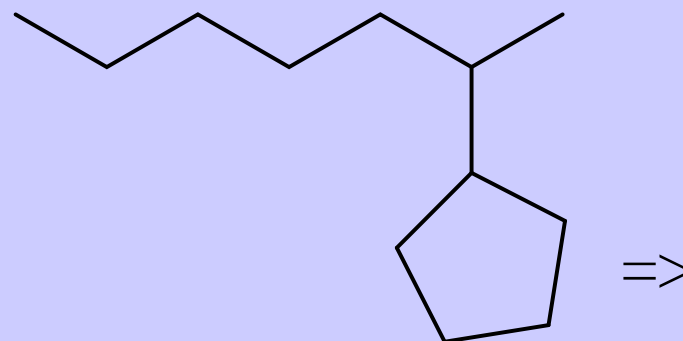
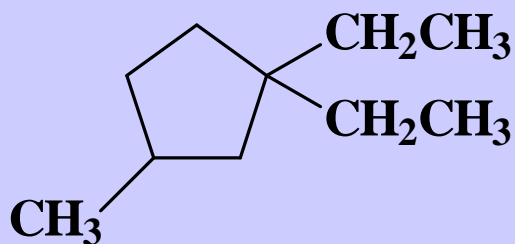
## سیکلو الکانها

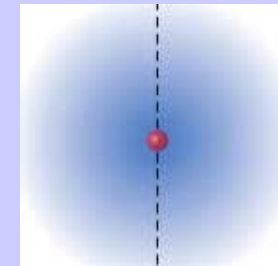
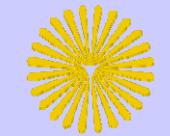
- حلقه هایی از اتم های کربن (گروه های  $\text{CH}_2$ ).
- فرمول:  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$
- غیر قطبی و نامحلول در آب
- نقطه ذوب و جوش مشابه الکانهای شاخه دار با همان تعداد اتم کربن است.



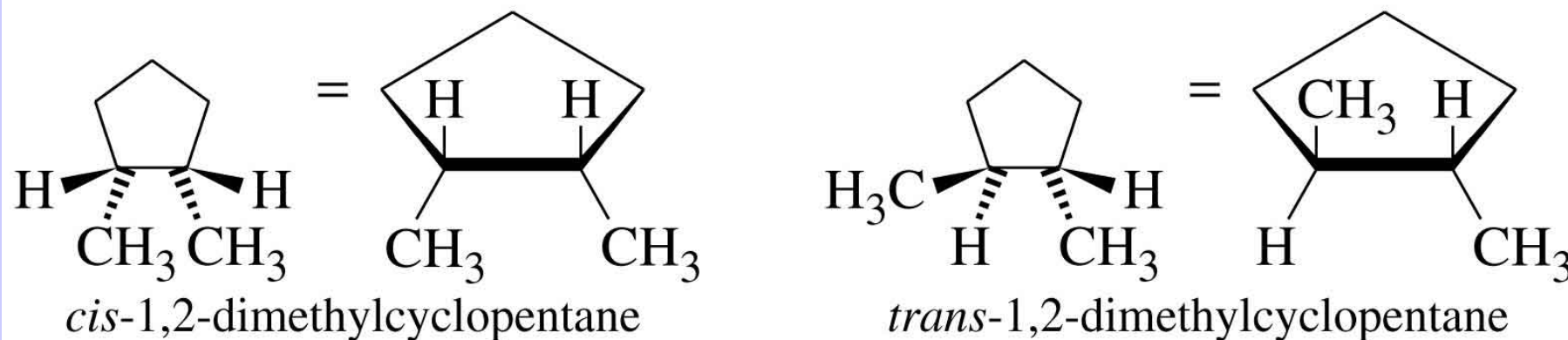
## نامگذاری سیکلو الکانها

- سیکلو الکانها معمولاً ترکیبات پایه هستند.
- اگر بیش از یک استخلاف باشد تعداد کربن ها میاید
- گروهی که از نظر الفبایی در اولویت باشد عدد کوچکتری میگیرد.
- ممکن است سیکلو الکن به یک زنجیر متصل باشد.

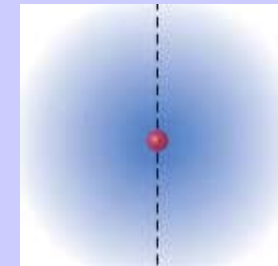
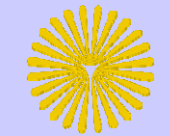




## ایزومری سیس و ترانس



سیس: گروه‌های مشابه در یک طرف حلقه  
ترانس: گروه‌های مشابه در دو طرف حلقه



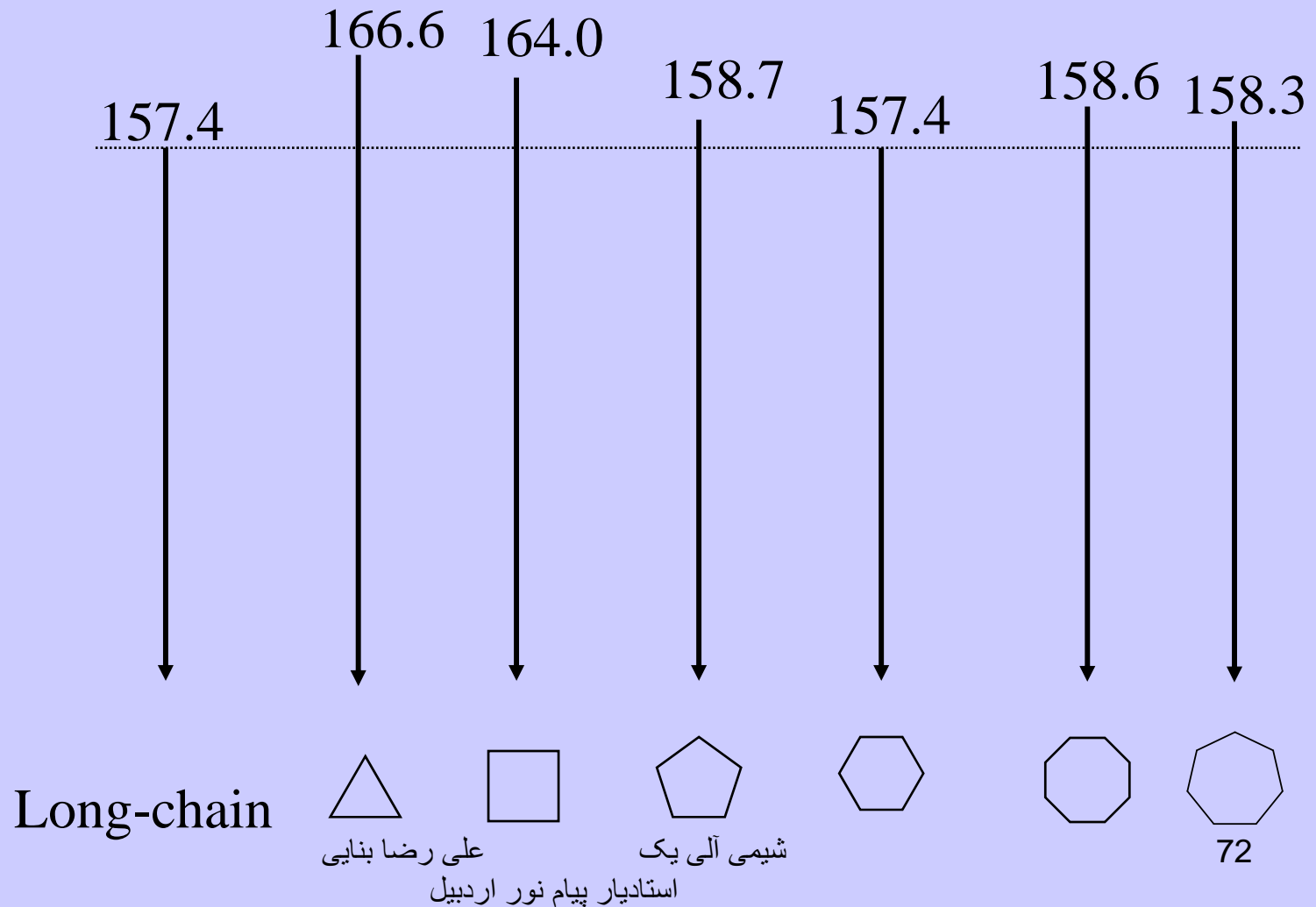
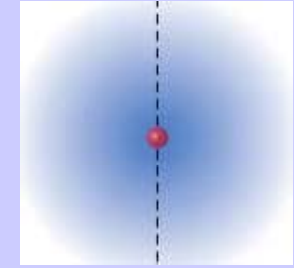
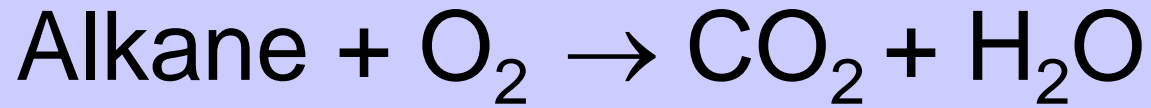
## پایداری سیکلوالکانها

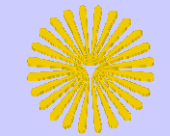
- حلقه های پنج و شش عضوی بیشترین پایداری را دارند.
- زاویه پیوند نزدیک  $109.5$  است.
- فشار زاویه ای (بایر)
- اندازه گیری حرارت از سوختن بازای هر  $\text{CH}_2$



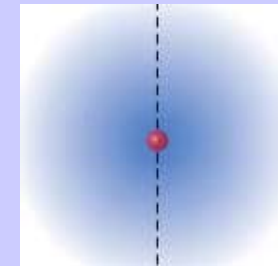


# حرارت حاصل از سوختن

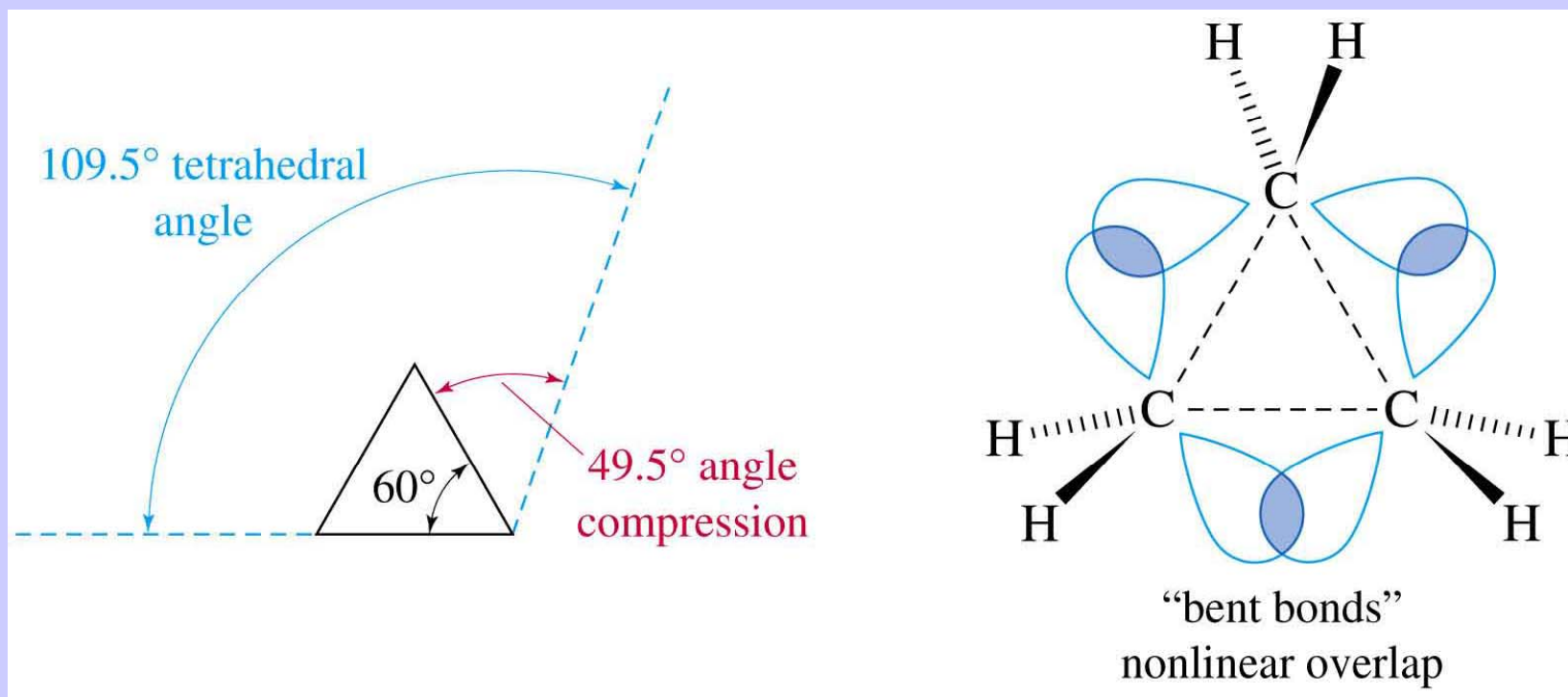


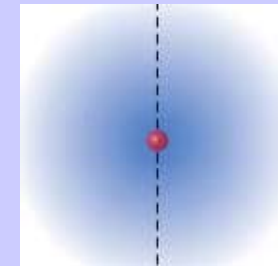
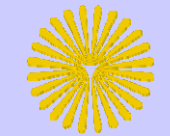


# سیکلو پروپان



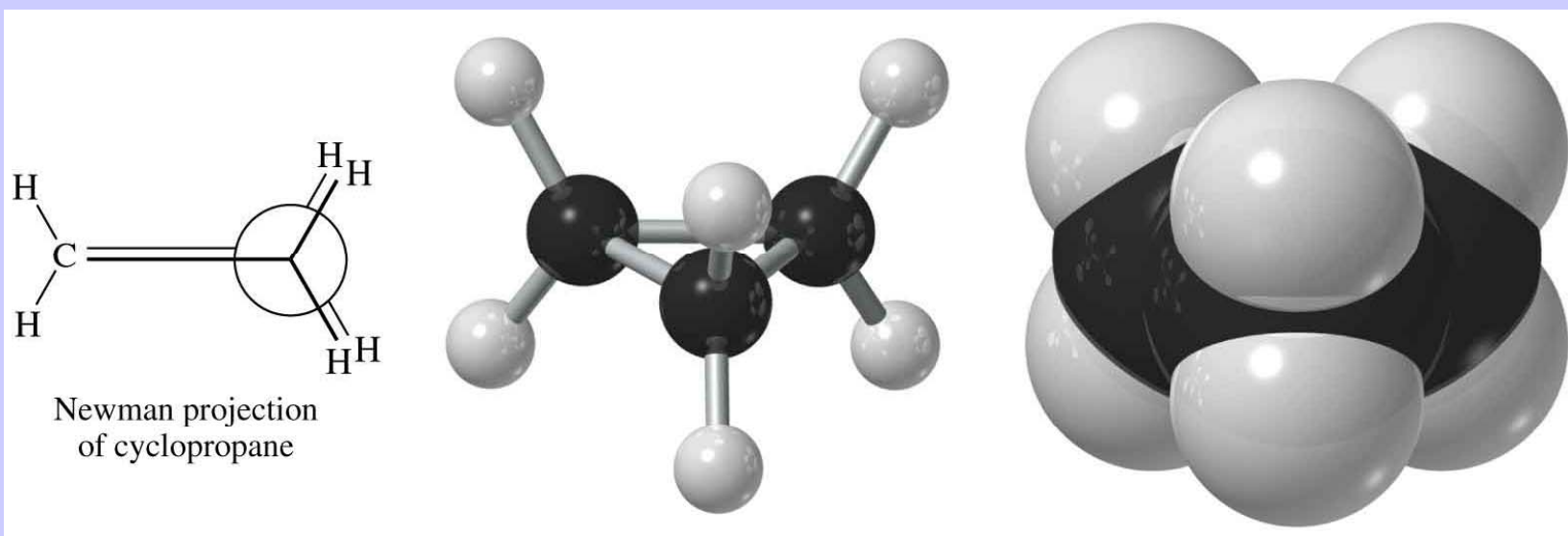
- فعالیت زیاد و پیوندهای ضعیف

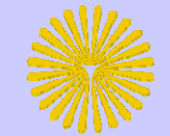




## سیکلو پروپان (۲)

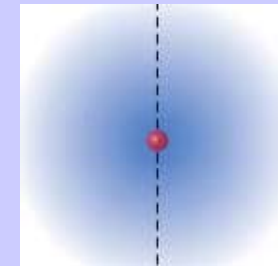
- فشار پیچشی ناشی از هیدروژنهای متقابل (پوشیده)



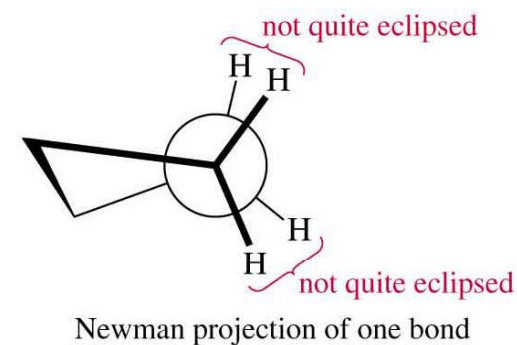
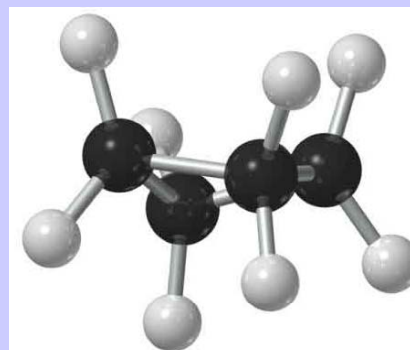
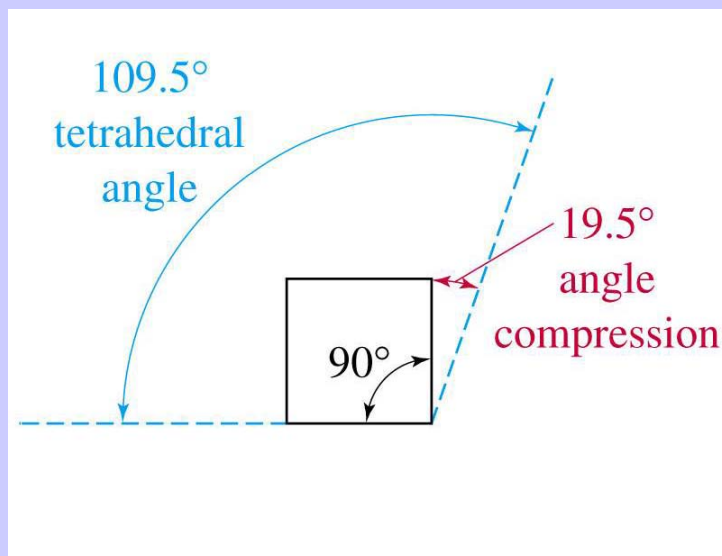


دانشگاه پیام نور

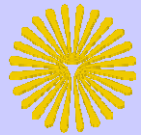
# سیکلو بوتان



- فشار زاویهای باعث ایجاد یک حلقه تحت فشار میشود.
- فشار پیچشی باعث کج شکلی حلقه میشود.



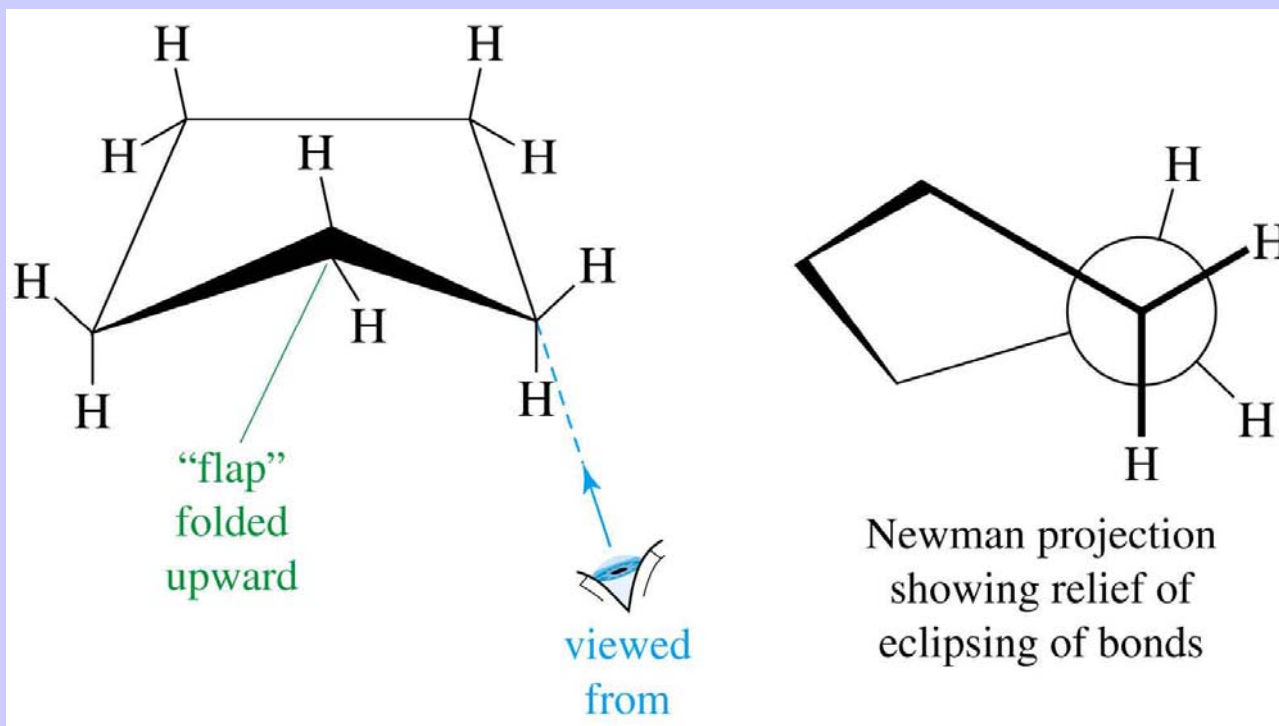
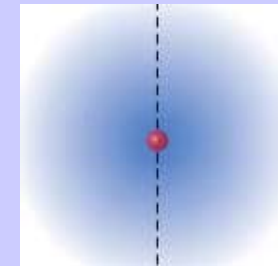
=>



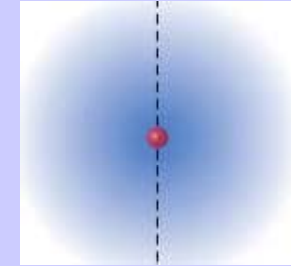
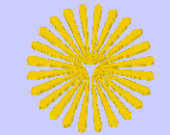
دانشگاه پیام نور

# سیکلو پنتان

- اگر مسطح باشد زاویه پیوند  $108^\circ$  درجه میشود ولی هیدروژن ها متقابل میشوند.
- تغییر شکل حلقه باعث کاهش فشار پیچشی میشود.

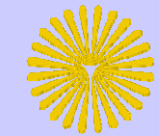


=>



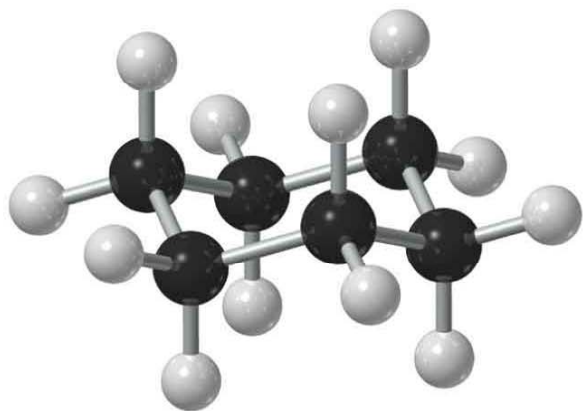
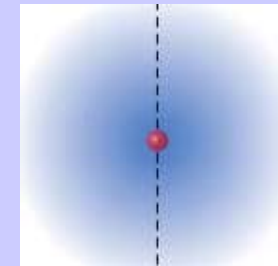
## سیکلو هگزان

- اطلاعات حاصل از سوختن نشان دهنده تحت فشار نبودن حلقه است.
- اگر مسطح بود زاویه حلقه ۱۲۰ میشود.
- در کانفرمر صندلی زاویه ۱۰۹.۵ و همه هیدروژنها نامتقابل هستند.
- فشار زاویه ای و فشار پیچشی وجود ندارد.

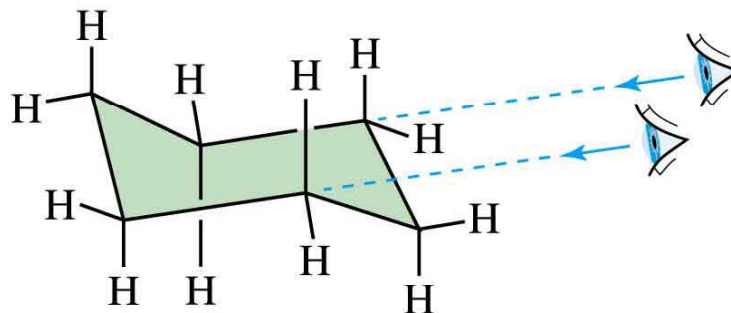


دانشگاه پیام نور

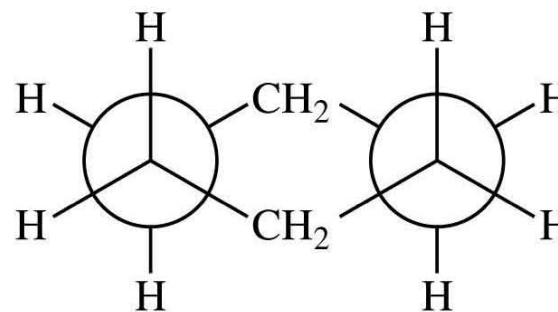
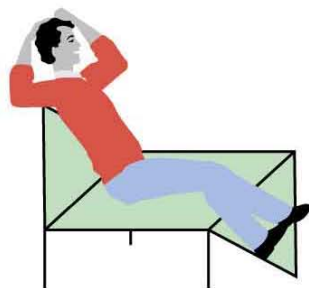
# کانفرمر صندلی



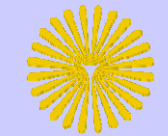
chair conformation



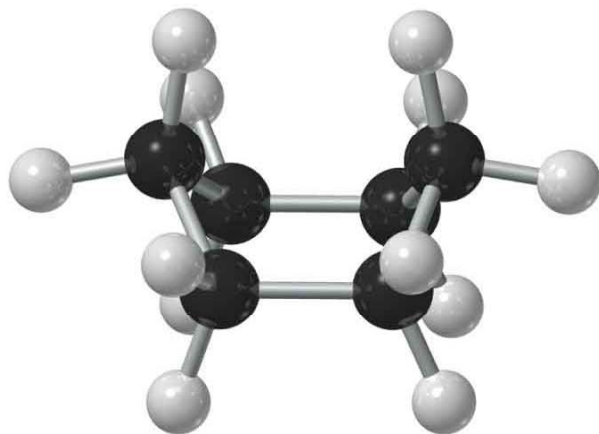
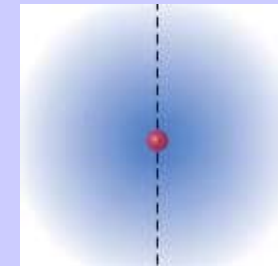
viewed along the "seat" bonds



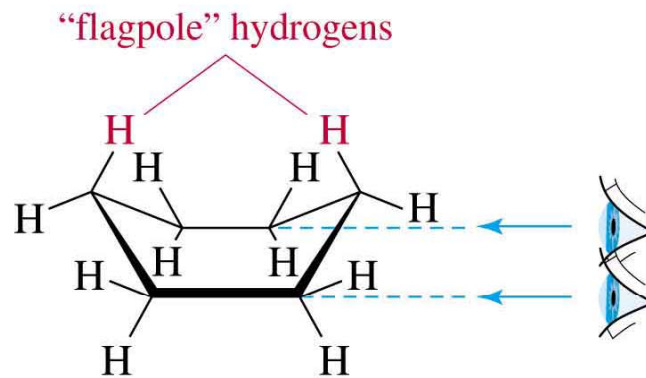
Newman projection



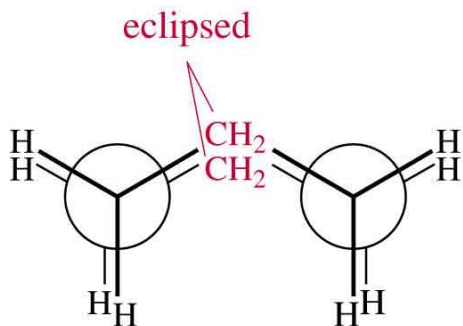
# کانفرمر قایق



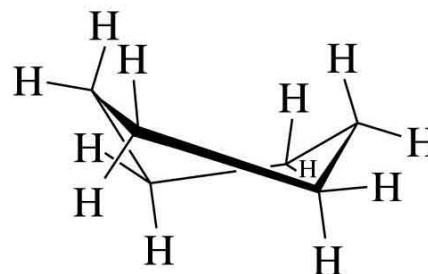
boat conformation



symmetrical boat

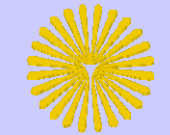


Newman projection

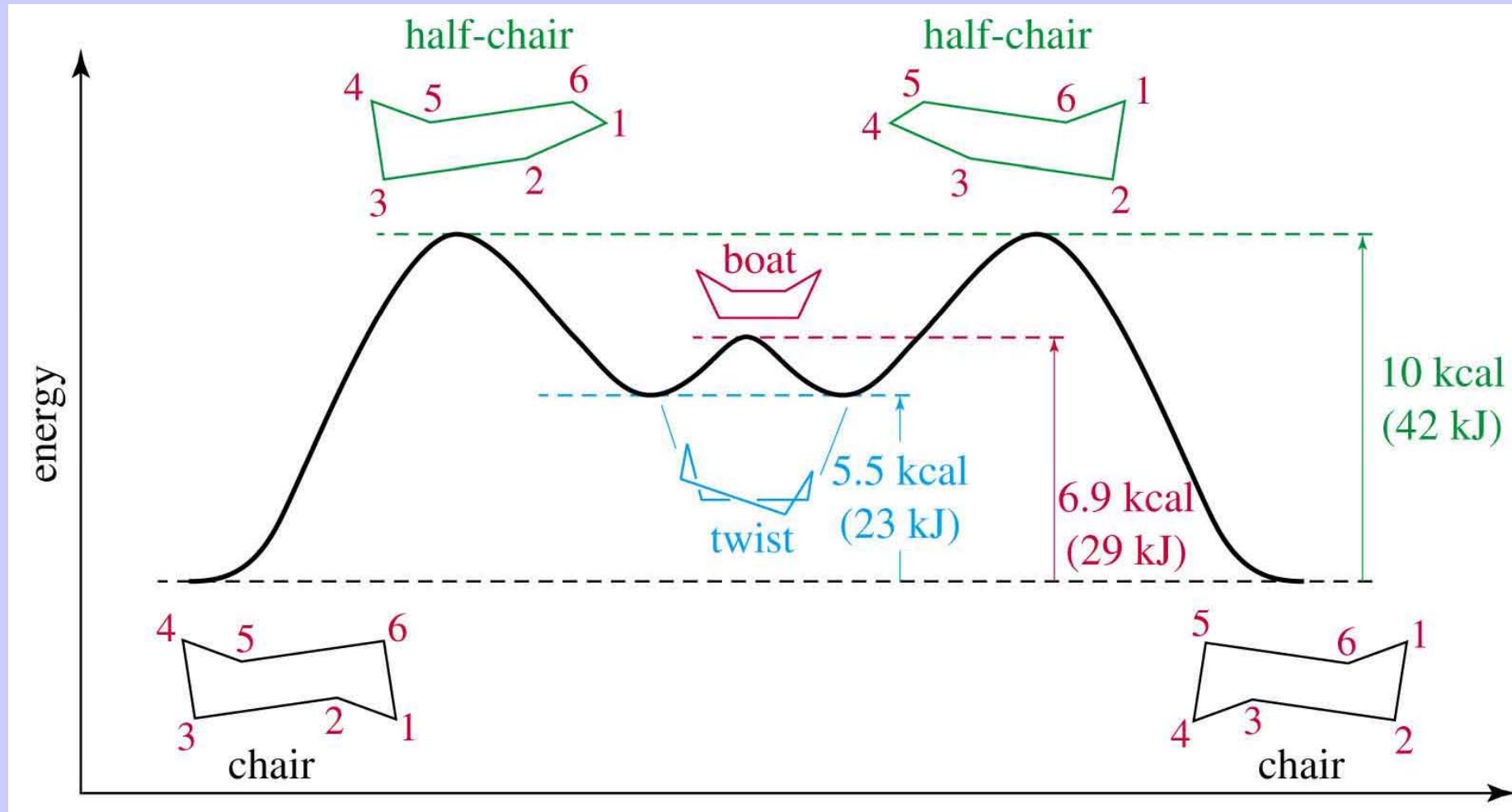
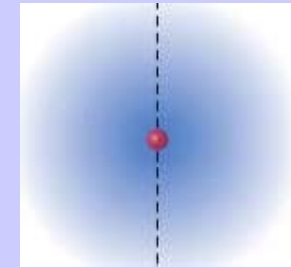


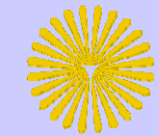
"twist" boat





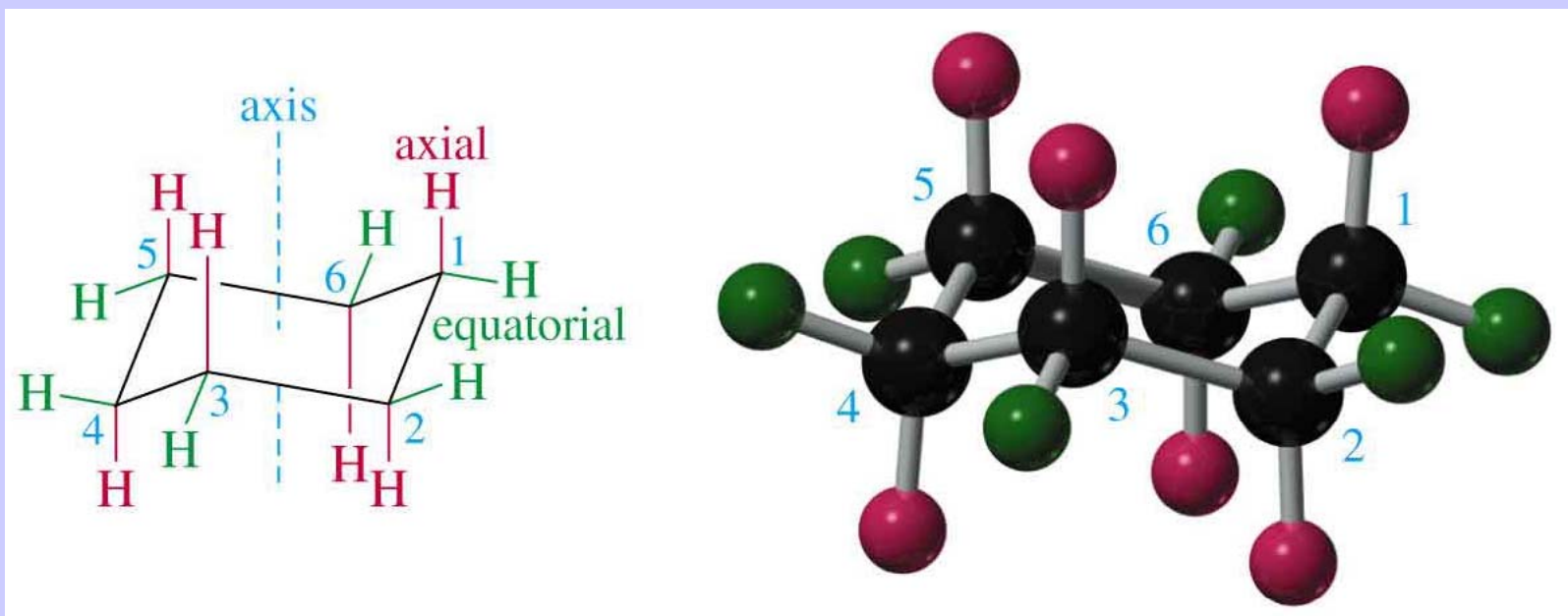
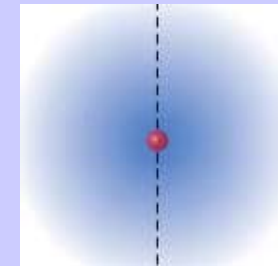
# انرژی کانفرماسیونها

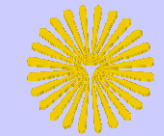




دانشگاه پیام نور

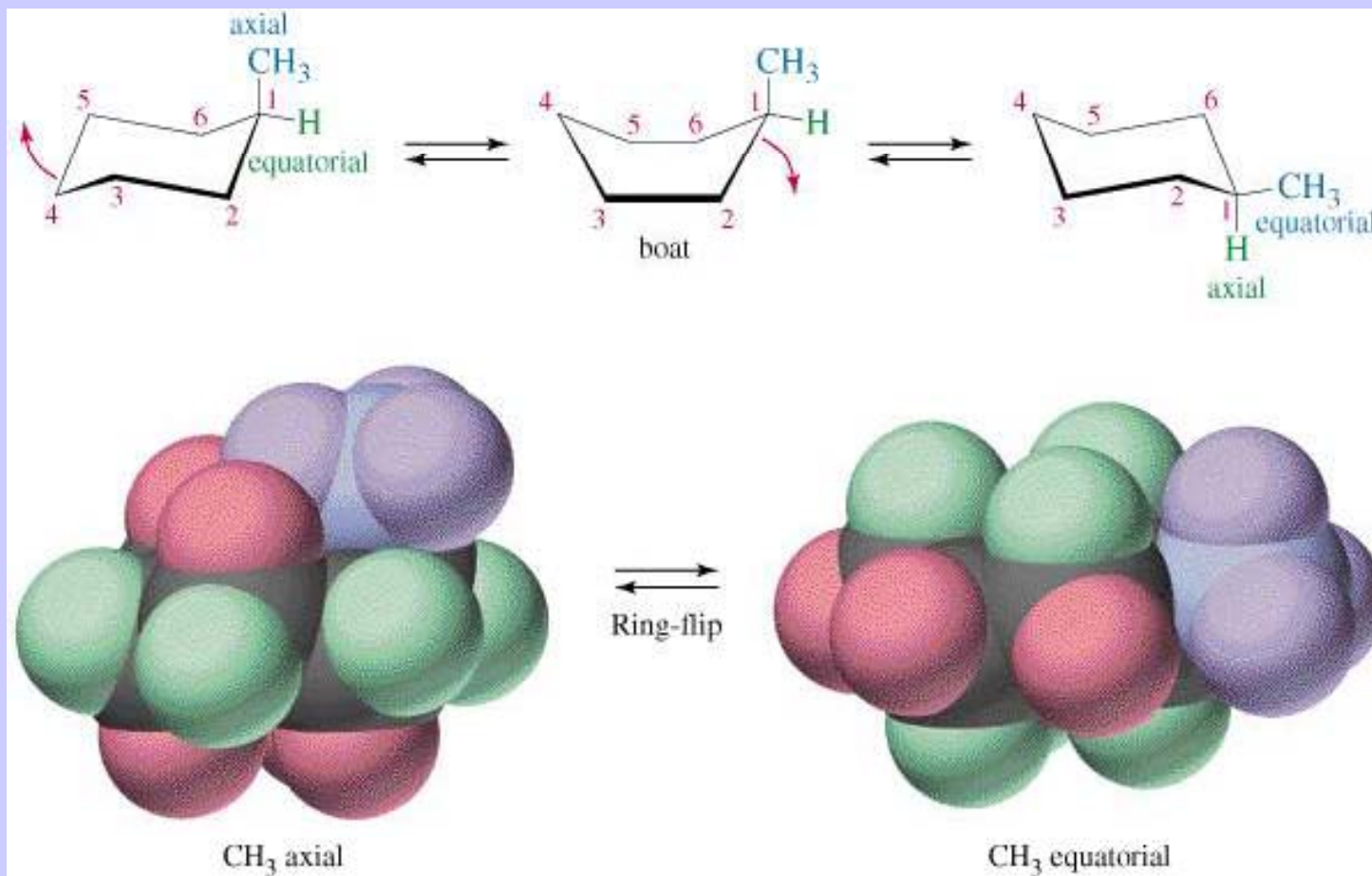
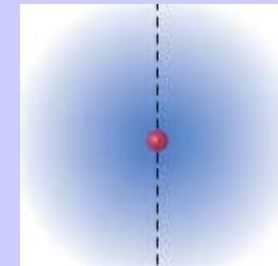
# موقعیت های محوری و استوایی



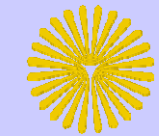


دانشگاه پیام نور

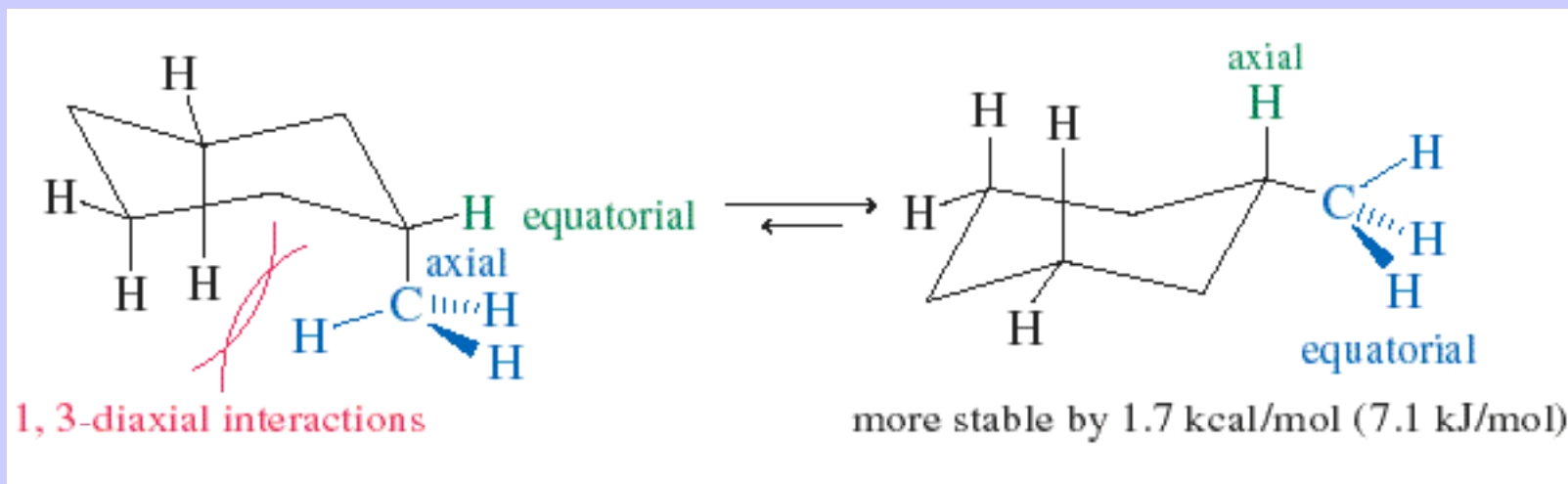
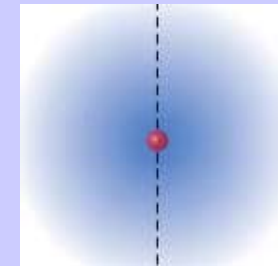
# سیکلو هگزان های یک استخلافه

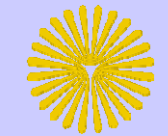


شیمی آلی یک  
استادیار پیام نور اردبیل  
علی رضا بنایی



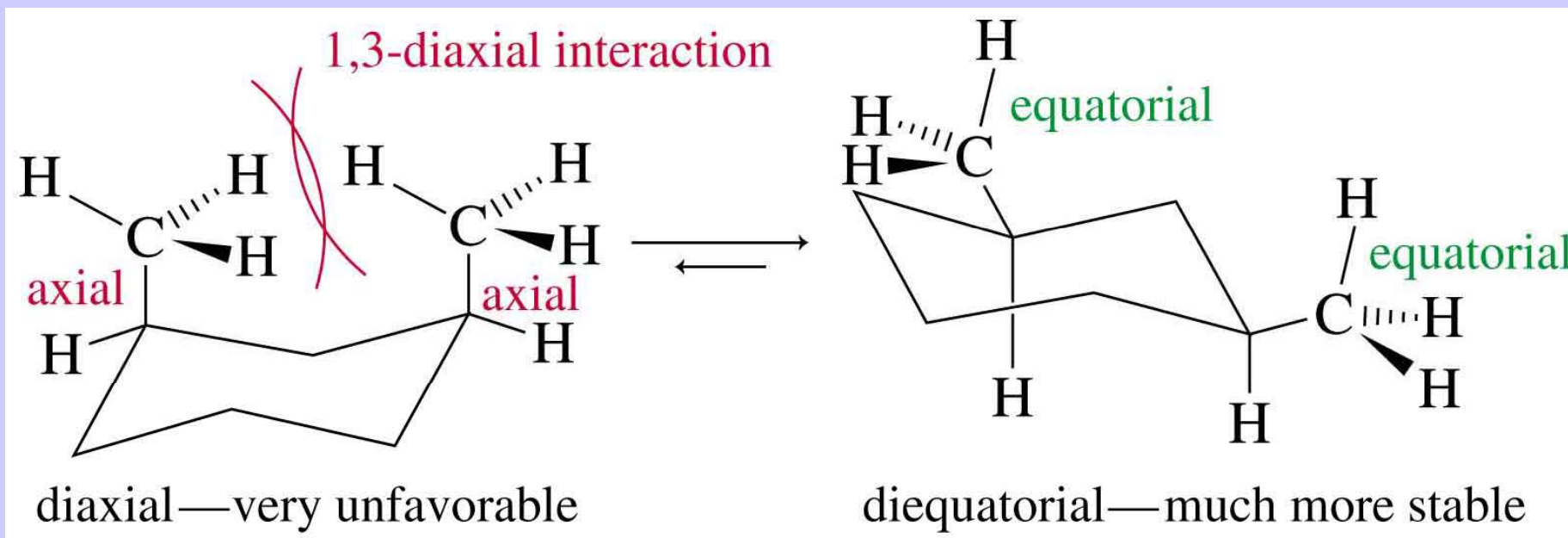
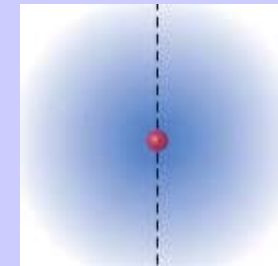
# برهم کنش های ۱و۳-محوری





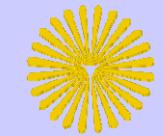
دانشگاه پیام نور

# سیکلو هگزانهای دو استخلافه

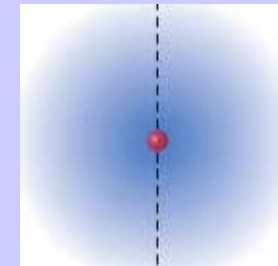


دو محوری-خیلی ناپایدار

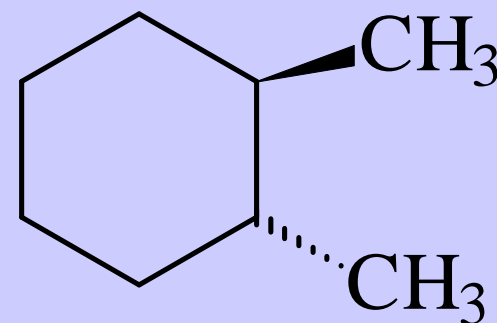
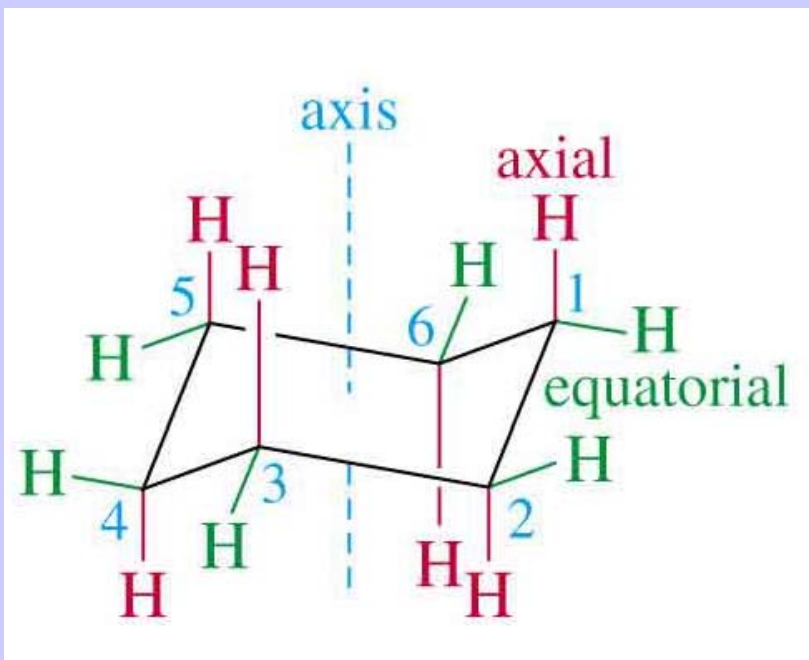
دو استوایی-خیلی پایدار

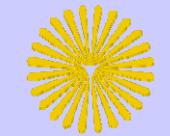


# ایزومر های سیس و ترانس

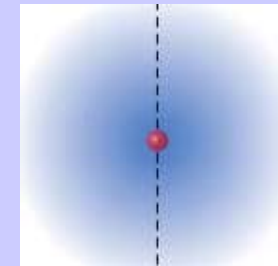


- پیوند های سیس به صورت پشت سر هم محوی - استوایی قرار دارند.

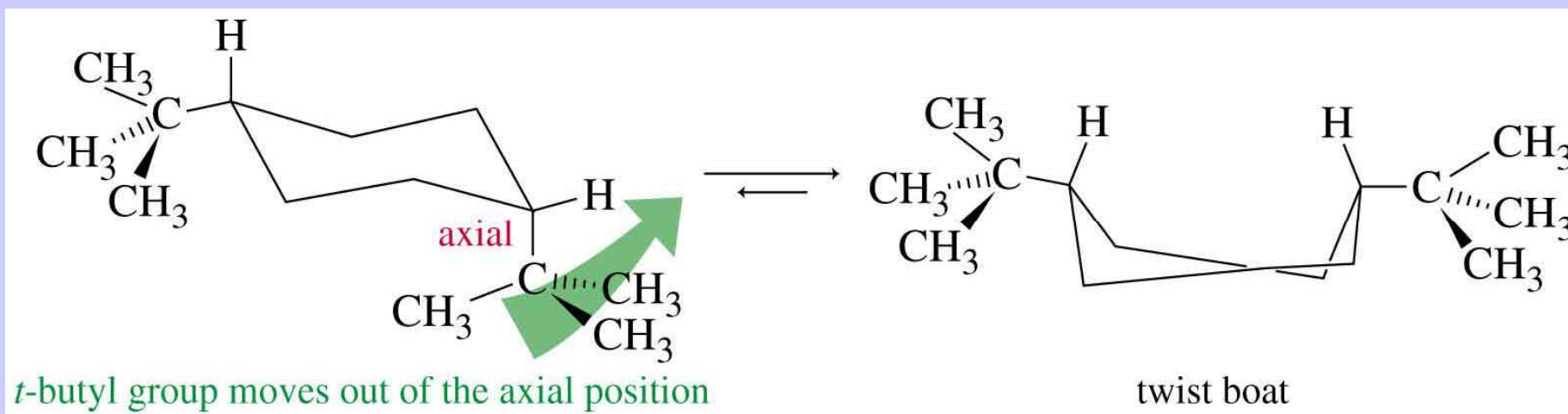




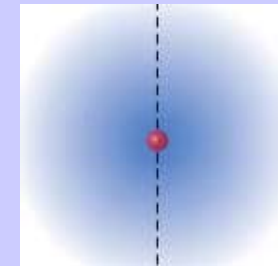
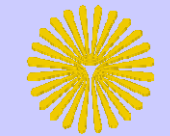
# گروه‌های حجیم



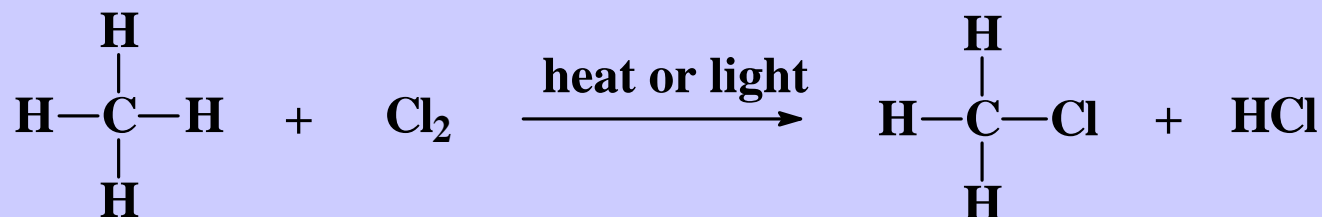
- گروه‌های حجیمی مثل ترشیاری بوتیل باعث اختلاف انرژی زیاد بین کانفرمرهای محوری و استوایی می‌شود.
- پایدارترین کانفرمر موقعی است که گروه‌های ترشیاری در موقعیت استوایی قرار گیرند.





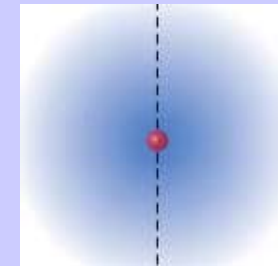
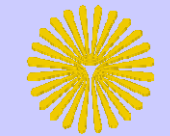


## کلر اسیون متان



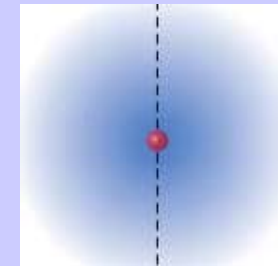
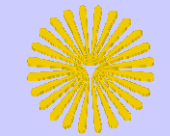
- برای شروع واکنش حرارت یا نور لازم است.
- موثرترین طول موج نور آبی ست که توسط کلر جذب میشود.
- این واکنش یک واکنش زنجیره ایست.





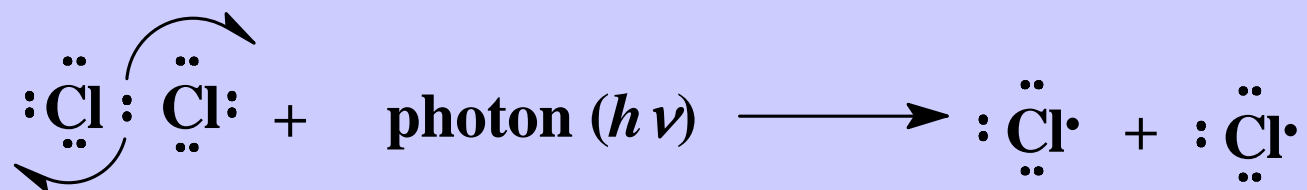
## واکنش رنجیرهای رادیکال آزاد

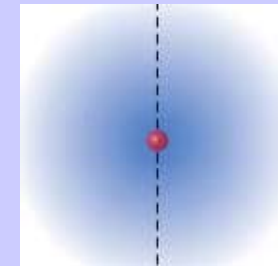
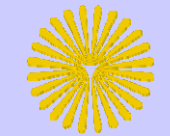
- مرحله آغاز برای تولید رادیکال فعال است.
- مرحله گسترش: حد واسط با مولکولهای پایدار برای تولید حد واسط فعال دیگر واکنش میدهد (و تولید مولکول محصول میکند).
- مرحله پایان: واکنش های جانبی باعث از بین رفتن اجزای فعال میشود.



## مرحله آغاز

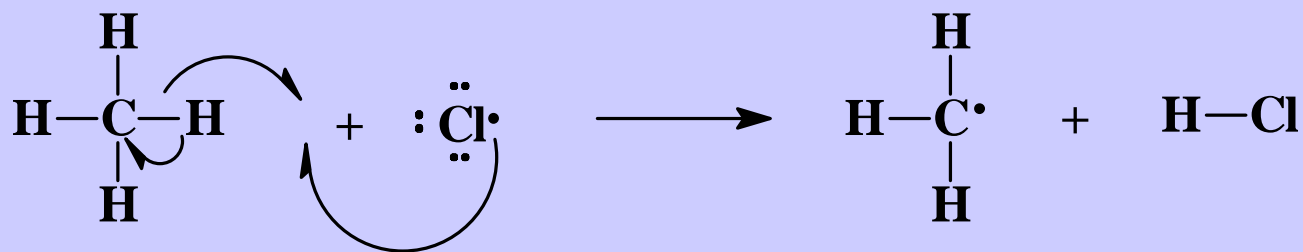
- مولکول کلر بصورت همولیتیک به اتمهای کلر شکسته میشود (رادیکالهای آزاد).

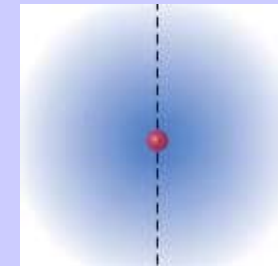
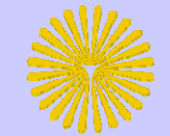




## مرحله گسترش

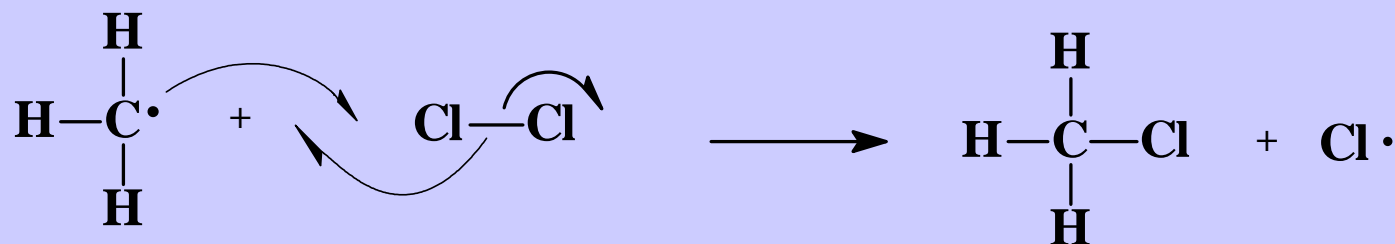
- اتم کلر به مولکول متان برخورد کرده و هیدروژن آن را جدا میکند تولید رادیکال آزاد دیگر و HCl میشود.

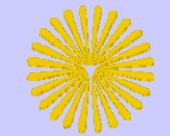




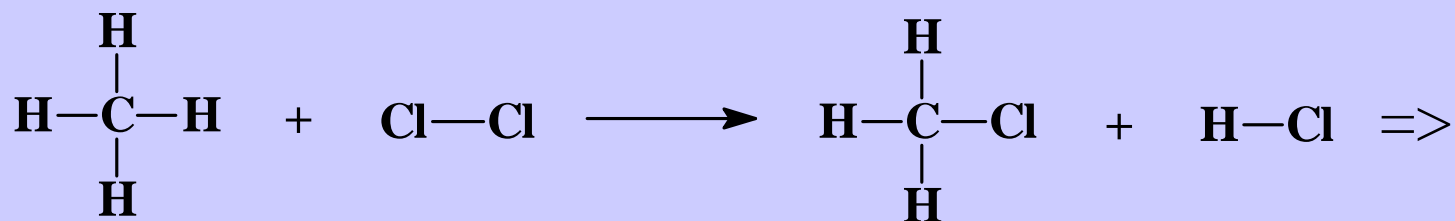
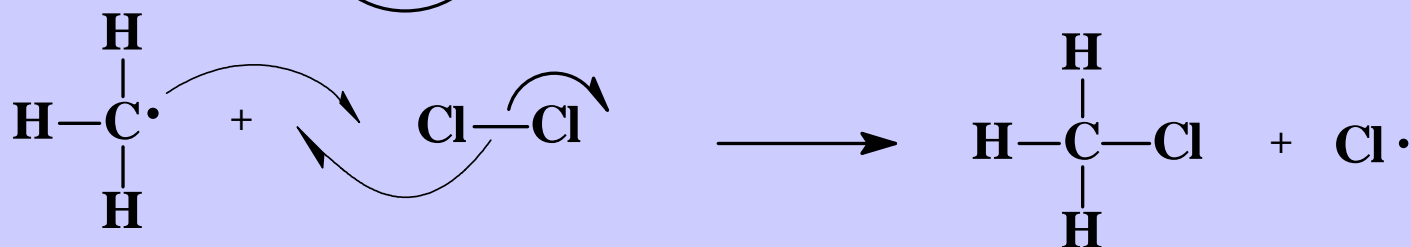
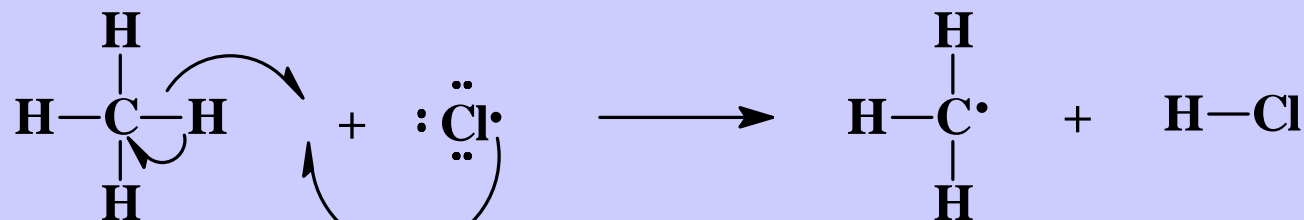
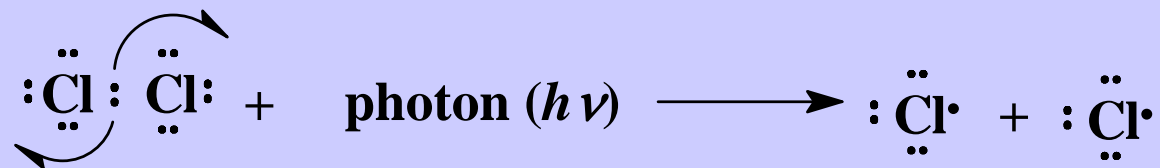
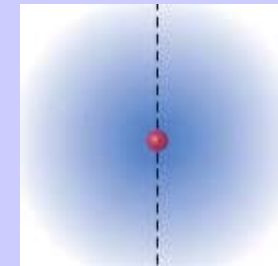
## مرحله گسترش (۲)

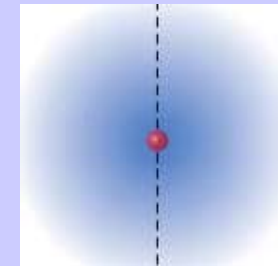
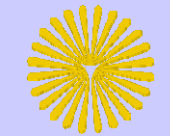
- رادیکال آزاد متیل با مولکول کلر برخورد کرده و یک محصول دیگر (متیل کلرید) و رادیکال کلر ایجاد میشود.





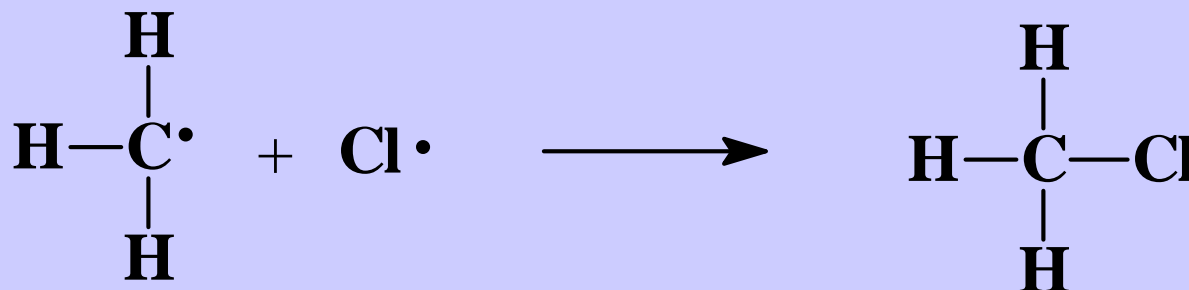
# واکنش کلی



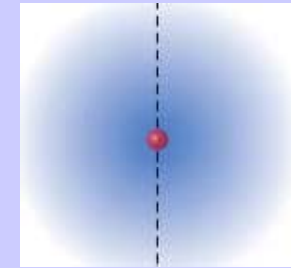


## مرحله پایان

- برخورد هر یک از دو رادیکال
- برخورد رادیکال با دیواره ظرف یا با هر الوده کننده دیگر محیطی



آیا مورد دیگری میتوانید پیشنهاد کنید؟

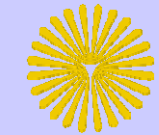


## انرژی تفکیک پیوند (BDE)

- شکستن پیوند نیاز به انرژی دارد (+BDE)
- تشکیل پیوند نیز انرژی آزاد میکند (-BDE)
- جدول ۶-۲ گسسته شدن همولیتیک پیوند ها به مولکولهای گازی را نشان میدهد.

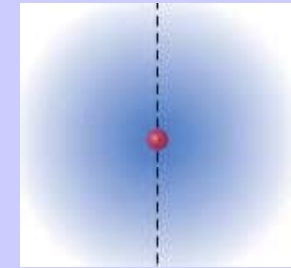


ما میتوانیم با استفاده از انرژی تفکیک مقدار  $\Delta H$  واکنشها را بدست آوریم.

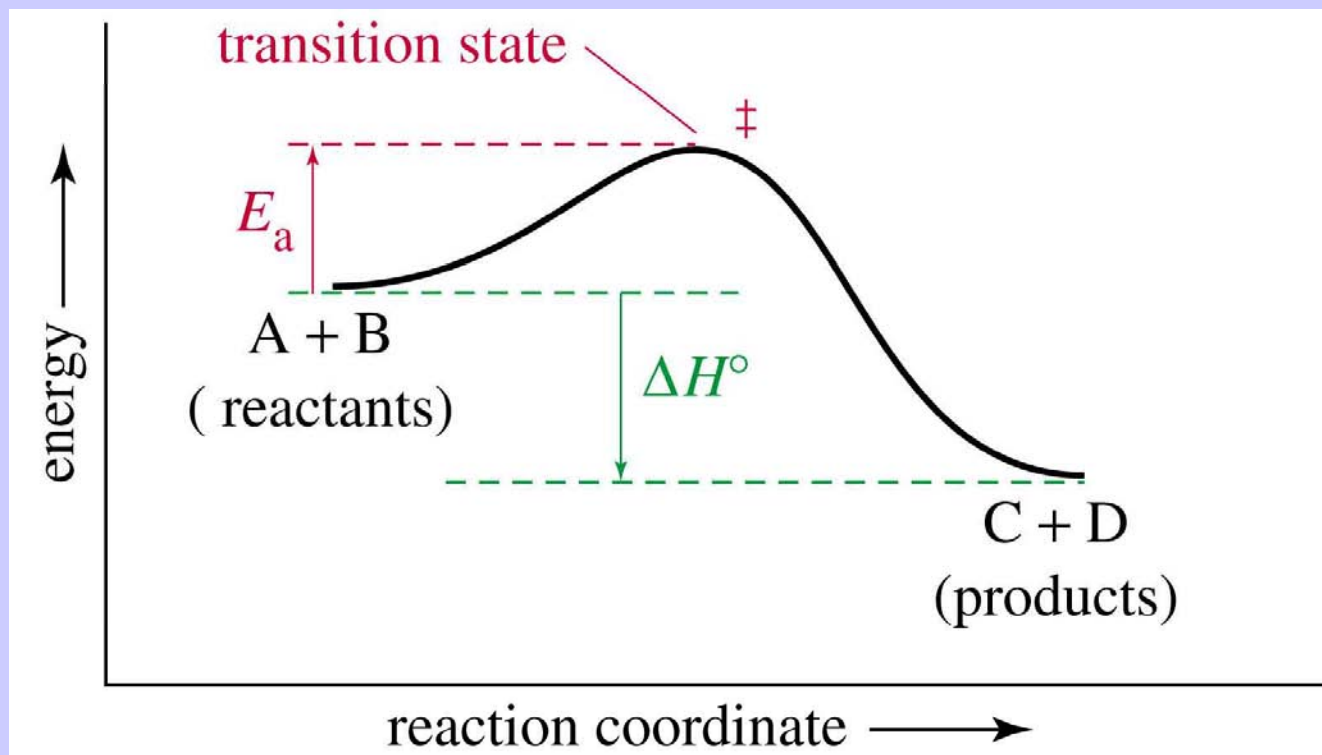


دانشگاه پیام نور

# دیاگرام پیشرفت واکنش-انرژی

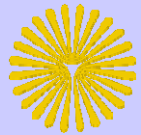


- برای واکنشهای یک مرحله ای:  
مواد اولیه ← حالت گذار ← محصول
- استفاده از کاتالیزور سطح انرژی حالت گذار را پایین می آورد.



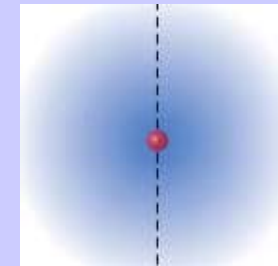
⇒



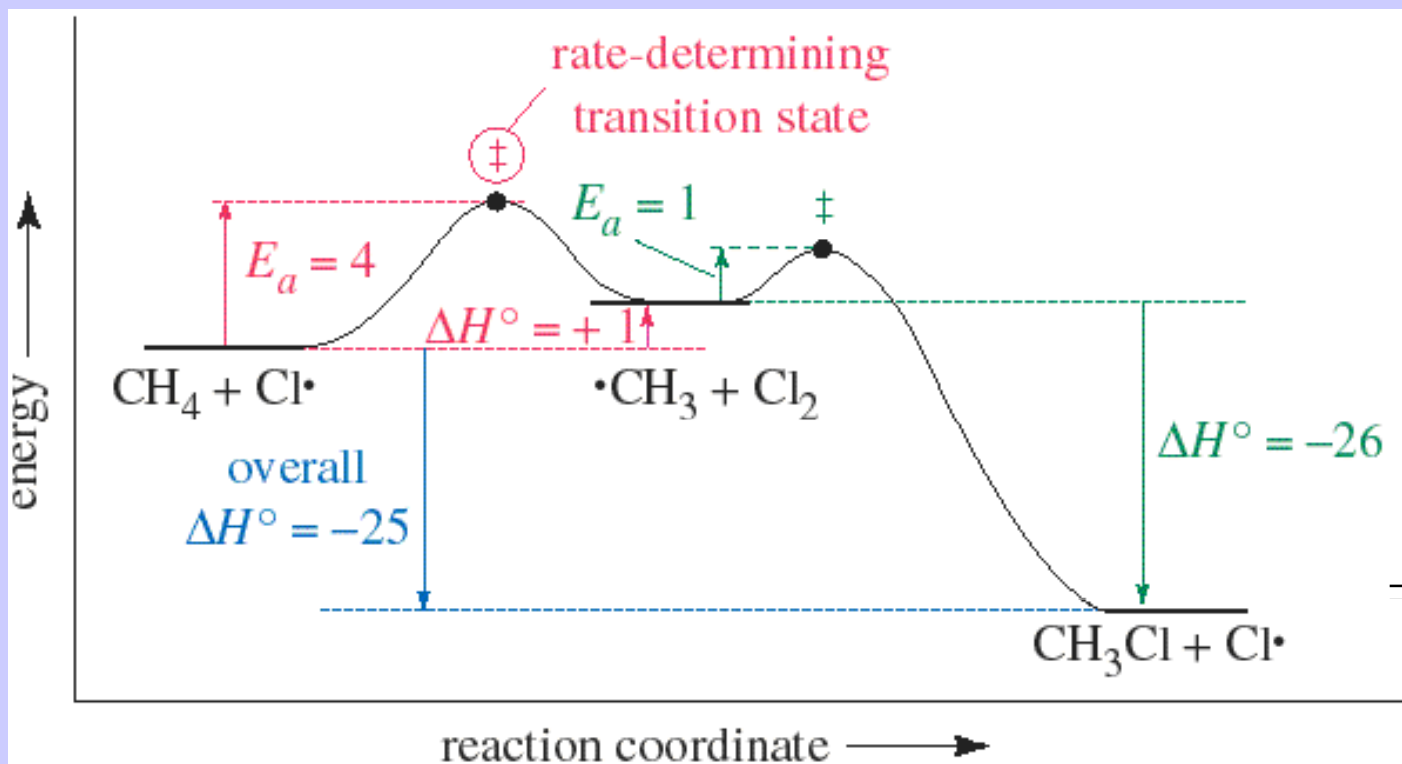


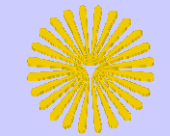
دانشگاه پیام نور

# دیاگرام انرژی برای واکنشهای دو مرحله‌ای

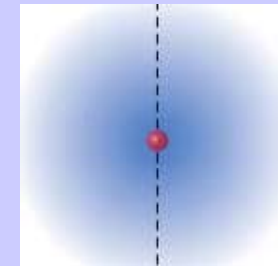


- مواد اولیه ← حالت گذار ← حد واسط
- حد واسط ← حالت گذار ← محصول

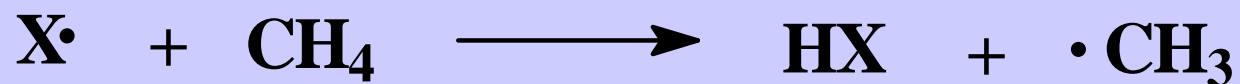




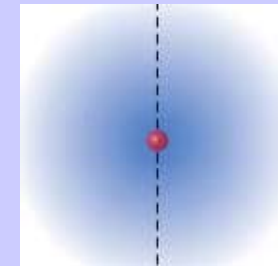
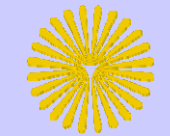
دانشگاه پیام نور



## سرعت انرژی اکتیواسیون دما

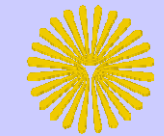


X	$E_a$	Rate @ 300K	Rate @ 500K
F	1.2 kcal	140,000	300,000
Cl	4 kcal	1300	18,000
Br	18 kcal	$9 \times 10^{-8}$	0.015
I	34 kcal	$2 \times 10^{-19}$	$2 \times 10^{-9}$



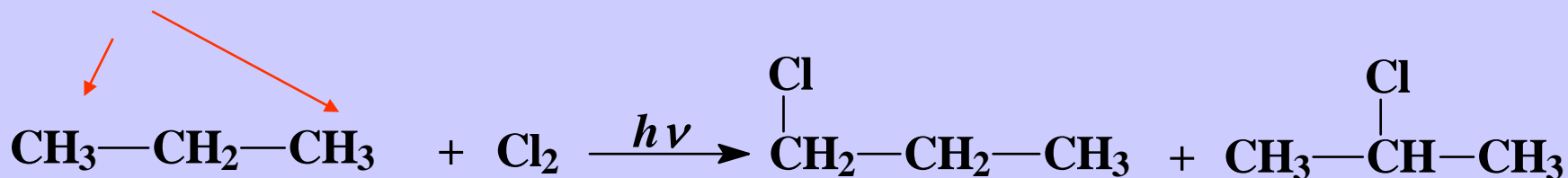
## نتیجه گیری

- با افزایش انرژی اکتیواسیون سرعت واکنش کاهش میابد.
- با افزایش دما سرعت واکنش افزایش میابد.
- فلوربه صورت انفجاری واکنش میدهد.
- کلر با سرعت متوسط واکنش میدهد.
- برم را باید حرارت داد تا واکنش دهد.
- ید واکنش نمیدهد.



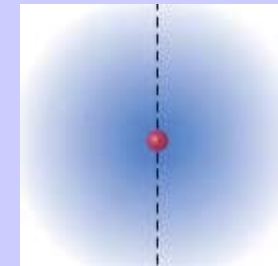
دانشگاه پیام نور

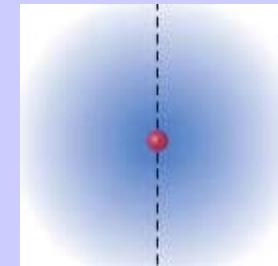
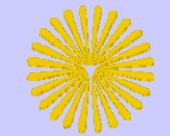
1° C



2° C

- شش هیدروژن نوع اول و دو هیدروژن نوع دوم وجود دارد  
انتظار داریم ۳:۱ تولید شود یعنی ۷۵% ۱-کلروپروپان  
و ۲۵% ۲-کلروپروپان.
- در اصل حداکثر ۴۰% ۱-کلرو و ۶۰% ۲-کلرو تولید  
میشود.
- پس همه هیدروژن ها فعالیت یکسان ندارند.





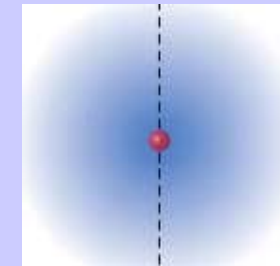
## فعالیت هالوژن ها

- برای مقایسه فعالیت هیدروژنها ما باید مقدار محصول تشکیل شده برای هر نوع هیدروژن را داشته باشیم: ۳%  
۱- برومو پروپان از ۶ هیدروژن و ۹۷% از دو هیدروژن
- برای هیدروژن های نوع اول  $3\% \div 6 = 0.5\%$   
و برای هیدروژن های نوع دوم  $97\% \div 2 = 48.5\%$
- هیدروژن های نوع دوم  $48.5\% \div 0.5\% = 97$  برابر نسبت به هیدروژن های نوع اول فعالیت هستند.

