بوکلت دانلود | آموزش الکترونیکی دروس دانشگاهی

جزوهٔ شیمی آلی ۱

استاد عبدوس

دانشگاه صنعتی امیر کبیر

جزوهٔ شیمی آلی 1

استاد عبدوس

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

BookLetDownload

BookLetDownload.com

Year. ۱۴۰۰ Month. ۶ Day. ۲۳ Subject.

مقدمه ای بر سری آلی

"بسم الله الرحمن الرحیم"

ترکیبات آلی و عدد ۴:

ترکیب آلی عدد ۴ قطبی اند عاقد نمد ها و در حلال های قطبی حل میشوند.

ترکیبات آلی عطیت بیتری دارند و در حلال های غیر قطبی حل میشوند.

بسیاری از داروها از ترکیبات آلی بدست می آیند. از این ترکیبات در صنعت پتروشیمی نیز استفاده میشود و میتوان آنها را به طور تبدیل کرد.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day.

Subject.

تشخیص دهنده عناصر دیگر در ترکیبات آلی

$$C, H, N, S, X + Na \xrightarrow{\Delta} Ca_{(s)} + H_2O_{(g)} + \underbrace{NaX + NaCN + Na_2S}_{\text{نمک}}$$

عناصر

(در عملیات بالا دون نقطه جوش در لوله آزمایش باقی می‌ماند)

$$Ca_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

بی‌رنگ — رسوب سفید

چنانچه از آزمایش حاوی CO_2 و H_2O را عبور دهیم، H_2O به صورت مایع بر دیواره خارجی لوله آزمایش ظاهر می‌شود.

تشخیص هالوژن‌ها:

$$NaX + AgNO_3 \longrightarrow AgX + NaNO_3$$

رسوب

که نشان‌دهنده وجود هالوژن در ترکیبات آلی است.

تشخیص گوگرد:

$$Na_2S + (CH_3COO)_2Pb \longrightarrow PbS + 2CH_3COONa$$

استات سرب — رسوب سیاه

نشانه وجود گوگرد

تشخیص نیتروژن:

$$2NaCN + FeSO_4 \longrightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$$

$$Fe(CN)_2 + NaCN \longrightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$

$$Na_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + NaCl$$

آبی رنگ

BookLetDownload.com

آلکان ها :

فرمول عمومی آلکان ها بصورت C_nH_{2n+2} است مانند :

اتان C_2H_6 ← $n=2$ متان CH_4 ← $n=1$

چهار تای اول آلکان ها بصورت گاز هستند. از ۵ تا ۱۲ کربن مایع اند و بالاتر از ۱۲ کربن، در دمای اتاق جامد قرار می گیرند.

آلکان ها ترکیب های ناقطبی اند. نیروی بین مولکول در آن ها از نوع واندروالس یا لاندن است.

نیروی لاندن و شدت آن بستگی به جرم مولکول دارد. نیروی لاندن $\propto \frac{M}{(\text{جرم})}$

در آلکان ها هیچ اتم الکترون دهنده و گیرنده نیست. نیروی لاندن از نوع ضعیف بوده در نتیجه نقطه ذوب و جوش پایین می باشد.

$_6C$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ حالت پایه

$2s^1\ 2p^3$ برانگیخته

$\uparrow_{2s}\ \uparrow_{2p_x}\ \uparrow_{2p_y}\ \uparrow_{2p_z}$ طبیعت برانگیخته

مقایسه ایزومرهای ساختاری :

n-پنتان (پنتان نرمال) $-C-C-C-C-C-$

ایزوپنتان (۲-متیل بوتان) $-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C-C-$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

نیروی جاذبه‌ای لاندن با فاصله‌ی بین هسته‌ای اتم‌ها رابطه‌ی عکس دارد یعنی: $\alpha \frac{1}{r}$ نیروی لاندن

چون در R-بوتان فاصله‌ی بین کربن‌ها از فاصله‌ی آن‌ها در ایزوبوتان کمتر است، نیروی جاذبه‌ی لاندن در R-بوتان بیشتر بوده و به همین علت دمای جوش و ذوب R-بوتان نسبت به ایزومرش یعنی ایزوبوتان بیشتر خواهد بود.

هالوژن دار کردن آلکان‌ها:

$$C_nH_{2n+2} + X_2 \xrightarrow{\text{نور یا } \Delta} C_nH_{2n+1}X + HX$$

مثال/ $CH_4 + X_2 \xrightarrow{\text{نور یا } \Delta} CH_3X_{(g)} + HX$ هالومتان

$CH_3X + X_2 \xrightarrow{"} CH_2X_{2(l)} + HX$ دی‌هالومتان (متیلن هالید)

$CH_2X_2 + X_2 \xrightarrow{"} CHX_{3(l)} + HX$ تری‌هالومتان (هالوفرم)

$CHX_3 + X_2 \xrightarrow{"} CX_{4(l)} + HX$ تتراهالومتان (تتراکلرید کربن)

با حرکت از بالا به پایین در هر دوره جرم مولکولی، نقطه‌ی جوش و نیروی لاندن افزایش می‌یابد.

فلوئور (F) به علت مساحت کم ابر الکترونی، دانسیته‌ی الکترونی ایجاد می‌کند.

$C_{(s)} + F_2 \longrightarrow C + HF$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

حال اگر هالوژن (X) را با گرمای بی‌اثر مخلوط کنیم، دیگر واکنش تخریبی انجام نمی‌شود و می‌توانیم واکنش را کنترل در آوریم.

هالوژناسیون متان و رادیکال‌های آزاد:

مرحله‌ی شروع واکنش

۱) $:\ddot{X}-\ddot{X}: \longrightarrow 2:\dot{X}^{\circ}$ (رادیکال)

۲) $:\dot{X}^{\circ} + CH_4 \longrightarrow HX + \dot{C}H_3$ (رادیکال متیل)

مرحله‌ی پیشروت واکنش

۳) $\dot{C}H_3 + X_2 \longrightarrow CH_3-X + \dot{X}$

متیل هالید

مرحله‌ی پایانی واکنش و حالت‌های محدود

۴) $\dot{C}H_3 + \dot{X} \longrightarrow CH_3-X$

۵) $\dot{X} + \dot{X} \longrightarrow X_2$

۶) $\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_3-CH_3$

واکنش هالوژناسیون متان از نوع جانشینی رادیکالی است.

هالوژناسیون اتان و مکانیسم آن:

شروع واکنش

۱) $:\ddot{X}-\ddot{X}: \longrightarrow 2:\dot{X}^{\circ}$

۲) $:\dot{X}^{\circ} + CH_3-CH_3 \longrightarrow HX + \dot{C}H_2-CH_3$

رادیکال اتیل

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

مرحله‌ی انتشار: $CH_3-CH_2^{\circ} + X_2 \longrightarrow CH_3-\underset{X}{CH_2} + :\dot{X}^{\circ}$

(رادیکال اتیل)

مرحله‌ی پایانی: ۱) $CH_3-CH_2^{\circ} + \dot{X} \longrightarrow CH_3-CH_2-X$ اتیل هالید

۲) $\dot{X} + \dot{X} \longrightarrow X_2$

۳) $CH_3-CH_2^{\circ} + CH_3-CH_2^{\circ} \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

* پایداری رادیکال اتیل از رادیکال متیل بیشتر است و به مقدار کمی نیز تشکیل می‌شود.

* وجود دو عامل زیر سبب پایداری بیشتر رادیکال‌ها می‌شود:

۱) گروه‌های دهنده ۲) رزونانس

* تأثیر رزونانس بر آلل (گشنگ یا دهنگ) بیشتر است.

حاوه‌ی رزونانس پروپان و مکانیسم آن:

۱) $:\ddot{X}-\ddot{X}: \longrightarrow 2\dot{X}$

۲) $\dot{X} + CH_3-CH_2-CH_3 \longrightarrow HX + CH_3-CH_2-\underset{\circ}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}-H$

$\longrightarrow HX + CH_3-\underset{\circ}{\overset{H}{\underset{|}{C}}}-CH_3$

۳) $CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 + X_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{H}{\overset{X}{\underset{|}{C}}}-H + \dot{X}$

(۱ - ز. ر. ا)

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

$CH_3-\dot{C}H-CH_3 + X_2 \longrightarrow CH_3-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-CH_3 + \dot{X}$

(۲-هالوپروپان)

مراحل پایانی:

۱) $\dot{X} + \dot{X} \longrightarrow X_2$

۲) $\dot{X} + CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{C}}H_2$

۳) $\dot{X} + CH_3-\dot{C}H-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{X}{\underset{|}{C}}H-CH_3$

۴) $CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

۵) $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\dot{C}}}H + \underset{CH_3}{\underset{|}{\dot{C}}}H-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H-CH_3$

برای بررسی پایداری رادیکال‌ها: هرچه رادیکال پایدارتر باشد، تمایل آن برای تشکیل رادیکال از نوع اول است.

به همین ترتیب رادیکال نوع دوم پایدارتر از رادیکال نوع سوم است و نوع سوم نام دارد.

طبق قاعده هیمن رادیکال‌ها، کربن‌دار الکترون منفرد بیشتر باشد، پایداری آن رادیکال بیشتر است.

به عنوان مثال:

رادیکال نوع ۲ $R-\underset{H}{\underset{|}{\dot{C}}}-R'$ > رادیکال نوع ۱ $R-\dot{C}H_2$

پایداری

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

پس ترتیب پایداری رادیکال‌ها به صورت زیر است:

$$R-\overset{R'}{\overset{|}{\overset{\cdot}{C}}}-R'' > R-\overset{H}{\overset{|}{\overset{\cdot}{C}}}-R' > R-\dot{C}H_2 > \dot{C}H_3$$

3° 2° 1° متیل

کلرینه کردن پروپان و مقایسه سرعت کندن اتم هیدروژن:

$$Cl_2 + CH_3-CH_2-CH_3 \rightarrow \begin{cases} CH_3-CH_2-\underset{Cl}{CH_2} + HCl & \text{۱- کلرو پروپان} \\ CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_3 + HCl & \text{۲- کلرو پروپان} \end{cases}$$

حال سرعت جدا شدن هیدروژن‌ها را نسبت به هالوژن‌ها در مخلوط بررسی می‌کنیم.

$Cl^\cdot$				$Br^\cdot$			
نوع H	3°	2°	1°	نوع H	3°	2°	1°
سرعت نسبی (مقایسه)	5	3.8	1	سرعت نسبی (مقایسه)	1600	82	1

BookletDownload

محاسبه درصد تشکیل شدن محصول پروپان‌ها:

$$\frac{\text{۱- کلرو پروپان}}{\text{۲- کلرو پروپان}} = \frac{\text{تعداد H های نوع } 1^\circ}{\text{تعداد H های نوع } 2^\circ} \times \frac{\text{سرعت نسبی H نوع } 1^\circ}{\text{سرعت نسبی H نوع } 2^\circ}$$

مثال برای کلرینه پروپان:

$$\frac{۶}{۱۰۶} \cdot \frac{۱}{۳/۸} \times \frac{۶}{۲} =$$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

۱۳٫۶ ۶

۱۰ x ⟶ x ۴۴٫۱

درصد ۱-کلرو پروپان

۱۳٫۶ ۷٫۶

۱۰ x ⟶ x ۵۶

درصد ۲-کلرو پروپان

محاسبه گرمای واکنش حاصل از کلرین و پروپان:

$$\dot{Cl} + CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{(1)} HCl + CH_3-CH_2-\dot{C}H_2$$

$$\dot{Cl} + CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{(2)} HCl + CH_3-\dot{C}H-CH_3$$

C-H = ۹۸ (نوع ۱°) C-H = ۹۵ (نوع ۲°) H-Cl = ۱۰۳

$\Delta H_1 = 98 - 103 = -5$

$\Delta H_2 = 95 - 103 = -8$

نتیجه: هرچه ΔH منفی‌تر باشد، پس حرارت واکنش گرماده بیشتر است بنابراین جزء خروجی از

۲) تشکیل رادیکال نوع اول، نوع دوم کار چنان فرق ندارد چون تفاوت کمی دارند و درصد در محصول به هم نزدیک است.

$$\dot{Br} + CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{(1)} HBr + CH_3-CH_2-\dot{C}H_2$$

$$\dot{Br} + CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{(2)} HBr + CH_3-\dot{C}H-CH_3$$

H-Br ۸۸

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

$\Delta H_1 = 98 - 88 = +10$ $\Delta H_2 = 95 - 88 = +7$

نتیجه: مقادیر ΔHها مثبت شد پس طرف دوم واکنش پرمایل و غیرخودبه‌خودی است.

2) ما توجه به محاسبه درصد ۱-بروموپروپان و ۲-بروموپروپان که در زیر آمده است، میتوان نتیجه گرفت که تشکیل رادیکال نوع اول یا نوع دوم برای ترم اختلاف فرق داشته و کربن H نوع دوم آن، برخی از ۱۲ برابر سرعت کربن H نوع اول است. و این مطلب به مقایسه مقدار Br بدست آمده از آن مربوط است.

۱-بروموپروپان	$\frac{6}{120} = \frac{1}{20} \times \frac{6}{82}$	۱۲۰	۱۲۶
۲-بروموپروپان		۱۰	x → x = 97,4

درصد ۲-بروموپروپان

		۱۲۰	۶
		۱۰	x → x = 3,5

درصد ۱-بروموپروپان

برومه‌شدن ایزوبوتان:

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{(1)} CH_2(Br)-CH(CH_3)-CH_3 + HBr$$

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{(2)} CH_3-C(Br)(CH_3)-CH_3 + HBr$$

محصول ۱	$\frac{9}{160} = \frac{1}{10} \times \frac{9}{1}$	۱۶۰	۱۶۳
محصول ۲		۱۰	x → x = 99,44

		۱۶۰	۹
		۱۰	x → x = 0,55

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

برومیناسیون ۱-بوتان:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{(1)} \underset{Br}{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_3 + HBr$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{(2)} CH_3-\underset{Br}{CH}-CH_2-CH_3 + HBr$$

محصول ۱ / محصول ۲ ، ۶ / ۴ × ۱ / ۸۲ ، ۶ / ۳۲۸

۳۲۸ ۶ ۳۳۴ ۳۴۴

۱۰۰ ۸ → x ، ۱۰۷۹ ۱۰۰ ۸ → x ، ۹۸۰۲

برومیناسیون ۱-پنتان:

$$CH_3-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{\text{نور } \Delta}$$

۱) $CH_2(Br)-CH_2-CH(Me)-CH_3 + HBr$ ۲-متیل ۱-برومو بوتان ۳×۱

۲) $CH_3-CH(Br)-CH(Me)-CH_3 + HBr$ ۳-متیل ۲-برومو بوتان ۲×۸۲

۳) $CH_3-CH_2-CH(Me)-CH_2(Br) + HBr$ ۲-متیل ۱-برومو بوتان ۶×۱

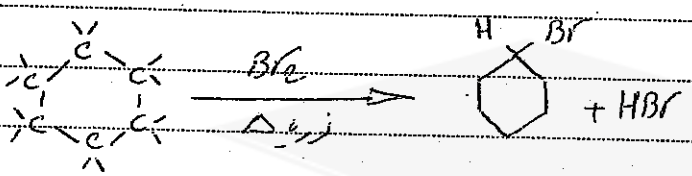
۴) $CH_3-CH_2-\underset{Me}{\overset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Me + HBr$ ۲-متیل ۲-برومو بوتان ۱×۱۶۰

BookLetDownload.com

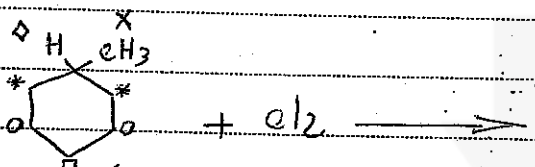
Year. Month. Day. Subject.

۱۷۷۳ ۳	۱۷۷۳ ۱۶٤
۱۰ x = ۰/۱۶ درصد ۱	۱۰ x ۹۰/۲٤ درصد ۲
۱۷۷۳ ۶	۱۷۷۳ ۱۶۰
۱۰ x = ۰/۴۳ درصد ۳	۱۰ x ۹۰/۲٤ درصد ۴

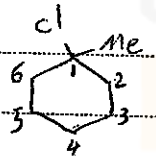
هالوژناسیون آلکان‌ها طی حد توی ۱

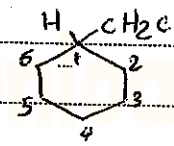


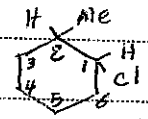
سیکلوهگزان

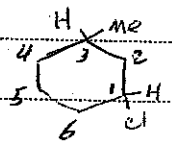


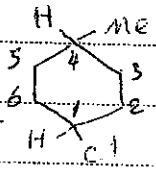
متیل سیکلوهگزان

۱) 

۲) 

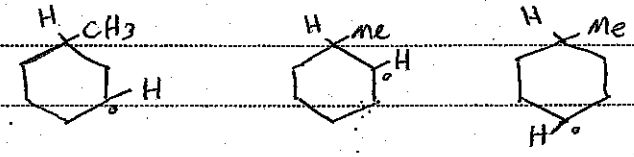
۳) 

۴) 

۵) 

BookLetDownload.com

در تشکیل سیکلوآلکان ها نوع هیدروژن داریم و علت این تفاوت هیدروژن ها در تشکیل رادیکال فرق آنها مربوط میشود. برای مثال:



واکنش آلکن ها با هیدروژن یا هیدروژن دار کردن آلکن ها:

روش اول هیدروژن دار کردن آلکن ها است:

$$C=C + H_2 \xrightarrow{\text{کاتالیزور}} -\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-$$

روش دوم استفاده از آلکیل هالید هاست.

آلکیل هالید مولکول است که یک هالوژن دارد و به صورت R-X نشان داده میشود.

مثال:

$CH_3-CH_2-CH_2-Br$ 1-برومو پروپان

آلکیل هالید ها با منیزیم ترکیب میدهند:

$$R-X + Mg \longrightarrow R-MgX \xrightarrow{H_2O} R-H + MgX(OH)$$

مثال: $CH_3-CH_2-CH_2-Br + Mg \longrightarrow CH_2-CH_2-\overset{H}{C}-MgBr \xrightarrow{H_2O}$

$$\xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-\underset{H}{CH_2} + MgBr(OH)$$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

همانطور که بین کربن و فلز الکترونگاتیوی داشتیم به آن ترکیب یک ترکیب آلی فلزی می‌گوییم. این ترکیبات تا حدودی خصلت یونی دارند. چون کربن نسبت به منیزیم الکترونگاتیوتر است و الکترون را بیشتر به سمت خود می‌کشد. از طرفی هم نیز از منیزیم الکترونگاتیوتر است که آن هم الکترون را بیشتر به طرف خود می‌کشد. در نتیجه روی mg بار 2+ ایجاد می‌شود که به این ترکیبات خصلت یونی این ترکیبات توجیه می‌شود.

واکنش $R-X + Mg \longrightarrow R^{-\delta}-Mg^{+\delta}X$ را نخستین بار دانشمندی به نام «گرینیارد» انجام داد. امروزه این واکنش را به نام گرینیارد می‌شناسند. در این روش به آلکان‌ها، عنوان گرینیارد خاصیت اسیدی داده و با آب واکنش اسید را انجام می‌دهند.

R^- یک باز قوی است چون $R-H$ اسیدی ضعیف بوده و در نتیجه R^- باز مزدوج یک اسید ضعیف است و یک باز قوی محسوب می‌شود.

$$R-MgX + HCl \longrightarrow R-H + MgXCl$$
اسید قوی

$$R-MgX + D_2O \longrightarrow R-D + MgX(OD)$$
آب سنگین

$$R-MgX + R'OH \longrightarrow R-H + MgX(OR')$$
الکل

نکته: خوب بلوک کربن دارای یک اوربیتال خالی است که می‌تواند

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

برای نام گذاری معروف گرینیارد از فرمول آلکیل منیزیم هالید استفاده می‌کنیم. مثلاً:

CH_3-CH_2-MgBr $CH_3-CH_2-CH_2-MgBr$ $(CH_3)_2-CH-MgBr$

اتیل منیزیم برمید — n-پروپیل منیزیم برمید — ایزوپروپیل منیزیم برمید

معروف گرینیارد را نباید به صورت R_2Mg قرار داد چون به علت وجود حلال‌هایی مثل OR_2، واکنش تعریفی زیر انجام می‌شود.

$$R^{-\delta}-Mg^{+\delta}X + \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{O}{\|}}{C} \longrightarrow R-C(=O)-O^{-}Mg^{+}X$$

معروف گرینیارد به صورت یونی است که آلکیل هالید اولیه آن هیدروژن متصل به اتم کربن دارا شده باشد.

هیدروژن اسیدی به هیدروژنی اطلاق می‌شود که به عناصر الکترونگاتیو متصل باشد.

دو واکنش زیر را دقت کنید:

۱) $CH_3-CH_2-Br + Mg \longrightarrow CH_3-CH_2-Mg-Br$

۲) $CH_2(OH)-CH_2(Br) + Mg \longrightarrow CH_2(OH)-CH_2-MgBr$

با توجه به دو واکنش بالا، در واکنش ۲ تمایل به ورود اتم Mg به واکنش بیشتر چون اتم H متصل به اتم کربن دارای الکترونگاتیوی بیشتر از H است، در واکنش ۱ عمل کرده.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

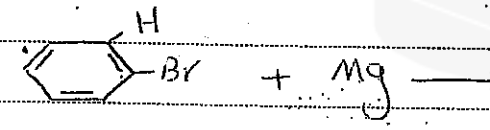
$CH_2(OH)-CH_2-MgBr$ + $HO-CH_2-CH_2-Br$ ⟶

$\longrightarrow$ $CH_2(OH)-CH_2(H)$ + $Br-Mg-O-CH_2-CH_2$

این واکنش با آب خیلی راحت‌تر و در یک مرحله انجام می‌شود.

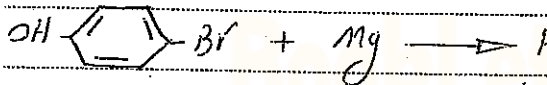
نحوه تهیه معرف گرینیار از سایر الکل‌ها:

۱) حلقه‌ای که هیدروژن متصل داشته باشیم:

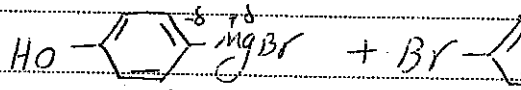


این معرف گرینیار پایداری قابل ملاحظه‌ای دارد.

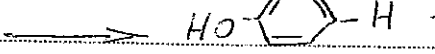
۲) حلقه‌ای که هیدروژن متصل نداشته باشیم:



این معرف گرینیار خیلی ناپایدار است و با مولکول آب واکنش می‌دهد.



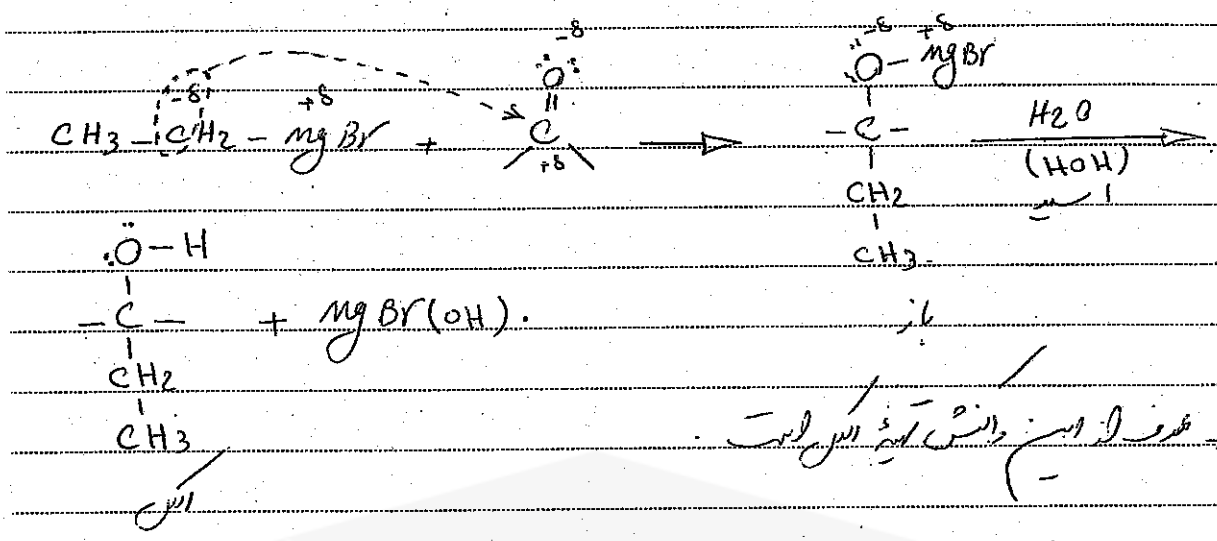
(باز (H گرفته) اسید (H از دست داده)



BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

منفرد گرینیارد از متیل با آلدهید یا کتون نیز واکنش کرد.



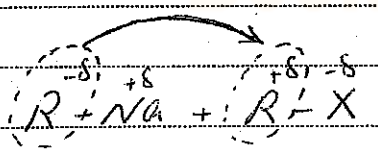
* طرز از این واکنش تهیه الکل است.

نکته: قبل از اضافه کردن آب، محیط باید کاملاً خشک باشد. چون اگر آب وجود داشته باشد، علاوه بر این گرینیارد را تجزیه کرده و واکنش به سمت تولید آلکان پیش میرود.

سومین روش تولید آلکان یا واکنش وورتز

$$R-X + 2Na \longrightarrow NaX + R-Na$$

ترکیب آلی فلزی



$$R^{\delta-} + Na^{\delta+} + R'^{\delta+}-X^{\delta-} \longrightarrow R-R + NaX$$

جمع واکنش‌ها: $2R-X + 2Na \longrightarrow R-R + 2NaX$

چون الکیل هالید اولیه یک نوع است، تنها یک محصول یعنی R-R بدست آمد.

حال واکنش را در حالتی انجام میدهیم که الکیل هالید دارای دو نوع باشد.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

$R-X + R'-X + Na \longrightarrow$ ۱) $R-Na + R-X \rightarrow R-R + NaX$

۲) $R'-Na + R-X \rightarrow \underbrace{R'-R}_{\text{محصول یکسان}} + NaX$

۳) $R-Na + R'-X \rightarrow \overbrace{R'-R}^{\text{محصول یکسان}} + NaX$

۴) $R'-Na + R'-X \rightarrow R'-R' + NaX$

ملاحظه میشود که اگر آلکیل هالیدهای اولیه یکسان نباشند، سه محصول به دست می‌آید.

* نکته: در واکنش‌های فوق NaX به‌عنوان قطبی است در حالیکه R-R ناقطبی بوده پس در NaX حل نمی‌شود. حال اگر دو آلکیل هالید اولیه یکسان نباشند، R-R به راحتی قابل جداسازی است ولی اگر دو آلکیل هالید تفاوت نداشته باشند، چون R و R' به یکدیگر تبدیل میشوند، شکل جداسازی این‌ها از یکدیگر وجود نخواهد داشت.