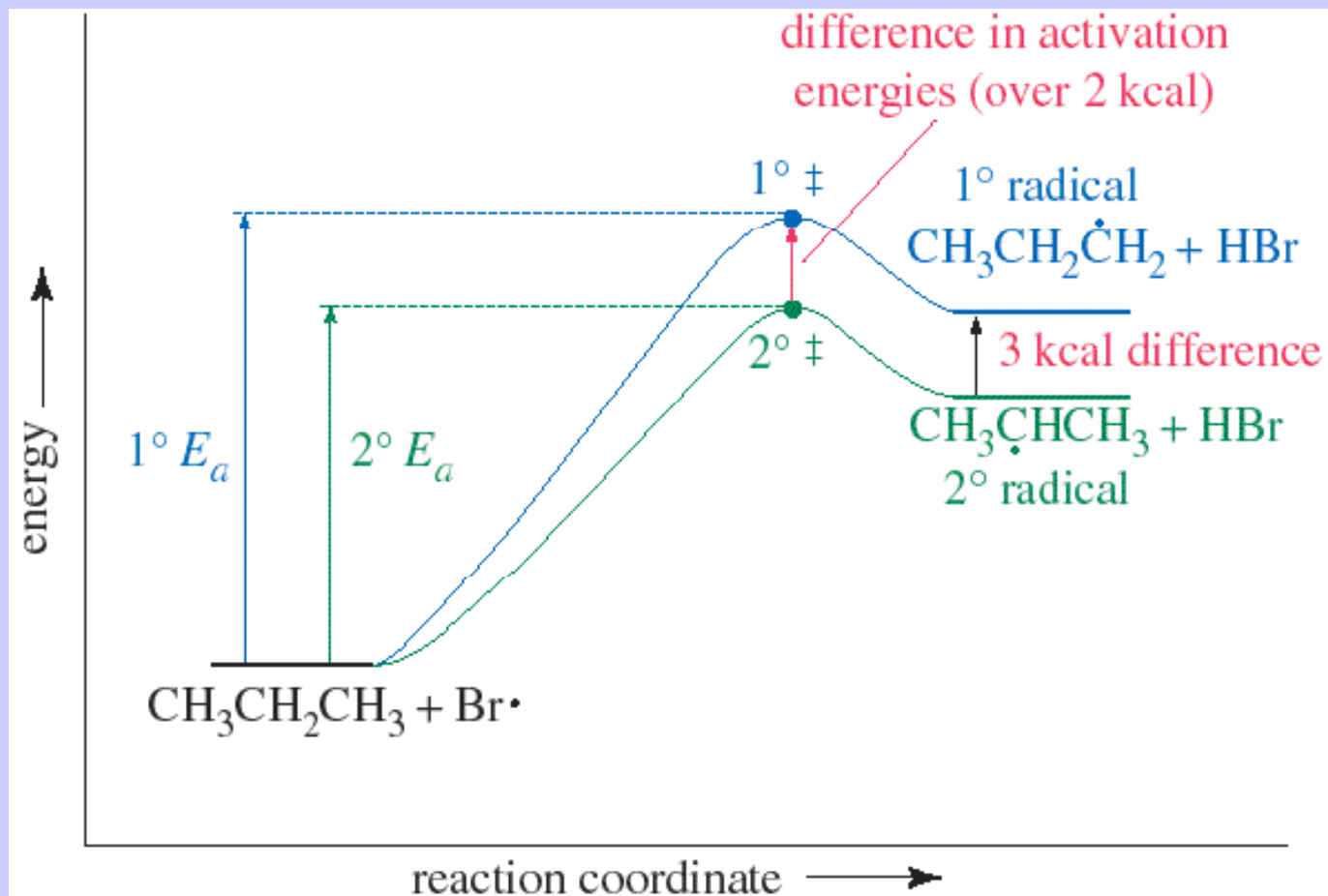


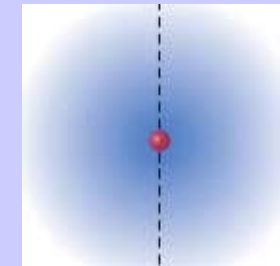
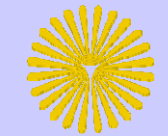
دانشگاه پیام نور

# دیاگرام انرژی بروماسیون

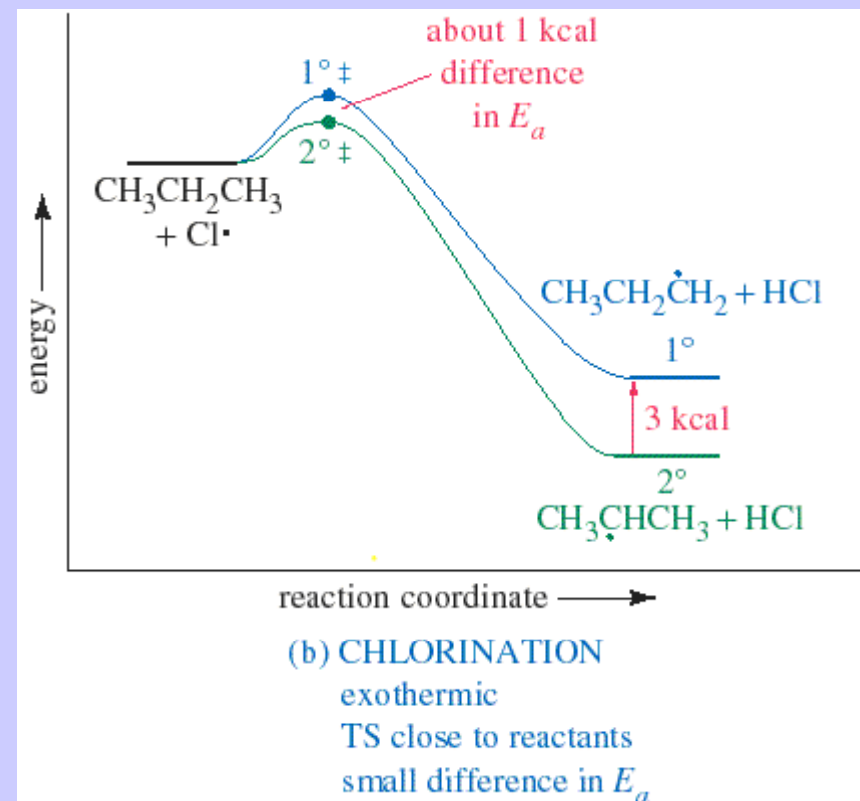
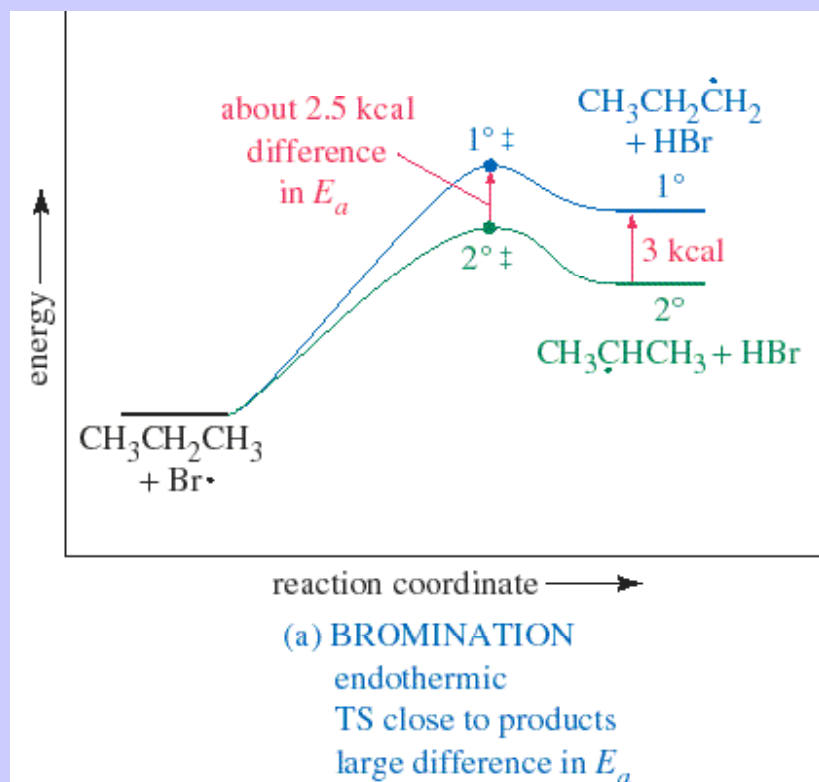


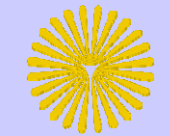
- به اختلاف انرژی فعل سازی توجه کنید.
- چرا گرماگیر است؟



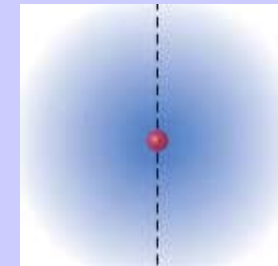


# مقایسه بروماسیون و کلراسیون



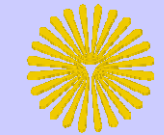


دانشگاه پیام نور



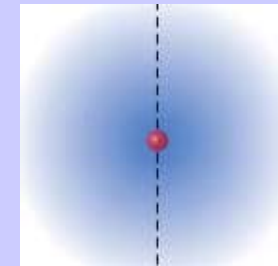
## پایان فصل دوم





دانشگاه پیام نور

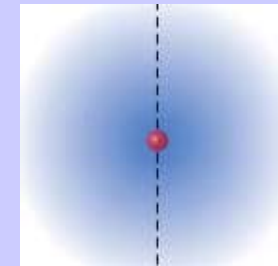
شیمی آلی ۱



# آلکنها

علیرضا بنایی

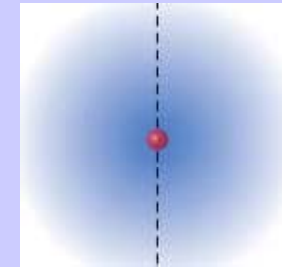
پیام نور اردبیل



## گروه عاملی

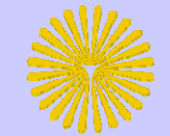
- پیوند Pi یک گروه عاملیست.
- از پیوند های سیگما فعاتر است.
- انرژی تفکیک پیوند:

➤ C=C BDE	146 kcal/mol
➤ C-C BDE	<u>-83 kcal/mol</u>
➤ Pi bond	63 kcal/mol

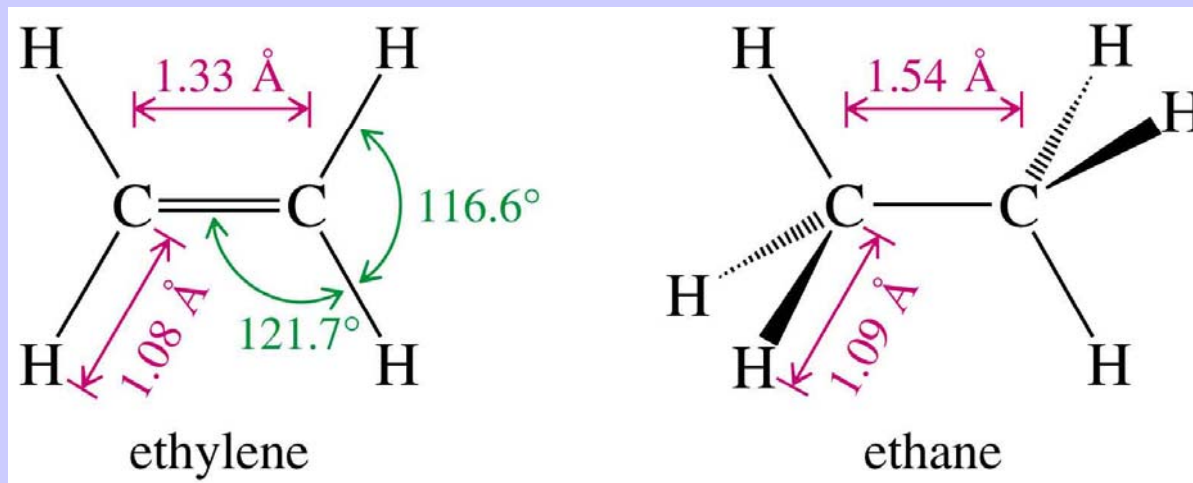
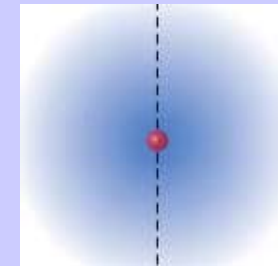


## توضیح در باره اربیتالها

- کربنها هیبریداسیون  $SP^2$  دارند.
- زاویه حدود  $120^\circ$  درجه است.
- اربیتال غیر پیوندی ندارد.
- مولکول اطراف پیوند دوگانه مسطح است.
- پیوند های پی در اثر همپوشانی اربیتالهای  $p$  موازی تشکیل میشود.

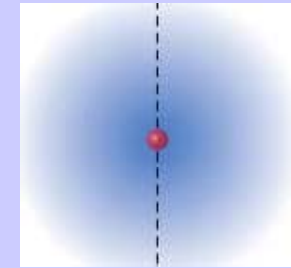


# طول و زاویه پیوند



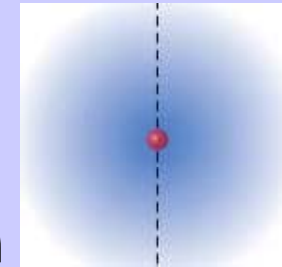
- هیبرید اربیتالها خصلت s بیشتری دارند.
- همپوشانی pi باعث نزدیکی بیشتر اتم های کربن بهم دیگر میشود.
- زاویه پیوند با اربیتالهای Pi افزایش می یابد.
  - زاویه C=C-H ۱۲۱.۷ است.
  - زاویه H-C-H ۱۱۶.۶ است.





## درجه غیر اشباع نشدگی

- برای یک هیدروکربن اشباع:  $C_nH_{2n+2}$
- وجود هر پیوند pi (و هر حلقه) باعث کاهش دو عددی هیدروژن‌ها میشود.
- هر یک از موارد بالا درجه غیر اشباع نشدگی است.
- برای محاسبه: تعداد هیدروژن‌ها را در حالت اشباع حساب کرده از تعداد هیدروژن‌های واقعی موجود کم کرده سپس بر دو تقسیم میکنیم.



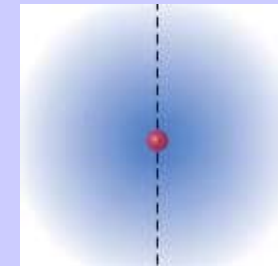
## برای مولکولی با فرمول $C_5H_8$

- ابتدا درجه غیر اشباع نشدگی را حساب میکنیم.
- به یاد داشته باشید که:
  - پیوند دوگانه درجه غیر اشباع نشدگی یک دارد.
  - حلقه درجه غیر اشباع نشدگی یک دارد.
  - پیوند سه گانه دارای درجه غیر اشباع نشدگی دو میباشد.

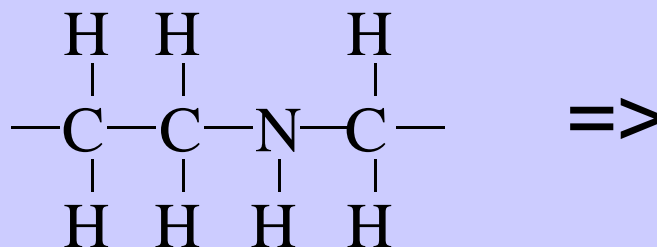


## هترو اتمها

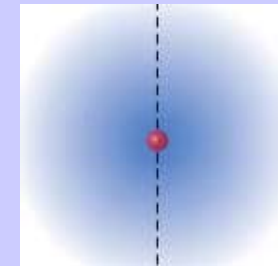
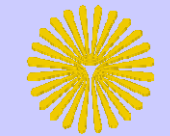
### (اتمهای غیر از کربن و هیدروژن)



- هالوژنها بجای هیدروژن ها قرار میگیرند بنابراین آنها به تعداد هیدروژن ها اضافه میشوند.
- اکسیژن نسبت کربن:هیدروژن را عوض نمی کند بنابراین از اکسیژن صرف نظر میکنیم.
- نیتروژن ه ظرفیتی است بنابراین مثل نصف هیدروژن عمل میکند.





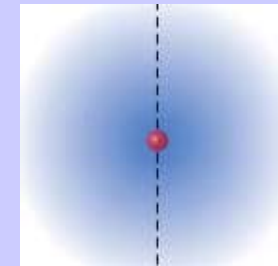


## برای $C_6H_7N$ به چه صورت؟

- نیتروژن را نصف کربن حساب میکنیم تعداد هیدروژن ها در حالت اشباع

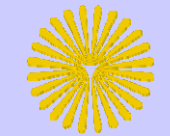
$$2(6.5) + 2 = 15$$

- تعداد هیدروژن ها از دست رفته  $15 - 7 = 8$ .
- درجه غیر اشباع نشدگی  $8 \div 2 = 4$ .

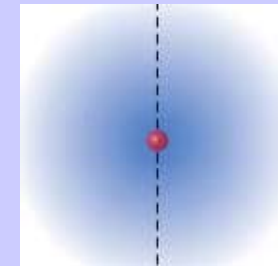


# نامگذاری IUPAC

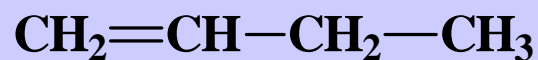
- بلند ترین زنجیر حاوی پیوند دوگانه انتخاب میشود.
- -ane تبدیل به -ene. (یا -diene –triene)
- شماره گذاری از صرفی باشد که به پیوند دوگانه نزدیک باشد.
- در یک حلقه , پیوند دوگانه میان کربن 1 و کربن 2 فرض میشود.



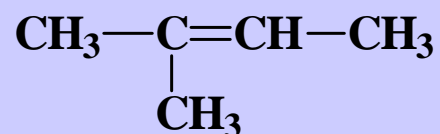
دانشگاه پیام نور



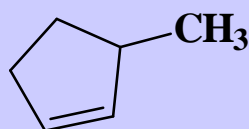
## نام این الکنها



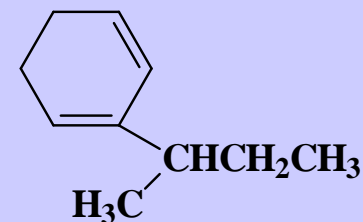
1-butene



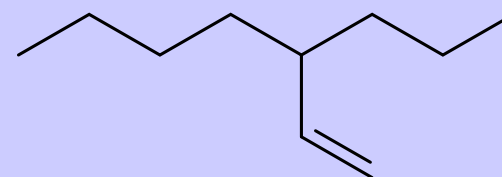
2-methyl-2-butene



3-methylcyclopentene



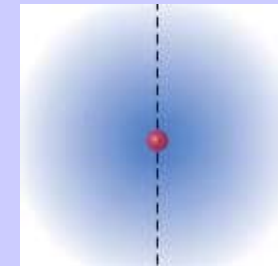
2-*sec*-butyl-1,3-cyclohexadiene



3-*n*-propyl-1-heptene



# گروه‌های استخلافی الکن

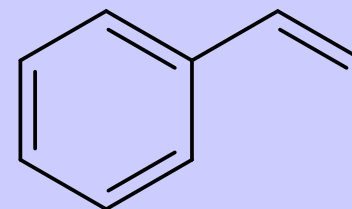
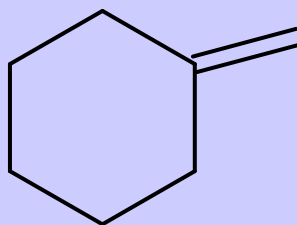


$= \text{CH}_2$   
methylene  
(methylidene)

$-\text{CH} = \text{CH}_2$   
vinyl  
(ethenyl)

$-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$   
allyl  
(2-propenyl)

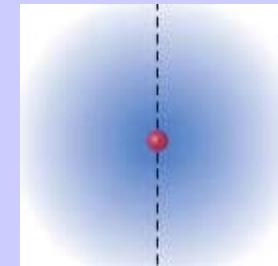
Name:



$\Rightarrow$

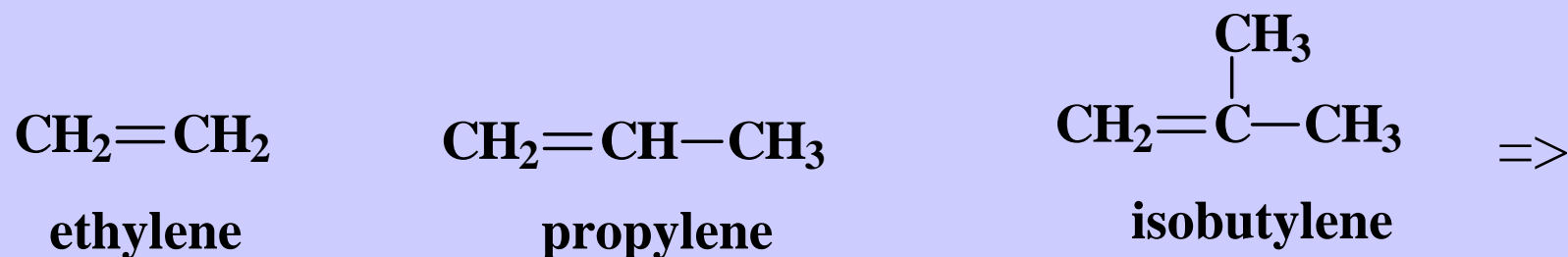


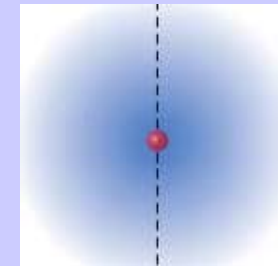
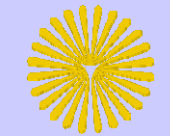
## نامهای متداول



- معمولاً برای مولکولهای کوچک مورد استفاده قرار میگیرد.

- برای مثال:

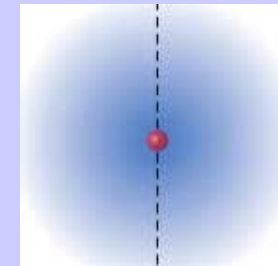
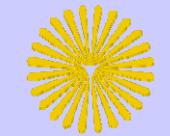




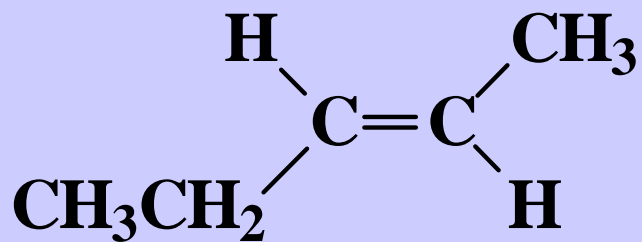
## ایزومر سیس-ترانس

- اگر گروه‌های مشابه در یک طرف پیوند دوگانه الکن سیس است.
- اگر گروه‌های مشابه در طرف مخالف پیوند دوگانه قرار گرفته باشد الکن ترانس است.
- سیکلوالکنها به طور فرضی سیس هستند.
- سیکلوالکنهای ترانس پایدار نیستند مگر اینکه حلقه حداقل هشت کربن داشته باشد.

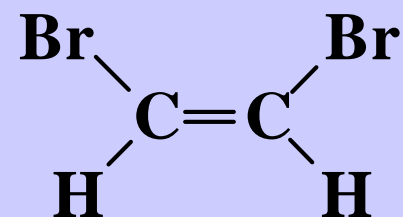
=>



## نام این ترکیبات:

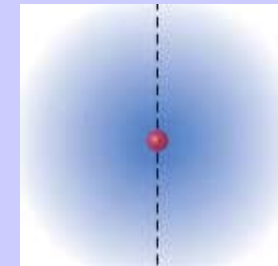
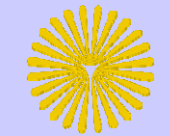


*trans*-2-pentene



*cis*-1,2-dibromoethene

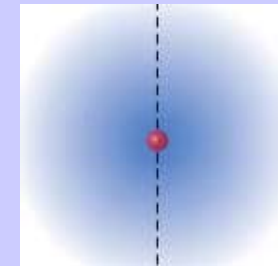
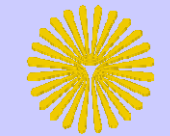
=>



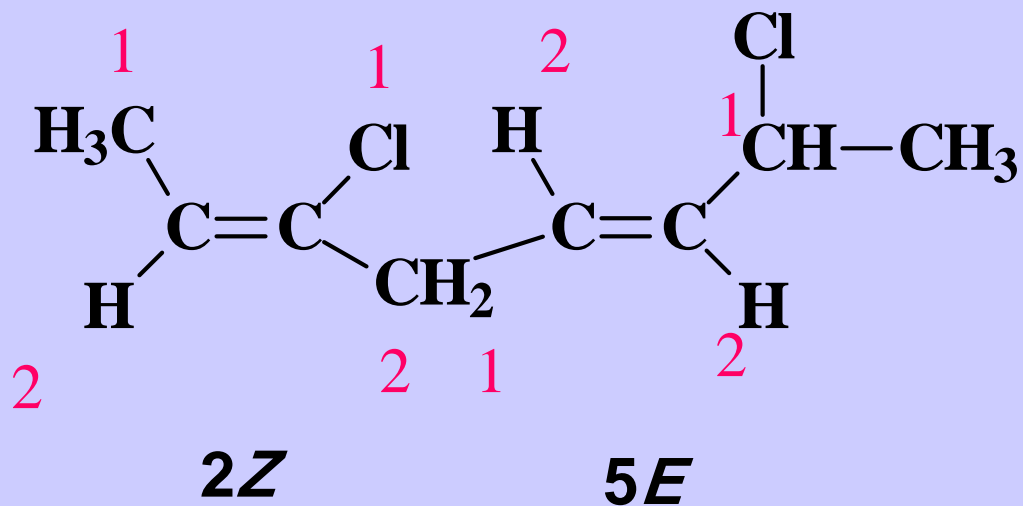
## نامگذاری $E-Z$

- از قوانین کان- اینگولد-پرلوگ برای تعیین اولویت گروه‌های وصل شده به هر کربن استفاده میشود.
- اگر گروه‌های دارای ارجحیت بیشتر در یک طرف باشند نام آن  $Z$  میشود (*zusammen*).
- اگر گروه‌های دارای ارجحیت بیشتر در طرف مقابل هم باشند نامش  $E$  میشود (*entgegen*).



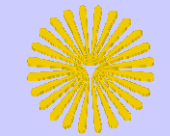


## مثال E-Z

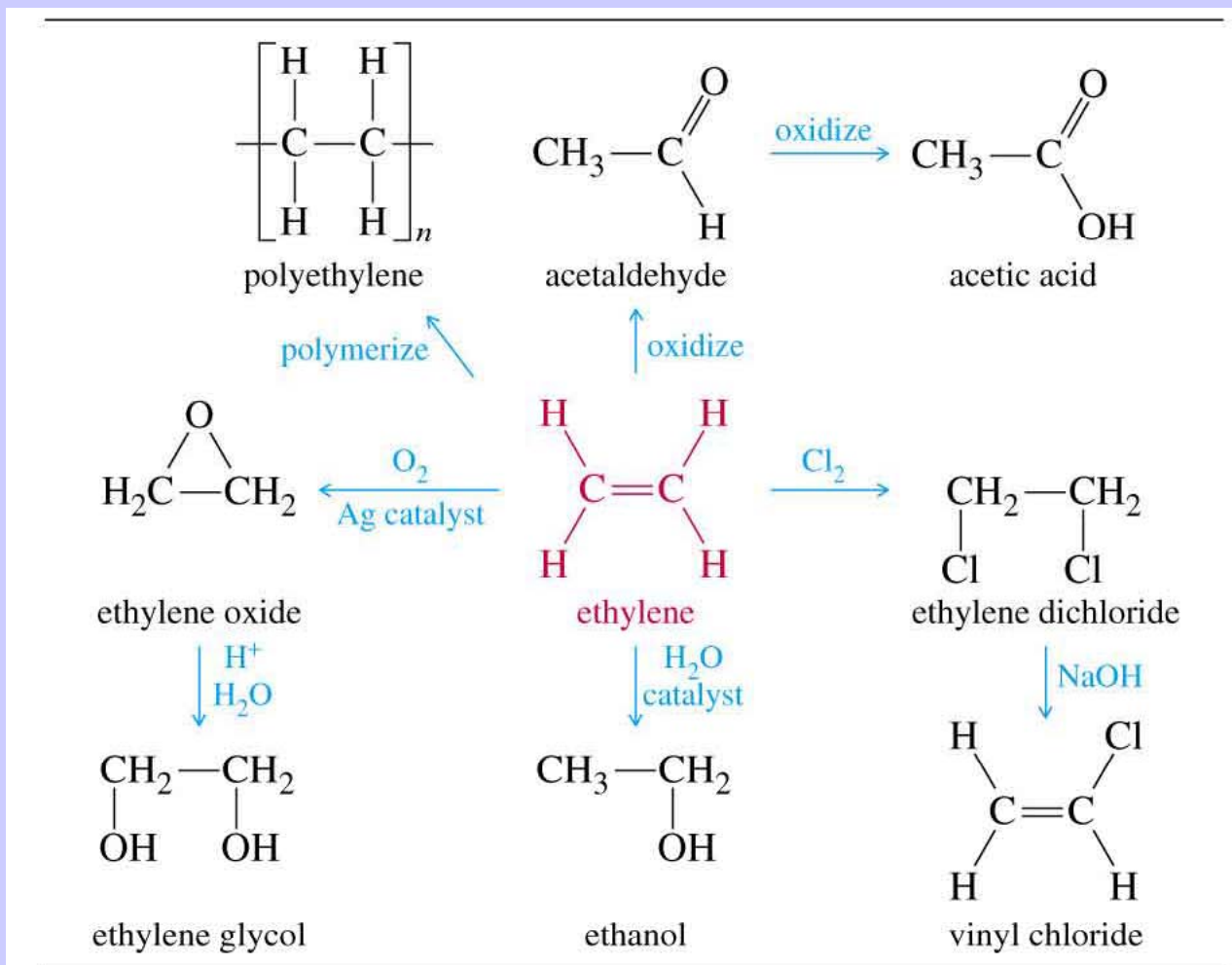
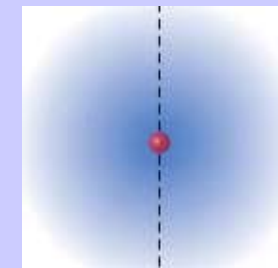


**(2Z, 5E)-3,7-dichloro-2,5-octadiene**

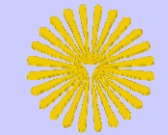
=>



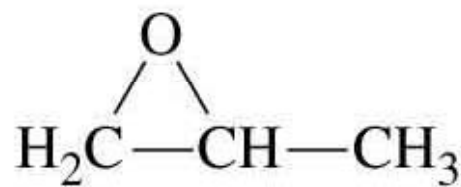
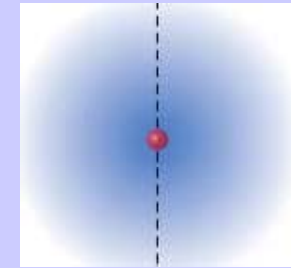
# استفاده های تجاری: اتیلن



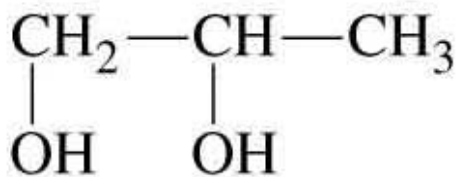
=>



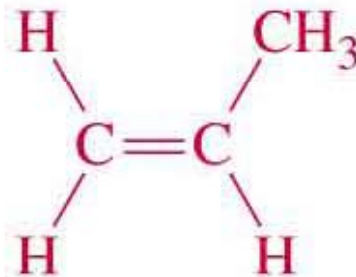
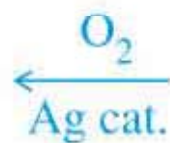
# استفاده های تجاری: پروپیلن



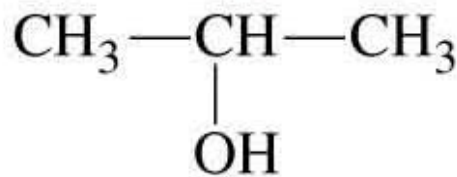
propylene oxide



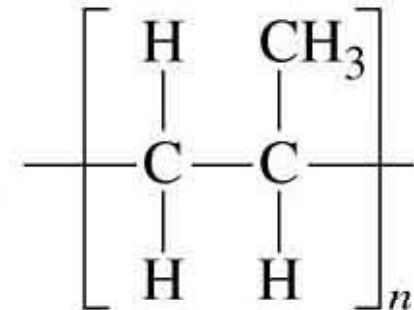
propylene glycol



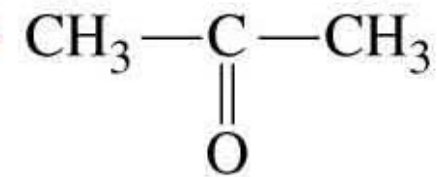
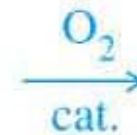
propylene



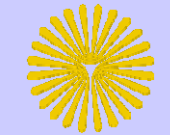
isopropyl alcohol



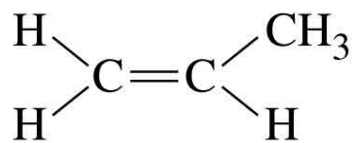
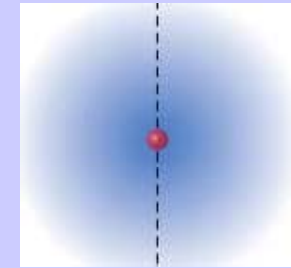
polypropylene



acetone

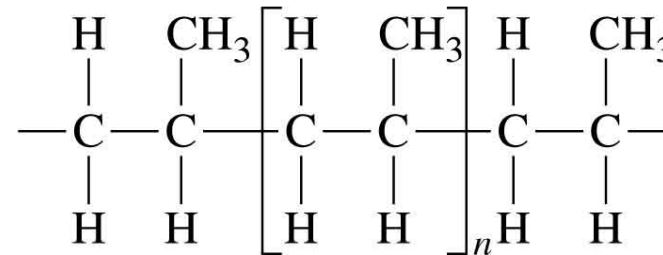


# پلیمرهای دیگر

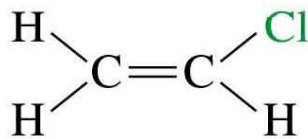


propylene (monomer)

polymerize

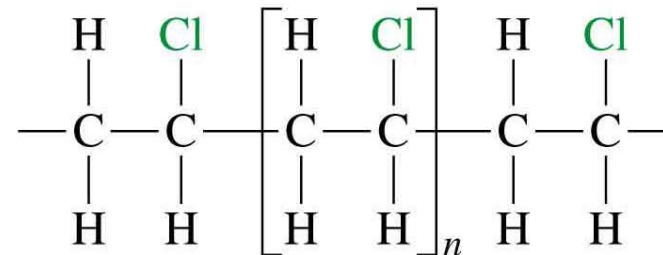


polypropylene (polymer)

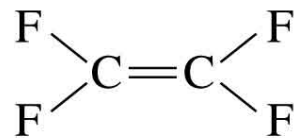


vinyl chloride

polymerize

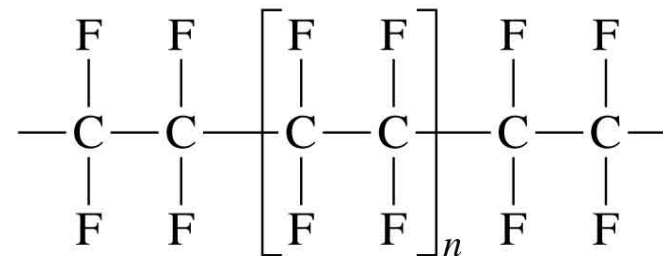


poly(vinyl chloride)  
PVC, "vinyl"



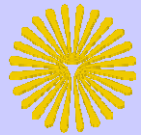
tetrafluoroethylene

polymerize



poly(tetrafluoroethylene)  
PTFE, Teflon®

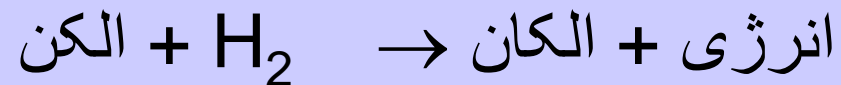
=>



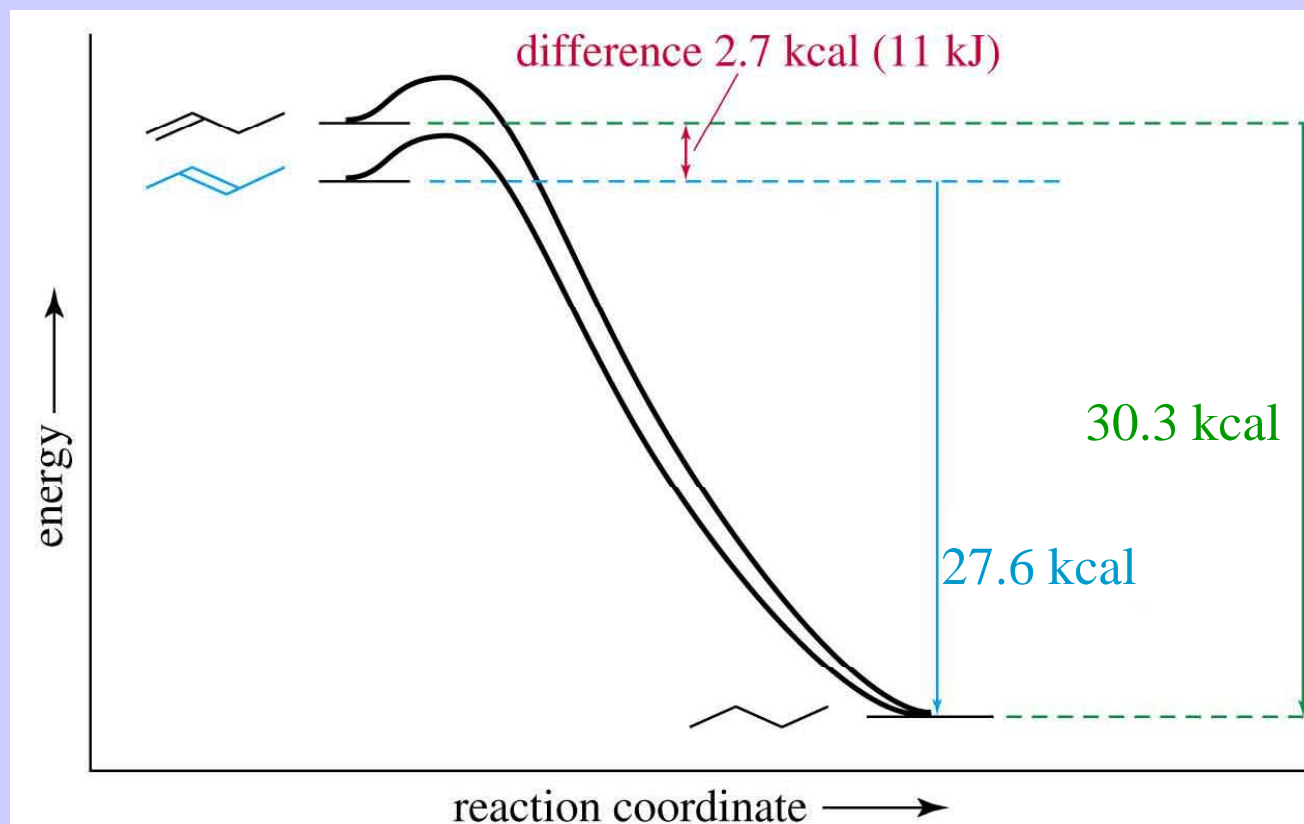
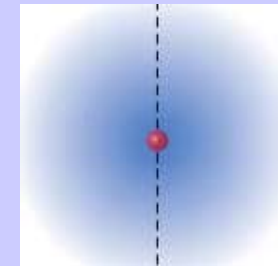
دانشگاه شاهرود

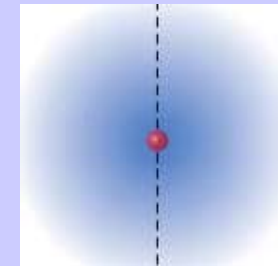
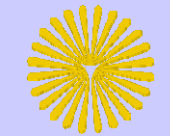
## پایداری الکنها

- اندازه گیری پایداری وسیله گرمای هیدروژن دار کردن:



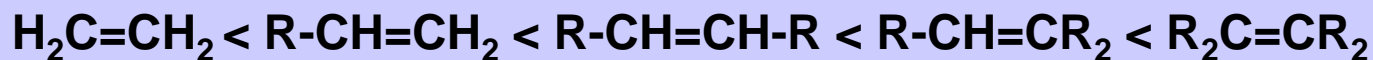
- انرژی آزاد شده بیشتر الکن دارای انرژی بالاتر





# اثرات استخلاف

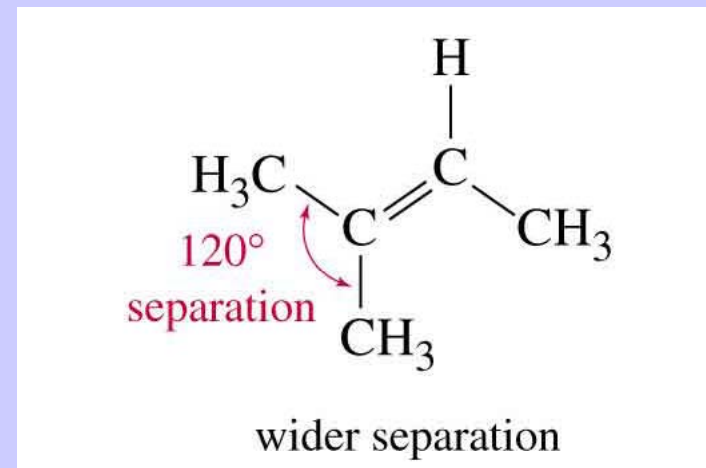
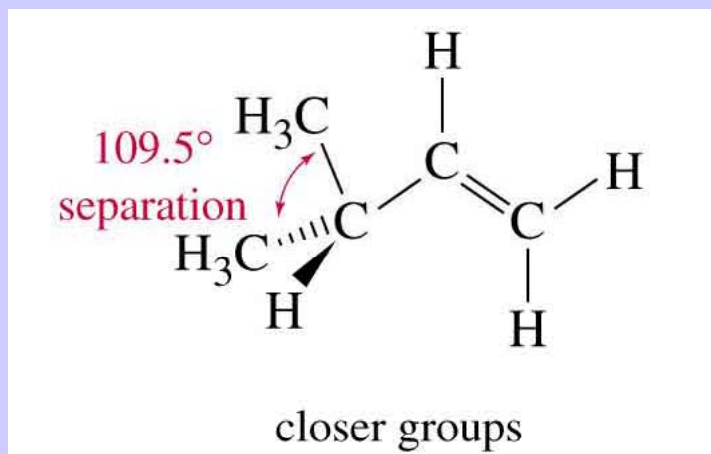
- الکنهای پر استخلاف تر پایدارتر.



unsub. < monosub. < disub. < trisub. < tetra sub.

- گروههای الکیل پیوند دوگانه را پایدار میکند.

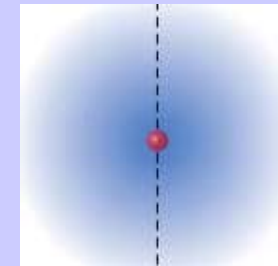
- الکنها ممانعت فضایی کمتری دارند.



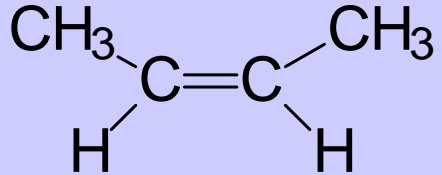
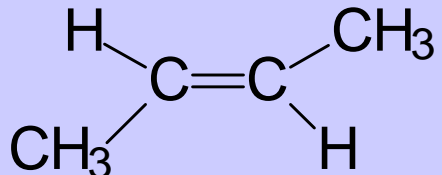
=>



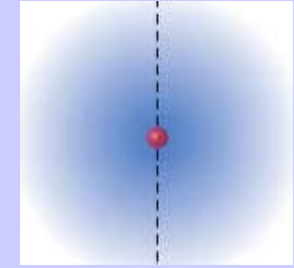
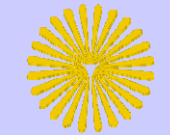
## ایزومر های دو استخلافه



- پایداری: cis < geminal < trans isomer
- کم پایدارترین ایزومر بالاترین انرژی را دارد و در هیدروژناسیون یک واکنش گرمازا است.

<i>Cis</i> -2-butene		28.6 kcal
Isobutylene	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	28.0 kcal
<i>Trans</i> -2-butene		27.6 kcal

=>

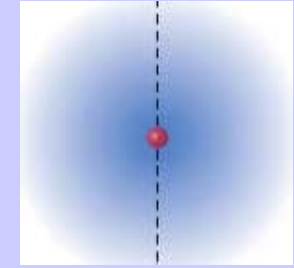


## پایداری سیکلوالکن

- ایزومر سیس پایدارتر از ایزومر ترانس است.
- حلقه های کوچک فشار حلقه ای زیادتری دارند.
- یک الکن حلقه ای باید حداقل ۸ کربن داشته باشد تا شکل پایدار ترانس داشته باشد.
- برای سیکلودکن (و حلقه بزرگتر) پیوند دوگانه ترانس تقریباً پایدارتر از سیس است.

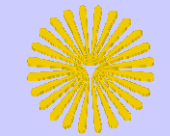
=>



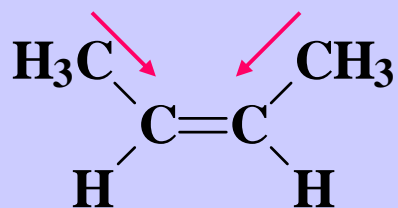
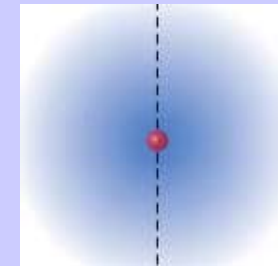


# خواص فیزیکی

- نقطه جوش پایین دارند و با افزایش جرم نقطه جوش افزایش میابد.
  - الکن های شاخه دار نقطه جوش پایین تری دارند.
  - چگالی کمتر از آب دارند.
  - کمی قطبی هستند
- پیوند های پی قطبش پذیر هستند بنابر این برهم کنش های دوقطبی-  
دوقطبی میتواند در آنها رخ دهد.
- گروه های الکیل به پیوند های دوگانه الکترون میدهند و بنابر این ممان  
دوقطبی کوچکی دارند.

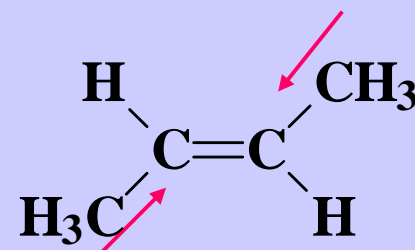


# مثالهای قطبیت



*cis*-2-butene, bp 4°C

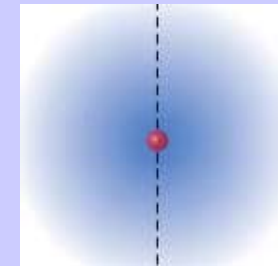
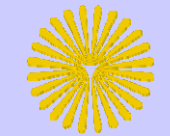
$$\mu = 0.33 \text{ D}$$



*trans*-2-butene, bp 1°C

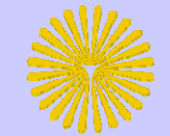
$$\mu = 0$$

=>

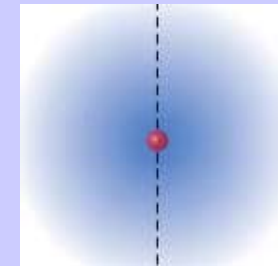


## واکنش پذیری $C=C$

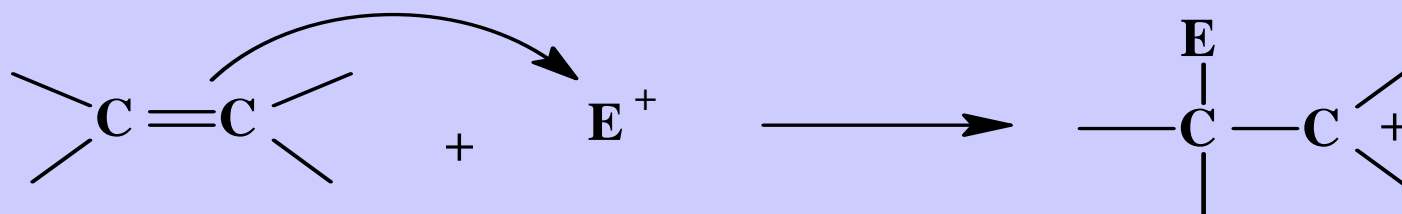
- الکترونها در پیوند  $\pi$ ، سست تر آزاد تر قرار دارند.
- الکترون دوستها به الکترونهاي  $\pi$  حمله می کنند.
- کربوکاتیون حد واسط تشکیل می شود.
- هسته دوست به کربوکاتیون افزوده می شود.
- نتیجه کلی واکنش افزایشی روی پیوند دوگانه است.



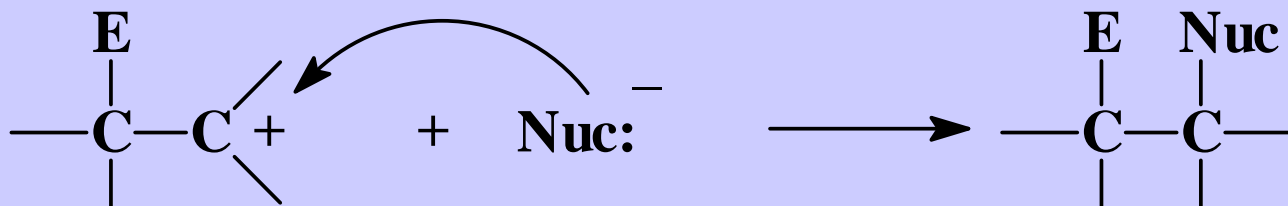
# افزایش الکترون دوستی



- مرحله ۱: الکترونهاي pi به الکترون دوست حمله مي کنند.



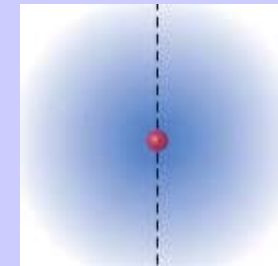
- مرحله ۲: هسته دوست به کربوکاتیون حمله مي کند.





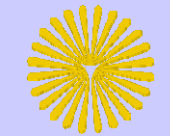
دانشگاه پیام نور

# نمونه هایی از واکنشهای افزایشی

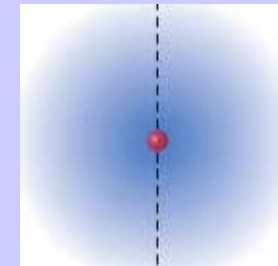


	$\text{C}=\text{C}$	Type of Addition [Elements Added] <sup>a</sup>	Product
hydration [H <sub>2</sub> O]			$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$
hydrogenation [H <sub>2</sub> ], a reduction			$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$
hydroxylation [HOOH], an oxidation			$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$
oxidative cleavage [O <sub>2</sub> ], an oxidation			$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{O}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$
epoxidation [O], an oxidation			$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$
			$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$
			$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$
			$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{X} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$
			$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$

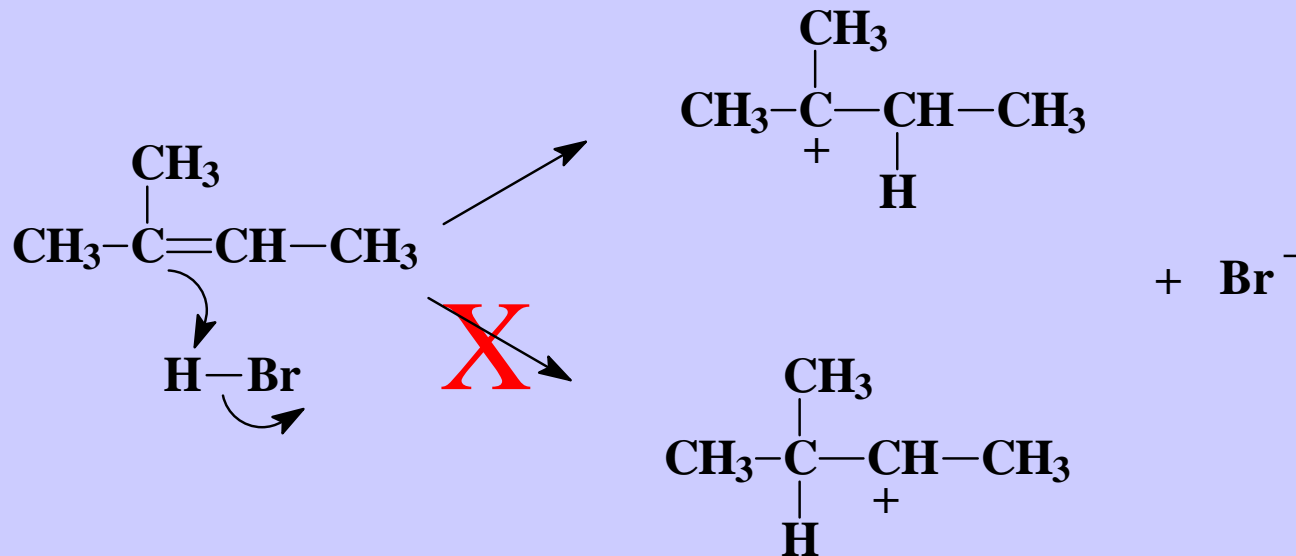
<sup>a</sup>These are not the reagents used but simply the groups that appear in the product.

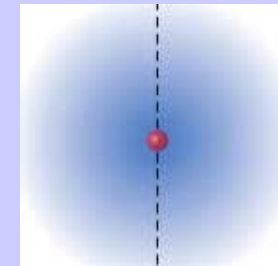
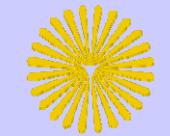


# افزایش HX (۱)

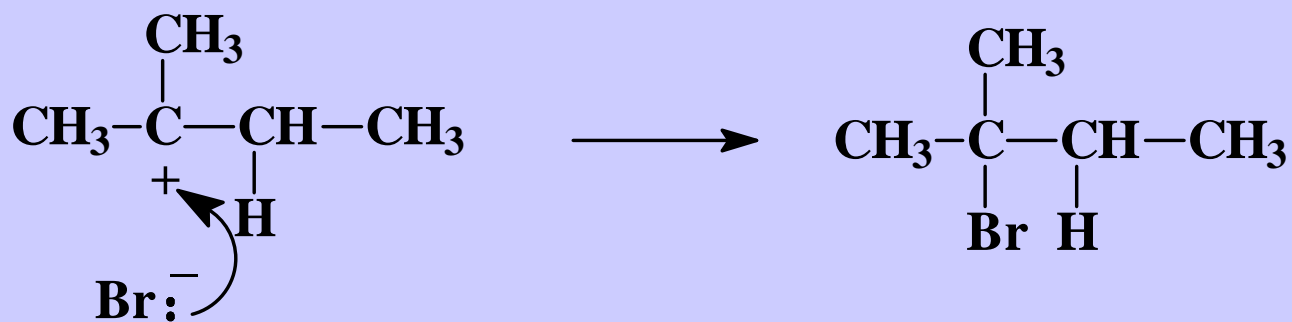
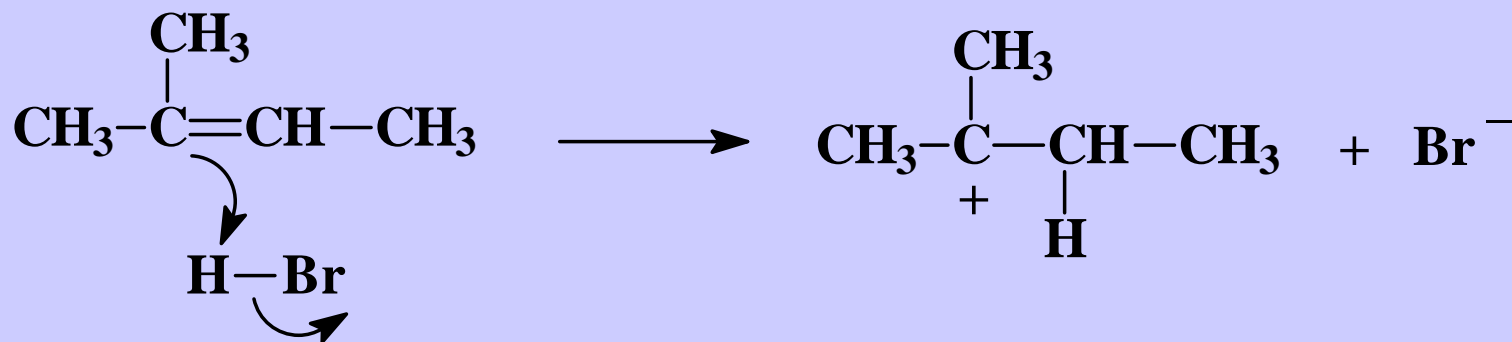


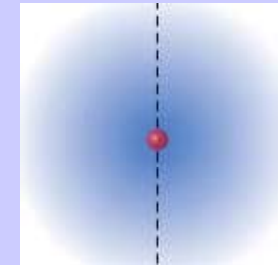
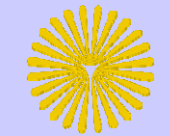
در اثر افزایش HX به پیوند دوگانه کربوکاتیون پایدارتر است. بار مثبت روی کربنی که پروتون ندارد قرار میگیرد.





## افزایش $HX$ (۲)





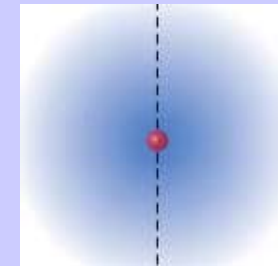
## جهت گیری ویژه

- قانون مارکونیکوف: پروتون از يك اسيد به كربن داراي پیوند دوگانه که بیشترین هیدروژن را دارا است افزوده می شود (غنی غنی تر میشود).
- قانون کلی تر مارکونیکوف: در افزایش الکتروندوست به يك آلکن، الکتروندوست طوری اضافه می شود که حدواسط پایدارتر تشکیل شود.
- $\text{HCl}$ ،  $\text{HBr}$  و  $\text{HI}$  برای تشکیل محصولات مارکونیکوف به آلکنها افزوده می شوند.

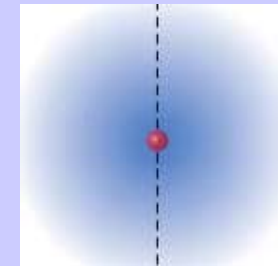
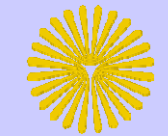




# افزایش HBr از طریق رادیکال آزاد

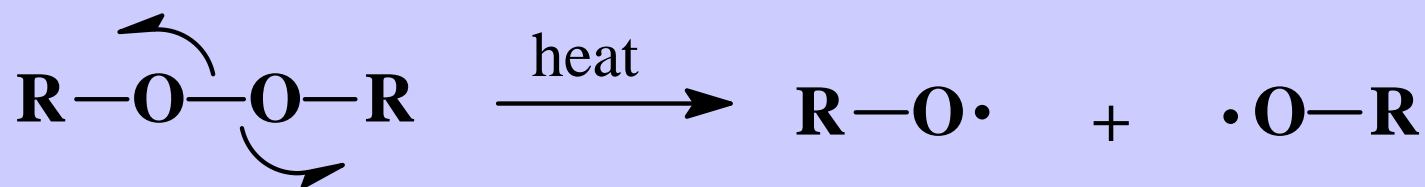


- در حضور پروکسیدها، HBr به يك آلکن بصورت عکس کونیکوف افزوده می شود.
- فقط HBr انرژی پیوندی صحیح دارد.
- پیوند HCl خیلی قوی است.
- پیوند HI تمایل به شکستن ناجورو تشکیل یونها دارد.



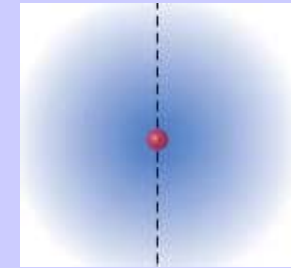
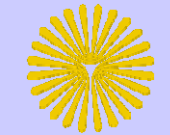
# شروع کار با رادیکال آزاد

- پیوند O-O برای تشکیل رادیکالهای آزاد به آسانی می شکند.



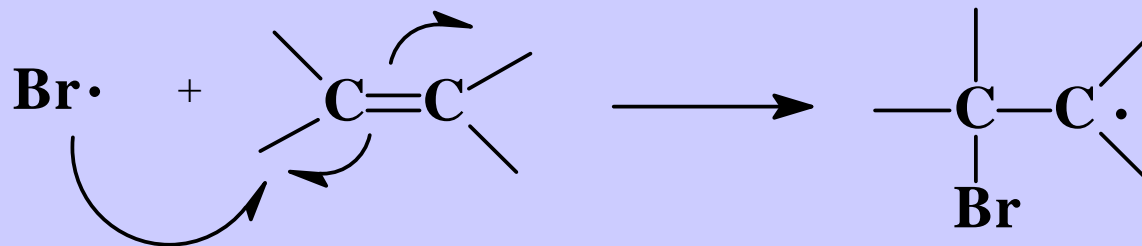
- هیدروژن از  $\text{HBr}$  جدا است.



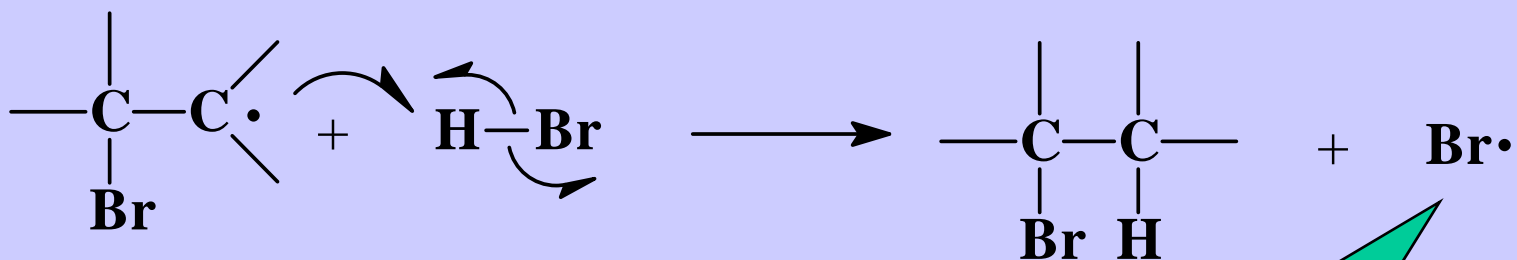


# مراحل انتشار

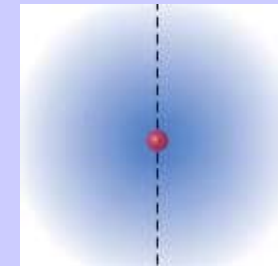
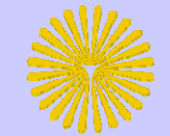
- برم به پیوند دوگانه افزوده می شود.



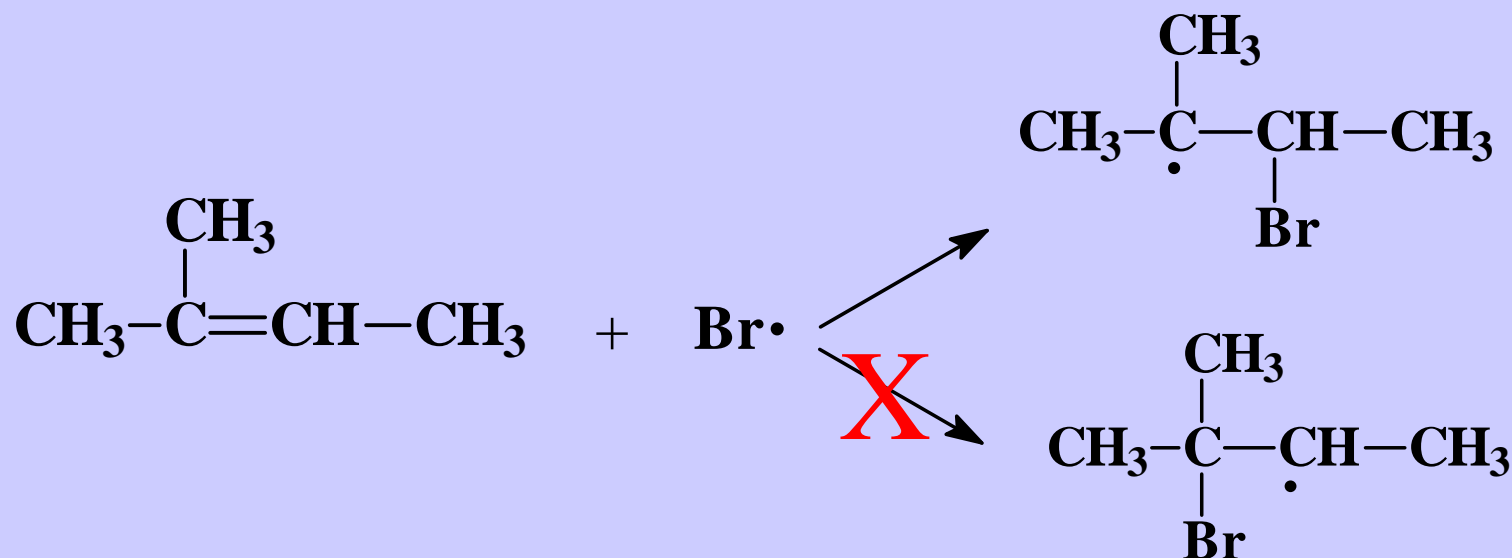
- هیدروژن از  $\text{HBr}$  گرفته میشود است.



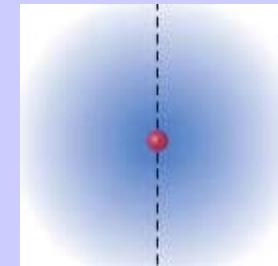
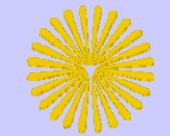
الکترون دوست



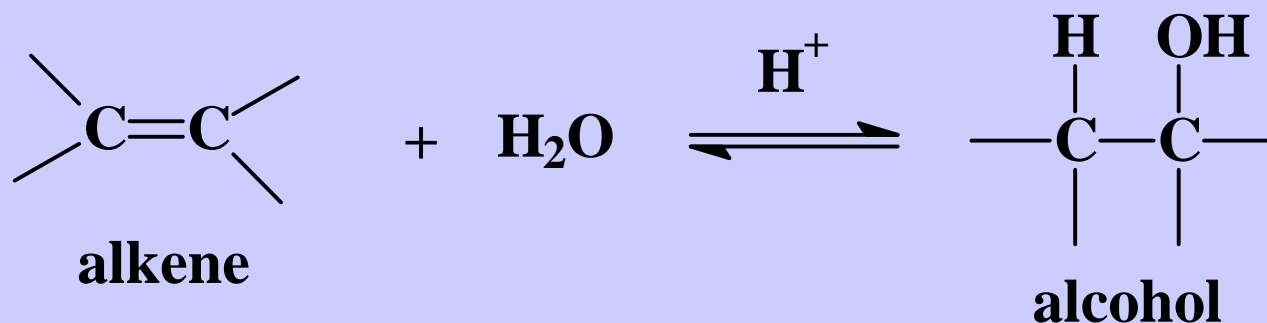
## ضد مارکونیکوف؟؟



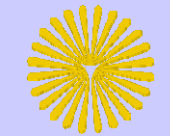
- رادیکال نوع سوم پایدارتر است، به همین دلیل حد واسطه سریعتر تشکیل می شود.



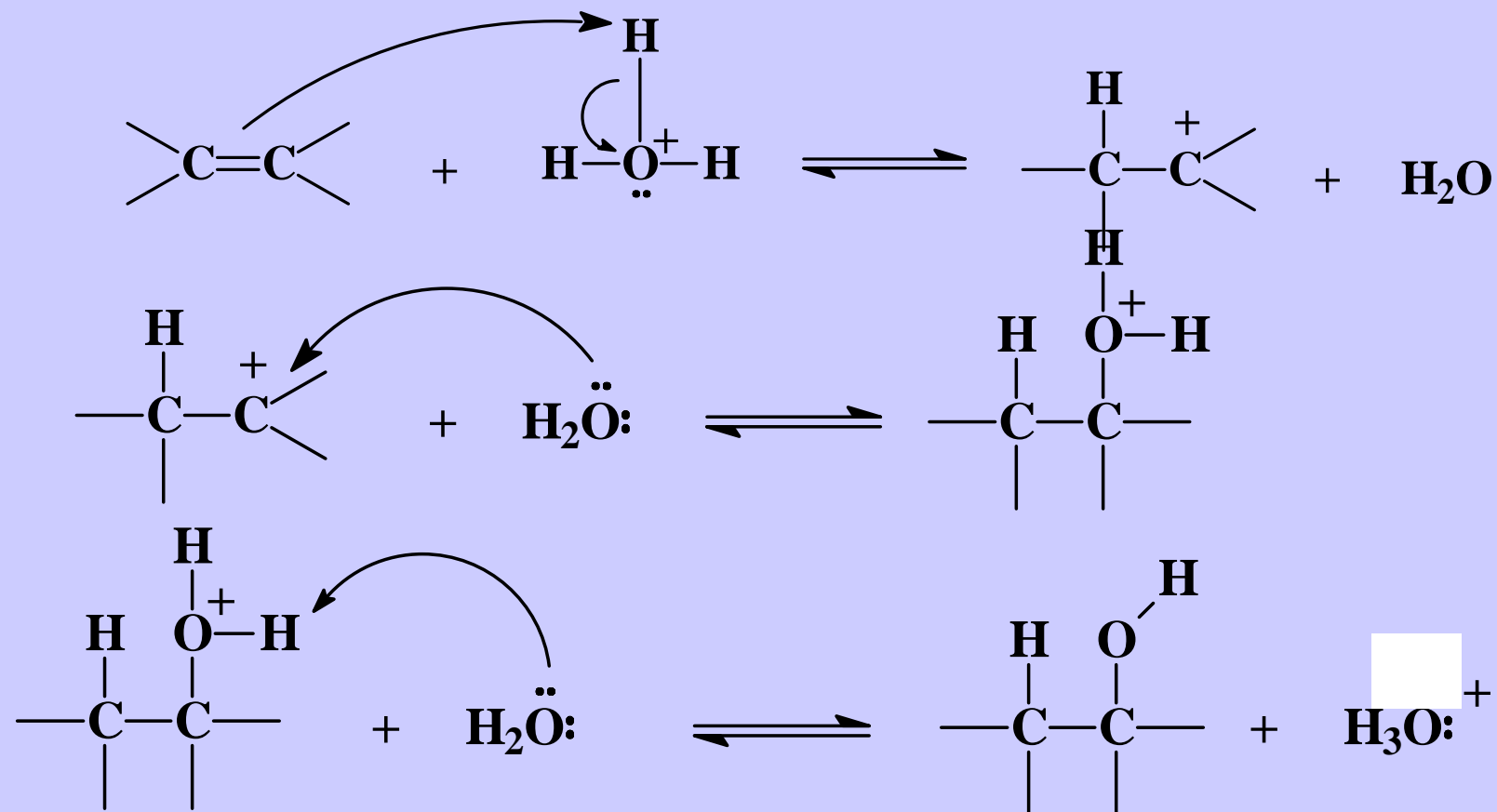
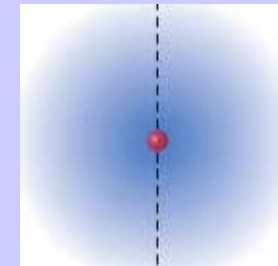
## آبپوشی آلکنها

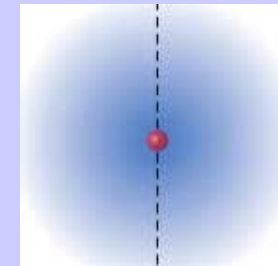
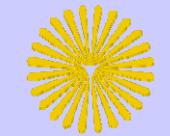


- عکس واکنش آبگیری الکل است.
- از محلول خیلی رقیق  $\text{H}_2\text{SO}_4$  یا  $\text{H}_3\text{PO}_4$  برای پیش برد تعادل بسوی آبپوشی استفاده می کنند.



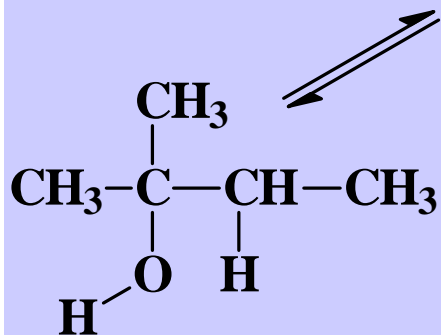
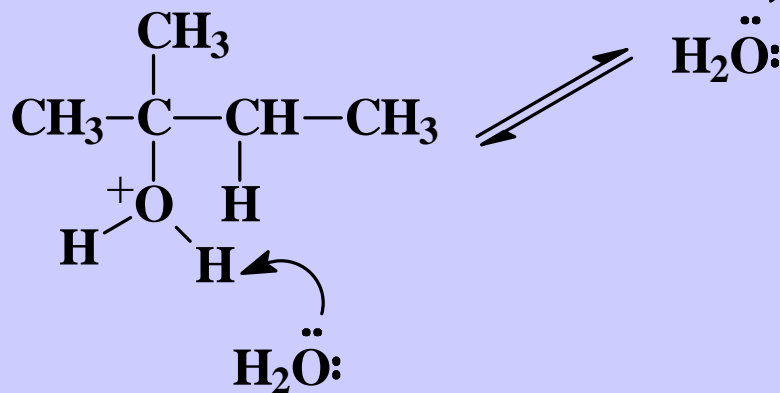
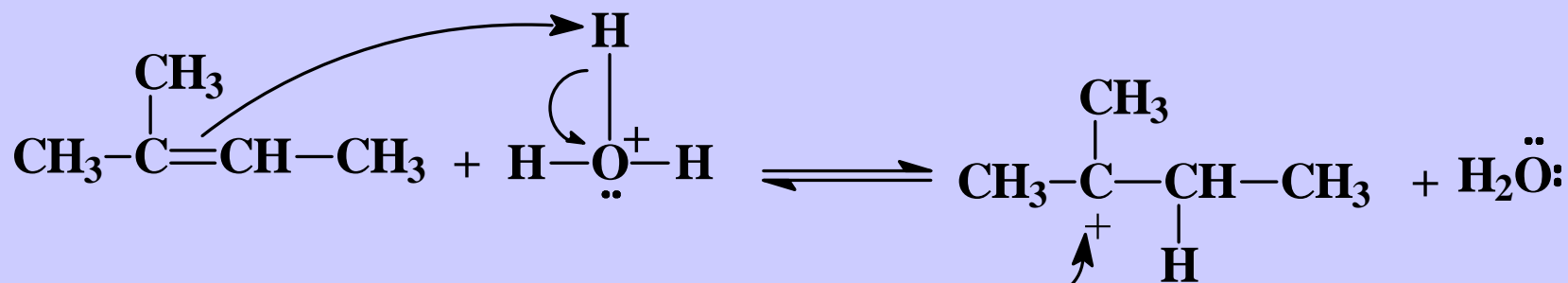
# مکانیسم آبیوشی

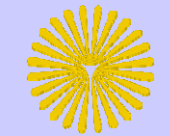




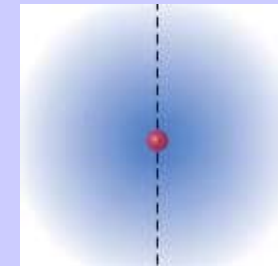
# جهت گیری آبیوشی

• محصول مارکونیکوف تشکیل می شود.



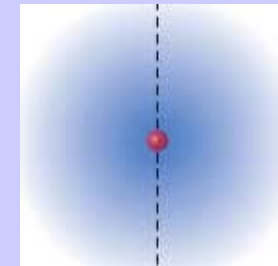


## آبپوشی غیر مستقیم



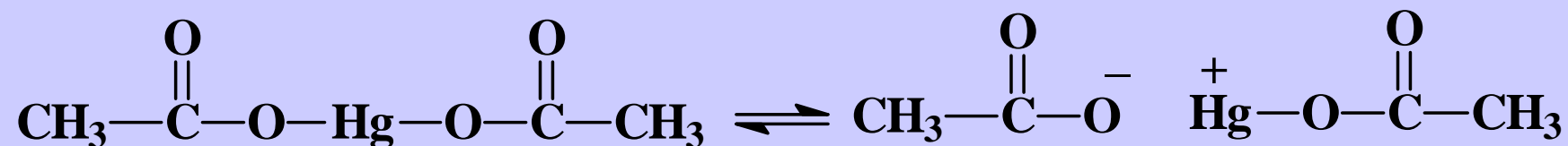
- اکسی جیوه دار کردن - جیوه زدایی  
➤ محصول مارکونیکوف تشکیل می شود.  
➤ افزایش H-OH به صورت آنتی است.  
➤ نوآرایی انجام نمی شود.
- هیدروبردار کردن  
➤ محصول ضد مارکونیکوف تشکیل می شود.  
➤ افزایش H-OH بصورت سین است.

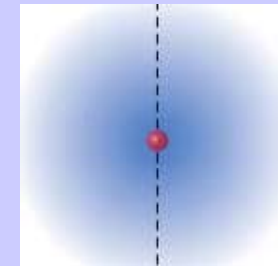
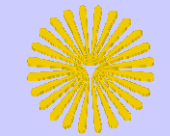




## اکسی جیوه دار کردن (1)

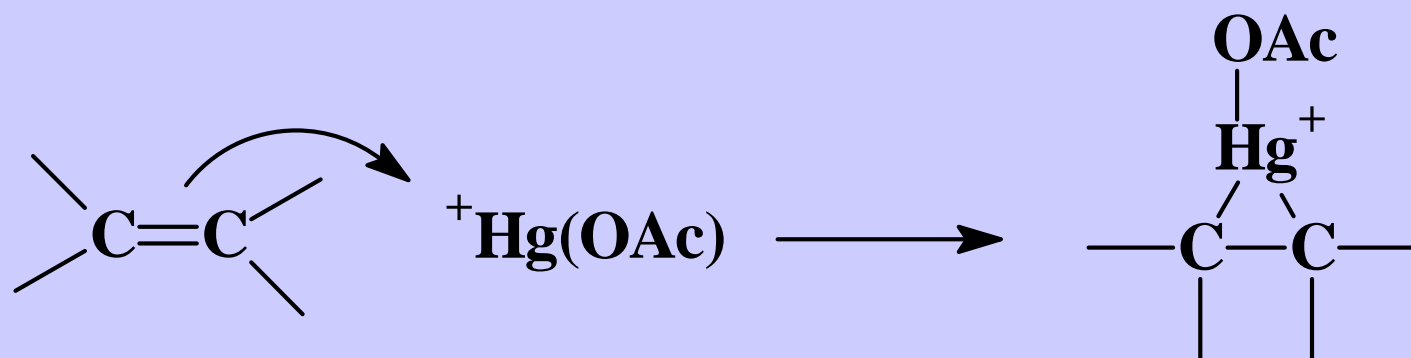
- واکنشگراستات جیوه (II) است که برای تشکیل  $+Hg(OAc)$  اندکی تفکیک می شود.
- $+Hg(OAc)$  یک الکترون دوست است که به پیوند  $\pi$  حمله می کند.

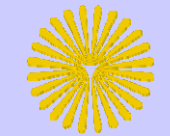




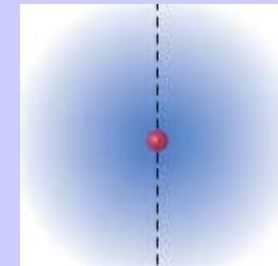
## اکسیداسیون جیوه دار کردن (2)

حد واسطه یک یون جیوه حلقوی است که یک حلقه سه عضوی با یک بار مثبت دارد.

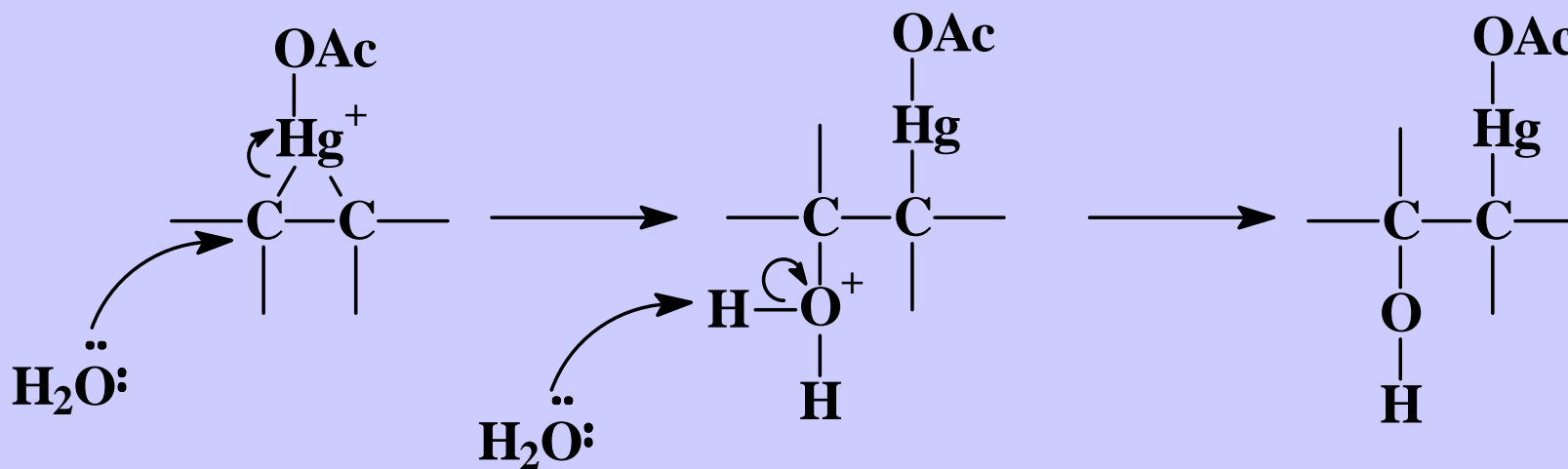


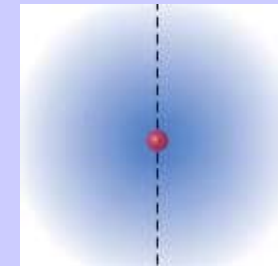
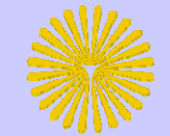


## اکسیداسیون جیوه دار کردن (3)



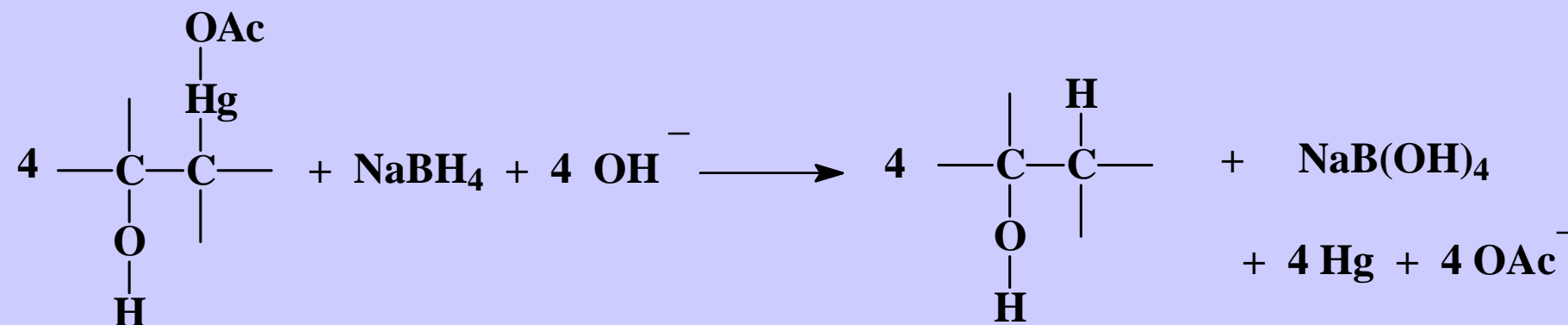
- آب از طرف مقابل حلقه به یون استات جیوه اضافه می شود (افزایش آنتی).
- آب برای تشکیل محصول مارکونیکوف به کربن بیشتر استخلاف شده اضافه می شود.

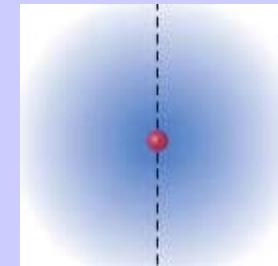
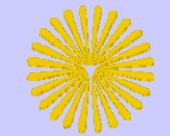




## جیوه زدایی

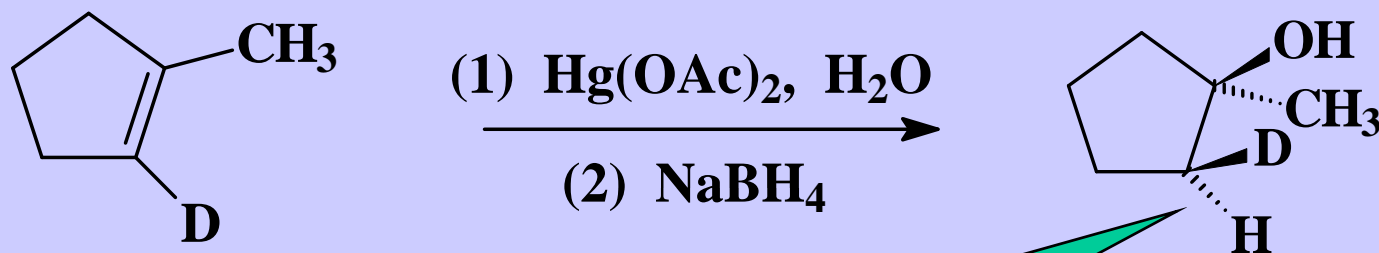
سدیم بورو هیدرید یک عامل کاهنده است که هیدروژن را جایگزین جیوه میکند.





## پیش بینی محصول

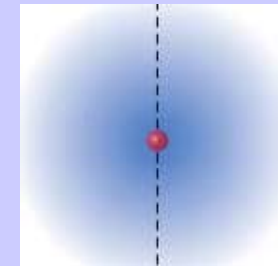
پیش بینی کنید واکنش آلکن با استات جیوه آبدار  
رابه دنبال آن با سدیم بورو هیدرید واکنش دهید.



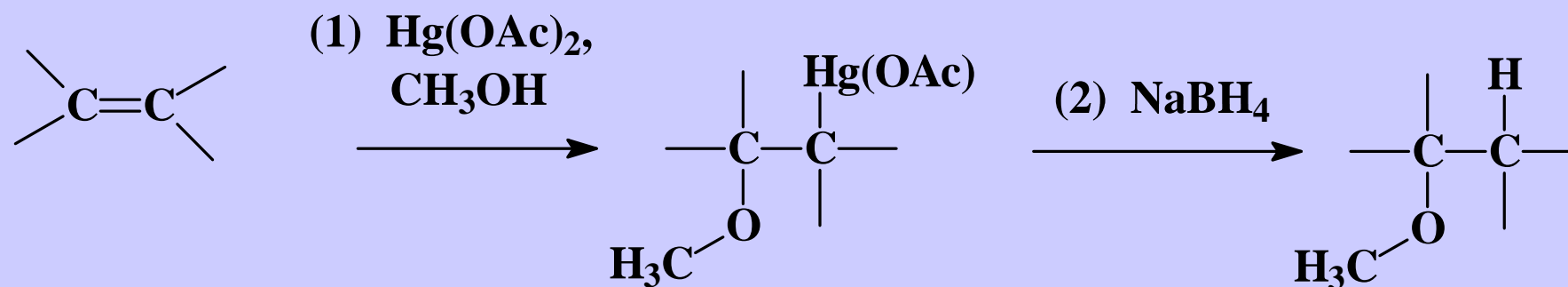
افزایش آنتی

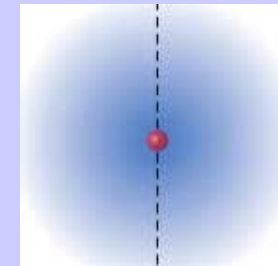
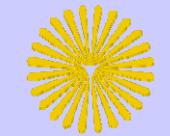


# الکوکسی جیوه دار کردن - جیوه زدایی



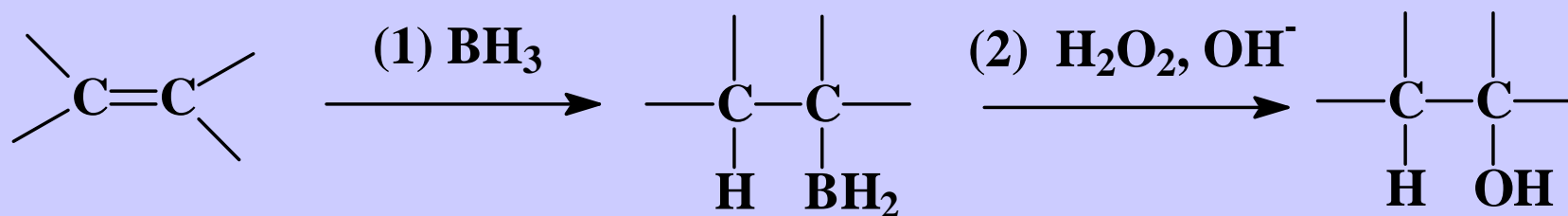
اگر هسته دوست به جای آب، HOH، یک الکل، ROH، باشد، محصول یک اتر است.

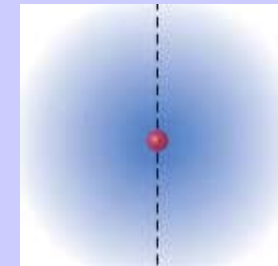
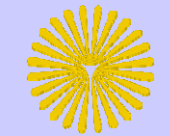




## هیدروبردار کردن

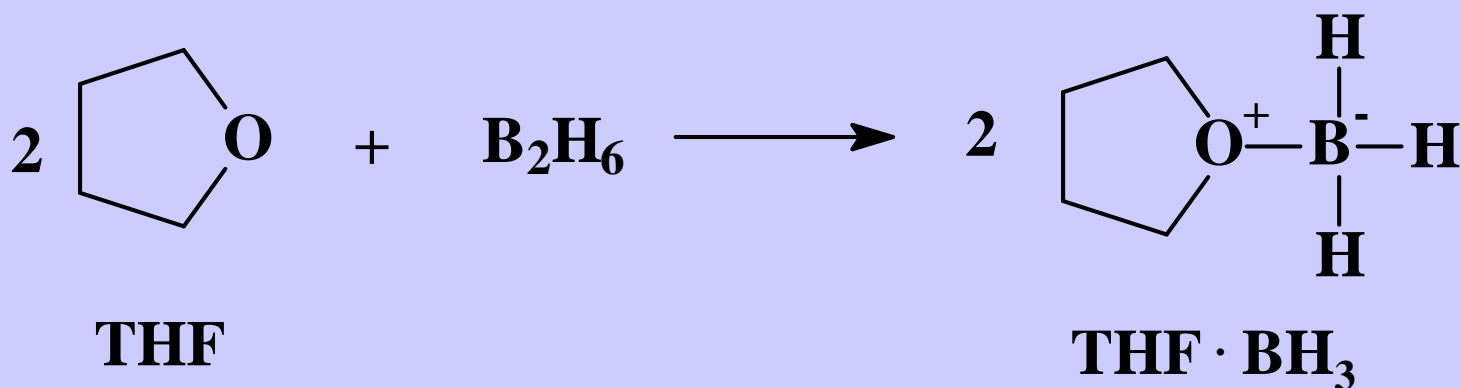
- بوران،  $\text{BH}_3$ ، یک هیدروژن به کربن داراي استخلاف بیشتر پیوند دوگانه افزوده میشود.
- آلکیل بوران سپس به الکل اکسید می شود که محصول آنتی مارکونیکوف است.



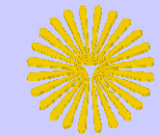


## واکنشگر بوران

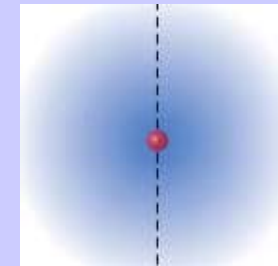
- بوران يك ديمر است که با مونومر آن در تعادل مي باشد.
- بوران يك گاز سمی، قابل اشتعال و انفجارپذیر است.
- وقتي با تتراهیدرو فوران کمپلکس مي شود بي خطر است.



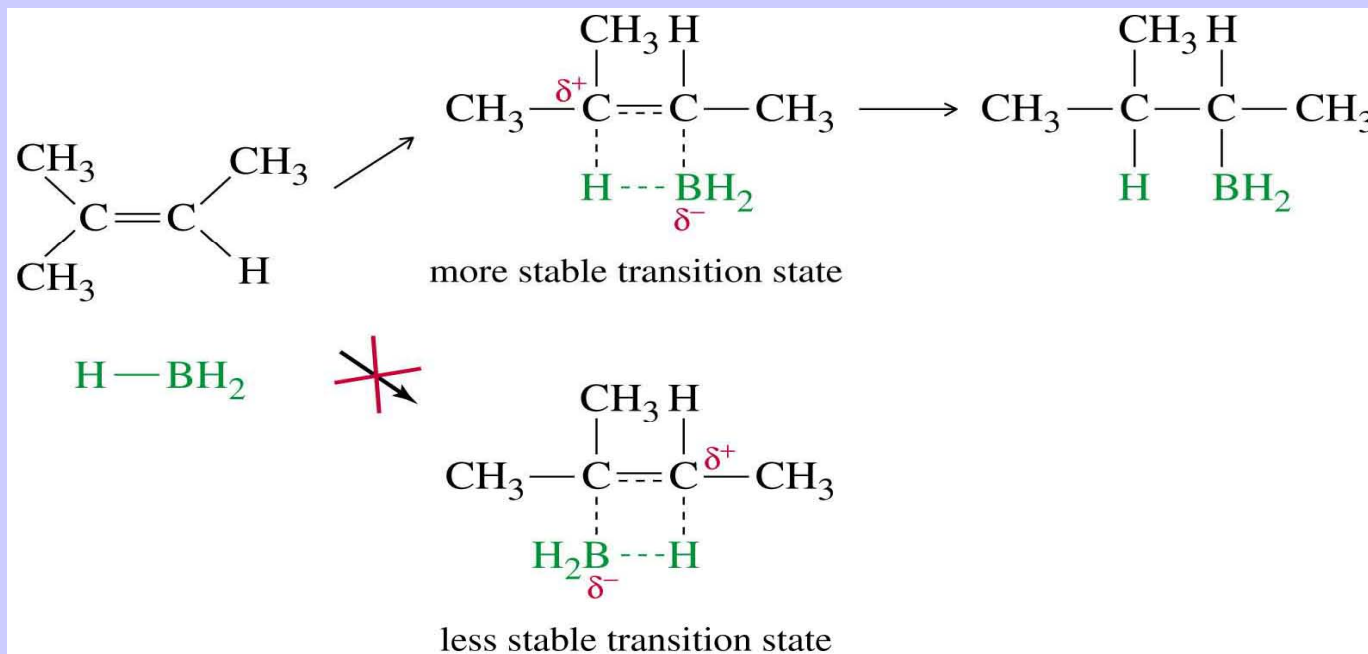


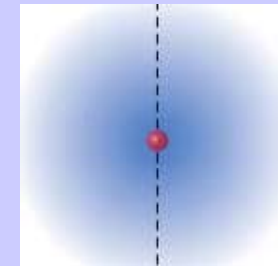
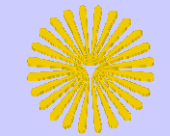


# مکانیسم

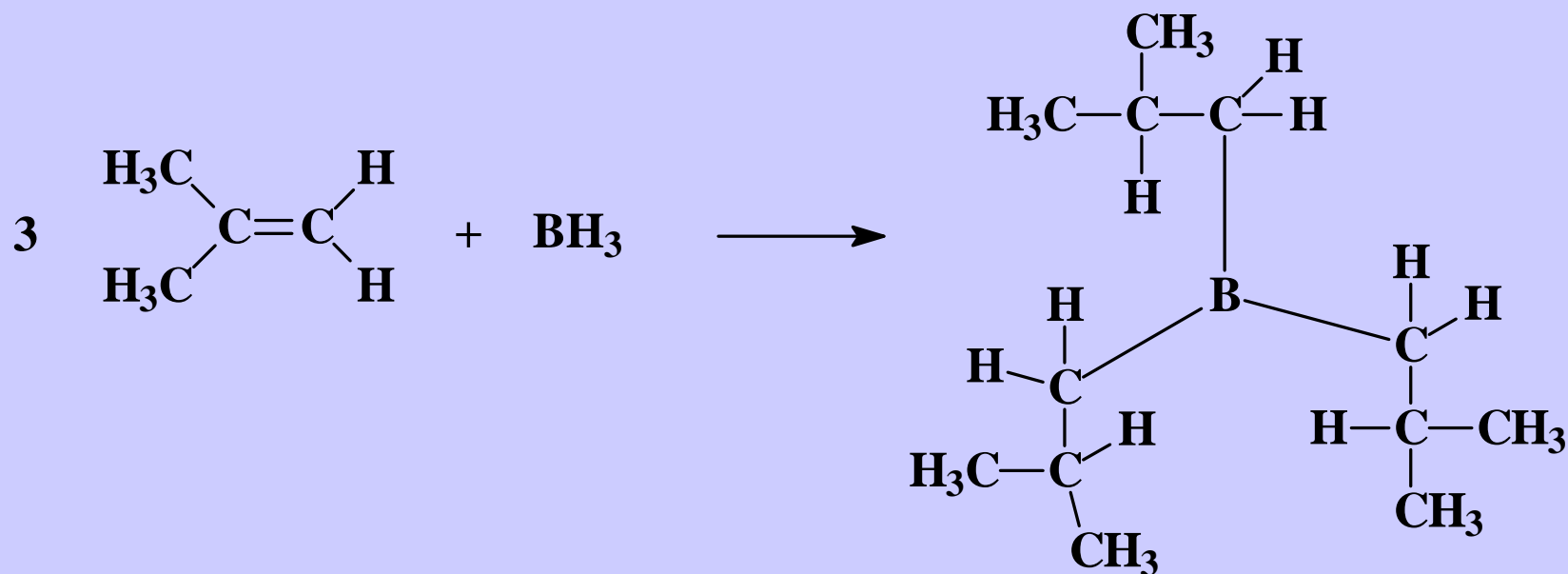


- بوران داراي کمبود الکترون به کربن داراي استخلاف کمتر افزوده مي شود.
- کربن ديگر يك بار مثبت بدست مي آورد.
- H به کربن مجاور در جهت يکسان اضافه مي شود. (سين)

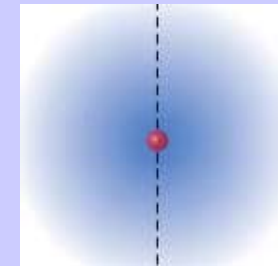
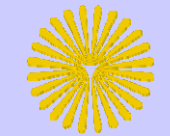




## ثری الکیل بطور عملی

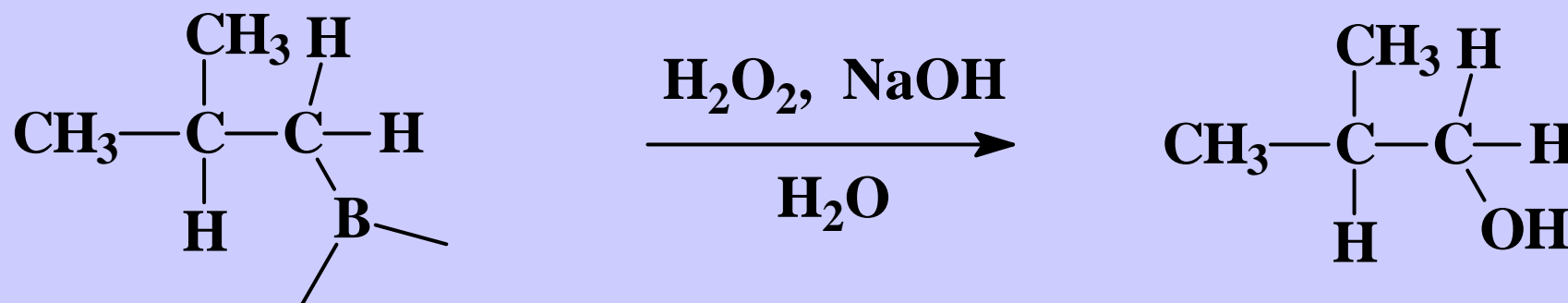


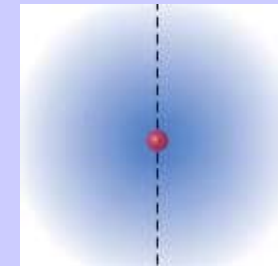
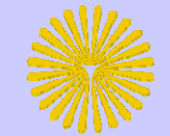
بوران کربن کمتر استخلاف شده را ترجیح می دهد چون ممانعت فضایی اهمیت بیشتری از توزیع بار دارد.



## اکسایش الکل

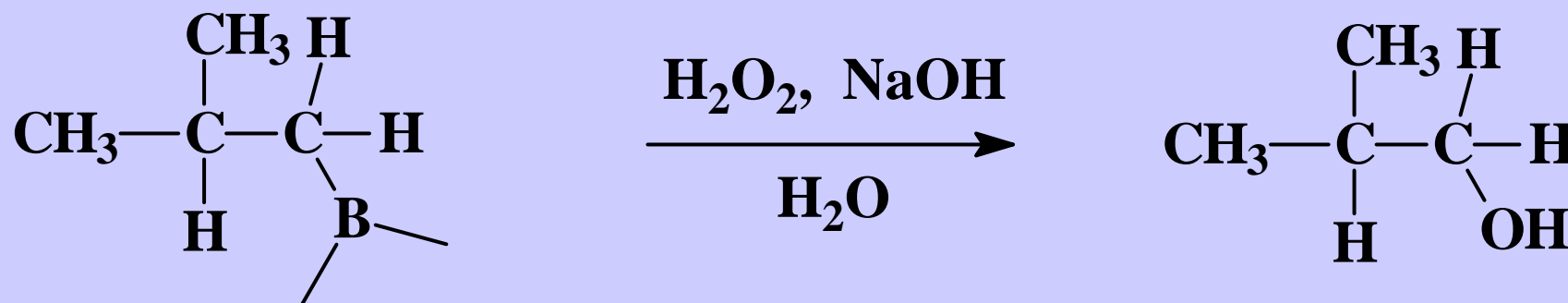
- اکسایش آلکیل بوران با پروکسید هیدروژن تولید الکل می کند.
- جهت گیری آنتی مارکونیکوف است.

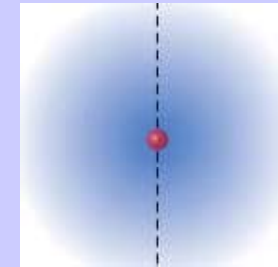




## اکسایش الکل

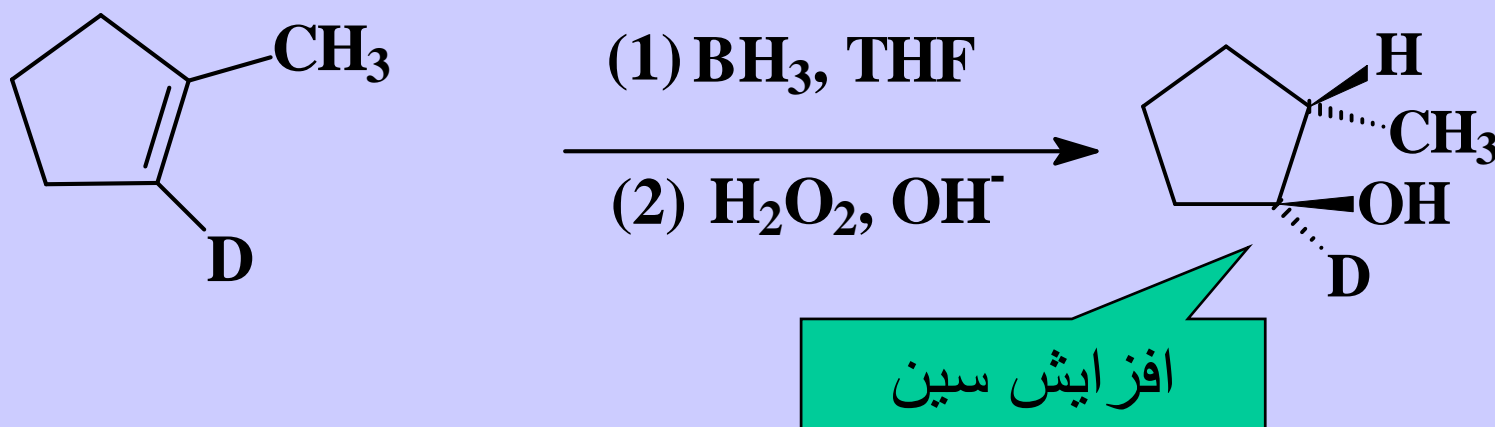
- اکسایش آلکیل بوران با پروکسید هیدروژن تولید الکل می کند.
- جهت گیری آنتی مارکونیکوف است.

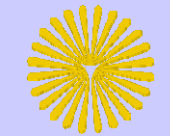




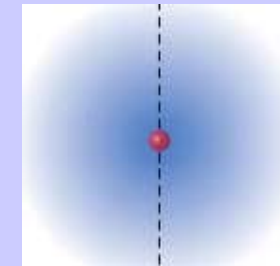
## پیش بینی محصول

محصول واکنش آلکن معین با بوران در THF، و به دنبال آن اکسایش با پروکسید هیدروژن را پیش بینی کنید.

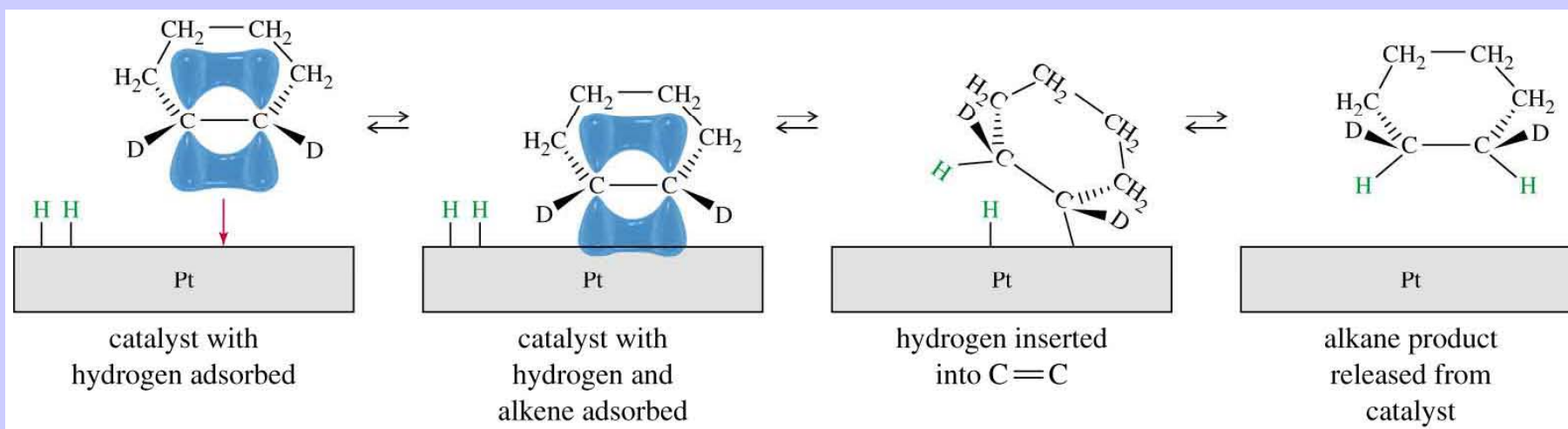


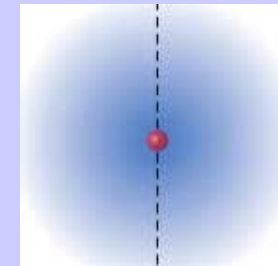
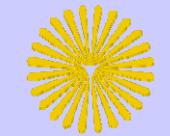


# هیدروژن دار کردن



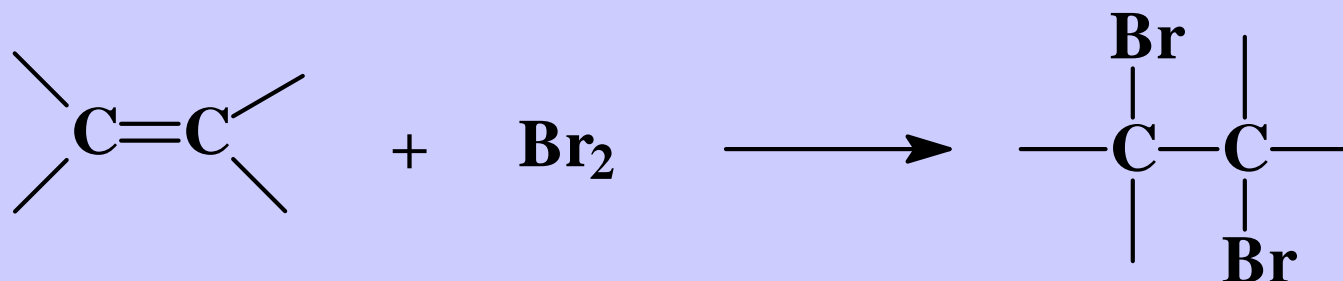
- $\text{Alkene} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Alkane}$
- کاتالیزور لازم دارد، معمولاً Pt ، Pd یا Ni .
- فلز بصورت ذرات ریز و ناهمگن میباشد.
- افزایش سین میباید.





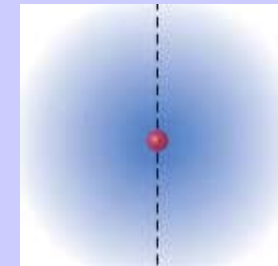
## افزایش هالوژنها

- $\text{Cl}_2$  ،  $\text{Br}_2$  و بعضی اوقات  $\text{I}_2$  برای تشکیل یک دی برمید مجاور به پیوند دوگانه اضافه می شوند.
- افزایش بصورت آنتی است، پس واکنش فضاویژه است.

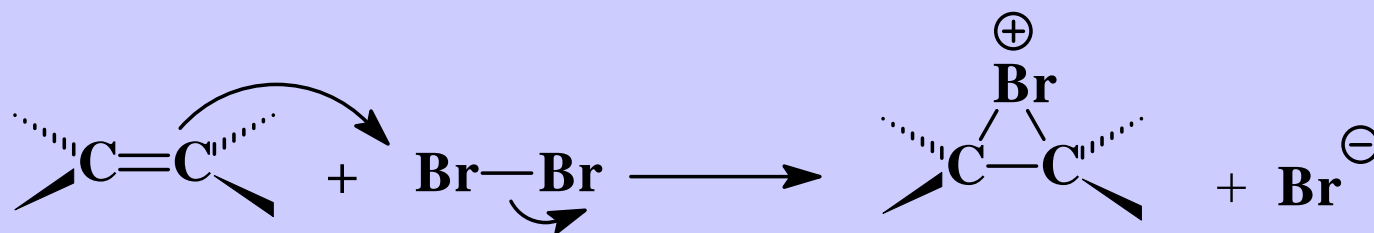




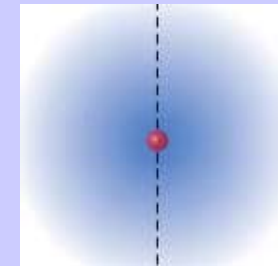
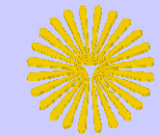
## مکانیسم هالوژن دار کردن



- الکترونهاي pi به مولکول برم حمله مي کنند.
- يك يون برميد از هم جدا شود.
- حدواسط يك يون برمونيوم حلقه ای است.

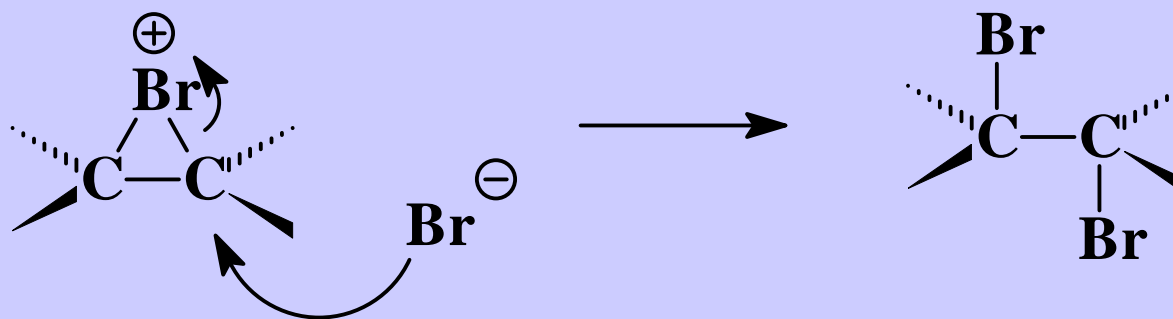


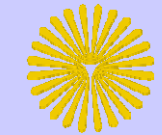




## مکانیسم (2)

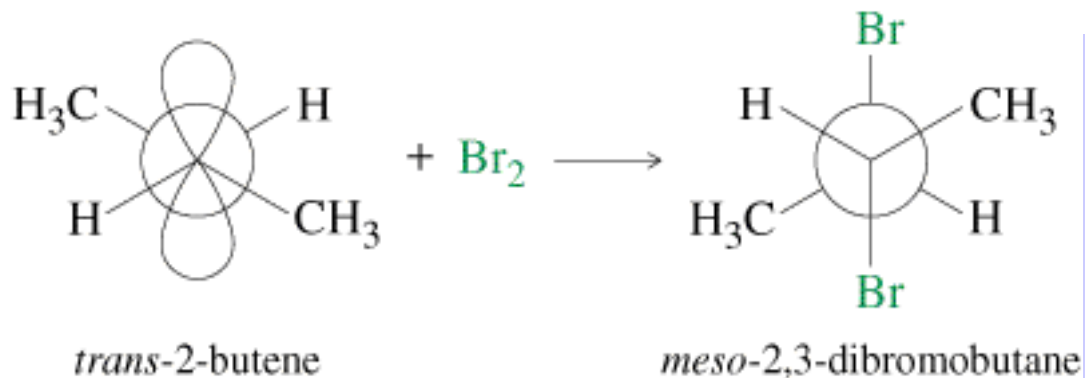
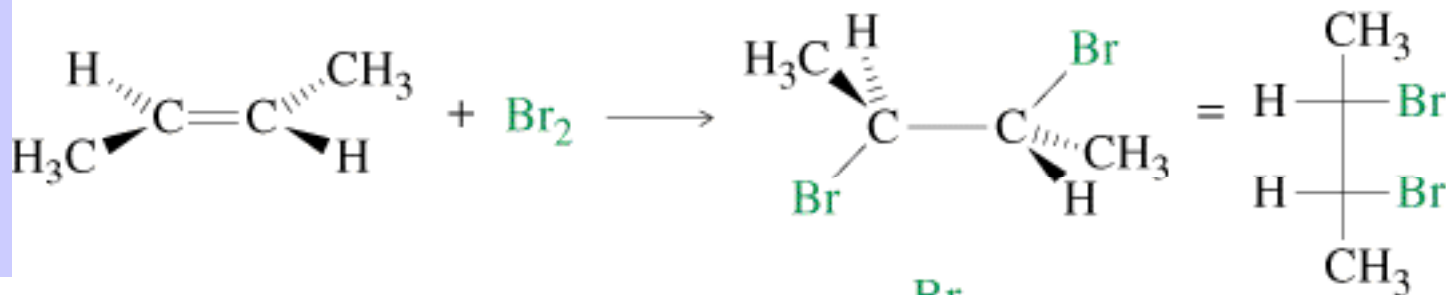
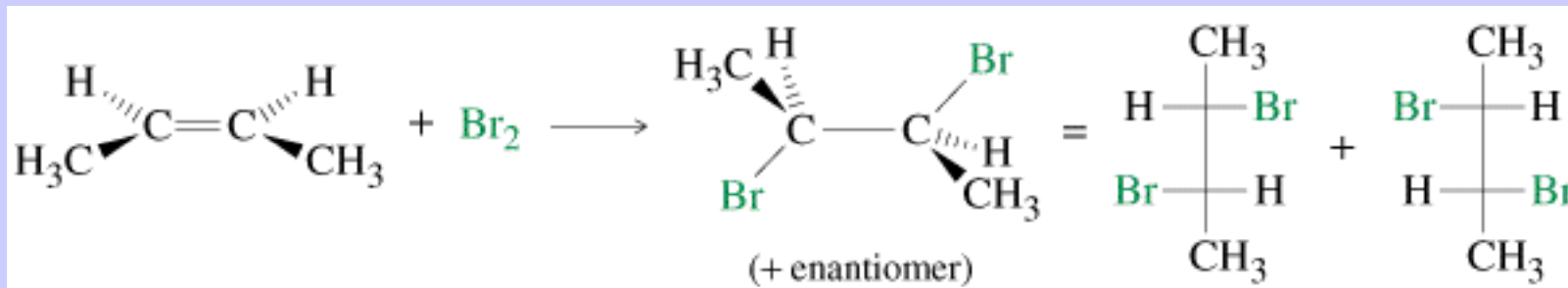
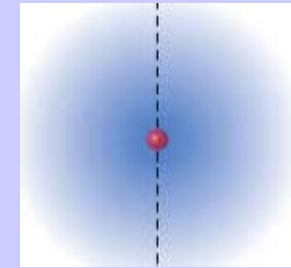
یون هالید از طرف پایین به حلقه سه عضوی حمله میکند.

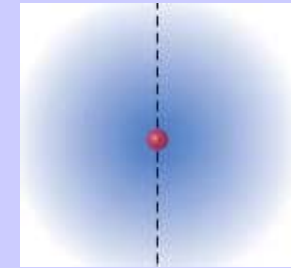
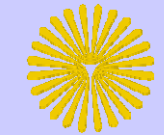




دانشگاه پیام نور

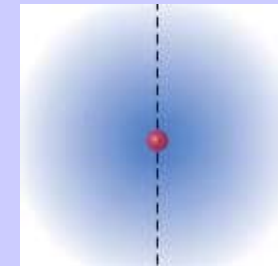
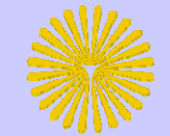
# نمونه هایی از واکنشهای فضا ویژه





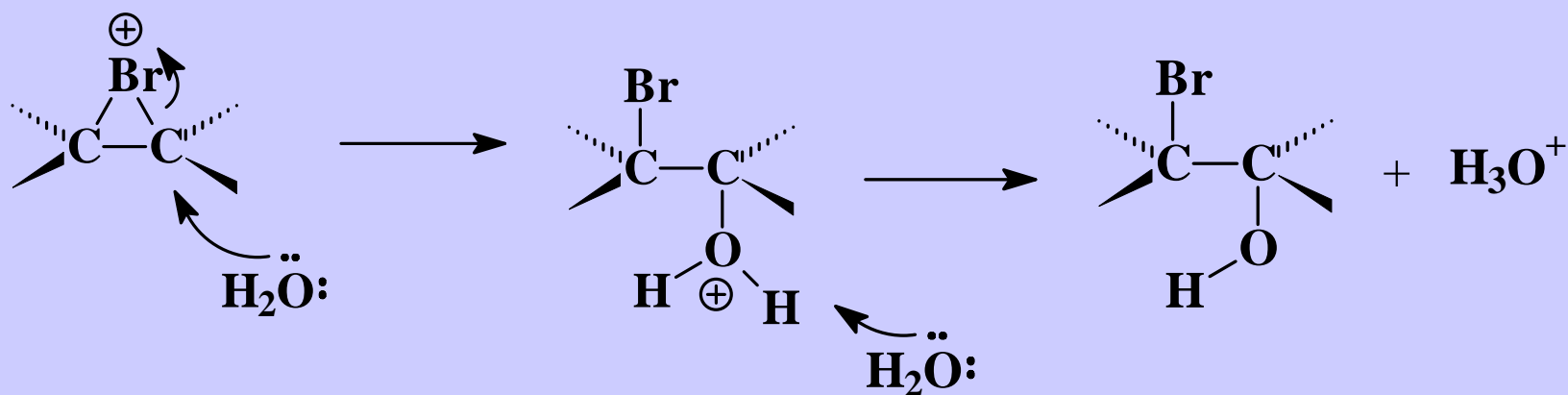
## آزمونی برای ترکیب اشباع نشده

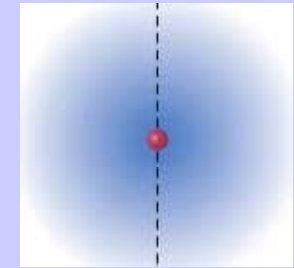
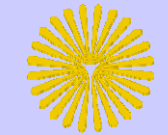
- $\text{Br}_2$  در  $\text{CCl}_4$  (رنگ تیره قرمز - قهوه ای) به آلکن در حضور نور اضافه می شود.
- رنگ بسرعت از بین رفته برم به پیوند دوگانه افزوده می شود.
- زایل شدن رنگ برم آزمونی برای حضور پیوند دوگانه است.



## تشکیل هالویدرین

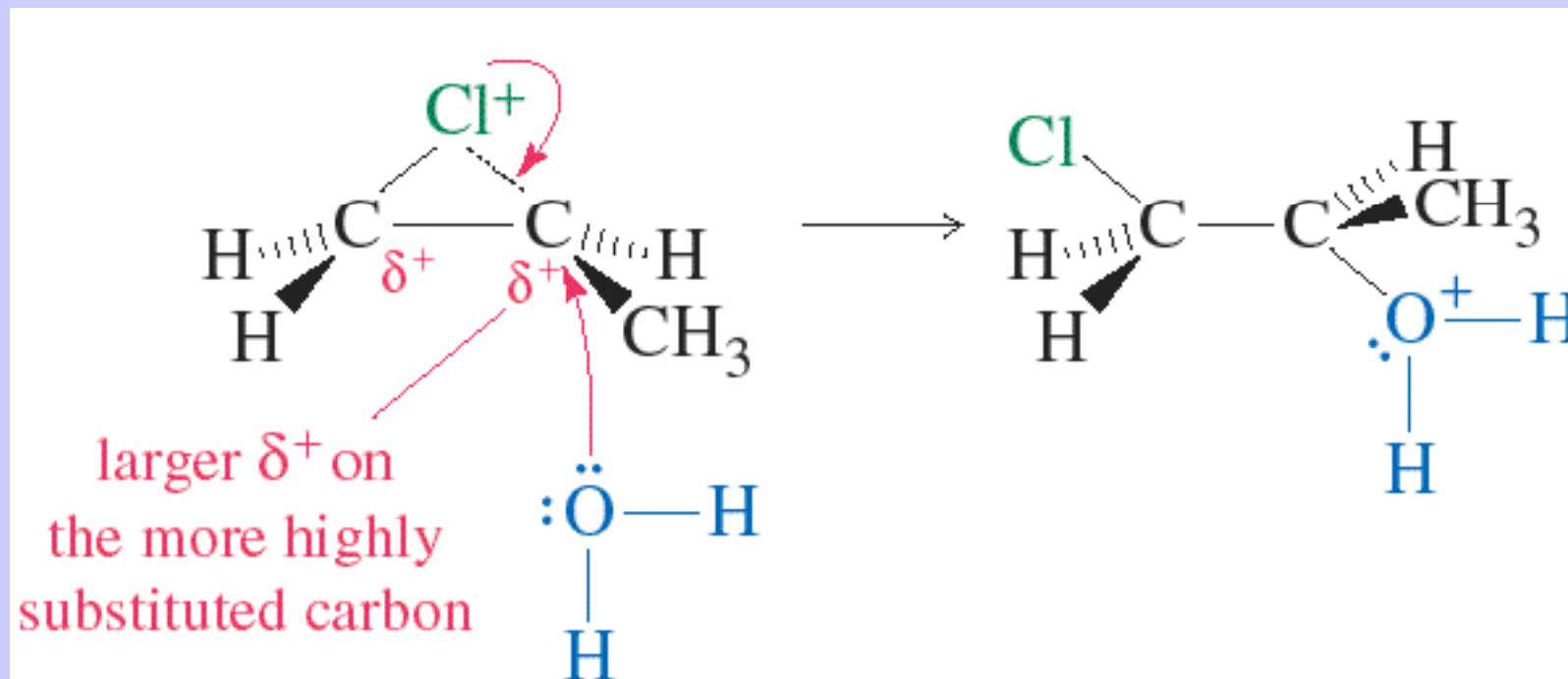
- اگر يك هالوژن در حضور آب افزوده شود، هالویدرین تشکیل می شود.
- به عوض یون هالید آب بعنوان يك هسته دوست عمل میکند.
- محصول آنتی و مارکونیکوف است.

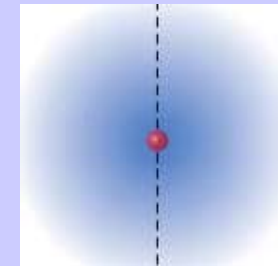
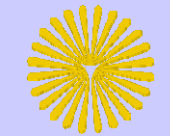




## جهت گيري ویژه

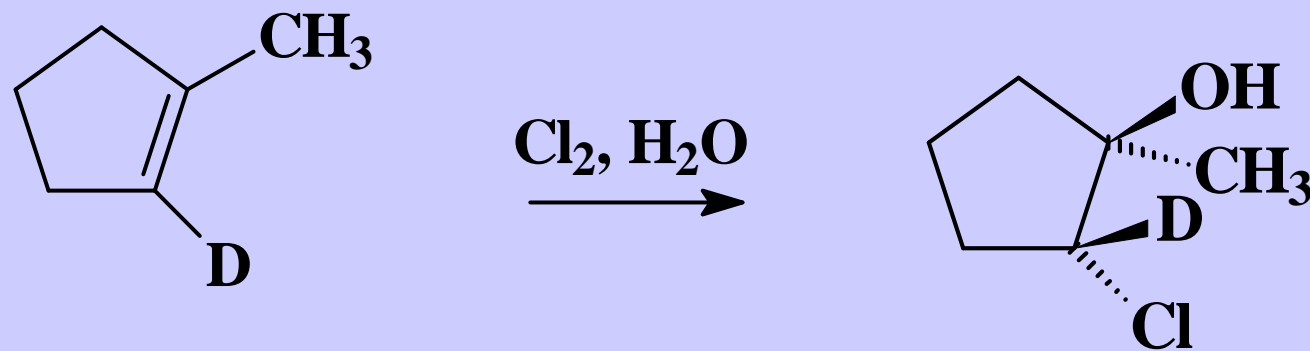
کربن بیشتر استخلاف شده بار مثبت زيادترى دارد،  
بنابراين هسته دوست به آن حمله مي کند.

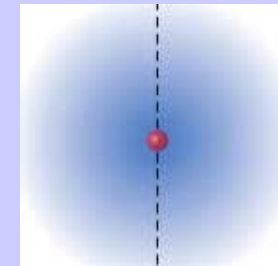
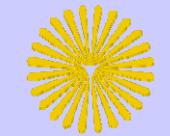




## پیش بینی محصول

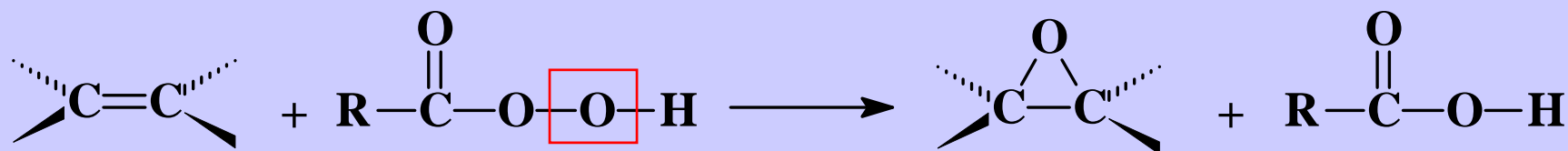
محصول واکنش آلکن مشخص با کلر در آب را پیش بینی کنید.

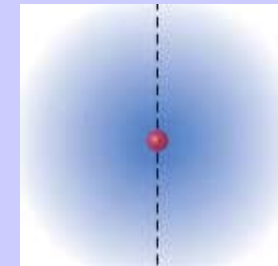
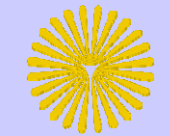




## اپوکسیددار کردن

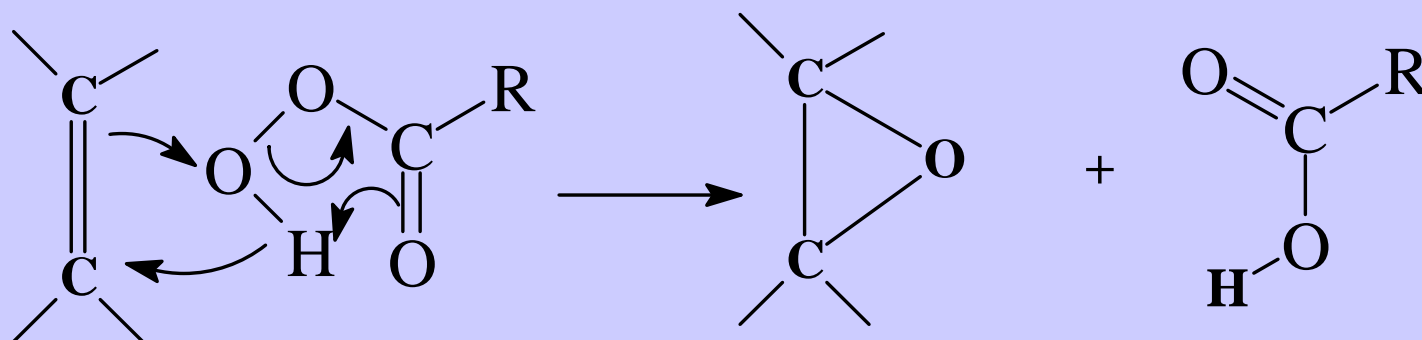
- آلکن با یک پروکسی اسید برای تشکیل اپوکسید واکنش می دهد (محصول حاصل اکسیران نیز نامیده می شود).
- واکنشگر معمول پروکسی بنزویک اسید است.



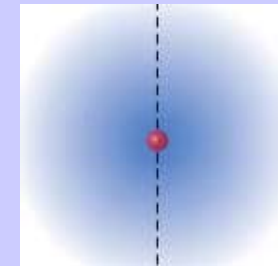
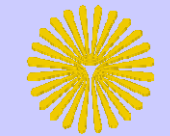


## مکانیسم

مرحله اول واکنش بطور همزمان اتفاق می افتد. چندین پیوند همزمان هم شکسته و هم تشکیل می شود.

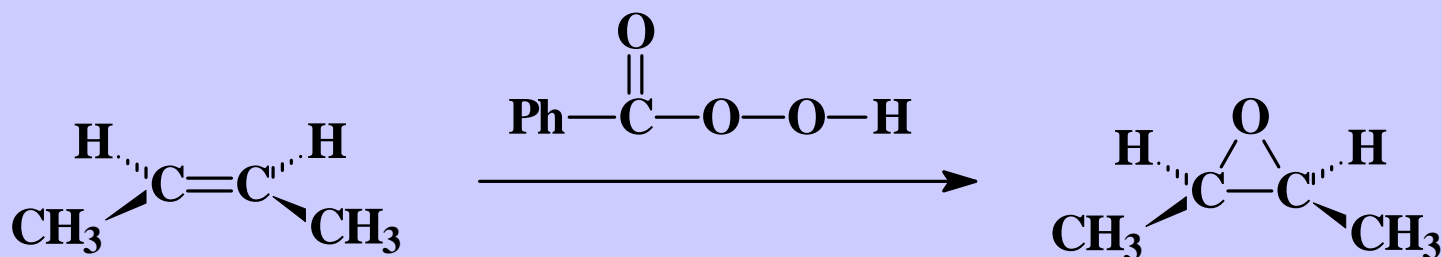


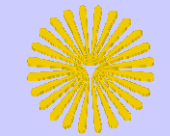




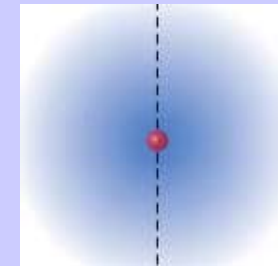
## شیمی فضایی اپوکسید

بعد از تشکیل پیوند امکان چرخش حول پیوند دوگانه کربنها وجود ندارد، شیمی فضایی سیس یا ترانس حفظ می شود.

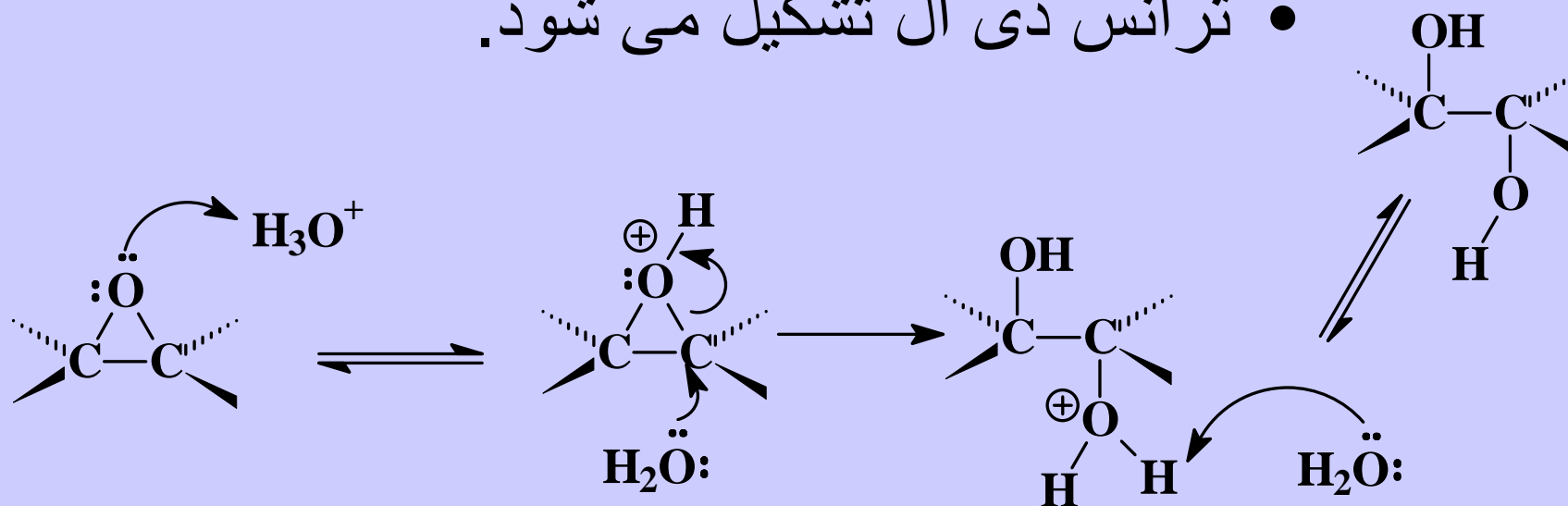


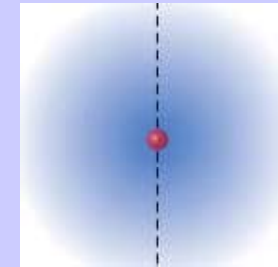


# شکستن حلقه اپوکسید



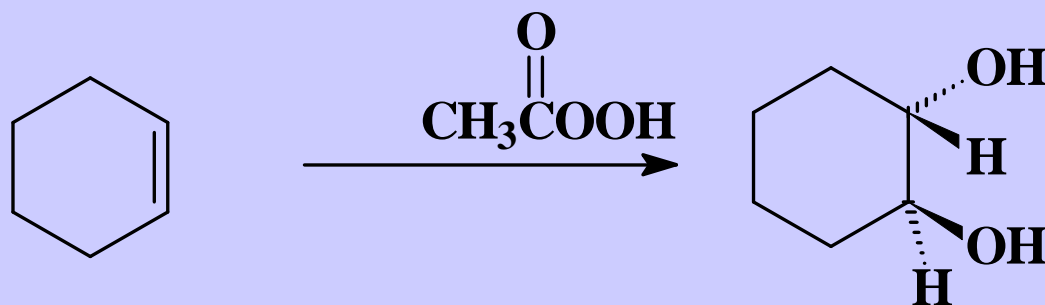
- اسید واکنش را تسریع می کند.
- آب به اپوکسید پروتون دار حمله می کند.
- ترانس دی ال تشکیل می شود.





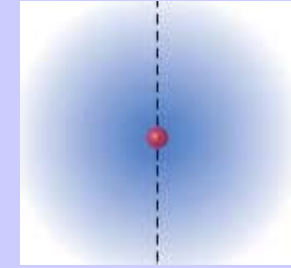
## انجام واکنش در یک مرحله

- برای سنتز گلیکول بدون جدا کردن اپوکسید، از پروکسی استیک اسیدآبی یا پروکسی فرمیک اسید استفاده می کنند.
- واکنش دارای ویژگی فضایی است.





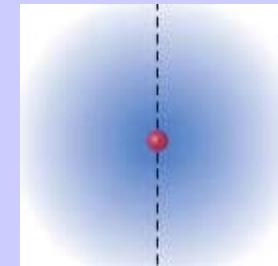
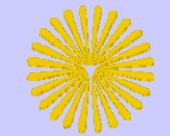
# هیدروکسی دار کردن آلکنها بصورت سین



- آلکن به سیس-۱،۲-دی ال تبدیل می شود:
- دو واکنشگر:

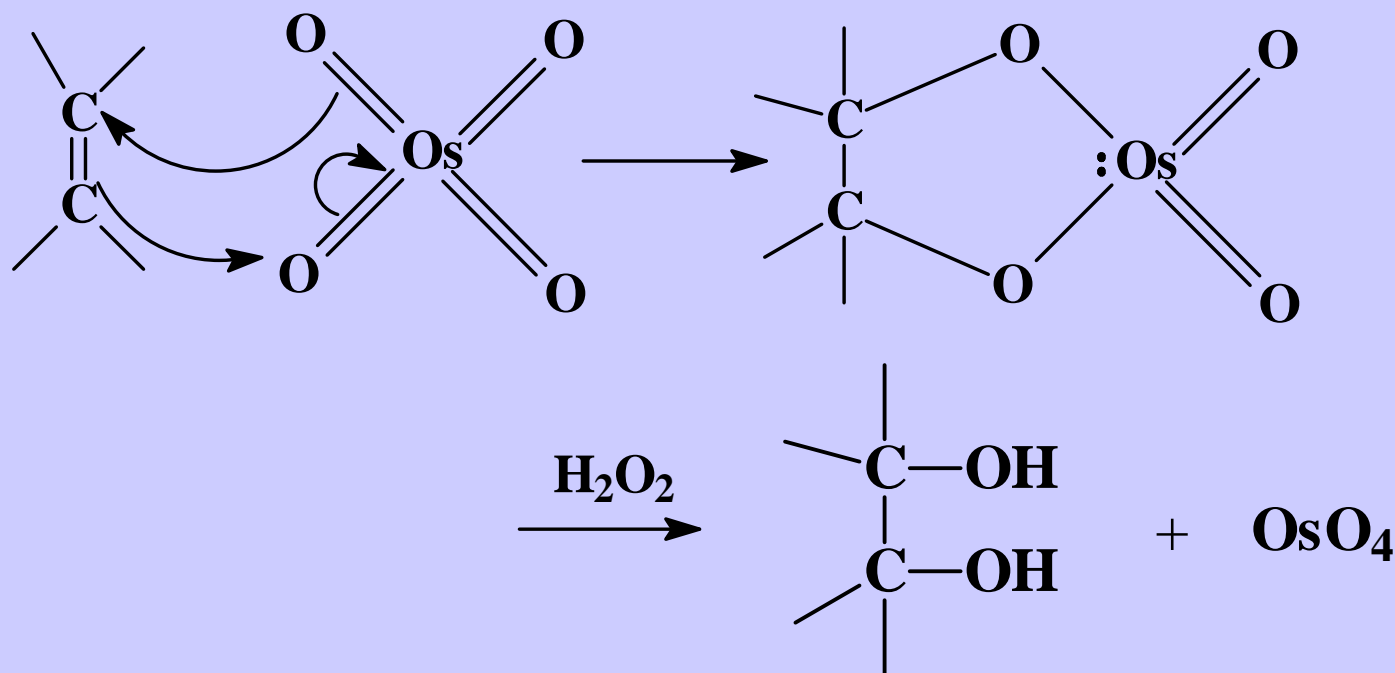
➤ اسیم تتراکسید (گران است) اضافه کردن پراکسید  
هیدروژن پروکسید هیدروژن و یا

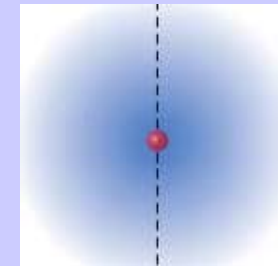
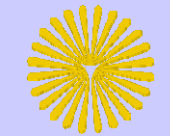
➤ پتاسیم پرمنگنات آبی رقیق و سرد و به دنبال آن آبکافت  
بوسیله باز



# مکانیسم با $\text{OsO}_4$

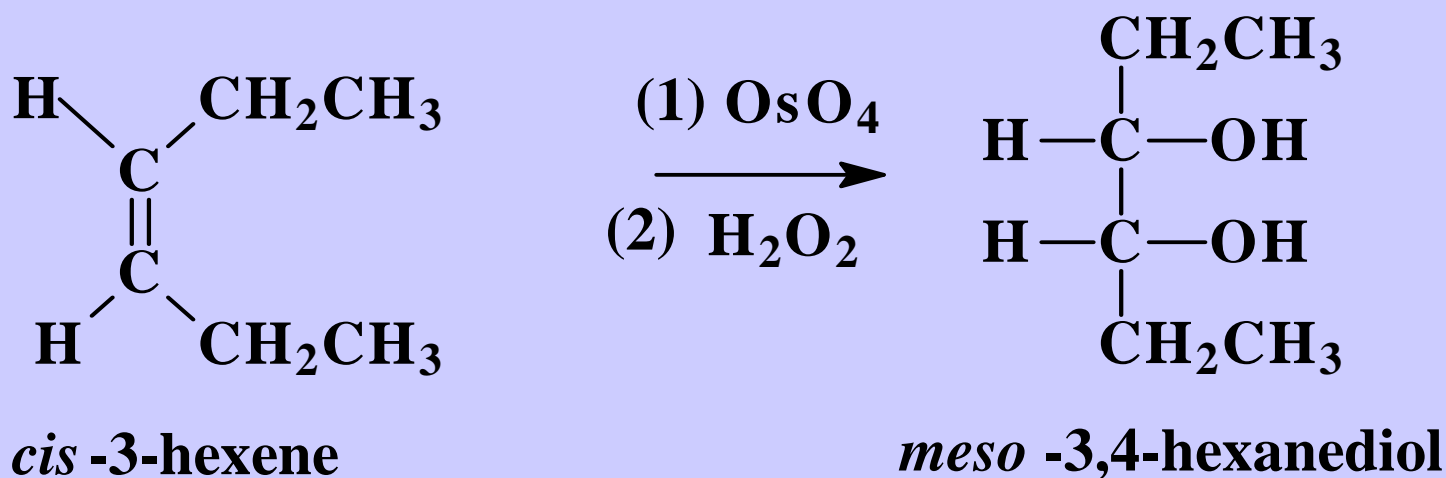
دو اکسیژن برای تشکیل یک استر حلقوی همزمان با هم برای تشکیل محصول سیس، با آلکن ترکیب می شوند.

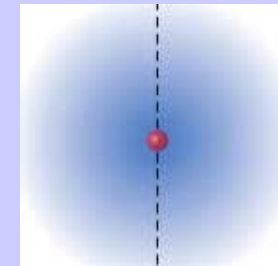
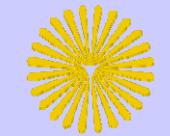




## ویژگی فضایی

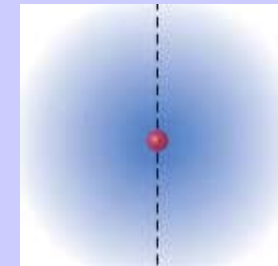
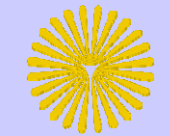
اگر یک کربن کایرال تشکیل شود، فقط یک ایزومر فضایی تولید می شود (یا یک جفت انانتیومر).





## شکسته شدن اکسایشی

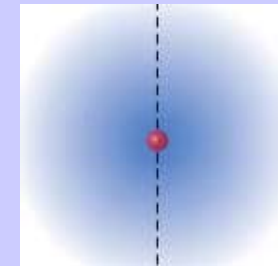
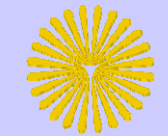
- هر دو پیوند سیگما و پی شکسته می شوند.
- $C=O$  به  $C=C$  تبدیل می شود.
- دو روش:
  - $KMnO_4$  گرم یا غلیظ یا اسیدی
  - اوزون کافت
- برای تعیین موقعیت یک پیوند دوگانه در ترکیب مجهول استفاده می شود.



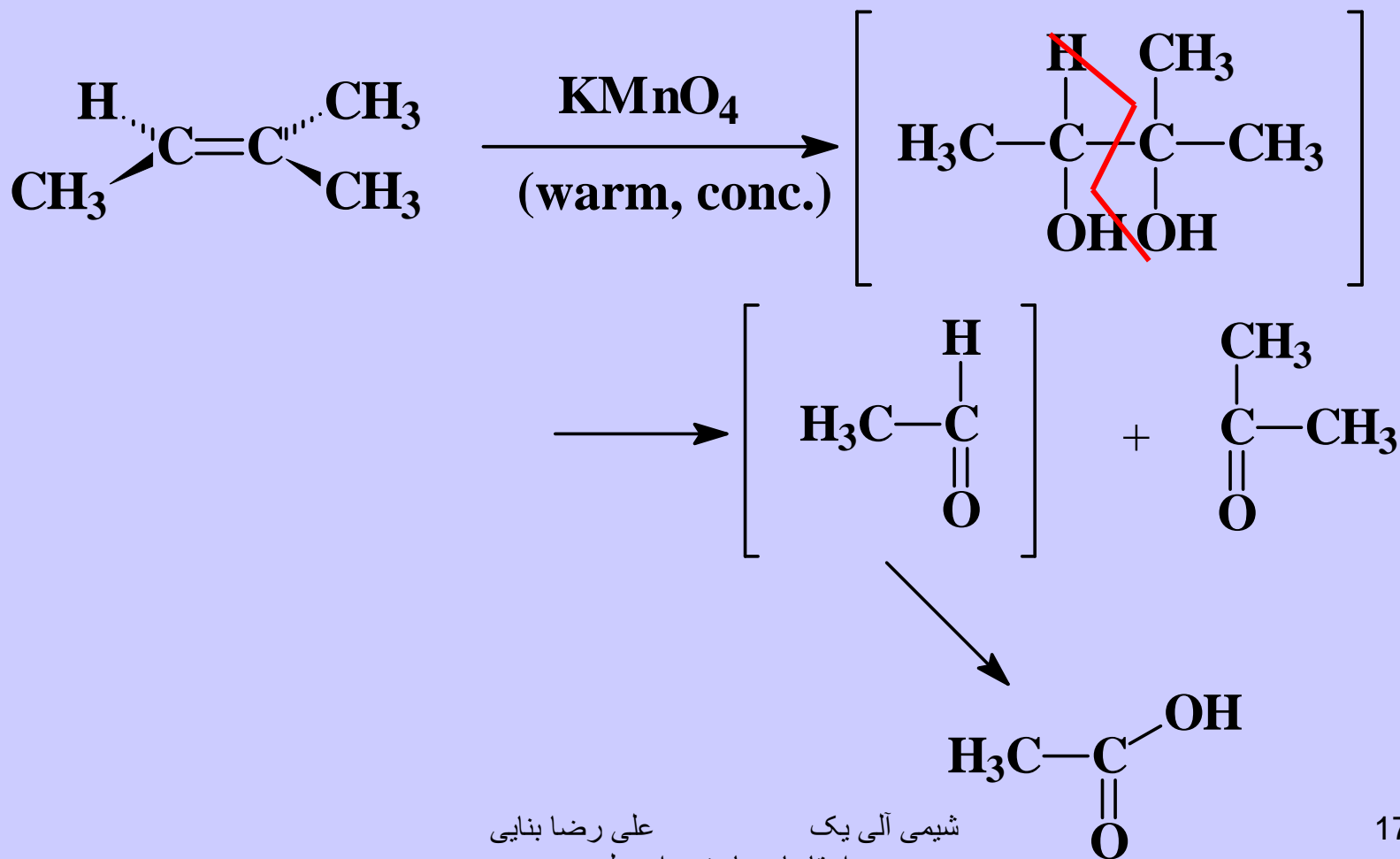
## شکسته شدن با $\text{MnO}_4^-$

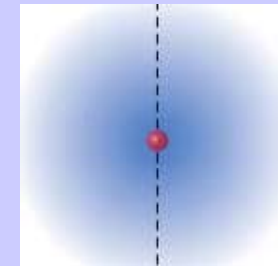
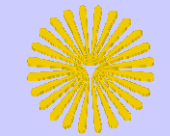
- پرمنگنات يك عامل اكسيد كننده قوي است.
- ابتدا گلیکول تشکیل شده سپس اکسیداسیون بیشتر رخ میدهد.
- کربنهاي دو استخلافی به کتونها تبدیل می شوند.
- کربنهاي تک استخلافی به اسیدهاي کربوکسیلیک تبدیل می شوند.
- $=\text{CH}_2$  انتهایي به  $\text{CO}_2$  تبدیل می شود.





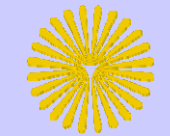
# مثال



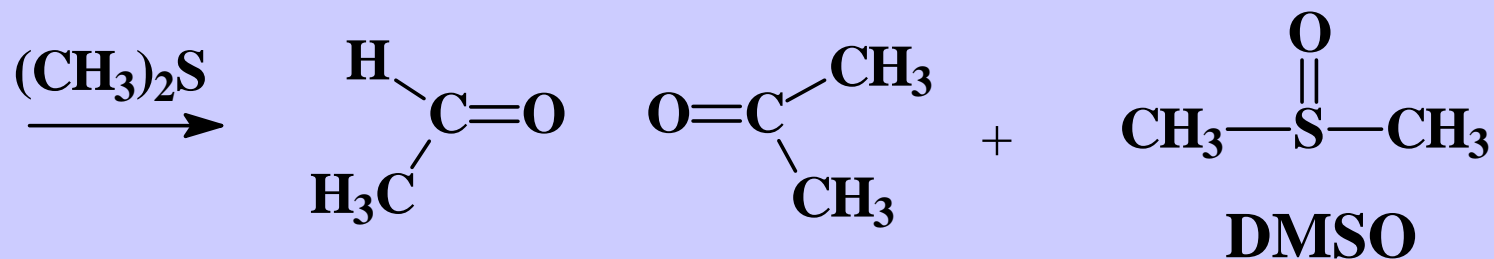
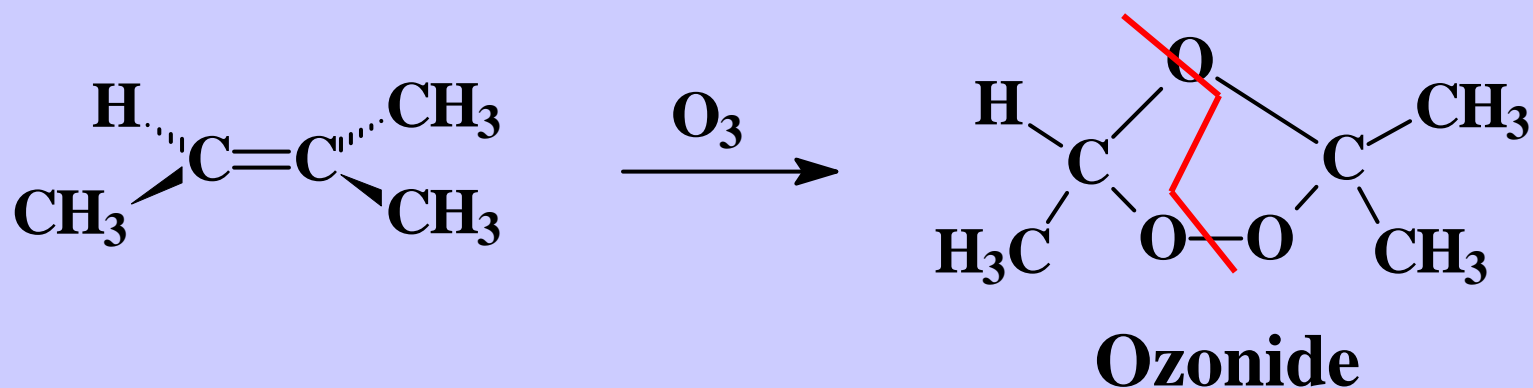
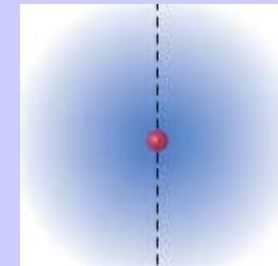


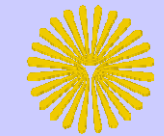
## اوزون کافت

- واکنش با اوزون تشکیل یک اوزونید می دهد.
- اوزونیدها قابل جداسازی نیستند، اما با یک عامل کاهنده ملایم مثل یا دی متیل سولفید تحت تأثیر قرار می گیرند.
- اکسید کننده ملایم تر از پرمنگنات.
- محصولات واکنش کتونها و آلدهیدها هستند.

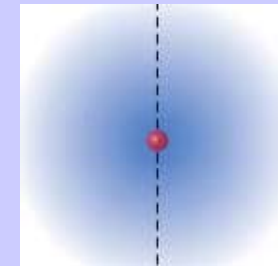


# نمونه اوزون کافت

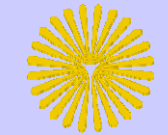




## مروری بر سنتز آلکنها

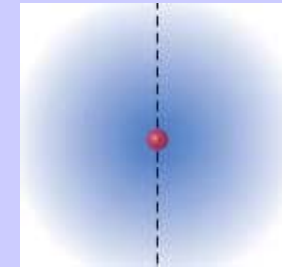


- E2 دهیدرو هالوژناسیون (-HX)
- E1 دهالوژناسیون (-HX)
- دهالوژناسیون دی برومید های همسایه (-X2)
- دهیدراسیون الکنها (-H<sub>2</sub>O)

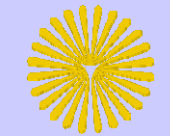


دانشگاه پیام نور

## برداشتن HX از طریق E2

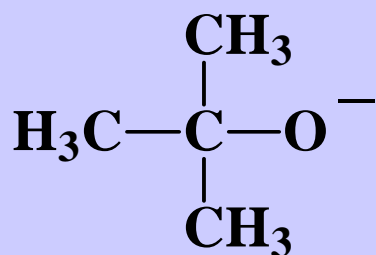
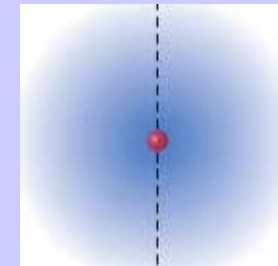


- باز قوی  $H^+$  همچنین  $X^-$  را از کربن مجاور هم جدا میکند.
  - الکیل هالیدهای نوع سوم و نوع دوم با گروههای حجیم محصول خوبی میدهند.
  - اگر معمولاً تشکیل محصول استخلافی می دهد توصیه میشود که از بازهای حجیم استفاده شود.
- =>

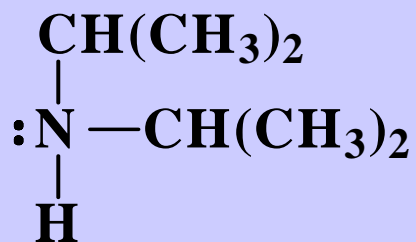


دانشگاه پیام نور

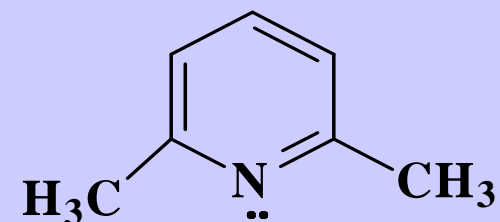
# برخی بازهای حجیم



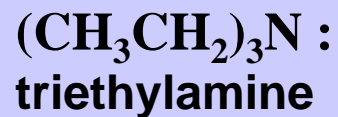
*tert*-butoxide



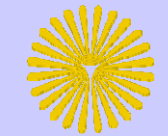
diisopropylamine



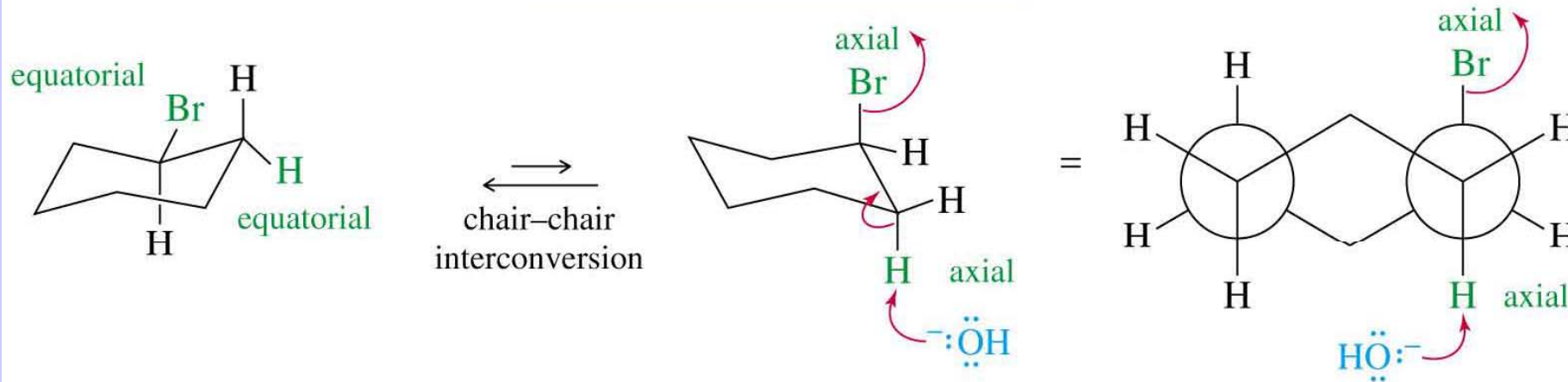
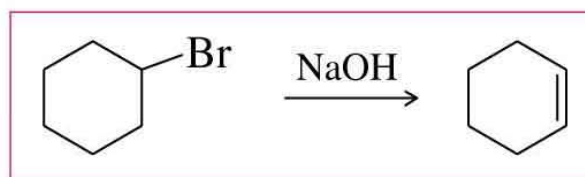
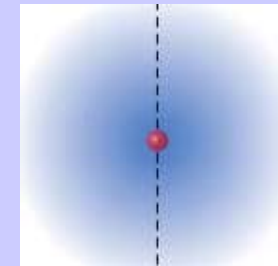
2,6-dimethylpyridine



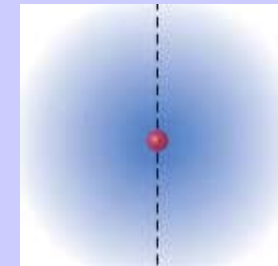
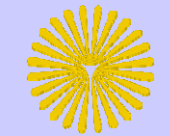
=>



# سیکلو هگز انهای: E2



=> گروههای ترک کننده باید ترانسهای دوماحوری باشد.

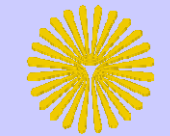


## برداشتن HX از طریق E1

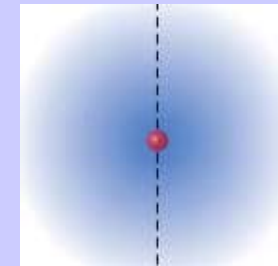
- هالیدهای نوع دوم یا نوع سوم.
- تشکیل حد واسط کربوکاتیون .
- نوکلئوفیل ضعیف.
- معمولاً محصولات استخلافی نیز دارد.

=>



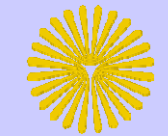


## آبزدایی از الکلها

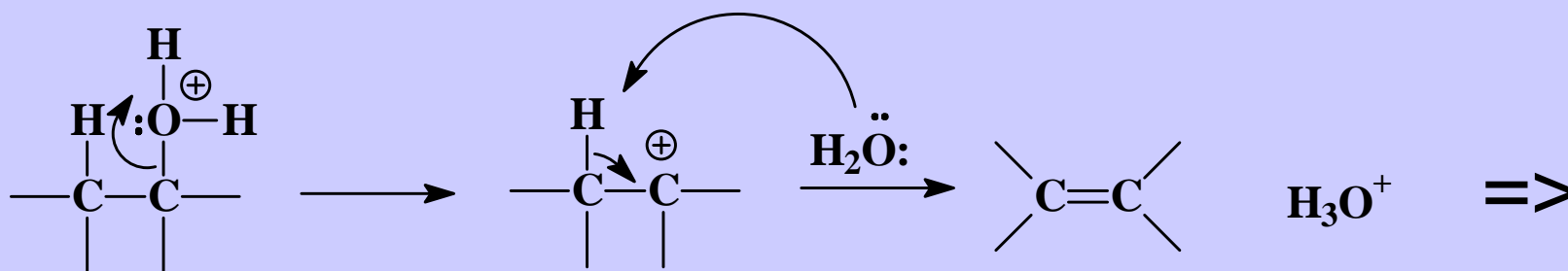
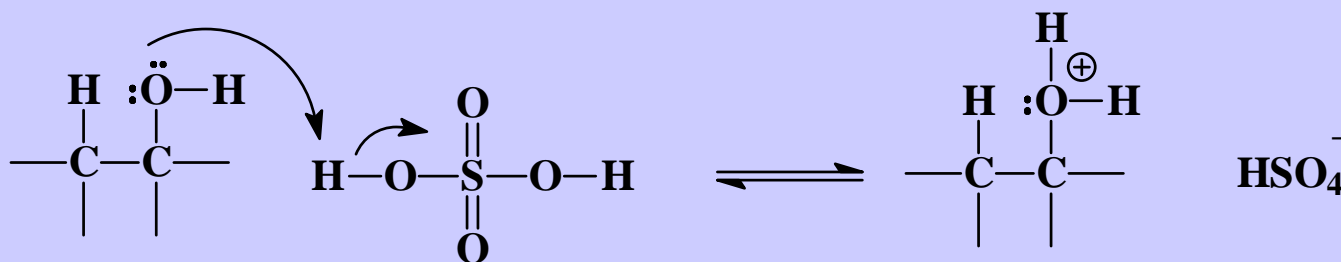
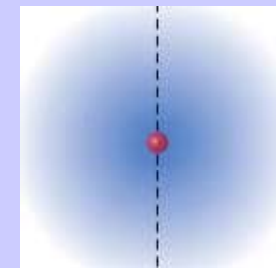


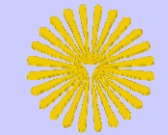
- واکنش برگشت پذیر.
- استفاده از اسید سولفوریک یا اسید فسفریک غلیظ؛ خارج کردن الکن دارای نقطه جوش پائین بعد از تشکیل آن.
- پروتوندار کردن  $\text{OH}$  آنرا به یک گروه ترک کننده خوب تبدیل میکند ،  $\text{HOH}$
- کربوکاتیون واسطه ، شبیه  $\text{E1}$
- حلال پروتونی  $\text{H}^+$  مجاور را بر میدارد.

=>

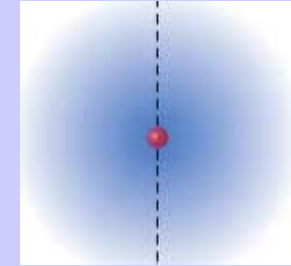


# مکانیسم آزدایی

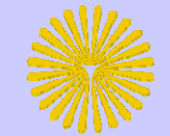




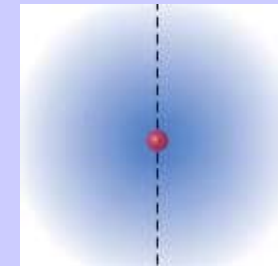
# روشهای صنعتی تهیه آلکنها



- کراکینگ کاتالیزوری نفت خام.
  - زنجیر بلند آلکان بایک کاتالیزور حرارت داده میشود برای تبدیل شدن به یک الکن و آلکان کوتاهتر.
  - مخلوطهای پیچیده ای از محصولات تشکیل میشود.
- هیدروژن زدایی از آلکانها.
  - هیدروژن بوسیله گرما، کاتالیزور بر داشته شده است.
  - واکنش گرماگیر است.
- هیچیک از این روشها برای روشهای آزمایشگاهی مناسب نیست.