مقایسه فعالیت فضایی در آلکیل هالیدها:

$$R-\underset{\underset{R'}{|}}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-R'' > R-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{X}{|}}{C}}-R' > R-\underset{\underset{X}{|}}{CH_2} > CH_3-X$$

3° 2° 1° متیل هالید

BookLetDownload.com

واکنش زیر را بررسی کنید:

$$CH_3-Br + 2Na \longrightarrow CH_3-Na + NaBr$$

$$\overset{-\delta}{CH_3}-\overset{+\delta}{Na} + \overset{+\delta}{CH_3}-\overset{-\delta}{Br} \longrightarrow CH_3-CH_3 + NaBr$$

سؤال: چرا هرچه الکیل هالید، نوع اول و متیل هالید ترکیب‌تر باشد، واکنش بهتر انجام می‌شود؟

پاسخ: چون کربن دارای بار مثبت عملکرد پس هرچه ممانعت فضایی کمتر باشد، این عمل راحت‌تر انجام شده و واکنش بهتر انجام می‌شود.

* در آلکیل هالیدها هرچه به سمت آلکیل هالید نوع سوم پیش برویم، بار مثبتی روی کربن کمتر می‌شود.

ایرادات وارد بر دو واکنش گرینیارد و ورتس:

گرینیارد: آلکان‌های با تعداد کربن کمتر تولید می‌شود

ورتس: فقط متان آلکان‌های تولید می‌کند که ممانعت فضایی نداشته باشند. یعنی آلکان‌های با تعداد کربن زوج تولید می‌شود.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

روش عمومی تولید آلکان - واکنش کوپلینگ

$$R-X + 2Na \longrightarrow R-Na + NaX$$

فلز قلیایی اول — حضور فلز قلیایی لازم

$$R-Na + CuI \longrightarrow R_2CuNa + NaI$$

مس (I) یدید — ترکیب آلی - فلزی — حضور فلز لازم نیست

$$R_2CuNa + R'-X \longrightarrow R-R' + R-Cu + NaX$$

هالید آلکیل — هالید آلکیل نوع دوم یا سوم بهتر است — هالید آلکیل نوع اول بهتر است

مثال: $CH_3-\underset{CH_3}{CH}-Br + 2Li \longrightarrow CH_3-\underset{CH_3}{CH}-Li + LiBr$

$$2\,CH_3-\underset{CH_3}{CH}-Li + CuI \longrightarrow (CH_3-\underset{CH_3}{CH})_2CuLi + LiI$$

$$(CH_3-\underset{CH_3}{CH})_2CuLi + CH_2(Br)-CH_3 \longrightarrow$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_3 + CH_3-\underset{CH_3}{CH}-Cu + LiBr$$

در واکنش کوپلینگ هالید آلکیل نوع 3، 2 یا CH_3-X نسبت به هالید نوع 3 ترجیح دارد.

BookLetDownload.com

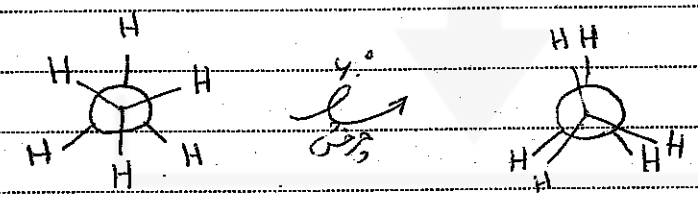
Year. Month. Day. Subject.

چون R، R'، R'' در نوع 3، الکترون بیشتری را جذب می‌کنند قرار می‌گیرند و کربن با بار مثبت بیشتری به سمت هجوم می‌کند.

کنفورماسیون

کنفورماسیون عبارت است از چرخش حول پیوند C-C که فرم‌های مختلف را ایجاد می‌کند. حال کنفورماسیون چند آن را بررسی می‌کنیم. ولی در ابتدا لازم است که کنفورمرها را با یک نمایش نشان دهیم. شکل‌هایی که در زیر آمده‌اند را نخستین بار دانشمندی به نام «نیومن» ارائه داد که از آن پس به «فرم نیومن» مشهور شد.

کنفورماسیون اتان CH_3CH_3

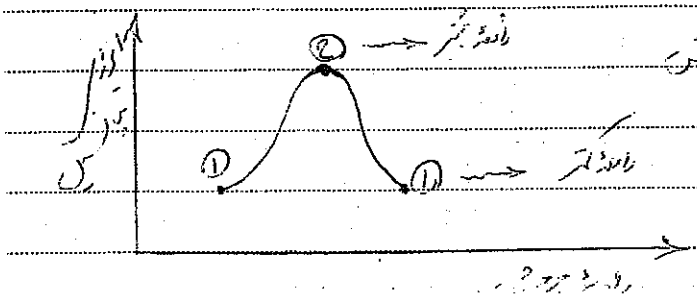


۱- فرم پوشیده ۲- فرم پوشیده

در فرم پوشیده اتم‌ها از نزدیک در فاصله بیشتری قرار دارند و بین آن‌ها دافعه کمتر و پایداری اتم بیشتر است.

در فرم پوشیده اتم‌ها در کمترین فاصله از نزدیک قرار دارند. بنابراین میل اتان دافعه بیشتر و پایداری کمتر است.

حال به بررسی انرژی پتانسیل بر حسب زاویه چرخش

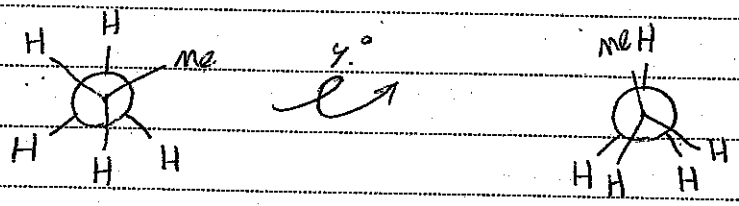


مولکول اتان) توضیح دهید:

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

کنفورماسیون بوتان $CH_3CH_2CH_2CH_3$ -



فرم خورشیدی فرم پوشیده

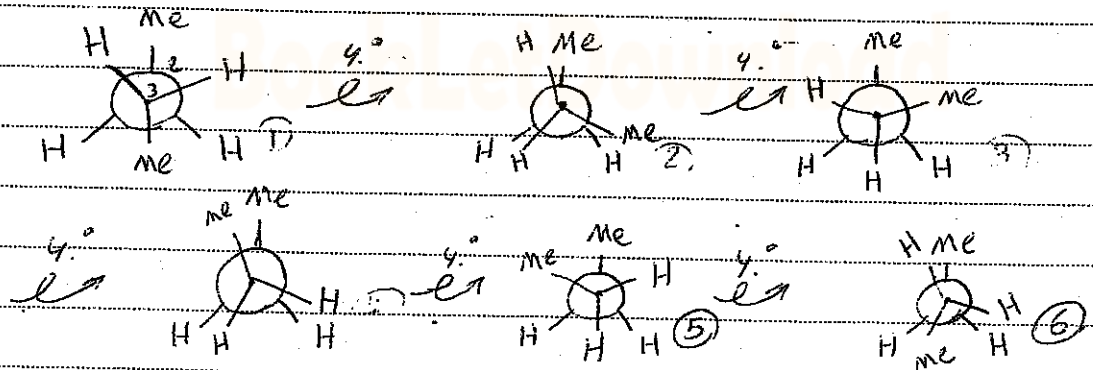
نوار انرژی پتانسیل بوتان از نظر شکل، همان نمودار اتان است.

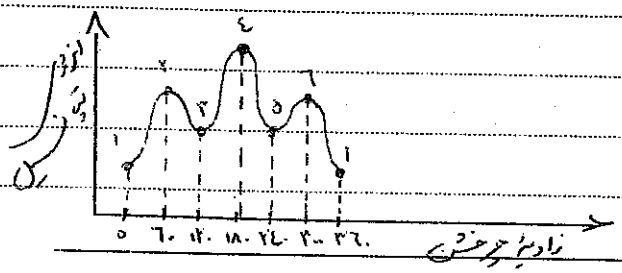
کنفورماسیون n-بوتان: $CH_3CH_2CH_2CH_3$ (4 3 2 1)

نکته: برای دیدن و یافتن فرم برزخ لازم است بدانیم که چرخش حول کدام پیوند C-C انجام میشود. بدون

نمایش مستقیم برای اتان و پروپان انتهای پیوند C-C فرض میکرد. اما در n-بوتان باید محور چرخش معین کرد.

برای n-بوتان حول پیوند C-C ۲ و ۳، چرخش میدهیم:

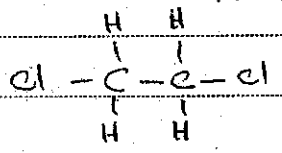


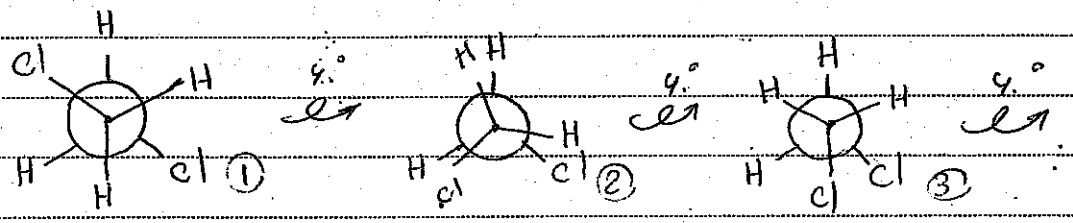


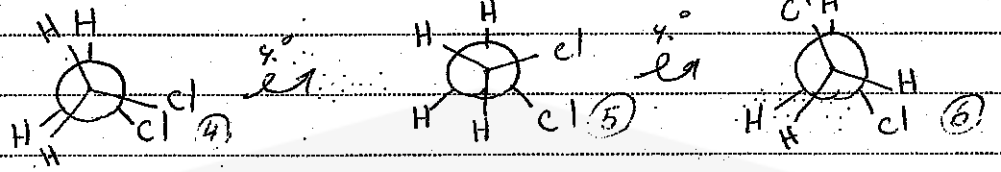
BookLetDownload.com

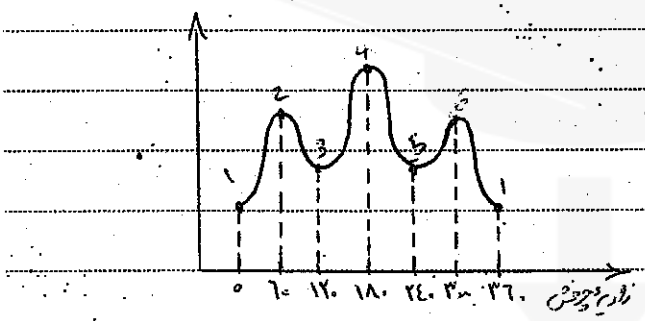
Year. Month. Day. Subject.

کنفورماسیون ۱ و ۲ - دی کلرو اتان:

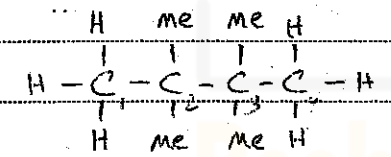




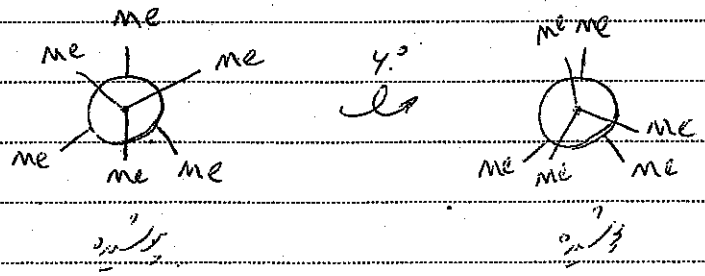




کنفورماسیون ۲، ۲، ۳، ۳ - تترامتیل بوتان



این مولکول از حول پیوند کربن - کربن ۲ و ۳ میچرخیم:



تنها دو حالت وجود دارد:

پرانرژی

کم انرژی

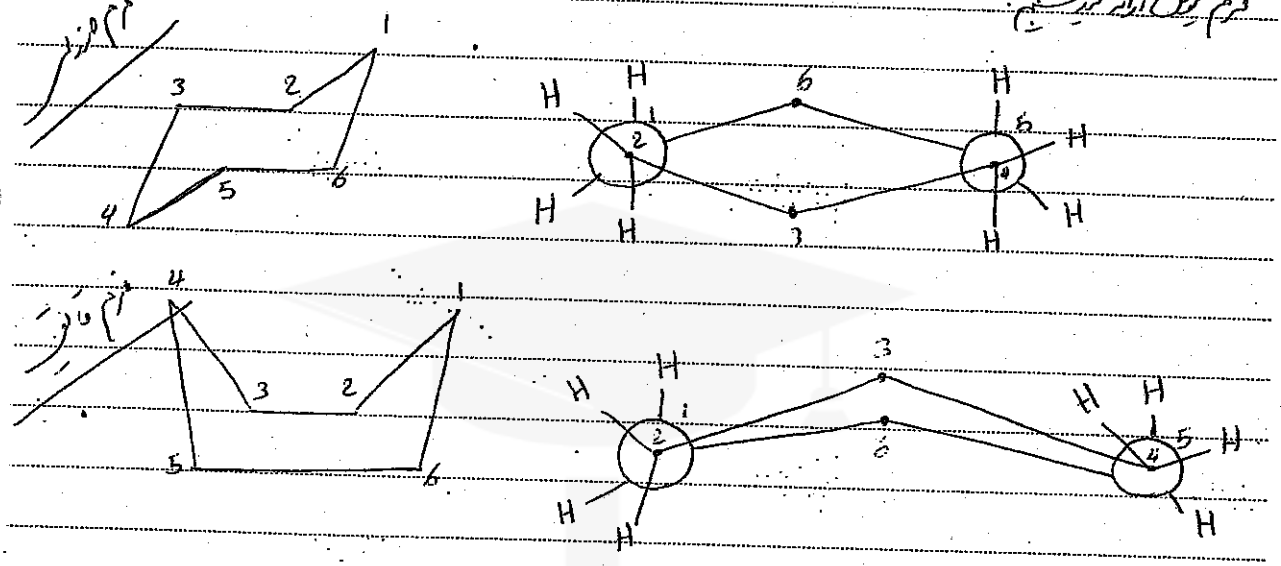
BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

شیمی دانشگاه سیکلو هگزان -

در سیکلو هگزان صرف نظر از شکل ظاهری منظم، میتواند اشکال دیگری نیز داشته باشد که برای رسم آنها از این شکل‌ها

فرم نوین ارائه میدهیم:



BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

برای درک بهتر چرخش منصفی نور متصاعد و تشخیص مقاومت نوری یک ماده، از دستگاهی به نام «پلاریمتر» استفاده می‌شود.

اگر قرص نور را در جهت عقربه‌ی ساعت بچرخانیم، منشور را باید در جهت عقربه‌ی ساعت بچرخانیم که در این صورت به زاویه‌ی دوره نظر، زاویه راست گزارش می‌دهیم و برعکس.

عوامل ایجاد نور:

۱) غلظت محلول: هرچه غلظت یک ماده محلول بیشتر باشد، میزان انحراف بیشتر است.

نکته: چون ماده در حلال حل می‌شود، حلال را نباید با واژه صحت نظر وارد کنیم و نباید خود حلال محلول بشمرد.

۲) طول لوله آزمایش:

* برای توجیه عوامل فوق باید توجه داشت که مولکول چرخش، به صورت مکانیکی وجود دارد که نور را به سمت راست یا چپ منحرف می‌کند. پس طبیعی است هرچه طول لوله بیشتر و غلظت بیشتر باشد، چرخش یا انحراف نور افزایش خواهد یافت.

زاویه چرخش = C × l

(طول لوله) (غلظت)

BookLetDownload.com

Year. ۸۷ Month. ۷ Day. ۱۲ Subject.

فصل چهارم - مبانی فتوشیمی یا استوکیومتری

در این فصل به توضیح دقیق‌تری از اثرات نور می‌پردازیم که از دو جنبه کیفی و کمی بررسی می‌شوند. برخی ملکول‌ها وجود دارند که اگر در مسیر نور پلاریزه (قطبی شده) قرار گیرند، سطح نور قطبیده را می‌چرخانند.

نور پلاریزه یا نور قطبیده:

اگر مشتقات به بار الکتریکی لامپ بتابیم، نوع ارتعاش‌هایی که روی میدهد هنگی خود را خط بین چشم ما و منبع نور هستند یعنی به صورت ✳ هست. اما نور قطبیده یا پلاریزه نوری است که ارتعاشات آن فقط در یکی از این سطوح فضایی صورت می‌گیرد. یعنی به شکل ↕ است. برای تولید یک نور پلاریزه یا قطبی کننده نور عبوری را از یک قطعه کلسیت (نوعی بلور $CaCO_3$) یا آلیاژی به نام «منشور نیکول» معروف است عبور دهیم.

نور الکترونیکی → نور → نور پلاریزه → منشور → منبع نور با بیشترین طول موج
(نور ناقطبی) (ملکول آلی) (نور قطبی) معین

* با تابش نور قطبی و نور ناقطبی هم آشنا شدیم. تجربه می‌کنیم که عبور نور پلاریزه از یک ماده آلی چه تغییری در شدت آن ایجاد می‌کند. در این حالت می‌بینیم که نور، نور «قطبی» است.

* اما اگر شدت نور ناقطبی را تغییر دهیم، نور را قطبی می‌کند.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

جرعش ویژه -

جرعش ویژه یعنی تعداد برابر جرعش مشاهده شده در صدمین (۱۰۰) طول یک دسی متر (۱۰ cm) نمونه استفاده قرار گیرد و غلظت نمونه g/mL ۱ باشد. و از ابعاد زیر محاسبه میشود.

$$\frac{\text{جرعش مشاهده شده}}{\text{غلظت نمونه} \times \text{طول لوله}} = \text{جرعش ویژه}$$

$$(dm) \quad (g/mL)$$

$$[\alpha] = [k]^{\lambda}_{T} \frac{\alpha}{C.L}$$

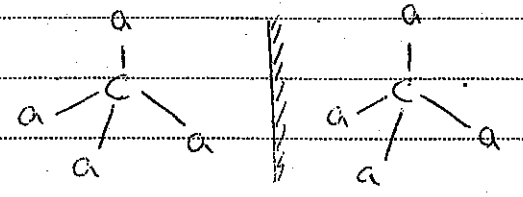
T: زمان λ: طول موج مورد استفاده

توجه: λ و T در اکثر مواقع ثابت هستند.

بررسی مولکولی فعالیت نوری مولکول های اشباع شده:

تمام مولکول های زنجیری شکل که در آنها حداقل یک اتم کربن به ۴ گروه مختلف متصل شده باشد، فعالیت نوری دارند. برای تشخیص این مطلب از لحاظ تئوری نیز میتوانیم به دو روش زیر عمل کنیم. برای تشخیص فعالیت نوری باید توانایی را تعیین کنیم.

۱) اگر مولکولی داشته باشیم که بتوانیم تصویر آینه ای آن را رسم کنیم و تصویر مولکول با خود آن مولکول منطبق شود، آن مولکول فعالیت نوری ندارد.

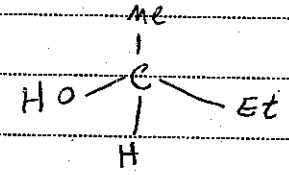


(مثال برای نسبت)

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

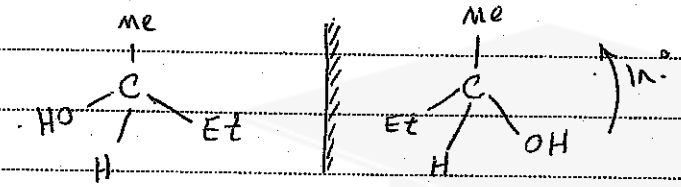
۲) اگر کربن داشته باشیم که به آن ۴ گروه یا ۴ اتم متفاوت متصل باشد، به آن کربن ... کربن کایرال ...



برای مثال: ... مولکول دو بعدی

اولین شرط ... مولکول فعال نوری باشد، آن است که مرکز کایرال داشته باشد. در مثال فوق ... مرکز کایرال است

دومین شرط این است که اگر تصویر آینه‌ای مولکول را رسم کنیم، دو تصویر هم منطبق نشوند (حتی با چرخش ۱۸۰°)



* تعداد ایزومرهای نوری یک مولکول اشباع شده را میتوان از رابطه 2^n محاسبه کرد. در این فرمول n تعداد ... کایرال است.

در مثال فوق، این مولکول ۲، ۲ ایزومر نوری دارد.

نکته: مواقعی مولکول‌هایی یک یا چند مرکز کایرال دارند، حتی دو تصویر آینه‌ای متفاوت خواهند داشت که هم منطبق نمی‌شوند پس مطمئناً دو ایزومر نوری دارند.

انانتیومری:

مولکول‌هایی که تصویر آینه‌ای یکدیگر هستند را انانتیومر گویند. این مولکول‌ها خواص فیزیکی یکسان دارند

BookLetDownload.com

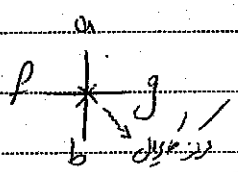
Year. Month. Day. Subject.

مخلوط راسمیک

اگر مخلوط مساوی از یک زوج انانتیومر داشته باشیم، مخلوط حاصل فعال نوری نیست و به آن مخلوط راسمیک می‌گوییم

که اگر آنها را از یکدیگر جدا کنیم، هر کدام فعال نوری خواهند شد.

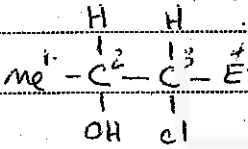
مرکز کایرال را به صورت زیر نمایش می‌دهند



که این نحوهٔ نمایش را نخستین بار دانشمندی به نام "فیشر" ارائه داد.

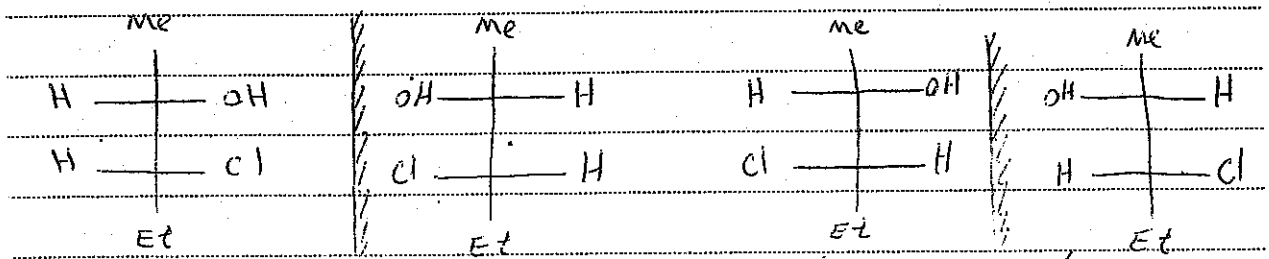
در نمایش فوق a, b در جهت عمودی و رو به ثبت هستند و p و g در جهت افقی و رو به جلو صفحه قرار گرفته‌اند.

اکنون مثالی را در نظر می‌گیریم که دو مرکز کایرال داشته باشد.



تعداد ایزومرها 2^n : $2^2 = 4$ — (n: دو مرکز کایرال)

این مثال نیز ایزومرهایی دارد که ۲ تا از آنها انانتیومر و ۲ تای دیگر نیز انانتیومر هستند.



چرا اندیس شکست آنها با هم متفاوت است

این دو شکل نیز یک زوج انانتیومر هستند که

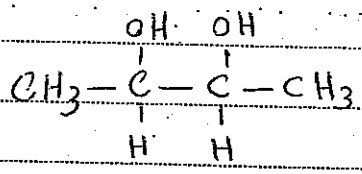
شکل سمت چپ راست آن شکل سمت راست است

پس زوج انانتیومر هستند

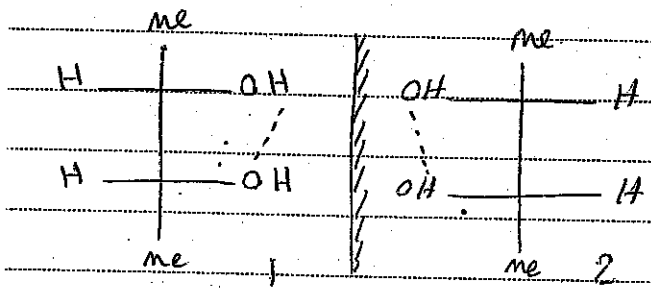
BookLetDownload.com

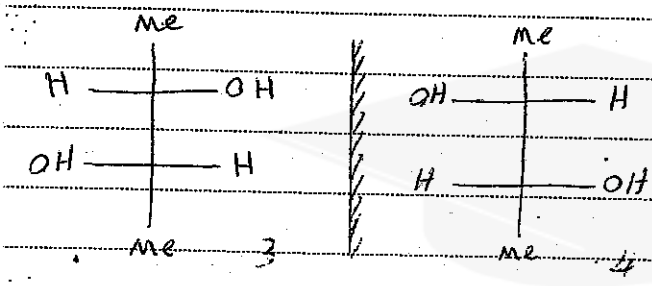
Year. Month. Day. Subject.

حال مثال زیر را در نظر می‌گیریم:



ایزومر شکل یک زوج انانتیومر هستند چون
از ۱۸ جابجا شوند هم متقابل
می‌گردند. بنابراین شرط اول یعنی مرکز
کایرال داشتن برای هر دو برقرار است.





اما ایزومر شکل یک زوج انانتیومر نیست
و اگر جابجایی شود هم با دست راست
و دیگری چپ کرایال می‌شود.

نکته: مثال‌هایی که یک صفحه تقارن داشتند، بیشتر به همان نوع مثال‌ها که ماده مزوتارتاریک اسید،
یک ایزومر مزو دارند. یعنی تعداد ایزومرهای آن از رابطه $2^n - 1$ محاسبه می‌شود. (ترکیبات بنزنی)

دو مثال فوق و مثال‌هایی که در آن، هیچ یک از هر دو OH به هم نزدیک‌تر نباشند (یعنی شکل ۱ و ۲)، بین O
و H نیز حداقل ۲ واحد فاصله باشد، بیشتر از ۲ ایزومر دارند.

زوج‌های ۱،۳ - ۱،۴ - ۲،۳ - ۲،۴ با هم انانتیومر هستند

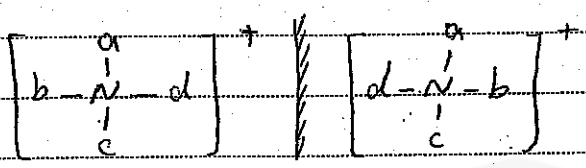
(بیشتر مثال‌ها، تمرین آماده کنکور است. نمونه سوالات جزوه زیر، مثال‌های کنکوری هستند)

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

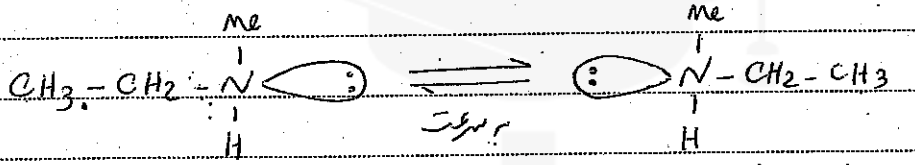
مخلوط از ریسه‌ترومرها را نمی‌توان با روش‌های معمولی مانند تبلور یا تقطیر جدا کرد.