دانشگاه پیام نور



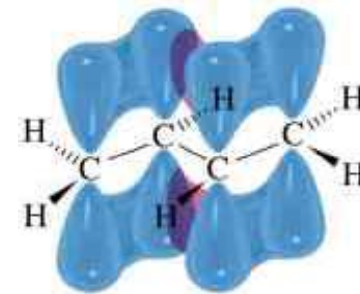
# پایان فصل سوم

شیمی آلی یک  
علی رضا بنایی  
استادیار پیام نور اردبیل



دانشگاه پیام نور

شیمی آلی یک

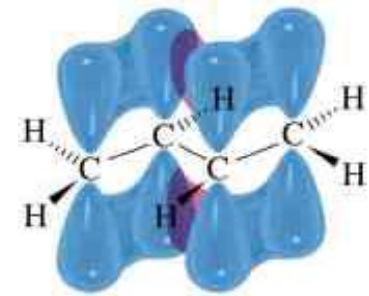


# فصل چهارم

## سیستم های مزدوج

علی رضا بنایی

پیام نور اردبیل



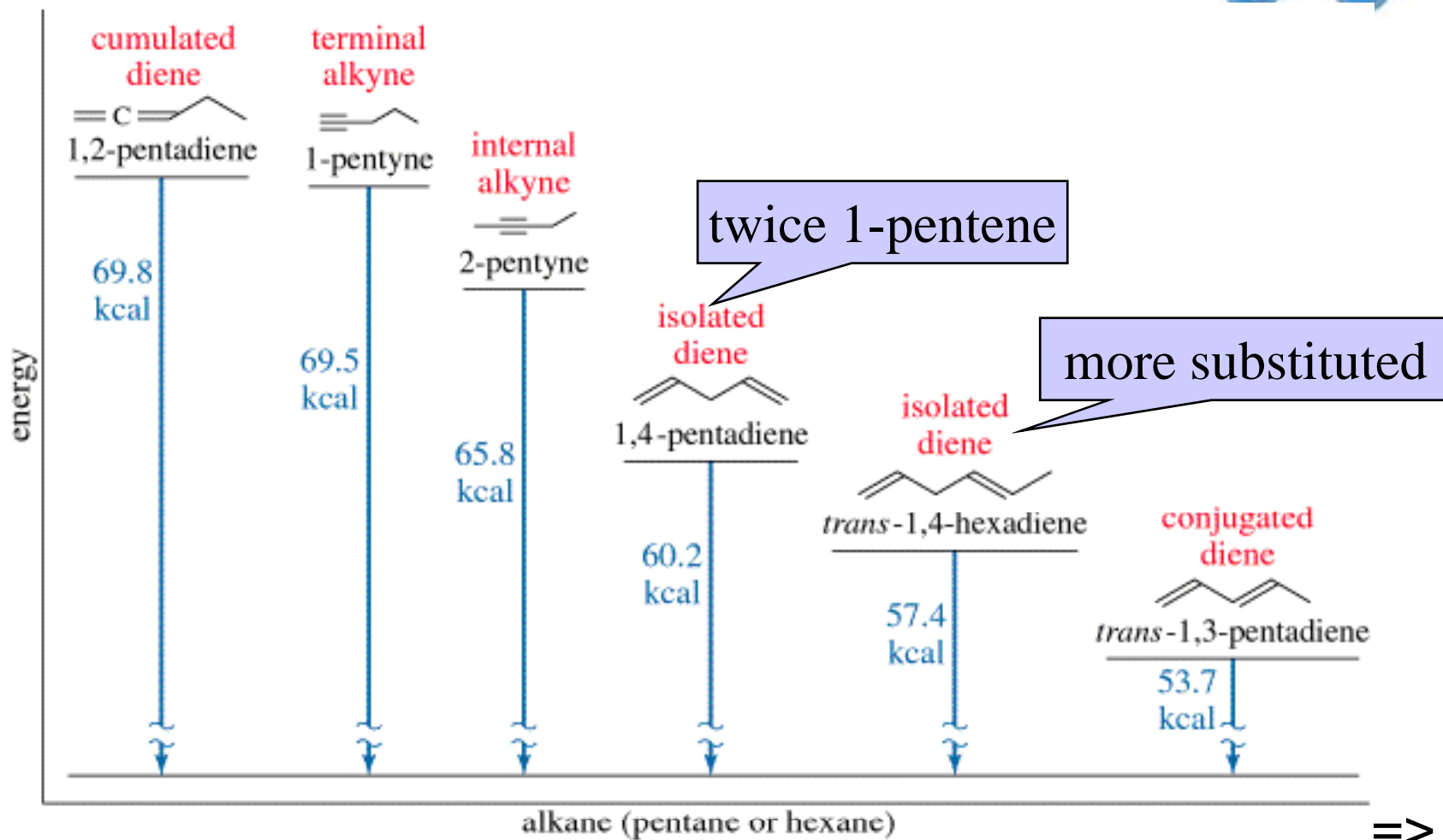
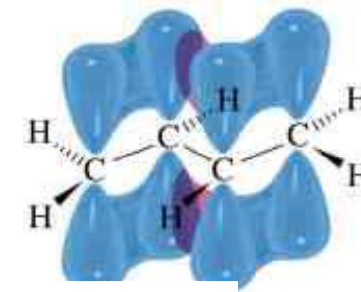
## تعریف

- پیوند های دوگانه مزدوج بوسیله یک پیوند ساده از هم جدا شده است. مثال: ۱ و ۳-پنتادی ان
- پیوند های دوگانه جدا جدا از هم بوسیله بیش از دو پیوند یا بیشتر از هم جدا میشود. ۱ و ۴- پنتادی ان
- در پیوند های دوگانه متناوب کربن های پیوند دوگانه پشت سر هم قرار دارند. مثال: ۱ و ۲- پنتادی ان.

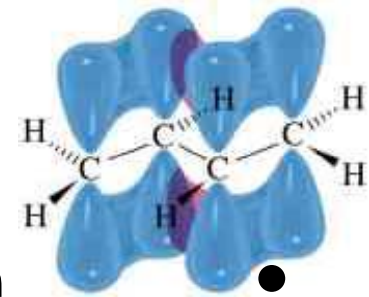
=>



# پایداری نسبی



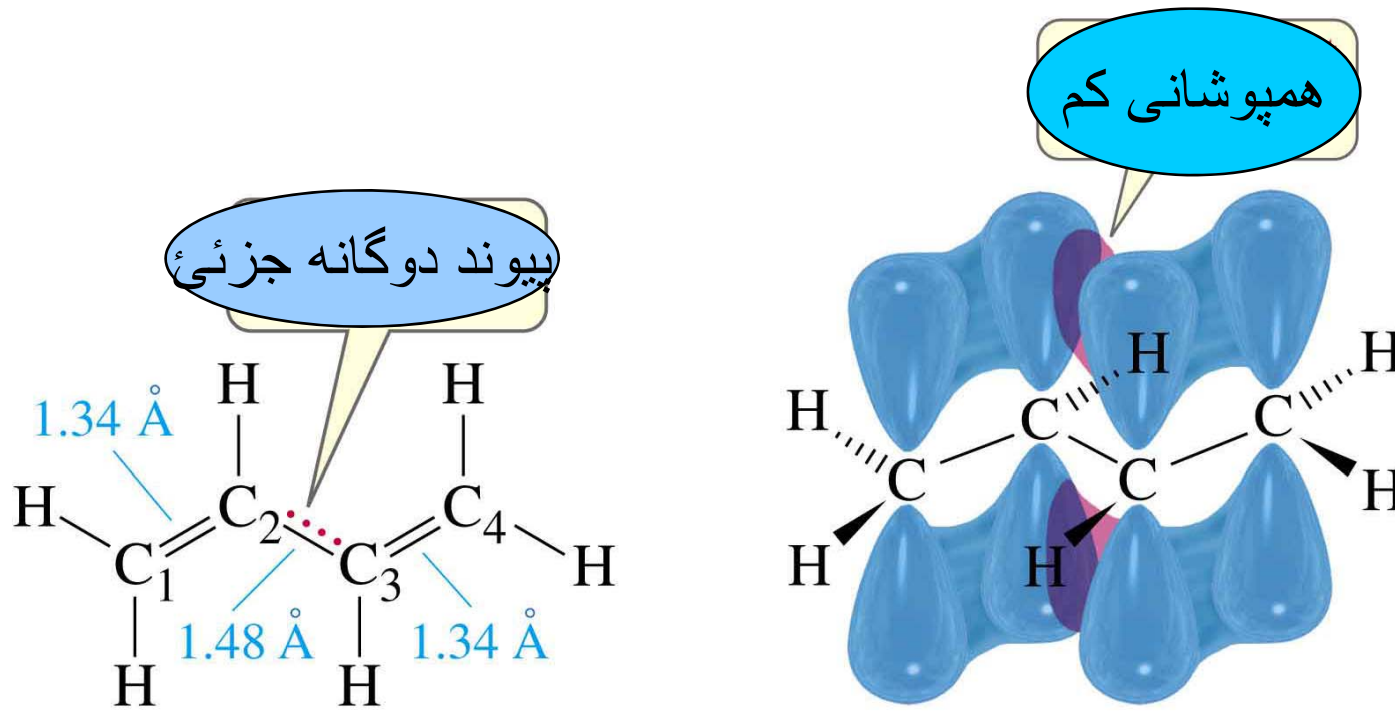
# ساختمان ۱ و ۳- بوتادی ان



پایدار ترین کانفرماسیون مسطح است.

پیوند های ساده از ۱.۵۴ Å کوتاهتر است.

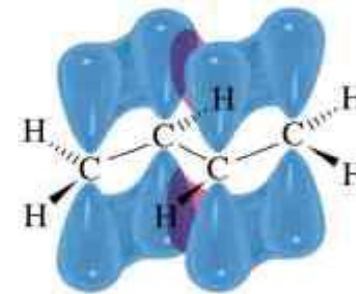
الکترون ها در مولکول غیر مستقر هستند.



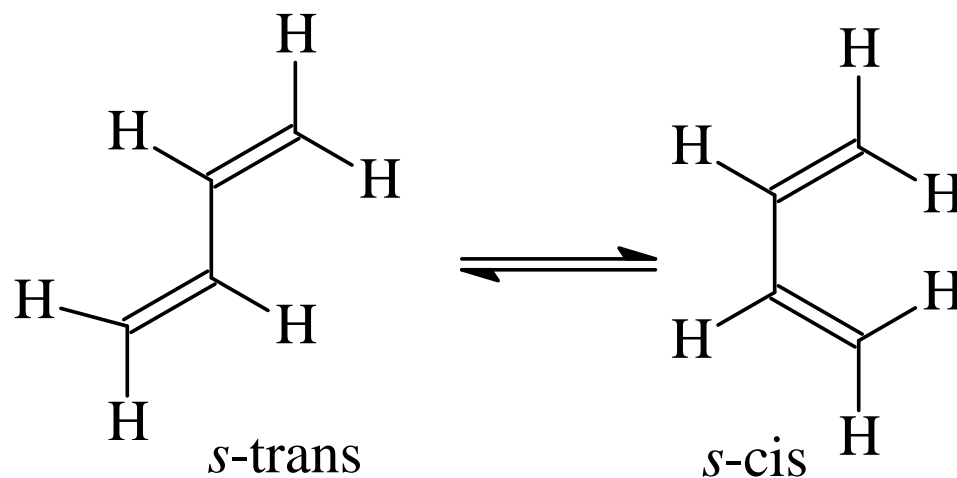


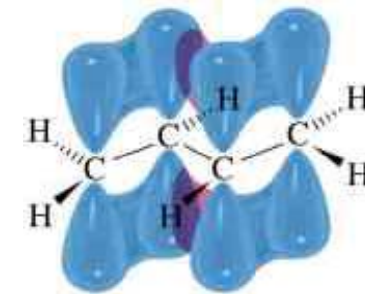


# کانفر ماسیون ۱ و ۳- بوتادی ان



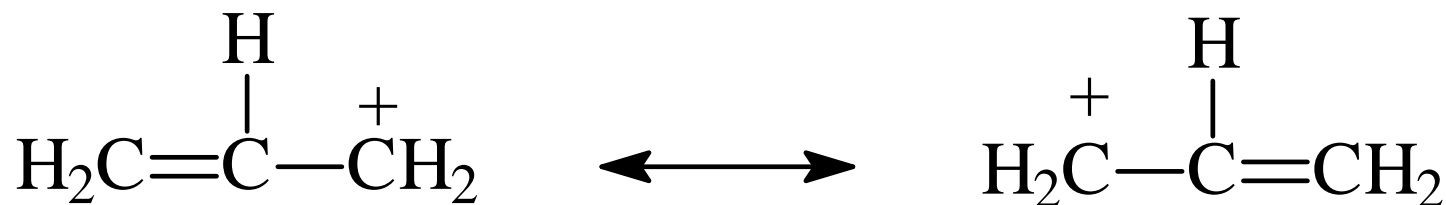
- کانفر مر S-ترانس از S-سیس ۲.۳ کیلوکالری پایدارتر است.
- براحتی در دمای اتاق بهم تبدیل میشوند.



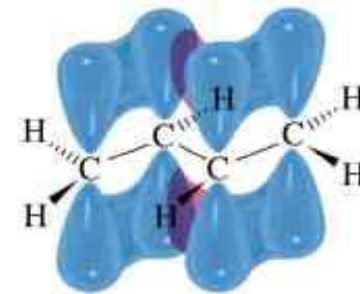


## کاتیون آلیل

- کربن همسایه پیوند  $C=C$  آلیلی هستند.
- کاتیون آلیلی توسط رزونانس پایدار میشود.
- پایداری کاتیون آلیلی نوع اول  $\approx$  کاتیون نوع دوم
- پایداری کاتیون آلیلی نوع دوم  $\approx$  کاتیون نوع سوم



=>

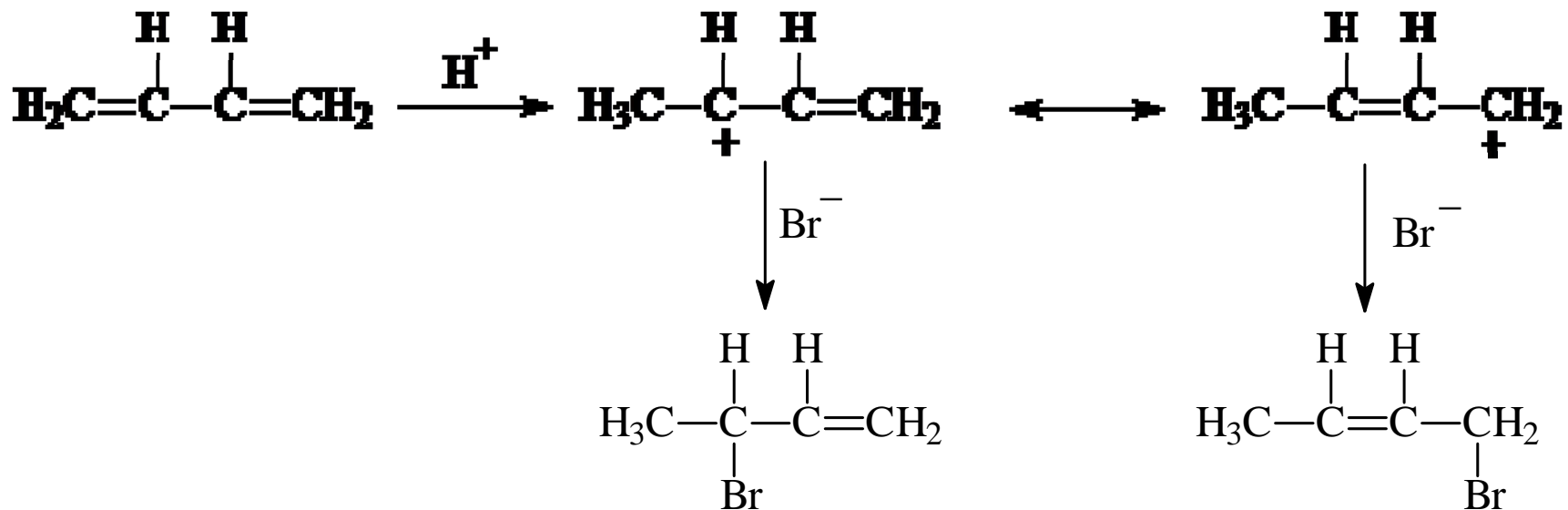
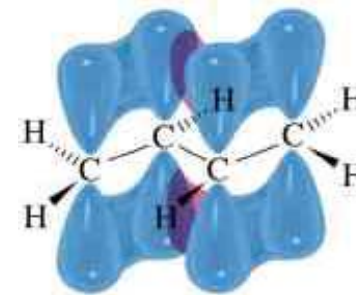


## افزایش ۱.۲ و ۱.۴ به دی ان های مزدوج

- افزایش الکتروفیلی به پیوند های دو گانه ایجاد یک حد واسط پایدار میکند.
  - برای دی ان های مزدوج کاتیون آیلی توسط رزونانس پایدار میشوند.
  - افزایش نوکلئوفیلی به هر دو موقعیت ۲ یا ۴ که در هر دو موقعیت بار مثبت غیر مستقر شده است.
- =>



# افزایش HBr



محصول افزایش ۱.۲

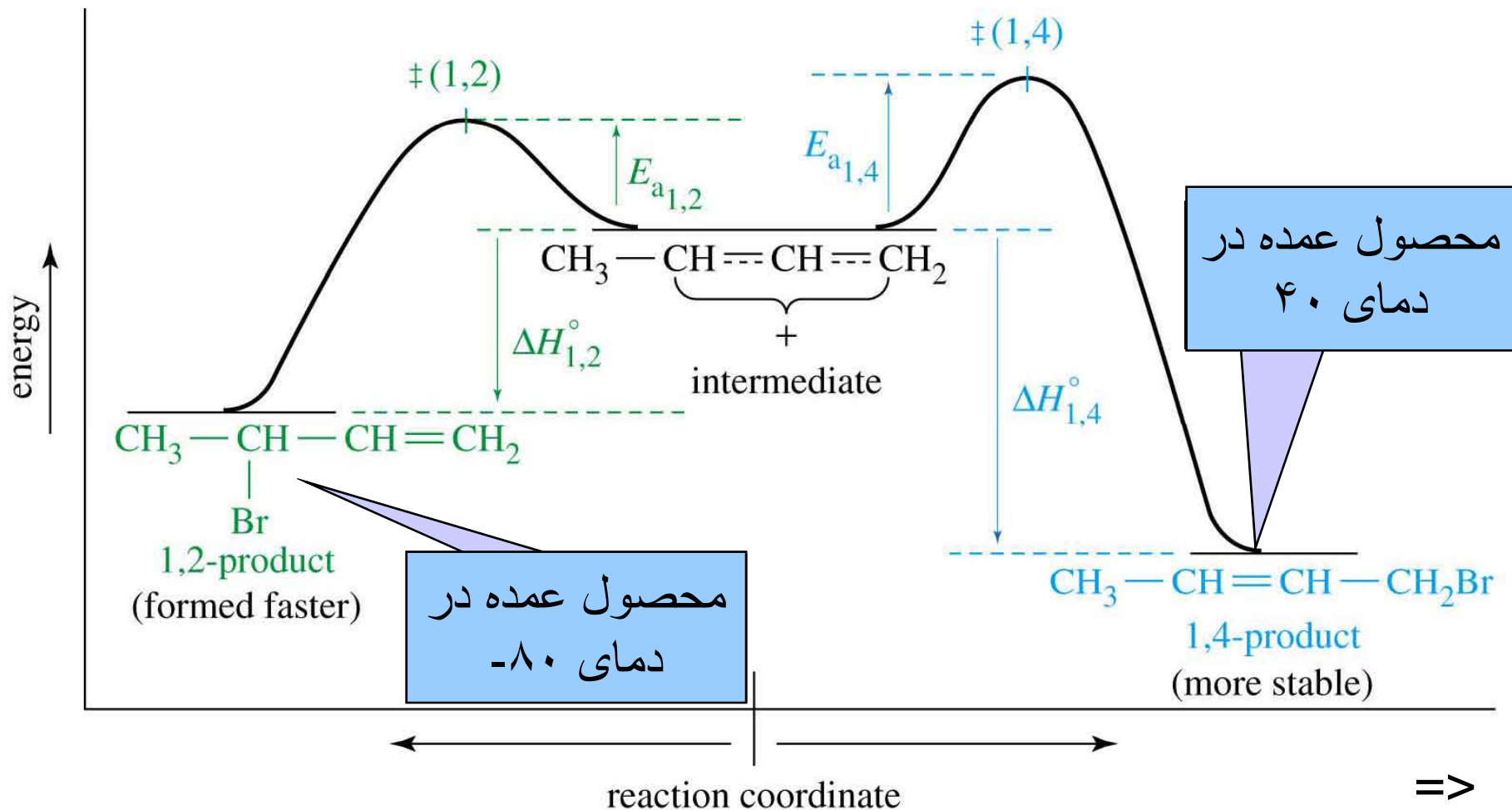
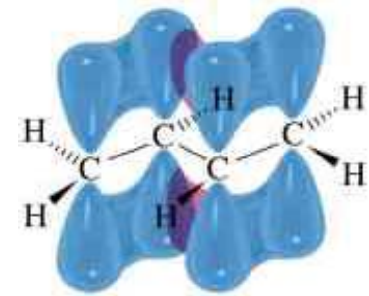
محصول افزایش ۱.۴

=>



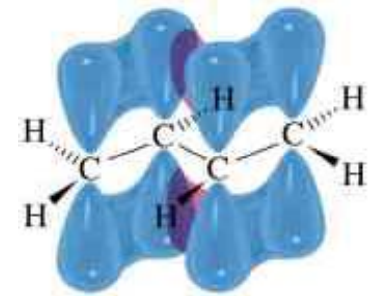
دانشگاه پیام نور

# کنترول ترمودینامیکی در مقابل سینتیکی



استادیار پیام نور اردبیل

# رادیکالهای آلیلی

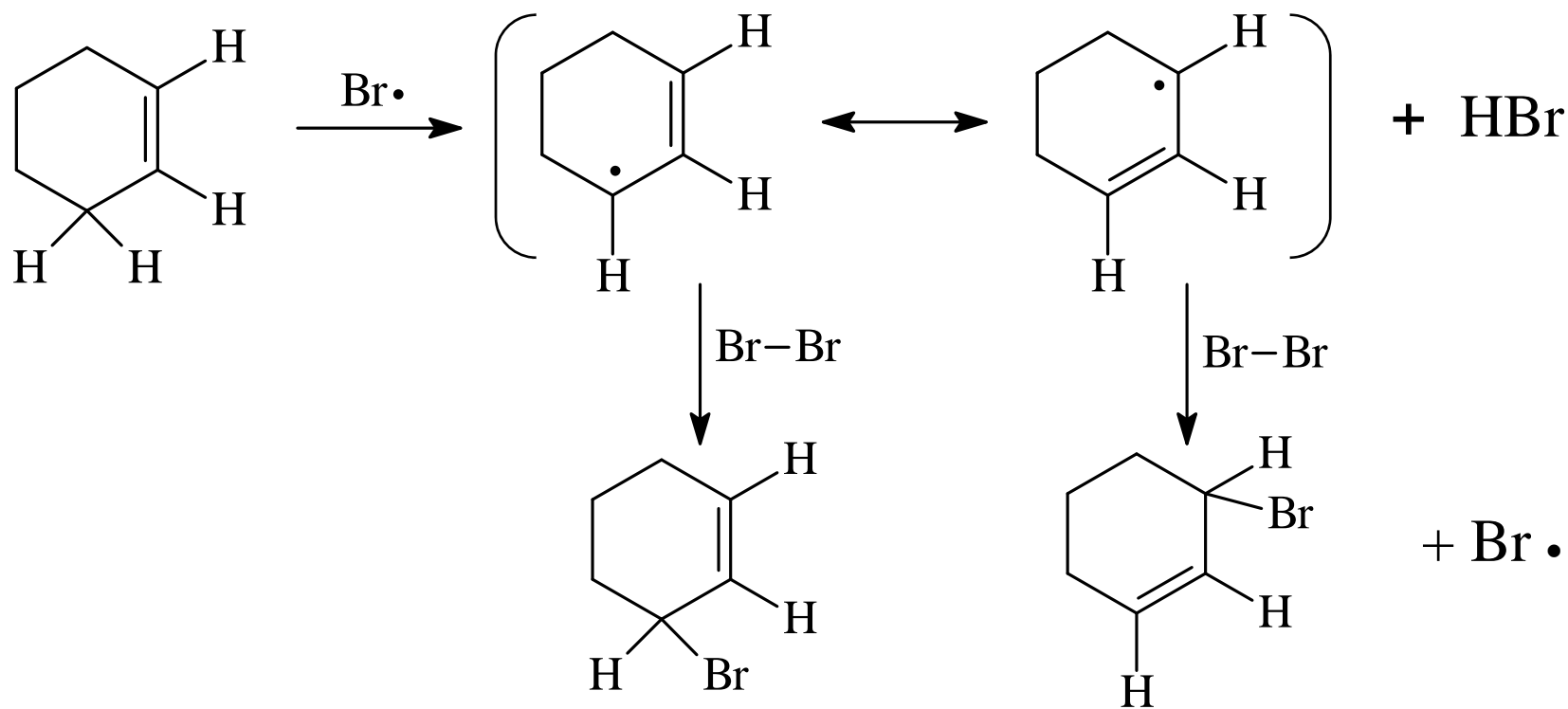
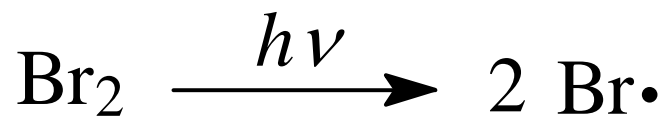
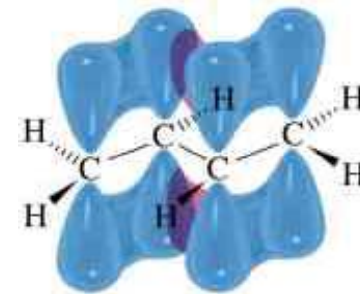


- توسط رزونانس پایدار میشود.
- پایداری رادیکالها بصورت:  $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ < 1^\circ$  allylic.
- استخلاف در موقعیت آلیلی با افزایش بر روی پیوند دوگانه رقابت میکند.
- جانشینی موقعی انجام میگیرد که از معرف با غلظت زیاد و در حضور نور حرارت یا اپوکسید به عنوان آغاز گر استفاده شود.

=>



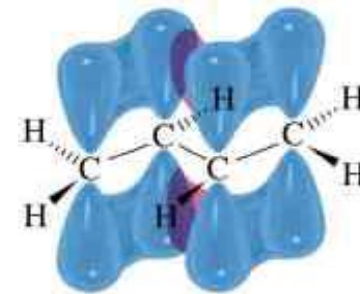
# برماسیون آلیلی



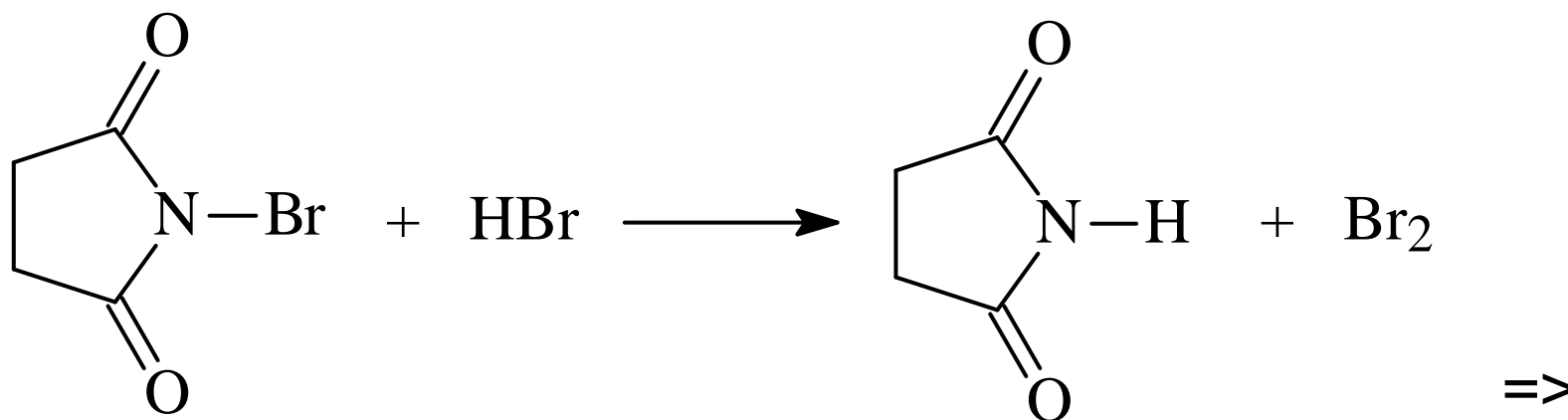


دانشگاه پیام نور

# بروماسیون با استفاده از NBS



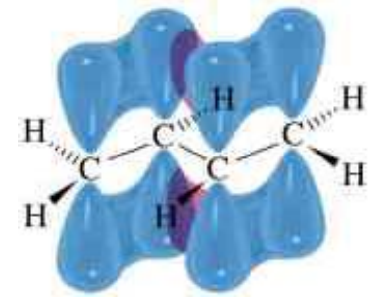
- N-برمو سوکسونمید (NBS) غلظت کم و ثابتی از برم را ایجاد میکند.
- NBS با HBr (به عنوان محصول جانبی) واکنش داده و تولید  $Br_2$  میکند که از واکنش افزایشی HBr جلوگیری میکند.



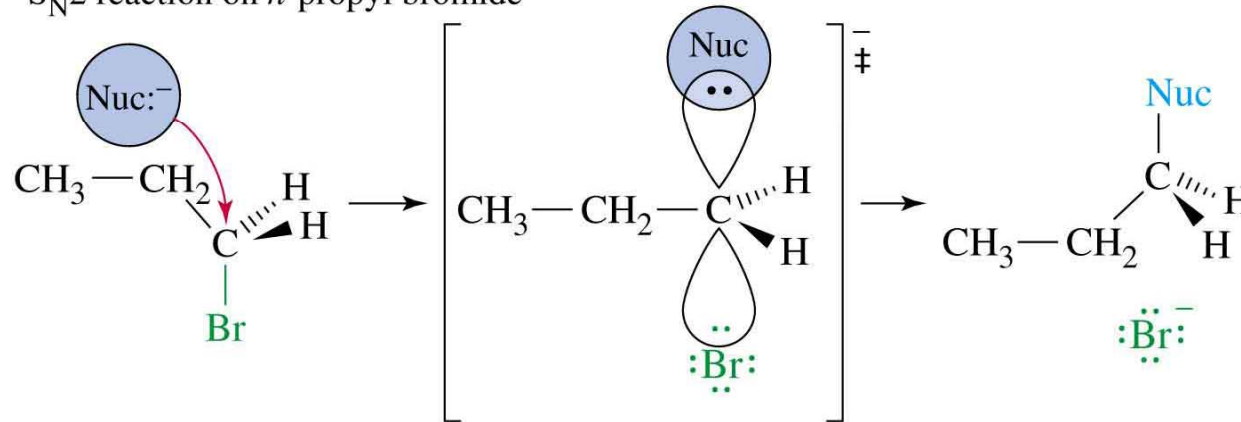




# واکنش $S_N2$ روی آلیل هالیدها و آلکیل هالیدها

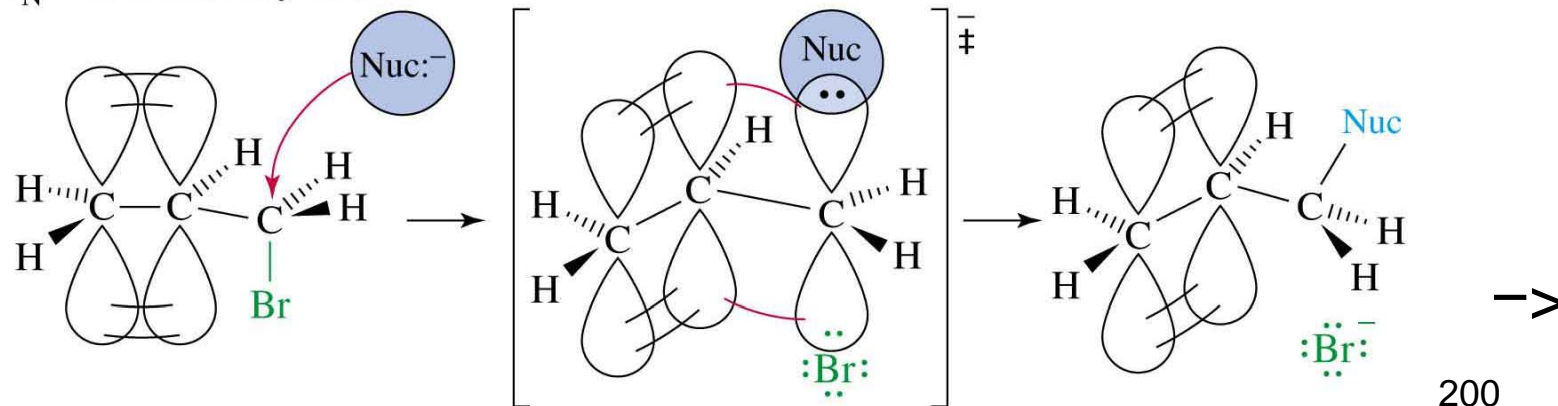


$S_N2$  reaction on *n*-propyl bromide

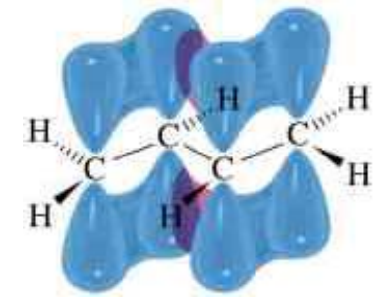


transition state

$S_N2$  reaction on allyl bromide

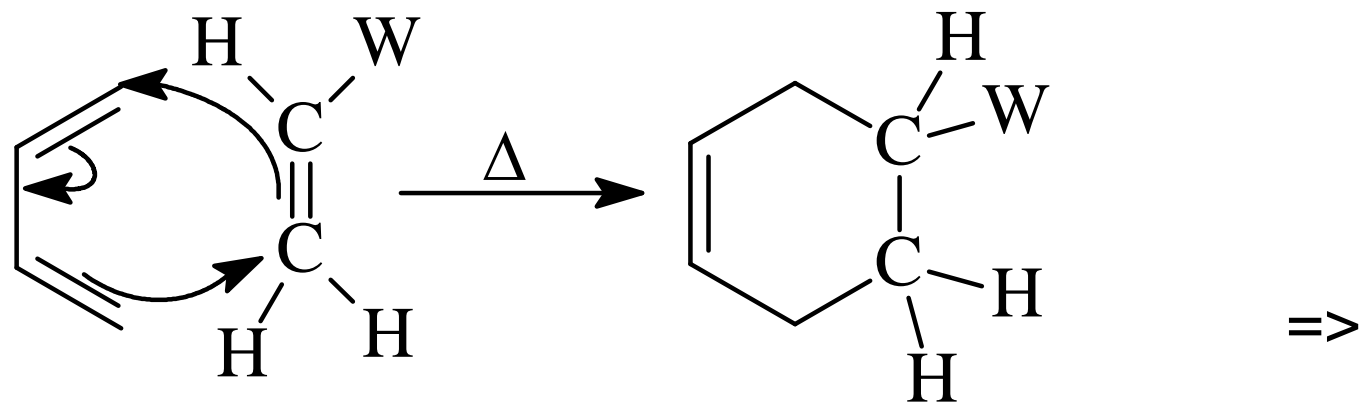


transition state



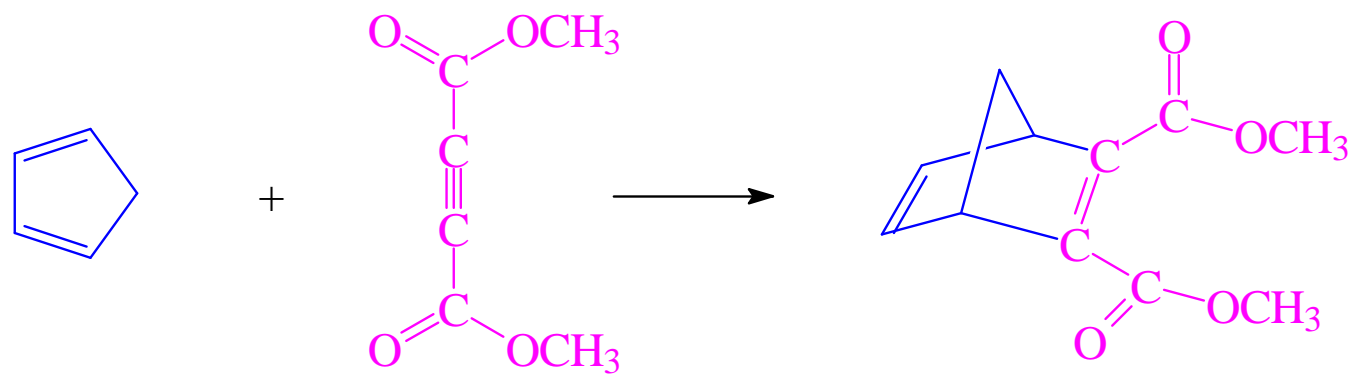
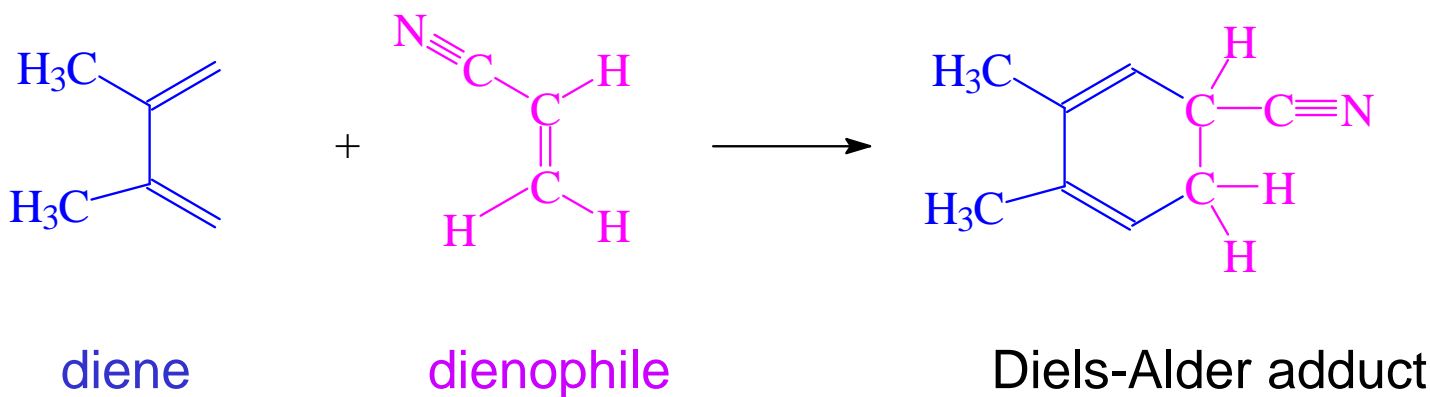
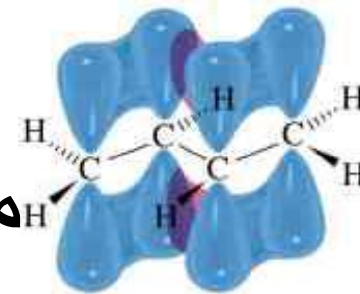
## واکنش دیلز آدر

- اتو دیلز و کورت آدر و جایزه نوبل در سال ۱۹۵۰
- در این واکنش سیکلو هگزن ایجاد میشود.
- دی ان + آلکن یا آلکین با گروههای الکترون دهنده بر روی آن (دی ان دوست)

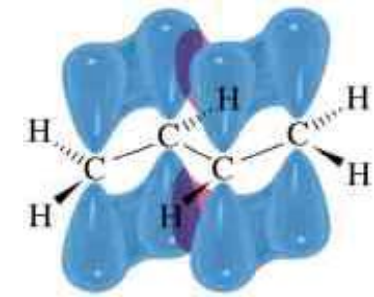




# مثالهایی از واکنشهای دیلز-آلدر



=>



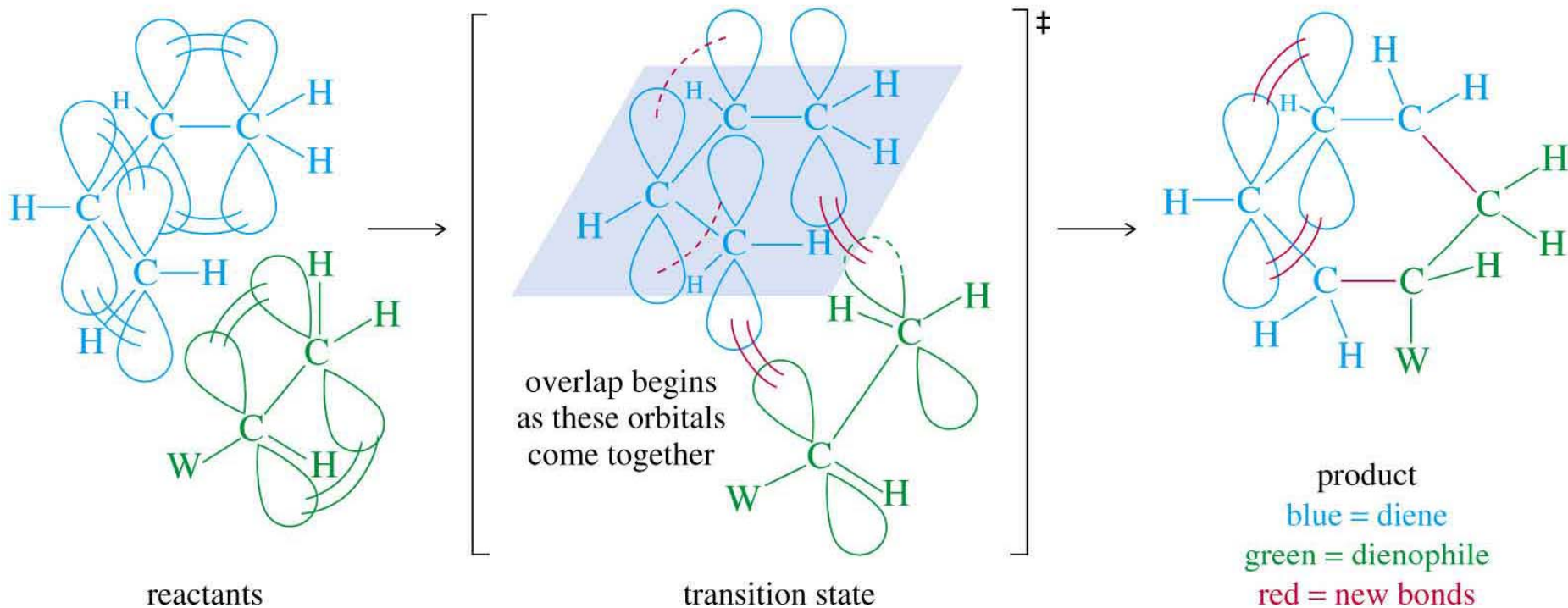
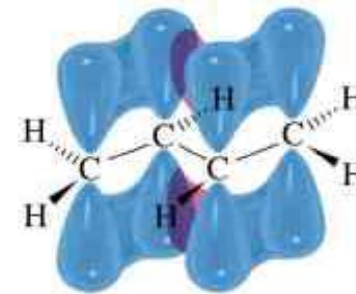
## استرئو شیمی واکنش

- دی ان بایستی کانفرماسیون S-سیس را داشته باشد.
- اربیتالهای پی روی کربن های شماره ۱ و ۴ دی ان بایستی با اربیتالهای پی دی ان دوست برای تشکیل پیوند های سیگمای جدید همپوشانی داشته باشد.
- هر دو پیوند سیگما در یک سمت دی ان تشکیل میشود: استرئو شیمی سین.

=>

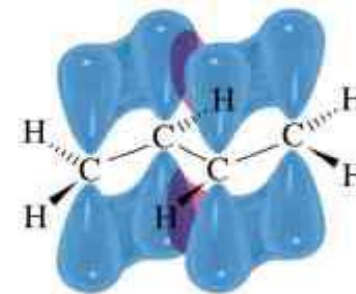


# مکانیزم همزمان





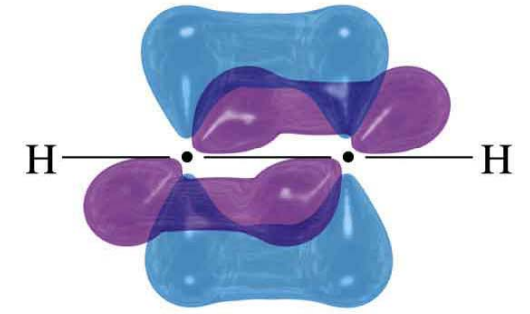
دانشگاه پیام نور



## پایان فصل چهارم



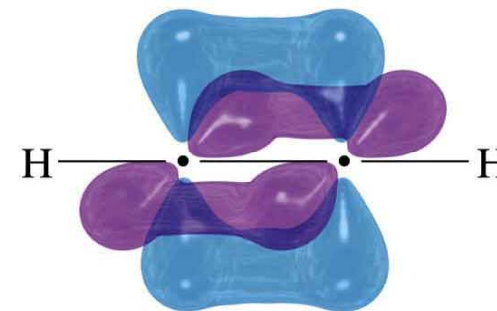
شیمی آلی یک



# فصل پنجم آلکینها

علی رضا بنایی  
پیام نور اردبیل

## مقدمه

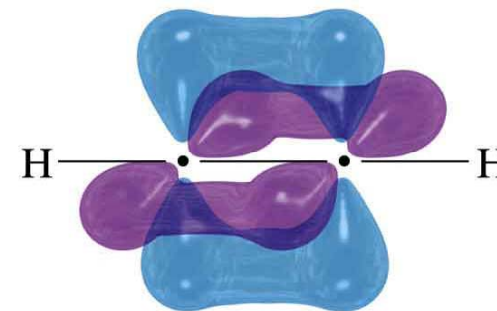


- آلکینها دارای یک پیوند سه گانه هستند.
- فرمول کلی آنها  $C_nH_{2n-2}$  است.
- دو عنصر غیر اشباع در هر پیوند سه گانه وجود دارد.
- تعدادی از واکنشها همانند آلکنها هستند: واکنشهای افزایشی و اکسایش
- تعدادی از واکنشها مخصوص آلکینها هستند.





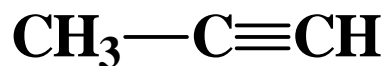
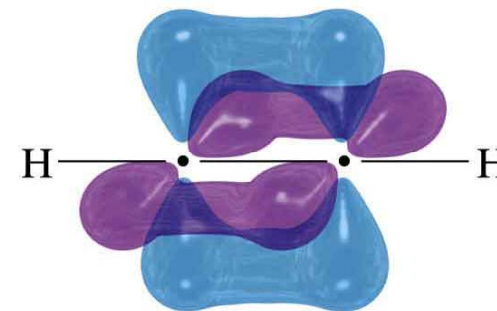
## نامگذاری: آیوپاک



- طولانی ترین زنجیر شامل پیوند سه گانه را پیدا می کنیم.
- پسوند -ان را به -این تبدیل می کنیم.
- شماره گذاری زنجیر را از نزدیکترین انتها به پیوند سه گانه شروع می کنیم.
- به شاخه ها یا گروههای استخلافی دیگر با تعیین موقعیت آنها یک شماره می دهیم.



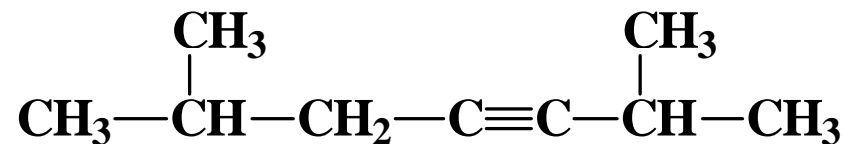
## نام آلکین ها



پروپین



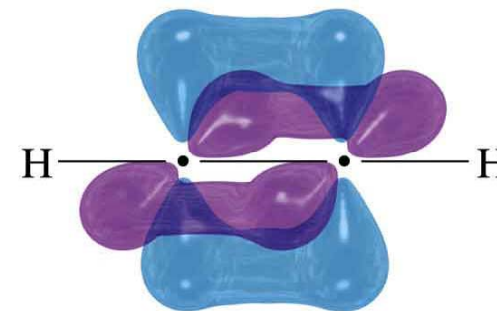
۵- برم-۲-پنتین



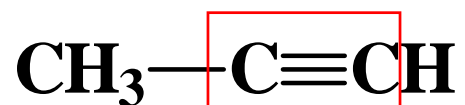
۲ و ۶- دی متیل-۳-هپتین



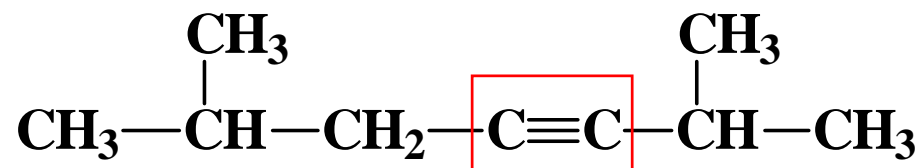
## نامهای متداول



نامگذاری استیلن استخلاف شده:



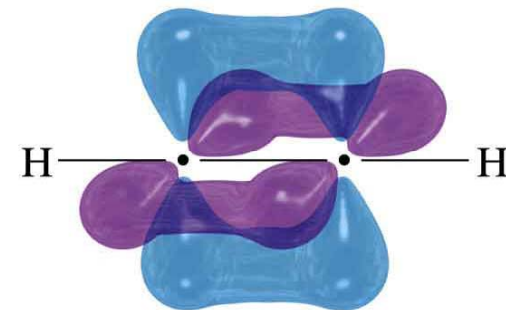
متیل استیلن



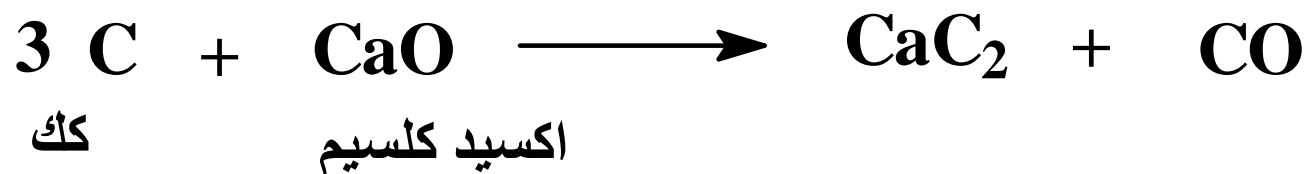
ایزوبوتیل ایزوپروپیل استیلن



## سنتر استیلن



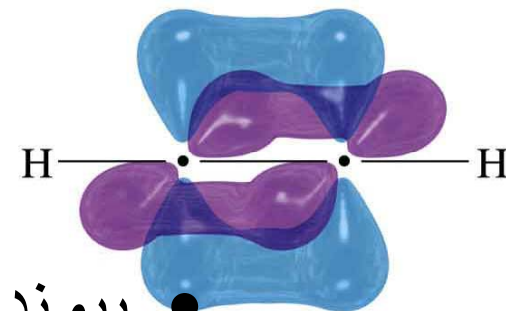
- زغال كك را با كلسیم اكسید در كوره برقی برای تشکیل كاربید كلسیم حرارت می دهند.
- سپس آب را بصورت قطره قطره كردن به كلسیم كاربید می افزایند.



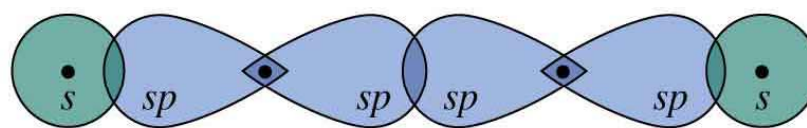
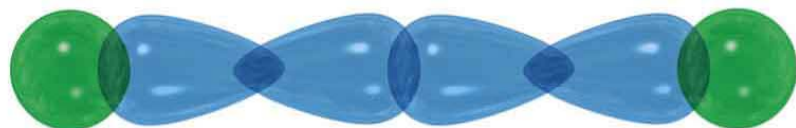
\* این واکنش برای تولید نور برای لامپهای مورد استفاده معدنچی ها استفاده می شود.



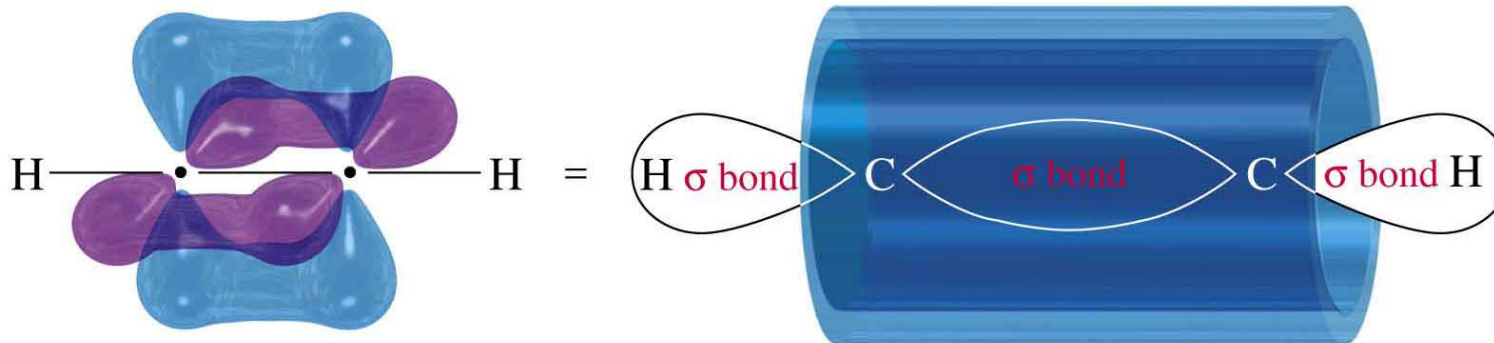
# ساختار الکترونی



• پیوند سیگما همپوشانی  $sp-sp$  دارند.



• دو پیوند pi همپوشانی می کنند با اربیتال  $p$  هیبرید نشده تحت زاویه قائمه که شکلی استوانه ای ایجاد می کند.

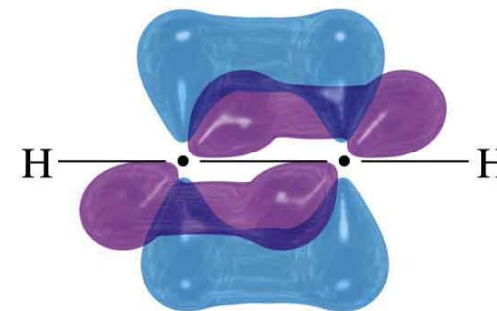


overlap of  $p$  orbitals

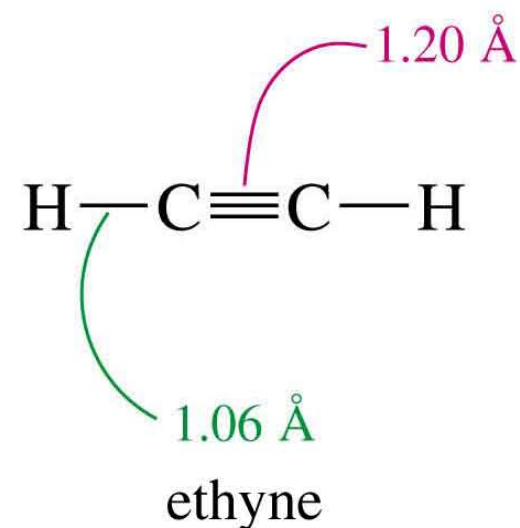
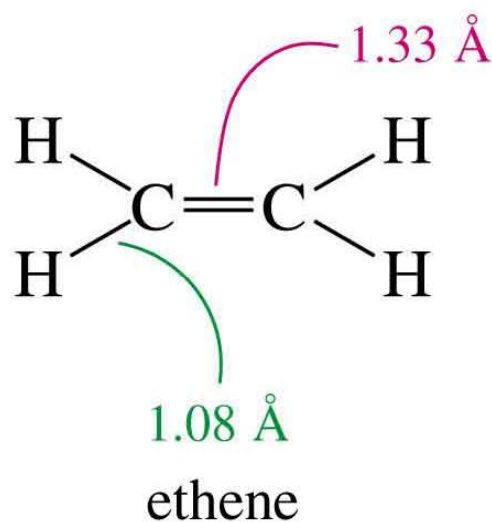
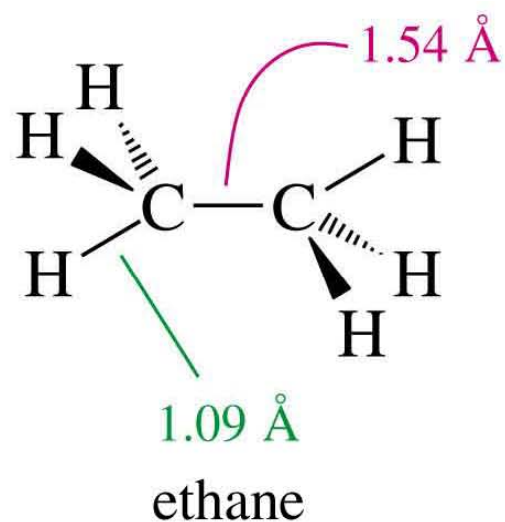
cylinder of electron density



## طول پیوند

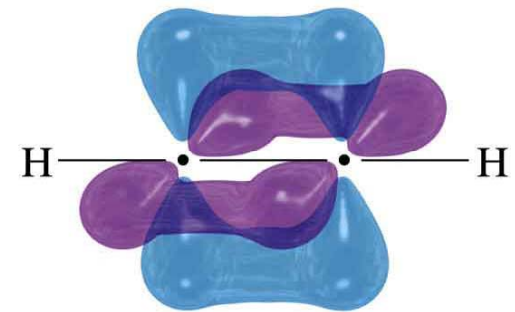


- خاصیت  $\sigma$  بیشتر در نتیجه طول کوتاهتر.
- پیوند سه گانه کوتاهتر هستند.



زاویه پیوند  $180^\circ$  است، پس شکل هندسی آن خطی می باشد.

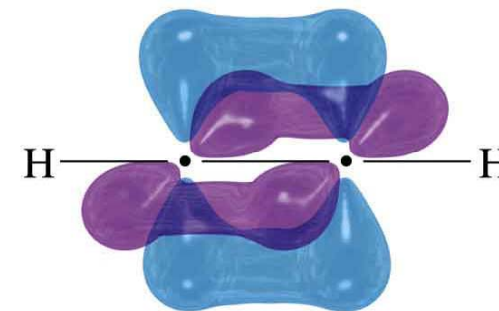
## قدرت اسیدی آلکینها



- آلکینهای انتهایی  $R-C\equiv C-H$ , بیشتر از هیدروکربنهای دیگر اسیدی هستند.
- استیلن بوسیله  $NH_2^-$  به استیلید تبدیل می شود، نه بوسیله  $OH^-$  یا  $RO^-$ .
- خاصیت  $s$  بیشتر باعث می شود جفت الکترونها در آنیون نزدیکتر به هسته نگه داشته شود. جدایی بار کمتر موجب پایداری بیشتر است.



# جدول قدرت اسیدی

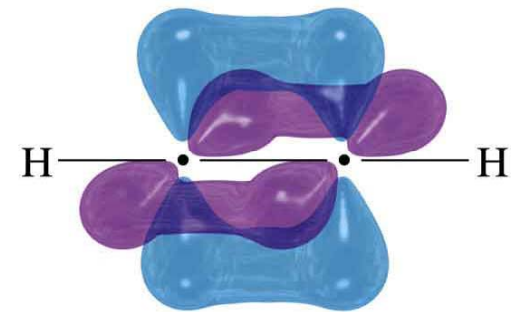


Compound	Conjugate Base	Hybridization	s Character	pK <sub>a</sub>	
		<i>sp</i> <sup>3</sup>	25%	50	<div style="text-align: center;">           weakest acid              stronger acid         </div>
		<i>sp</i> <sup>2</sup>	33%	44	
<i>:NH</i> <sub>3</sub>	<i>:NH</i> <sub>2</sub> <sup>-</sup>	(ammonia)		35	
<i>H-C≡C-H</i>		<i>sp</i>	50%	25	
<i>R-OH</i>	<i>R-O</i> <sup>-</sup>	(alcohols)		16-18	





## استیلیدهای فلزات سنگین



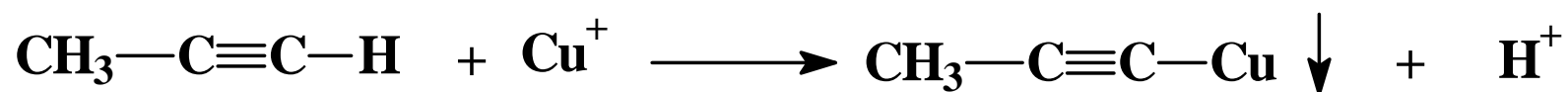
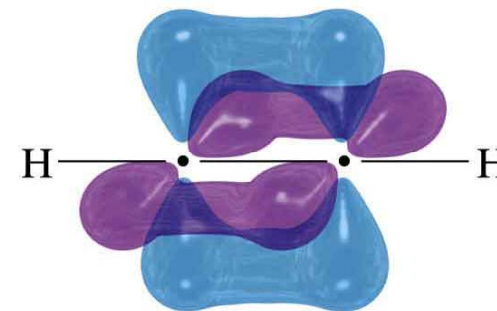
- آلکینهای انتهایی تشکیل یک رسوب با نمکهای  $\text{Ag(I)}$  یا  $\text{Cu(I)}$  را می دهند.
- آلکینهای درونی این واکنش را انجام نمی دهند.
- دو استفاده:

– آزمایش کیفی برای آلکین انتهایی

– جداسازی مخلوطی از آلکین درونی انتهایی



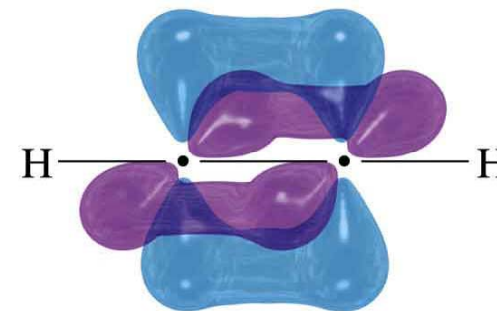
## آزمایش کیفی



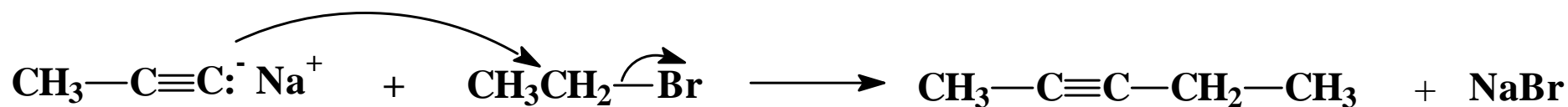
- واکنشگر  $\text{AgNO}_3$  یا  $\text{CuNO}_3$  در الکل یا آمونیاک افزوده شده برای تشکیل یون کمپلکس است.
- ماده جامد در هنگام خشک کردن قابل انفجار است.
- لوله های مسی برای استیلن بکار نمی روند.



## تهیه آلکینها از استیلیدها

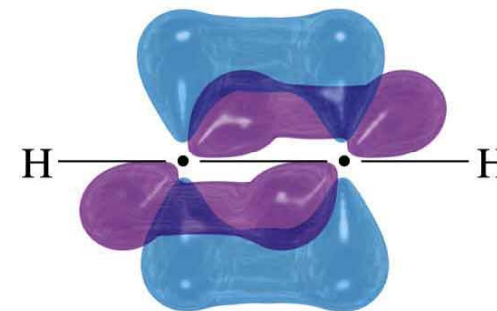


- یونهای استیلید هسته دوستهای خوبی هستند.
- واکنش SN2 با آلکیل هالید نوع اول موجب طولانی شدن زنجیر آلکیل می شود.





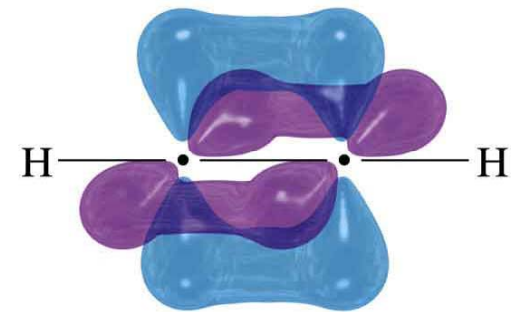
## باید نوع $1^\circ$ باشد



- یونهای استیلید همچنین می توانند  $H^+$  را بردارند.
- اگر از پشت نزدیک شود واکنش حذف از طریق E2 اتفاق می افتد.



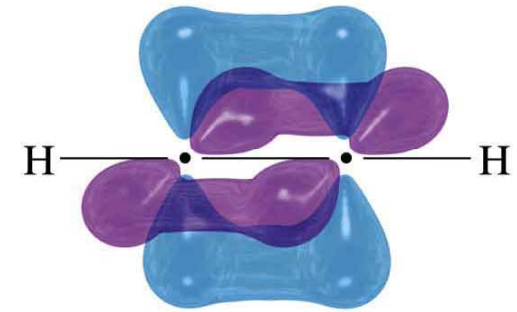
## واکنشهای افزایشی



- مشابه افزایش با آلکنها است.
- پیوند pi به دو پیوند سیگما تبدیل می شود.
- معمولاً گرمازا هستند.
- امکان پیوستن به یک یا دو مولکول وجود دارند.

<i>Bond</i>	<i>Total Energy</i>	<i>Class of Bond</i>	<i>Approximate Energy</i>
C—C	83 kcal (347 kJ)	alkane sigma bond	83 kcal (347 kJ)
C=C	146 kcal (611 kJ)	alkene pi bond	63 kcal (264 kJ)
C≡C	200 kcal (837 kJ)	second alkyne pi bond	54 kcal (226 kJ)

## افزایش هیدروژن



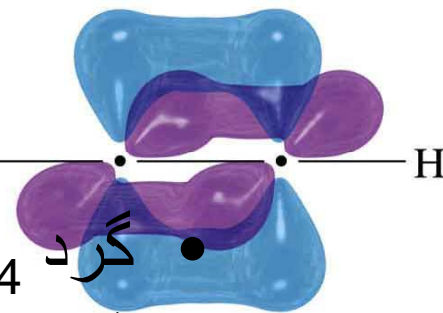
● سه واکنش:

- مقدار زیادی  $H_2$  با کاتالیزور فلزی (Pd، Pt یا Ni) برای کاهش آلکین به آلکان کاملاً اشباع افزوده میشود.
- از کاتالیزور مخصوص لیندلار برای تبدیل یک آلکین به یک سیس-آلکن استفاده می کنند.
- آلکین با سدیم در آمونیاک مایع برای تشکیل ترانس-آلکن واکنش می دهد.

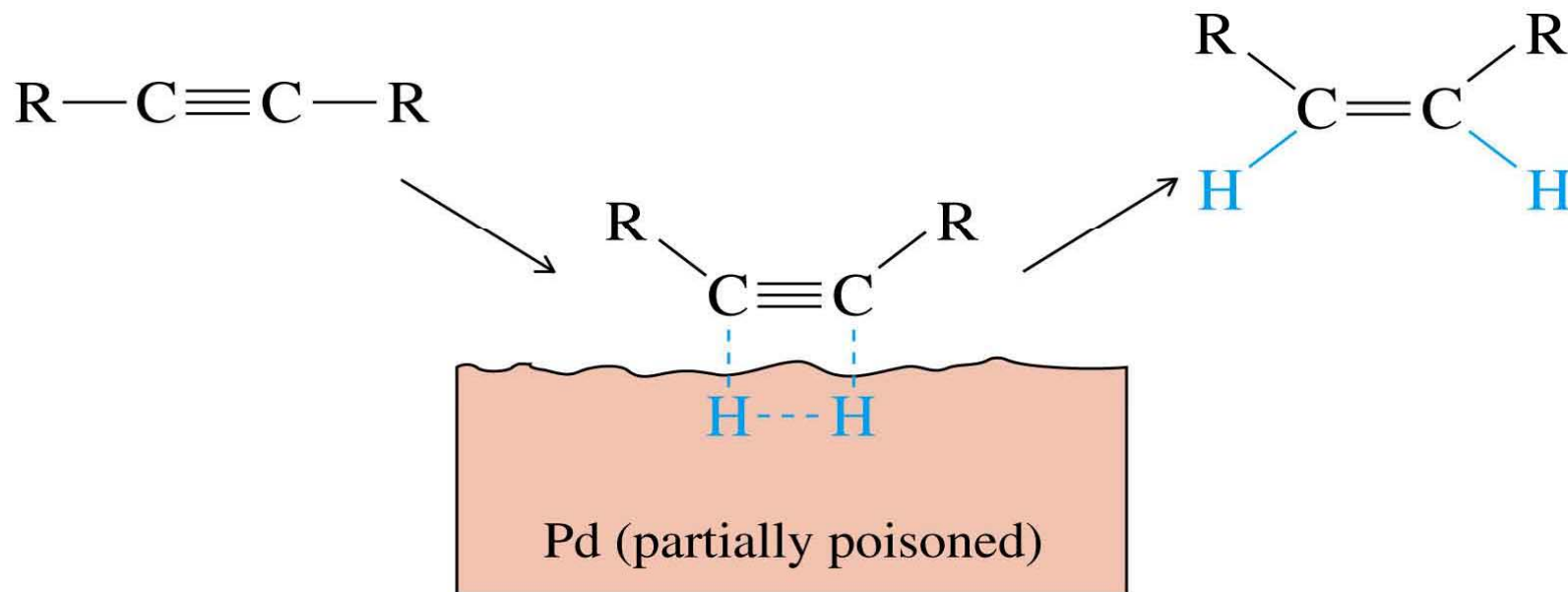


# کاتالیزور لیندلار

• گورد  $\text{BaSO}_4$  با Pd پوشش داده شده با کینولین مسموم می شود.

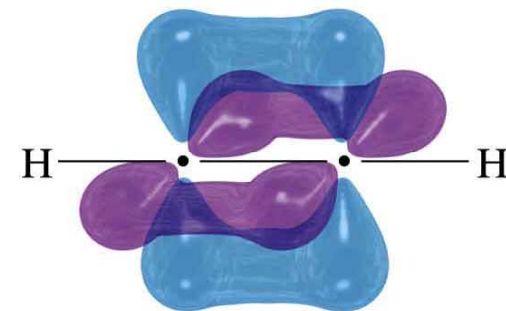


•  $\text{H}_2$  بصورت سین اضافه شده، سپس-آلکن تشکیل می شود.

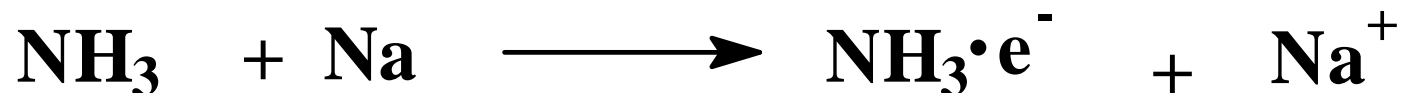




## $Na$ در آمونیاک مایع



- از یخ خشک برای نگهداری آمونیاک مایع استفاده می کنند.
- هنگامی که سدیم فلزی در آمونیاک حل می شود، یک الکترون از دست می دهد.
- الکترون حلال پوشیده با آمونیاک ، ایجاد یک محلول آبی می کند.

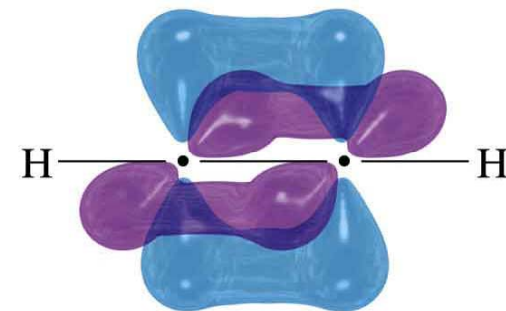
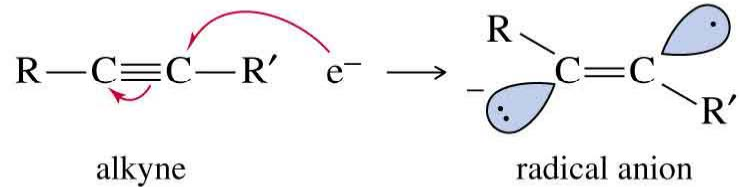




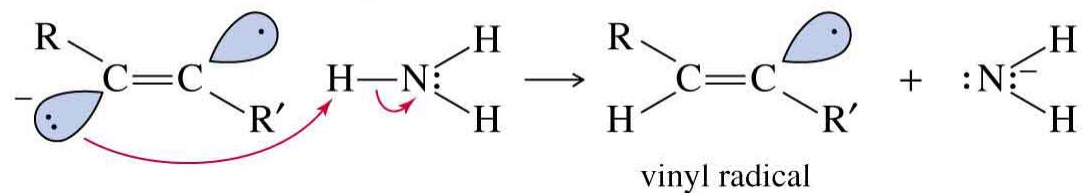


# مکانیسم

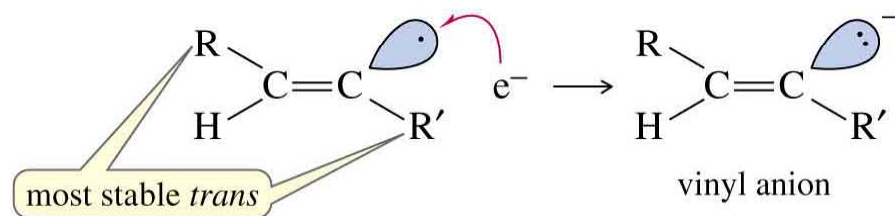
Step 1: An electron adds to the alkyne, forming a radical anion



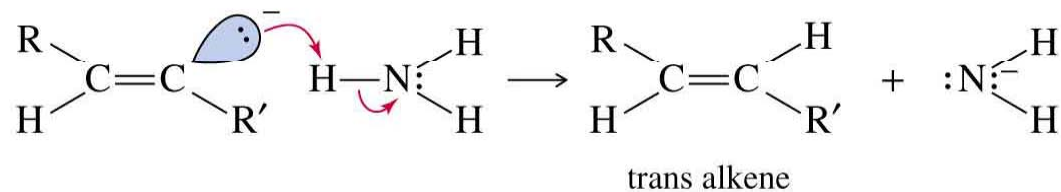
Step 2: The radical anion is protonated to give a radical



Step 3: An electron adds to the radical, forming an anion

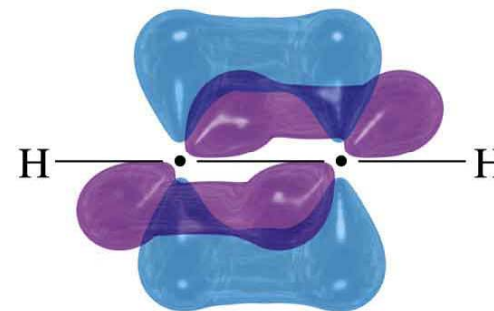


Step 4: Protonation of the anion gives an alkene





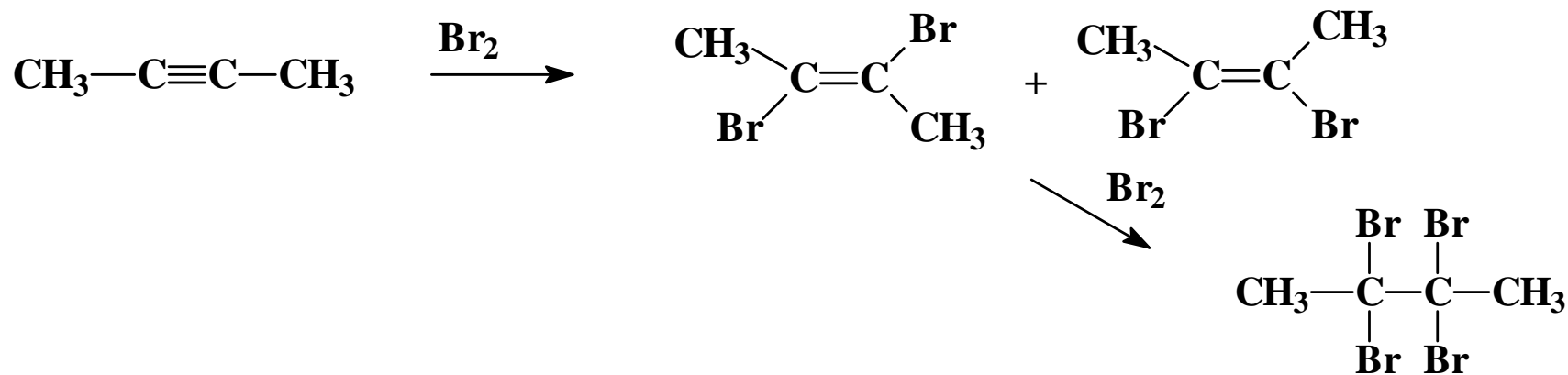
# افزایش هالوژنها



•  $Cl_2$  و  $Br_2$  برای تشکیل وینیل هالیدها به آلکینها افزوده می شوند.

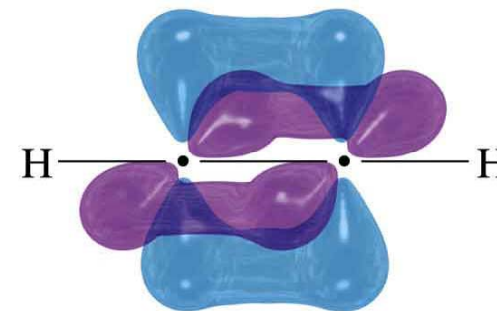
• ممکن است افزایش سین یا آنتی باشد، پس محصول مخلوطی از ایزومرهای سیس و ترانس می باشد.

• مشکل توقف واکنش در مرحله دی هالید است.

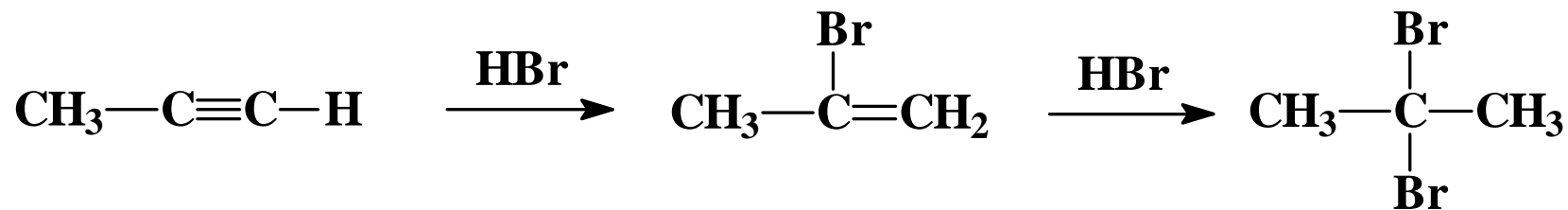




## افزایش HX

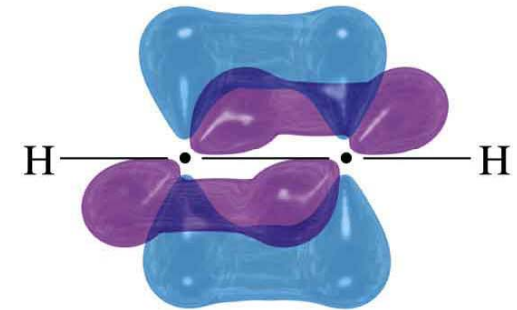


- HCl، HBr و HI برای تشکیل وینیل هالیدها به آلکینها اضافه می شوند.
- برای آلکینهای انتهایی، محصول مارکونیکوف تشکیل می شود.
- اگر دو مول از HX افزوده شود، محصول یک دی هالید دوقلو است.





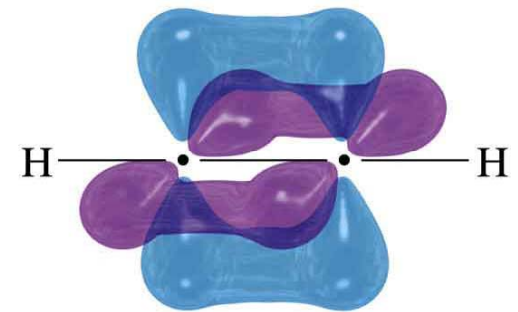
## آبپوشی آلکینها



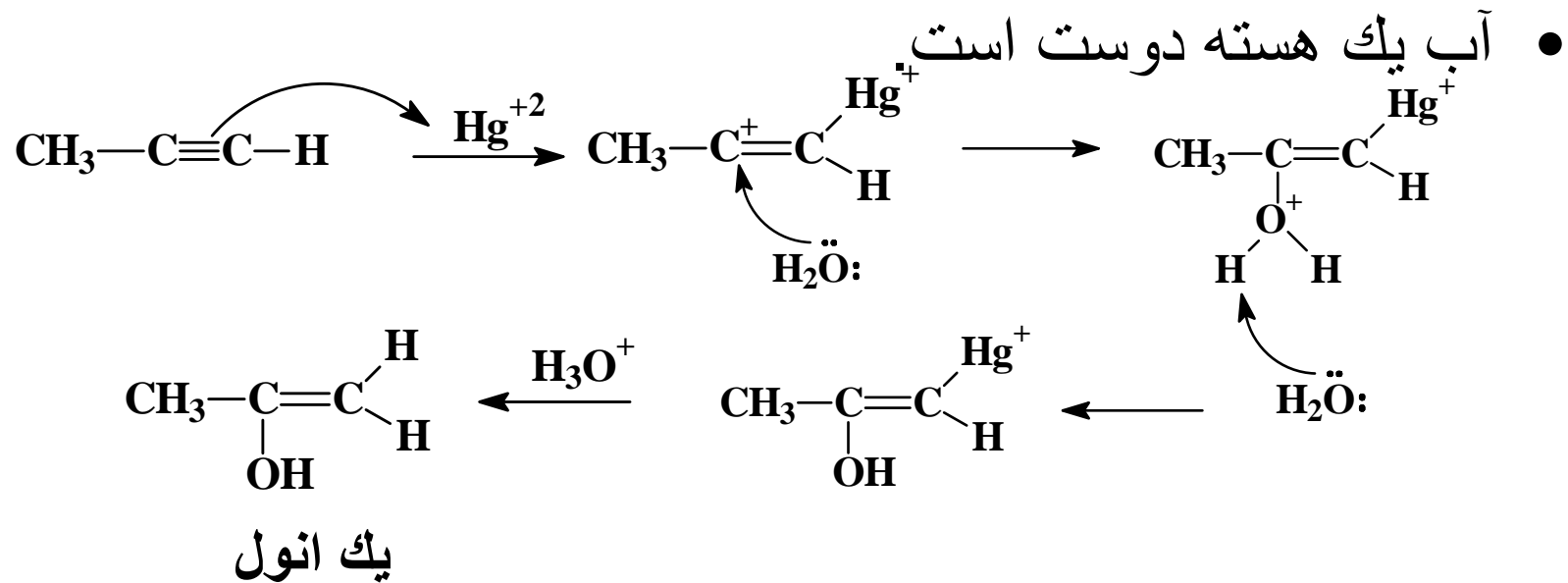
- در حضور سولفات جیوه در اسید سولفوریک آبی،  $\text{H-OH}$  به یک پیوند با جهتگیری مارکونیکوف افزوده شده، تشکیل یک وینیل الکل (انول) می دهد که در اثر نوارایی به کتون تبدیل می شود.
- در هیدروبردار کردن- اکسایش  $\text{H-OH}$  با جهت گیری آنتی مارکونیکوف افزوده می شود، و در اثر نوارایی به آلدهید تبدیل می شود.



# مکانیسم برای جیوه دار کردن



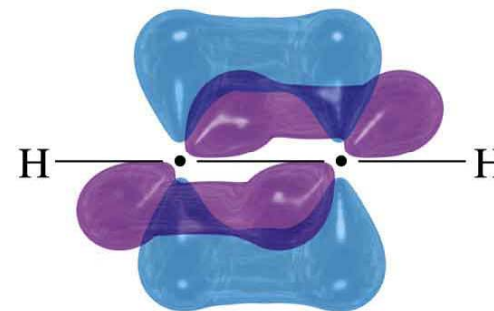
- یون جیوه ( $Hg^{2+}$ ) الکترون دوست است.
- کربوکاتیون وینیل روی کربن با بیشترین استخلاف تشکیل می شود.



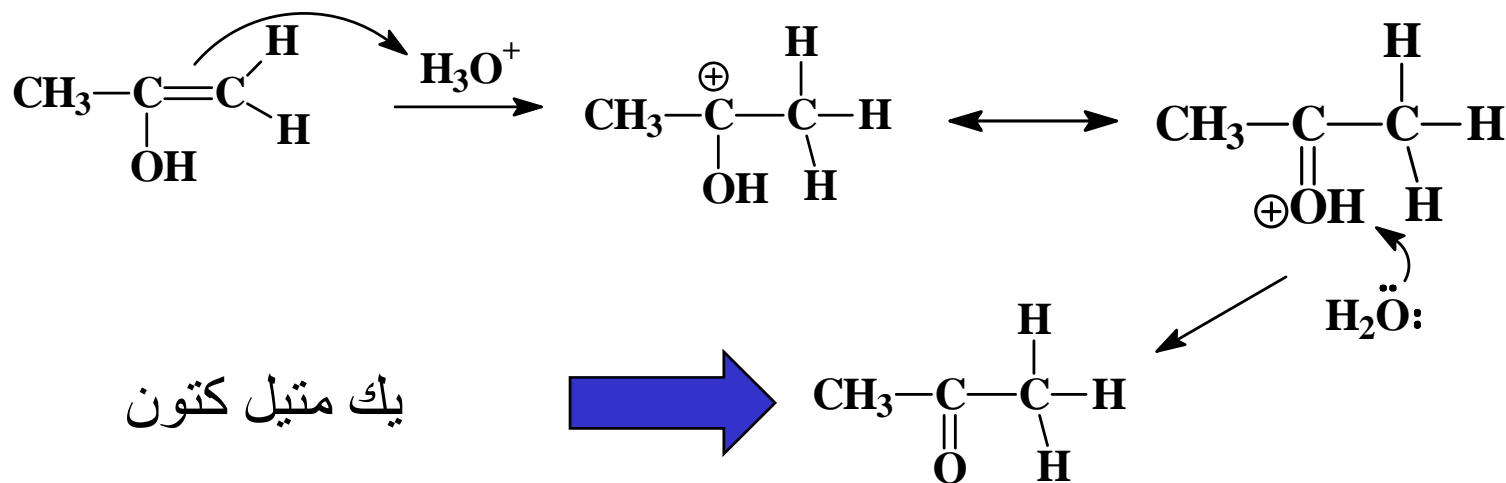


دانشگاه پیام نور

# تبدیل انول به کتون (در اسید)

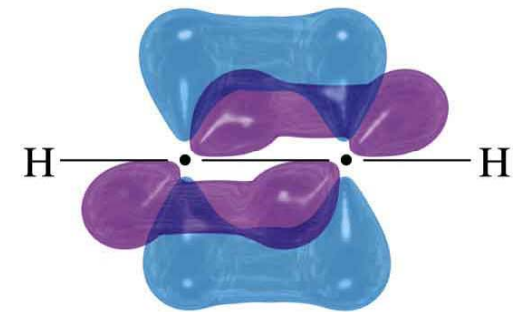


- $H^+$  را به پیوند دوگانه  $C=C$  می افزاییم.
- $H^+$  را از  $OH$  انول برمی داریم.

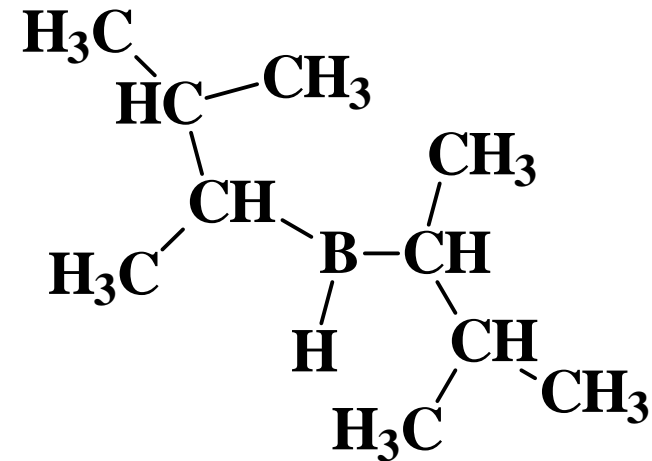




## واکنشگر هیدروبردارکننده

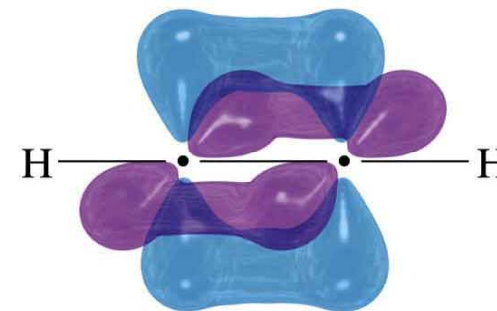


- دي بوران ( ايزوآمیل نوع دوم) دي سيامیل بوران نامیده مي شود.
- واکنشگر شاخه دار حجيم به کربن با ممانعت کمتر افزوده مي شود.
- فقط يك مول مي تواند اضافه شود.

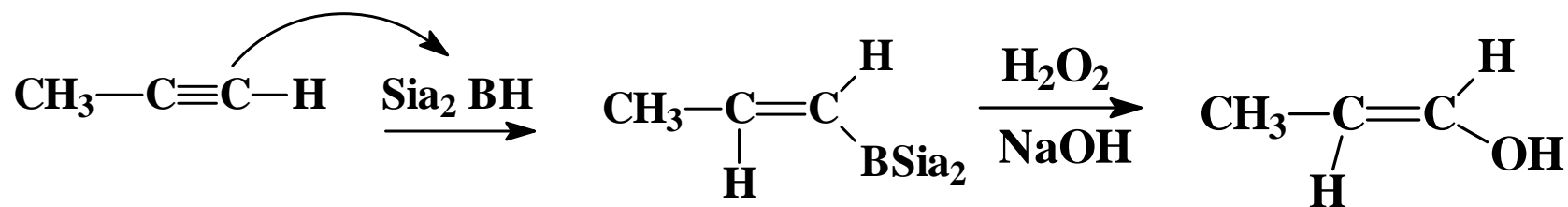




## هیدروبردار کردن-اکسایش

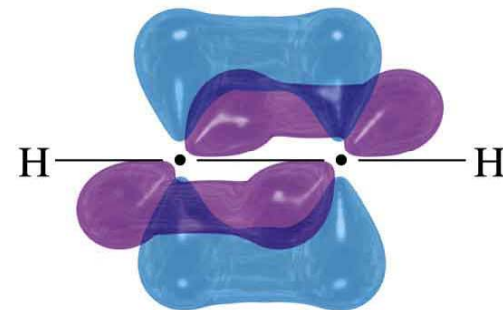


- B و H به پیوند سه گانه افزوده می شود.
- اکسایش با  $H_2O_2$  بازی یک انول می دهد.





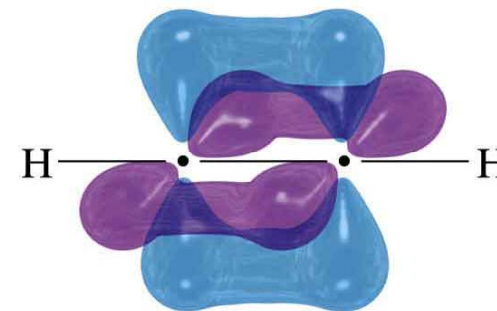
## اکسایش آلکینها



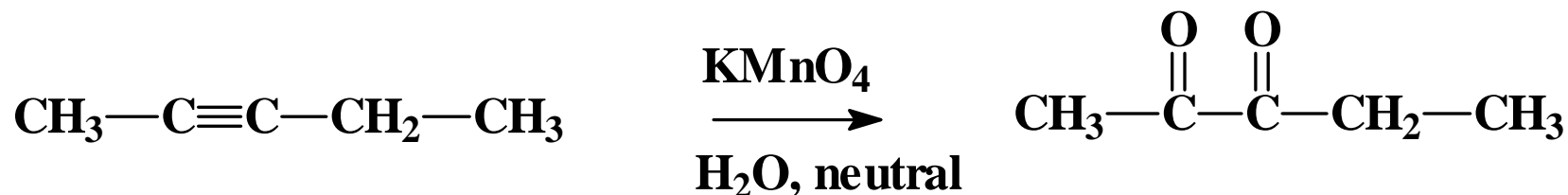
- مشابه اکسایش آلکنها است.
- محلول رقیق و خنثی از  $\text{KMnO}_4$  آلکین را به یک دی کتون اکسید می کند.
- $\text{KMnO}_4$  بازی و گرم پیوند سه گانه می شکند.
- اوزونولیز کردن، و به دنبال آن هیدرولیز باعث شکستن پیوندهای سه گانه می شود.



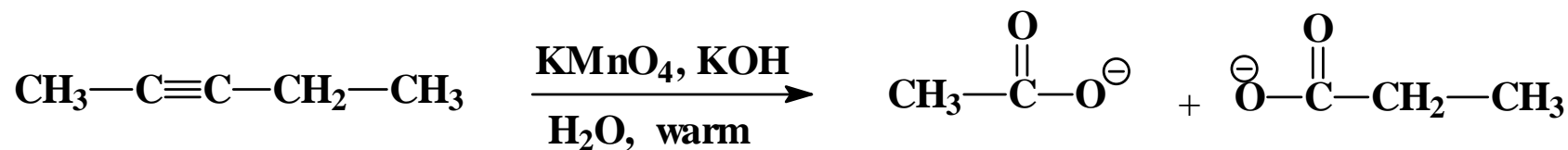
## واکنش با $\text{KMnO}_4$



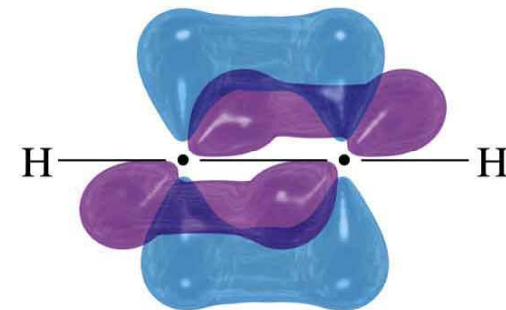
• شرایط رقیق، خنثی



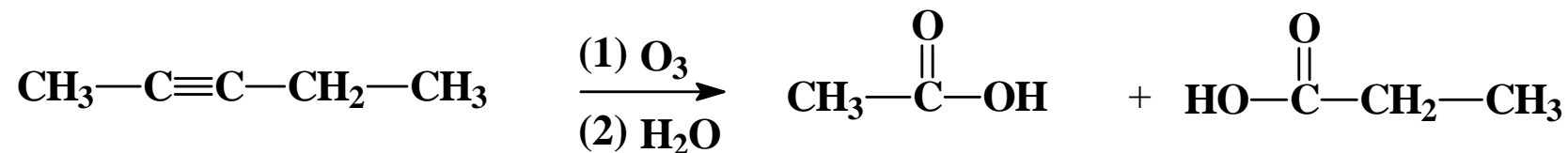
• شرایط سخت، گرم، بازی



## اوزون کافت



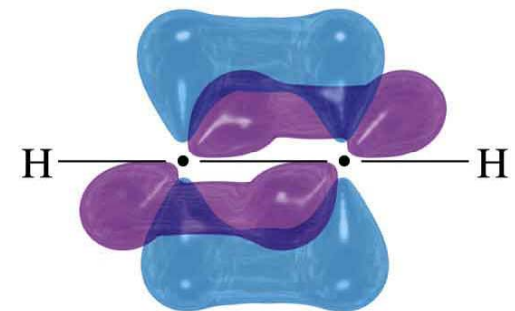
- محصول اوزون کافت آلکینها کربوکسیلیک اسیدها هستند (آلکینها آلدهید و کتون می دهند)



- از این روش برای پیدا کردن موقعیت پیوند سه گانه در ترکیب ناآشنا استفاده می کنند.



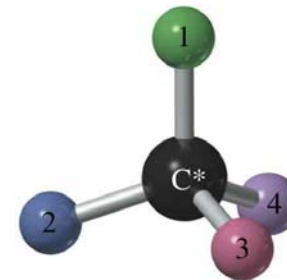
دانشگاه پیام نور



## پایان فصل پنجم



شیمی آلی یک



# فصل شش

## مقدمهای بر شیمی فضایی

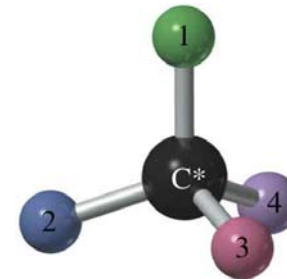
علی رضا بنایی

پیام نور اردبیل

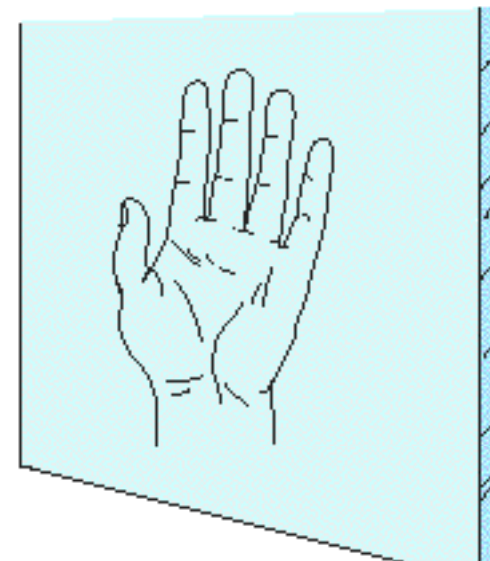
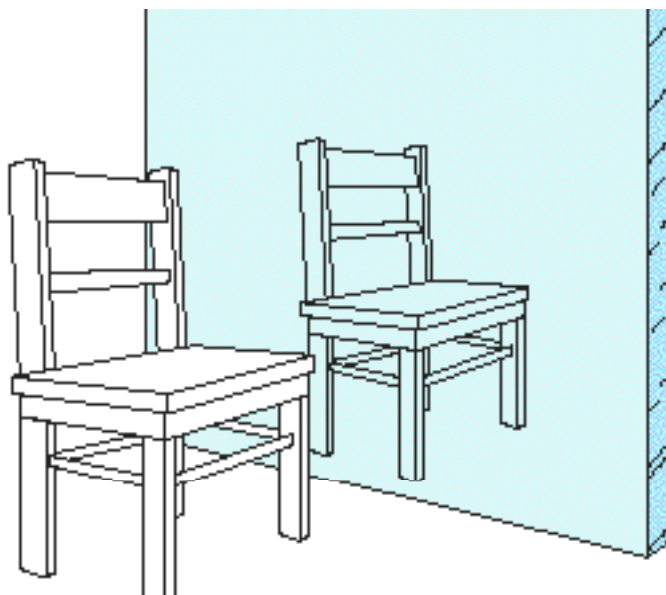


دانشگاه پیام نور

# کایرالیت



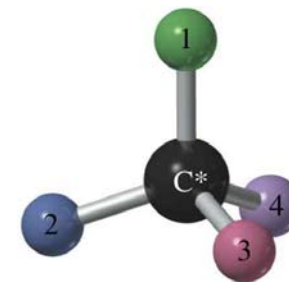
- “آزمون دست” : دستکش دست راست را نمی توان به دست چپ پوشید.
- تصویر آئینه ای شیء با شیء اصلی متفاوت است.



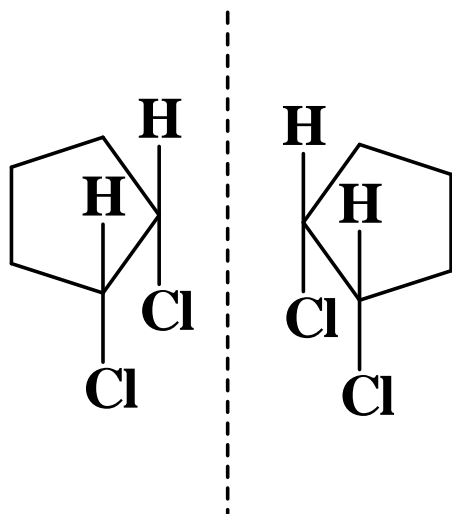
استادیار پیام نور اردبیل



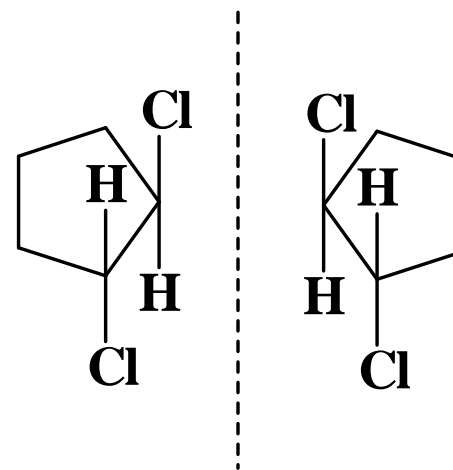
# ایزومرهای فضایی



- ایزومرهای هندسی: ایزومرهای سیس و ترانس.
- آنانتیومرها: تصاویر آئینه ای انطباق ناپذیر , مولکولهای متفاوت



*cis*-1,2-dichlorocyclopentane

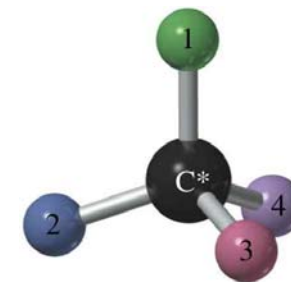


*trans* -1,2-dichlorocyclopentane

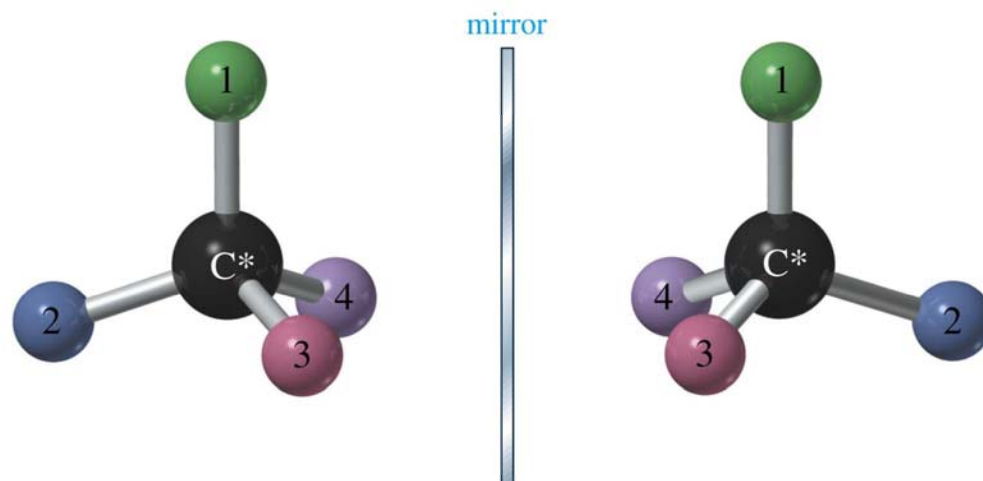


دانشگاه پیام نور

# کربنهای کایرال



- کربنهای چهاروجهی با ۴ گروه وصل شده متفاوت کایرال هستند.
- تصویر آئینه ای این ترکیب متفاوت خواهد شد (انانتیومر).



علی رضا بنایی

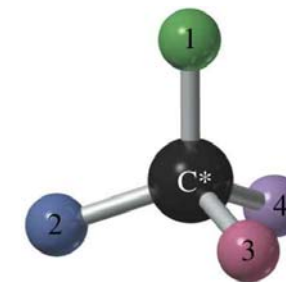
شیمی آلی یک

استادیار پیام نور اردبیل

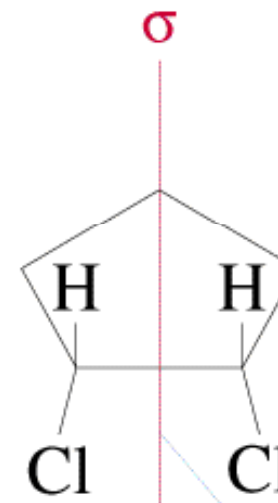




# صفحه آینه ای تقارون



- اگر دو گروه یکسان هستند ,  
کربن غیرکایرال است .
- یک مولکول بایک صفحه  
تقارن داخلی نمی تواند کایرال  
باشد .

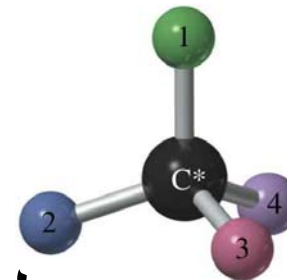


internal mirror plane  
of symmetry ( $\sigma$ )

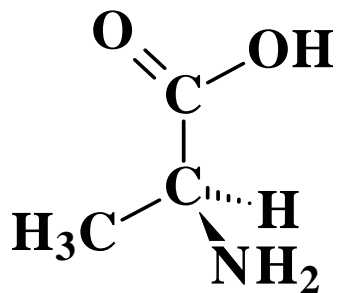
**توجه: اگر هیچ صفحه تقارن وجود نداشته  
باشد مولکول  
میتواند کایرال باشد یا نباشد , ممکن است  
تصویر آینه ای قابل انطباق باشد .**



# نامگذاری (R), (S)



- مولکولهای متفاوت (انانتیومرها) باید نامهای متفاوتی داشته باشند.
- معمولاً فقط یک انانتیومر فعال زیست شناختی خواهد بود.
- پیکربندی اطراف کربن کایرال با (R) و (S) مشخص شده است.



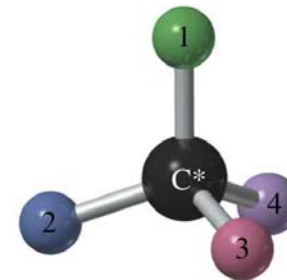
natural alanine

=>

شیمی آلی یک  
علی رضا بنایی  
استادیار پیام نور اردبیل



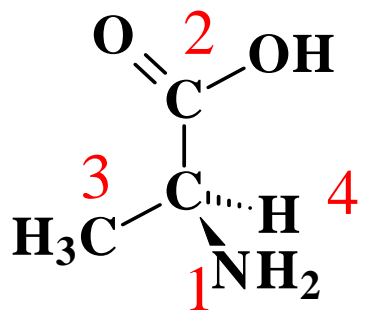
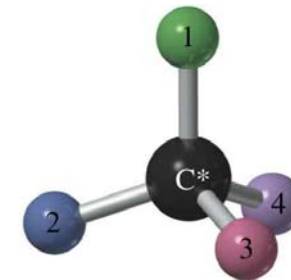
## قواعد کان-اینگولد-پرلوگ



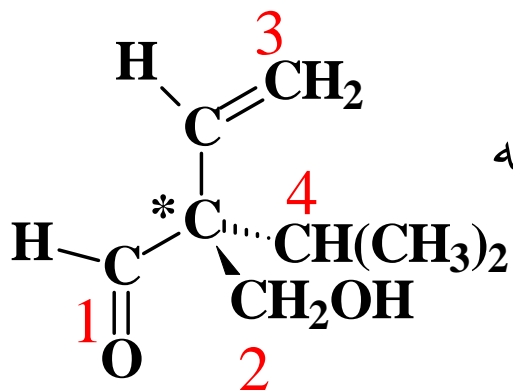
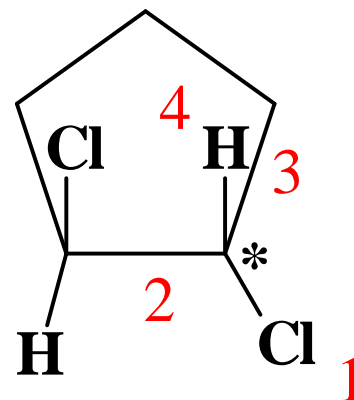
- تعیین شماره اولویت گروه وصل شده به کربن کایرال.
- برای اتم با عدد اتمی بالا تر اولویت بالا تعیین میشود #1
- اگر اتمهای وصل شده اولویت یکسان داشته باشند به اتمهای بعدی همراه زنجیر نگاه میکنیم .
- پیوند های دوگانه و سه گانه مثل آن است اتم ها به ود یا سه اتم دیگر وصل شده اند.



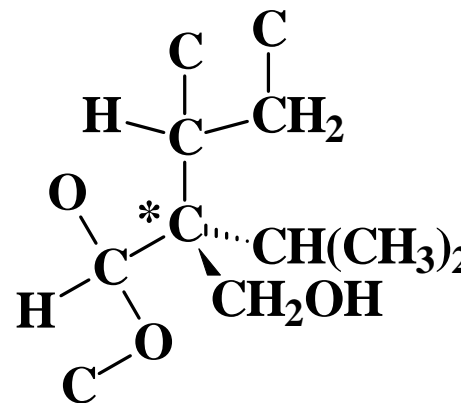
# تعیین اولویت ها



natural alanine



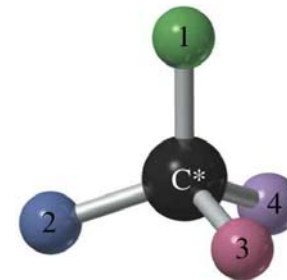
بسط داده شده به



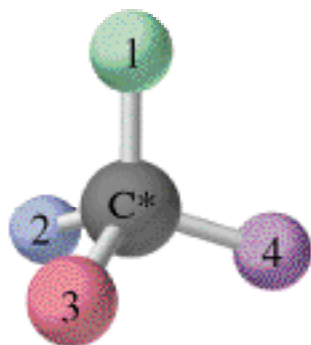
=>



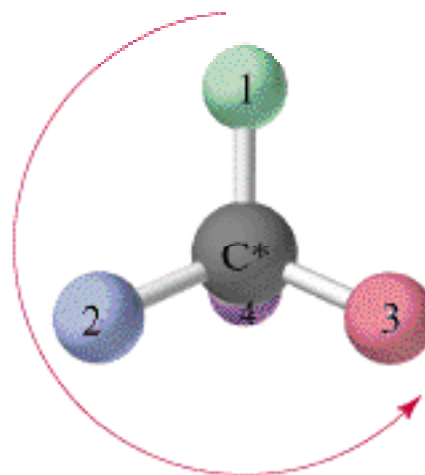
# تعیین (S) یا (R)



- کار بر روی مولکول سه بعدی مولکول به گونه ای میچرخند که گروه دارای اولویت پائینتر در پشت قرار گیرد.
  - رسم یک پیکان از بالاترین اولویت به پائین ترین آن.
  - در جهت حرکت عقربه های ساعت = (R) , در خلاف جهت حرکت عقربه های ساعت = (S)
- =>



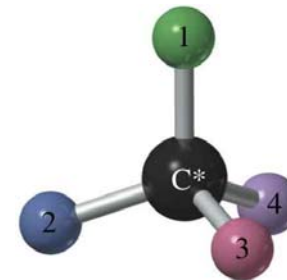
rotate  
=



(S) enantiomer



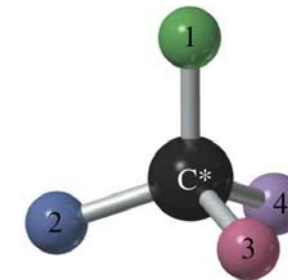
## خواص انانتیومرها



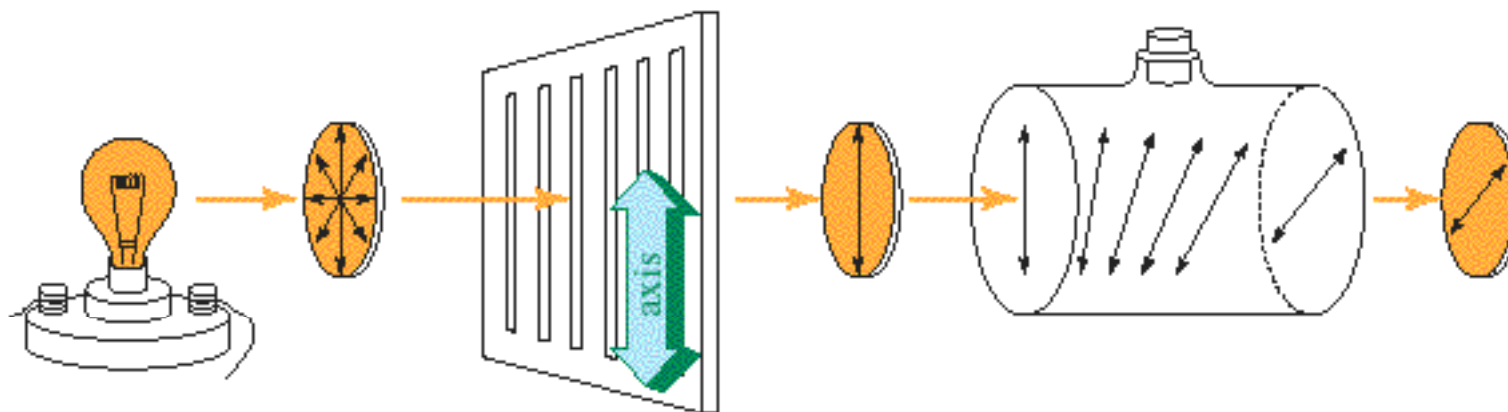
- نقطه جوش، نقطه ذوب، چگالی یکسان دارند.
- شاخص انکساری یکسان
- جهت چرخش نور پلاریزه در پلاریومتر متفاوت
- برهمکنش متفاوت با دیگر مولکولهای کایرال
  - آنزیمها
  - چشیدن، بوئیدن

=>

# فعالیت نوری

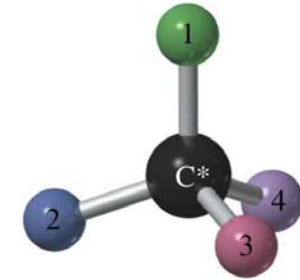


- چرخش نور قطبی شده مسطح.
- چرخش نوری آنانتیومرها در جهات مخالف, اما به مقدار مشخص.

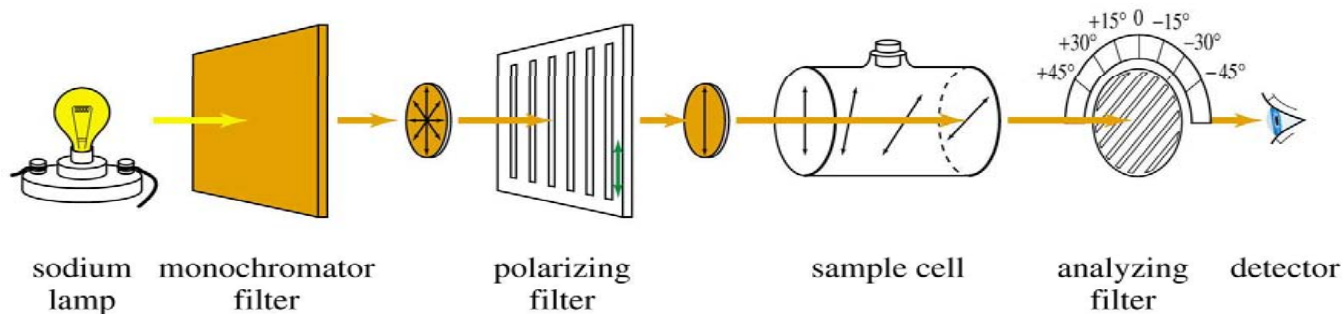


=>

# قطبش سنجی



- استفاده از نور تکفام معمولا خط زرد سدیم.
- صافی پلاریزه کننده برای اندازه گیری زاویه
- در جهت عقربه ساعت = راست گردان  $d=+$  یا (+).
- در خلاف جهت عقربه ساعت = چپ گردان  $d=-$  یا (-).
- بدون وابستگی به (R) و (S).

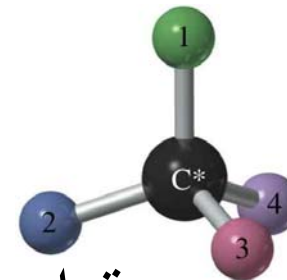


علی رضا بنایی    شیمی آلی یک  
استادیار پیام نور اردبیل





## چرخش ویژه



مقدار چرخش به طول سلول و غلظت بستگی دارد همچنین به فعالیت نوری، دما و طول موج نور بستگی دارد.

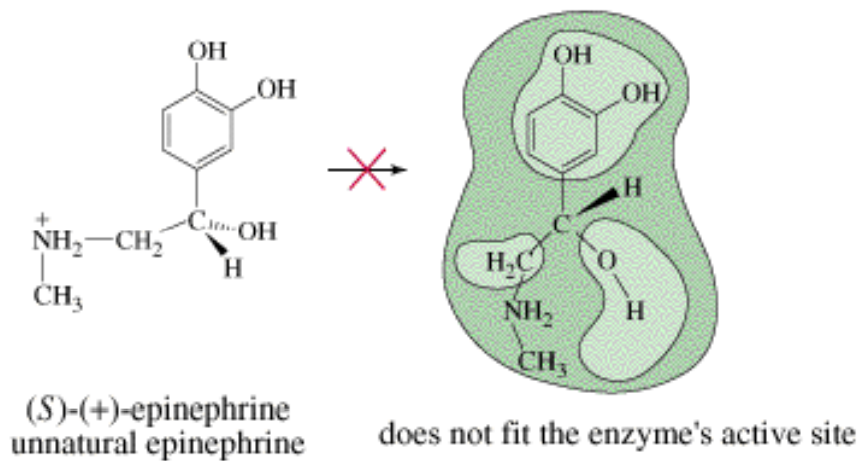
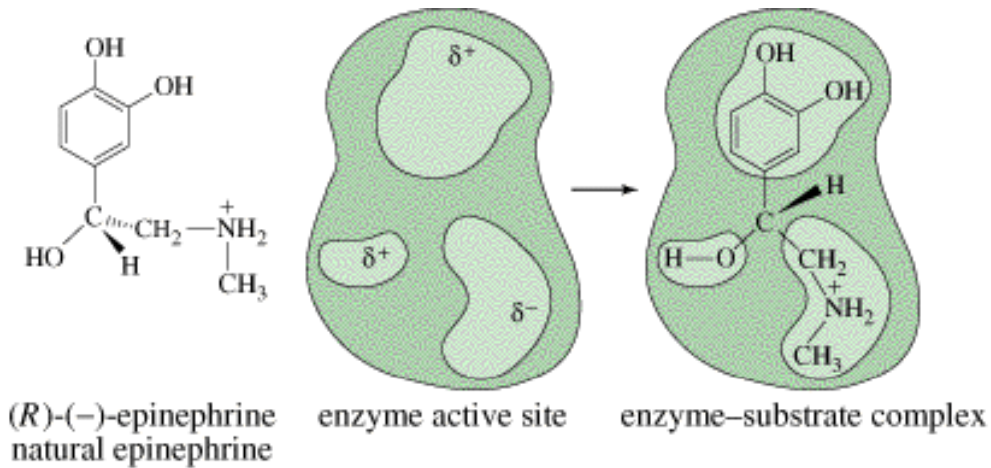
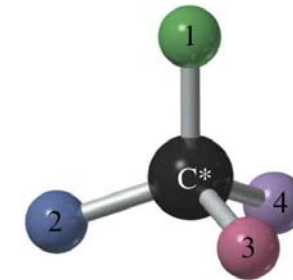
$$[\alpha] = \frac{\alpha \text{ (چرخش مشاهده شده)}}{c \cdot l}$$

$c$  غلظت بر حسب g/mL .  
 $l$  طول مسیر در دسیمتر.

$\Rightarrow$



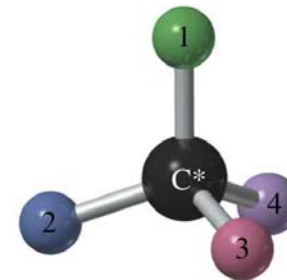
# تفاوت زیست شناختی



=>



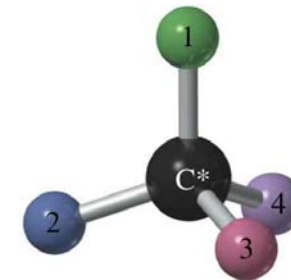
# مخلوطهای راسمیک



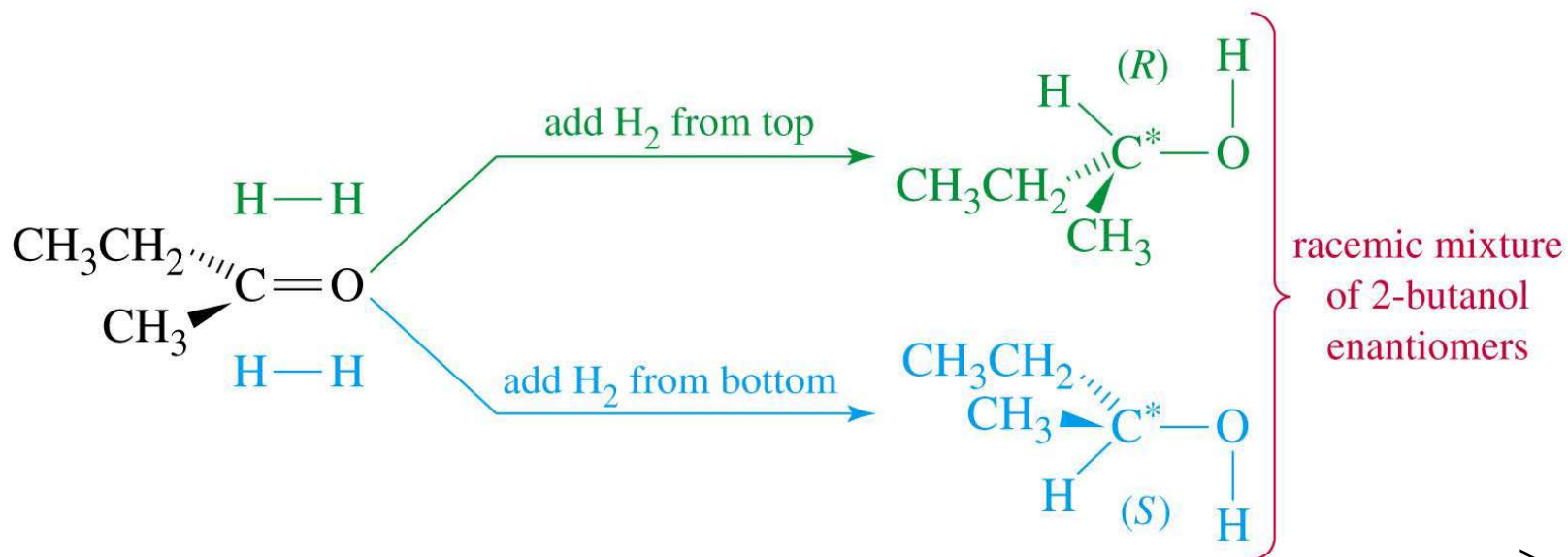
- کمیت‌های هم اندازه از انانتیومرهای  $d$ -/ $l$ -.
- علامت‌گذاری  $(\pm)$  or  $(d, l)$ .
- غیر فعال نوری.
- مخلوط ممکن است نقطه ذوب و جوش متفاوتی از انانتیومرها را داشته باشد.



# محصولات راسمیک

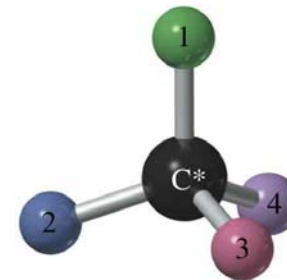


اگر واکنشگرهای غیرفعال نوری به شکل یک مولکول کایرال با هم ترکیب شوند یک مخلوط راسمیک از انانتیومرها تشکیل شده است.

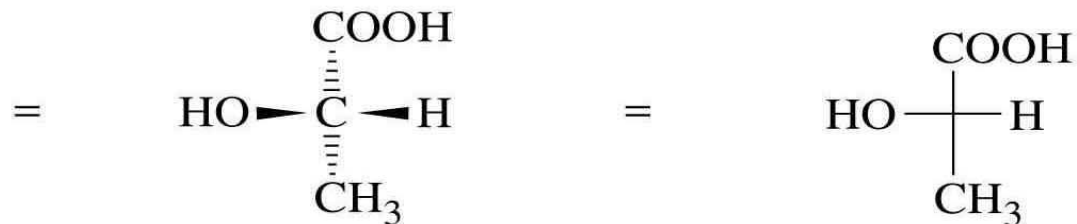
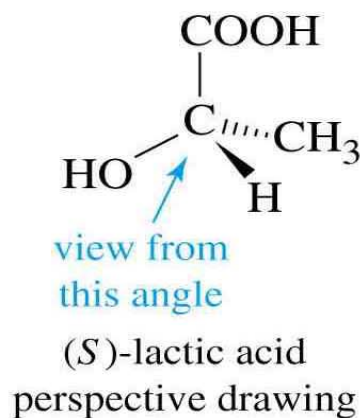


=>

# طرحهای فیشر

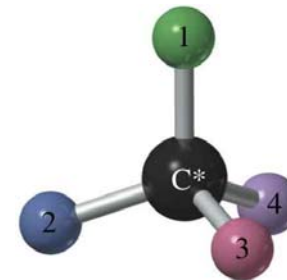


- رسم مولکول سه بعدی روی کاغذ.
- یک کربن کایرال در محل تقاطع خطوط افقی و عمودی قرار دارد.
- خطوط افقی جلو هستند- خارج از صفحه-
- خطوط عمودی پشت صفحه هستند.



(S)-lactic acid  
Fischer projection

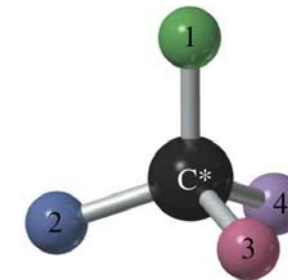
## قوانین فیشر



- زنجیر کربن در خط عمودی قرار گیرد.
- کربن با بالاترین درجه کسید اسیون در راس قرار گیرد  
چرخش مولکول در صفحه به اندازه ۱۸۰ مجاز است.
- میتوان یک گروه را ثابت و بقیه را در جهت یا خلاف جهت عقربه های ساعت چرخاند.
- چرخش ۹۰ درجه مجاز نیست!

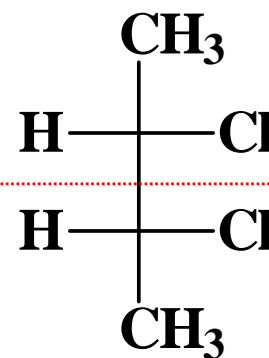
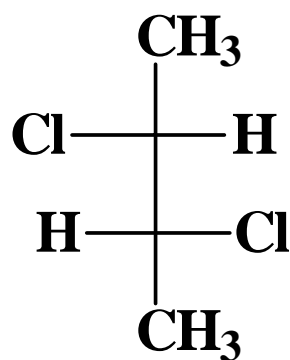
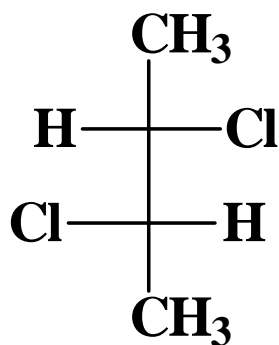


# تصاویر آئینه ای فیشر



- رسم آسان یافتن آسان انانتیومرها یافتن آسان صفحه تقارن داخلی.

- مثالها:



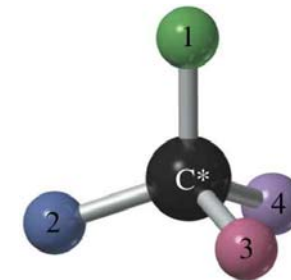
=>







## دیاستومرها

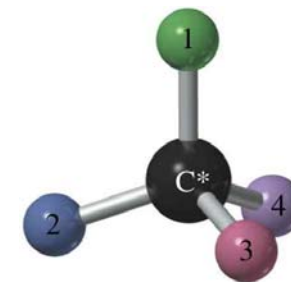


- ایزومرهای فضایی که تصاویر آئینه ای نیستند.
- ایزومرهای هندسی (سیس-ترانس).
- مولکولهای با دو کربن کایرال یا بیشتر.

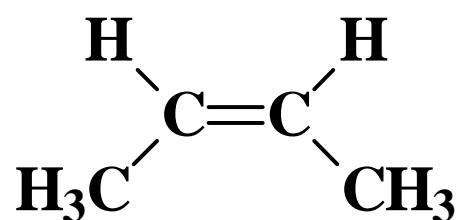
=>



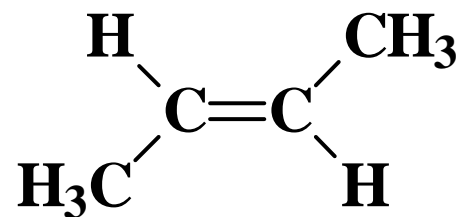
## الکنها



ایزومرهای سیس-ترانس تصاویر آئینه ای نیستند, بنابراین دیاستومر هستند.



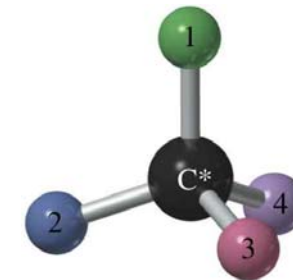
*cis*-2-butene



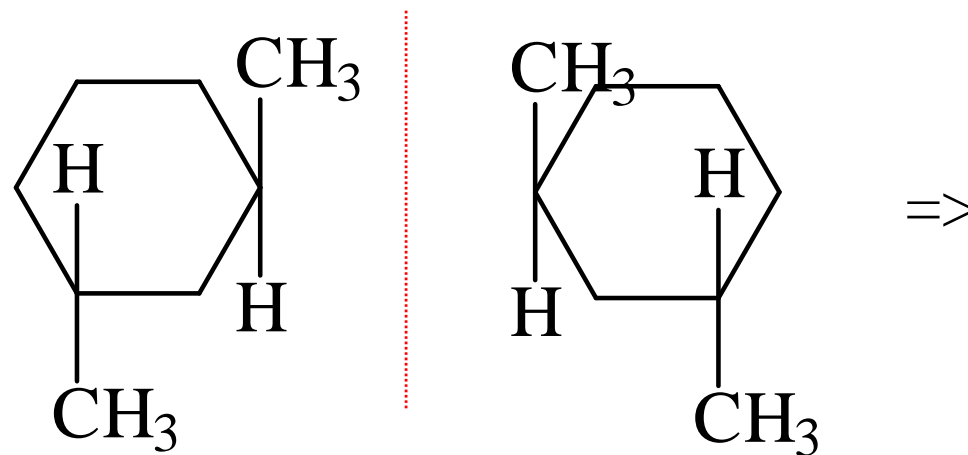
*trans*-2-butene

=>

# ترکیبات حلقه ای

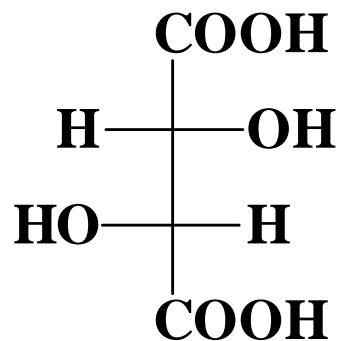
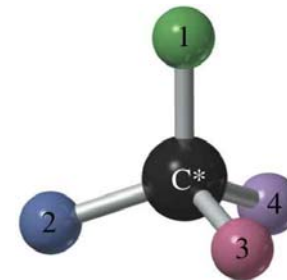


- امکان وجود ایزومرهای سیس و ترانس.
- ممکن است انانتیومر هم داشته باشد.
- مثال ترانس-۱ و ۳-دی متیل سیکلو هگزان.

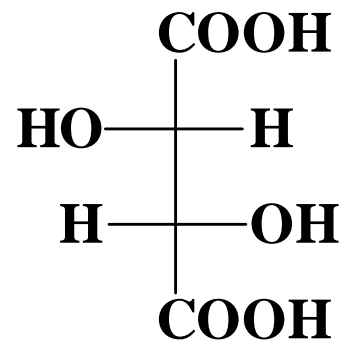




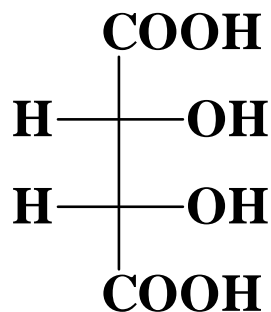
# مثالهایی از دوکربن کایرال



**(2*R*,3*R*)-tartaric acid**



**(2*S*,3*S*)-tartaric acid**

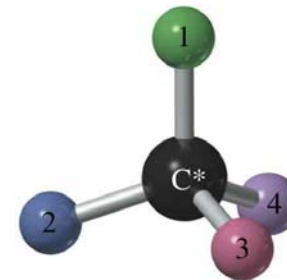


**(2*R*,3*S*)-tartaric acid**

=>



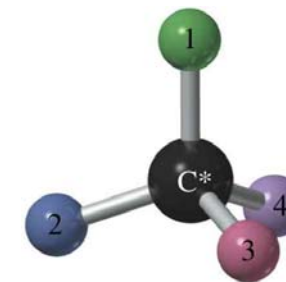
## خواص دیاستومرها



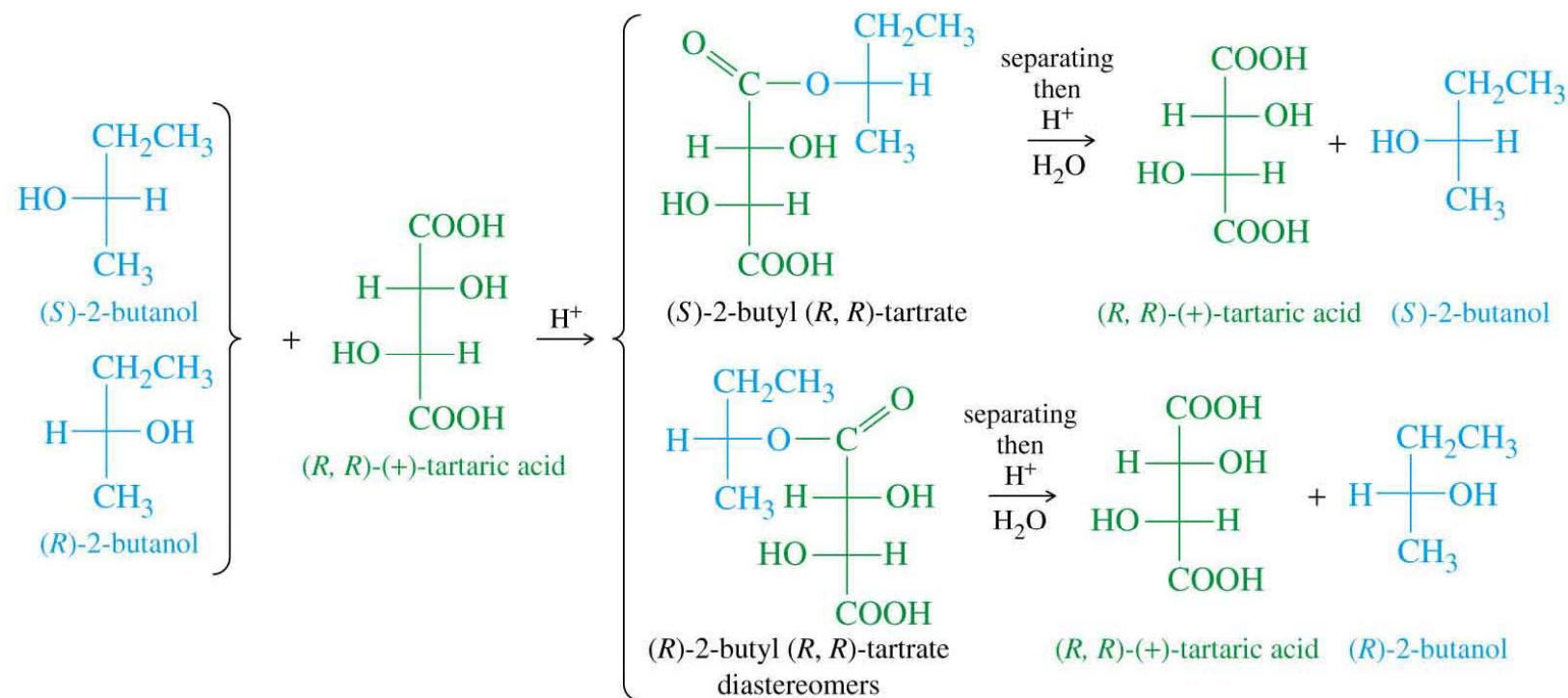
- دیاستومرها خصوصیات فیزیکی متفاوتی دارند مانند:  
m.p., b.p.
- آنها به آسانی قابل تفکیک هستند.
- آنانتیومرها تنها در واکنش با دیگر مولکولهای کایرال تفاوت دارند و در جهت چرخش نور پلاریزه (قطبی شده).
- آنانتیومرها به سختی قابل تفکیک هستند.



# تفکیک انانتیومرها



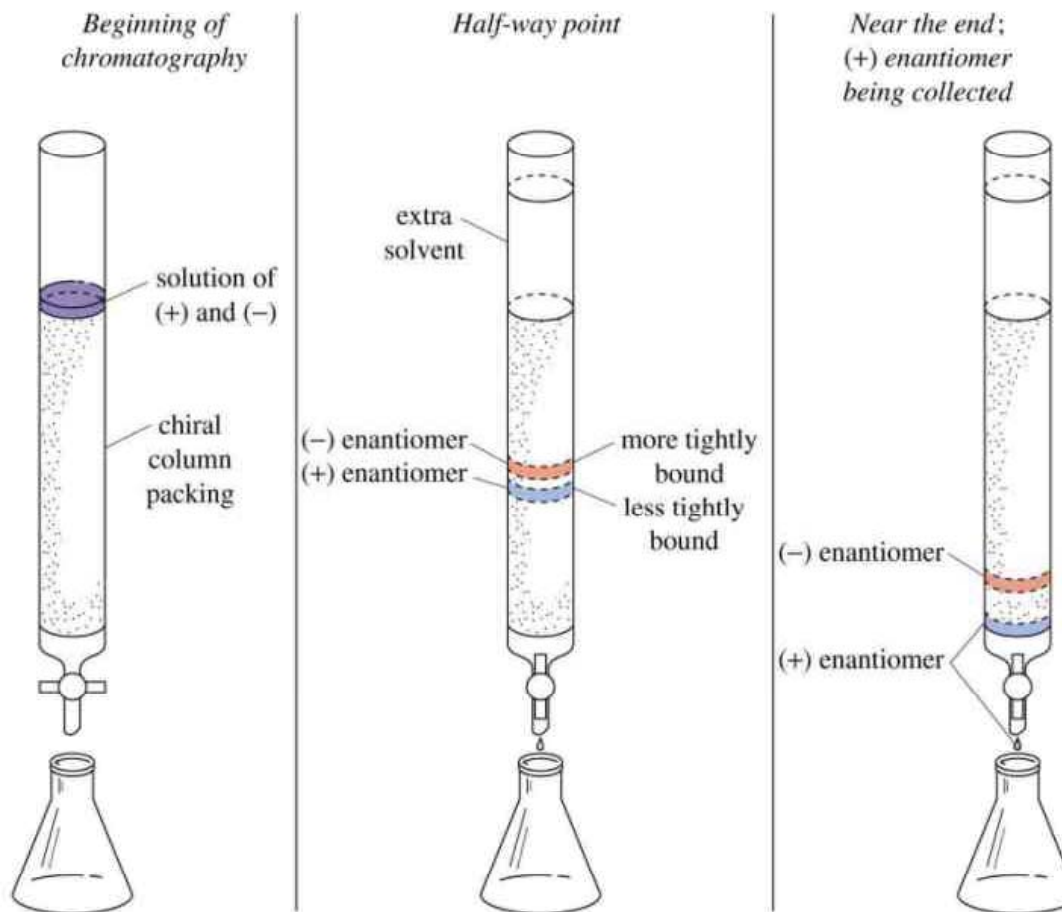
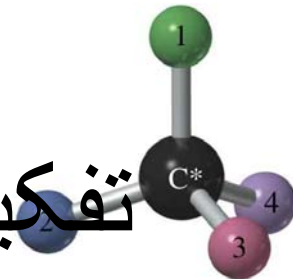
واکنش دادن یک مخلوط راسمیک با یک ترکیب کایرال تشکیل دیاستومر میدهد، که میتواند قابل تفکیک باشد.





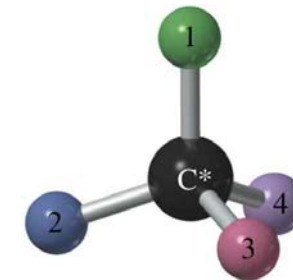
دانشگاه پیام نور

# تفکیک انانتیومرها با روش کروماتوگرافی



=>

شیمی آلی یک  
علی رضا بنایی  
استادیار پیام نور اردبیل



## پایان فصل پنجم





دانشگاه پیام نور

شیمی آلی یک



# فصل هفتم آلکیل هالیدها

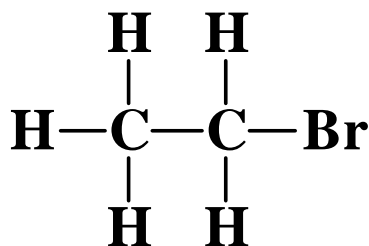
علی رضا بنایی  
پیام نور اردبیل



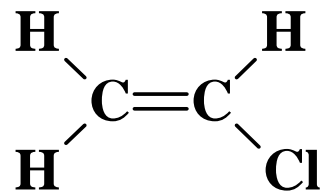
## انواع از هالیدها



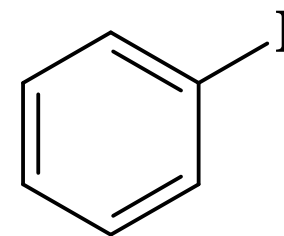
- آلکیل : هالوژن ، X ، بطور مستقیم به کربن  $Sp^3$  وصل شده است .
- وینیل : X به کربن  $Sp^2$  آلکن وصل شده است .
- آریل : X به کربن  $Sp^2$  حلقه بنزن وصل شده است .
- نمونه ها :



alkyl halide



vinyl halide



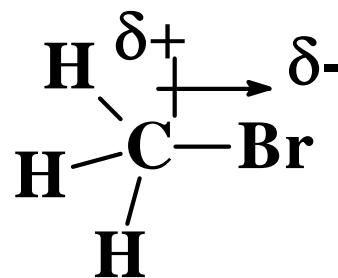
aryl halide



# قطبیت و واکنش پذیری



- هالوژن‌ها الکترونگاتیوتر از کربن هستند .
- پیوند کربن- هالوژن قطبی است، از آنرو کربن جزیی بار مثبت دارد .
- کربن می تواند به يك نوکلئوفیل (هسته دوست) حمله کند.
- هالوژن می تواند با جفت الکترون خارج شود.





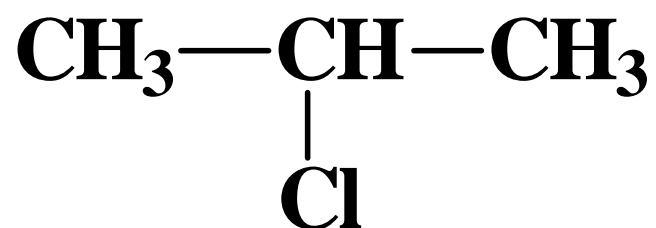
## انواع از آلکیل هالیدها



- متیل هالیدها : فقط يك کربن دارند,  $\text{CH}_3\text{X}$
- نوع اول: کربنی که  $\text{X}$  به یک پیوند  $\text{C-C}$  وصل شده باشد .
- نوع دوم : کربنی که  $\text{X}$  به دو پیوند دیگر  $\text{C-C}$  وصل شده باشد .
- نوع سوم : کربنی که  $\text{X}$  به سه پیوند  $\text{C-C}$  وصل شده باشد .



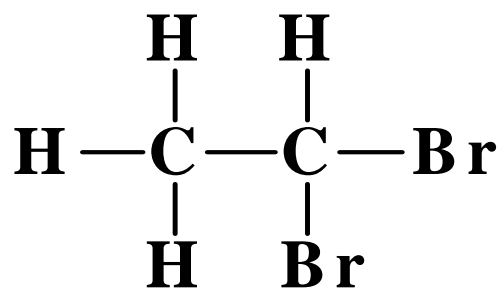
طبقه بندی کردن اینها:



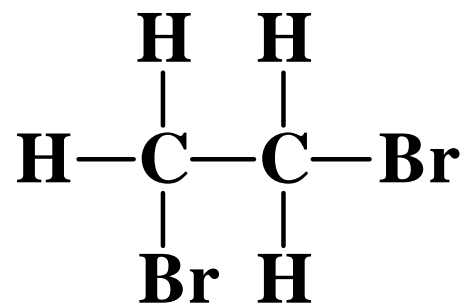
## دی هالیدها



- دی هالید دوقلو : دو اتم هالوژن به یک اتم کربن پیوند یافته اند .
- دی هالید مجاور : دو اتم هالوژن به کربنهای مجاور پیوند یافته اند.



**geminal dihalide**



**vicinal dihalide**



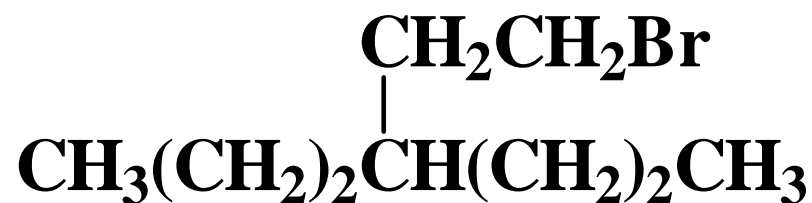
# نامگذاری آیوپاک



- نام گّذاری هالوآلکانها :
- طولانی ترین زنجیر را انتخاب کنید حتی اگر هالوژن به هیچ یک از کربنها زنجیر پیوند نیافته باشد .
- از پایین ترین اعداد ممکن برای شاخه ها استفاده کنید.



**2-chlorobutane**

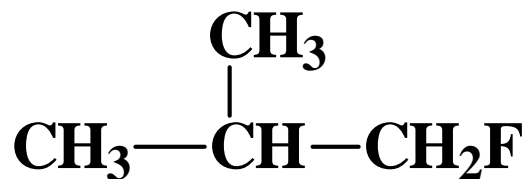
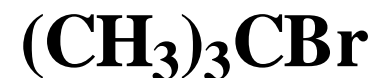


**4-(2-bromoethyl)heptane**



## نامهای متعارف

- نامگذاری آلکیل هالید :
- فقط برای گروههای آلکیل کوچک مفید است .
- نام آنها :







# کاربردهای آلکیل هالیدها



- به عنوان حلال : روغن را پاک و سیال را خشک می کنند.
- معرفهائی برای سنتز ترکیبات دیگر
- بیهوش کننده :  $\text{CF}_3\text{CHClBr}$  یک هالوتان است .
- $\text{CHCl}_3$  به عنوان عامل اصلی استفاده می شود. (سرطانزا و مسموم کننده است .)
- فریونها ، کلروفلوئورو کربنها یا **CFC** ها
- فریون 12  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  با فریون 22  $\text{CF}_2\text{CHCl}$  که برای لایه اوزون مضر نیستند جایگزین شده اند.
- مصرف آفت کش DDT در U.S. ممنوع شده است.

## گشتاور دو قطبی



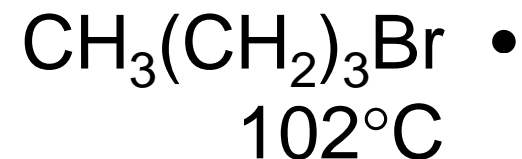
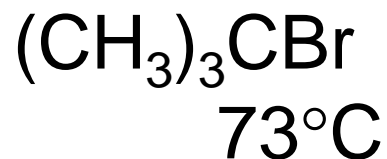
□  $\mu = 4.8 \times \delta \times d$  که  $\delta$  بار است ( متناسب با  $\Delta EN$  ) و  $d$  فاصله ( طول پیوند ) در واحد آنگستروم است.

- الکترونگاتیویها:  $F > Cl > Br > I$
- طول پیوند:  $C-F < C-Cl < C-Br < C-I$
- پیوند دو قطبی :  $C-Cl > C-F > C-Br > C-I$   
1.56 D    1.51 D    1.48 D    1.29 D
- ممان قطبی به شکل مولکول نیز وابسته اند.



## نقاط جوش

- نیروهای بین مولکولی بزرگ، نقطه جوش را بالا می‌برند.
  - کششهای دوقطبی-دوقطبی تفاوت مهمی در هالیدهای مختلف ندارند.
  - نیروهای لاندن برای اتمهای بزرگتر بیشتر است.
- جرم بزرگتر، نقطه جوش را بالاتر می‌برد.
- شکل کروی نقطه جوش را پایین می‌آورد.





## چگالی ها

- الکیل فلئوریدها و کلریدهای چگالی بیشتری نسبت به آب دارند.
- دی کلریدها، برمیدها و یدیدهای آکیل چگالی بیشتری نسبت به آب دارند.



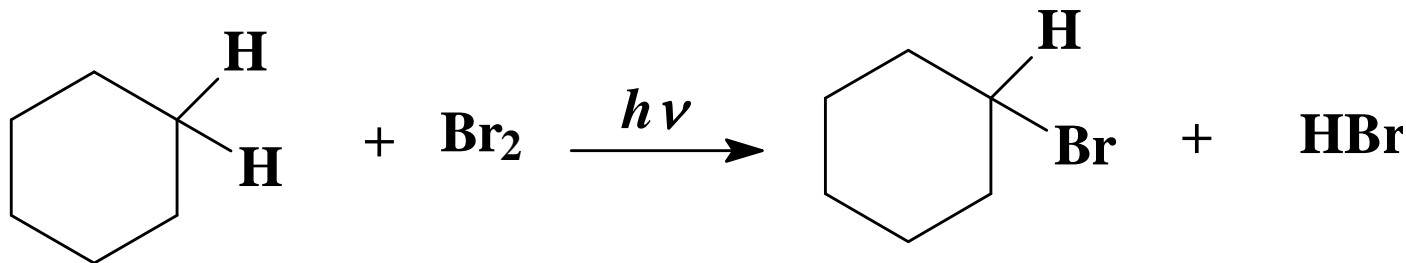
## روش های تهیه RX

- هالوژن دار کردن از طریق رادیکال آزاد .
  - مخلوط محصولات ، روش سنتز آزمایشگاهی خوبی نیست
  - مگر اینکه: همه هیدروژن ها هم ارز باشند، یا
  - هالوژن دار شدن از انتخابی بودن بالا برخوردار باشد.
- هالوژن دار کردن موقعیت آلیلی از طریق رادیکال آزاد
  - تولید آلکیل هالید که پیوند دوگانه در موقعیت کربن مجاور دارد.

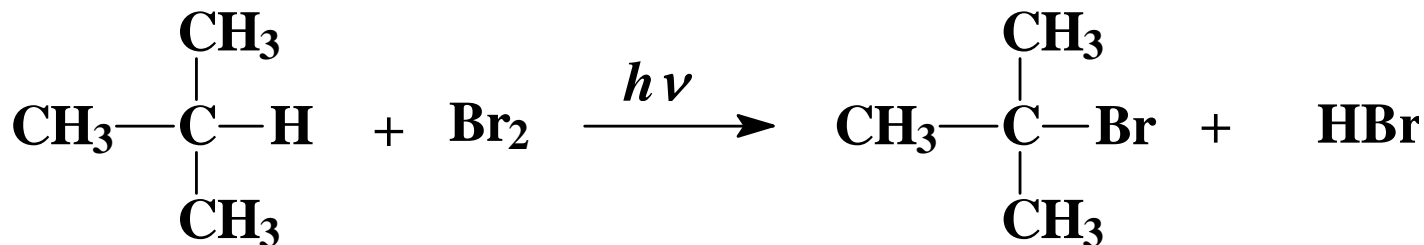


## هالوژن دار کردن آلکانها

- همه هیدروژن‌ها هم ارز هستند. مقدار هالوژن را برای جلوگیری از تشکیل دي و تري هالید محدود مي کنند.



- انتخابی بودن بالا: برم دار کردن کربن نوع سوم

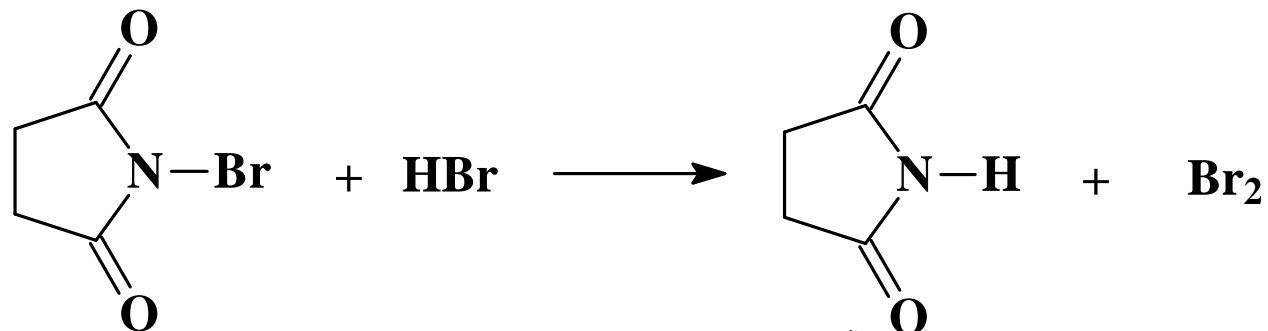


90%



## هالوژن دار کردن آلیلی

- رادیکال آلیلی توسط رزونانس پایدار میشود.
- برم دار کردن در موقعیت آلیلی با بازده خوب انجام میگیرد. (کربن  $sp^3$  بعد از  $C=C$ )
- با استفاده از  $N$ -برموسوکسینیمید (NBS) از ایجاد برم اضافی جلوگیری میشود.

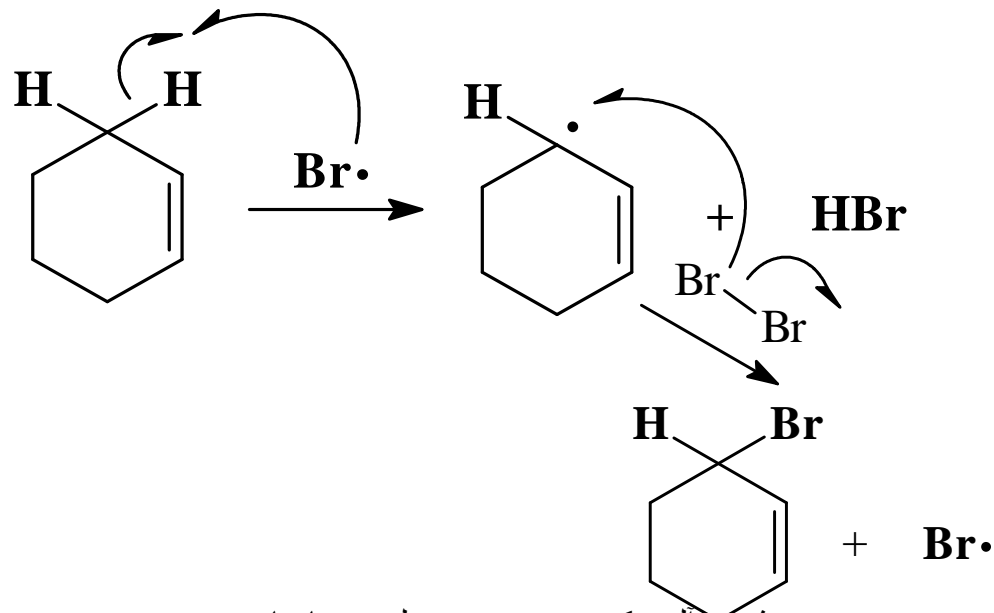
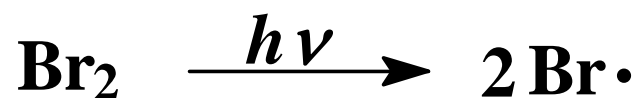




# مکانیسم واکنش

واکنش زنجیرهای از طریق رادیکال آزاد:

➤ آغاز، انتشار، پایان



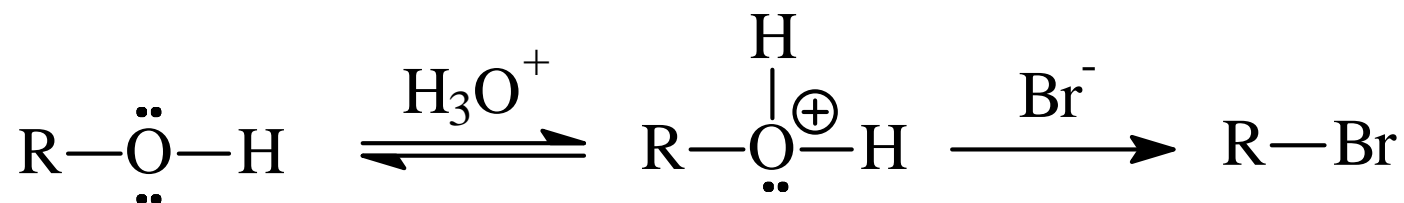




## تهیه الکیل هالیدها از الکل ها: واکنش با HBr



- -OH الکل پروتون دار می شود
- $\text{-OH}_2^+$  گروه ترک کننده خوبی است
- الکل های  $3^\circ$  و  $2^\circ$  با  $\text{Br}^-$  از طریق  $\text{S}_{\text{N}}1$  واکنش می دهند
- الکل های  $1^\circ$  از طریق  $\text{S}_{\text{N}}2$  واکنش می دهند





# واکنش با HCl



- کلرید هسته دوست ضعیف تر از برمید است.
- $ZnCl_2$  که پیوند قویتری با  $-OH$  برقرار می کند و واکنش را تصریح میکند.
- کلرید تولید شده نامحلول است.
- آزمایش لوکاس:  $ZnCl_2$  محلول در HCl
  - الکلهای  $1^\circ$  به آهستگی واکنش می دهند یا نمی دهند.
  - الکلهای  $2^\circ$  در یک الی پنج دقیقه واکنش می دهند.
  - الکلهای  $3^\circ$  در کمتر از یک دقیقه واکنش می دهند.



## محدودیت‌های واکنش‌های HX

- HI واکنش نمی‌دهد
- بازده کمی با کلریدهای  $1^\circ$  و  $2^\circ$  می‌دهند.
- ممکن است بجای الکیل هالید آلکن بدست آید.
- کربوکاتیون حدواسط ممکن است نوآرایی کند.



## واکنشها با هالیدهای فسفر

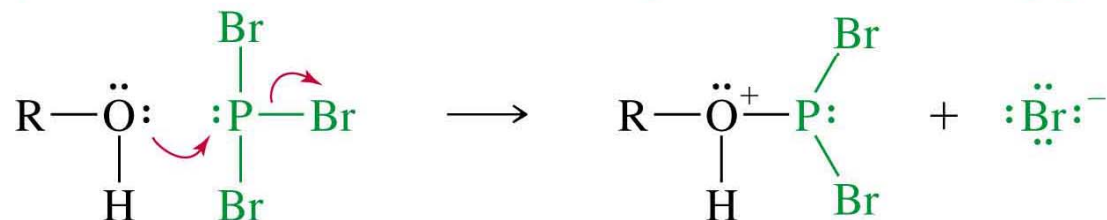
- بازده خوبی با الكلهاي  $1^\circ$  و  $2^\circ$  مي دهند.
- $PCl_3$  براي آلکیل کلرید (اما  $SOCl_2$  بهتر است)
- $PBr_3$  براي آلکیل برمید
- $P$  و  $I_2$  براي آلکیل یدید ( $PI_3$  پایدار نیست)



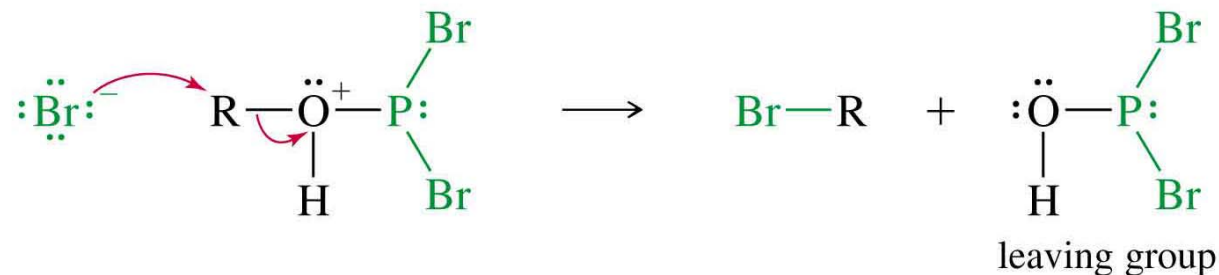
# مکانیسم با $\text{PBr}_3$



Step 1: Displacement of bromide ion, forming an excellent leaving group.