برای اینکه ترکیبی بتواند فعال نوری باشد باید چهار ظرفیت داشته باشد و چهار تایی آن متفاوت باشند، یعنی اتم مرکزی حداقل چهار ظرفیتی باشد مانند Si، Ge، N و ...



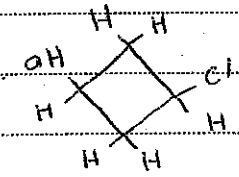
N مرکز کایرال است و مولکول فعال نوری است.

همچنین مثل جدا سازی است.



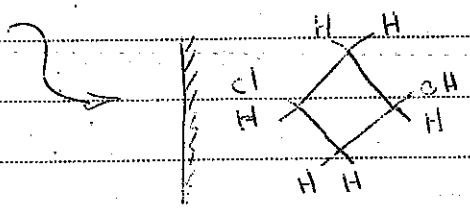
این مولکول فعال نوری نیست چون سرعت تبدیل شدن بسیار بالاست و در نتیجه قابل جدا سازی نیست و در نور پلاریزه واکنشی نخواهد داشت.

* برای اینکه ترکیبی که حلقه دارد فعال نوری باشد باید حداقل دو کربن داشته باشد. مرکز کایرال مهم نیست. موضع مهم است تقارن آینه‌ای نداشته باشد.



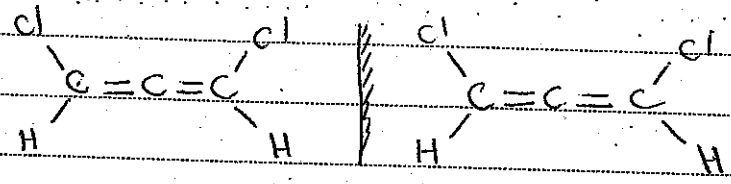
این مولکول مرکز کایرال ندارد.

تقارن آینه‌ای دارد و آینه‌ای بر آن رسم شده است. پس مولکول فعال نوری نیست.



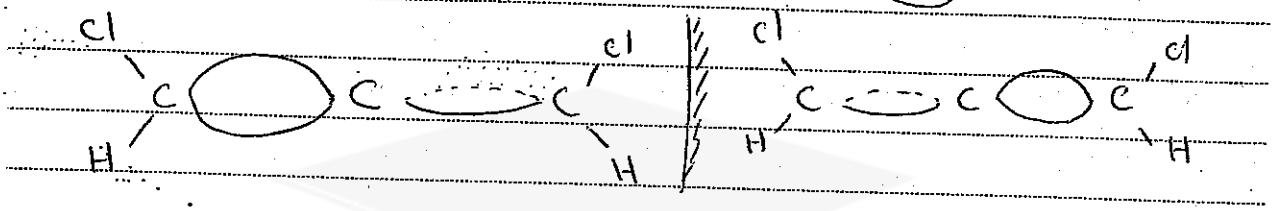
BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.



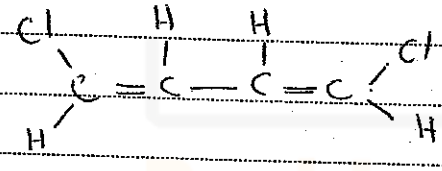
مولکول فوق فرم خطی دارد و به همین شکل تصویر آینه‌ای هم دارد پس مولکول ناقطبی است او مطلب را هم‌چنین جا خواهد گذاشت

در واقع شکل تصویر آینه‌ای مولکول فوق به صورت زیر است

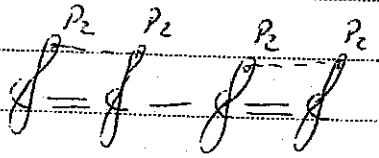


پس این مولکول تصویر آینه‌ای نامنطبق دارد و مولکول ناقطبی است.

اکنون مولکول زیر را در نظر می‌گیریم.



هم‌چنین این مولکول هیبرید sp^2 دارد (چون هیچ‌کدام نمی‌توانند باشند)

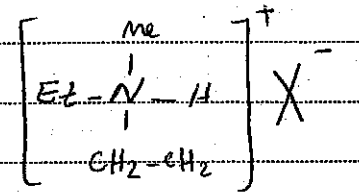


این مولکول هم مانند مولکول قبلی است و تصویر آینه‌ای این مولکول نیز مانند خود آن نامنطبق است و مولکول ناقطبی است

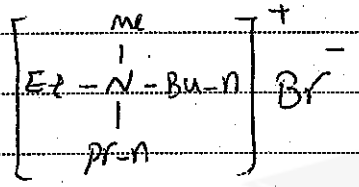
BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

نامگذاری مکل‌های زیر برای مرکز کایرال



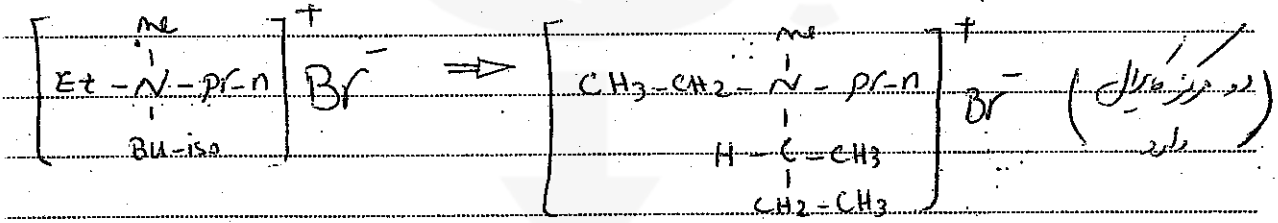
اتیل، n-پروپیل، آمونیوم هگزاید



اتیل، n-بوتیل، n-پروپیل، تیل آمونیوم برمید

n-Pr : n-پروپیل

n-Bu : n-بوتیل



دو مرکز کایرال دارد

جداسازی انانتیومرها:

به طور کلی روش کلی معمول برای جداسازی دو مولکول انانتیومر، مانند جداسازی انانتیومرهای بی‌تأثیر از چون انانتیومرها از نظر خواص فیزیکی، کاملاً مشابه‌اند.

یکی از روش‌های جداسازی این مولکول‌ها این است که آن را با یک ماده دوم نوری واکنش دهیم.

$$A(+) + B(-) \longrightarrow A(+)B(-) : M$$
$$A(-) \longrightarrow A(-) : \text{جدا شده}$$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

روش دیگر کروماتوگرافی لایه نازک است. کروماتوگرافی دو نوع است

۱) روی لایه نازک T.L.C

۲) کروماتوگرافی ستونی

کروماتوگرافی روی لایه نازک T.L.C :

در کروماتوگرافی یک فاز ساکن و یک فاز متحرک داریم. فاز ساکن حاوی محلول کروماتوگرافی یا شیشه است

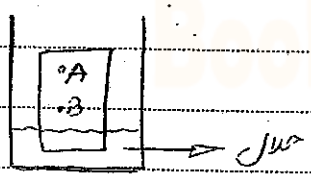
که روی شیشه یک لایه نازک سیلیکاژل یا آلومینا مثل سیلیکاژل به صورت $(Si-O-Si)_n$

است. به کروماتوگرافی لوله مانند یا ستونی هم گفته می‌شود (اگر جامد لوله به صورت محلول روی آن ریزیم)

در این روش از کروماتوگرافی یک لوله یا ستونی روی کاغذ یا سیلیکاژل قرار می‌دهیم. نمونه خود را شست.

یک پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهد.

شیشه یا کاغذ را داخل حلال قرار می‌دهیم.



وارد می‌شود سطحی کمتری دارد. حرکت حلال به سرعت تری بالا می‌رود.

وارد می‌شود سطحی بیشتری دارد. حرکت حلال به سرعت کمتری بالا می‌رود.

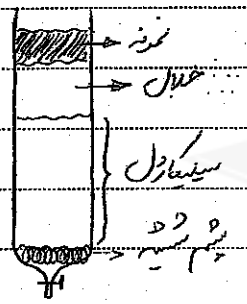
حلال در حد سطح A و B سرعت بیشتر و کمتری دارد. در نتیجه به این ترتیب سطح

BookLetDownload.com

یک یون است پس این روش نمی‌تواند جواب بدهد.

کروماتوگرافی ستونی:

در این روش ستونی مانند بورت وجود دارد که سیلیکاژل را داخل آن می‌ریزند. سیلیکاژل در حلال‌ها نامحلول است و در شیمی آلی از آن‌ها استفاده می‌کنیم. حل می‌شود. ابتدا حلال را به ستون اضافه می‌کنیم. حلال سیلیکاژل را در خود حل می‌کند و در آن تورم ایجاد می‌کند.



اگر نمونه مایع باشد، به صورت مستقیم روی حلال می‌ریزیم و اگر جامد باشد، ابتدا در حلال حل نموده، سپس روی ستون می‌ریزیم. حال شیر ستون را باز می‌کنیم تا حلال خارج شود. به محض اینکه نمونه وارد سیلیکاژل شد، شیر ستون را می‌بندیم.

مجدداً مقدار مورد نیاز حلال را اضافه می‌کنیم. شیر را باز می‌کنیم. در این حین قسمتی از نمونه همراه حلال بیرون می‌آید و به این ترتیب جداسازی می‌شود.

این روش نیز برای جداسازی ایزومرها مناسب نیست. (فقط به جای فاز ساکن (سیلیکاژل) یک ترکیب فعال‌تر مانند Al_2O_3 را انتخاب می‌کنیم. دیگر نامناسب با حلال واکنش می‌دهد. همچنین از نیتروژن‌ها و ... نیز نمی‌توان استفاده کرد.

مثلاً Al_2O_3 با HCl واکنش می‌دهد و $AlCl_3$ تشکیل می‌شود.

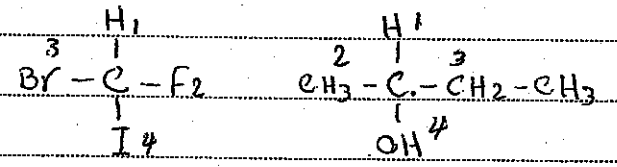
BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

تعیین ایزومر یا پیکربندی -

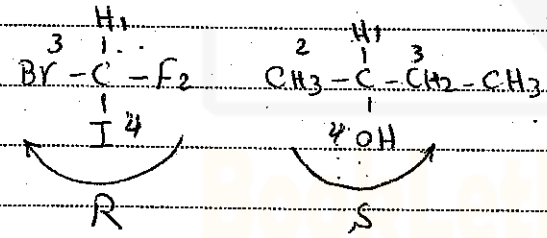
عبارت است از نحوهٔ قرار گرفتن اتم‌ها یا گروه‌های متصل به مرکز کایرال در سه بُعد فضا که یک ایزومر حاصل می‌شود.

نحوهٔ نامگذاری پیکربندی به صورت زیر است.



ابتدا طبق قانون اولویت، گروه‌ها را بر اساس عدد اتمی به ترتیب اولویت مرتب می‌کنیم. سپس در مولکول نگاه می‌کنیم که گروه‌ها به ترتیب اولویت از نزدیک‌ترین به دورترین نسبت به چشم ما در جهت عقربه‌های ساعت حرکت کند، پیکربندی را با R مشخص می‌کنیم و اگر در خلاف جهت عقربه‌های ساعت حرکت کند، پیکربندی را با S

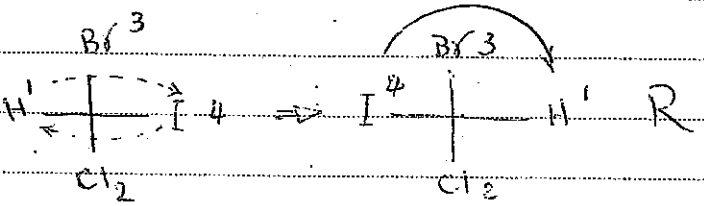
نشان می‌دهیم.



پس در مثال قبلی داریم:

نکته: اگر مولکولی دارای چند کربن نامتقارن باشد، تعیین پیکربندی هر کدام از آن‌ها دارای اولویت یعنی R یا S است.

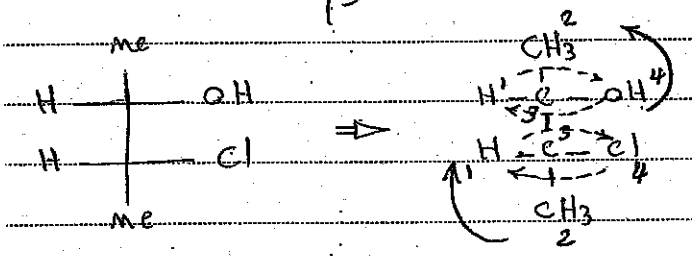
اگر گروه اتمی که اولویت کمتری نسبت به بقیه دارد در جهت افق باشد، چون آن را به سمت پشت صفحه فرض می‌کنیم



Year. Month. Day. Subject.

پیکربندی مطلق کی، دو کربن کایرال۔

در این حالت حتماً باید سه‌گانه کربن کایرال را قبل از حروف R و S مشخص کنیم۔



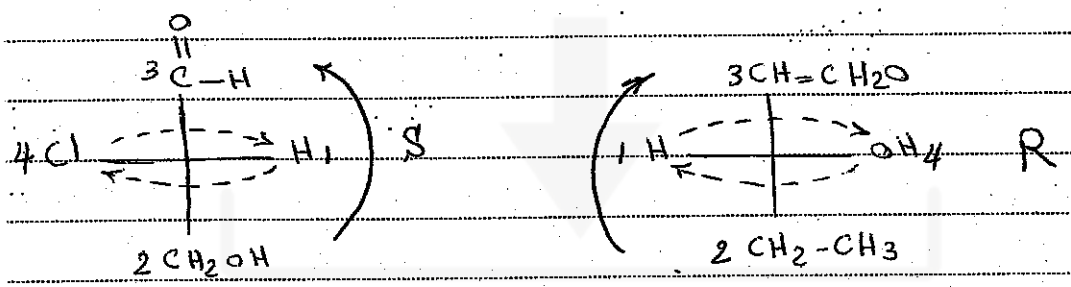
۲S (کربن شماره ۲، S است)

۳R (کربن شماره ۳، R است)

→ ۲S، ۳R

تصویر این مولکول پیکربندی ۲R، ۳S خواهد بود۔ درست است۔

نکته ۶: در اولویت بندی پیوند سه‌گانه بر دو تا و یک تا و دو گانه بر یک تا ارجحیت دارد۔

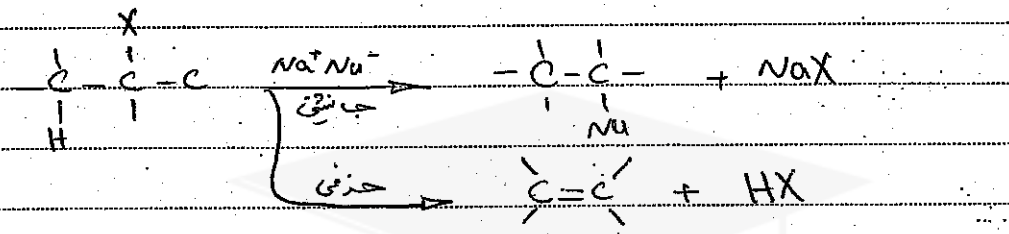


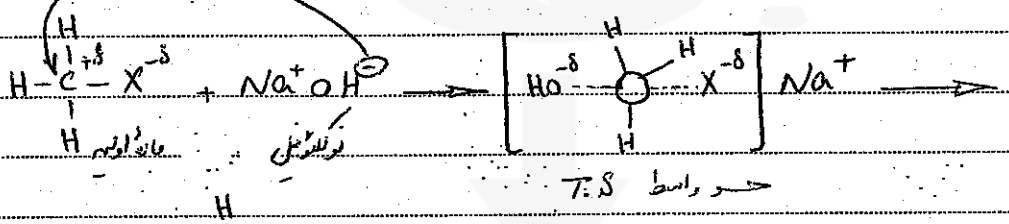
BookLetDownload.com

فصل پنجم ـ آلکیل هالیدها

شکل کلی آلکیل هالیدها به صورت R-X می‌باشد.

در ابتدا به واکنش‌های آلکیل هالیدها و نوکلئوفیل‌ها توجه می‌کنیم





محصول — برمومتان

واکنش جانشینی نوکلئوفیلی درجه ۲ ← واکنش درجه ۲

$Rate = k[CH_3-X]^1[NaOH]^1$

(SN2)

در این واکنش‌ها باید به چند نکته زیر توجه کرد.

۱) گروه آلکیل هالیدها ماهیت نقش مهمی داشته باشند، سرعت واکنش این است:

$CH_3-X > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ (ترتیب سرعت واکنش)

BookLetDownload.com

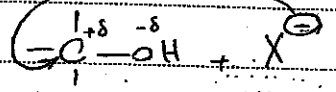
Year. Month. Day. Subject.

۲) نوکلئوفیل باید حصلت بازی بیشتری نسبت به گروه اولیه داشته باشد تا واکنش انجام گیرد.

۳) نوکلئوفیل از جهتی حمله می‌کند که با گروه ترک شونده زاویه ۱۸۰ درجه بسازد.

ترک شونده ها:

هنگامیکه باز ضعیف باشد، ترک شونده خوب محسوب میشود. برای مثال X^- در مقابل OH^- ترک شونده خوبی است



چون باز ضعیف‌تری است.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\ddot{O}H + H^+ \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{Nu^-} Nu-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + H_2O$$

* $OH^- > O^+H_2$ (حصلت بازی) چون یک باز ضعیف است. O^+H_2 یک گروه ترک شونده خوب محسوب میشود

غیر چندین هم به OH^- نسبت به O^+H_2 راحتی ترک شود، باز هم حصلت بازی OH^- بیشتر از O^+H_2 است.

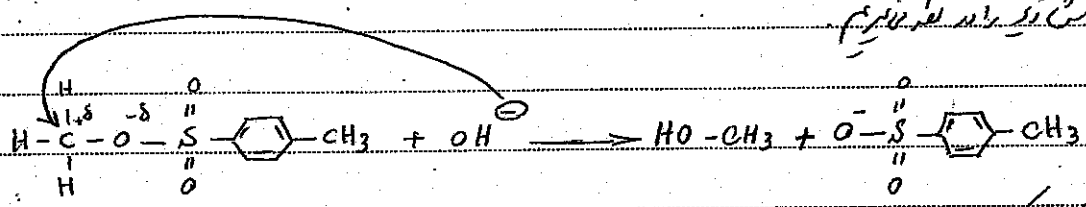
* OH^- میتواند جایش X^- شود و برعکس آن امکان پذیر نیست چون حصلت بازی OH^- نسبت به X^- بیشتر است.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\ddot{N}H_2 \xrightarrow{H^+} -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{+}{N}H_3 \xrightarrow{Nu^-} Nu-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + NH_3 \quad *$$

در ابتدا واکنش با نوکلئوفیل ها امکان پذیر بود چون NH_2 گروه ترک شونده خوبی نیست ولی با اسیدی کردن محیط NH_2 به NH_3^+ تبدیل شد که گروه ترک شونده خوب است.

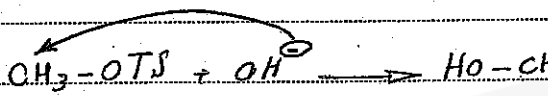
BookLetDownload.com

اکنون واکنش زیر را مد نظر قرار می‌دهیم.



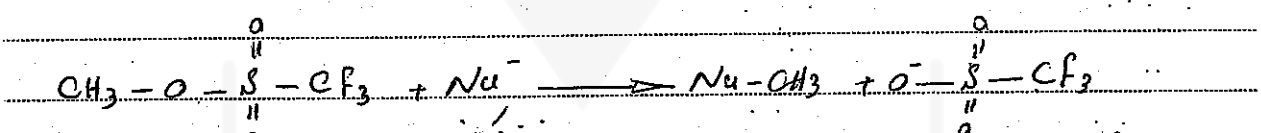
گروه ترک شونده خوب

واکنش فوق را میتوان به صورت اختصاری زیر هم نوشت:



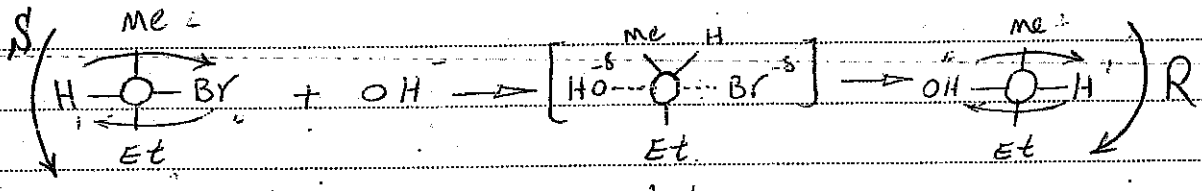
* مکلوگ به کمی بار منفی را داشته باشد، باز ضعیف محسوب می‌شود مانند هالوژن‌ها.

در واکنش بالا مکلول OTS یک ترک شونده خوب است چون در آن اثر رزونانس وجود دارد.



گروه ترک شونده خوب

* اگر ماده اولیه بزرگ حاجل داشته باشد، (یعنی متغال زیاد باشد)، چون حمله از جهتی صورت می‌گیرد که با گروه ترک شونده مواجه نداشته باشد، جهت‌گیری محصول، خلاف پیش‌بینی ماده اولیه است.



حد واسط

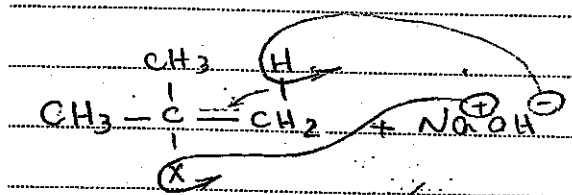
BookLetDownload.com

Year. Month. Day: Subject.

* در واکنش‌های S_N2 اگر عامل اولیه فعال‌سازی شده، محصول هم فعال‌سازی است مگر با تغییر پیکربندی.

هرچقدر نوکلئوفیل قوی‌تر شود، باز هم می‌تواند خودش را به کربن 3° برساند چون ممانعت فضایی زیادی وجود دارد.

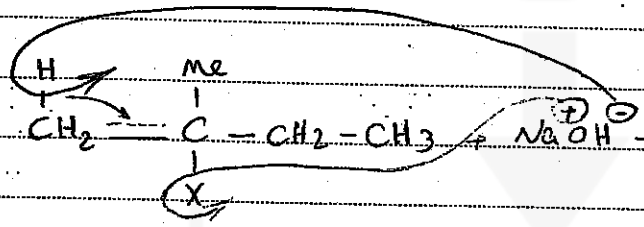
و ممکن است واکنش حذفی غالب واکنش‌های را انجام دهد.



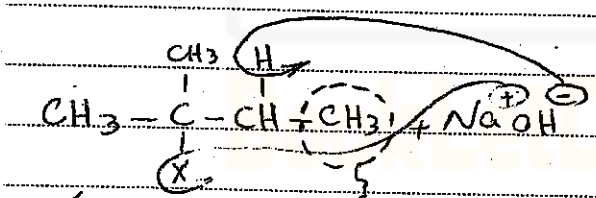
در این شرایط واکنش جانشینی صورت نمی‌گیرد بلکه واکنش حذفی است. یعنی واکنش حذفی E_2 است.

در واکنش‌های حذفی E_2، محصول اتیلی است.

از همین دسته واکنش‌ها، واکنش‌های زیر را نیز داریم:



۲ استخلافی، پایداری کمتر، در صد کمتر



۳ استخلافی، پایداری بیشتر، درصد بیشتر

از این میان H کنده می‌شود چون در محلول آن پروتون‌ترک‌شونده وجود ندارد.

(پروتون‌ترک‌شونده X^- است)

نکته مهم: قدرت واکنش‌های S_N2 و E_2 در این است که در S_N2 هرچیز ممانعت فضایی بیشتر باشد، سرعت واکنش و درصد آن کندتر و مشکل‌تر است و در E_2 برعکس یعنی هرچه ممانعت فضایی بیشتر باشد، بهتر است.

$CH_3 < 1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$

BookLetDownload.com

کربوکاتیون ها:

کربوکاتیون به گروهی از ترکیبات گفته می‌شود که دارای یک اتم کربن با شش الکترون باشند مانند $CH_3\overset{H}{\underset{H}{\overset{\cdot\cdot}{C}}}\overset{\oplus}{}$

پایداری کربوکاتیون ها: $H_3C^{\oplus} < CH_3CH_2^{\oplus} < (CH_3)_2CH^{\oplus} < (CH_3)_3C^{\oplus}$

قبلاً در الکیل هالیدها نوع سوم داشتیم، با جدا شدن هالوژن آن، کربوکاتیون نوع سوم تشکیل می‌شود و به همین ترتیب نوع دوم و اول.

هرچه کربوکاتیون پایدارتر باشد، تشکیل شدن آن راحت‌تر است.

واکنش جانشینی نوع اول - SN_1

اگر الکیل هالیدها با آب یک برگشت پذیر ضعیف است تجزیه شوند، چون محلول آب قطبی است.

باعث یونیزه شدن $R-X$ شده و واکنش SN_1 انجام شده و واکنش جانشینی SN_1 خواهد بود

$$R-X \xrightarrow{H_2O} R^+ + X^-$$

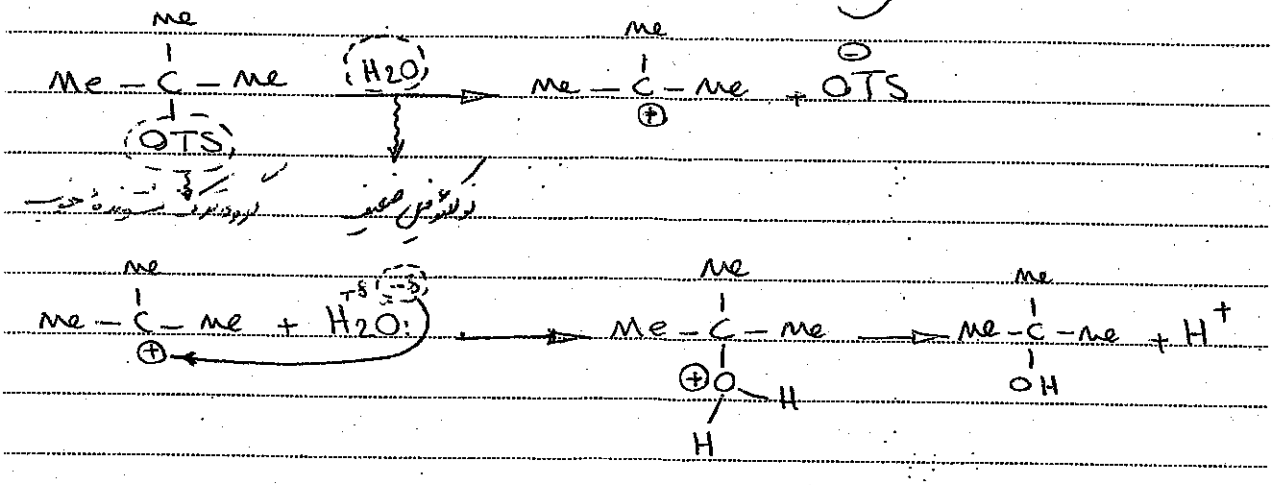
$$R^{\oplus} + H_2O \longrightarrow R-\overset{\oplus}{O}(H)-H \longrightarrow R-OH + H^{\oplus}$$

$$Rate = k[R-X]^1$$

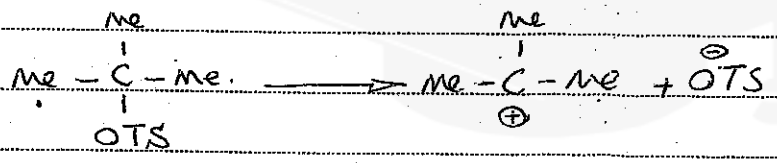
BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

مکانیزم چند مرحله‌ای واکنش S_N1 توضیح دهید.



واکنش حذفی E_1:



* اگر کربن مجاور کربن دارای بار مثبت، هیدروژن نداشته باشد، در مرحله دوم واکنش E_1، آن هیدروژن جدا خواهد شد.

نکته: مرحله اول دو واکنش S_N1 و E_1 کاملاً شبیه بوده و تنها تفاوت آنها در مرحله دوم واکنش است.

نکته دهم: اگر نوکلئوفیل قوی باشد، واکنش از نوع S_N2 یا E_2 پیش می‌رود. حال اگر الکیل هالید نوع 1 باشد، واکنش S_N2 و اگر نوع 3 باشد، واکنش E_2 است. اگر نوع 2 باشد، هر دو تعادل انجام است. و اگر نوکلئوفیل ضعیف باشد، هر دو واکنش S_N1 و E_1 با هم انجام می‌شوند و مرحله‌ی تعیین‌کننده سرعت یکی است.

BookLetDownload.com

نوآرایی در کربوکاتیون ها :

نوآرایی نوعی از کربن های مجاورکربن دارای بار مثبت ، اتم یا گروه اتم ها جابجا می شوند . مانند

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}(H)-\overset{\oplus}{C}H_2 \xrightarrow{\text{با مهاجرت } H^-} Me-\overset{Me}{\overset{|}{C}}(\oplus)-CH_2(H)$$

نکته بسیار مهم : مهاجرت اتم یا گروه اتم ها در صورتی انجام پذیر است که به پایداری بیشتر منجر شود .

قبلاً در مثال فوق کربوکاتیون نوع اول به کربوکاتیون نوع سوم تبدیل شده که به پایداری بیشتر رسیده است .

مثال/ $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}(H)-\overset{\oplus}{C}H_2 \xrightarrow{\text{با مهاجرت } CH_3^-} CH_3-\overset{+}{\underset{H}{C}}-CH_2(CH_3)$

پایداری بیشتر شده پس انجام پذیر است .

مثال/ $Me-\overset{Me}{\overset{\oplus}{C}}(H)-CH_2 \xrightarrow{\text{با مهاجرت } H^-} Me-\overset{Me}{\underset{H}{\overset{|}{C}}}-\overset{\oplus}{C}H_2$

به علت پایداری بیشتر انجام می شود .

مثال/ $Me-\overset{Me}{\underset{Me}{\overset{|}{C}}}-\overset{H}{\underset{+}{C}}H-\overset{H}{\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}}H_2 \xrightarrow{\text{با مهاجرت } CH_3^-} Me-\overset{Me}{\underset{Me}{\overset{\oplus}{C}}}-CH(H)-CH_3$

انجام پذیر

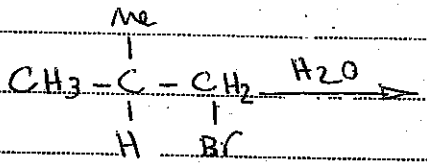
* در واکنش های SN_1 و E_1 که کربوکاتیون وجود دارد ، در صورت امکان نوآرایی هم انجام می شود .

* اگر کربوکاتیون چند نوآرایی قابل به انجام داشته باشد ، هر کدام انجام شود ، محصول یا محصولات مختلف

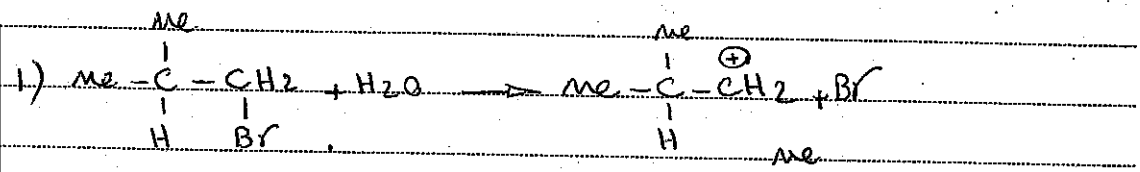
BookLetDownload.com

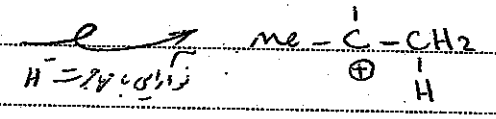
Year. Month. Day. Subject.

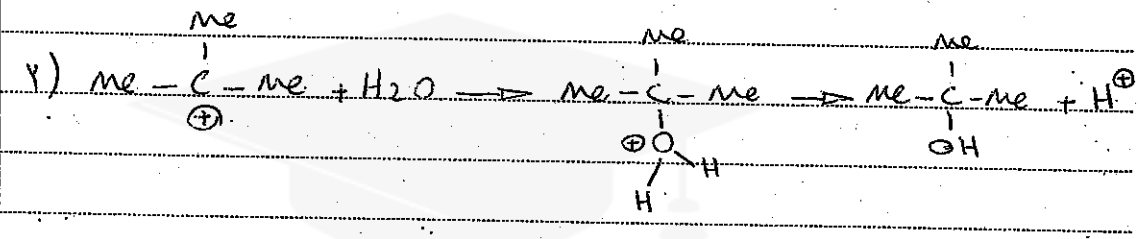
واکنش زیر را در نظر بگیرید:



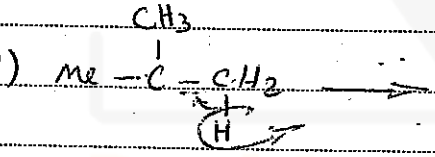
SN1 & E1

۱) 

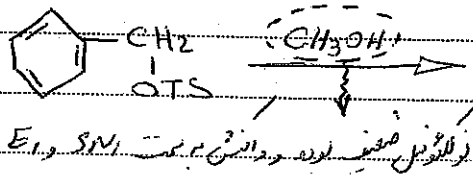


۲) 

مرحله اول هر دو SN1 و E1

۲) 

اکنون واکنش زیر را در نظر می‌گیریم. در حالتی که نمی‌دانیم این مثال از کدام یک است.



ترکیب تولید نوع اول است.

زیرا اتم کربن H ندارد پس از آزادی نمی‌تواند الکترون تشکیل پیوند دوگانه را تأمین کند.

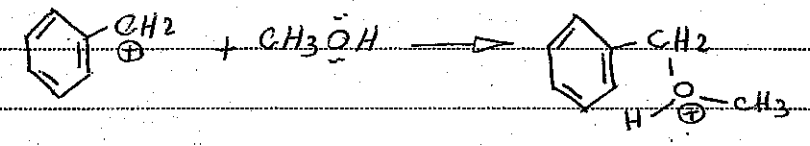
ولی اتم کربن H دارد پس از آزادی می‌تواند الکترون تشکیل پیوند دوگانه را تأمین کند.

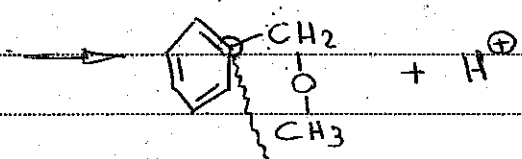
نوکلئوفیل ضعیف بوده و واکنش به سمت SN1 و E1 پیش می‌رود (CH3OH حلال قطبی است)

BookLetDownload.com

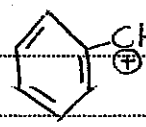
Year. Month. Day. Subject.

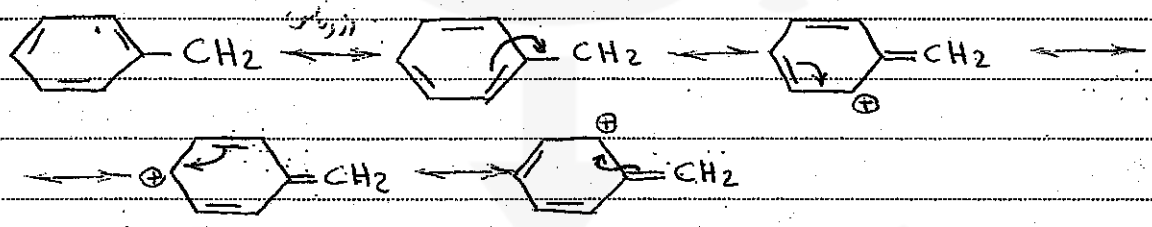
S_N1 ← مرحله دوم :

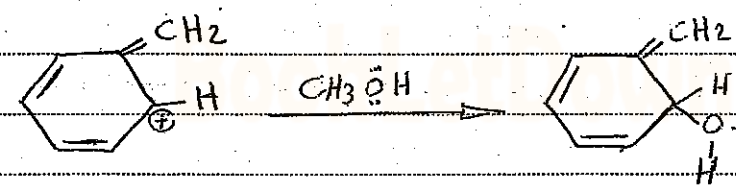




واکنش E1 نیز انجام می‌شود، چون بازهم کربن متصل به CH_2، هیبریدی نداره.

ترکیب  پایدار تر است از نظر اینکه این پایداری از رزونانس به این ترکیب داده می‌شود.





Year. Month. Day. Subject.

اثر حلال در واکنش های شیمیایی

$A + B \longrightarrow$ محصول

اگر دو ماده اولیه A و B یکی قطبی و دیگری ناقطبی باشند، در یکدیگر حل نشده و در نتیجه مواد اولیه در فازی جداگانه قرار دارند.

بر این اساس می‌خواهیم حلال‌هایی را معرفی و استفاده کنیم که از تفکیک‌پذیری مواد اولیه را برطرف کند و واکنش با آنها وارد واکنش شیمیایی نشود. مانند آب برای نمک طعام

$R-X + Mg \xrightarrow{\text{در اتر}} R-MgX$

* ما هیچ وقت واکنش‌ها در آب انجام نمی‌شوند *

* حلال باید نسبت به مواد حاصل نقطه جوش پایین‌تری داشته باشد تا بتوان پس از واکنش آنرا جداسازی کرد.

اگر مواد اولیه حل‌پذیر نباشند از حلال استفاده نکنیم، نمونه‌هایی که در این دسته قرار می‌گیرند به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱) انرژی بسیار زیادی جهت انجام این عمل مورد نیاز است که مطلوب نیست

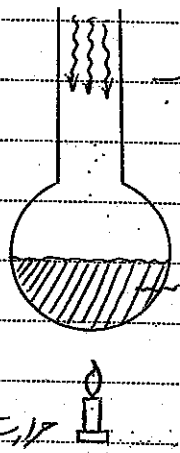
۲) ممکن است با بالا بردن دما، مواد اولیه تجزیه شوند و واکنش به انجام نشود

پس اینجاست که اهمیت وجود حلال را می‌بینیم

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

قطره بازشت



* وقتی حرارت را ایجاد می‌کنیم، حلال داخل محفظه رفته و باز می‌گردد.
* بدین ترتیب واکنش را پیش می‌بریم تا به نتیجه مورد نظر برسیم.
* با استفاده از این روش حجم حلال ثابت باقی می‌ماند.
* بعد از اتمام واکنش محفظه را برداشته، حلال را خارج و مواد را جداسازی می‌کنیم.

اثر حلال در واکنش‌های $E_2 - SN_2$

واکنش جانشینی SN_2 زیر را در نظر بگیرید.

$$R-X + Na^+Nu^- \xrightarrow{SN_2}$$

اگر از حلال قطبی استفاده کنیم، این حلال Na^+ و Nu^- را حلال پوشی کرده و آن‌ها عمل نوکلئوفیلی را سخت‌تر می‌کند. پس حلال قطبی مناسب این واکنش نیست.

حال اگر حلال ناقطبی به کار ببریم، سر مثبت حلال به سمت Na^+ و سر منفی حلال به سمت Nu^- آزاد است و در این حالت حلال نوکلئوفیل را در خود حل می‌کند. پس نیازی مشکل وجود دارد.

برای حل این مشکل در واکنش‌های E_2 ، SN_2 مثال‌های آشنایی نوع جزئی استفاده کرد.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

شکل کلی نمک های آمونیوم نوع چهارم به صورت مقابل است.

$$\left[R-\overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\underset{R''}{|}}{N}}-R''\right]^{+}X^{-}$$

از خصوصیات این نمک ها این است که با وجود نمک بودن، در حلال ... (circled)

$$\left[R-\overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\underset{R'''}{|}}{N}}-R''\right]^{+}X^{-} + Na^{+}Nu^{-} \longrightarrow$$

تجزیل در مواد آلی — محلول در آب

در این مرحله ظرف واکنش را به هم می زنیم تا واکنش به صورت زیر ادامه یابد:

$$\left[R-\overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\underset{R'''}{|}}{N}}-R''\right]^{+}Nu^{-} + Na^{+}X^{-}$$

برای دیدن اینکه واقعاً Nu^{-} به جای X^{-} قرار گرفته است یا خیر، از شناسگر مناسب استفاده می کنیم.

$$R-X + \left[R-\overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\underset{R'''}{|}}{N}}-R''\right]^{\oplus}Nu^{\ominus} \longrightarrow R-Nu + \left[R-\overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\underset{R'''}{|}}{N}}-R''\right]^{+}X^{-}$$

آلی — آلی — یک ماده آلی تشکیل می شود

چون $R-Nu$ تشکیل شده است، پس متوجه می شویم که در مرحله قبل Nu^{-} به جای X^{-} نشسته است.

BookLetDownload.com

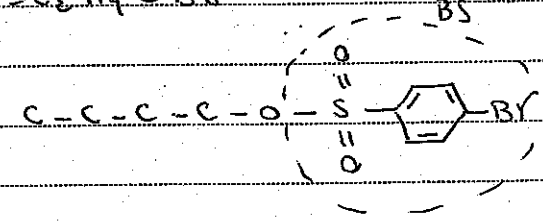
Year. Month. Day. Subject.

نکته: در واکنش کلی SN_1 و E_1، مواد اولیه یکسان هستند. در این واکنش‌ها ظرفیت حلال قطبی تأثیر

یکسانی دارد زیرا کربوکاتیون مشترک است. پس حلال قطبی برای واکنش کلی SN_1 و E_1 مناسب است.

BookLetDownload.com

$n\text{-}C_6H_9OBS$



$$C-C-C-C-O-S(=O)(=O)-C_6H_4-Br + X^- \xrightarrow{CH_3-C(=O)-CH_3} C-C-C-\underset{X}{C}- + Li^+OBS$$

سرعت واکنش : $Cl^- < Br^- < I^-$

$$n\text{-}C_6H_9\text{-}OBS + (n\text{-}C_6H_9)_3N^+X^- \xrightarrow{\text{استون}} n\text{-}C_4H_9X + (n\text{-}C_4H_9)N^+OBS^-$$

سرعت واکنش : $Cl^- < Br^- < I^-$

چون کاتیون $(n\text{-}C_4H_9)N^+OBS^-$ بزرگتر است پس می‌تواند I^- را بهتر پایدار کند. بنابراین سرعت واکنش بهتر است.

الکل‌ها:

از حل کلی الکل‌ها اشباع شده به صورت $C_nH_{2n+1}OH$ یا $C_nH_{2n+2}O$ می‌باشد.

در الکل‌ها از ۳ کربن به بعد، موضع ایزومری نیز مطرح می‌شود.

$C-C-C-OH$ الکل نوع اول

$C-C(-OH)-C$ الکل نوع دوم

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

C_5H_9OH :

اکل نوع اول ، ۱-بوتانول $C-C-C-C-\ddot{O}H$

اکل نوع دوم ، ۲-بوتانول $-C-C-\underset{\underset{:OH}{|}}{C}-C-$

اکل نوع سوم ، ۲-متیل ۲-پروپانول $C-\underset{\underset{:OH}{|}}{\overset{\overset{C}{|}}{C}}-C$

اکل نوع اول ، ۲-متیل ۱-پروپانول $C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C-\ddot{O}H$

الکل‌ها مانند اکسیدها تقریباً مشابه اند فقط تفاوت در این است که در اکسیدها به جای H ، OH قرار گرفته است. که وجود OH باعث بوجود آمدن پیوند هیدروژنی و در نتیجه افزایش نقطه‌ی جوش می‌شود.

اکل‌ها چند عاملی:

$-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-$ (۲،۱-اتان دی ال / اتیلن گلیکول) < (نقطه‌ی جوش) < $C-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}$ (۳،۲،۱-پروپان تری ال / گلیسرین)

اترها:

فرمول کلی اترها به صورت $R-\ddot{O}-R'$ است.

در اترها نیز پیوند هیدروژنی وجود ندارد فقط دو جفت الکترون ناپیوندی است. اترها اغلب بی‌حرکت

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

کلاس هفتم

خصلت اسیدی الکل ها نسبت به آب کمتر است. چون در الکل ها گروه R که گروهی دهنده است، وجود دارد و خصلت اسیدی الکل ها را کم می‌کند. در نتیجه خصلت بازی الکل ها بیشتر می‌گردد.

$H-\ddot{O}-H + Na \longrightarrow H-\ddot{O}:^{-}Na^{+} + \frac{1}{2}H_2$

برای جدا کردن H^+ از آب، باید از فلزات فعال باشد

$R-\ddot{O}-H + Na \longrightarrow R-\ddot{O}:^{-}Na^{+} + \frac{1}{2}H_2$

فلزات گروه اول و دوم

$CH_3-\ddot{O}H + Na \longrightarrow CH_3-\ddot{O}:^{-}Na^{+} + \frac{1}{2}H_2$

کلیم

هرچه الکل سنگین‌تر شود، سرعت واکنش آن با فلزات فعال از جمله سدیم کمتر می‌شود. پس خاصیت اسیدی کاهش می‌یابد.

تهیه الکل ها

$HO^{-}Na^{+} + R-X \xrightarrow{SN_2} H\ddot{O}-R + NaX$

$R-\ddot{O}H + Na \longrightarrow R-\ddot{O}:^{-}Na^{+} + \frac{1}{2}H_2$

$R-\ddot{O}:^{-}Na^{+} + R'-X \xrightarrow{SN_2} R-\ddot{O}-R' + NaX$

اتر

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

اکسید کردن الکل ها:

۱) الکل نوع اول

$$3R-CH_2-OH + 4CrO_3 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + 9H_2O$$

$Cr: +6 \xrightarrow[3]{\text{احیا}} +3$

$C: -1 \xrightarrow[4]{\text{اکسید}} +3$

نکته ۱: فرمول در مورد الکل‌های ۶+ به بعد نیز همین‌طور است و در مورد الکل‌های ۳+ به بعد آلی آلدهید به دست می‌آید.

نکته ۲: الکل نوع اول اگر اکسید شود به اسید نوع اول تبدیل خواهد شد. مانند مثال فوق.

۲) الکل نوع دوم:

$$3R-\underset{OH}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-R' + 2CrO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3R-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

$C: 0 \xrightarrow[2]{\text{اکسید}} +2$

$Cr: +6 \xrightarrow[3]{\text{احیا}} +3$

نکته: الکل نوع دوم در اثر اکسید به کتون تبدیل می‌شود.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

الکل نوع سوم :

الکل های نوع سوم اکسید نمی شوند چون کربن دارای عامل OH ، هیدروژنی ندارد که اکسید شود ، پس الکل نوع سوم دارای عدم اکسایش ، تغییر رنگ می دهد .

مثال/ $3R-CH_2-OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow$ ...

... $\longrightarrow 3R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

$C: -1 \xrightarrow[4]{\text{اکسید}} +3$ $\qquad$ $Mn: +7 \xrightarrow[5]{\text{احیا}} +2$

نکات : 1) $KMnO_4$ یک اکسید کننده خوب محسوب می شود چون قوی است . همچنین میتواند در محیط های اسیدی ، خنثی و بازی نیز به عنوان اکسید کننده مورد استفاده قرار گیرد .

2) $MnSO_4$ دارای رسوب نیست و زودتر در آب حل شده و باعث رنگ خواهی می شود .

مثال/ $3R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-R' + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow$ ...

... $\longrightarrow 3R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

$Mn: +7 \xrightarrow[5]{\text{احیا}} +2$ $\qquad$ $C: \xrightarrow[4]{\text{اکسید}} +2$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

$$\text{دلیل: } R-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{R''}{|}}{C}}-R' + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow N.R \quad (\text{No Reaction})$$

بنفش

عدد اکسایش $KMnO_4$ هیچ تغییری نمی‌کند.

$$H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-R + KMnO_4 \xrightarrow{\text{محیط بازی}} R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-O^-K^+ + MnO_2 + H_2O$$

موازنه روش واکنش خود به خود موازنه نمی‌شود واکنش اکسایش کامل نیست.

پس از آن می‌توانیم روش جدیدی را معرفی نماییم.

روش نیم واکنش:

در این روش ابتدا واکنش را به صورت نیم واکنش‌های ردوکس می‌نویسیم.

نیم واکنش اول: $\underset{\text{بنفش}}{MnO_4^-} \longrightarrow \underset{\text{قهوه‌ای}}{MnO_2}$

این واکنش موازنه نیست پس دستورالعمل زیر را انجام می‌دهیم تا بتوانیم آنرا موازنه نماییم:

در محیط خنثی، بجای یون H^+ از آب استفاده می‌کنیم و برای هر اتم اکسیژن اضافی، یک مولکول آب و برای آن OH^- اضافه می‌نماییم:

$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

حال به تعداد OH^-ها، آب به طرف دیگر واکنش اضافه می‌نماییم:

$$MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

BookLetDownload.com

واکنش خواسته شده جزو موازنه نیست. برای موازنه ابتدا به واکنش الکترون اضافه می‌کنیم:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

نیم واکنش اول موازنه شد.

نیم واکنش ۲: $R-CH_2OH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-$

روش اول یا کامل را انجام می‌دهیم:

$$R-CH_2OH + 2OH^- \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + H_2O$$

واکنش موازنه نمی‌شود. پس باید کار بیشتری انجام دهیم.

به تعداد هیدروژن‌های اضافی به طرف مقابل H^+ اضافه می‌کنیم:

$$\begin{cases} R-CH_2OH + 2OH^- \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + (3)H^+ + H_2O \\ (3)H^+ + 3OH^- \longrightarrow 3H_2O \end{cases}$$

جمع: $R-CH_2OH + 5OH^- \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + 4H_2O + 4e^-$

برای حذف e^- ها اضافه می‌کنیم:

نیم واکنش ۱: $4\times(MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-)$

نیم واکنش ۲: $3\times(R-CH_2OH + 5OH^- \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + 4H_2O + 4e^-)$

جمع واکنش: $4MnO_4^- + 3R-CH_2OH \longrightarrow 4MnO_2 + 3R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + 4H_2O + OH^-$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

تیاسیم ۱ را به این واکنش اضافه می‌کنیم:

$$4KMnO_4 + 3R-CH_2OH \longrightarrow 4MnO_2 + 3R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OK + 4H_2O + KOH$$

واکنش اصلی هم طبق روش قبل موازنه شد.

مثال: $R-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-R' + KMnO_4 \xrightarrow{\text{بازی}} MnO_2 + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$

روش نیم‌واکنش

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

$$\begin{cases} R-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-R' \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + 2H^+ \\ 2H^+ + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O \end{cases}$$

جمع:
$$\begin{cases} R-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-R' + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + 2e^- \\ MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^- \end{cases}$$

نیم‌واکنش ۲ / جمع دو نیم‌واکنش: $3R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-R' + 2MnO_4^- \longrightarrow 3R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + 2MnO_2 + 2OH^- + 2H_2O$

معادله مولکولی: $3R-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-R' + 2KMnO_4 \longrightarrow 2MnO_2 + KOH + 2H_2O + 3R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$

نکته: اگر محیط اسیدی باشد، اکسیژن اول را از آب می‌گیرد، چه محیط بازی باشد چه نباشد. اکسیژن دوم همیشه از آب می‌گیرد.

BookLetDownload.com

تهیه آلدهید از الکل نوع اول:

خلاصه: $R-CH_2-OH \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

یک راه استفاده از تری اکسید کروم (CrO_3) در محیط اسیدی است. (در محیط بازی واکنش انجام نمی‌شود)

CrO_3 یک اکسید کننده قوی است پس باید آنرا ضعیف کنیم. بنابراین واکنش زیر را انجام می‌دهیم.

$$CrO_3 + HCl + \text{پیریدین} \longrightarrow \text{پیریدینیم کلروکرومات (P.C.C)} \quad CrO_3Cl^-$$

پیریدین: C_5H_5N (باز) — پیریدینیم: C_5H_5NH (خنثی)

الکل نوع اول:

$$R-CH_2-OH + P.C.C \xrightarrow{\text{خنثی}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + CrCl_3 + \text{پیریدینیم} + Cl^- + H_2O$$

الکل نوع دوم:

$$R-\underset{OH}{CH}-R' + P.C.C \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + CrCl_3 + \text{پیریدینیم} + Cl^- + H_2O$$

الکل نوع سوم:

$$R-\underset{R'}{\overset{OH}{C}}-R' + P.C.C \longrightarrow N.R \quad (\text{No Reaction})$$

نکته: در محیط اسیدی و قلیایی، الکل نوع اول به اسید تبدیل می‌شود. در حالیکه در محیط خنثی الکل نوع اول به آلدهید تبدیل می‌شود.

BookLetDownload.com

Year Month. Day. Subject.