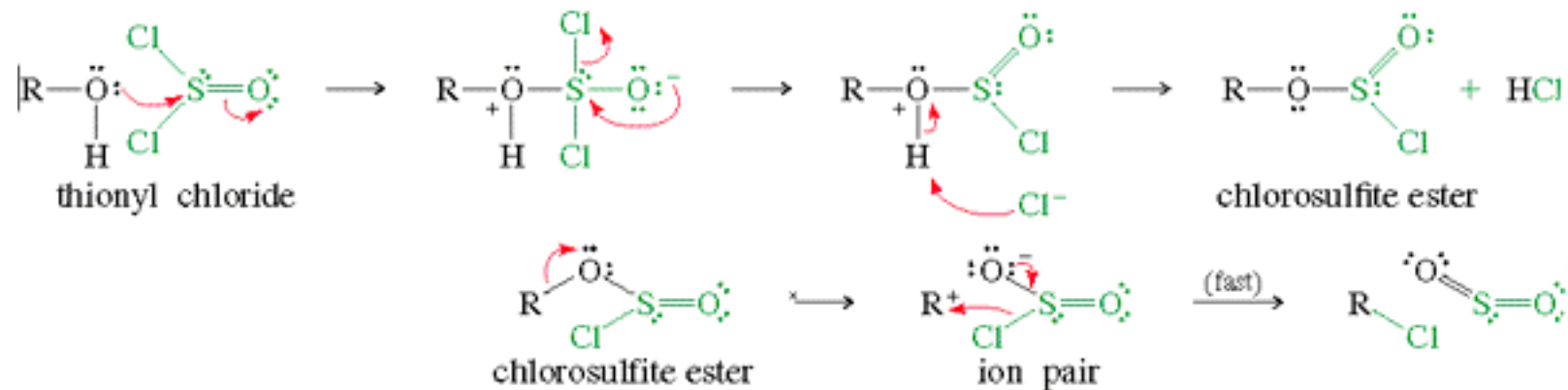
Step 2:  $\text{S}_{\text{N}}2$  attack on the alkyl group.



- P به  $\text{OH}^-$  وصل شده و  $\text{Br}^-$  خارج می شود.
- $\text{Br}^-$  از پشت حمله می کند. ( $\text{S}_{\text{N}}2$ )
- $\text{HOPBr}_2$  خارج می شود.



# واکنش با تیونیل کلرید



- آلکیل کلرید،  $\text{SO}_2$  ،  $\text{HCl}$  می دهد.
- $\text{S}$  به  $\text{-OH}$  پیوسته و  $\text{Cl}^-$  خارج می شود.
- $\text{Cl}^-$  ،  $\text{H}^+$  را از  $\text{OH}$  جدا می کند.
- پیوند  $\text{C-O}$  می شکند و  $\text{Cl}^-$  به روی  $\text{C}$  انتقال می یابد.



## واکنشگرهای آلی فلزی

- کربن به یک فلز پیوند یافته است (Li یا Mg)
- کربن یک هسته دوست است (اندکی بار منفی)
- آن می خواهد به کربن اندکی مثبت حمله کند.



- یک پیوند کربن-کربن جدید تشکیل می شود.



# واکنشگرهای گرینیار د



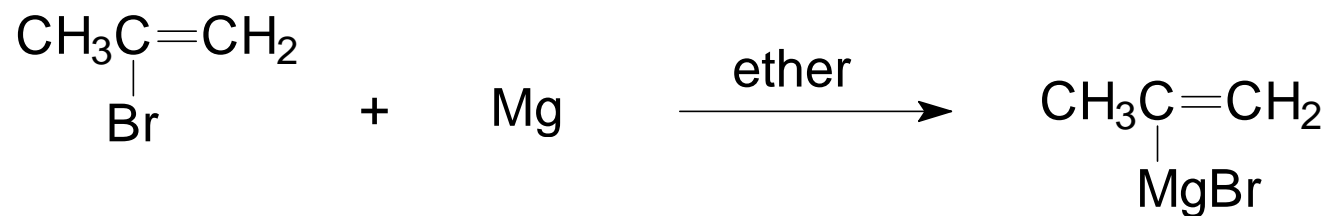
- فرمول  $R-Mg-X$  (مثل  $R:^- + MgX$  واکنش می دهد)
- با استفاده از اتر بی آب آن را به حالت پایدار در می آورند.
- دیدهای بسیار واکنش پذیر
- ممکن است به وسیله هر نوع هالیدی تشکیل شود.
  - نوع اول
  - نوع دوم
  - نوع سوم
  - وینیل
  - آریل





دانشگاه پیام نور

# تعدادی از واکنشگرهای گرینیارد





## محدودیت‌های گرینیارد

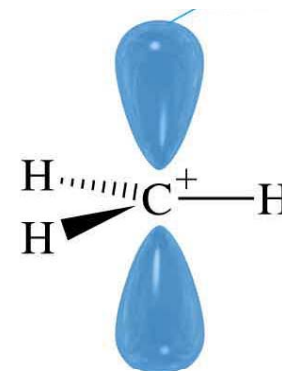
- آب یا سایر پروتون‌های اسیدی شبیهاً O-H, N-H, S-H یا C—C-H نباید وجود داشته باشد. در صورت وجود این عوامل واکنشگر گرینیارد تخریب شده و تبدیل به یک آلکان می‌شود.
- همچنین پیوندهای چندگانه الکترون دوست دیگر مثل C=N, C—N, S=O یا N=O نباید وجود داشته باشند.



## پایان فصل هفتم



شیمی آلی یک



# فصل هشتم

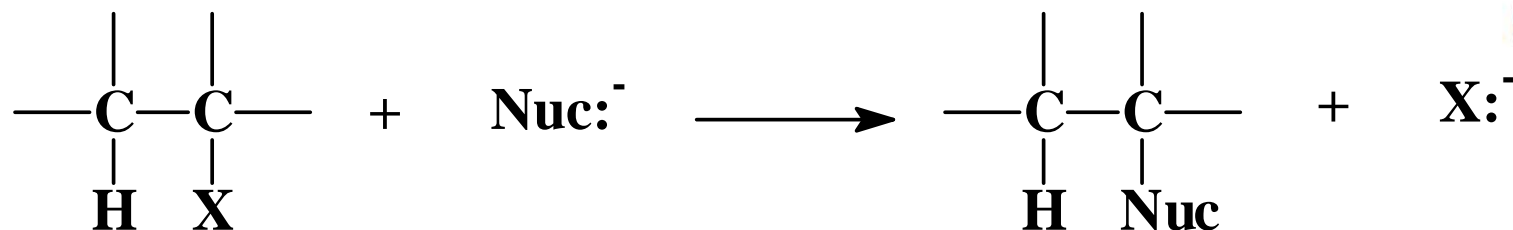
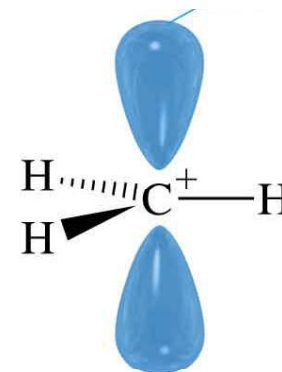
## واکنش های آلکیل هالید ها

علی رضا بنایی

پیام نور اردبیل



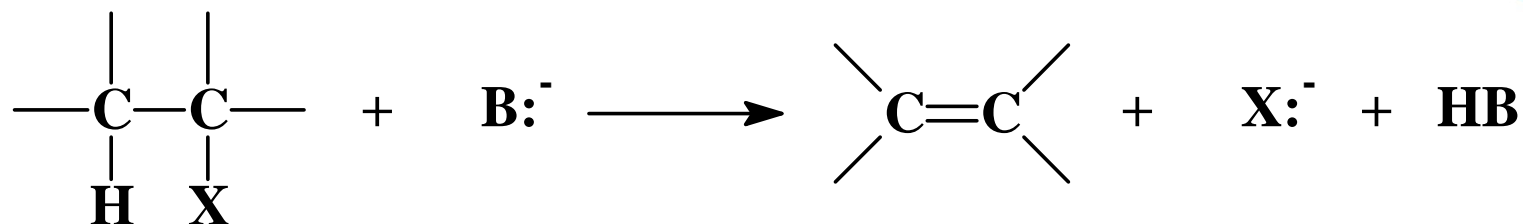
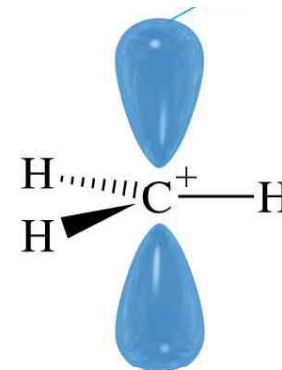
## واکنش‌های جانشینی



- اتم هالوژن در آلکیل هالیدها با گروه دیگری جانشین شده است.
- به علل اینکه هالوژن الکترون‌گاتر از کربن است، پیوند C-X بطور ناهمسان شکسته می‌شود و  $\text{X}^-$  خارج می‌شود.
- گروه جایگزین  $\text{X}^-$  یک هسته دوست است.



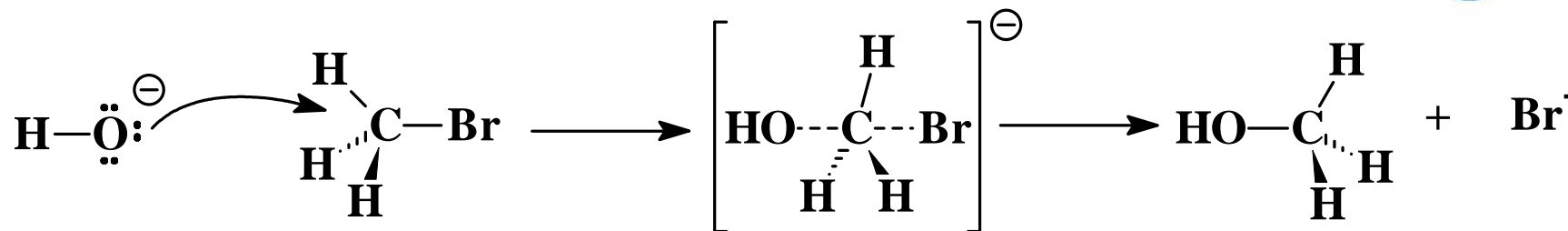
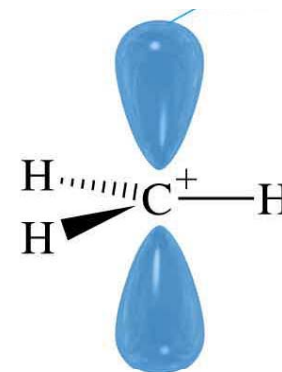
## واکنشهای حذفی



- آلکیل هالید هالوژن را به صورت یون هالید از دست می دهد و  $\text{H}^+$  روی کربن مجاور به یک باز منتقل می شود.
- یک پیوند  $\pi$  تشکیل می شود. محصول یک آلکن است.
- این واکنش همچنین هیدرو هالوژن زدایی نامیده می شود . (-HX)



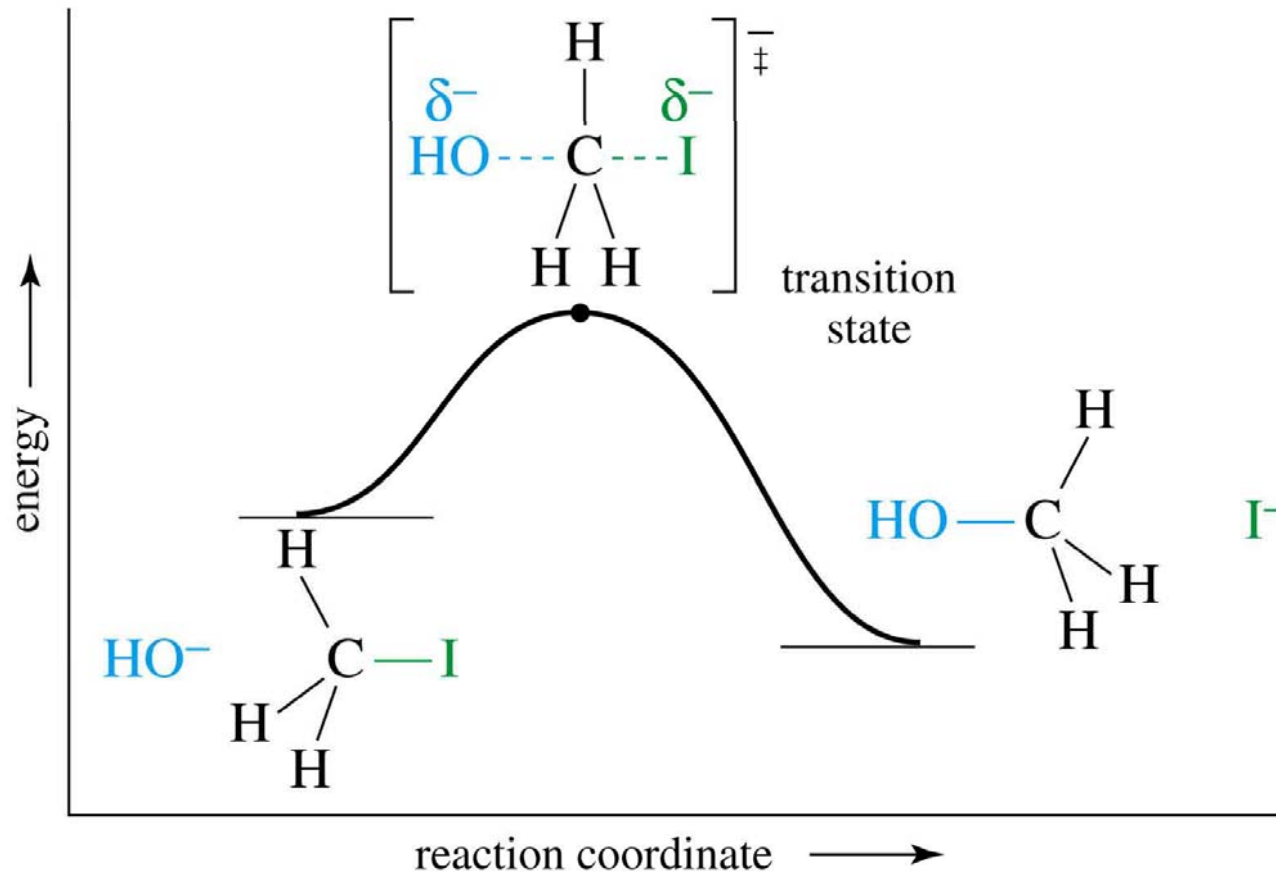
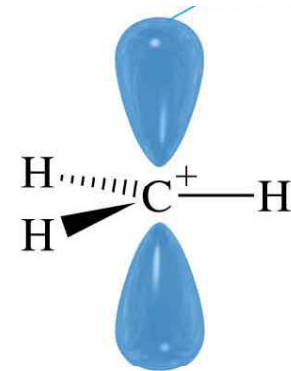
## مکانیسم $S_N2$



- استخلاف هسته دوستی دو مولکولی.
- واکنش همزمان: بطور همزمان پیوند جدید تشکیل و پیوند قبلی می شکند.
- سرعت در واکنش دهنده ها از مرتبه اول است.
- وارونگی والدن.



# نمودار انرژی SN2



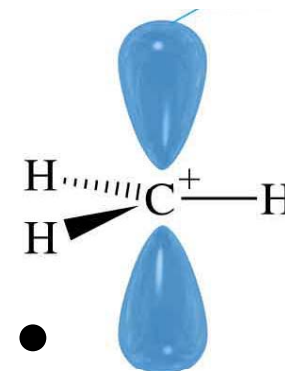
• واکنش یک مرحله ای .

• حالت گذار بالاترین انرژی را دارا است .





# کاربرد واکنشهای S<sub>N</sub>2



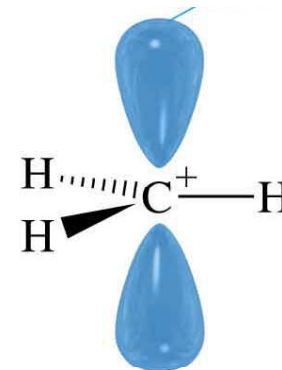
• سنتز دسته های دیگری از ترکیبات.

• واکنش مبادله هالوژن.

Nucleophile	Product	Class of Product
R-X + I <sup>-</sup>	→ R-I	alkyl halide
R-X + OH <sup>-</sup>	→ R-OH	alcohol
R-X + <sup>-</sup> OR'	→ R-OR'	ether
R-X + <sup>-</sup> SH	→ R-SH	thiol
R-X + <sup>-</sup> SR'	→ R-SR'	thioether
R-X + NH <sub>3</sub>	→ R-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> X <sup>-</sup>	amine salt
R-X + N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	→ R-N <sub>3</sub>	azide
R-X + <sup>-</sup> C≡C-R'	→ R-C≡C-R'	alkyne
R-X + <sup>-</sup> C≡N	→ R-C≡N	nitrile
R-X + R'-COO <sup>-</sup>	→ R-COO-R'	ester



# قدرت هسته دوست: $S_N2$



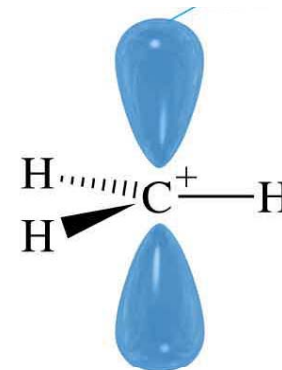
- هسته دوستهاي قويتر سريعتر واكنش مي دهند.
- بازهاي قوي هسته دوستهاي قوي هستند، اما همه هسته دوستهاي قوي بازي نيستند.

TABLE 6-3 Some Common Nucleophiles, Listed in Decreasing Order of Nucleophilicity in Hydroxylic Solvents Such as Water and the Alcohols			
strong nucleophiles	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{P}:$ $^-:\ddot{\text{S}}-\text{H}$ $:\ddot{\text{I}}:^-$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\ddot{\text{N}}\text{H}$ $^-:\text{C}\equiv\text{N}$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}:$ $\text{H}-\ddot{\text{O}}:^-$ $\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}:^-$	moderate nucleophiles	$:\ddot{\text{Br}}:^-$ $:\text{NH}_3$ $\text{CH}_3-\ddot{\text{S}}-\text{CH}_3$ $:\ddot{\text{Cl}}:^-$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}-\ddot{\text{O}}:^- \end{array}$
		weak nucleophiles	$:\ddot{\text{F}}:^-$ $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ $\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}-\text{H}$



دانشگاه پیام نور

## مواردی در مورد قدرت هسته دوستی

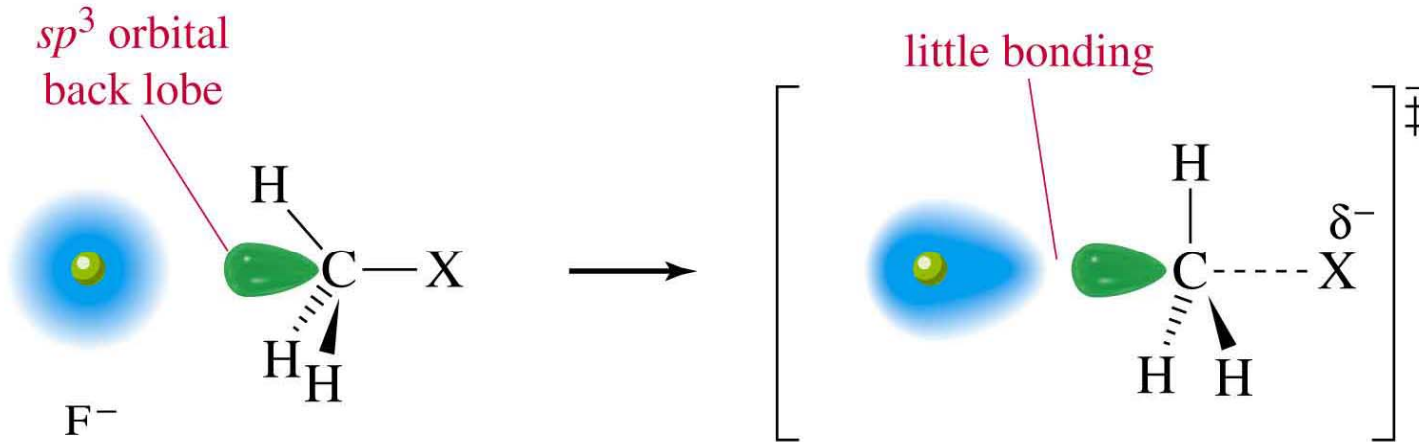
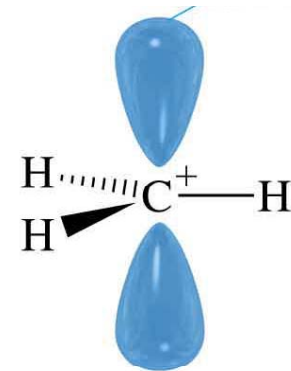


- در زوج مزدوج اسید و باز باز هسته دوست قویتری است:
- $\text{OH}^- > \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_2^- > \text{NH}_3$
- با افزایش الکترونگاتیوی در جدول تناوبی از چپ به راست احتمال تشکیل پیوند جدید کاهش و قدرت نوکلئوفیلی نیز کاهش می یابد:
- $\text{OH}^- > \text{F}^-, \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$
- با افزایش اندازه در جدول تناوبی قطبش پذیری افزایش و قدرت نوکلئوفیلی نیز افزایش می یابد:
- $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$



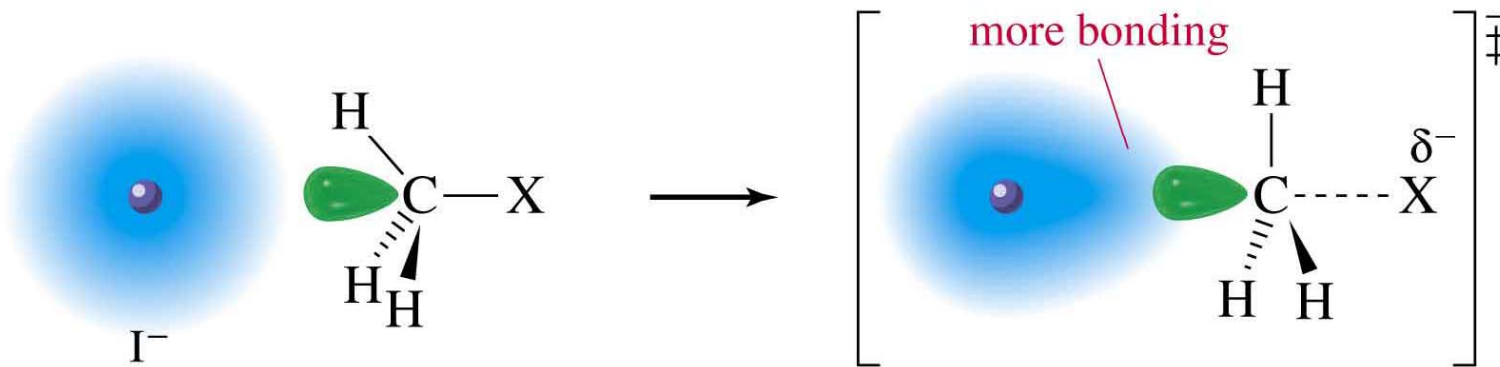
دانشگاه پیام نور

# اثر قطبش پذیری



"hard," small valence shell

transition state

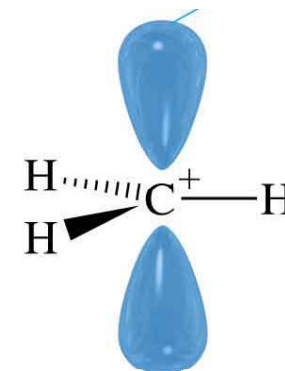


"soft," large valence shell

transition state



## هسته دوستهای حجیم

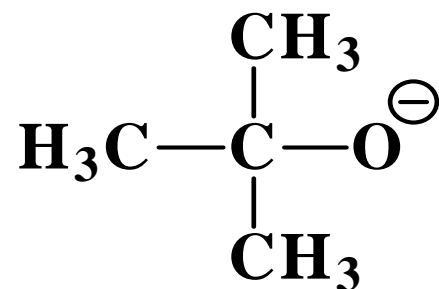


بدلیل ممانعت فضایی برای حمله به کربن ، هسته دوستهای ضعیفی هستند.



ethoxide (unhindered)

weaker base, but stronger nucleophile

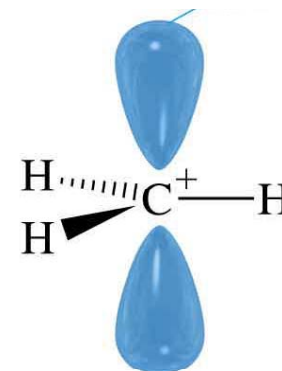


*t*-butoxide (hindered)

stronger base, but weaker nucleophile

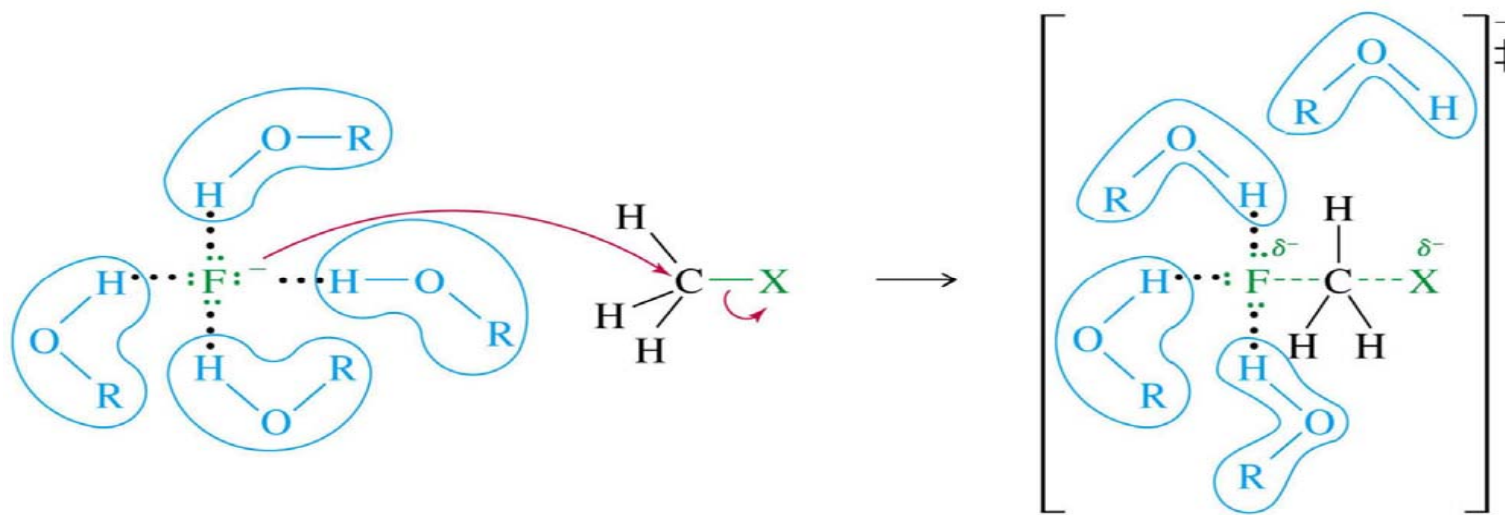


# تأثيرات حلال (1)



حلالهاي پروتوندار قطبي (N-H يا O-H) قدرت هسته دوست را کاهش مي دهد.

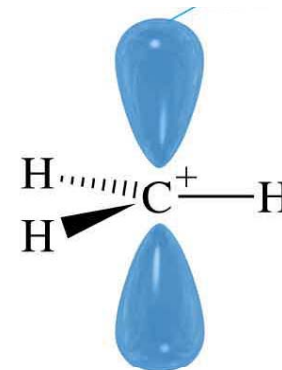
پيوندهاي هيدروژنی بايد قبل از اينکه هسته دوست بتواند به کربن حمله کند بشکند.



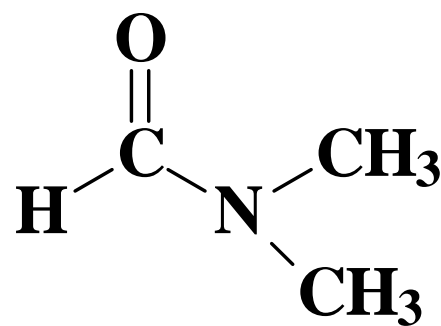
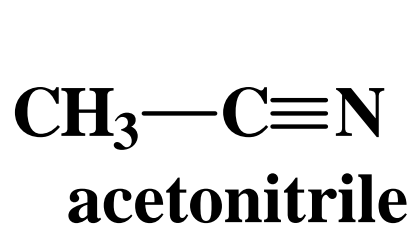
solvent partially stripped off in the transition state



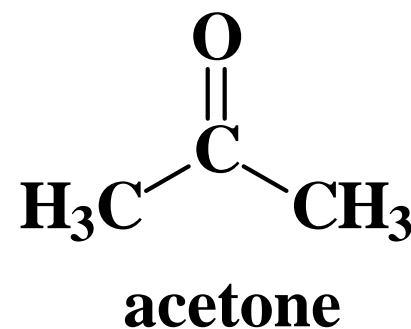
## تأثيرات حلال (2)



- حلالهاي بدون پروتون قطبي ( -OH or -NH يا ندارد) پیوندهاي هیدروژن با هسته دوست تشکیل نمی شود.
- مثالها:



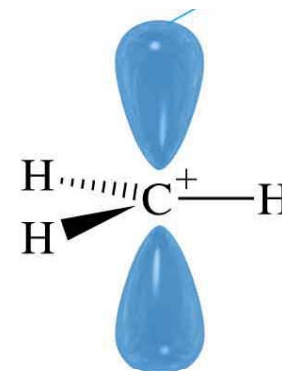
dimethylformamide  
(DMF)



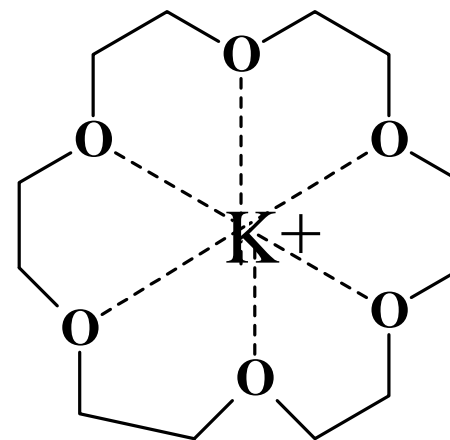
acetone



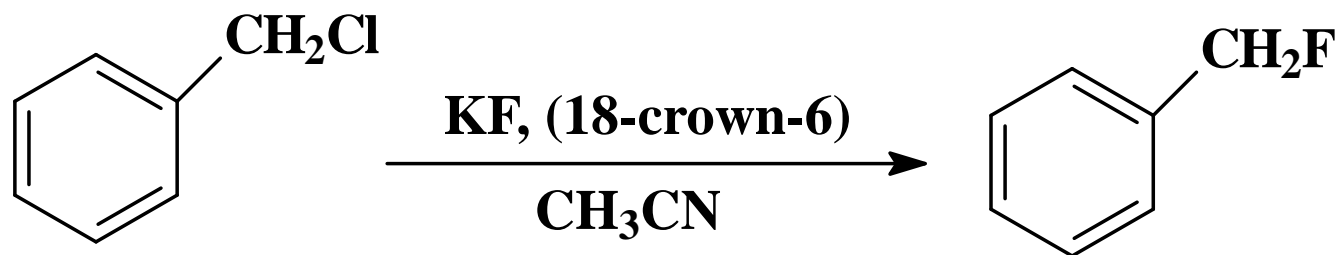
## اثرهای تاج



- با سولواته کردن کاتیون قدرت هسته دوستی آنیون افزایش می یابد.
- فلورید یک هسته دوست خوب میشود.



18-crown-6



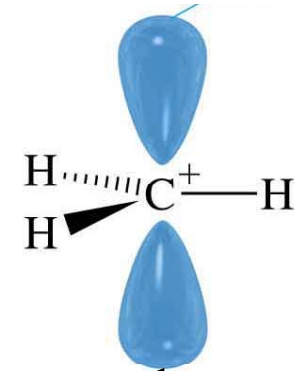
شیمی آلی یک  
علی رضا بنایی  
استادیار پیام نور اردبیل



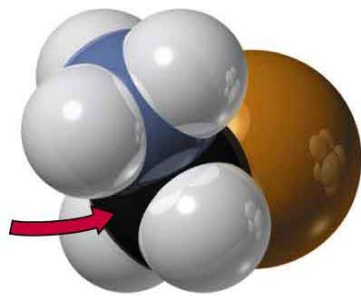


استادیار پیام نور

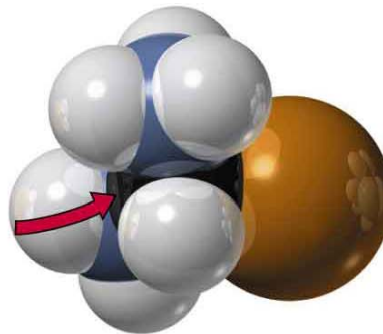
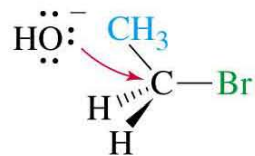
# واکنش پذیری جزء عمل کننده: $S_N2$



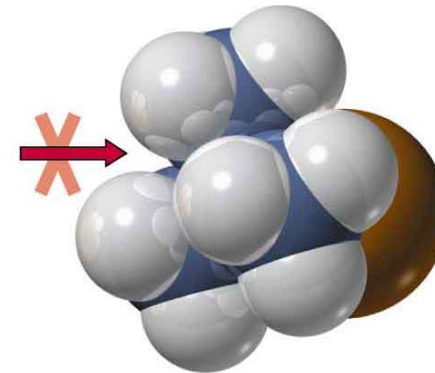
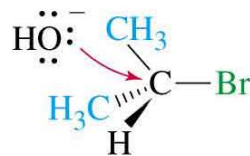
- کربن باید اندکی مثبت باشد.
- باید يك گروه ترك کننده خوب داشته باشد.
- کربن نباید مانع فضایی داشته باشد.



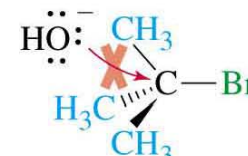
ethyl bromide ( $1^\circ$ )  
attack is easy



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

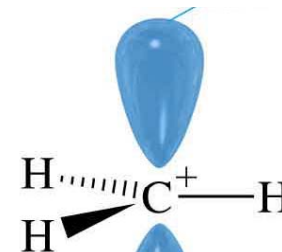


*t*-butyl bromide ( $3^\circ$ )  
attack is impossible





# قدرت گروه ترك كننده

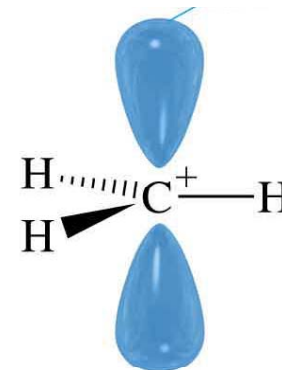


- الكتروون گيرنده
- از لحاظ مرتبه پايدارى در طرف چپ قرار دارد (باز قوى نيست)
- قطبش پذيرى براى پايدارى حالت گذار.

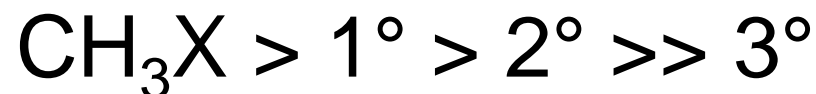
TABLE 6-4 Weak Bases that Are Common Leaving Groups						
<i>Ions:</i>	$\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}^-$	$\text{:}\ddot{\text{Br}}\text{:}^-$	$\text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}^-$	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\overset{\overset{\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}}{\parallel}}{\text{S}}\text{--}\text{R}$	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\overset{\overset{\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}}{\parallel}}{\text{S}}\text{--}\overset{\overset{\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}}{\parallel}}{\text{O}}\text{R}$	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\overset{\overset{\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^-}{\parallel}}{\text{P}}\text{--}\overset{\overset{\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}}{\parallel}}{\text{O}}\text{R}$
	halides			sulfonate	sulfate	phosphate
<i>Neutral molecules:</i>	$\text{H}$   $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\text{H}$	$\text{H}$   $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\text{R}$	$\text{R}$   $\text{:}\ddot{\text{N}}\text{--}\text{R}$   $\text{R}$	$\text{R}$   $\text{:}\ddot{\text{P}}\text{--}\text{R}$   $\text{R}$		
	water	alcohols	amines	phosphines		



## ساختار مواد اولیه



- سرعت‌های نسبی برای  $S_N2$  :



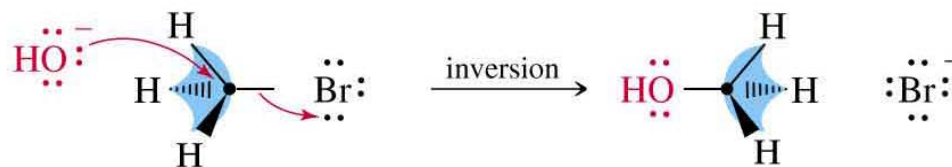
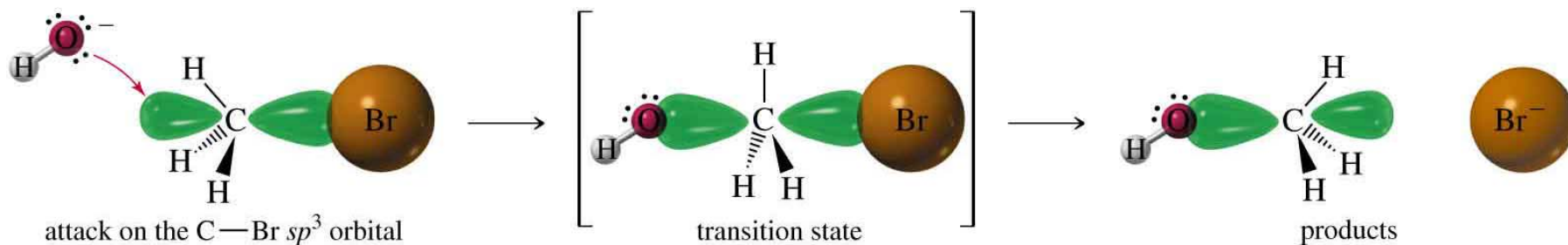
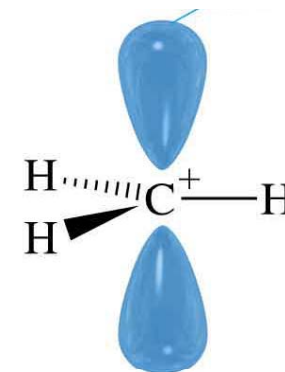
- هالیدهای نوع سوم از طریق مکانیسم  $S_N2$  واکنش نمی‌دهند (به دلیل ممانعت فضایی).



دانشگاه پیام نور

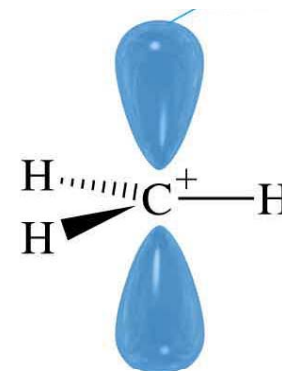
# شیمی فضایی $S_N2$

## وارونگی والدن





# واکنش $S_N1$

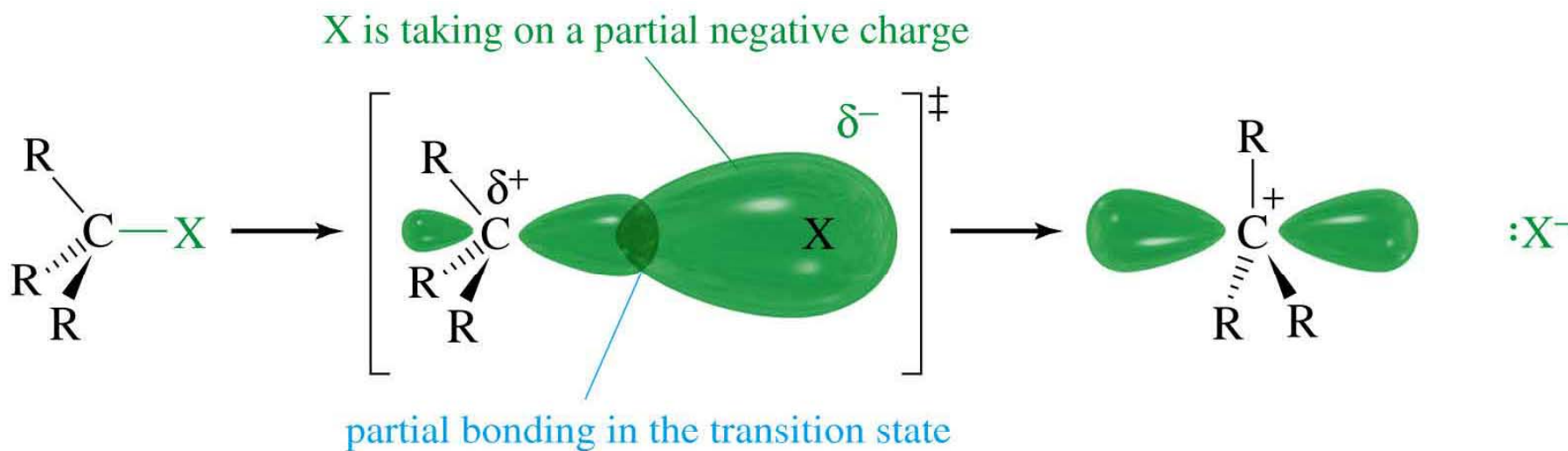
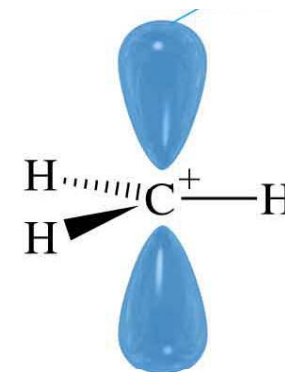


- استخلاف هسته دوستي تک مولکولي.
- واکنش دو مرحله اي باحدواسط کربوکاتیون.
- در آلکیل هالید سرعت از درجه اول است.
- راسمیک شدن اتفاق مي افتد.



# (1) مکانیسم $S_N1$

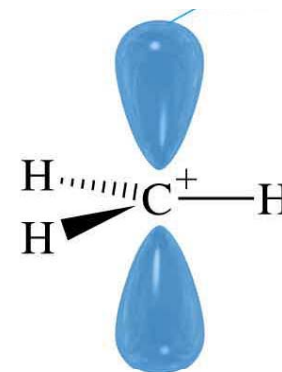
تشکیل کربوکاتیون (آهسته)



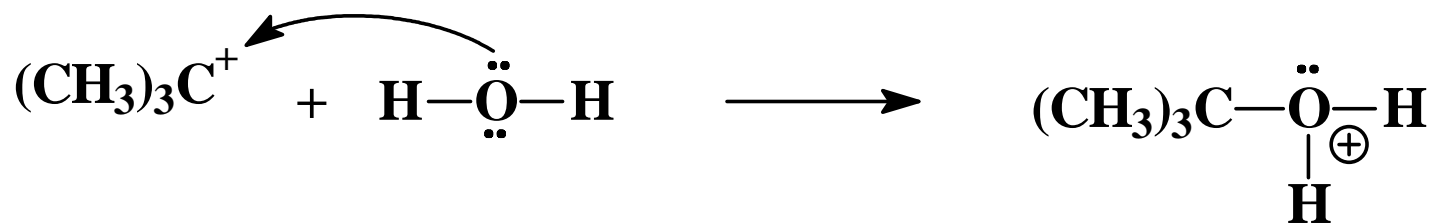


دانشگاه پیام نور

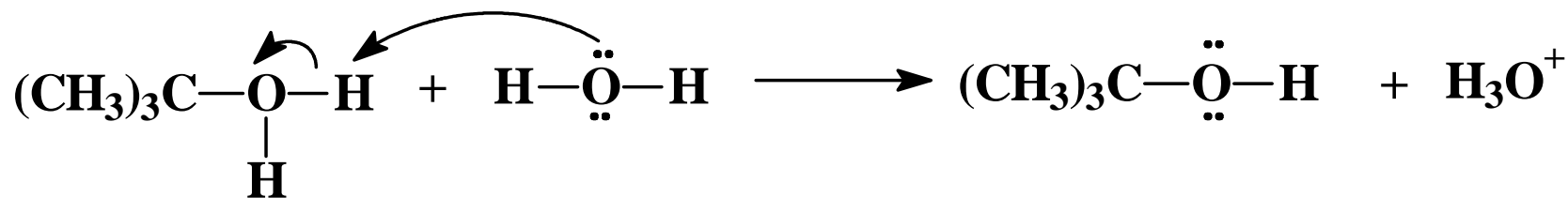
## (2) مکانیسم $S_N1$



- هسته دوست حمله می کند.



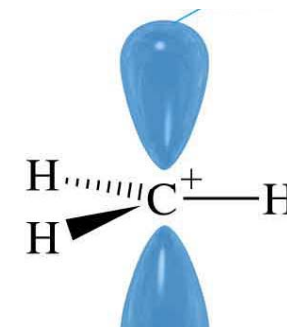
•  $\text{H}^+$  راز دست می دهد (اگر نیاز باشد)



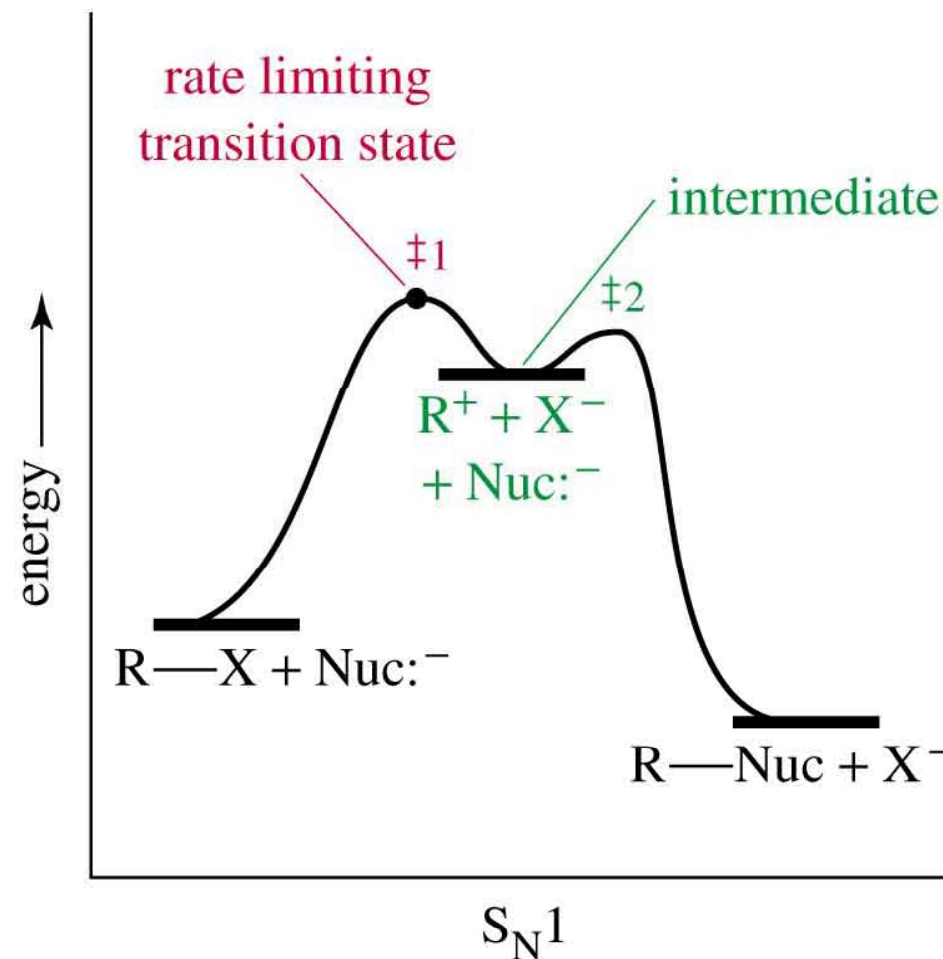


دانشگاه پیام نور

# نمودار انرژی SN1



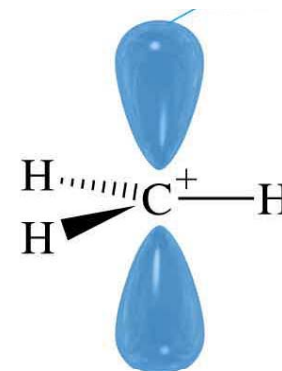
تشکیل کربوکاتیون  
گرماگیر است.  
کربوکاتیون حدواسط  
دارای یک انرژی خیلی  
خوب است.







# سرعت واکنشهای $S_N1$



- $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ \gg \text{CH}_3\text{X}$

➤ ترتیب پایداری کربوکاتیونها (برعکس  $S_N2$ )

➤ یون پایدارتر به انرژی کمتری برای تشکیل نیاز دارد.

- گروه ترک کننده بهتر، سریعتر واکنش می دهد (مثل

$S_N2$ )

- حلالهای قطبی پروتوندار بهتر هستند: این حلالها یونها را با پیوند هیدروژنی قوی سولواته میکند.

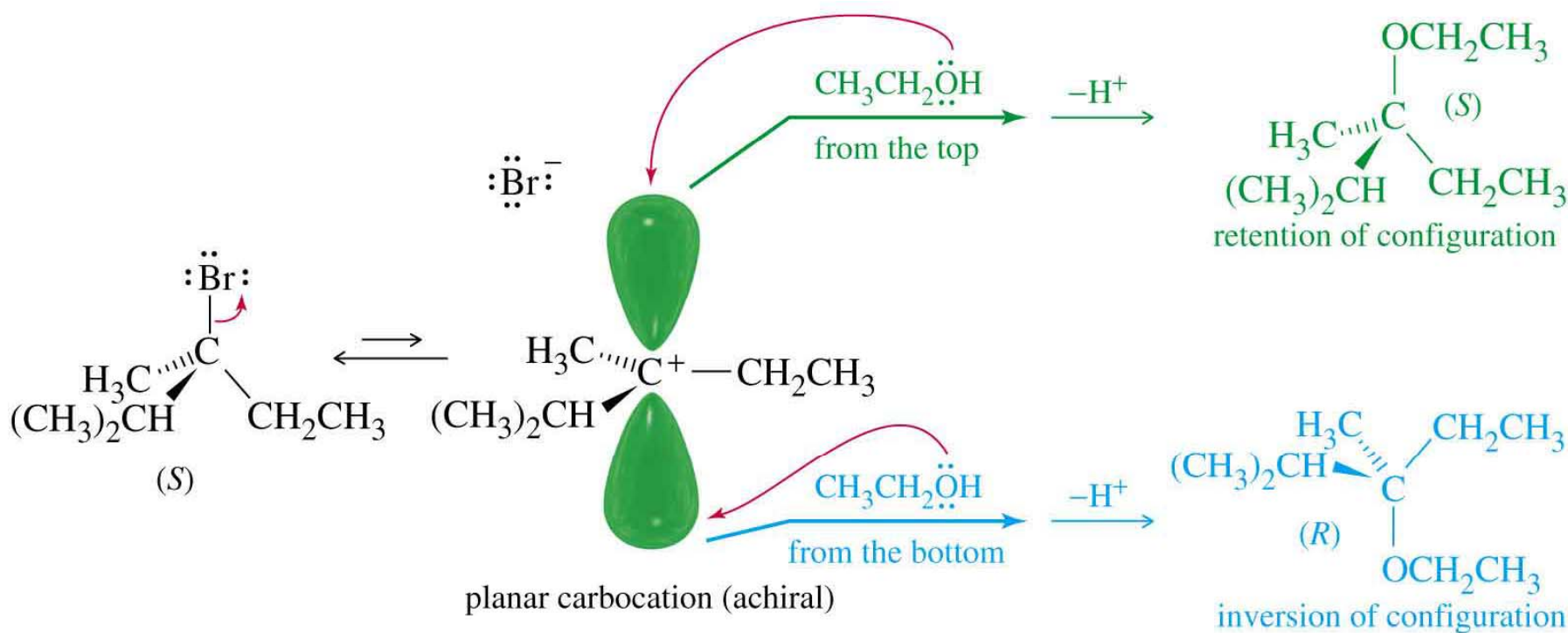
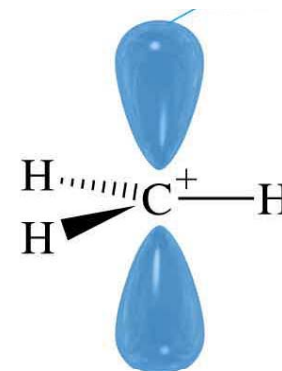


دانشگاه پیام نور

# شیمی فضایی $S_N1$

راسمیک شدن

وارونه سازی و حفظ آرایش فضایی



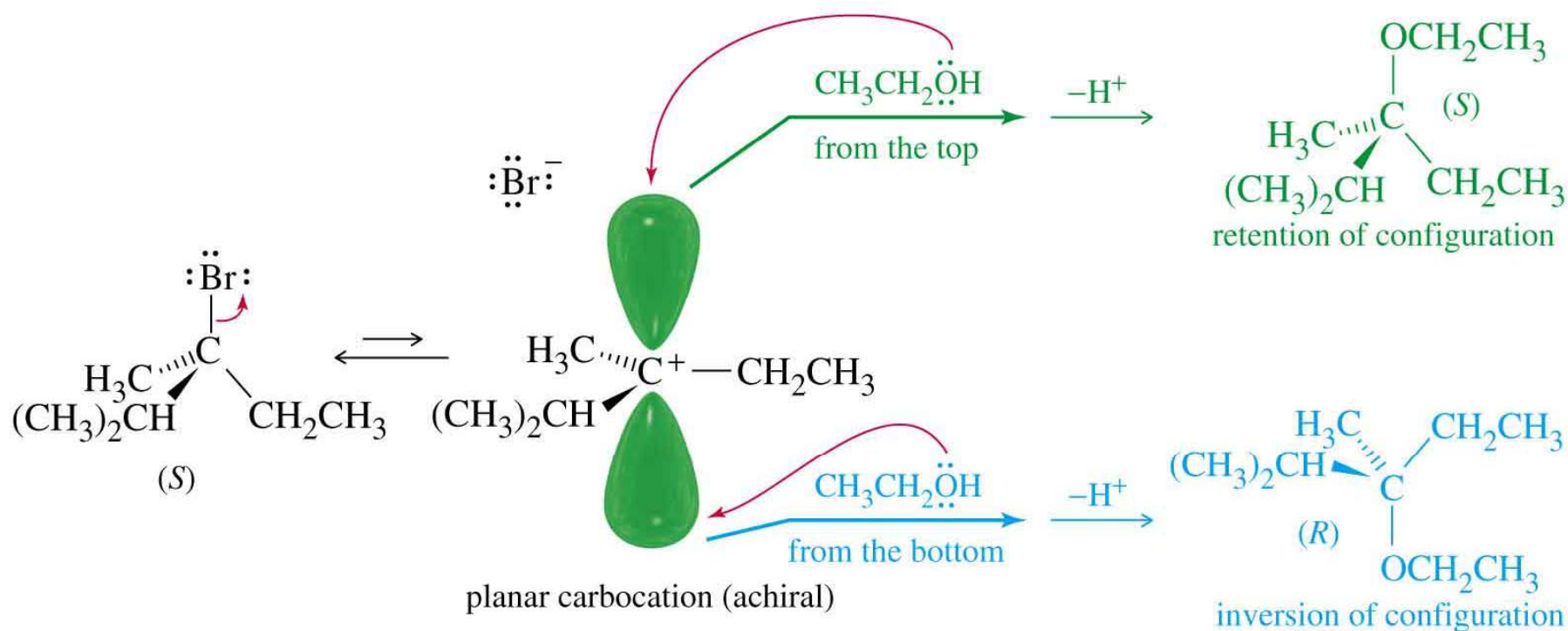
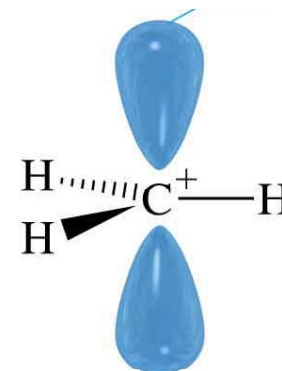


دانشگاه پیام نور

# شیمی فضایی $S_N1$

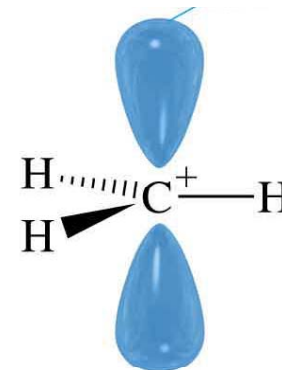
راسمیک شدن

وارونه سازی و حفظ آرایش فضایی



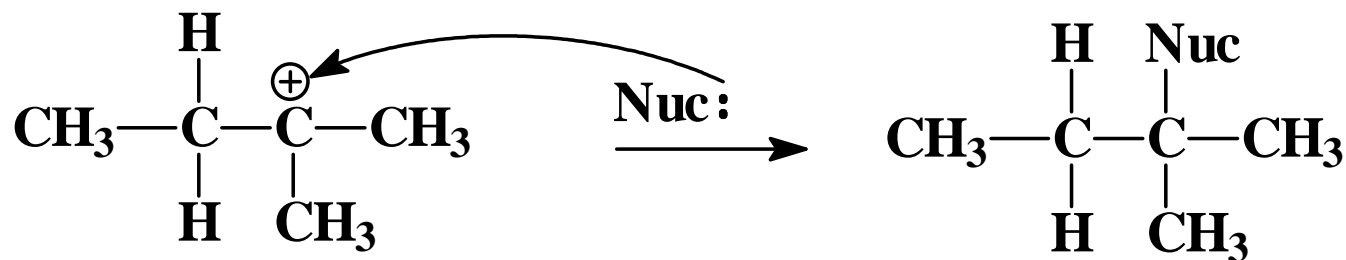
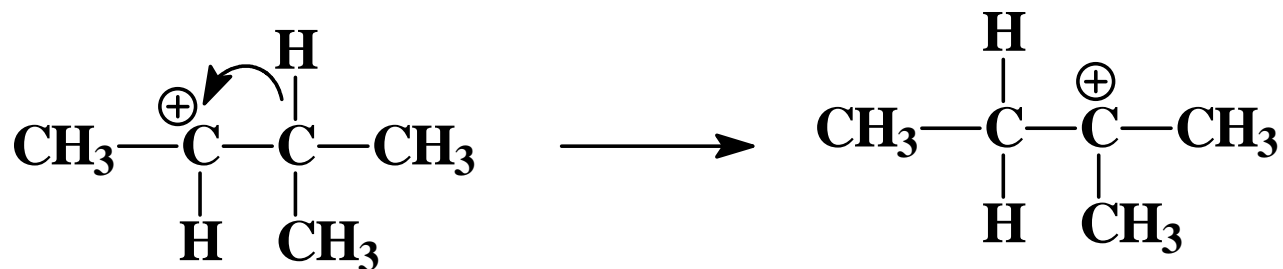
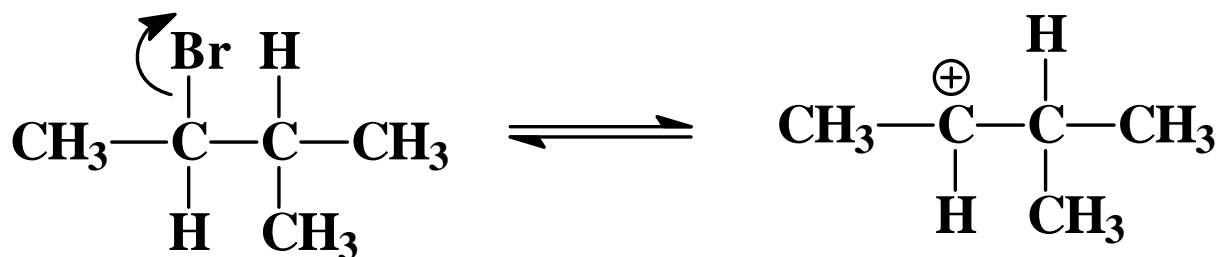
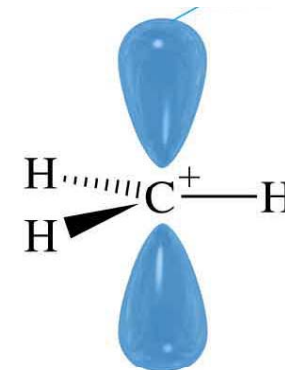


## نوآرایی ها

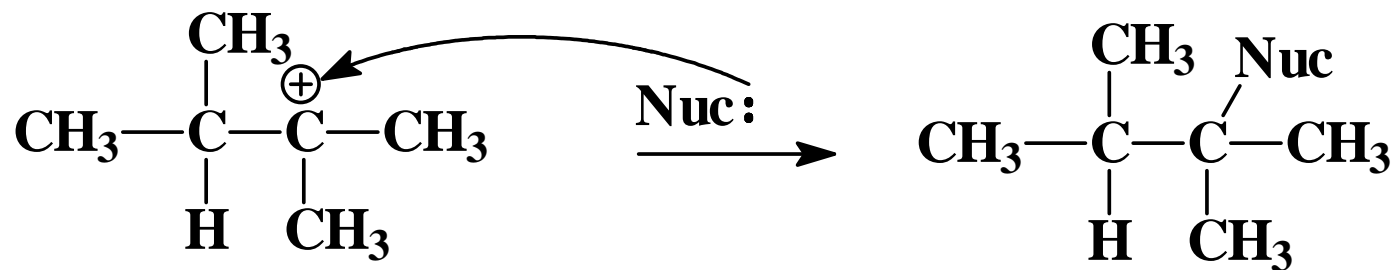
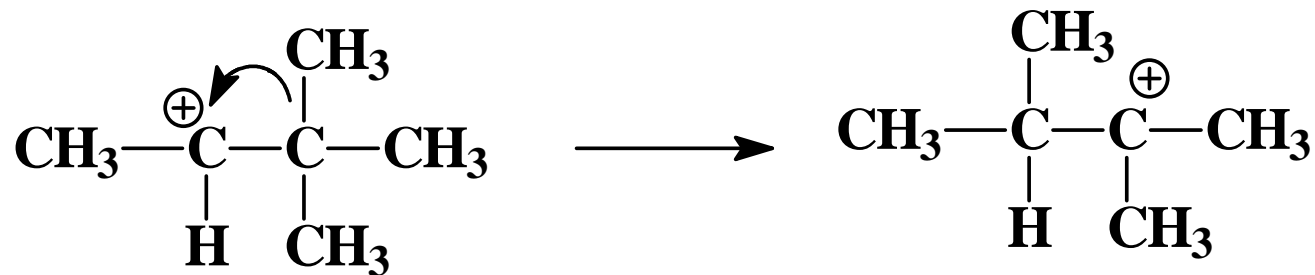
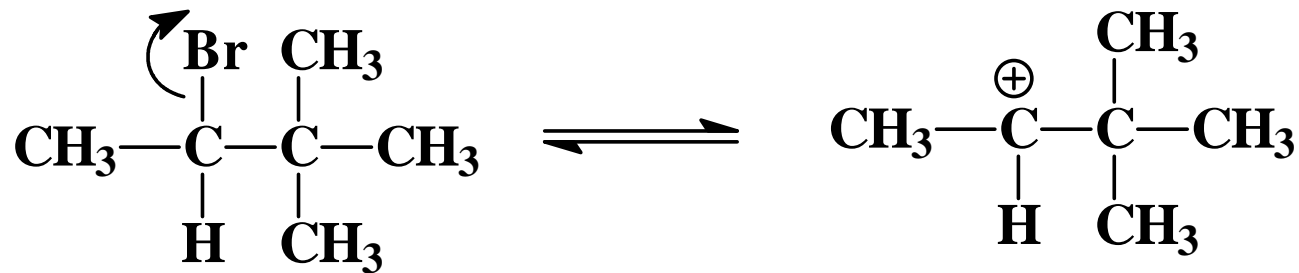
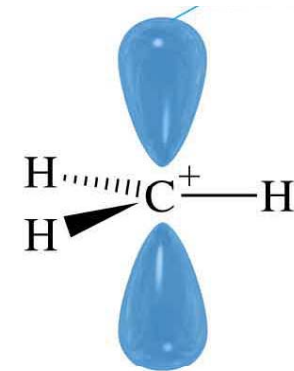


- کربوکاتیونها می توانند برای تشکیل کربوکاتیون پایدارتر نوآرایی انجام دهند.
- انتقال هیدرید:  $H^-$  از روی کربن مجاور به  $C^+$  انتقال می یابد.
- انتقال متیل:  $CH_3^-$  به کربن مجاور انتقال میابد (اگر هیدروژنی در کربن مجاور وجود نداشته باشد).

# انتقال هیدرید

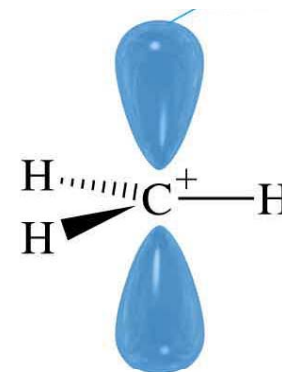


# انتقال متیل





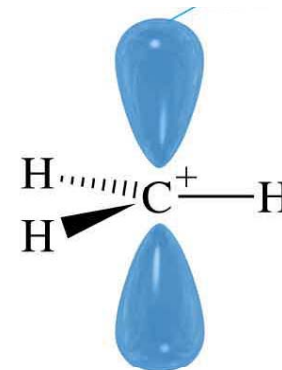
# $S_N2$ یا $S_N1$



- نوع سوّم
- هسته دوست ضعیف (ممکن است حلال باشد)
- حلال قطبی پروتون دار، نمک نقره
- سرعت = [ هالید ]  $k$
- راسمیک شدن ترکیبات فعال نوری
- نوآرایی محصولات
- نوع اوّل یا متیل
- هسته دوست قوی
- حلال قطبی بدون پروتون
- سرعت = [ هسته دوست ] [ هالید ]  $k$
- وارونگی کربن کایرال
- نوآرایی ندارد



## واکنش E1



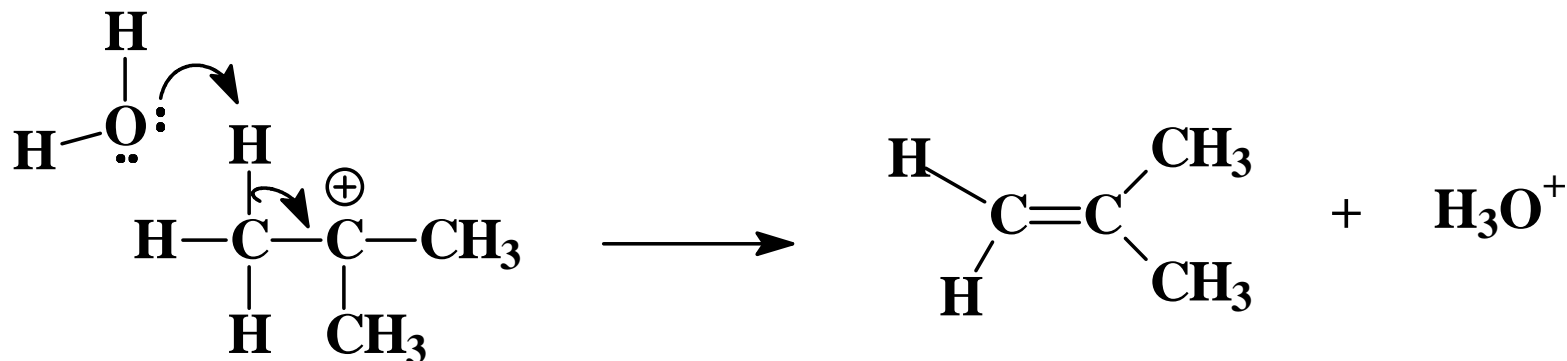
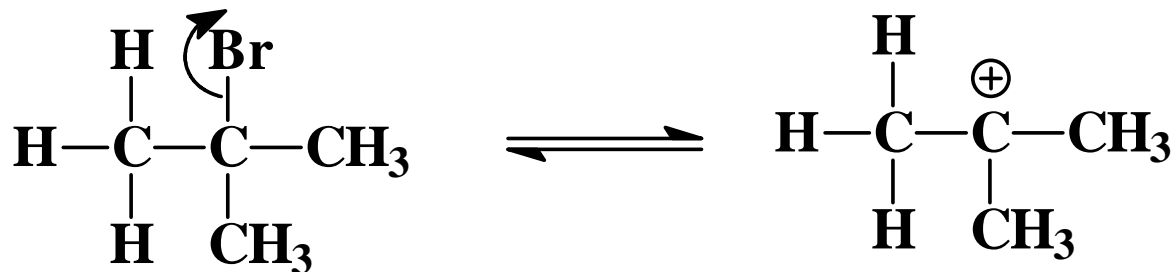
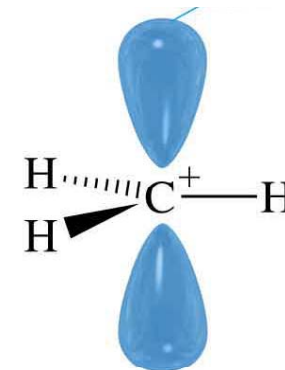
- حذف تک مولکولي
- دو گروه از دست مي دهد (معمولاً  $X^-$  و  $H^+$ )
- هسته دوست به عنوان يك باز عمل مي کند.
- همچنين محصولات  $S_N1$  ميدهد (مخلوط)





دانشگاه پیام نور

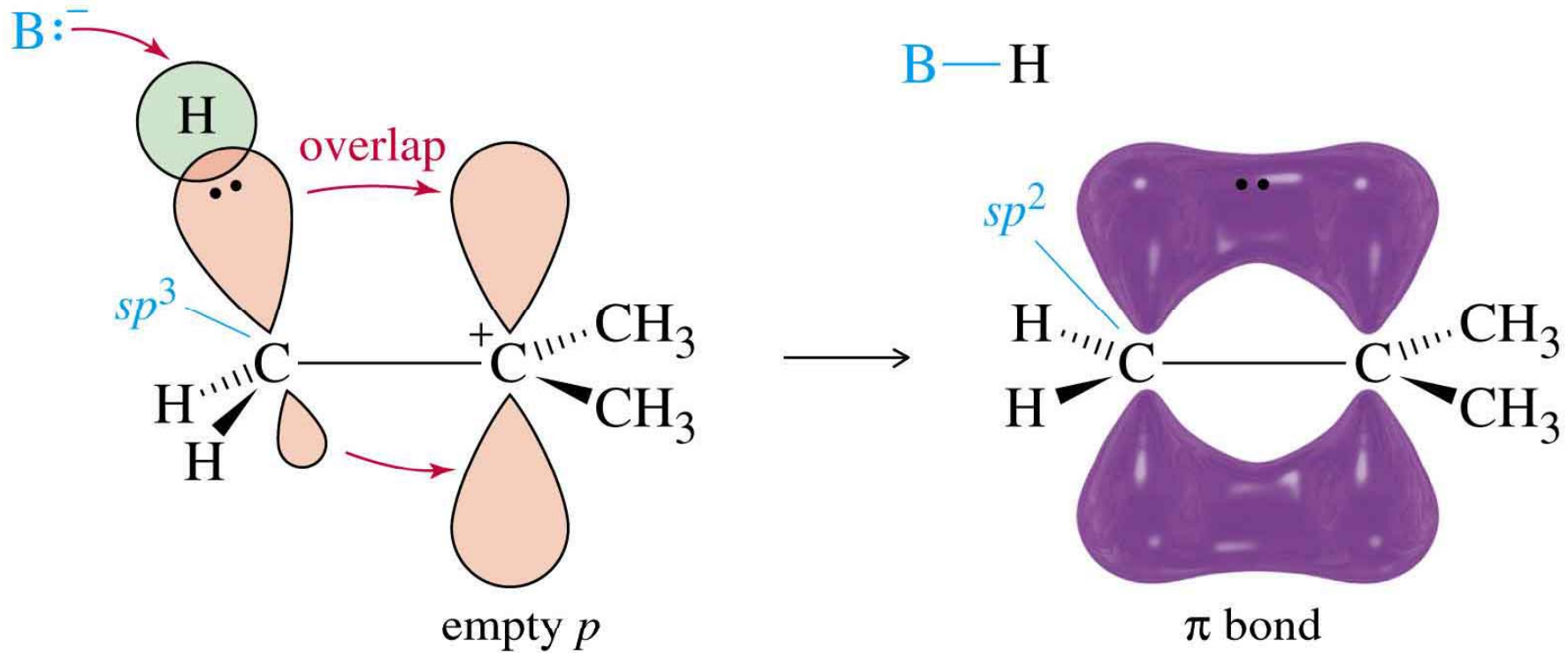
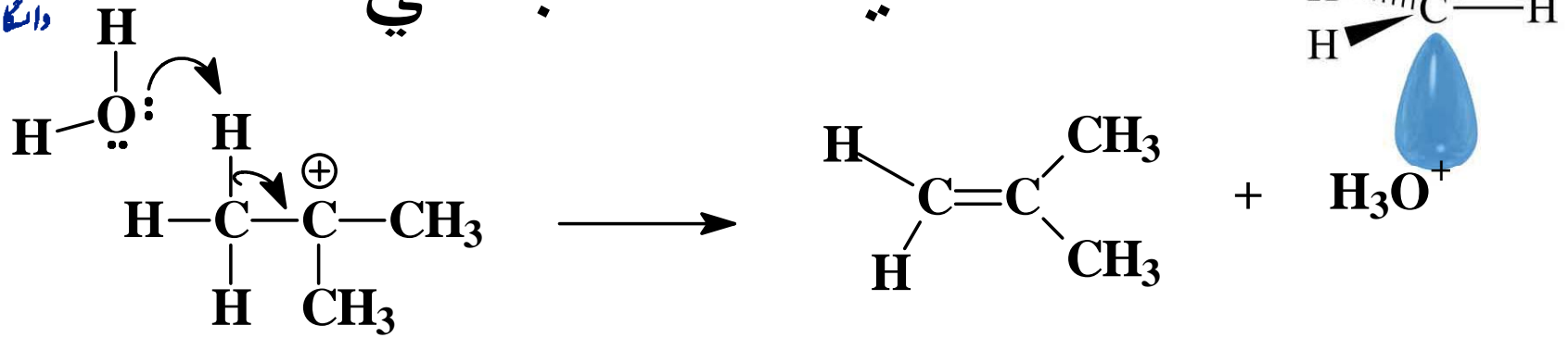
# مکانیسم E1



- یون هالید خارج می شود و کربوکاتیون تشکیل می گردد.
- باز  $\text{H}^+$  را به کربن مجاور انتقال می دهد.
- پیوند پی تشکیل می شود.

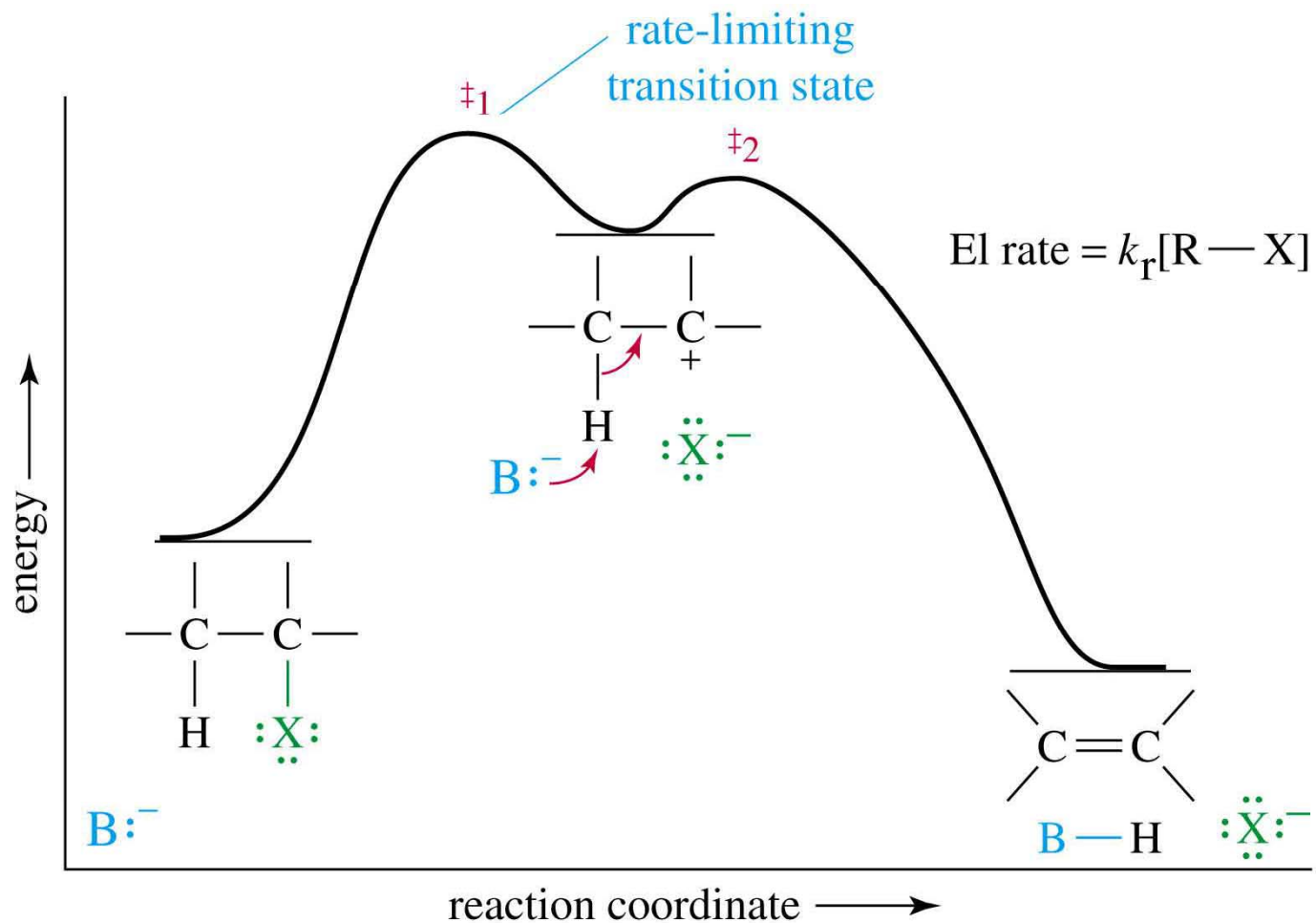
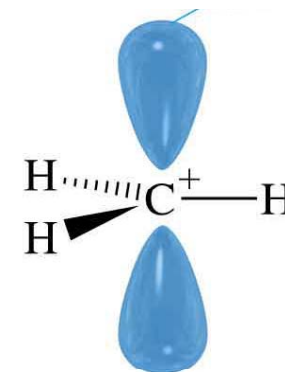


# يك نگاه اجمالي





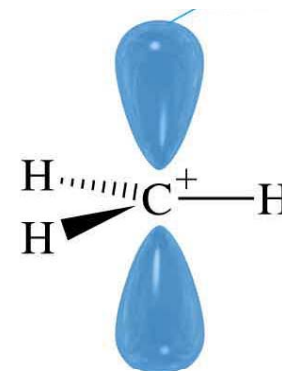
# نمودار انرژی E1



• توجه: مرحله اول همانند  $\text{S}_{\text{N}}1$  است.



## واکنش E2

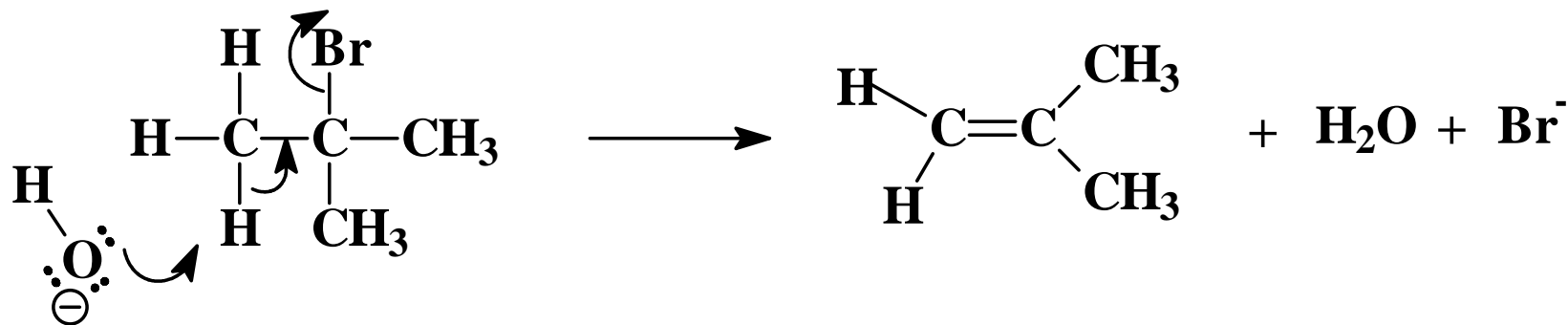
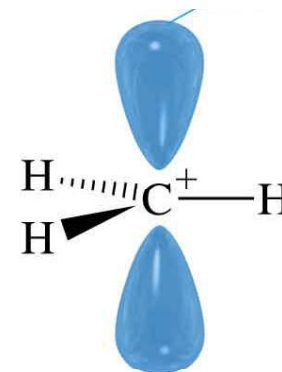


- حذف دو مولکولی.
- نیاز به یک باز قوی دارد.
- خارج شدن هالید و گرفتن پروتون بطور همزمان اتفاق می افتد و حد واسط بوجود نمی آید.



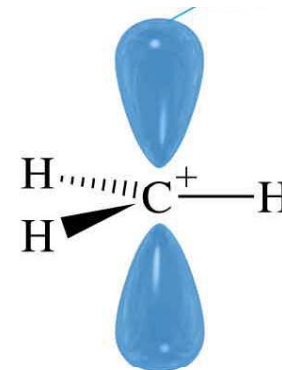
دانشگاه پیام نور

## مکانیسم E2



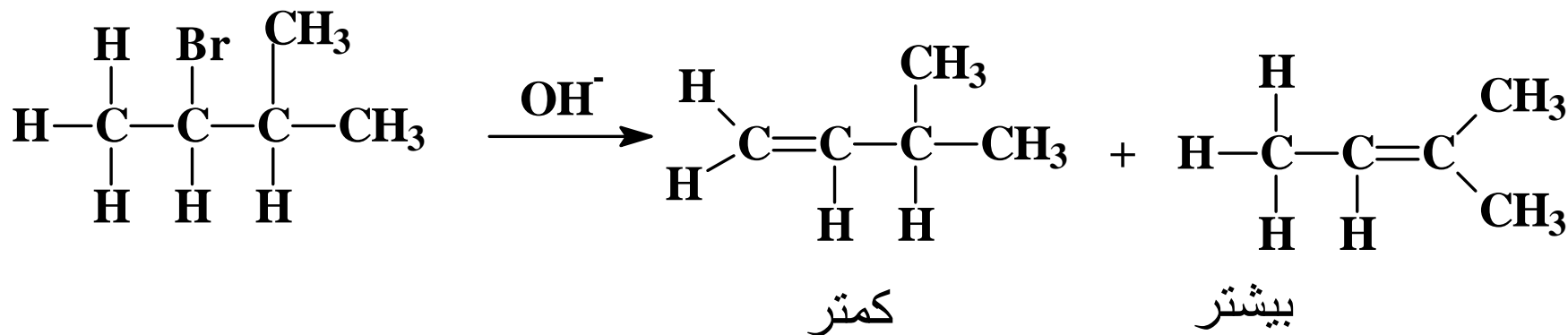


# قاعده زایتسف



• در مورد محصول واکنش حذفی محتملترین حالت این است که محصول عمده آلکن بیشتر استخلاف شده باشد. (پایدارتر)

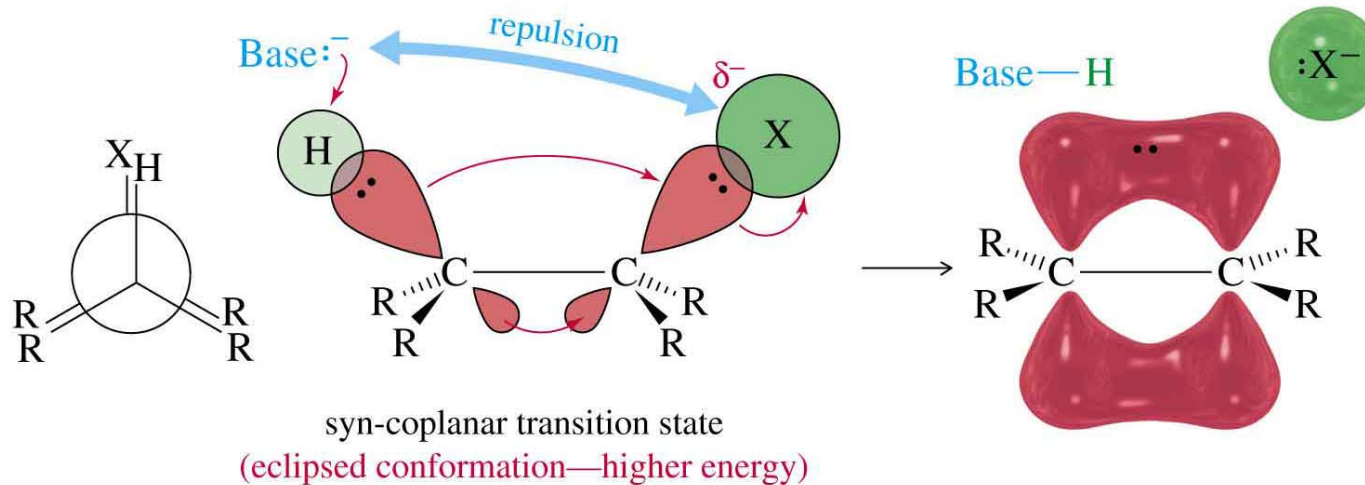
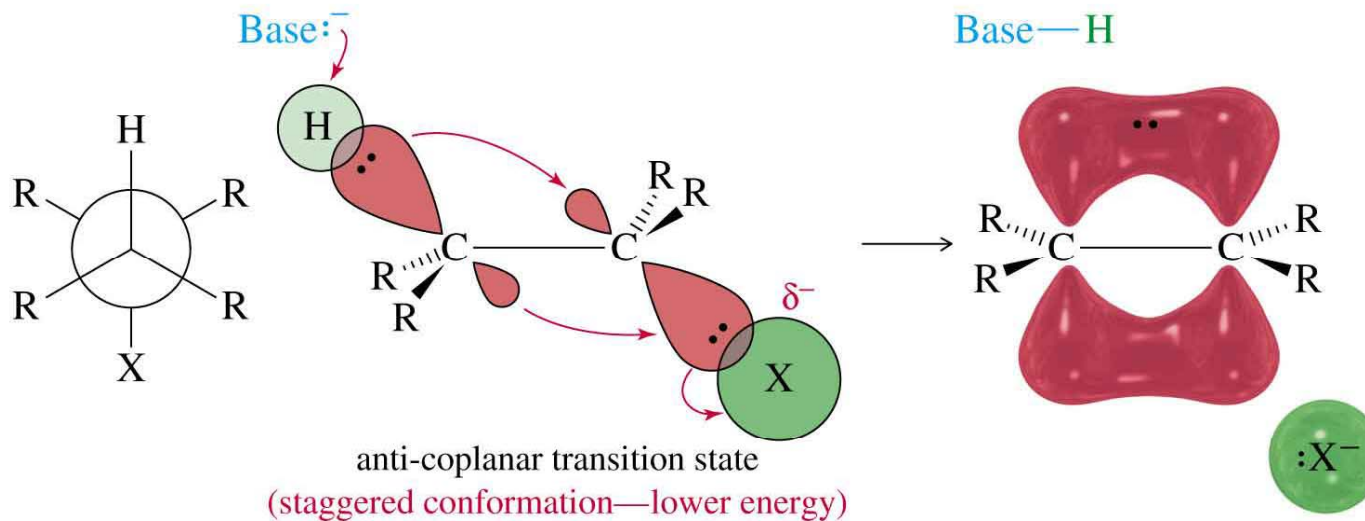
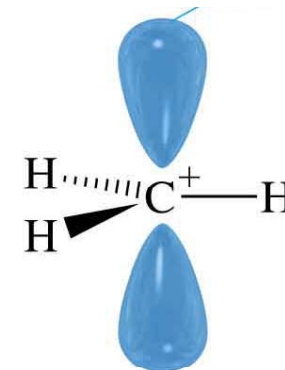
- $R_2C=CR_2 > R_2C=CHR > RHC=CHR > H_2C=CHR$   
 مونو > دی > تری > تترا





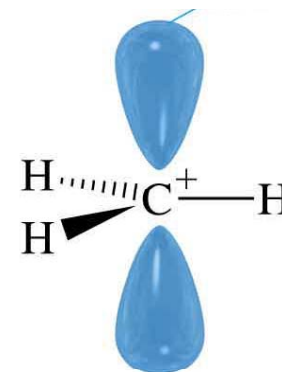
دانشگاه پیام نور

# شیمی فضایی E2



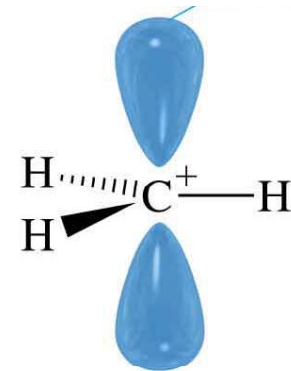


# E1 یا E2?



- نوع دوم > نوع سوم
- باز قوی نیاز دارد
- قطبیت حلال مهم نیست
- سرعت = [باز] [هالید] k
- محصول زایتسف
- گروه‌های ترک کننده هم صفحه هستند (معمولاً آنتی)
- نوآرایی نمی کنند
- نوع دوم > نوع سوم
- باز ضعیف
- حلال یونیده خوب
- سرعت = [هالید] k
- محصول زایتسف
- نیاز به شیمی فضایی خاص ندارد
- نوآرایی مکان دارد.



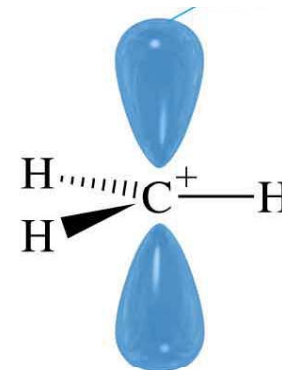


## جانشینی یا حذفی؟

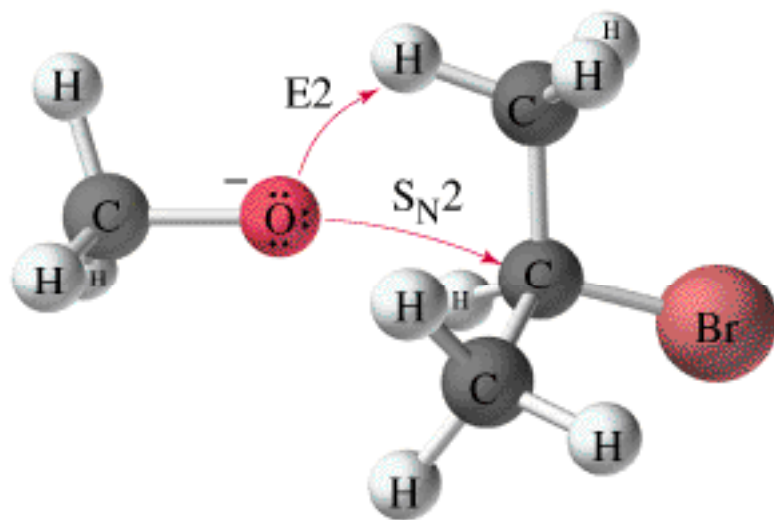
- تعیین کننده قدرت نوکلئوفیل: در هسته دوست قوی واکنش از طریق  $S_N2$  یا  $E2$  انجام خواهد شد.
- هالید نوع اول معمولاً  $S_N2$ .
- هالید نوع سوم معمولاً مخلوطی از  $S_N1$ ،  $E1$  یا  $E2$ .
- در دمای بالا واکنش حذفی مطلوب است.
- با بازهای حجیم واکنش حذفی مطلوب است.
- در مورد هسته دوستهای خوب، اما بازهای ضعیف، واکنش جانشینی مطلوب است.



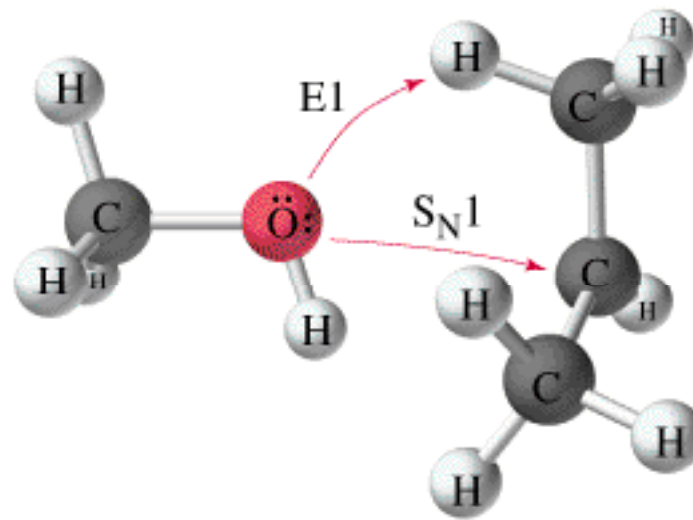
# هالیدهای نوع دوم؟



معمولاً مخلوطی از محصولات بدست می آید.



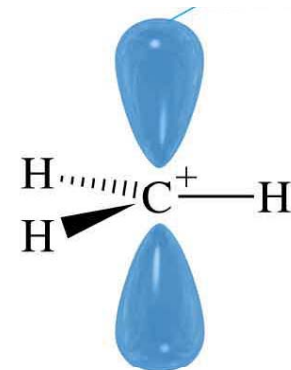
2nd Order Conditions (strong base/nucleophile)



1st Order Conditions (weak base/nucleophile)



دانشگاه پیام نور

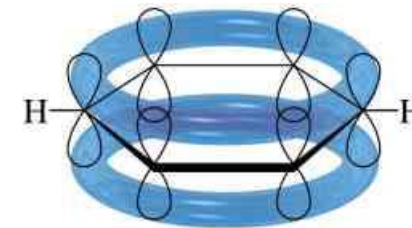


پایان فصل هشتم



دانشگاه پیام نور

شیمی آلی یک

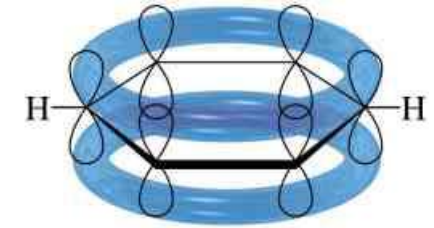


# فصل نهم

## بنزن و آروماتیسیت

علی رضا بنایی

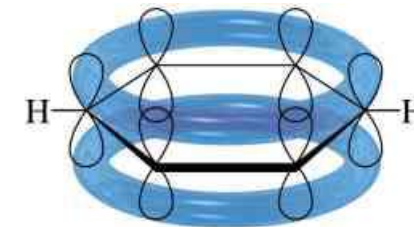
پیام نور اردبیل



## کشف بنزن

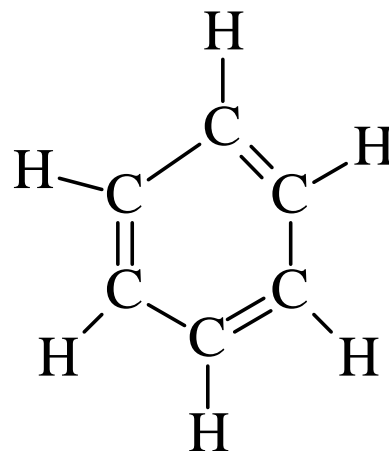
- اولین بار در سال ۱۸۲۵ بوسیله مایکل فارادی جدا و نسبت کربن به هیدروژن ۱:۱ مشخص شد.
- در سال ۱۸۳۴ توسط ایلهارد مید شرلیچ سنتز و فرمول مولکولی آن  $C_6H_6$  تعیین شد.
- دیگر ترکیبات وابسته با نسبت کربن : هیدروژن پایین که دارای بوی خوش هستند و جزو ترکیبات آروماتیک محسوب میشوند.

=>

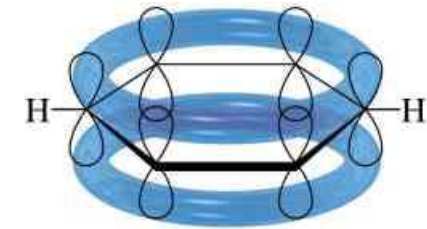


## ساختمان ککوله

- در سال ۱۸۶۶ توسط فردریش ککوله پیشنهاد شد، مدت کوتاهی بعد از فرض وجود پیوند دوگانه.
- این ساختمان بعد از اثبات اینکه برای ۱ و ۲-دی کلرو بنزن فقط یک ایزومر دارد نقض شد.

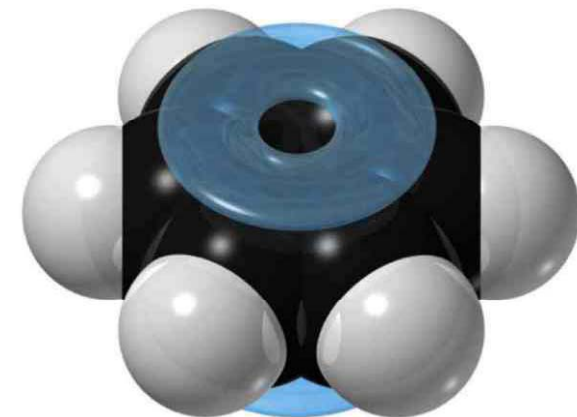
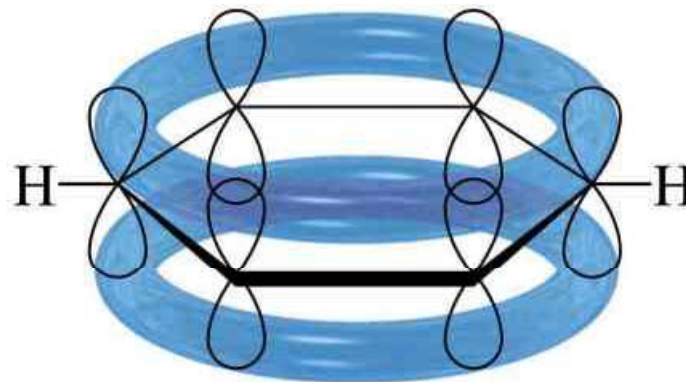
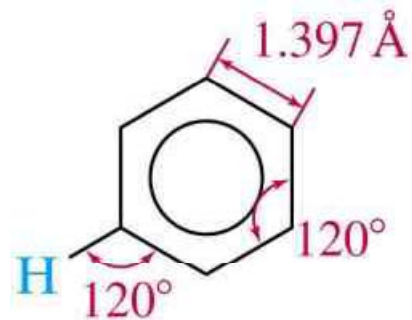


=>

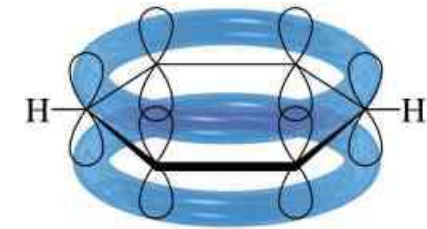


## ساختمان رزونانسی

هر کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  در حلقه دارای یک اربیتال  $p$  عمود بر حلقه است که در اطراف حلقه با همدیگر همپوشانی دارند.



=>



## واکنش های نامعمول

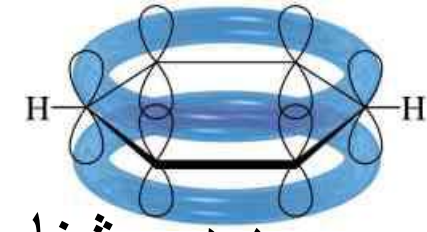
- (افزایشی) دی ال  $\rightarrow$   $\text{KMnO}_4$  + آلکن  
واکنش نمیدهد  $\rightarrow$   $\text{KMnO}_4$  + بنزن
- (افزایشی) دی برومید  $\rightarrow$   $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  + آلکن  
واکنش نمیدهد  $\rightarrow$   $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  + بنزن
- در حضور کاتالیزور  $\text{FeCl}_3$  برم با بنزن تشکیل برموبنزن +  $\text{HBr}$  میکند (جانشینی!). پیوند دوگانه باقی میماند.  
 $\Rightarrow$



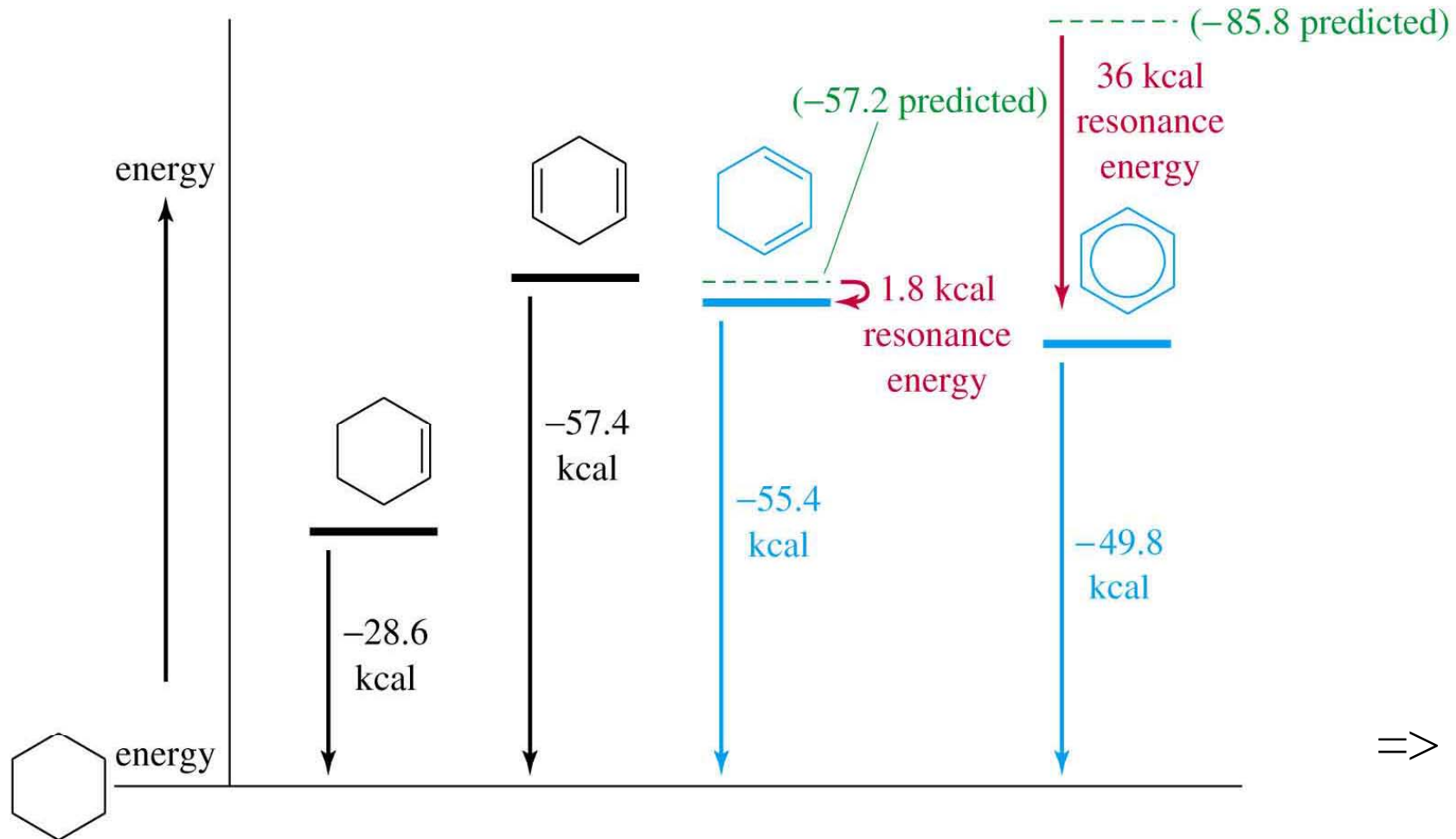


دانشگاه پیام نور

# پایداری نامعمول

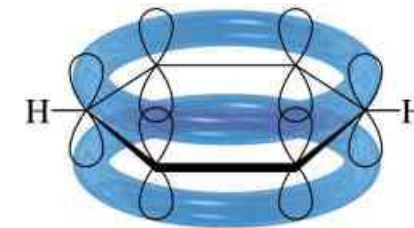


هیدروژن‌ناسیون یک پیوند دوگانهدر بنزن گرماگیر است!

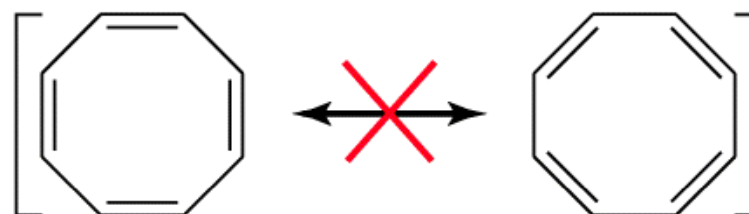
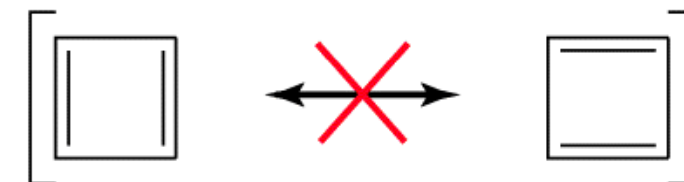
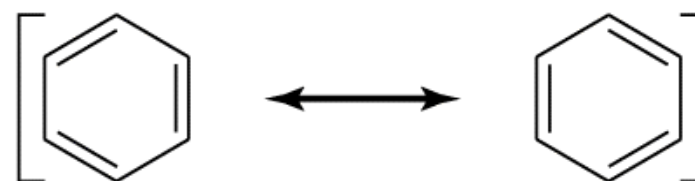




# آنولن ها

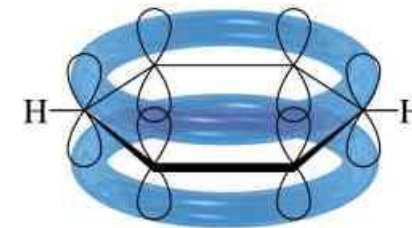


- همه هیدروکربنهای حلقوی مزدوج آروماتیک فرض میشود.
- هر چند سیکلو بوتادی ان به اندازه های فعال است که قبل از جداسازی دیمر میشود.
- و سیکلو اکتا تتران بر راحتی با برم واکنش میدهد.

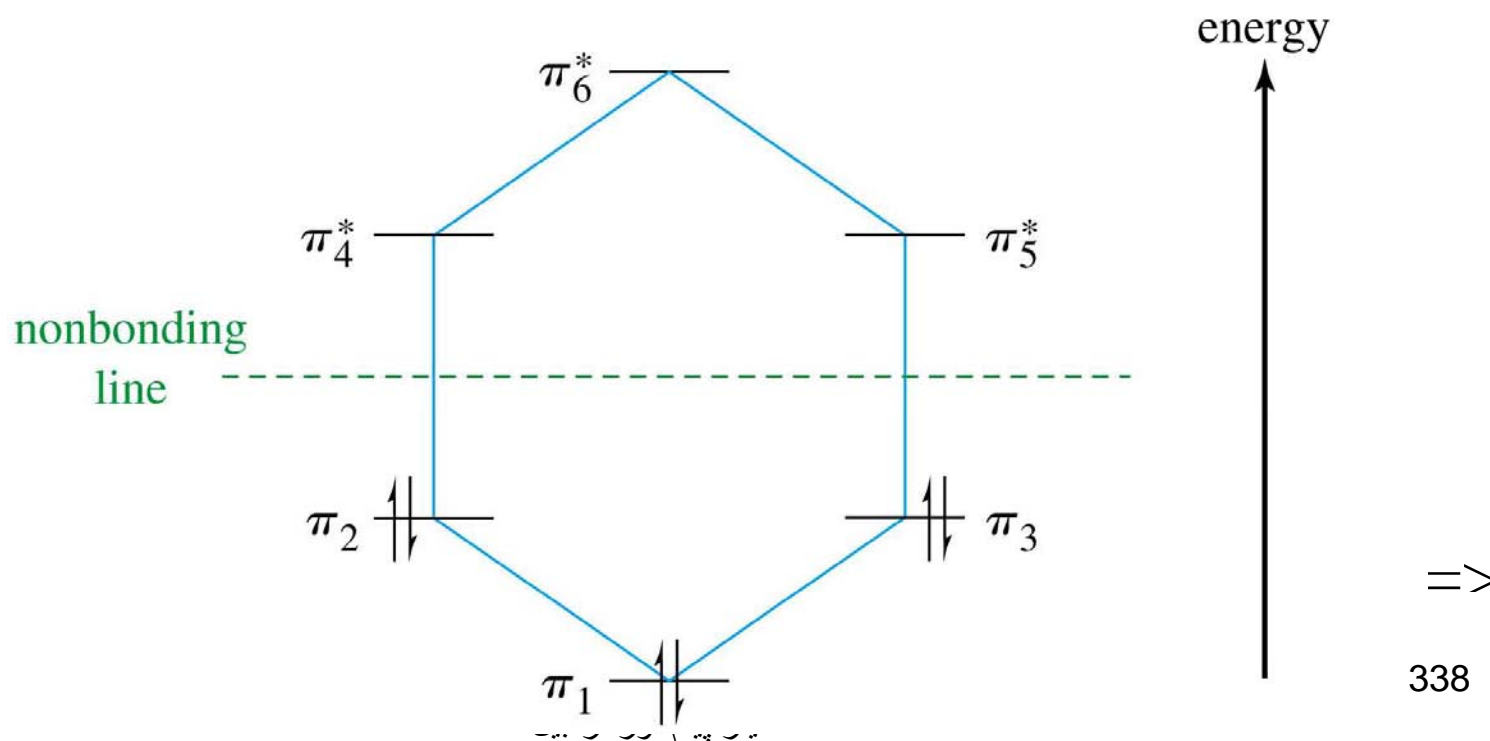




# دیاگرام انرژی برای بنزن

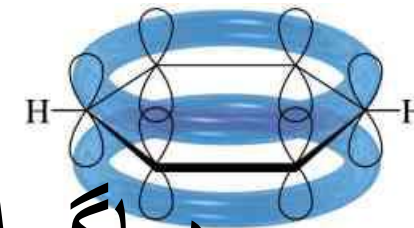


- شش الکترون در اربیتالهای pi سه پیوند دوگانه جا میگیرد.
- همه اربیتالهای پیوندی پر میشود و به یک حالت پایدار میرسد.





دانشگاه پیام نور

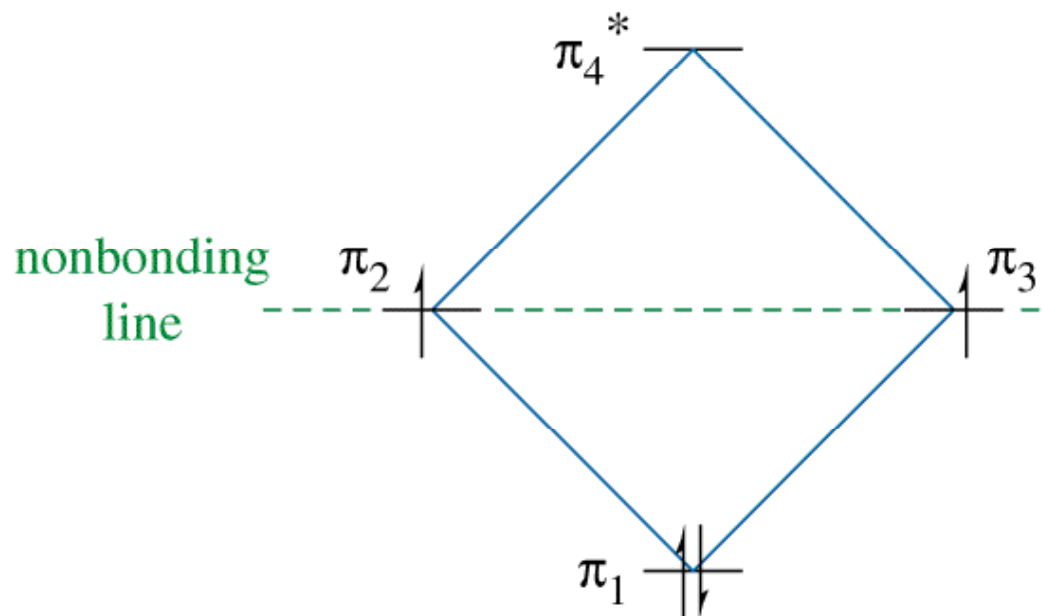


# دیاگرام انرژی برای سیکلو بوتادی ان

طبق قانون هوند دو الکترون در اربیتال های جداگانه قرار میگیرد.

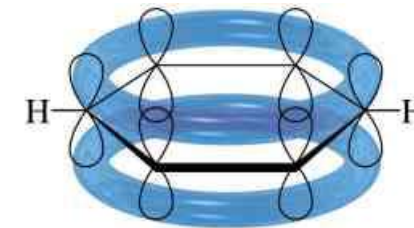
این دی رادیکال خیلی فعال است.

=>



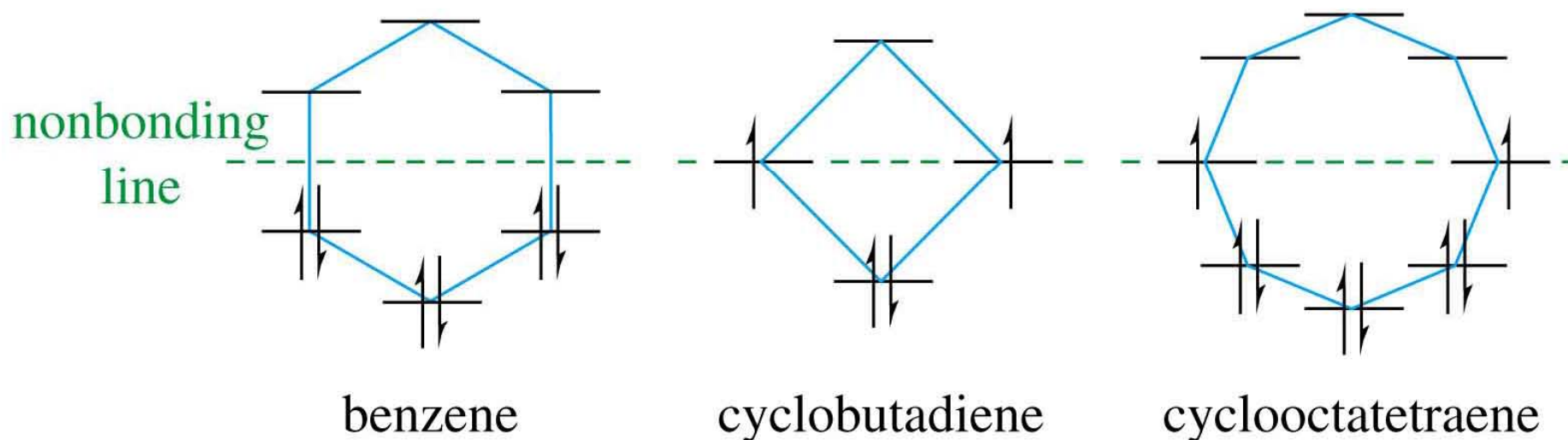


دانشگاه پیام نور



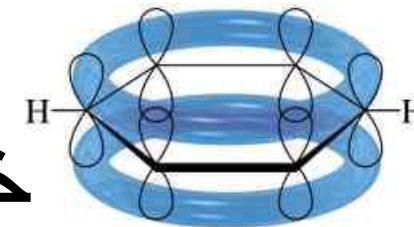
# قانون پلی گان

دیاگرام انرژی برای آنولن ها مشابه سایر ترکیبات حلقوی با قرار دادن یکی از اضلاع به سمت پایین بدست میآید.





دانشگاه پیام نور

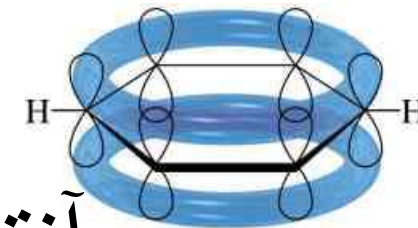


خصوصیاتی که یک ترکیب آروماتیک  
باید داشته باشد

- ساختمان بایستی حلقوی با پیوند های  $\pi$  مزدوج.
- هر اتم در حلقه باید دارای یک اربیتال  $p$  هیبرید نشده باشد.
- اربیتالهای  $p$  بایستی با هم و دور حلقه همپوشانی داشته باشند).
- ترکیبات بایستی از ترکیبات زنجیر باز مشابه پایدار تر باشند.

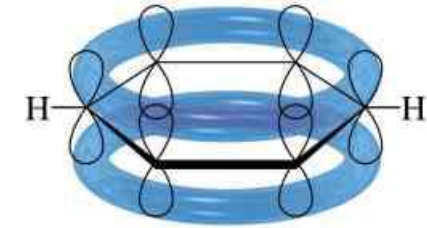


دانشگاه پیام نور



## آنتی آروماتیک هاو غیر آروماتیک ها

- ضد آروماتیک ها: ترکیباتی حلقوی , مزدوج , با اربیتالهای p اطراف حلقه , که با هم همپوشانی دارند , اما انرژی این ترکیبات از ترکیبات زنجیر باز پایدارتر است .
- غیر آروماتیک ها: ترکیباتی هستند که حلقه پیوسته دارای اربیتالهای p همپوشانی کرده را ندارند و ممکن است غیر مسطح باشند .



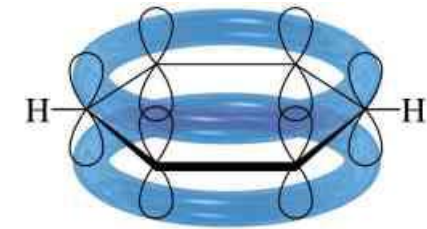
## قانون هوکل

- اگر ترکیبی دارای حلقه ای حاوی پیوند p همپوشانی کرده باشد و دارای  $4n+2$  الکترون، آن ترکیب آروماتیک است.
- اگر ترکیبی دارای حلقه ای حاوی پیوند p همپوشانی کرده باشد و دارای  $4n$  الکترون، آن ترکیب غیر آروماتیک است.

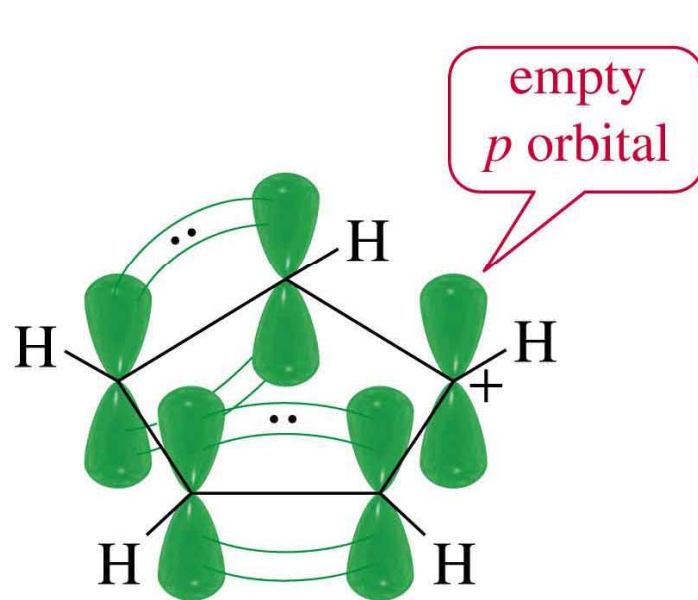




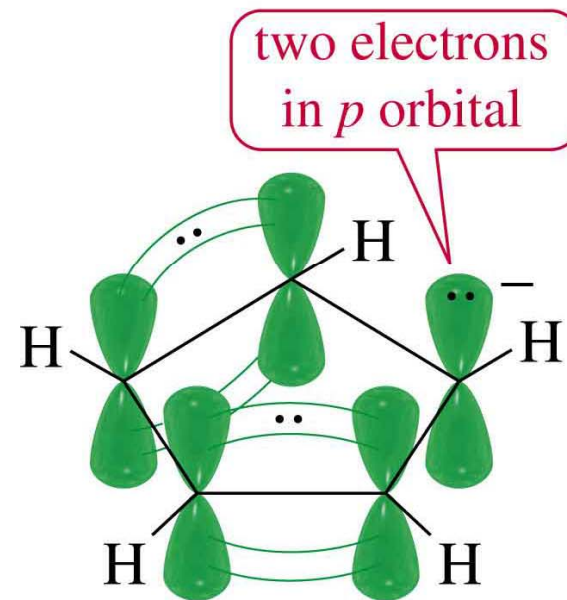
# آنیونهای سیکلو پنتا دی ان ایل



- کاتیون دارای یک اربیتال پی خالی است، چهار الکترون پس آنتی اروماتیک است.
- آنیون یک زوج الکترون غیر پیوندی در اربیتال پی دارد پس اروماتیک است.



four electrons  
cyclopentadienyl cation

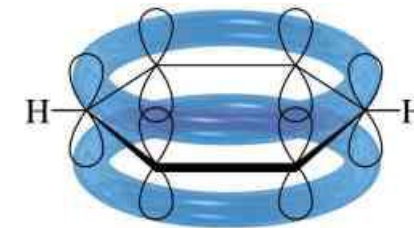


six electrons  
cyclopentadienyl anion

=>

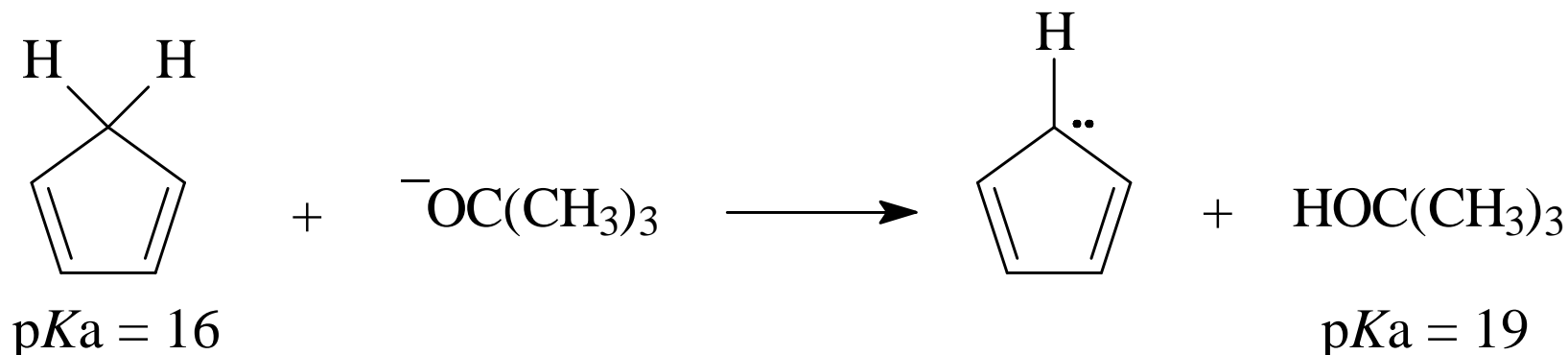


دانشگاه پیام نور

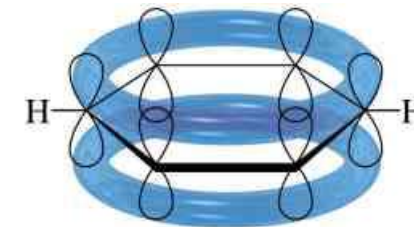


## اسیدیته سیکلو پنتا دی ان

سیکلو پنتا دی ان ۱۶ است و خیلی اسیدی تر از سایر  $pK_a$  هیدروکربن ها میباشد.

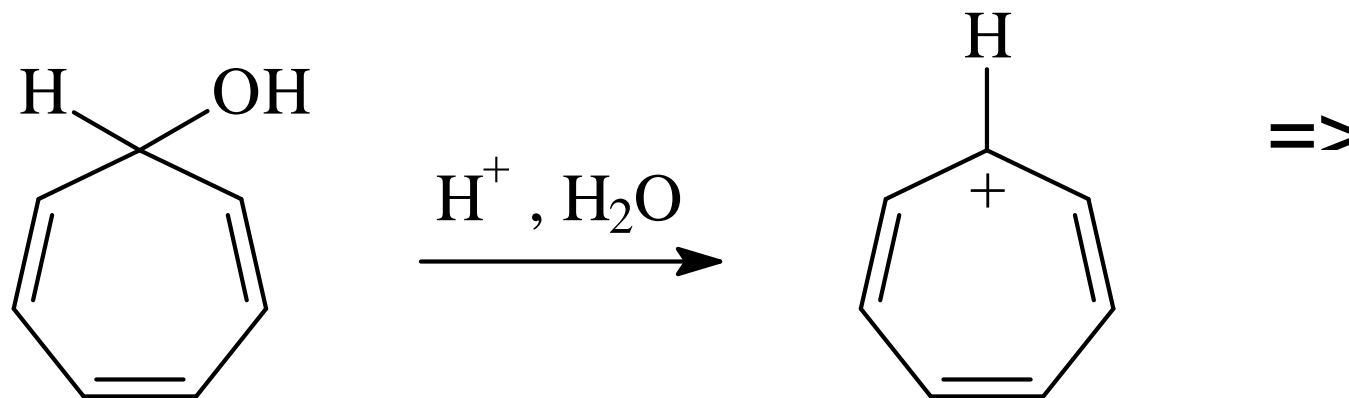


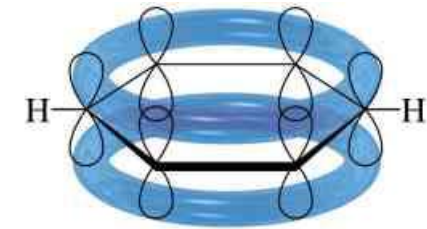
=>



## یون تروپیلیم

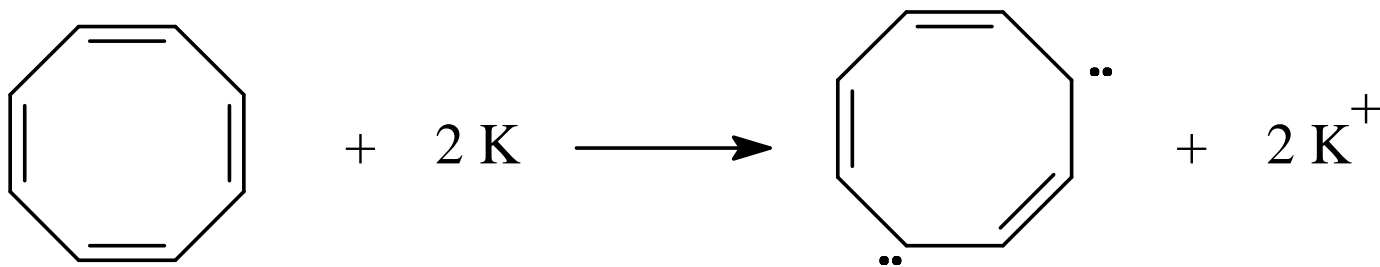
- سیکلو هپتا ترینیل کاتیون دارای ۶ الکترون پی و یک اربیتال خالی p میباشد.
- آروماتیک است و خیلی پایدارتر از یونهای زنجیر باز





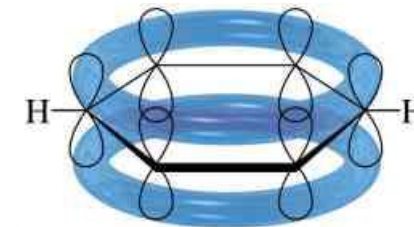
## آنیون ۸ آنولن

- سیکلو اکتا تترا ان به آسانی دو الکترون میگیرد.
- ده الکترون همپوشانی پیوسته اربیتالهای p پس ترکیب آروماتیک است.



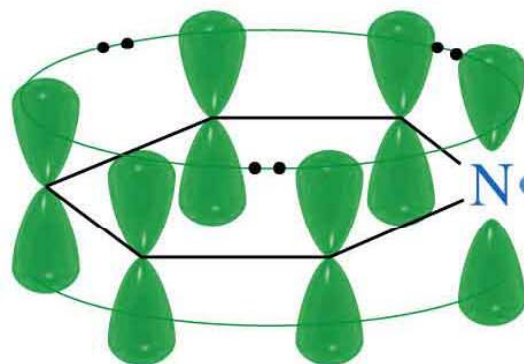
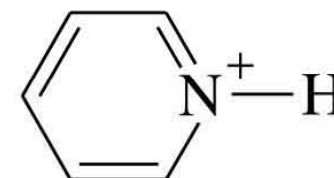


# پیریدین

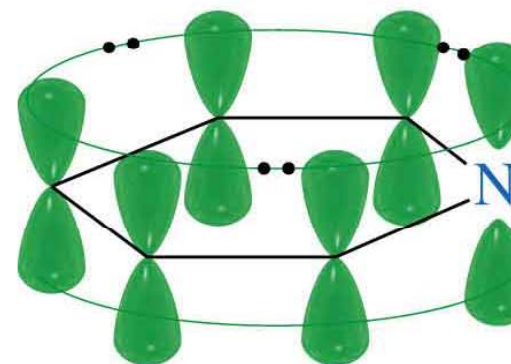


• هتروسیکل آروماتیک

• زوج الکترون غیر پیوندی در  $sp^2$  باز ضعیف  $pK_b=8.8$



pyridine,  $pK_b = 8.8$

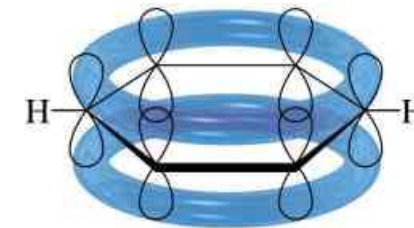


pyridinium ion,  $pK_a = 5.2$

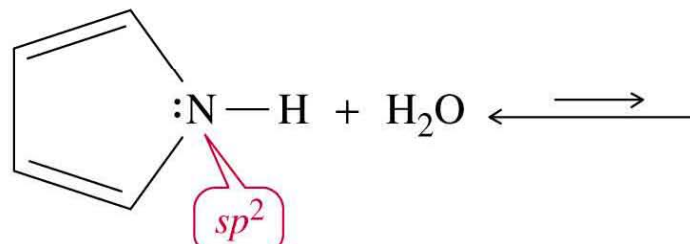


دانشگاه پیام نور

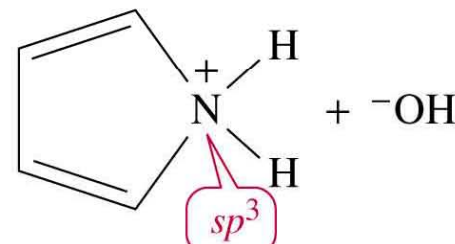
# پیرول



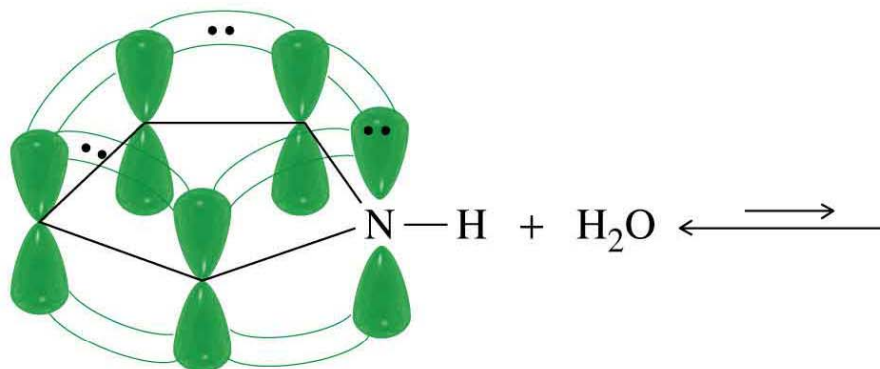
این ترکیب نیز آروماتیک است اما زوج الکترون پیونی آن غیر مستقر است پس یک باز ضعیف است.



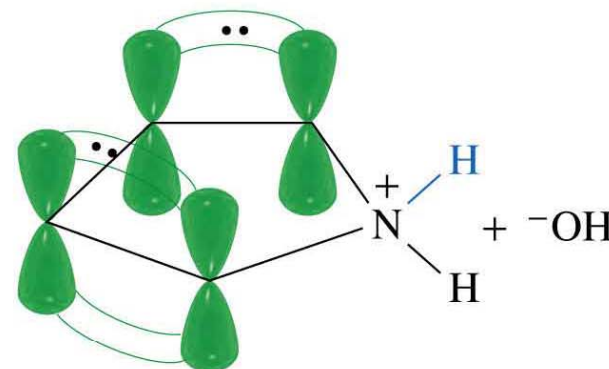
pyrrole,  $pK_b = 13.6$   
(weak base)



N-protonated pyrrole,  $pK_a = 0.4$   
(strong acid)



pyrrole  
(aromatic)

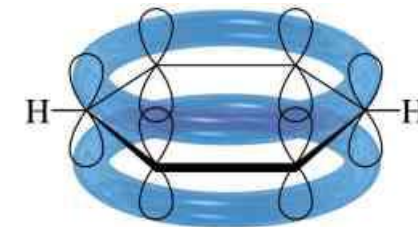


N-protonated pyrrole  
(nonaromatic)

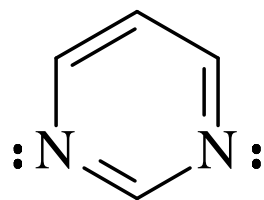
=>



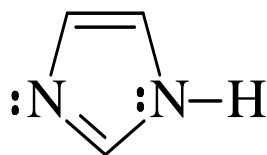
دانشگاه پیام نور



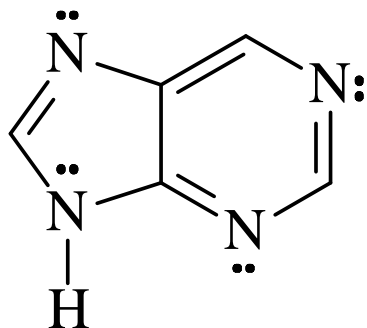
## باز یا غیر باز؟



پیریمیدین دارای دو نیتروژن بازی است.



ایمیدازول یک نیتروژن بازی و یک نیتروژن غیر بازی دارد.



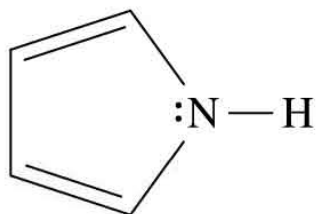
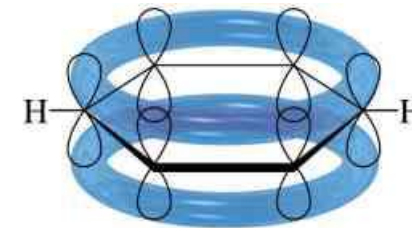
پورین چی؟

->

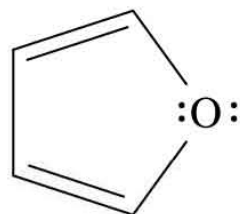




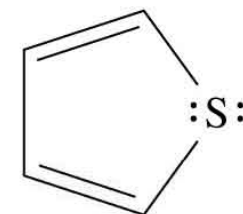
# هترو سیکل های دیگر



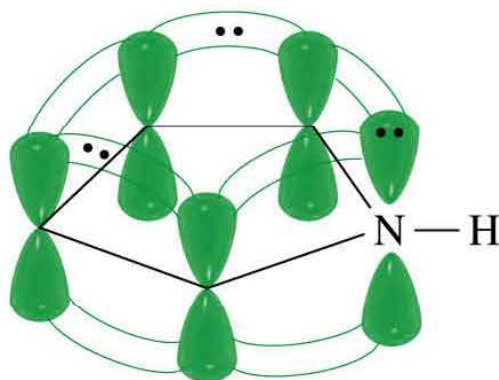
pyrrole



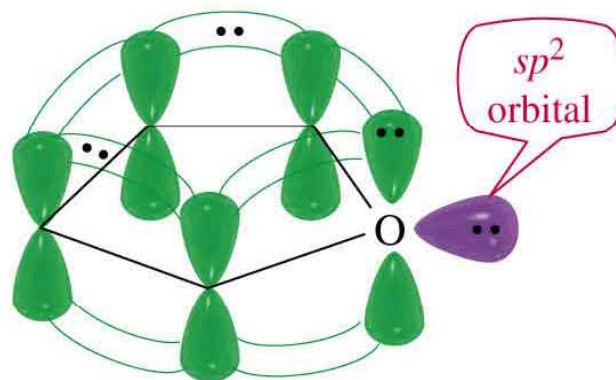
furan



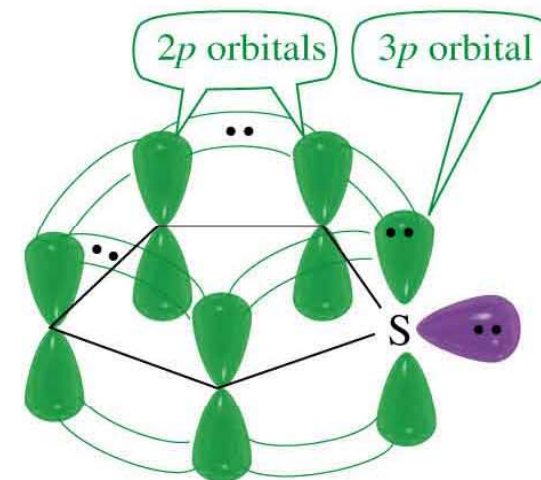
thiophene



six pi electrons



six pi electrons

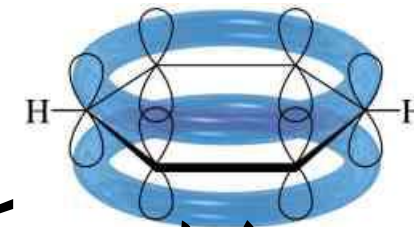


six pi electrons



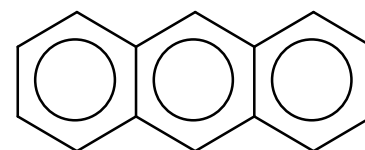
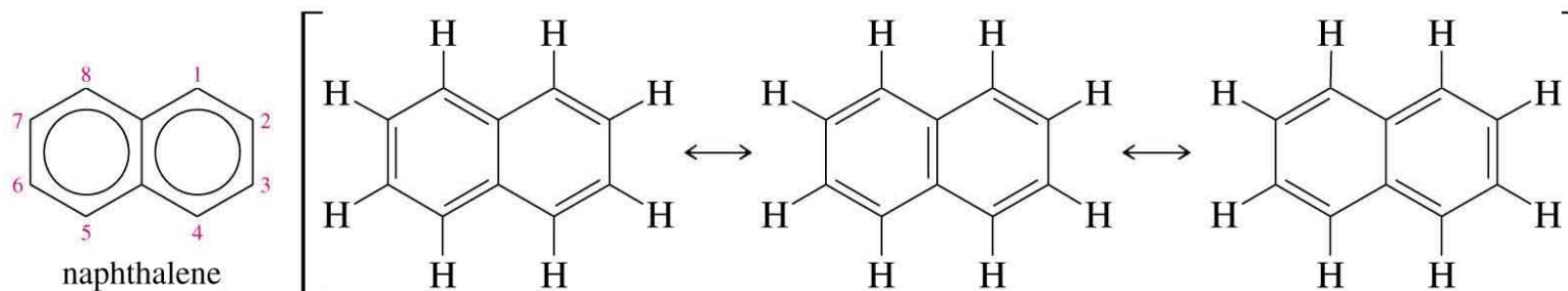


دانشگاه پیام نور

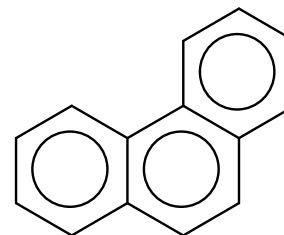


# هیدرو کربنهایی با حلقه های جوش خورده

• نفتالین



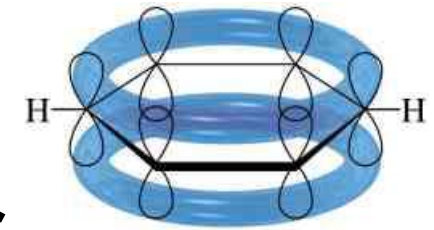
• انتراسن



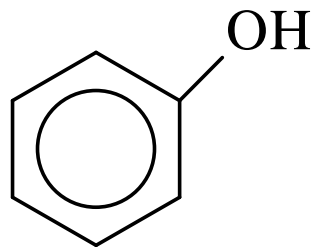
• فنانترن

=>

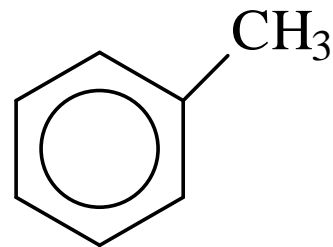
352



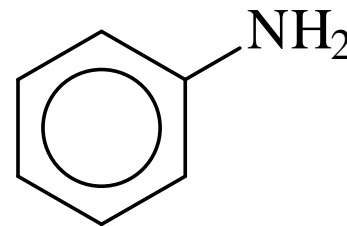
# نامهای متداول مشتقات بنزن



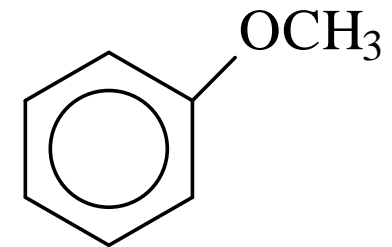
phenol



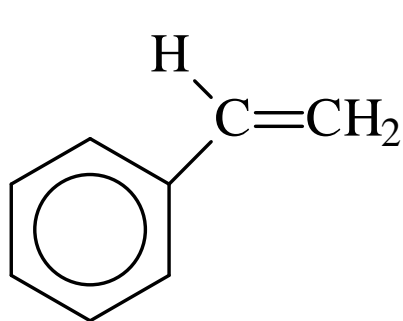
toluene



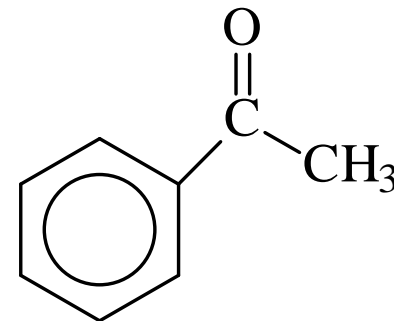
aniline



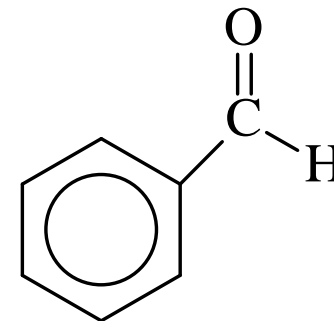
anisole



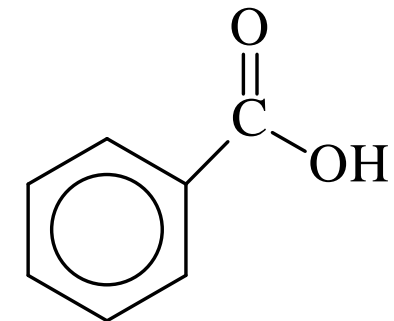
styrene



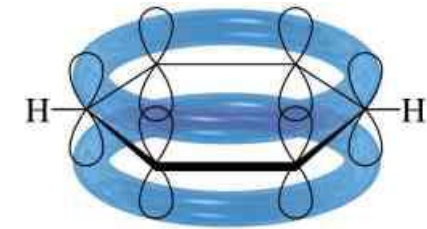
acetophenone



benzaldehyde

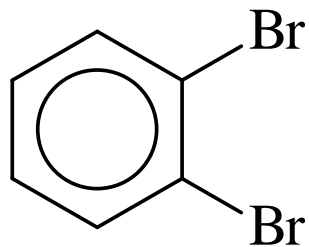


benzoic acid

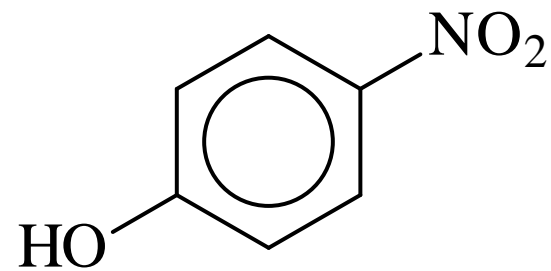


## بنزن های دو استخلافه

پیشوندهای ارتو متا و پارابای موقعیت های ۱ و ۲-، ۱ و ۳- و ۱ و ۴- استفاده میشود.



*o*-dibromobenzene or  
1,2-dibromobenzene

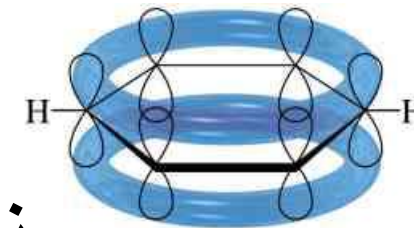


*p*-nitrophenol or  
4-nitrophenol

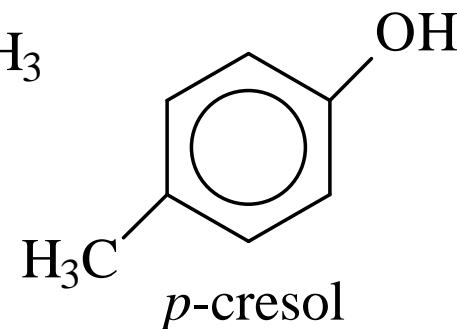
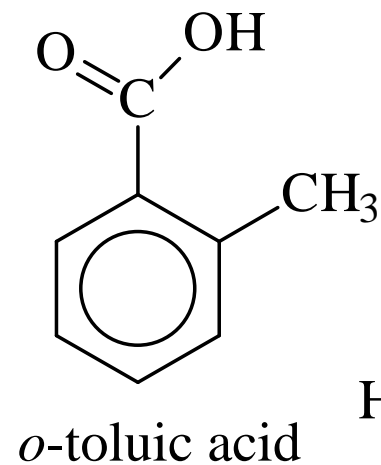
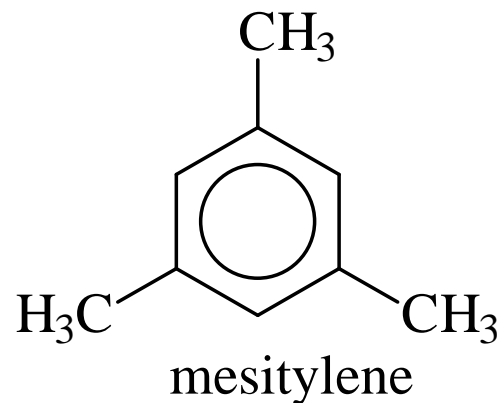
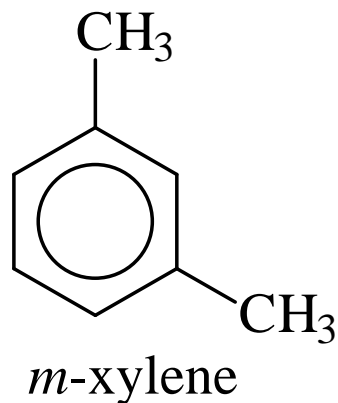
=>



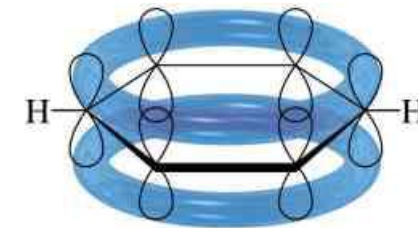
دانشگاه پیام نور



# نامهای متداول برای بنزن های دو استخلافه



=>

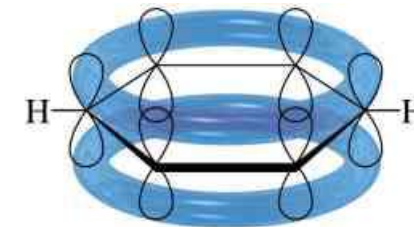


## خواص فیزیکی

- نقطه ذوب: از الکانها متقارن تر است و در شبکه کریستالی بهتر قرار میگیرد بنابراین این نقطه ذوب بالاتری دارد.
- نقطه جوش: با توجه به ممان دوقطبی برای ترکیبات دو استخلافه بنزن  $ortho > meta > para$
- دانسیته: چگالی بیشتر از ترکیبات غیر آروماتیک و کمتر از آب دارد.
- حلالیت: عموماً نامحلول در آب.



دانشگاه پیام نور

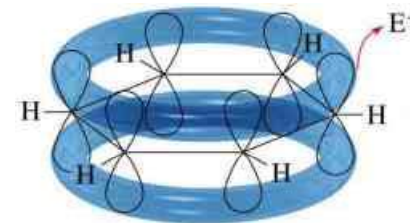


## پایان فصل نهم



دانشگاه پیام نور

شیمی آلی یک



# فصل دهم

## واکنش های ترکیبات آروماتیک

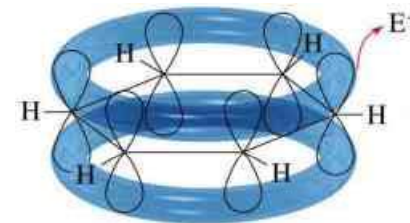
علی رضا بنایی

پیام نور اردبیل

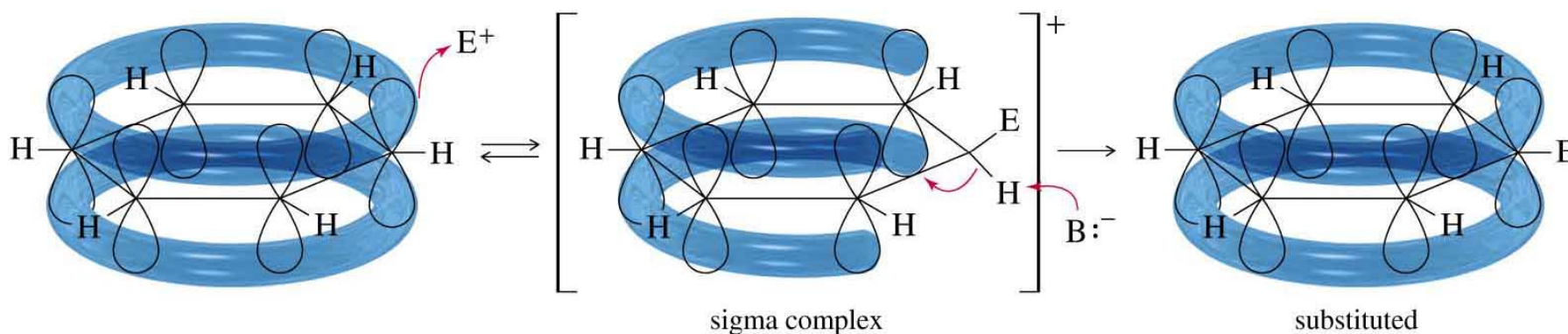


دانشگاه پیام نور

# جانشینی الکتروفیلی آروماتیکی



جانشینی الکتروفیلی بر روی هیدروژن در حلقه بنزن.

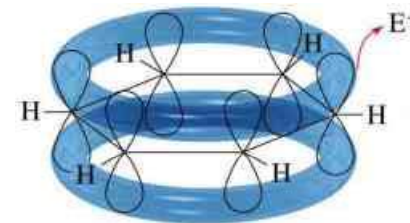


=>

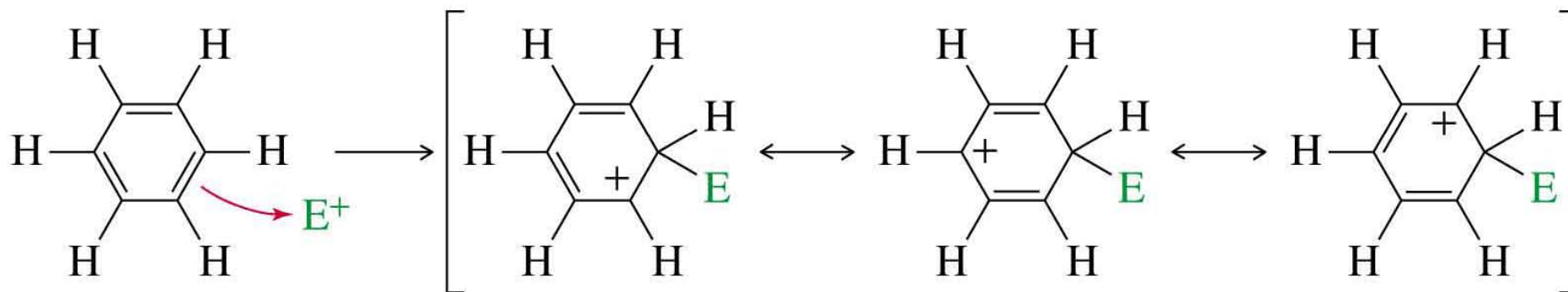




# مکانیزم

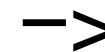
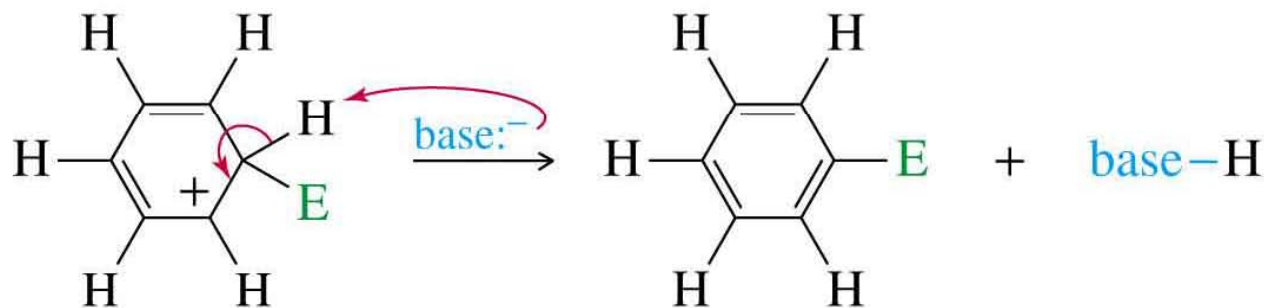


مرحله اول: حمله الکتروفیل و تشکیل کمپلکس سیگما



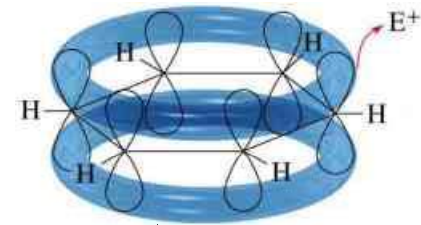
sigma complex (arenium ion)

مرحله دوم: از دست دادن پروتون و تولید محصول استخلافی

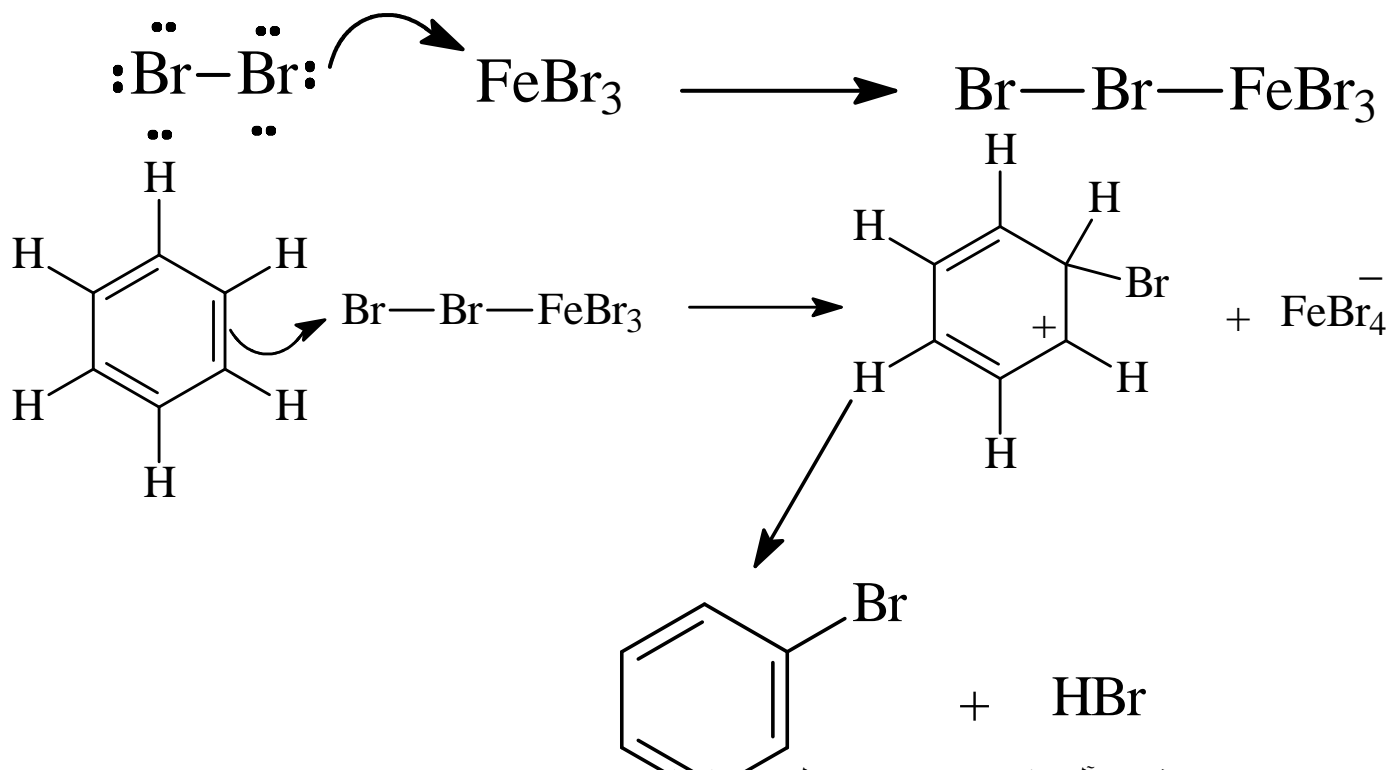




# بروماسیون بنزن



- الکتروفیلی قوی تر از  $\text{Br}_2$  لازم است.
- از اسید لوئیس قوی به عنوان کاتالیزور استفاده میشود  
 $\text{FeBr}_3$ .



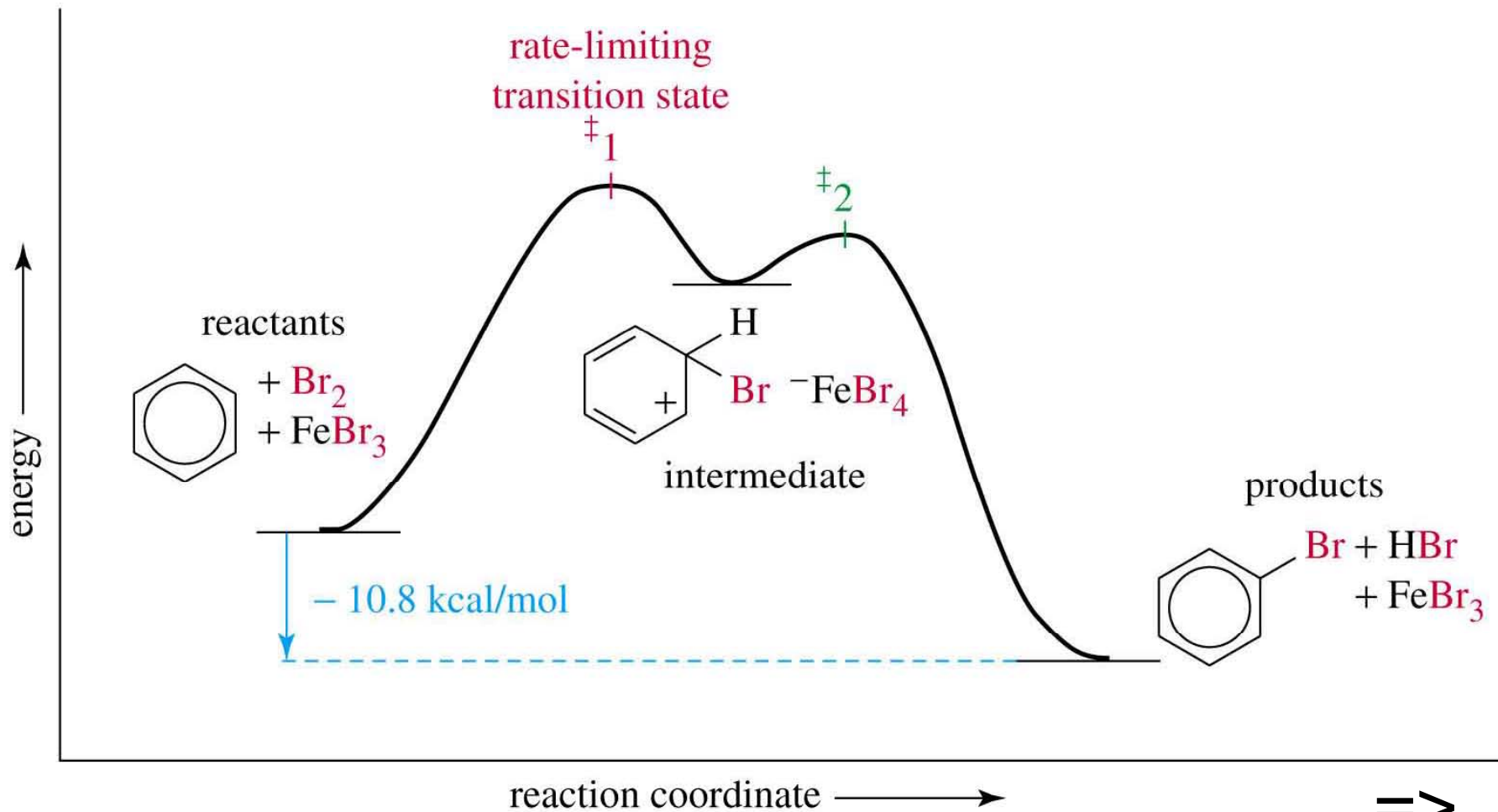
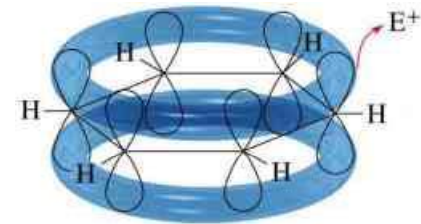
علی رضا بنایی

شیمی آلی یک

استادیار پیام نور اردبیل

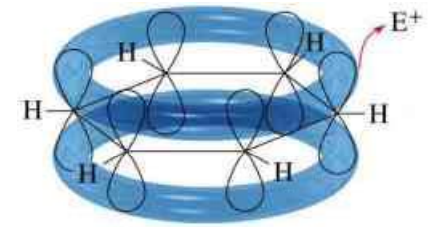


# دیاگرام انرژی بروماسیون

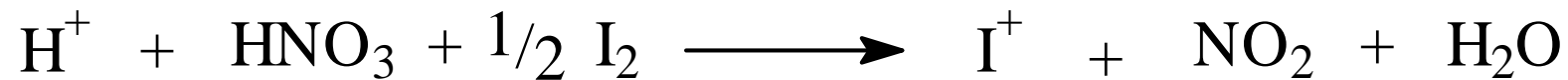




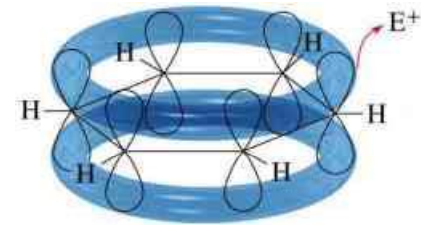
# کلر دار کردن و پددار کردن



- کلر دار کردن مشابه بوم دار کردن است.
- پددار کردن به یک عامل اکسید کننده مانند نیتریک اسید نیاز دارد. این عامل اکسید کننده پد را به یون یدینیم تبدیل میکند.