تهیه الکل ها :

روش اول :

$$NaOH + R-X \longrightarrow R-OH + NaX$$

روش دوم - اثر آب بر آلکین ها :

$$C=C + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} -\overset{|}{C}-\overset{|}{C}- \quad (OH)$$

مکانیسم این واکنش : ۱) $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$

۲) $C=C + H^+ \longrightarrow -\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-$ (کربوکاتیون) $\xrightarrow{H_2O:} -\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-$ (H, OH)

$$CH_3-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4}$$

۱) $H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-$

۲) $CH_3-CH=CH_2 + H^+ \longrightarrow$ ✓۱) $CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$ کربوکاتیون نوع ۲ و پایدارتر

✗۲) $CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2$ کربوکاتیون نوع ۱ و ناپایدارتر

۳) $CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3 + H_2O: \longrightarrow Me-\overset{|}{C}(H)-Me \xrightarrow{HSO_4^-} \ldots$ ($H-O-H$)

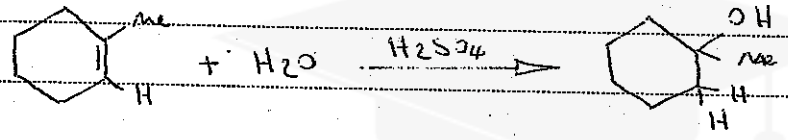
BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

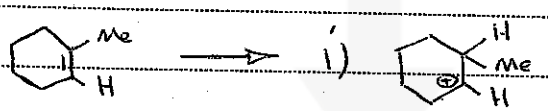
$\longrightarrow Me-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-Me + H_2SO_4$

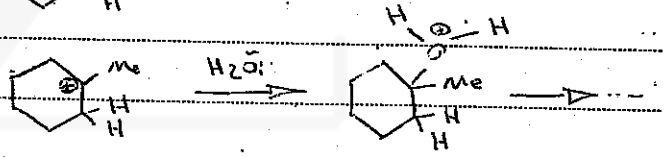
واکنش هیدراتاسیون آلکن‌ها:

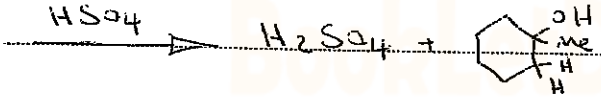
اگر یک آلکن با آب واکنش دهیم، عموماً هیدروژن به کربنی از پیوند دوگانه متصل می‌شود که تعداد هیدروژن‌های آن بیشتر باشد و OH به کربنی از پیوند دوگانه متصل می‌شود که تعداد H‌های آن کمتر باشد.



1) $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$

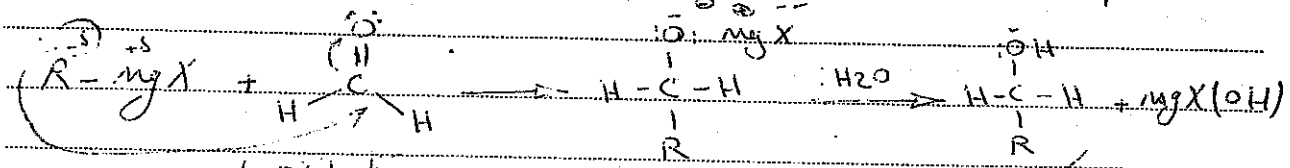






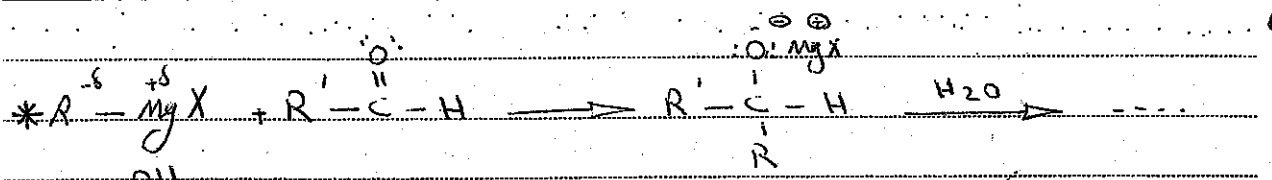
$HSO_4^- \longrightarrow H_2SO_4 +$

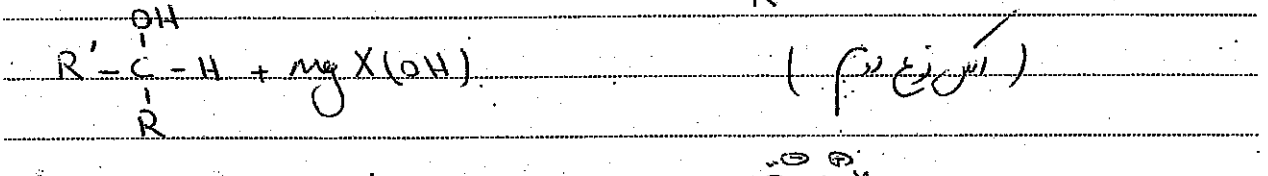
روش سوم - استفاده از معرف گرینیارد



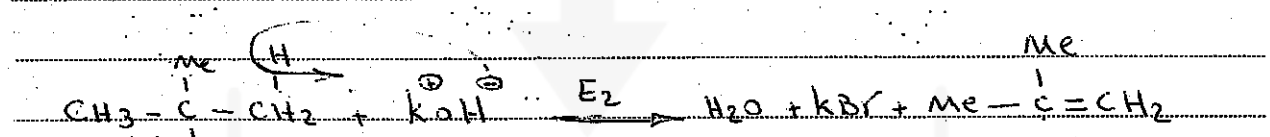
(سنتز الکل نوع اول)

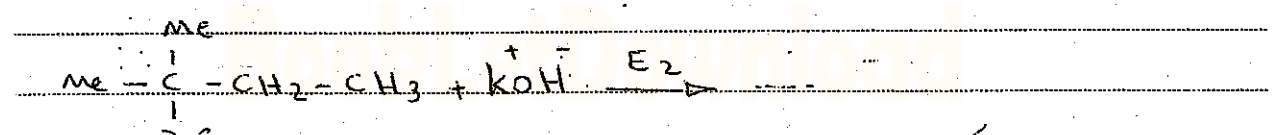
BookLetDownload.com

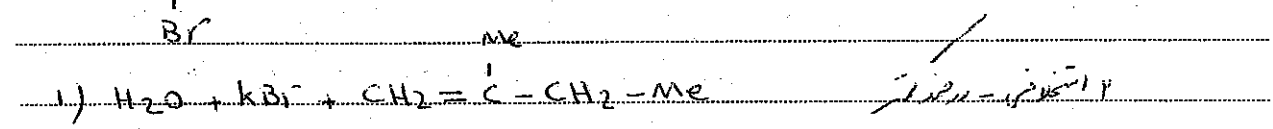




نکته: در مورد عدد دوش اول، دوم یا دوش سوم برای الکیل، در دوش اول تعداد کربن ها تغییر نمی‌کند ولی در دوش سوم تعداد کربن ها افزایش می‌یابد.







۱) $H_2O + kBr + CH_2=C(Me)-CH_2-Me$ ۲ الکیل - دوبل تر

۲) $H_2O + kBr + Me-C(Me)=CH-CH_3$ ۳ الکیل - دوبل تر

* محصول الکیل بیشتر، محصول با تعداد کربن بیشتر تولید می‌شود.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

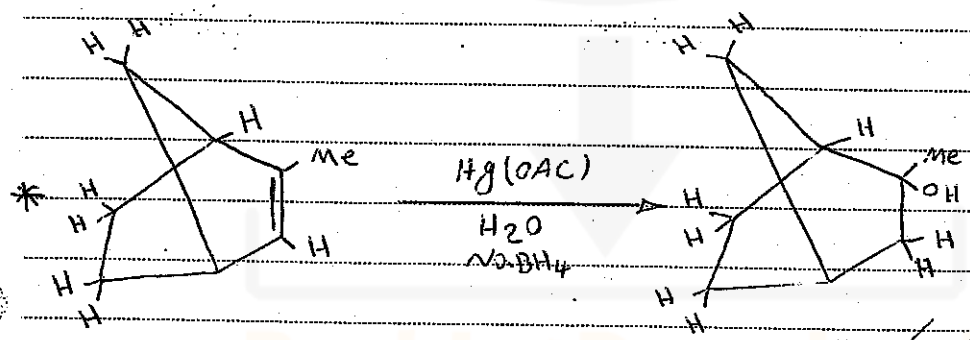
* الکن‌های پیوند سه‌گانه متقارن به دو نوع اول تبدیل می‌شوند

روش چهارم -

$$C=C \xrightarrow[H_2O,\ Na^+BH_4^-]{Hg(OAc)_2} -\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-$$

(سدیم بور هیدرید)

* $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O,\ NaBH_4]{Hg(OAc)_2} CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{H}{CH_2}$



این نوع سنتز

همه واکنش‌های آلکن‌ها را فراموش کنید

BookLetDownload.com

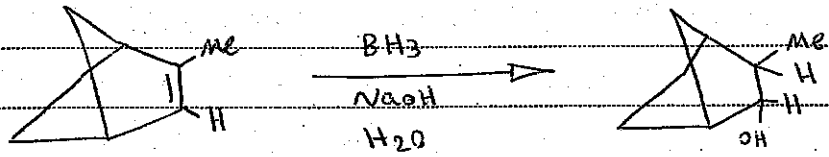
بوران

$$C=C \xrightarrow[NaOH,\ H_2O]{BH_3} -\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-$$

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[NaOH,\ H_2O]{BH_3} CH_3-\underset{H}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.



این نوع روش

تهیه الکل به هر دو روش مخالف مارکوف نیکوف عمل نمی از مواد (H_2O و BH_3 ، NaOH) استفاده می‌کنیم.

روش پنجم - واکنش با کلرید

معرف لوکاس

$$R-OH + HCl \xrightarrow{(ZnCl_2)} R-Cl + H_2O$$

مکانیسم

۱) $ZnCl_2 + HCl \longrightarrow ZnCl_3^- + H^+$

۲) $R-OH + H^+ \longrightarrow ROH_2^+ \longrightarrow R^+ + H$

کربوکاتیون

۳) $R^+ + ZnCl_3^- \longrightarrow R-Cl + ZnCl_2$

آزمون لوکاس: محلول الکلی حاوی معرف لوکاس را به محلول الکلی اضافه می‌کنیم

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

$$R-\ddot{O}-R' + 2HX \longrightarrow R-X + R'-X + H_2O$$

۱) $HX \rightleftharpoons H^+, X^-$

۲) $R-\ddot{O}-R' + H^\oplus \longrightarrow R-\overset{\oplus}{O}(H)-R' \longrightarrow R^\oplus + R'OH$; $R^\oplus \xrightarrow{X^\ominus} R-X$

۳) $HX \rightleftharpoons H^+, X^-$

۴) $R'-OH + H^\oplus \longrightarrow R'-OH_2^\oplus \longrightarrow R'^\oplus + H_2O$; $R'^\oplus \xrightarrow{X^\ominus} R'-X$

انگیزه چرا پوینده دوم HX را دوباره در نظر گرفتیم به این علت است که در مکانیسم HX را در محیط زیاد می‌بینیم که در مجموع ترکیب $R^\oplus$ و $X^\ominus$ به آن متصل شده.

مثال/ $Me-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-O-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-Me + 2HX \longrightarrow Me-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-X + Me-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-X + H_2O$

ی ترسیم (tht) لوسی

۱) $HX \rightleftharpoons H^+, X^-$

۲) $Me-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-\ddot{O}-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-Me + H^\oplus \longrightarrow Me-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-\overset{\oplus}{O}(H)-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-Me \longrightarrow$

$\longrightarrow Me-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}^\oplus + Me-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-OH$; $Me-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}^\oplus \xrightarrow{X^\ominus} Me-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-X$

BookLetDownload.com

۲) $HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$

۳) $Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{\overset{Me}{|}}{C}}-OH + H^{\oplus} \longrightarrow Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{\overset{Me}{|}}{C}}-OH \longrightarrow Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{\overset{Me}{|}}{C}}^{\oplus} + H_2O$

$Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{\overset{Me}{|}}{C}}^{\oplus} + X^{\ominus} \longrightarrow Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{\overset{Me}{|}}{C}}-X$

مثال/ $Et-\ddot{O}-Et + 2HBr \longrightarrow 2Et-Br + H_2O$

۱) $HBr \rightleftharpoons H^+, Br^-$

۲) $Et-\ddot{O}-Et + H^{\oplus} \longrightarrow Et-\overset{\overset{\oplus}{H}}{O}-Et$

در این مرحله اگر پروتون پایدار تولید نشود، واکنش به سمت S_N2 پیش می‌رود.

$\xrightarrow[+Br^{\ominus}]{S_N2} Et-OH + Et-Br$

۳) $Et-OH + H^{\oplus} \longrightarrow Et-\overset{\overset{\oplus}{O}H_2}{} \xrightarrow{S_N2} Et-Br + H_2O$ (Br^-)

مثال/ $Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{\overset{Me}{|}}{C}}-\ddot{O}-Me + 2HI \longrightarrow Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{\overset{Me}{|}}{C}}-I + CH_3-I + H_2O$

۱) $HI \rightleftharpoons H^+, I^-$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

۲) $Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{Me}{\overset{|}{C}}}-\ddot{O}-Me + H^+ \longrightarrow Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{Me}{\overset{|}{C}}}-\overset{\oplus}{O}(H)-Me \longrightarrow$

$\longrightarrow Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{Me}{\overset{|}{C}}}\oplus + CH_3-OH$

$\xrightarrow[SN_1]{I^-} Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{Me}{\overset{|}{C}}}-I$

۳) $HI \rightleftharpoons H^+, I^-$

۴) $CH_3-OH + H^+ \longrightarrow CH_3-OH_2^+ \xrightarrow[SN_2]{I^-} CH_3-I + H_2O$

مرحله ۲:

۱) $HI \rightleftharpoons H^+, I^-$

۲) $Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{Me}{\overset{|}{C}}}-\ddot{O}-Me + H^+ \longrightarrow Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{Me}{\overset{|}{C}}}-\overset{H}{O}-Me \xrightarrow[SN_2]{I^-}$

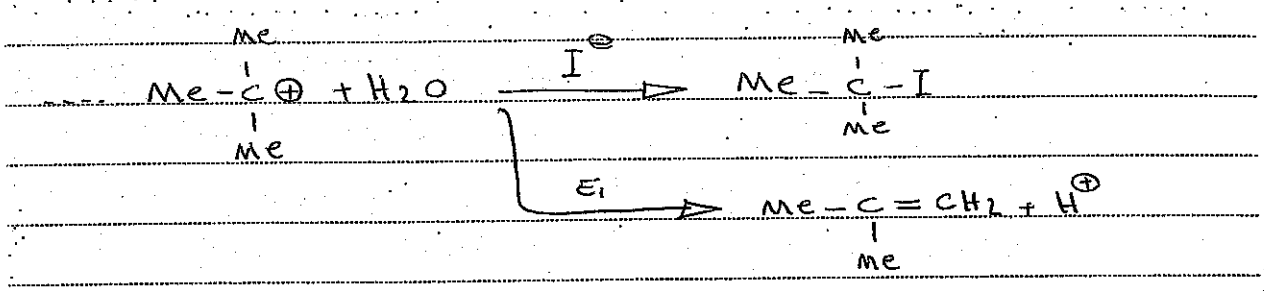
$\longrightarrow Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{Me}{\overset{|}{C}}}-OH + CH_3-I$

۳) $HI \rightleftharpoons H^+, I^-$

۴) $Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{Me}{\overset{|}{C}}}-OH + H^+ \longrightarrow Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{Me}{\overset{|}{C}}}-\overset{\oplus}{O}H_2 \xrightarrow{SN_1} Me-\underset{\underset{Me}{|}}{\overset{Me}{\overset{|}{C}}}\oplus + H_2O$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.



واکنش به سمت E_2 می‌رود چون نوکلئوفیل ضعیف است. یعنی I^- در مقابل OH_2^+ نوکلئوفیل قوی و باز ضعیف محسوب می‌شود.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

آلکن‌ها :

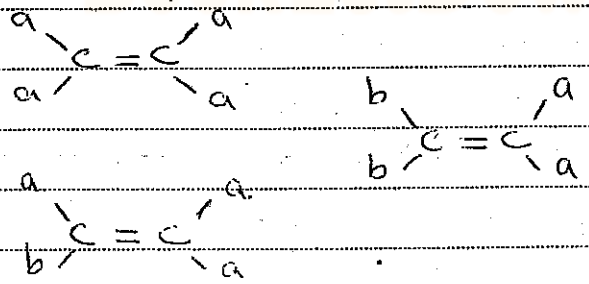
فرمول عمومی آلکن‌ها به صورت C_nH_{2n} $(n\geq 2)$ است. مثلاً

$n=2$	C_2H_4	$C=C$	اتن (اتیلن)	هیبرید sp^2
$n=3$	C_3H_6	$C-C=C$	پروپن	هیبرید sp^2
$n=4$	C_4H_8	$C=C-C-C$	۱-بوتن	هیبرید sp^2
		$C-C=C-C$	۲-بوتن	هیبرید sp^2
		$C=C(C)-C$	۲-متیل-۱-پروپن	هیبرید sp^2

ایزومری هندسی :

اگر بر روی هر کدام از اتم‌های کربن دوگانه، ۲ گروه یکسان نباشد، برای آن‌ها ایزومر هندسی وجود دارد.

مثلاً مطابق شکل‌های زیر

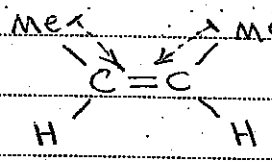


ایزومر cis : اگر گروه‌های یکسان در یک سمت باشند

ایزومر trans : اگر گروه‌های یکسان در دو سمت مخالف باشند

BookLetDownload.com

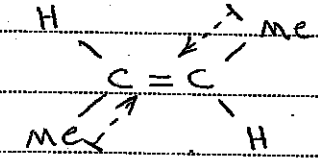
Year. Month. Day. Subject.



cis-2-بوتن

برآیند بردارهای ممان دوقطبی صفر نیست

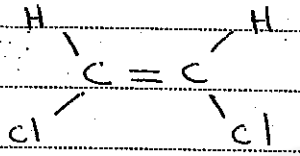
پس قطبی بوده و نقطه جوش بالاتری دارد



trans-2-بوتن

برآیند بردارهای ممان دوقطبی صفر است

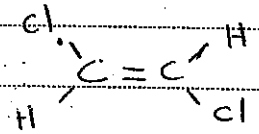
پس ناقطبی بوده و نقطه جوش پائین‌تری دارد



cis-1و2-دی‌کلرواتن

قطبی، نقطه جوش بالاتر

نقطه ذوب پائین‌تر



trans-1و2-دی‌کلرواتن

ناقطبی، نقطه جوش پائین‌تر

نقطه ذوب بالاتر

نکته: توانایی بالا و پائین بودن نقطه ذوب این دو ترکیب از روی توانایی مولکول‌ها برای انجام منظم‌تر یا کمتر منظم در شبکه بلورین ترتیب می‌شود. هر چه مولکول متقارن‌تر باشد نقطه ذوب بالاتری خواهد داشت و برعکس.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

هیدروژن دار کردن آلکین‌ها:

$$\text{C}=\text{C} + H_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{کاتالیزور}} -\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-$$

کاتالیزور این واکنش به صورت پودر فلزی مانند Pt ، Pd ، Ni می‌باشد

مکانیسم

$$\text{C}=\text{C} \xrightarrow[H-H]{\Delta} -\overset{f}{\underset{H-H}{C}}\overset{b}{=}\overset{f}{C}- \longrightarrow -\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-$$

b: پیوند (broken) f: Formation

واکنش هالوژن‌دار شدن آلکین‌ها:

$$\text{C}=\text{C} + X_2 \xrightarrow{\text{حلال}}$$

X_2 ، فلوئور نمی‌تواند باشد چون فلوئور متفاوت مولکولی است. علاوه این، تفاوت با این واکنش هیچ اثر متقابلی

ندارند یعنی واکنش نمی‌دهند. چون این عناصر اوربیتال خالی ندارند زیرا لایه‌ی آخر این واکنش‌دهنده‌ها

اوربیتال خالی به مقدار زیادی پیوند دارند. اما Cl ، Br ، I اوربیتال خالی d دارند.

طریقه واکنش بین یک مولکول دو پیوند الکترونی انجام می‌شود. الکترون‌های زوج الکترون دانشمند و مولکول‌ها

غنی از الکترون‌ها مثلاً H^+ الکترون‌ها H^- یک مولکول دارند

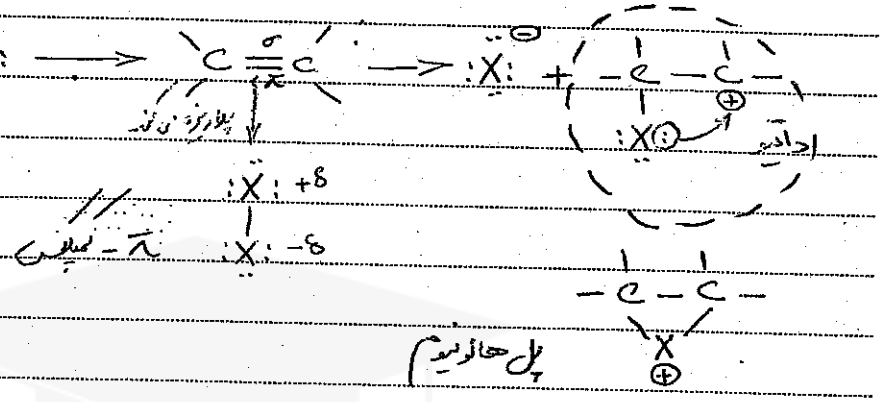
BookLetDownload.com

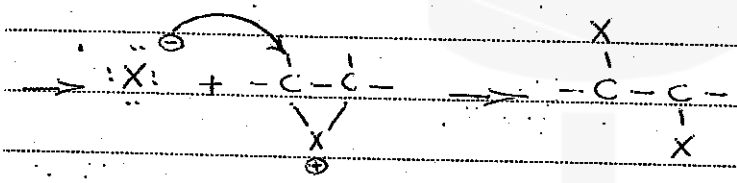
Year. Month. Day. Subject.

نیز در هالوژناسیون آلکین‌ها، آلکین نوکلئوفیل و هالوژن الکترون‌دوست است.

$$C\equiv C + :\ddot{X}-\ddot{X}: \longrightarrow$$

مکانیسم:

1) $C\equiv C + :\ddot{X}-\ddot{X}: \longrightarrow$ 



نکته: در هالوژناسیون آلکین‌ها، خواه یک هالوژن از بالا و هالوژن دیگر از پایین اضافه شود و خواه هر دو هالوژن از یک جهت به آلکین اضافه شوند به این ترتیب قرارگرفتن هالوژن‌ها anti می‌گویند.

اگر هیدروژن با برگشت هالوژن، هر دو هیدروژن از یک جهت به آلکین اضافه شوند به این ترتیب قرارگرفتن هیدروژن‌ها syn می‌گویند.

دانش‌آموز در این مورد تست می‌زند.

$$C\equiv C + H_2\ddot{O}: \longrightarrow N.R. \times$$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

چون هنوز دو ترکیب نوکلئوفیل نیست، واکنش انجام نمی‌شود.

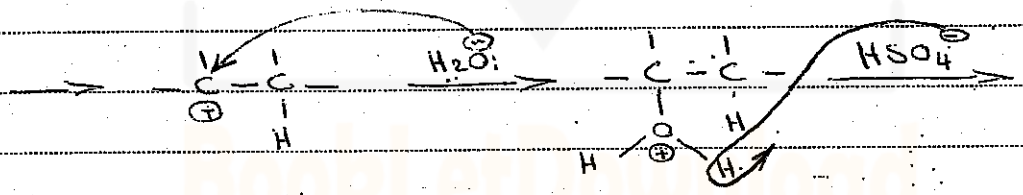
پس به این واکنش کاتالیزور اضافه می‌کنیم:

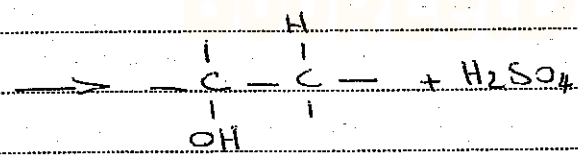
$$\text{C=C} + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} \text{ⓐ}$$

۱) $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$

۲) $\text{C}\overset{\pi}{=}\text{C} + H^+ \longrightarrow \text{C}-\overset{\oplus}{\text{C}}$ (پیوند π به منزلهٔ دو الکترون است)

چون هیدروژن تک ظرفیتی است و فقط یک اوربیتال دارد، نمی‌تواند پنج جفت الکترون دهد. پس مجبور خواهد بود که کربوکاتیون تولید کند. البته باید توجه داشت که هر کربوکاتیون، فقط کربوکاتیونی پایدار تشکیل خواهد شد.





حال واکنش زیر را در نظر بگیرید و مکانیسم آن را بررسی کنید.

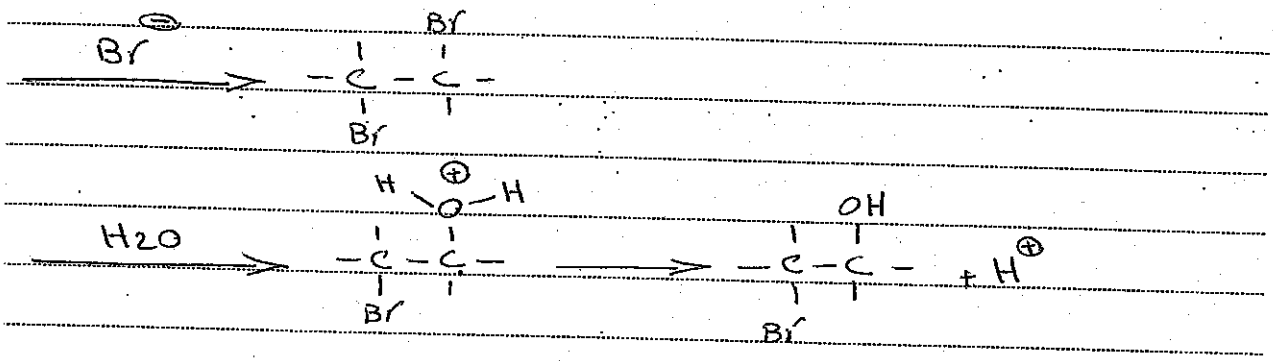
$$\text{C=C} + H_2O: + Br_2 \longrightarrow \text{ⓐ}$$

۱) $\text{C=C} + Br_2 \longrightarrow \text{C}-\overset{\oplus}{\text{C}} + Br^-$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

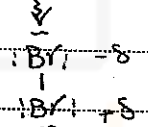
در این مرحله هم Br^- و هم H_2O به کربوکاتیون $-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-$ حمله می‌کنند. پس دو محصول خواهیم داشت.



غلظت هر کدام از Br^- یا H_2O که بیشتر باشد، محصول مربوط با آن واکنش به میزان بیشتری تولید خواهد شد.

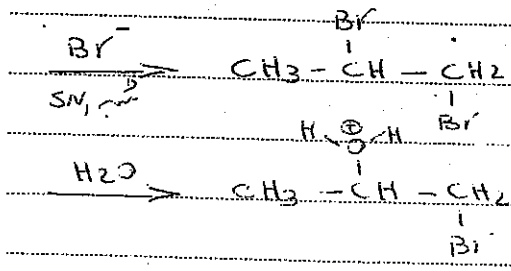
$$CH_3-CH=CH_2 + H_2\ddot{O}: + Br_2 \longrightarrow$$

1) $CH_3-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow$

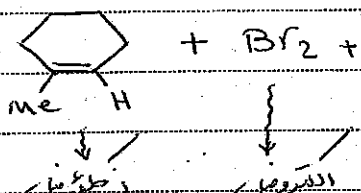


$$\longrightarrow CH_3-\underset{\oplus}{CH}-CH_2$$
$$\qquad\qquad\quad Br$$

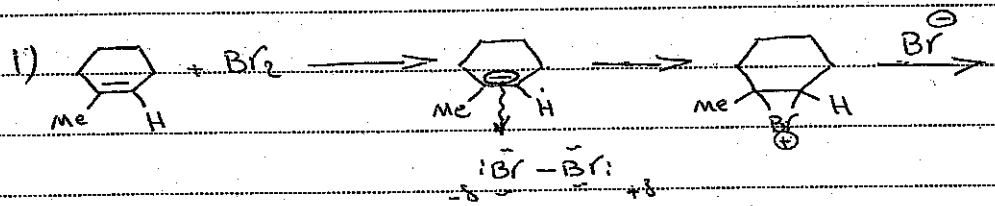
چون کربوکاتیون ثانویه پایدارتر است، محصول بیشتر از این نوع خواهد بود.

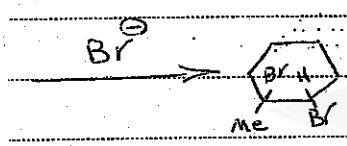


Year. Month. Day. Subject.

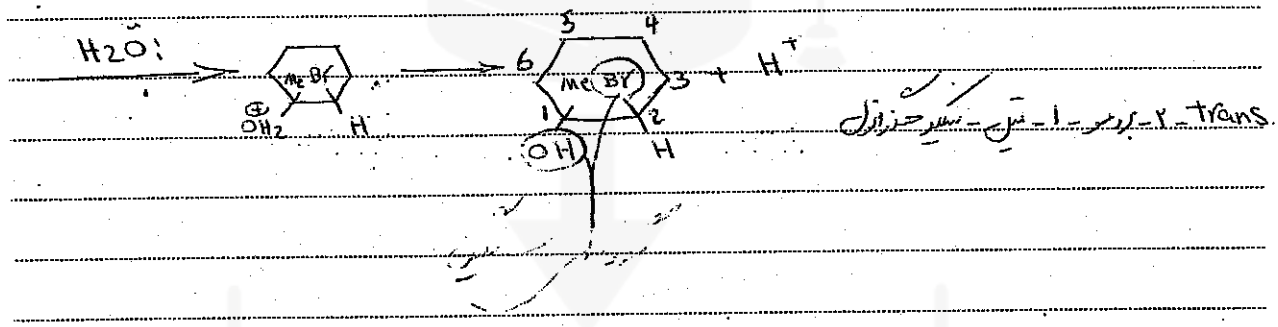


الکترون‌دوست — نوکلئوفیل

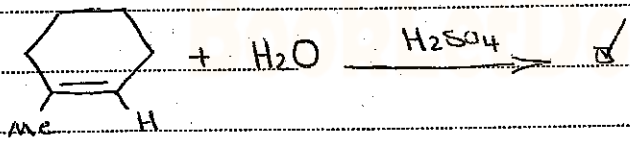


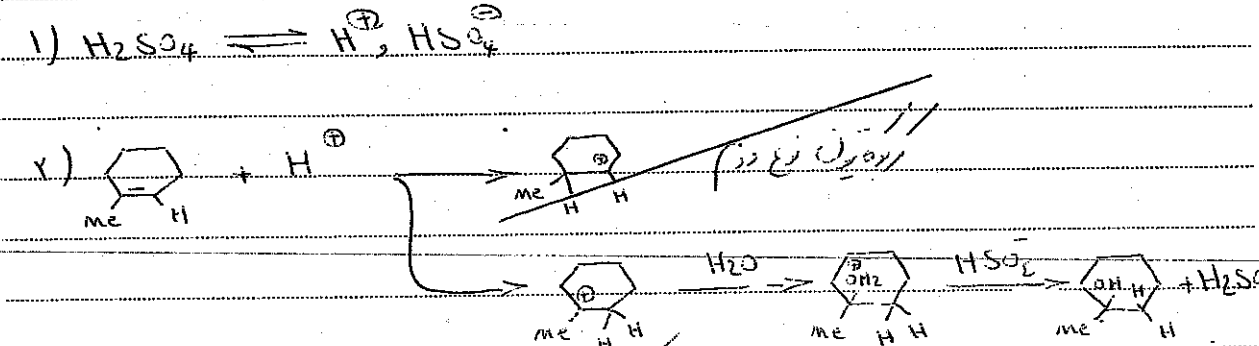


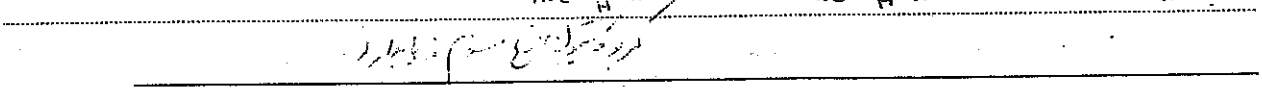
trans - ۱،۲ - دی برومو - ۱ - متیل سیکلوهگزان



trans - ۲ - برومو - ۱ - متیل - سیکلوهگزانول







BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

مثال/ $C=C-C-C + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4}$

۱) $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ , HSO_4^-$

۲) $C=C-C-C + H^+ \longrightarrow$ کربوکاتیون نوع دوم ✓ / کربوکاتیون نوع اول

$\longrightarrow$ $\xrightarrow{HSO_4^-}$

واکنش آبگیری با HX :

در این نوع واکنش‌ها X تمایل دارد به کربن با تعداد هیدروژن کمتر اضافه شود.

مثال/ $C=C-C-C + HBr$

۱) $HBr \rightleftharpoons H^+ , Br^-$

۲) $C=C-C-C + H^+ \longrightarrow \xrightarrow{Br^-}$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

۱) $CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{در غیاب پراکسید}} CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{H}{CH_2}$

واکنش مطابق قاعدهٔ مارکونیکوف پیش می‌رود.

۲) $CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{در حضور پراکسید}} CH_3-\underset{H}{CH}-\underset{Br}{CH_2}$

این واکنش برخلاف قاعدهٔ مارکونیکوف پیش می‌رود.

سازوکار واکنش دوم را بررسی می‌کنیم:

۱) $R-\ddot{O}-\ddot{O}-R \longrightarrow 2R-\ddot{O}^{\circ}$ واکنش رادیکالی است.

۲) $R-\ddot{O}^{\circ} + HBr \longrightarrow$ ۲′) $R-\ddot{O}-H + Br^{\circ}$ پیوند اکسیژن-هیدروژن طول کمتر و پایدارتر است.

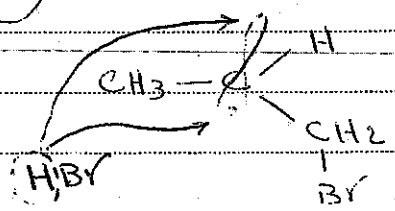
~~۲″) $R-\ddot{O}-Br + H^{\circ}$~~ پیوند O-Br طول بیشتر و ناپایدارتر است.

۳) $CH_3-CH=CH_2 + Br^{\circ} \longrightarrow$ ۳′) $CH_3-\dot{C}H-CH_2-Br$ رادیکال نوع دوم (پایدار)

~~۳″) $CH_3-\underset{Br}{CH}-\dot{C}H_2$~~ رادیکال نوع اول

۴) $CH_3-\dot{C}H-\overset{Br}{\overset{|}{C}}H_2 + HBr \longrightarrow CH_3-\underset{H}{CH}-\underset{Br}{CH_2} + Br^{\circ}$

در محصول رادیکالی انتقال، حالت Syn یا Anti فرق نمی‌کند. چون زاویهٔ پیوندها ظاهر می‌شود.



sp^2 دارد. یعنی به صورت مسطح است.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

چون فقط اوربیتال p_z خالی است، اتم کربن الاپ شده و پایدار می‌شود. بنابراین با توجه به نوع هیبرید مدل سطح لبه، نقش مدل H به آن نباید تحمیل کرد.

تهیه پلیمر از اتیلن:

$$n\ CH_2=CH_2 \xrightarrow{\text{پراکسید}} \left(CH_2-CH_2\right)_n$$

اتیلن — پلی اتیلن (PE)

مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

شروع واکنش:

1) $R-\ddot{O}-\ddot{O}-R' \longrightarrow R-\ddot{O}\cdot + R'-\ddot{O}\cdot$

2) $R-\ddot{O}\cdot + CH_2=CH_2 \longrightarrow R-\ddot{O}-CH_2-\dot{C}H_2$

$$\xrightarrow{CH_2=CH_2} R-O-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H_2 \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow$$

واکنش به همین ترتیب ادامه می‌یابد.

پیشرفت واکنش:

$$\longrightarrow R-O\left(CH_2-CH_2\right)_{n-1}CH_2-\dot{C}H_2$$

پایان واکنش:

3) $R-O\left(CH_2-CH_2\right)_{n-1}CH_2-\dot{C}H_2 + R'-\ddot{O}\cdot$

حالت اول: $R-O\left(CH_2-CH_2\right)_{n-1}CH_2-CH_2-O-R'$

$$R-O\left(CH_2-CH_2\right)_n OR'$$

حالت دوم: $R'-OH + R-\ddot{O}\left(CH_2-CH_2\right)_{n-1}CH=CH_2$

BookLetDownload.com

مثال/ $n\ CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{\text{کاتالیست}} +CH_2-\underset{Me}{CH}+_n$

پلی پروپیلن (PP) پروپیلن

۱) $R-\ddot{O}-\ddot{O}-R' \longrightarrow R-\ddot{O}^{\circ} + R'-\ddot{O}^{\circ}$

۲) $R-\ddot{O}^{\circ} + CH_2=CH-CH_3 \longrightarrow$ ۲') $R-O-\underset{Me}{\overset{\circ}{C}H}-CH_2$ رادیکال نوع ۱

۲'') $R-O-CH_2-\underset{Me}{\overset{\circ}{C}H}$ رادیکال نوع ۲

۲'') $R-O-CH_2-\underset{Me}{\overset{\circ}{C}H} \xrightarrow{CH_2=\underset{Me}{CH}} R-O-CH_2-\underset{Me}{CH}-CH_2-\underset{Me}{\overset{\circ}{C}H}$

$\longrightarrow\longrightarrow\longrightarrow R-O+CH_2-\underset{Me}{CH}+_{n-1}CH_2-\underset{Me}{\overset{\circ}{C}H}$

۳) $R-O+CH_2-\underset{Me}{CH}+_{n-1}CH_2-\underset{Me}{\overset{\circ}{C}H} + R'-\ddot{O}^{\circ} \longrightarrow$

۳') $R-O+CH_2-\underset{Me}{CH}+_n O-R'$

۳'') $R-\ddot{O}^{\circ}$ از این رادیکال می‌توان این رادیکال‌های جدید را ساخت:

۳''I) $R-O+CH_2-\underset{Me}{CH}+_{n-1}CH=\underset{Me}{CH} + R'OH$ دو استخلافی ژمینال

۳''II) $R-O+CH_2-\underset{Me}{CH}+_{n-1}CH_2-CH=CH_2 + R'OH$ تک استخلافی ژمینال

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

اگر پرسیدند با سیم سرد اتیلن چه می‌شود؟

$KMnO_4$ + $C=C$ ⟶ $-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-$ + MnO_2 + ...

سرد - رقیق

قلیایی

۱و۲-اتان دی ال (اتیلن گلیکول - ضد یخ)

در این واکنش افزایش به صورت Syn است.

می‌خواهیم این واکنش را موازنه کنیم. چون محیط، محیط قلیایی است. پس نیم واکنش‌ها را می‌نویسیم:

۱) $C=C + 2OH^- \longrightarrow \overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}} + 2e^-$ ×۳

۲) $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$ ×۲

نکات: ۱) در محیط قلیایی از OH^-، H_2O و در محیط اسیدی از H^+، H_2O استفاده می‌کنیم.

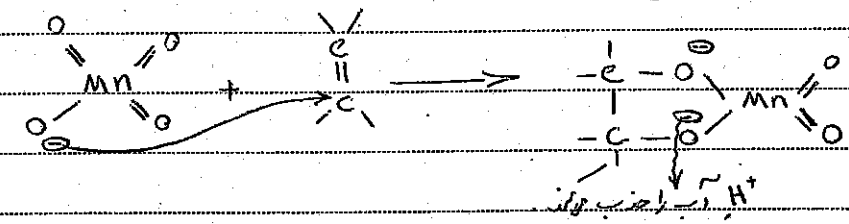
۲) به تعداد اتم‌های O اضافی سمت راست، OH^- اضافه کرده و به تعداد کل OH^- به طرف دیگر (دو برابر) آب اضافه می‌کنیم.

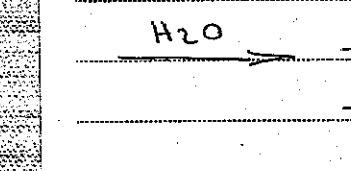
$3C=C + 4H_2O + 2MnO_4^- \longrightarrow 3-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}- + 2MnO_2 + 2OH^-$: معادله نهایی واکنش

$3C=C + 4H_2O + 2KMnO_4 \longrightarrow 3-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}- + 2MnO_2 + 2KOH$: معادله کلی

BookLetDownload.com

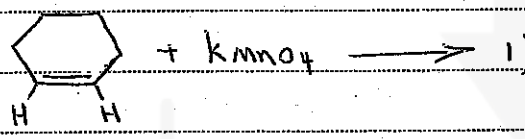
حال مکانیسم این واکنش را نیز بررسی خواهیم کرد:

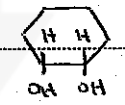
1) 

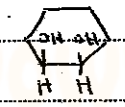


این واکنش بصورت syn است.

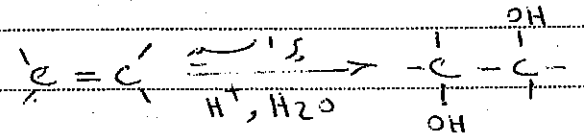
نکته: هر زمان که بخواهیم آلکین را به دی ال تبدیل کنیم (از نوع syn)، از $KMnO_4$ سرد، رقیق و قلیایی استفاده می‌کنیم.

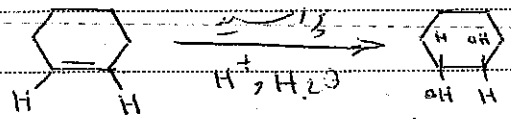




2) 

تبدیل آلکن به دی ال anti:

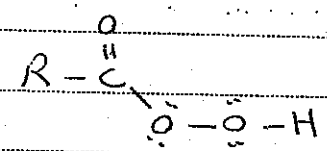




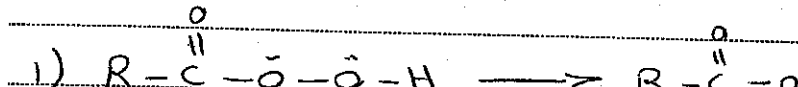
BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

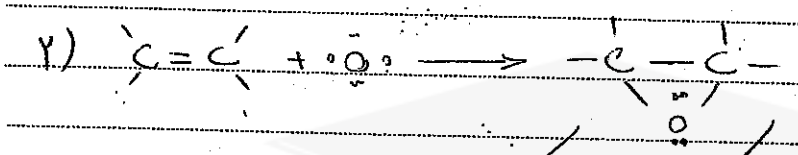
پراکسید به صورت مقابل است:



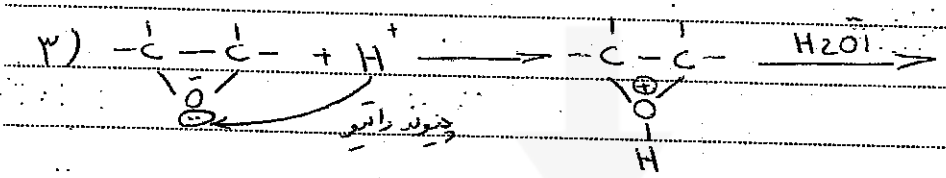
مکانیسم این واکنش را می‌نویسیم:

۱) 

اکسیژن نوزاد — اسید

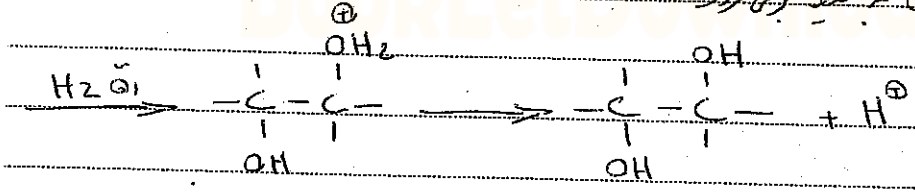
۲) 

یک ترکیب حلقه‌ای اپوکسید

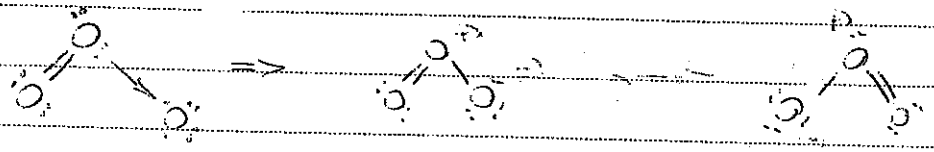
۳) 

حمله از جهتی صورت می‌گیرد که با O^+ برخورد نشود. در نتیجه در این ترکیب، حالت Anti به وجود می‌آید. H^+ نیز

که به عنوان کاتالیزور است به محیط برمی‌گردد.



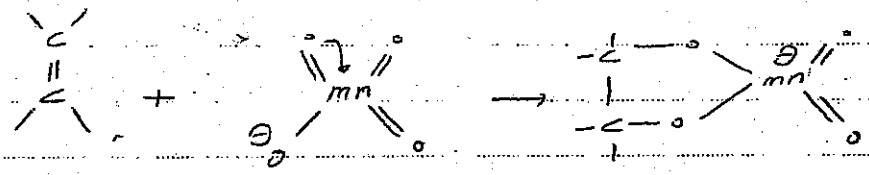
واکنش اوزون با آلکین‌ها:

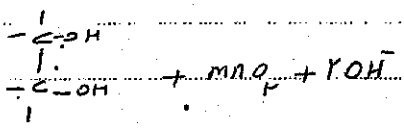


BookLetDownload.com

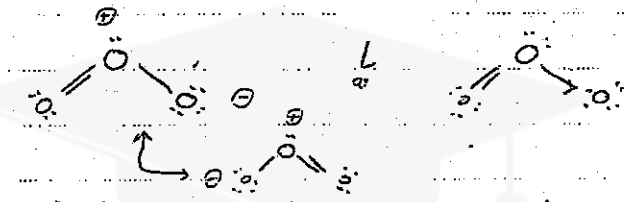
Subject :

Year . Month . Date .

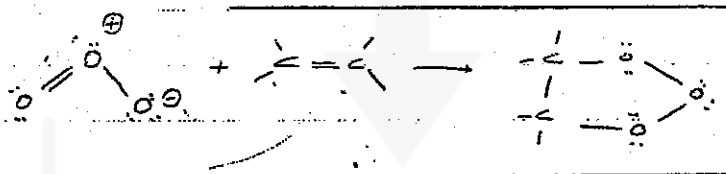


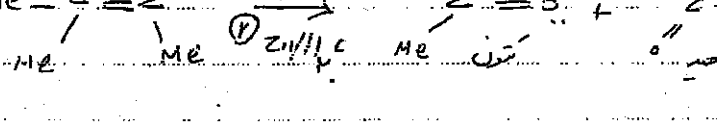
سرد
$\xrightarrow[2H_2O]{}$ 

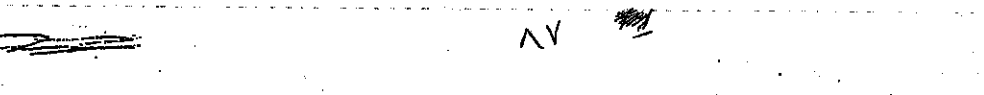
Syn

* O_3 : 

رکول O_3 قطبی و O_2 غیرقطبی ← عادت اسیلی O_3 و O_2 ← چرا ← بخاطر هیدروژن O_3



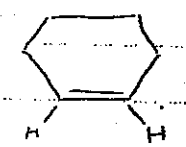




۸۷

Subject:

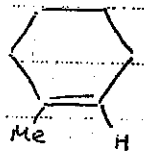
Year. Month. Date. ( )



① O_3

② Zn/H_2O

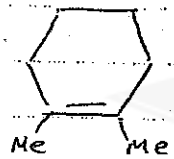
$$H-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-H + Zn(OH)_2$$



① O_3

② Zn/H_2O

$$Me-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-H + Zn(OH)_2$$



① O_3

② Zn/H_2O

$$Me-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-Me + Zn(OH)_2$$

روش های تهیه آلکن ها:

۱) استفاده از آلکین ها

$$-C\equiv C- + H_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{پالادیم}} \text{(cis-alkene)}$$

۲) استفاده از الکل ها

$$-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} >C=C< + H_2O$$

۱) $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$

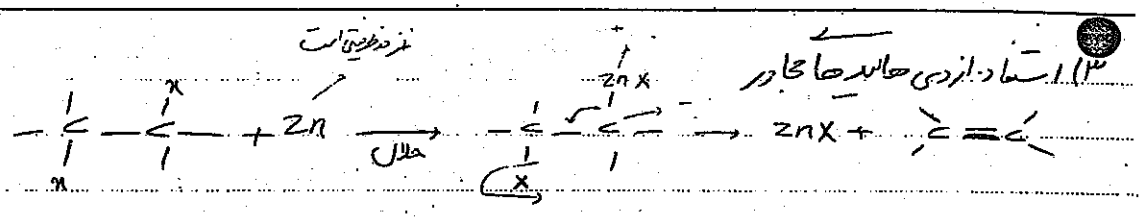
۲) $-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{H^+} -\underset{|}{C}-\overset{\oplus}{C}- \xrightarrow{-OH_2} >C=C< + H_2O \xrightarrow{HSO_4^-} H_2SO_4 +$ (cis-alkene)

BookLetDownload.com

Subject:

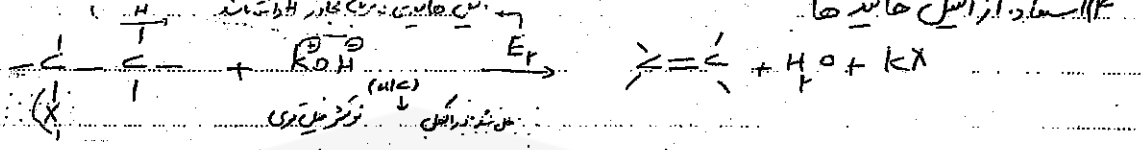
Year Month Date

۱۳- استفاده از دی هالیدها مجاور



اگر هالوژن ها آنتی باشد بهتر است.

۱۴- استفاده از آلکیل هالیدها



اینجا باید می خواهیم سه تا C داشته باشد

---

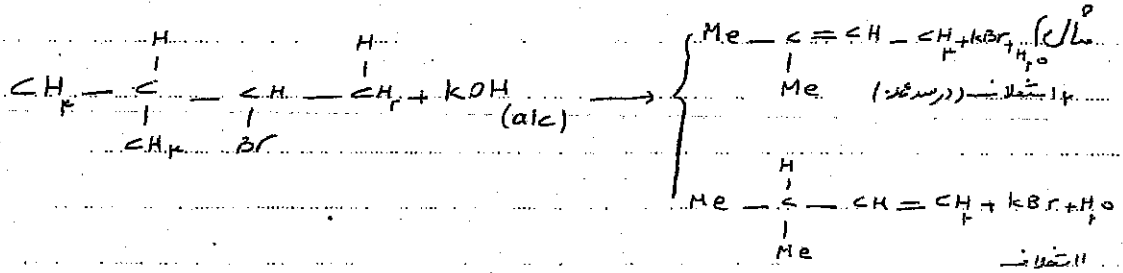
* چون آزادی عمل OH در الکل بیشتر است و حذف بازی این بیشتر است از KOH (alc) استفاده می کنیم.

KOH (alc) ⋙ KOH (aq) و حذف بازی

* دانش به سمت E_2 می رود در طی نوع زمن ندارد اما به شرط اینکه زمن مجاور هیدروژن داشته باشد.

---

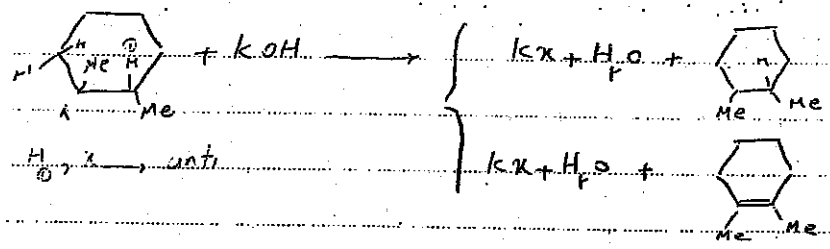
* بهتر است H که می خواهد جدا شود X نسبت anti به هیدروژن داشته باشد و در این صورت OH- X را به راحتی از بین می برد.



BookLetDownload.com

Subject:

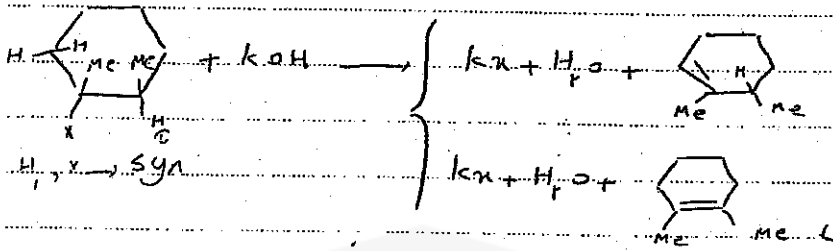
Year. Month. Date. ( )



۱۳ استخلافی

H2, X2 → anti

۱۴ استخلافی (دوبرابر)



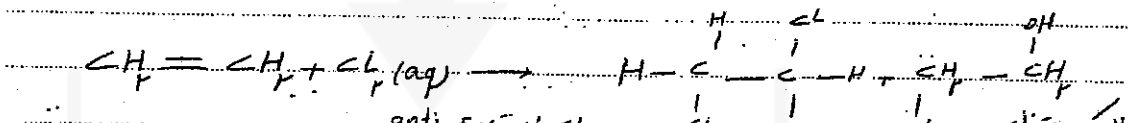
چون H2, X2 → syn می‌دهد → syn X2, H2

طرف با استخلاف بیشتر، پایدارتر است

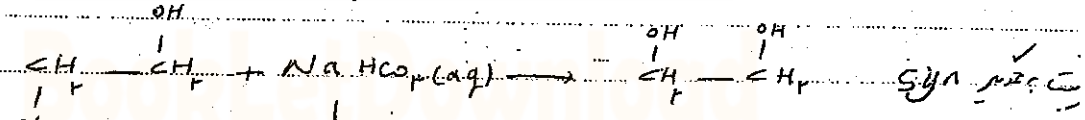
حذف anti در حلقه‌های شش‌عضوی ترجیح دارد

برای تهیه دی‌ال‌ها مثلاً ۲ روش از اکسایش آلکن‌ها با $KMnO_4$ سرد و رقیق و ازونولیز داریم.