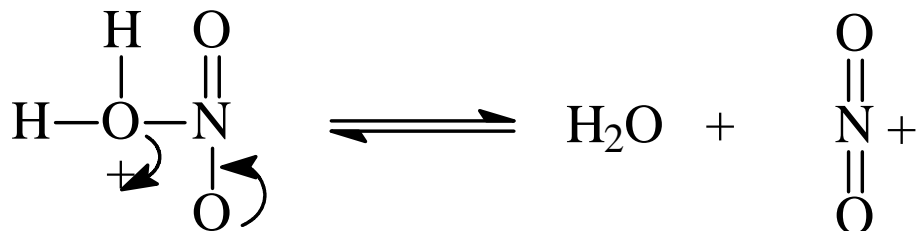
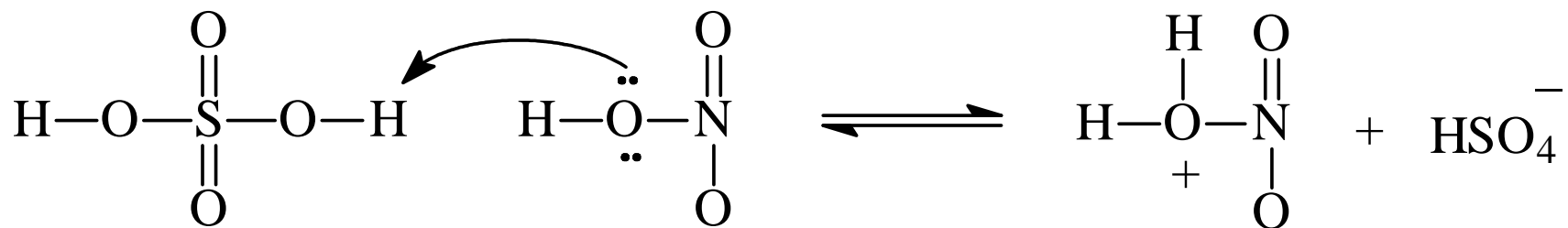


->

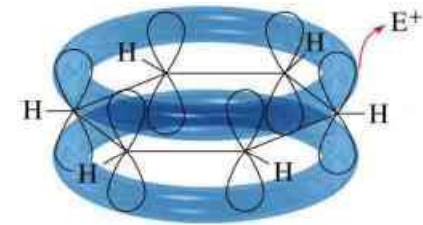


# نیتراسیون بنزن

از سولفوریک اسید و نیتریک اسید برای تولید یون نیترونیوم (الکتروفیل) استفاده میشود.

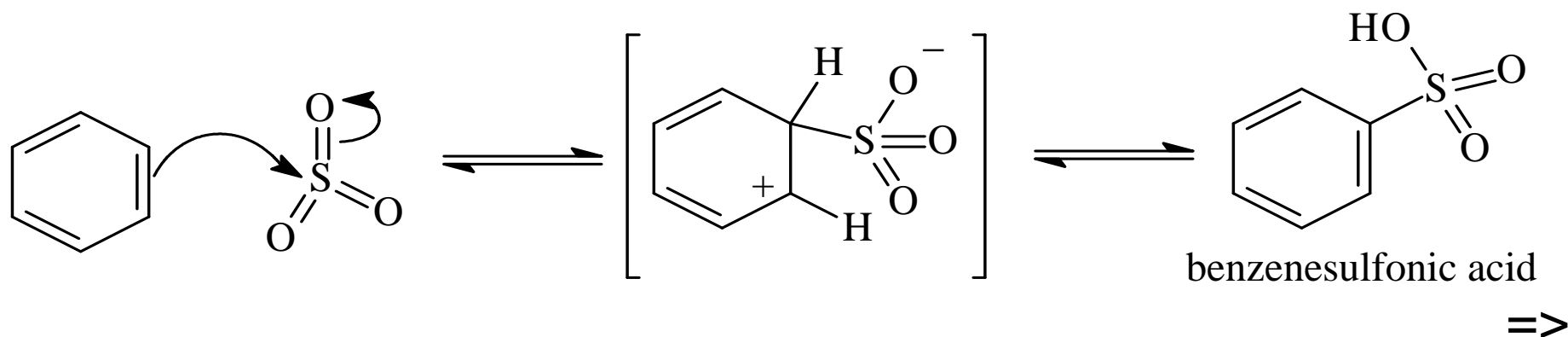
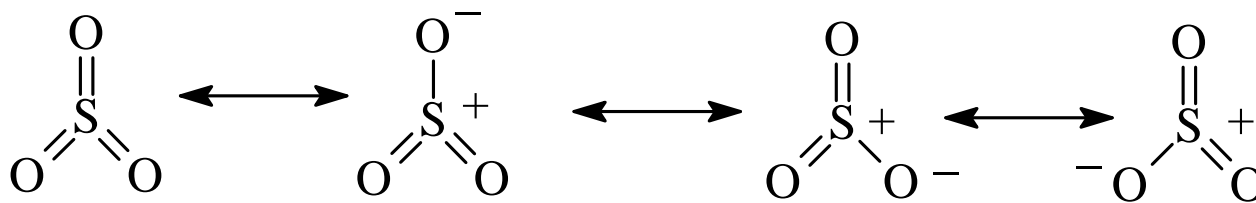


$\text{NO}_2^+$  سپس تشکیل کمپلکس سیگما با بنزن رامیدهد و با از دست دادن  $\text{H}^+$  نیتروبنزن را میدهد.



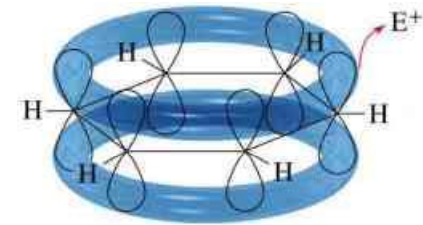
# سولفوناسیون

تری اکسید گوگرد  $SO_3$  در سولفوریک اسید به عنوان الکتروفیل عمل میکند.

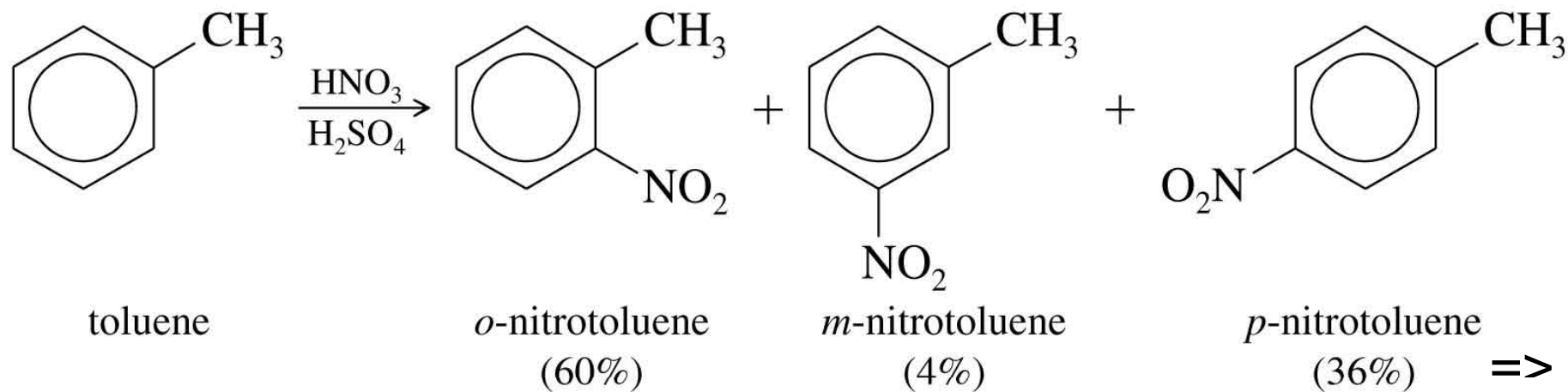




# نیتراسیون تولوئن

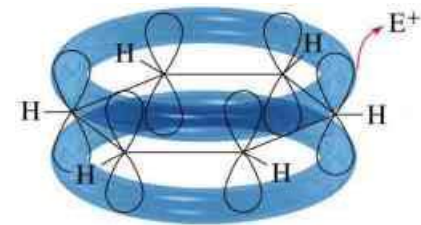


- تولوئن ۲۵ بار سریعتر از بنزن در واکنش شرکت میکند.
- گروه متیل یک فعال کننده است.
- مخلوط محصولات عمدتاً استخلافات ارتو و پارا را تولید میکند.

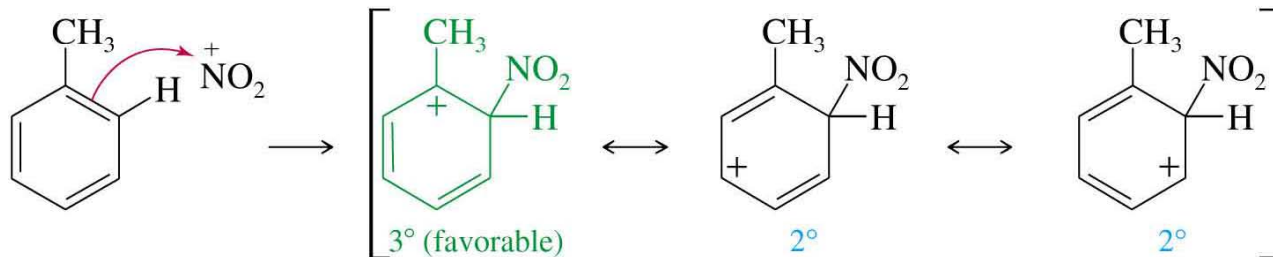




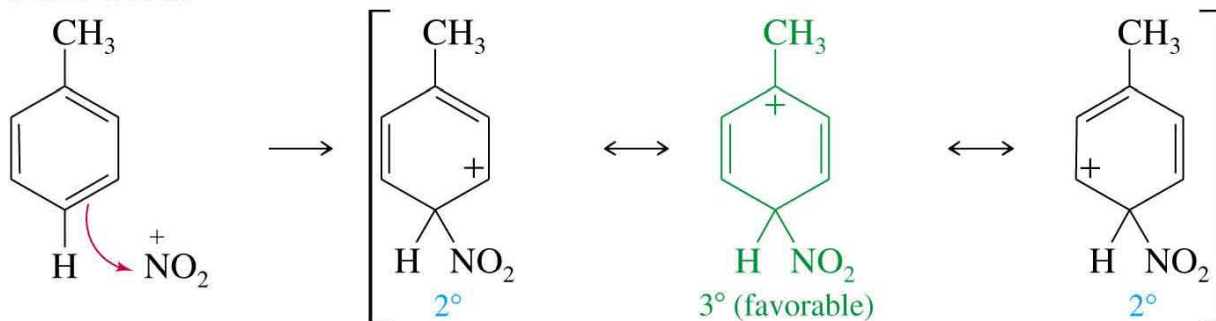
# کمپلکس سیگما



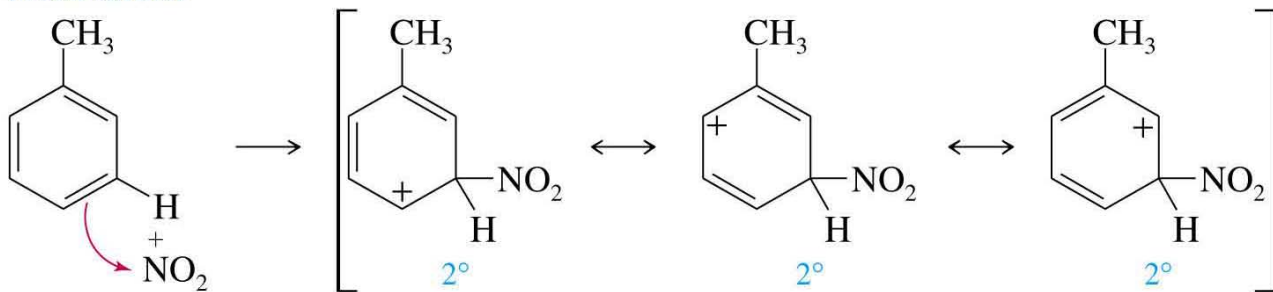
Ortho attack



Para attack



Meta attack



اگر نیتراسیون در  
موقعیت ارتو  
و پارا اتفاق بافتد  
حد واسط آنها  
پایدار تر خواهند  
بود.

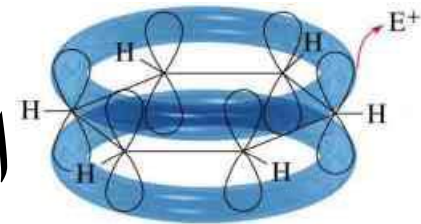






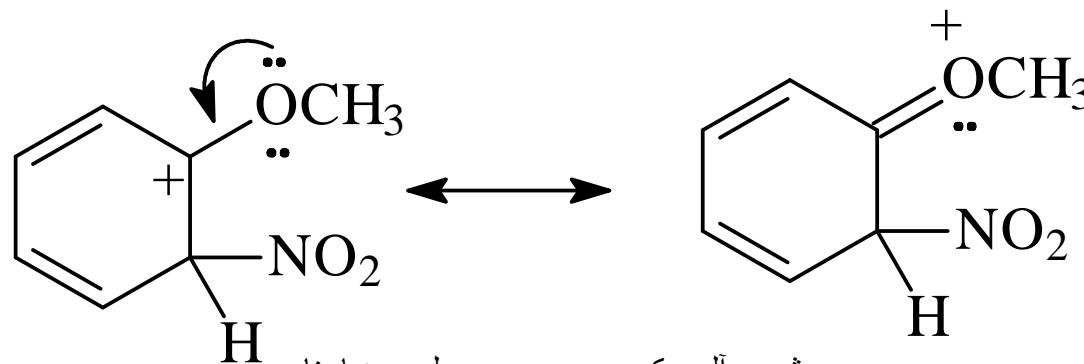
دانشگاه پیام نور

# استخلافات فعل کننده و هدایت کننده



## ارتو و پارا

- گروه‌های الکیل کمپلکس‌های سیگما را از طریق القایی پایدار کرده و به عنوان گروه‌های دهنده محسوب میشوند.
- جانشین کردن گروه‌هایی که دارای زوج الکترونی غیر پیوندی هستند کمپلکس‌های سیگما را از طریق رزونانس پایدار میکنند.



=>

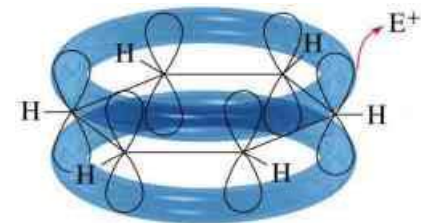
علی رضا بنایی

شیمی آلی یک

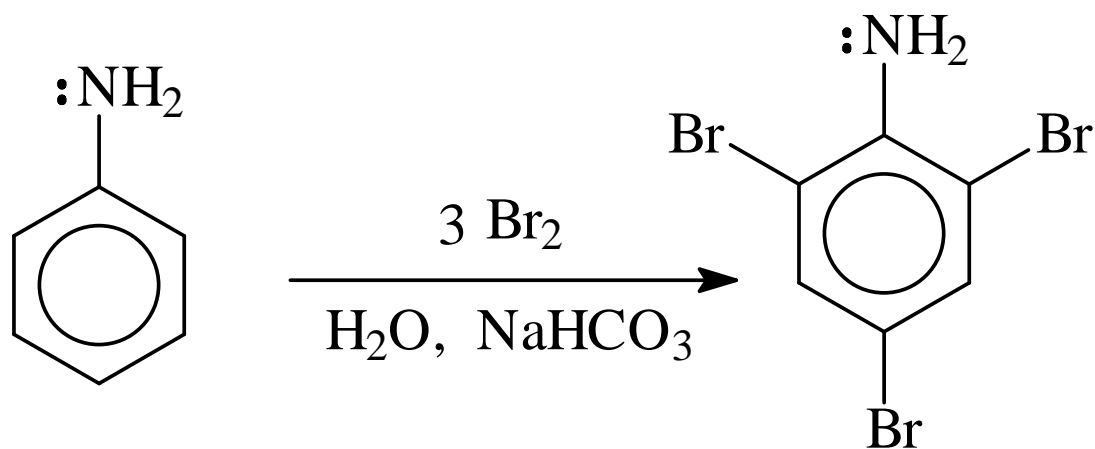
استادیار پیام نور اردبیل



# گروه آمینو



آنیلین با آب برم (بدون کاتالیزور) ایجاد تری برومید را میکند. سدیم بیکربنات برای خنثی کردن HBr تولید شده در حین واکنش استفاده میشود.

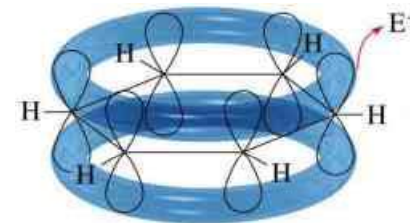


=>

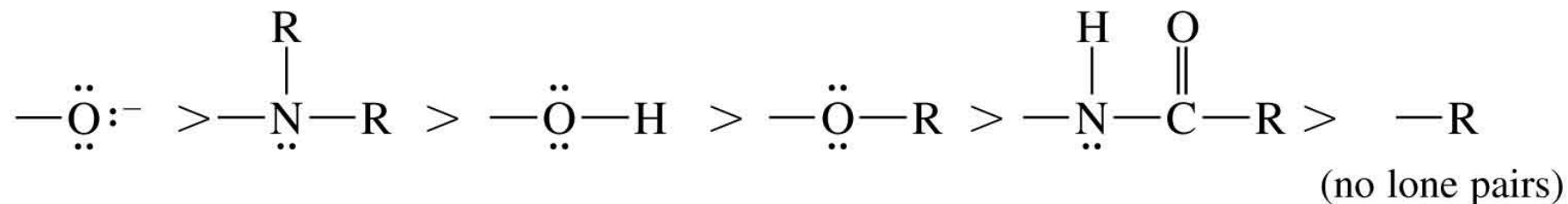


دانشگاه پیام نور

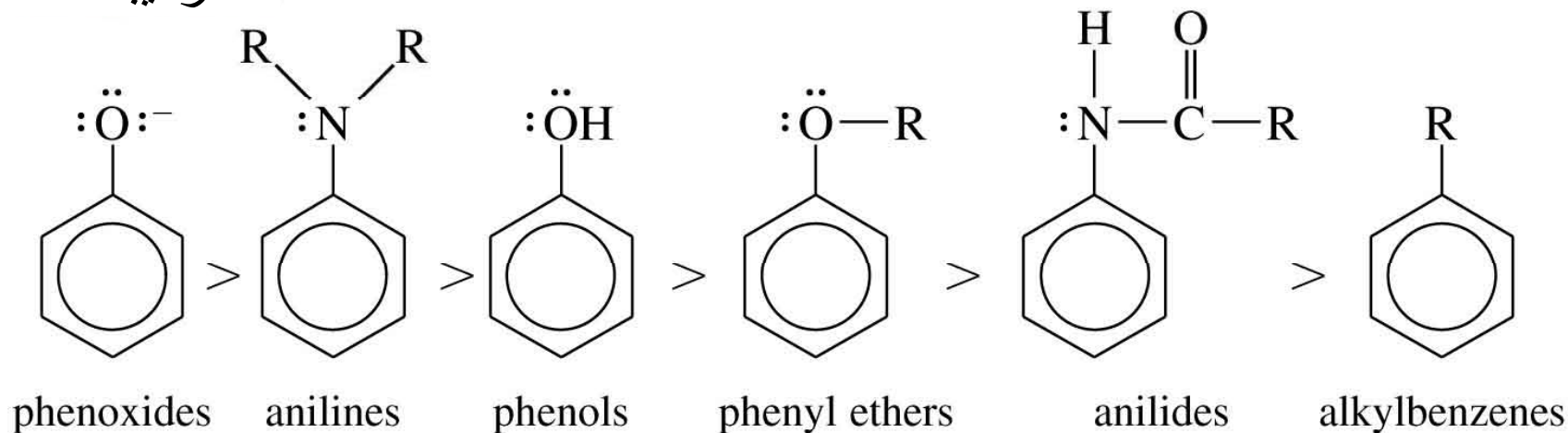
# خلاصه ای از گروه‌های فعل کننده



گروه‌ها

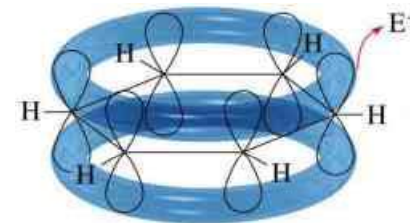


ترکیبات





# استخلافات غیر فعل کننده و هدایت



## کننده متا

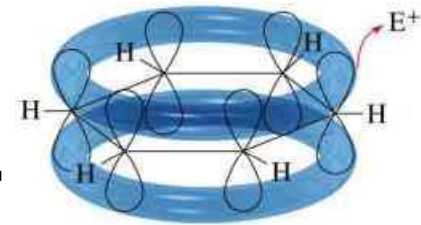
- واکنشهای جانشینی الکتروفیلی اروماتیکی روی نیتروبنزن ۱۰۰۰۰۰ بار آهسته تر از بنزن در این واکنش ها شرکت میکند.
- مخلوط واکنش اکثرا ایزومر متا دارد و مقدار ایزومر های ارتو و پارا کم است.
- هدایت کننده های متاهمه موقعیت های حلقه را غیر فعل میکنند در صورتی که موقعیت متا کمتر یر فعال میشود.

=>

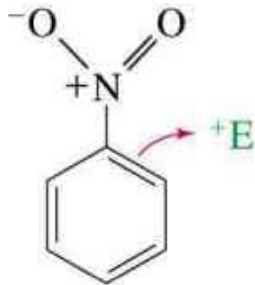


دانشگاه پیام نور

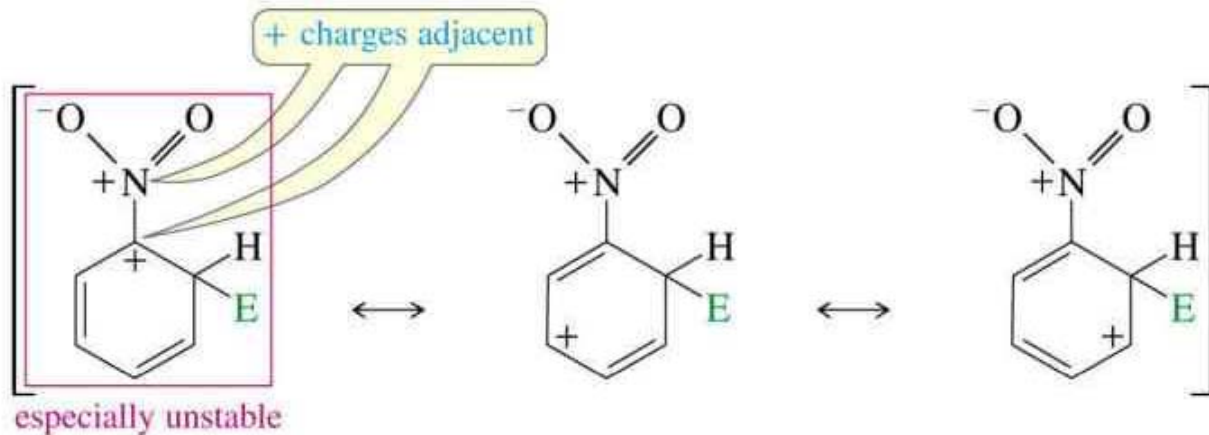
# جایگزین کردن یک استخلاف ارتو در نیترو بنزن



Ortho attack



ortho

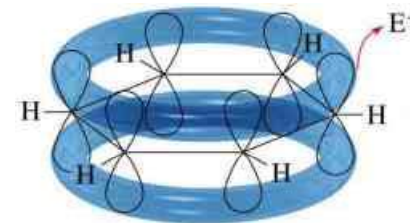


=>

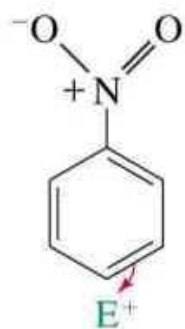


دانشگاه پیام نور

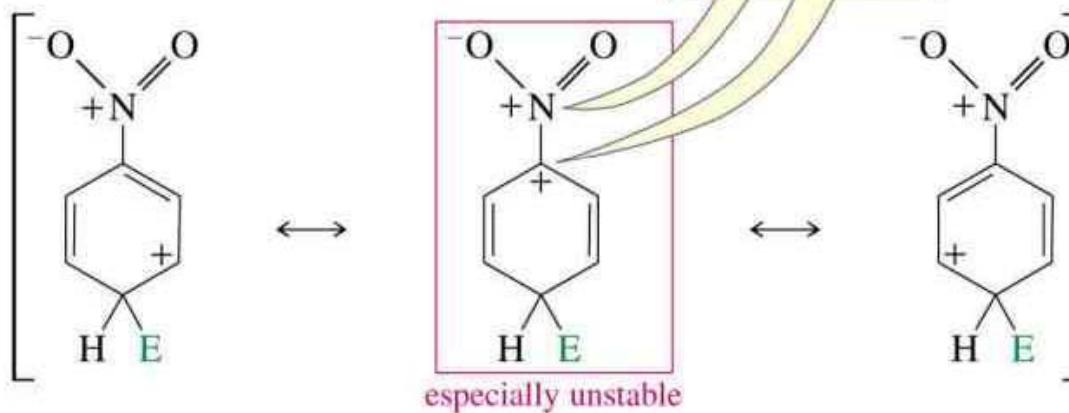
# جایگزین کردن یک استخلاف در ارتودر نیتروبنزن



Para attack



para

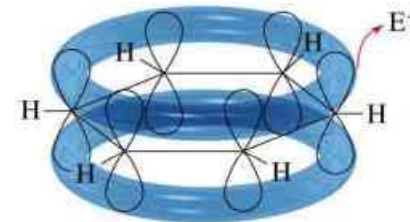


=>

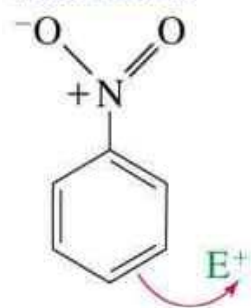


دانشگاه پیام نور

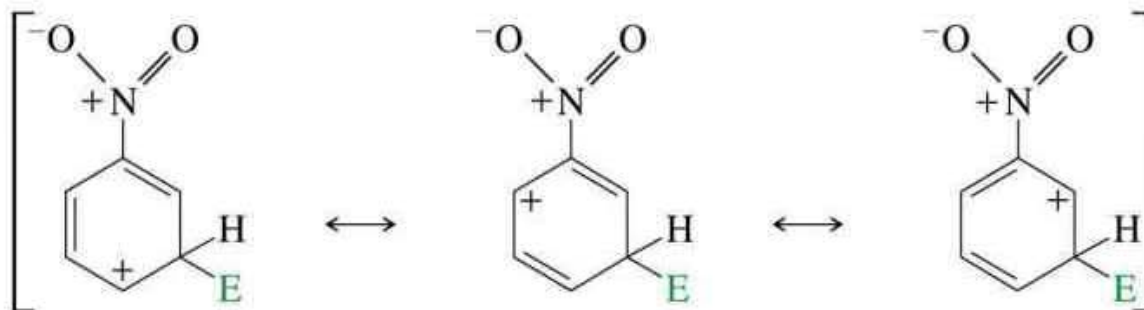
# جایگزین کردن استخلاف در موقعیت متا در نیتروبنزن



Meta attack



meta



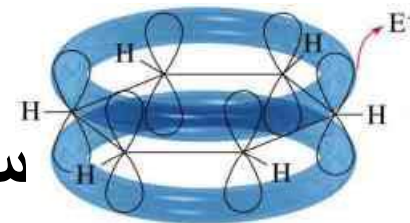
=>







# ساختمان غیر فعال کننده های هدایت

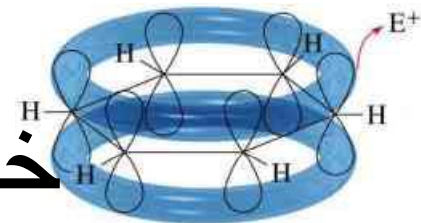


## کننده متا

- اتم متصل به حلقه آروماتیک بار مثبت جزئی خواهد داشت.
- دانسیته الکترونی از طریق پیوند های سیگما و بصورت القایی کشیده میشود. بنابراین حلقه نسبت به بنزن دانسیته الکترونی کمتری دارد.



# خلاصه ای از غیر فعل کننده ها

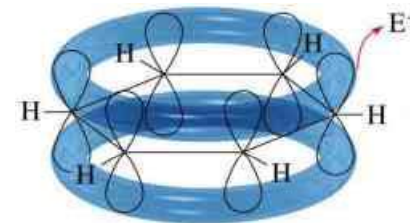


Group	Resonance Forms	Example
$-\text{NO}_2$ nitro	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \diagup \\ -\text{N}^+ \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]$	 nitrobenzene
$-\text{SO}_3\text{H}$ sulfonic acid	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ -\text{S}^+ \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \\ \parallel \\ \text{O}^- \end{array} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \right]$	 benzenesulfonic acid
$-\text{C}\equiv\text{N}:$ cyano	$\left[ -\text{C}\equiv\text{N}: \longleftrightarrow -\text{C}^+=\ddot{\text{N}}^- \right]$	 benzonitrile

=>



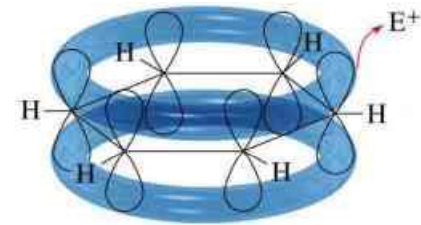
# غیر فعل کننده های دیگر



Group	Resonance Forms	Example
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ ketone or aldehyde	$\left[ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\   \\ -\text{C}^+-\text{R} \end{array} \right]$	 acetophenone
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ ester	$\left[ \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \parallel \\ -\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\   \\ -\text{C}^+-\ddot{\text{O}}-\text{R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\   \\ -\text{C}=\ddot{\text{O}}^+-\text{R} \end{array} \right]$	 methyl benzoate
$-\text{NR}_3^+$ quaternary ammonium		 trimethylanilinium iodide

=>

## هالو بنزن ها

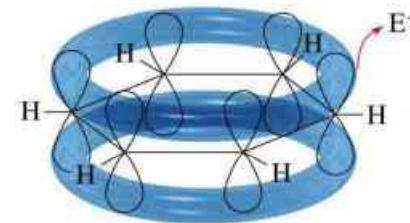


- هالو بنزن ها در واکنش های جانشینی الکتروفیلی غیر فعال کننده هستند اما غیر فعال کننده حلقه!
- علت الکترون گاتیویته بالای هالوژنهاست آنها الکترون را از حلقه و از طریق پیوند های سیگما بصورت القایی میگیرند.
- از صرف دیگر هالوژنها دارای زوج الکترونها غیر پیوندی بوده که کمپلکس سیگما را از طریق رزونانس پایدار میکنند.

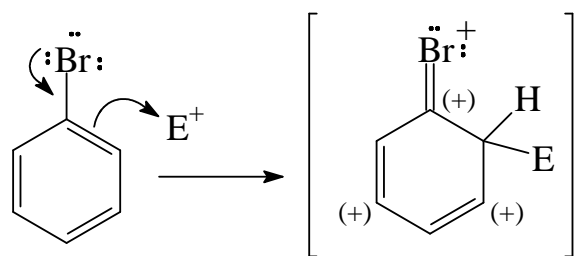


دانشگاه پیام نور

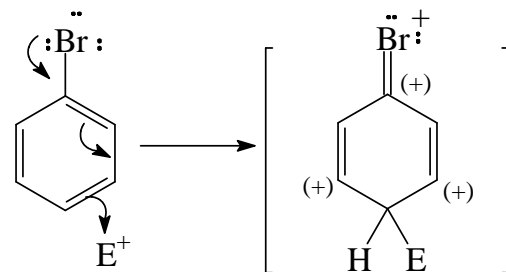
# کمپلکس سیگما برای برومو بنزن



*Ortho attack*

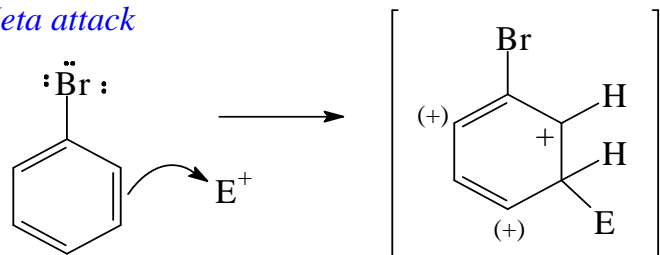


*Para attack*



حمله از موقعیت ارتو و پارا ایجاد یون برومیوم و سایر فرم های رزونانسی رامیکند.

*Meta attack*



امکان یون برومیوم در موقع حمله از متا وجود ندارد.

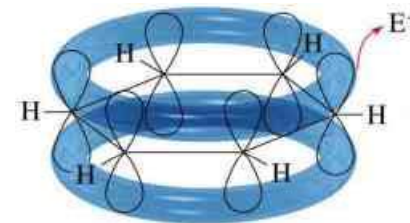
=>






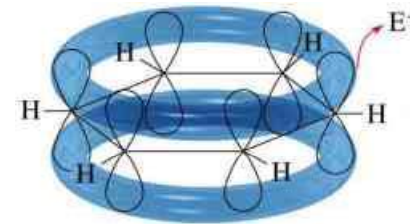
دانشگاه پیام نور

# خلاصه ای از گروه‌های هدایت کننده



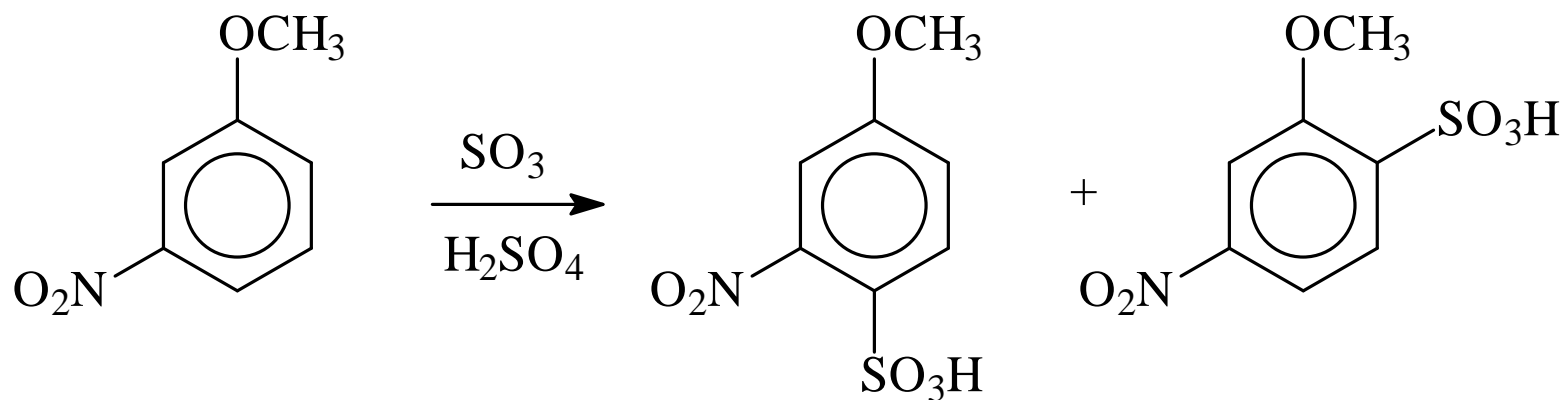
$\pi$ Donors	$\sigma$ Donors	Halogens	Carbonyls	Other
$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ $-\ddot{\text{O}}\text{H}$ $-\ddot{\text{O}}\text{R}$ $-\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3$	$-\text{R}$ (alkyl)  (aryl)	$-\text{F}$ $-\text{Cl}$ $-\text{Br}$ $-\text{I}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{NO}_2$ $-\text{NR}_3^+$
ortho, para-directing			meta-directing	
← ACTIVATING			DEACTIVATING →	



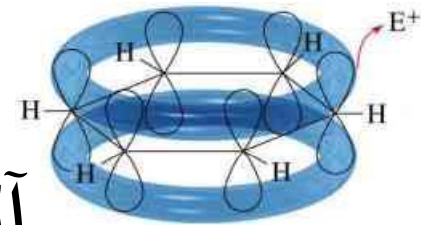


## جایگزینی چندین استخلاف

قوی ترین گروه فعال کننده موقعیت گروه بعدی را تعیین خواهد کرد. ممکن است مخلوطی از محصولات ایجاد شود.

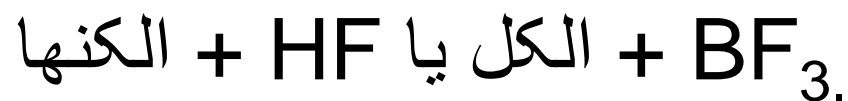


=>



## آکیلاسیون فریدل کرافت

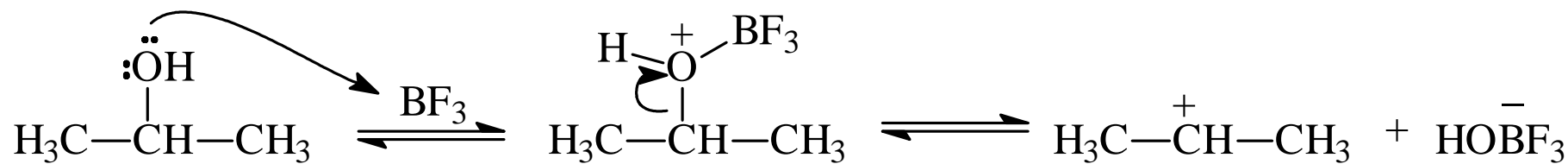
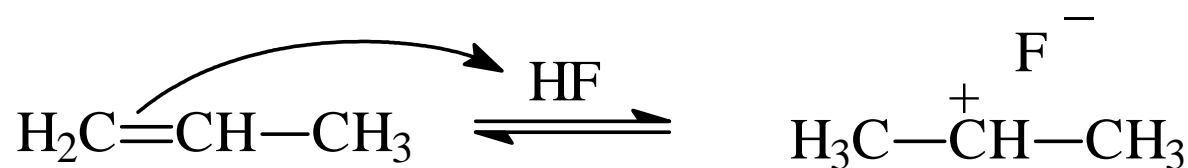
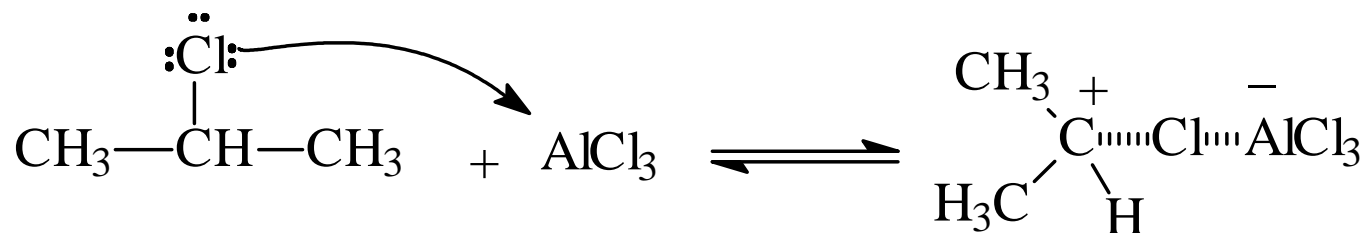
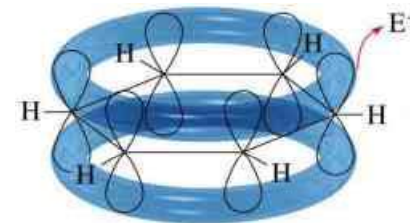
- سنتز الکیل بنزنها از یک الکیل هالید و یک اسید لوئس (معمولا  $AlCl_3$ ).
- از واکنش الکیل هالید با اسید لوئس تولید یک کربوکاتیون میشود که به عنوان الکتروفیل عمل میکند.
- سایر منابع ایجاد کربوکاتیون:



=>

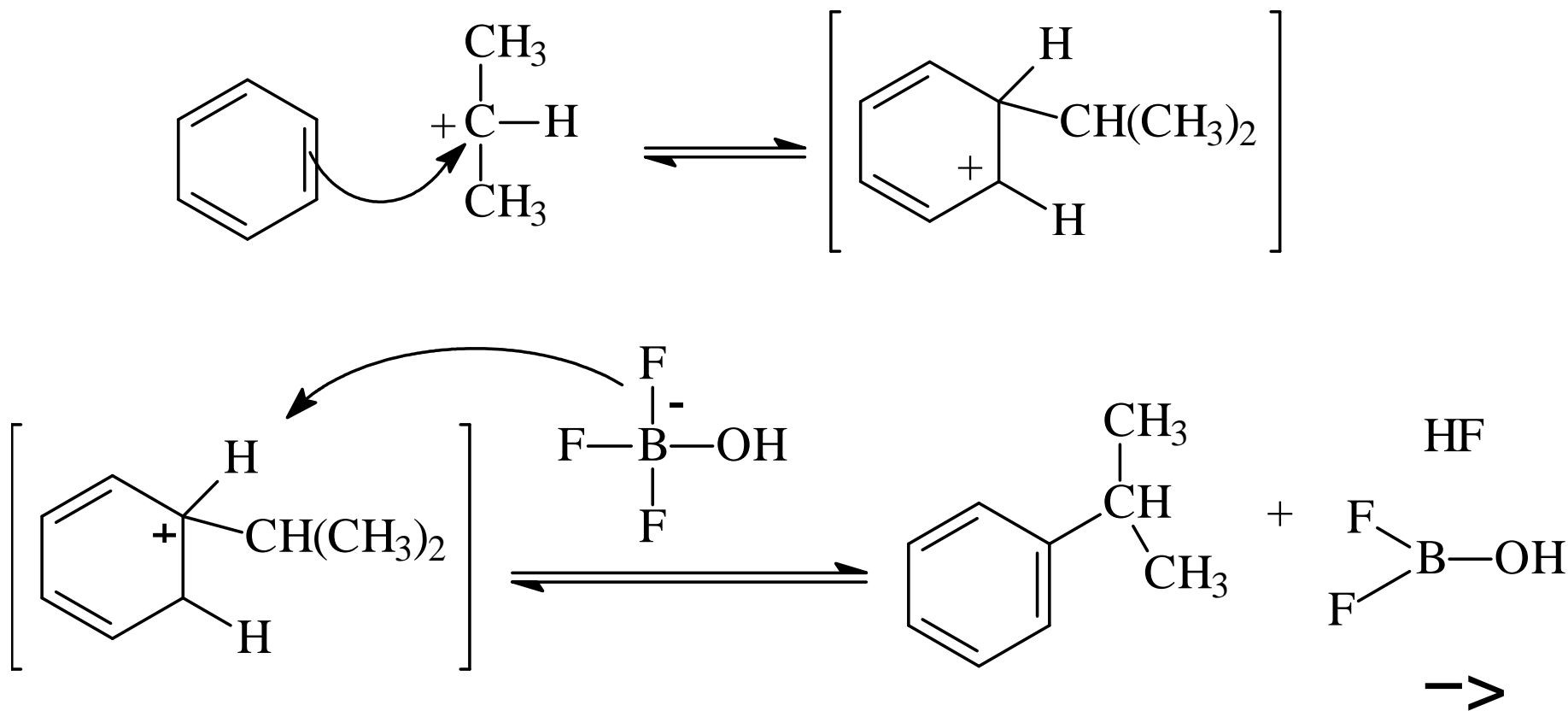
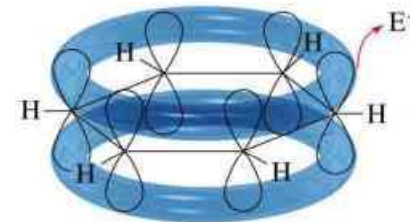


# مثالهایی از ایجاد کربوکاتیون



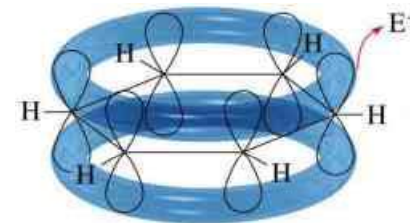


# تشکیل الکیل بنزن





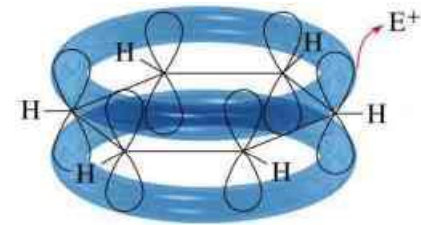
## محدودیت های فریدل کرافت



- واکنش با گروههایی غیر فعال تر از بنزن و هالوژنها انجام نمی گیرد.
  - نوآرایی کربوکاتیون ها. واکنش بنزن با نرمال پروپیل کلرید و  $AlCl_3$  تولید ایزوپروپیل بنزن میکند.
  - محصول الکیل بنزن تولید شده از خود بنزن فعال تر است بنابراین این الکیل دار شدن میتواند چندین بار ادامه پیدا کند.
- =>



# آسیلاسیون فریدل کرافت

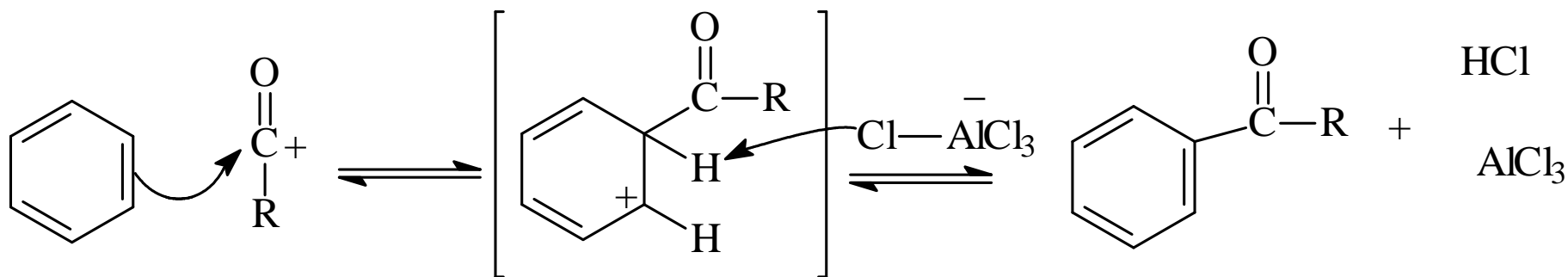
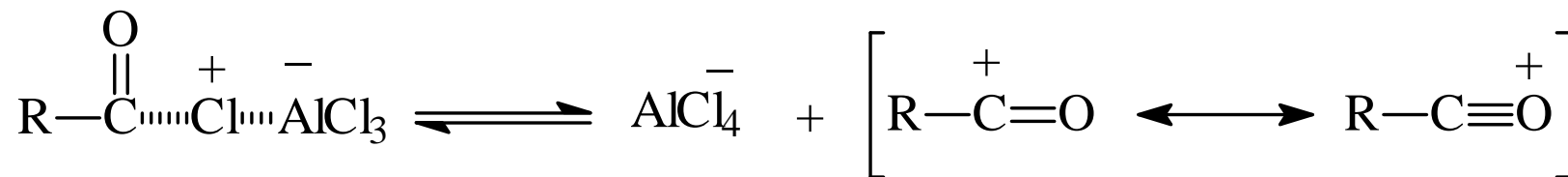
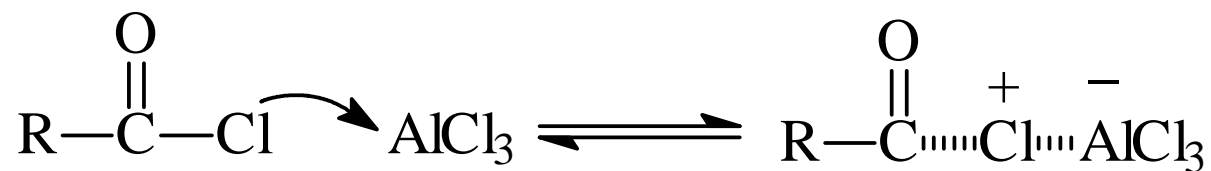
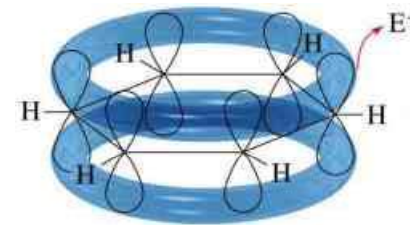


- بجای الکیل کلرید آسیل کلرید استفاده میشود.
- حد واسط این واکنش یون آسیلیوم است که از طریق رزونانس پایدار شده نمی تواند نوآرایی کند.
- در این واکنش محصول حاصل یعنی فنیل کتون غیر فعال تر از بنزن است.

=>



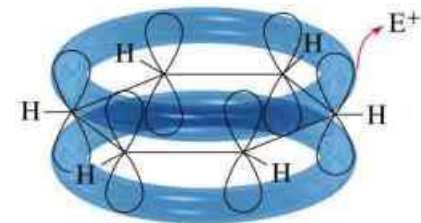
# مکانیزم آسیلاسیون



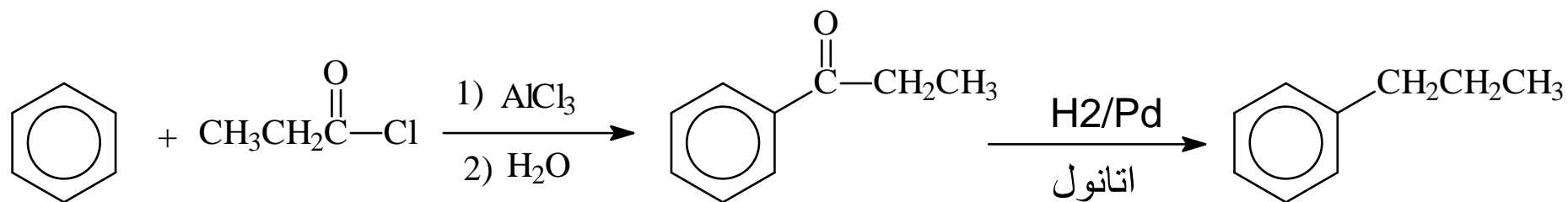
⇒



# کاهش آریل کتونها

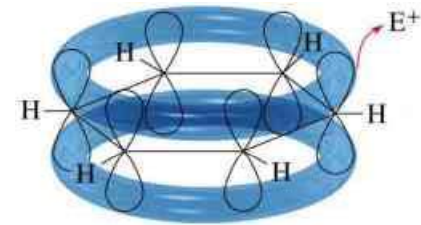


آسیل بنزن میتواند با استفاده از هیدروژن در حضور پلادیم به الکیل بنزنها تبدیل میشود.



=>





## جانشینی نوکلئوفیلی آروماتیکی

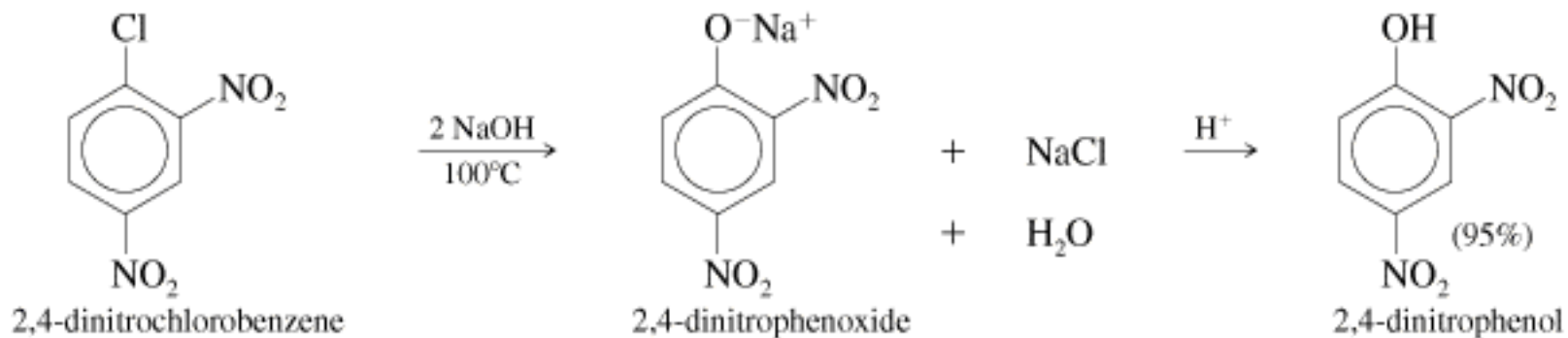
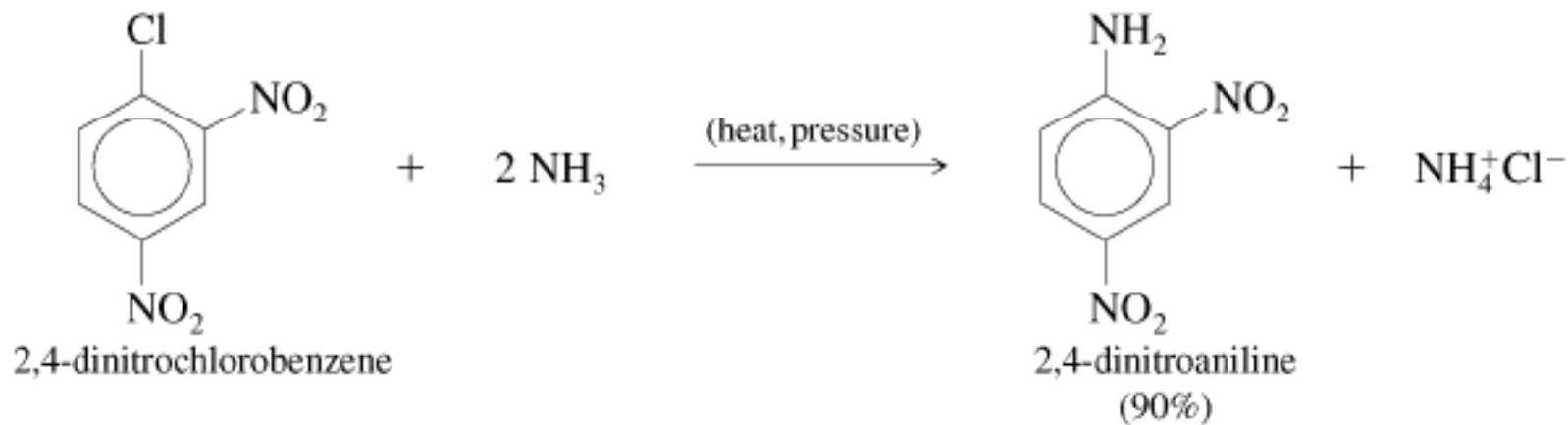
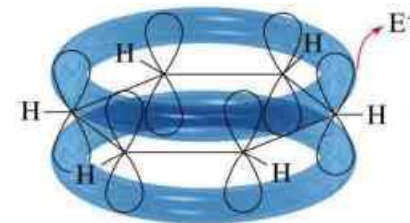
- نوکلئوفیل جایگزین گروه خارج شونده روی حلقه آروماتیک میشود.
- گروههای الکترون کشنده حلقه را برای واکنش های جانشینی فعال میکنند.

=>



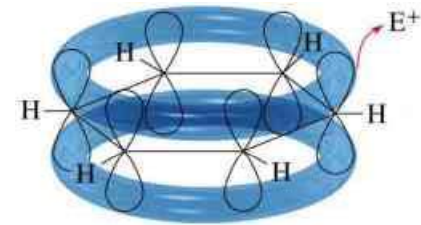
دانشگاه پیام نور

# مثالهایی از واکنش های جانشینی

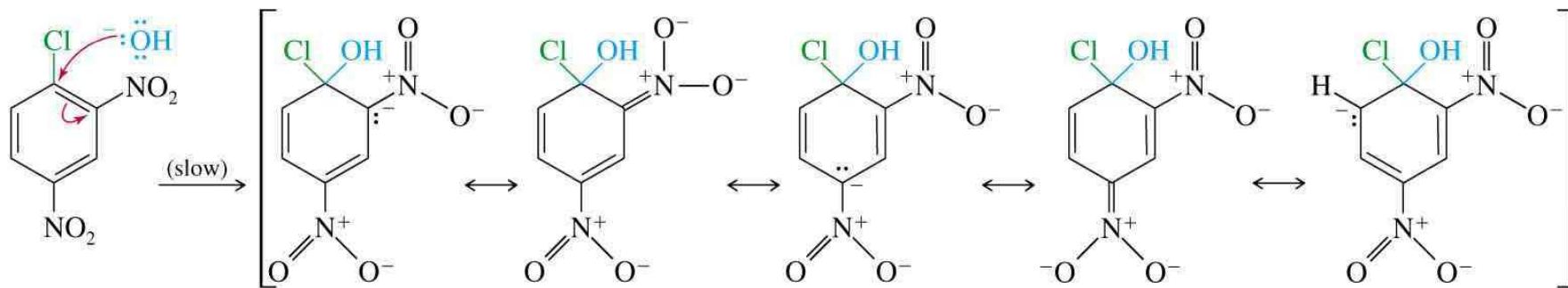




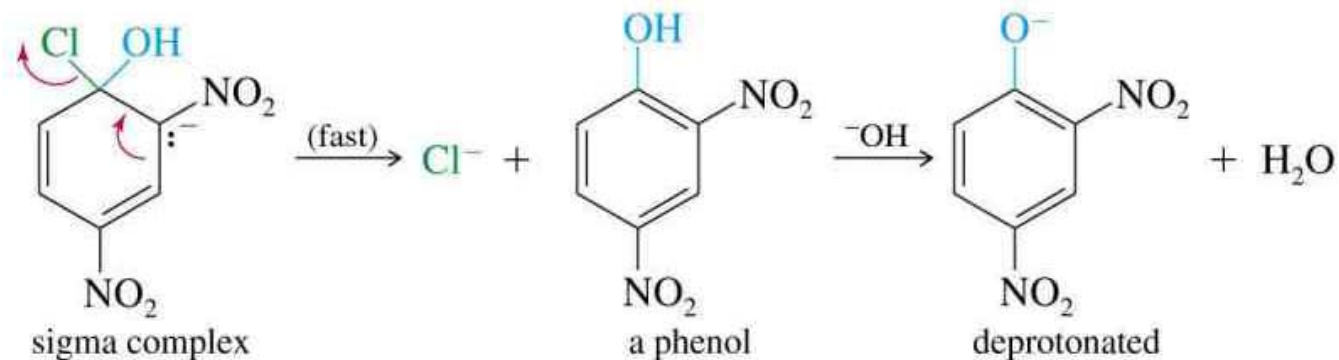
# مکانیزم افزایش-حذف



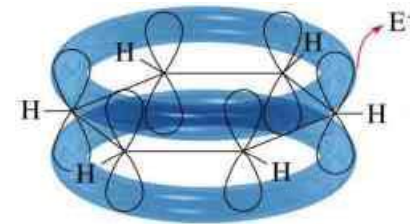
مرحله اول: حمله هیدروکسید و تولید کمپلکس سیگمای پایدار شده با رزونانس



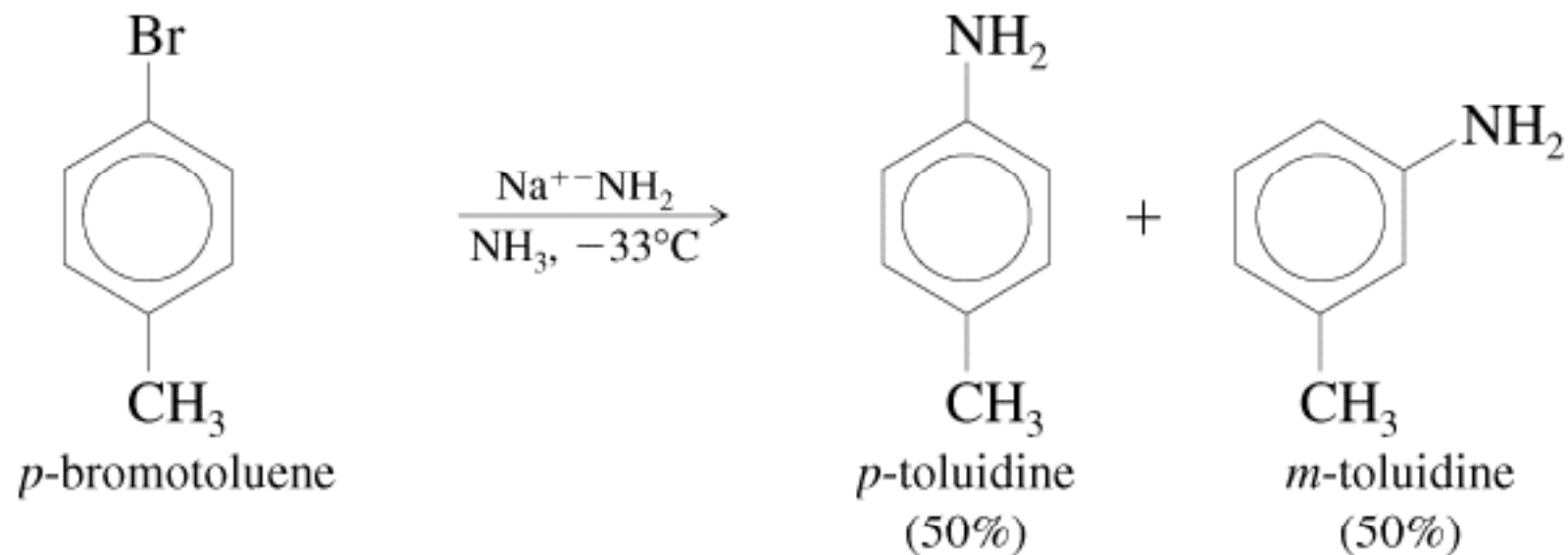
مرحله سوم: باز اضافی محصول را پروتون زدایی میکند. مرحله دوم: از دست دادن کلرید و تولید محصول



# مکانیزم بنزاین

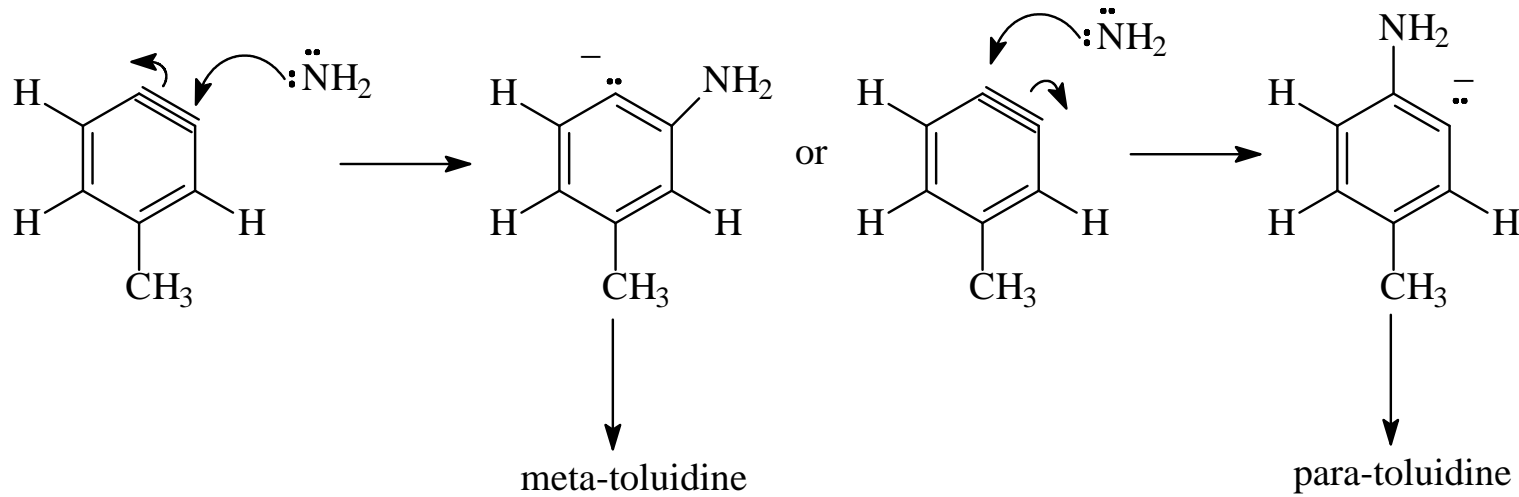
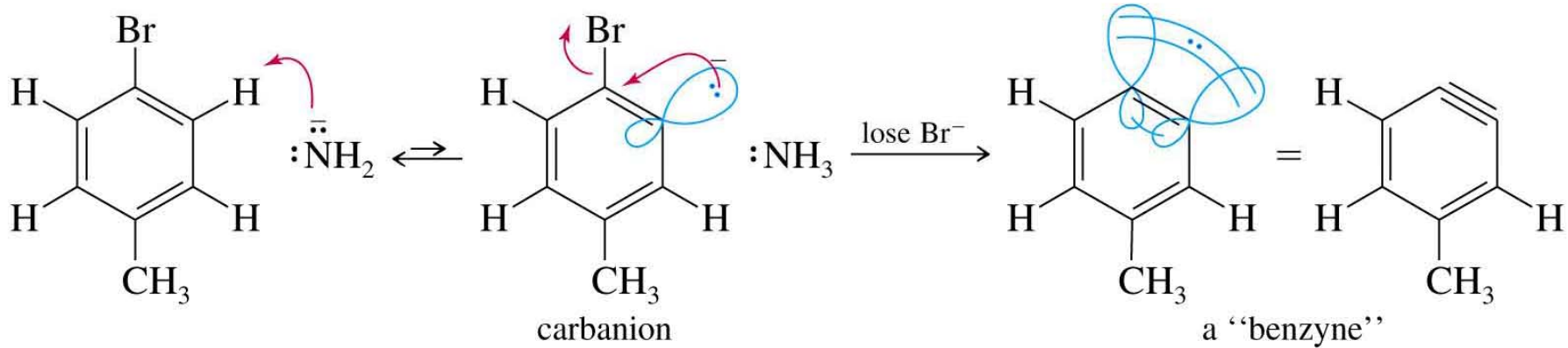
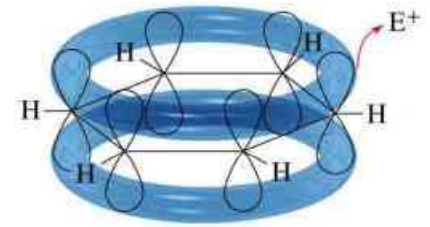


- واکنشگر هالوبنزن است و گروه الکترون کشنده ای روی حلقه قرار ندارد.
- از بازخیلی قوی مانند  $\text{NaNH}_2$  استفاده میشود.



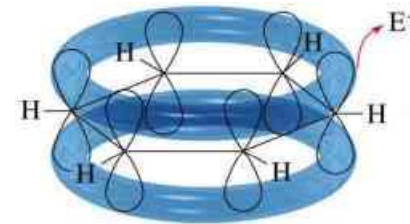


# حدواسط بنزاین

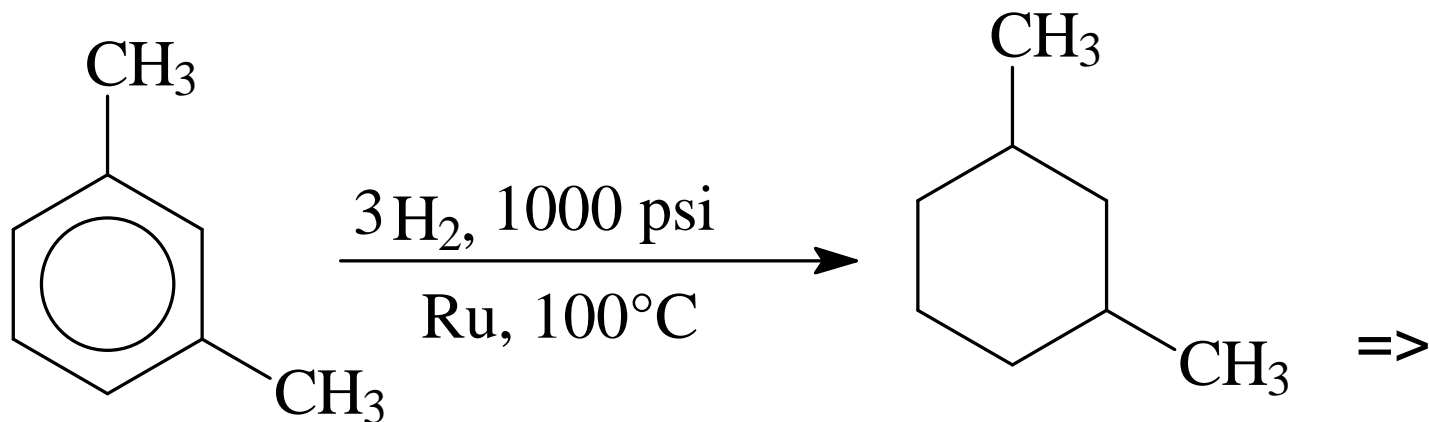




# هیدروژناسیون کاتالیزوری

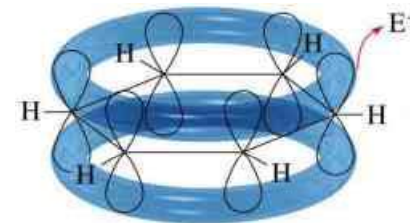


- دمای بالا و فشار لازم است.
- کاتالیزور های ممکن: Pt, Pd, Ni, Ru, Rh
- این واکنش را نمی توان در نیمه راه متوقف کرد.



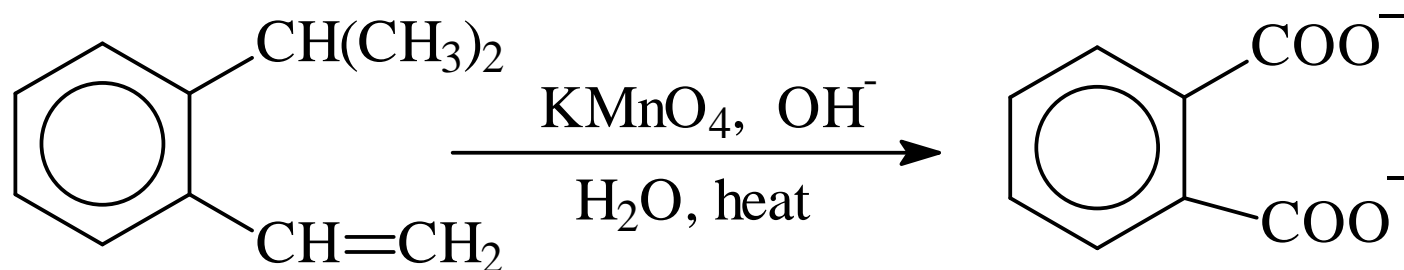


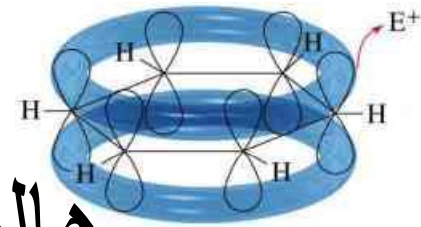
دانشگاه پیام نور



# اکسیداسیون در زنجیر جانبی

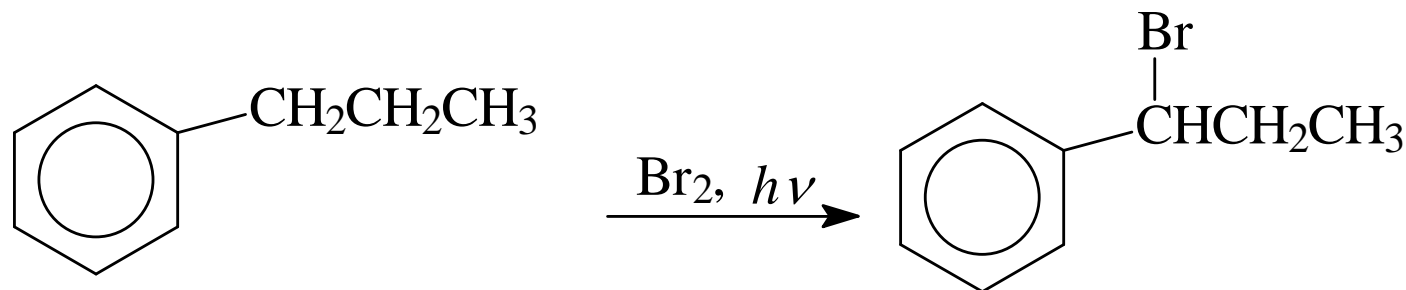
الکیل بنزن ها با معرفهای  $\text{KMnO}_4$  و  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$  به بنزوئیک اسید اکسید میشوند.



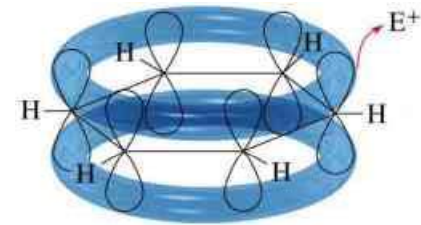


## هالوژناسیون در زنجیر جانبی

- موقعیت بنزیلی فعل تر است.
- بروم یناسیون نسبت به کلریناسیون انتخابی تر است و در کلراسیون مخلوط محصولات ایجاد میشود.
- برم فقط در موقعیت بنزیلی واکنش می دهد.

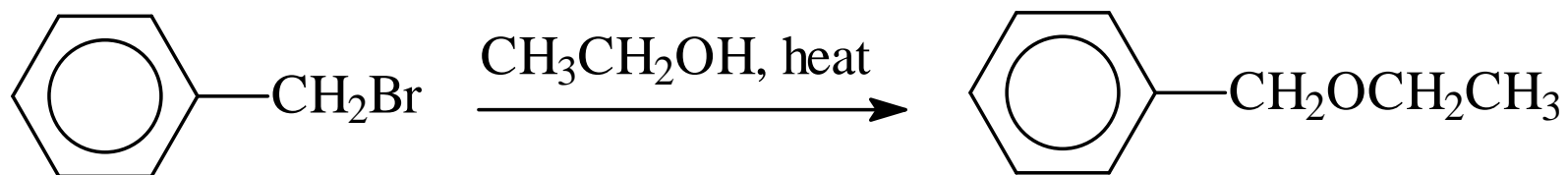






## واکنش های $S_N1$

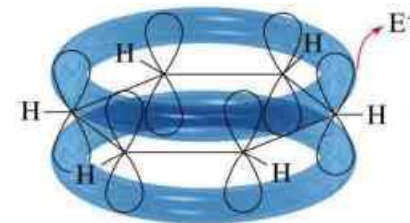
- کربو کاتیون بنزینی بخاطر فرمهای رزونانسی پایدار براحتی تشکیل میشود.
- هالید های بنزینی تحت واکنش  $S_N1$  قرار میگیرند.



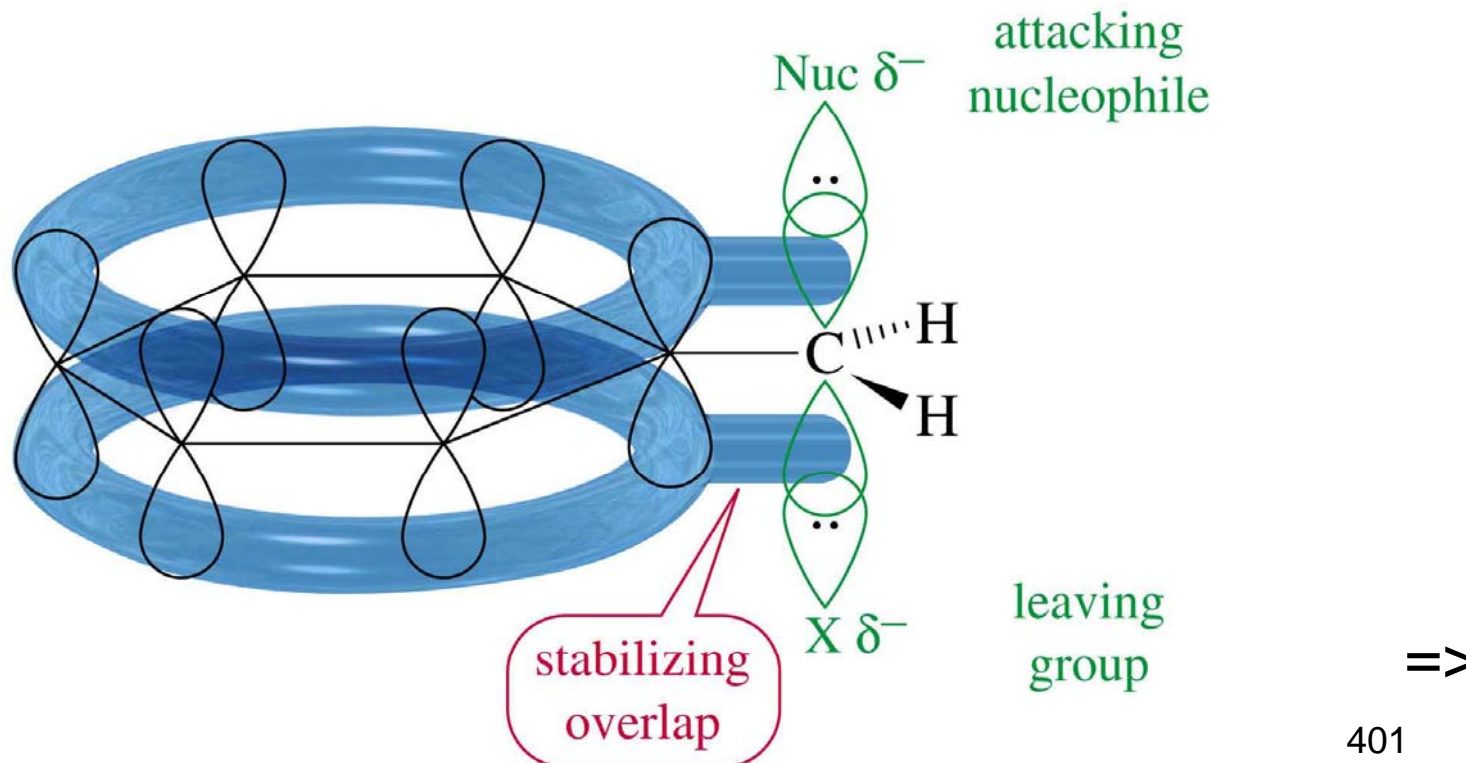


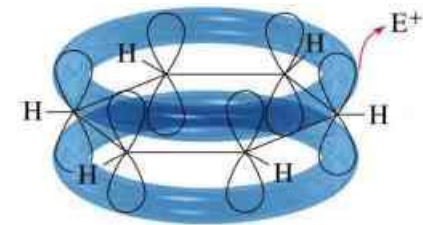
دانشگاه پیام نور

# واکنشهای $S_N2$



- هالید های بنزینی ۱۰۰ بار فعالتر از هالید های نوع اول در واکنش  $S_N2$  شرکت میکنند.
- حالت گذار بوسیله حلقه پایدار میشود.





## پایان فصل نهم

[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)