دیگر استاد از برای H^+ و H_2O بود حال روش دیگری از این خواص ارائه دهم.



۲-کلرواتانول — anti محصول با Cl



اول

$Na^+ + HCO_3^- + H_2O \rightarrow H_2O + CO_2 + NaH$

این واکنش‌ها سریع و در آب سود تولید می‌کنند تا OH^- قوی‌تر از Cl^- باشد و SN_2 یا E_2 صورت گیرد.

ضعیف SN_1 یا E_1 صورت می‌گیرد.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

آلکین‌ها چه؟

فرمول کلی آلکین‌ها به صورت C_nH_{2n-2} $(n \geq 2)$ است:

اتین	$H-C \overset{\pi}{\equiv} C-H$	C_2H_2	$n=2$
پروپین	$H-C \equiv C-CH_3$	C_3H_4	$n=3$
۱-بوتین	$H-C \equiv C-CH_2-CH_3$	C_4H_6	$n=4$
۲-بوتین	$CH_3-C \equiv C-CH_3$		

نکته: همه‌ی آلکین‌ها به صورت sp بوده و شکل‌های ساختاری حفظ باشد.

می‌خواهیم آلکین‌ها را با آلکن‌ها و آلکان‌ها مقایسه کنیم:

اتین	$H-C \equiv C-H$	sp	دوتا الکترون‌دوست؟
اتن	$CH_2=CH_2$	sp^2	$\Rightarrow sp > sp^2 > sp^3$
اتان	CH_3-CH_3	sp^3	

هرچه ابر الکترونی در یک جهت حرکت کند، هیبریدی که آن را تشکیل می‌دهد، مثبت‌تر و الکترون‌کشنده‌تر است.

هیبریدی که در آلکین‌ها اوربیتال‌ها را تشکیل می‌دهد، ۵۰٪ کاراکتر s دارد.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

جدا شدن H اسیدی -

۱) $H-C\equiv C-H + Na^{+}NH_2^{-} \longrightarrow NH_3 + H-C\equiv C-Na$

(بسیار اسیدی)

۲) $H-C\equiv C-Na + Na^{+}NH_2^{-} \longrightarrow NH_3 + Na-C\equiv C-Na$

مثال/ $CH_3-C\equiv C-H + Na^{+}NH_2^{-} \longrightarrow NH_3 + CH_3-C\equiv C-Na$

این H ها اسیدی نیستند

۲) $CH_3-C\equiv C-CH_3 + Na^{+}NH_2^{-} \longrightarrow N.R.$ انجام نمی‌شود.

H اسیدی ندارند

* نکته: این واکنش‌ها را با آمیلی‌ها، الکیل‌ها نمی‌توان انجام داد.

* نکته: $NaNH_2$ یک باز قوی محسوب می‌شود. لذا برای جدا سازی H اسیدی از آمینی‌ها باید از آن استفاده کرد.

را با آن وارد واکنش نمود.

BookLetDownload.com

همچنین پرسیدار نیز یک باز قوی جهت گرفتن این واکنش محسوب می‌شود:

$CH_3-C\equiv C-H + CH_3-Mg-Br \longrightarrow CH_4 + CH_3-C\equiv C-MgBr$

(g)

از محیط خارج می‌شود

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

$$CH_3-C\equiv C-H + CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Li \xrightarrow{n-Bu-Li} \cdots$$

$$\cdots \underbrace{CH_3-CH_2-CH_2-\underset{H}{CH_2}}_{n-Bu-H} + CH_3-C\equiv C-Li$$

ترکیب آلی - فلزی

نکته: ترکیبات آلی - فلزی بازهای بسیار قوی هستند.

$$R-C\equiv C-Li + R'-X \longrightarrow$$

اگر $R'-X$ ماهیت نفتنی نداشته باشد (نوع اول و یا نوع دوم)، واکنش SN_2 را انجام خواهد داد.

$$\xrightarrow{SN_2} R-C\equiv C-R' + LiX$$

اگر $R'-X$ ماهیت هسته‌دوستی داشته باشد (نوع سوم و حداقل نوع دوم)، واکنش E2 انجام می‌شود.

ابتدا ترکیب آلی - فلزی را تولید کرده و سپس واکنش را انجام دهید.

مثال/ $H-C\equiv C-Na + \underset{Br}{CH_2}-CH_3 \xrightarrow{SN_2} H-C\equiv C-Et + NaBr$

ملکول به یک استیلن بزرگتر تبدیل شد.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

مثال/ $H-C\equiv C-Et + CH_3-MgBr \longrightarrow CH_4 + Et-C\equiv C-MgBr$

$Et-C\equiv C-MgBr + CH_3-CH_2-Br \xrightarrow{SN2} Et-C\equiv C-Et + MgBr_2$

این H اسیدی ندارد.

مثال/ $H-C\equiv C-Na + CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{C}}(CH_3)-CH_2 \xrightarrow{E_2} \ldots$

$\ldots Me-C(=CH_2)-H + H-C\equiv C-H + NaBr$

واکنش افزایش

$-C\equiv C- + X_2 \xrightarrow{\text{حلال}} -C\equiv C- \longrightarrow$

$(\pi\text{-Complex})$

$\longrightarrow C=C + X^- \xrightarrow{\text{افزایش Anti}} C=C + X_2 \xrightarrow{\text{حلال}}$

رای خالص

$\longrightarrow -\underset{X}{\underset{|}{C}}-\underset{X}{\underset{|}{C}}-$

تترا هالید

در این واکنش، حالت متقابل گروه‌های وارد شده به کربن‌های آلکین، ترانس می‌باشد.

پیشنهاد داشته و پیشرفت واکنش به صورت گرمازا است.

BookLetDownload.com

مثال

$$H-C\equiv C-H + HX \longrightarrow \underset{H}{\overset{H}{C=C}}\underset{H}{\overset{X}{}} \xrightarrow{HX} CH_3-\underset{X}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-X$$

مثال

$$CH_3-C\equiv C-H + HX \longrightarrow CH_3-\underset{X}{\overset{}{C}}=\underset{H}{\overset{H}{C}} \xrightarrow{HX} CH_3-\underset{X}{\overset{X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

واکنش آلکین‌ها با آب:

$$-C\equiv C- + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} -\underset{H}{\overset{}{C}}-\underset{OH}{\overset{}{C}}- \quad \text{(الکل)}$$

واکنش استیلن با آب:

$$H-C\equiv C-H + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} \left[H_2C=CH-\ddot{O}H\right] \longrightarrow$$

مطابق با قاعده مارکونیکوف

(انول)

$$\rightleftharpoons CH_3-\overset{H}{\underset{}{C}}=O \quad \text{(آلدهید)}$$

در واکنش آلکین‌ها با آب، OH به کربن sp^3 متصل شده و ناپایدار است. اما در واکنش استیلن با آب OH به کربن sp^2 متصل شده و پایدار است (انول) پس واکنش به سمت تولید انول پیش می‌رود.

پیش‌بینی: علامت $\rightleftharpoons$ نشان می‌دهد که واکنش تعادلی است و به سمت مولکول پایدارتر پیش می‌رود.

BookLetDownload.com

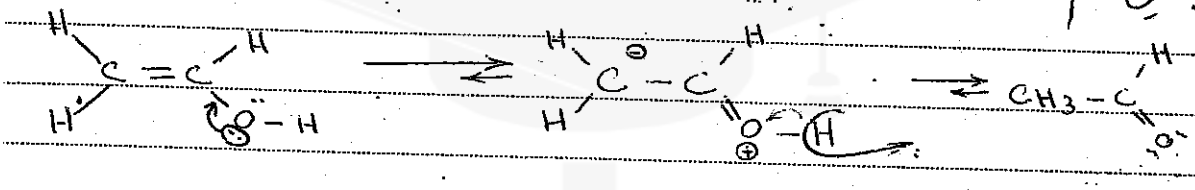
Year. Month. Day. Subject.

مثال/ $CH_3-C\equiv C-H + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4}$ [$CH_3-C(:\ddot{O}H)=CH_2$] (انول)

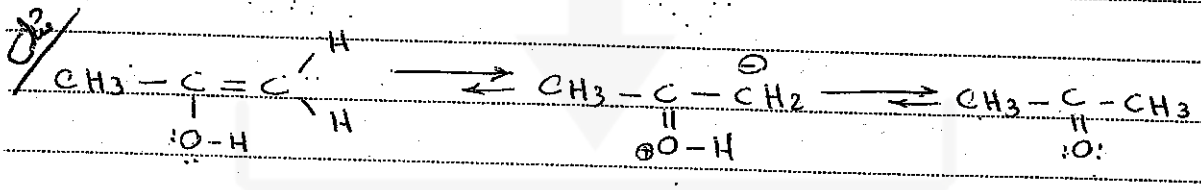
$\rightleftharpoons$ $CH_3-C(=O)-CH_3$ (کتون)

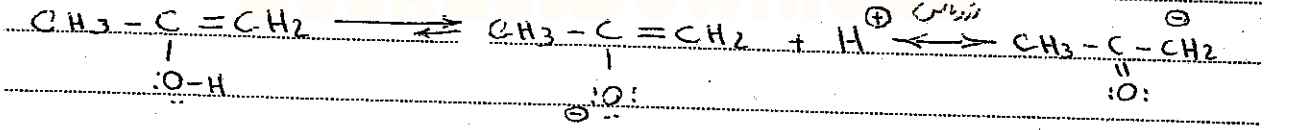
نکته: در OH به کربن sp^2 متصل شد، انول می‌سازد

تبدیل فرم انول به کتون:



مثال/





تعادل بین انول و کتون را تاتومری می‌نامند

BookLetDownload.com

واکنش‌های احیا (هیدروژن‌دار شدن) -

$$-C\equiv C- + H_2 \xrightarrow[CaCO_3+\Delta]{Pd,\ C} \underset{H}{\overset{}{C}}=\underset{H}{\overset{}{C}}$$

افزایش به صورت Syn

نکته: کاتالیزورهای این واکنش را دانشجوی به نام لیندلار کشف کرده.

مکانیسم:

$$-C\equiv C- \xrightarrow{\Delta} \underset{H}{\overset{}{C}}=\underset{H}{\overset{}{C}} \longrightarrow \underset{H}{\overset{}{C}}=\underset{H}{\overset{}{C}}$$

(p, b, b, p)

هیدروژن‌دار شدن به صورت Anti:

$$-C\equiv C- \xrightarrow[\text{مایع } NH_3]{Na \text{ یا } Li} \underset{H}{\overset{H}{C}}=\underset{}{\overset{}{C}}$$

نکته: Li/Na ، NH_3 مایع کاتالیزور نیستند.

نکته ۲: اگر بجای آمونیاک مایع مشتق، واکنش، ماند در سری ای ام رشد.

مکانیسم:

$$-\overset{\ddot{}}{C}\equiv\overset{\ddot{}}{C}- + Li \longrightarrow -\dot{C}=\ddot{C}- + Li^{\oplus} \xrightarrow{Li^{\ominus}} \underset{Li^{\oplus}}{\overset{Li^{\ominus}}{C}}=\underset{}{\overset{}{C}}$$

$$\xrightarrow{2\,NH_3} \underset{H}{\overset{H}{C}}=\underset{}{\overset{}{C}} + 2\,Li^{\oplus}NH_2^{\ominus}$$

افزایش به صورت Anti

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

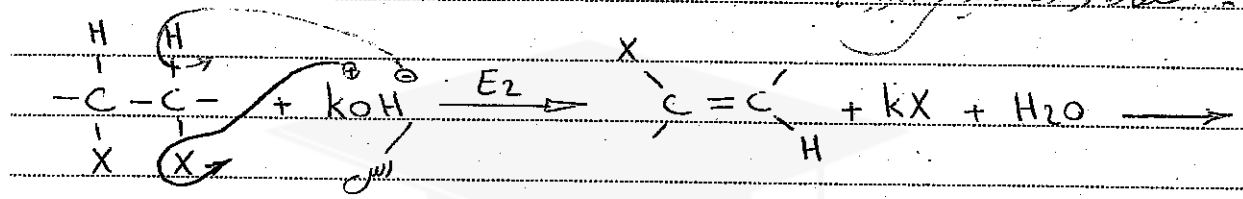
روش های تهیه استیلن ها :

۱- از استفاده مربوط به کلسیم :

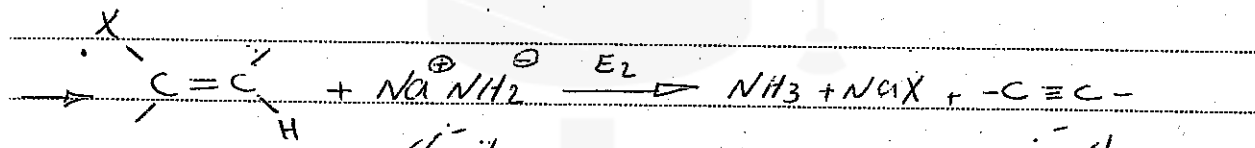
$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

استیلن

۲- از استفاده از روی هالوژنه دار :



$$\xrightarrow{E_2} \quad \overset{X}{\underset{H}{C=C}} \quad + kX + H_2O \longrightarrow$$



$$\xrightarrow{E_2} NH_3 + NaX + -C\equiv C-$$

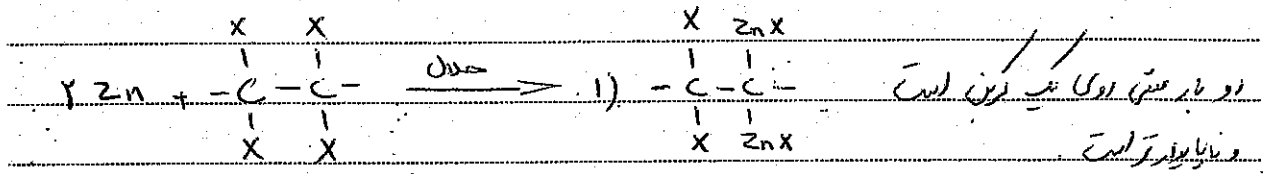
باز قوی

استیلن

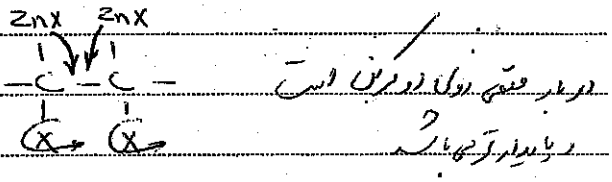
BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

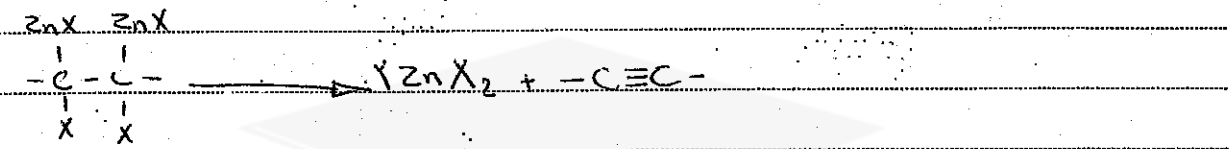
۳- استفاده از ترکیبات دی هالوژن دار

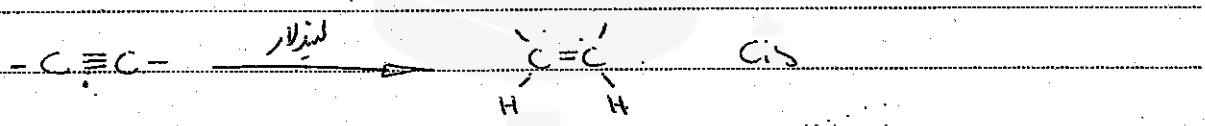


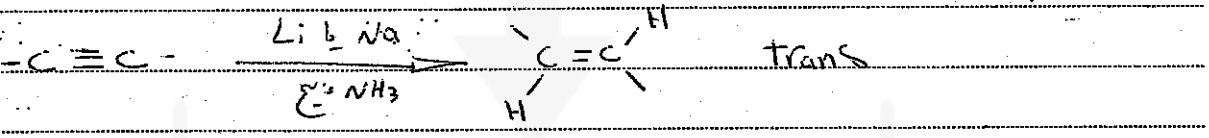
دو اتم هالوژن روی یک کربن است و ناپایدارتر است



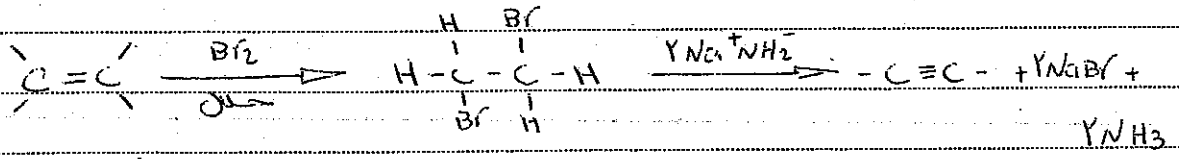
دو اتم هالوژن روی دو کربن است و پایدارتر می باشد







می خواهیم آلکن cis و trans را به هم تبدیل کنیم:



BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

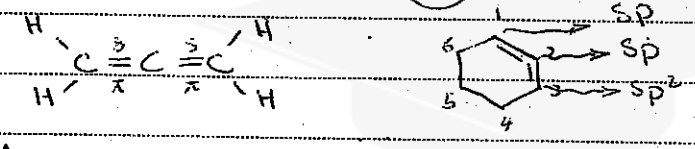
دی ان ها

دی ان ها دو پیوند π دارند که این دو پیوند π با بین هسته ای قرار دارند یا در بین یک کربن.

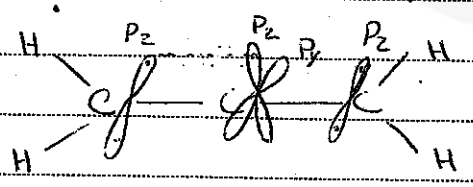
دی ان ها را به سه دسته زیر تقسیم بندی می کنند:

۱) متوالی:

دی ان متوالی به دی ان ای اطلاق می شود که پیوندهای دوگانه پشت سر هم قرار گرفته باشند مانند:



مثل کی بنزن:

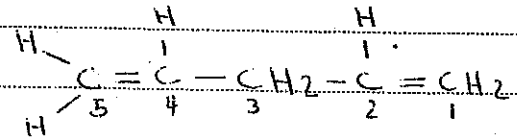


نکته: در دی ان های متوالی، پیوند راست به چپ پیوندهای π متوالی هم عمود هستند.

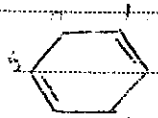
۲) مجزا:

در این نوع دی ان های پیوندهای دوگانه از نظر قرارگیری بین پیوندهای دوگانه یک یا چند پیوند ساده فاصله دارند.

مثل:



نوع ۱ - پنتادی ان



نوع ۲ - سیکلو هگزا دی ان

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

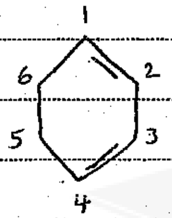
۳) مزدوج :

در این نوع دی ان کربن های sp^2 در کنار یکدیگر قرار داشته و یکی در میان هستند.

۱و۳- بوتادی ان $CH_2=CH-CH=CH_2$

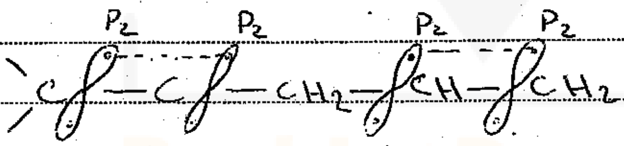
۱و۳- پنتادی ان $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$

۱و۳- سیکلوهگزادی ان



پایداری دی ان ها :

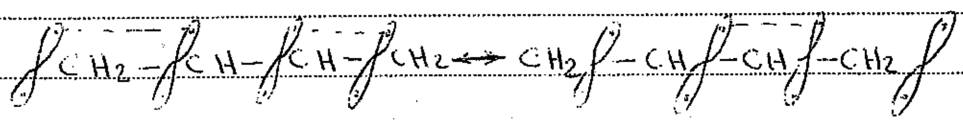
در دی ان های متوالی اثر رزونانس وجود ندارد چون دو پیوند دوگانه بر هم عمود و موازی نیستند که بتوانند با هم همپوشانی کنند.



در دی ان های مجزا هم اثر رزونانس وجود ندارد چون بین پیوندهای دوگانه کربن اشباع شده وجود دارد مانند شکل زیر.

اما در دی ان مزدوج اثر رزونانس وجود داشته و نسبت به دو نوع قبلی پایدارتر است.

$CH_2=CH-CH=CH_2 \longleftrightarrow \dot{C}H_2-CH=CH-\dot{C}H_2$



BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

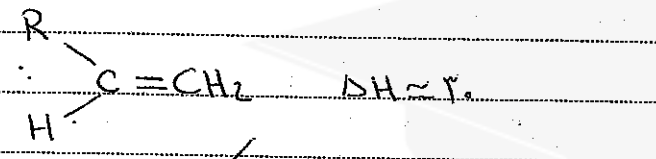
* در دین دو فرم $CH_2=CH-CH=CH_2$ و $CH_2-CH=CH-CH_2$ ، اولی پایدارتر است.

به دو علت:

۱) تعداد کل پیوندهای آن بیشتر است (۱۱ در مقابل ۱۰)

۲) در مولکول اول تمام کربن‌ها اکتت دارند در حالیکه در فرم دوم اینطور نیست.

توجیه علمی پایداری دی ان ها:



تر استولاف — در استولاف

دی ان مجزا: $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ ⟹ ΔH تئوری = ۶۰

ΔH هر پیوند ۲۰ ، ΔH هر پیوند ۲۰

ΔH عملی ۶۰٫۶۷

دی ان مزدوج: $CH_2=CH-CH=CH_2$ ⟹ ΔH تئوری = ۶۰

ΔH هر پیوند ۳۰ ، ΔH هر پیوند ۳۰

ΔH عملی ۵۴

از روش عملی فهمیدیم که دی ان مزدوج پایدارتر است.

BookLetDownload.com

واکنش بوتادی ان با اسید هیدروژن دار:

اثر HX -

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + HX \longrightarrow ?$$

مکانیسم:

۱) $HX \rightleftharpoons H^+, X^-$

۲) $CH_2=CH-CH=CH_2 + H^+ \longrightarrow$

۲') $CH_2=CH-\overset{H}{\underset{|}{C}}H-\overset{\oplus}{C}H_2$ ناپایدار

۲'') $CH_2=CH-\overset{\oplus}{C}H-\overset{H}{\underset{|}{C}}H_2$ پایدار

$CH_2=CH-\overset{\oplus}{C}H-\overset{H}{\underset{|}{C}}H_2 \longleftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2-CH=CH-\overset{H}{\underset{|}{C}}H_2$ (رزونانس)

کربوکاتیون آلیلی نوع دوم ⟷ کربوکاتیون آلیلی نوع اول (پایدارتر)

X^- ↓ X^- ↓

۳) $CH_2=\overset{4}{C}H-\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H_2$ (X, H) ⟵ $CH_2-CH=CH-CH_2$ (X, H)

۳,۱ برادی

اثر آلیلی ۱و۳ / آلیلی یک استخلافی

اثر آلیلی نوع ۱ / آلیلی دو استخلافی

توجه: اگر واکنش بوتادی ان / آلیلی انجام شود، ابتدا کربوکاتیون نوع دوم تشکیل شده و سپس احتمال

BookLetDownload.com

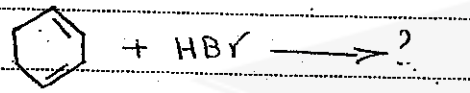
Year. Month. Day. Subject.

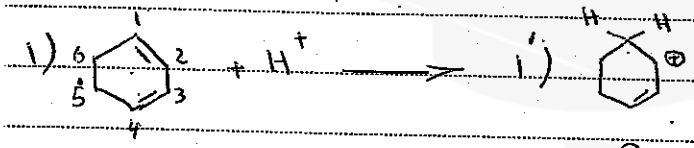
واکنش آروماتیک کم است چون انرژی لازم برای از آروماتیک خارج شدن وجود ندارد پس محصول با استحلاف کمتر به مقدار بیشتری

تولید می‌شود.

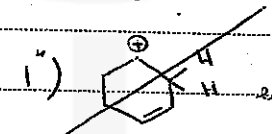
حال اگر واکنش در دمای بالا انجام گیرد، انرژی لازم برای از آروماتیک خارج شدن وجود دارد پس محصول با استحلاف بیشتر،

به مقدار اندکی تشکیل خواهد شد.

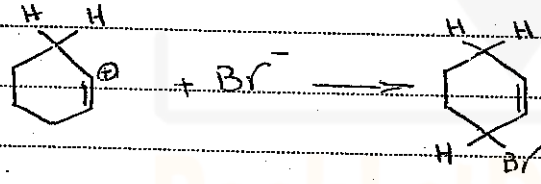


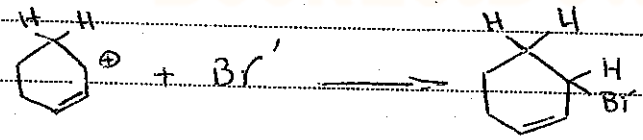


بار مثبت با ماند دوطایی دوزوجایی راشته و پایدار است



بین با بار مثبت و ماند دوطایی دور از انتظار شده وجود دارد

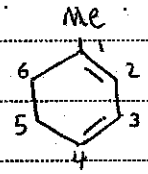




دو محصول بدست آمد.

BookLetDownload.com

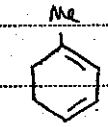
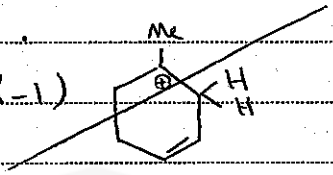
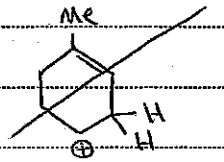
Year. Month. Day. Subject.

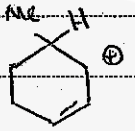
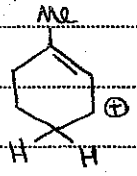


+ HBr ⟶ ?

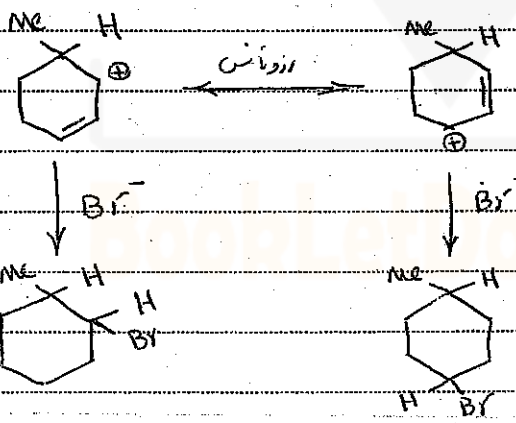
دی ان تریدج

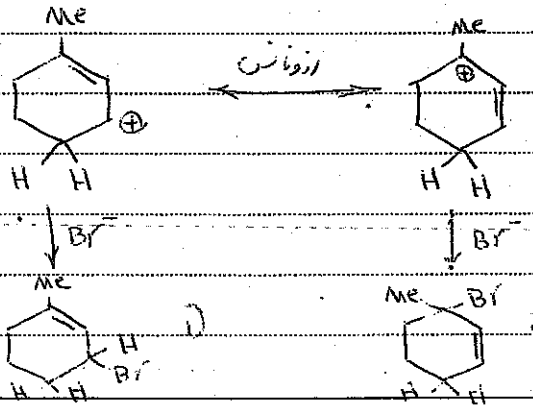
۱) $HBr \rightleftharpoons H^+ + Br^-$

۲)  + H^+ ⟶ ۲-۱)  ۲-۲) 

۲-۳)  ۲-۴) 

در مکانیسم ۱-۲، ۲-۲ با توجه به پایداری کربوکاتیون از نظر رزونانس، کربوکاتیون ۲-۲ پایدارتر است

۳-۱) 

۳-۲) 

۱) ۳ و ۲ استخلافی - محصول ترمودینامیکی

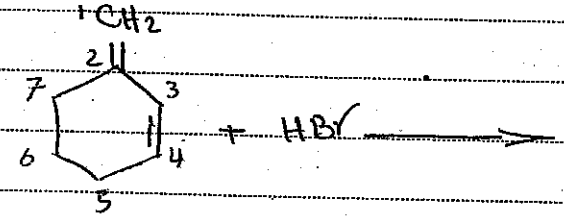
۲) ۲ استخلافی - محصول سینتیکی

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

نکته: همراه اثر مزومری بر اثر القایی برتری دارد.

تمرین - واکنش HBr با دی ان مزدوج زیر کامل کرده و مکانیسم آن را بنویسید.



واکنش دی ان مزدوج با هالوژن ها:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + X_2 \xrightarrow{\text{حلال}}$$

(غیر از فلوئور)

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow CH_2=CH-\overset{\oplus}{C}H-CH_2 \xrightarrow{X^\ominus}$$

(*)

π-complex

$$\xrightarrow{X^\ominus} CH_2=CH-\underset{X}{CH}-CH_2$$

Anti افزایش به صورت

(*) از این قسمت این واکنش می تواند به صورت زیر هم پیش برود.

$$CH_2=CH-CH-CH_2 \longleftrightarrow \overset{\oplus}{C}H_2-CH=CH-CH_2$$

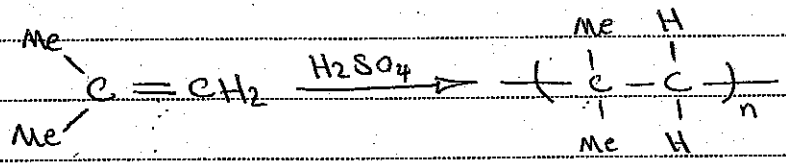
$$\xrightarrow{X^\ominus} \underset{X}{CH_2}-CH=CH-\underset{X}{CH_2}$$

(فرآورده Anti یا Syn)

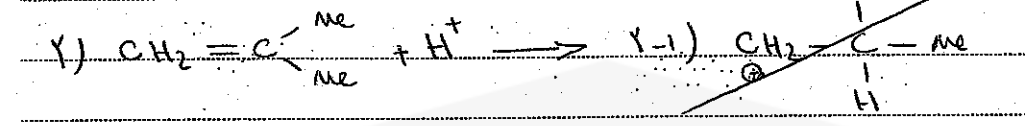
BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

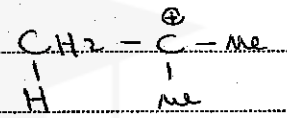
پلیمریزاسیون زنجیری



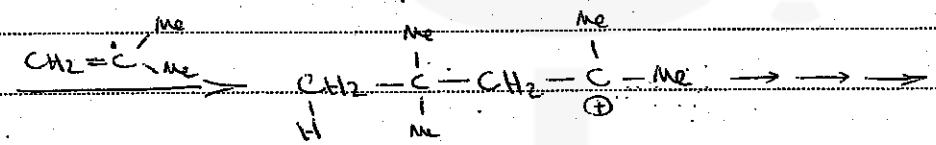
۱) $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$

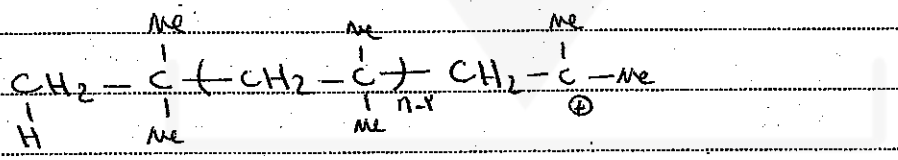
۲) 

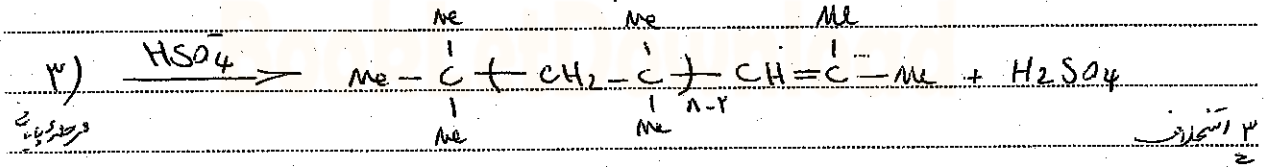
کربوکاتیون نوع اول



کربوکاتیون نوع سوم

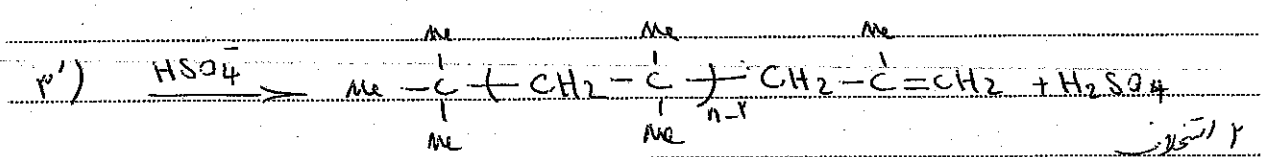




۳) 

فرآورده پایانی

۳ استخلاف

۳') 

۲ استخلاف

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

$$Me-\overset{Me}{\overset{|}{C}}=CH_2 + H_2O \xrightarrow{BF_3}$$

1) $BF_3 + H_2O \longrightarrow F-\overset{F}{\overset{|}{B}}(\ominus)-\overset{\oplus}{O}H_2 \rightleftharpoons F_3B^{\ominus}-OH + H^+$

2) $H^{\oplus} + CH_2=\overset{Me}{\overset{|}{C}}-Me \longrightarrow$ 2-1) $CH_2-\overset{Me}{\overset{|}{\underset{H}{C}}}(\oplus)-Me$ نوع اول

2-2) $CH_2-\overset{Me}{\overset{|}{\underset{\oplus}{C}}}-Me$

$$CH_2=C(Me)_2 \longrightarrow CH_2-C(Me)_2-CH_2-C(Me)_2^{\oplus} \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow$$

$$CH_2-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-\left(CH_2-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}\right)_{n-2}-CH_2-\underset{\oplus}{\overset{Me}{C}}-Me$$

3) $\xrightarrow{F_3B-OH}$ $CH_3-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}-\left(CH_2-\underset{Me}{\overset{Me}{C}}\right)_{n-2}-CH_2-\underset{OH}{\overset{Me}{C}}-Me + BF_3$

$n\,CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{\text{پراکسید}}$ پلیمر

1) پراکسید: $R-O-O-R' \longrightarrow R-\ddot{O}\cdot + R'-\ddot{O}\cdot$

2) $CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{Radical}$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

۲-۱) $\dot{C}H_2-CH-CH=CH_2$ ✗ می‌تواند رزونانس داشته باشد و نوع اول است

Rad

۲-۲) $Rad-CH_2-\dot{C}H-CH=CH_2$ ✓ می‌تواند رزونانس داشته باشد و نوع دوم است

(*)

$\longrightarrow Rad + CH_2-\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{\dot{C}H} + CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow$

$\longrightarrow Rad-CH_2-\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{\dot{C}H} \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow$

$Rad + CH_2-\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{CH}\overset{}{\rightarrow}_{n-1} CH_2-\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{\dot{C}H}$

۳-۱) $\xrightarrow{Rad}$ $Rad + CH_2-\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{CH}\rightarrow_n Rad$ مرحله رشد

۳-۲) $\xrightarrow{Rad}$ $Rad + CH_2-\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{CH}\rightarrow_{n-1} CH=\underset{\underset{CH=CH_2}{|}}{CH} + Rad-H$

Boorlet Download

دلیل رزونانس ۲،۱

(*) از مرحله (۲-۲) می‌توان رادیکال را این طور پیش برد:

$Rad-CH_2-\dot{C}H-CH=CH_2 \longleftrightarrow Rad-CH_2-CH=CH-\dot{C}H_2$

$Rad-CH_2-CH=CH-CH_2 + CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow$

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

$$\rightarrow Rad-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\overset{\curvearrowright}{CH}-\overset{\curvearrowright}{CH}=CH_2$$

$$\rightarrow Rad-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-\dot{C}H_2 \rightarrow\rightarrow\rightarrow$$

$$\rightarrow\rightarrow\rightarrow Rad+\underset{n-1}{CH_2-CH=CH-CH_2}+CH_2-CH=CH-\dot{C}H_2$$

$$Rad \rightarrow Rad+\underset{n}{CH_2=CH-CH=CH_2}+Rad$$

طبیعی از پلیمرهای ۱ و ۲

تهیه از الکل‌ها

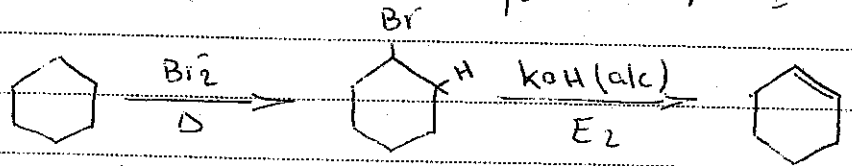
$$\overset{OH}{\overset{|}{CH_2}}-CH_2-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{CH_2}} \xrightarrow[\Delta]{H^+} 2H_2O+CH_2=CH-CH=CH_2$$

استفاده از دی هالیدها

$$CH_3-\overset{Br}{\overset{|}{CH}}-\overset{Br}{\overset{|}{CH}}-CH_3+KOH \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+KBr+2H_2O$$

تهیه از حلقه‌ها

برای تهیه دی ان جفتی از سیکلوهگزان استفاده می‌کنیم؟

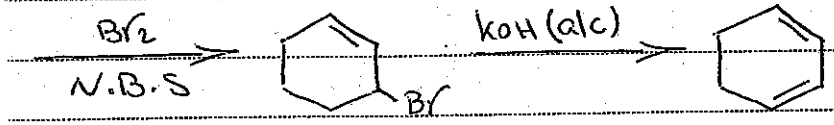


$\xrightarrow[N.B.S]{Br_2}$ (بنزیل)

واکنش جانشینی رادیکالی

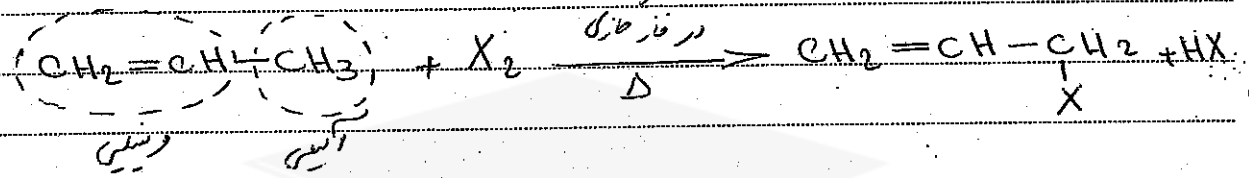
BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.



توجه – برای برومه کردن به کمک N.B.S جهت و جلوگیری حاصل شده و جهت ساختن بالن، مطلب زیر را بخوانید

هالوژن دار کردن آلیل بنزن ها –



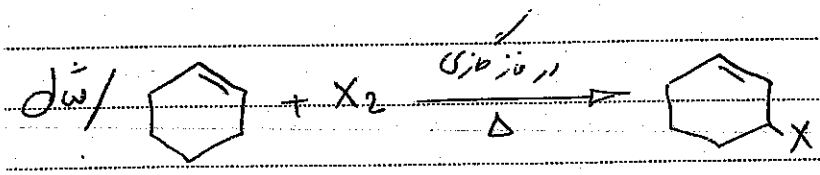
مکانیسم/

۱) $X_2 \xrightarrow{\Delta} 2\dot{X}$

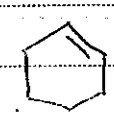
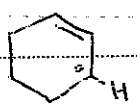
۲) $\dot{X} + CH_2=CH-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH-\dot{C}H_2 + HX$

رادیکال آلیلی (رزونانس دارد و پایدار است)

۳) $CH_2=CH-\dot{C}H_2 + X_2 \longrightarrow CH_2=CH-CH_2 + \dot{X}$
X

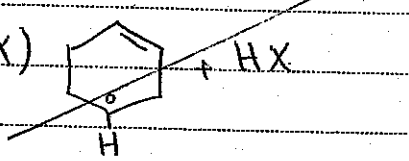


۱) $X_2 \xrightarrow{\Delta} 2\dot{X}$

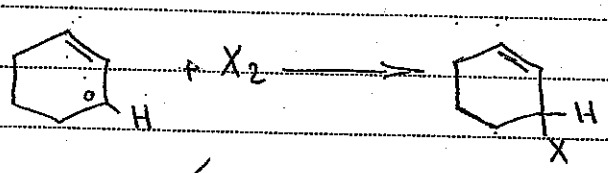
۲) $\dot{X}$ +  ⟶ ۲-۱)  + HX

BookLetDownload.com

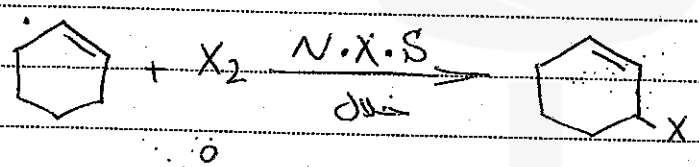
Year. Month. Day. Subject.

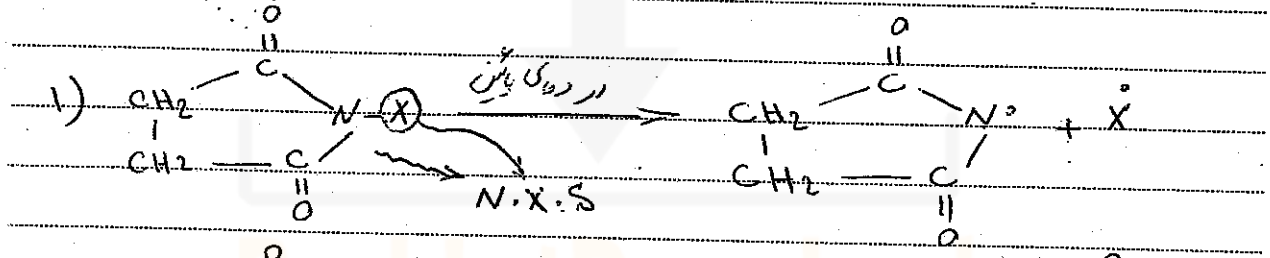
۲-۲)  + HX

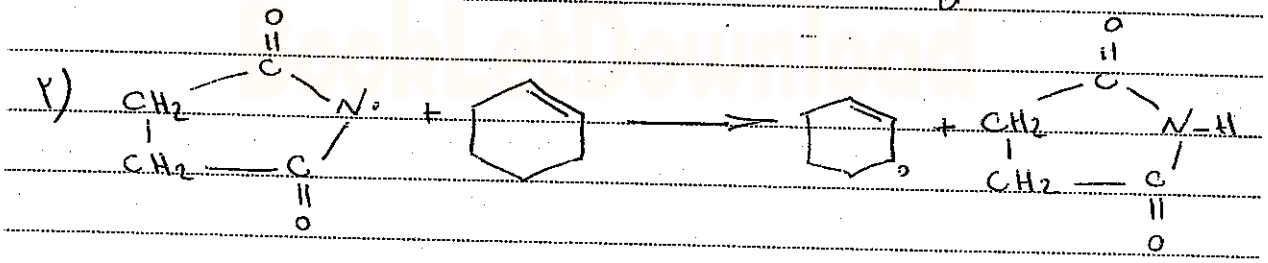
تک الکترون با باند دوجانبه الکترونس نداشته و بنابراین است.

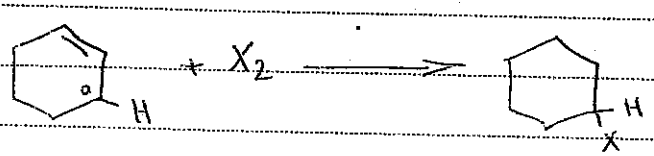
۳) 

انجام واکنش در فاز گازی انرژی زیادی لازم دارد. طی انرژیات در اثر حرارت بالا، واکنش بصورت تخریبی پیش میرود. حال اگر بخواهیم H آنرا در روی پایین جدا کرده و بجای آن هالوژن قرار دهیم، باید روش زیر را در نظر بگیریم:







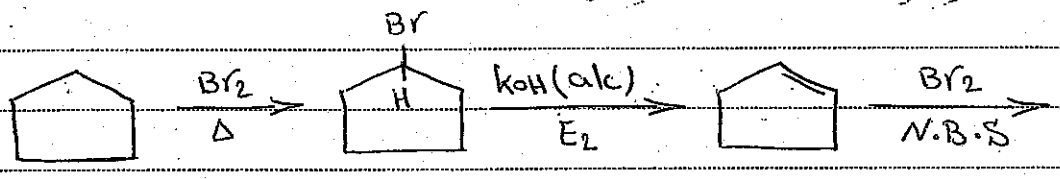
۳) 

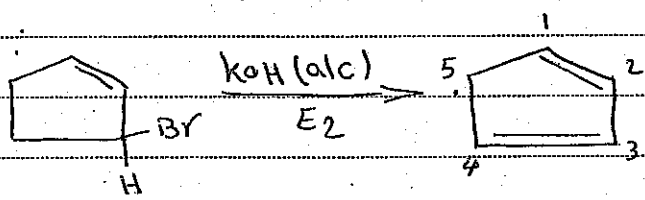
* در N.B.S عنصر جذب X، Br در نظر گرفته شده است.

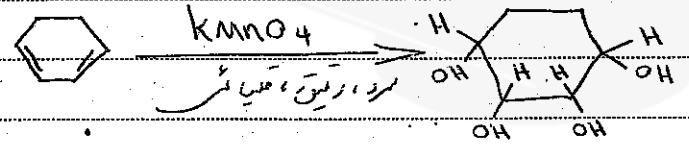
BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

تهیه ۱و۳ سیکلوپنتادین از ۱-برمو سیکلوپنتان



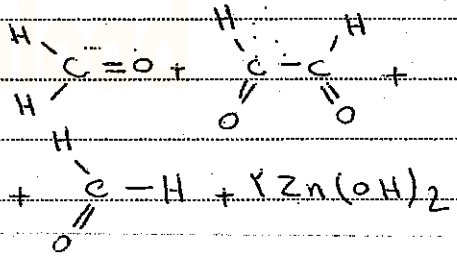


* 

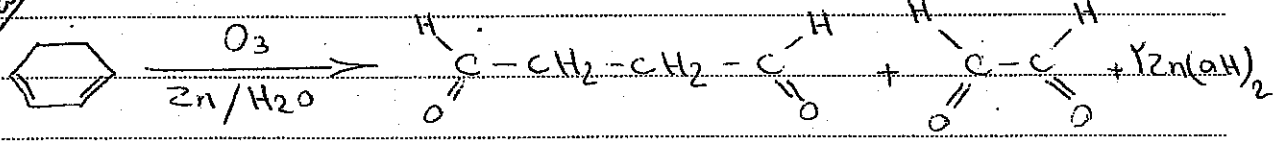
* $CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{سرد، رقیق، قلیایی}]{KMnO_4} CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$

واکنش O_3 با دی‌ان‌ها

مثال

$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow[Zn/H_2O]{O_3}$  $+ 2Zn(OH)_2$

مثال



BookLetDownload.com

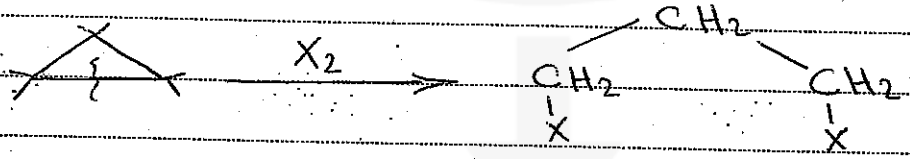
Year. Month. Day. Subject.

سیکلو آلکان‌ها -

اولین سیکلو آلکان، ۳ کربنه است و بدین ترتیب تا تعداد کربن‌های بالاتر ادامه می‌یابد.

در سیکلو آلکان‌ها، کربن‌ها هیبرید sp^3 دارند. هیبرید sp^3 به معنای وجود زاویه 109.5° بین کربن‌ها است. اما فرض کنید در حلقه‌ی ۳ و ۴ تایی، زاویه‌ی بین کربن‌ها کمتر از این مقدار است (60° و 90°). این اختلاف زاویه را "فشار زاویه‌ای" می‌نامند.

حلقه‌ی ۵ و ۶ تایی ترجیحاً حول زاویه‌ی 109.5° دارند و فشار زاویه‌ای در آن‌ها قابل چشم‌پوشی است.



همانطور که ملاحظه می‌کنید به علت فشار زاویه‌ای بیش از حد وارش به صورت تخریب پیش رفته و پیوند C-C می‌شکند.

تولید حرارت ...

روش اول /

$$\text{C=C} + \text{CH}_2\text{-I}_2 \xrightarrow[\text{حلال}]{Zn(Cu)} ZnI_2 + \text{Cu} + \text{C-C}$$

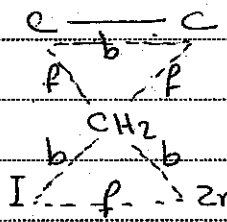
(در این Zn) Zn(Cu) نوعی از فلز روی است که مقداری مس به آن اضافه شده است.

BookLetDownload.com

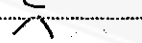
Year. Month. Day. Subject.

مکانیسم /

1) $H-\underset{\underset{I}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-I + Zn(Cu) \longrightarrow H-\underset{\underset{I}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-ZnI + Cu$

2) $\diagup C=C \diagdown + H-\underset{\underset{I}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-ZnI \longrightarrow$ 

$\longrightarrow \diagup C-C \diagdown + ZnI_2$



ادیشن دزم /

$\diagup C=C \diagdown + CH_2N_2 \xrightarrow[h\nu]{\Delta} \diagup C-C \diagdown + N_2(g)\uparrow$ خارج میشود

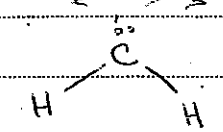
دی آزو متان

1) $\overset{\ominus}{C}H_2-\overset{\oplus}{N}=\ddot{N} \longleftrightarrow CH_2=\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{\ddot{N}}:$ از وانس

$h\nu \downarrow \Delta$

$N_2 + \ddot{C}H_2$

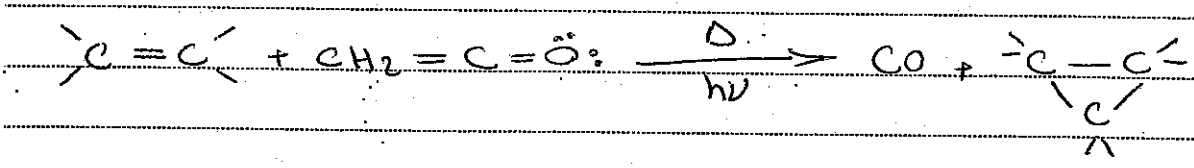
2) $\diagup C=C \diagdown \longrightarrow \diagup C-C \diagdown$

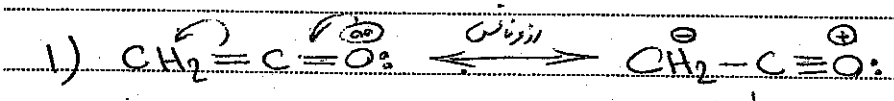


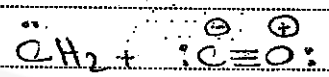
BookLetDownload.com

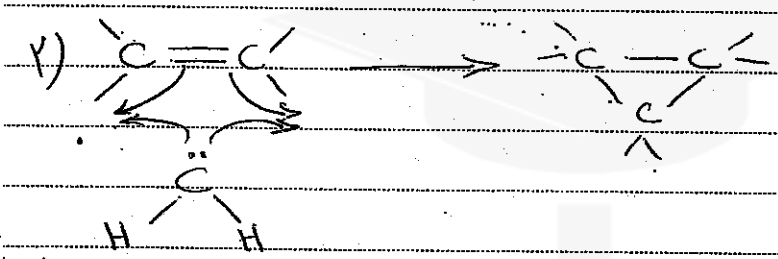
Year. Month. Day. Subject.

واکنش سوم /



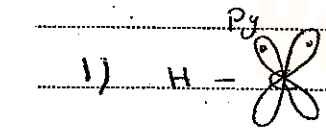
۱) 

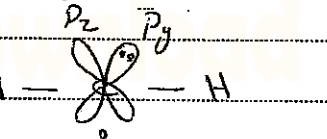


۲) 

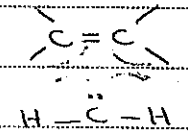
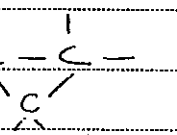
ساختار $\ddot{C}H_2$

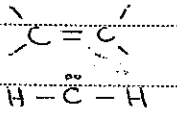
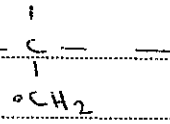
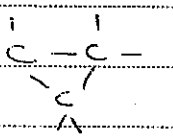
در مورد ساختار CH_2 اختلاف نظر وجود دارد طریقی آنرا به صورت ۱ و بعضی به صورت ۲ میدانند

۱) 
طیف sp

۲) 
طیف sp^2

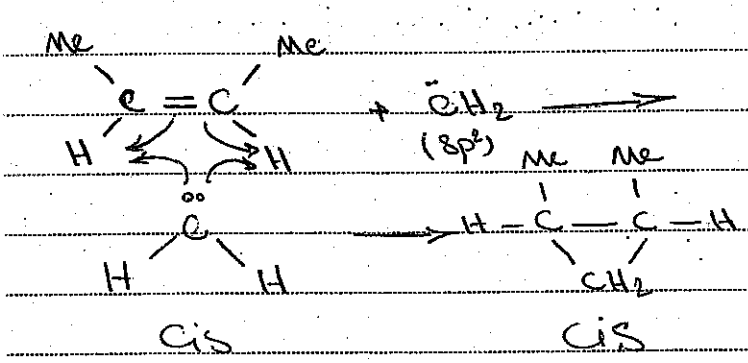
مبارک باشد.

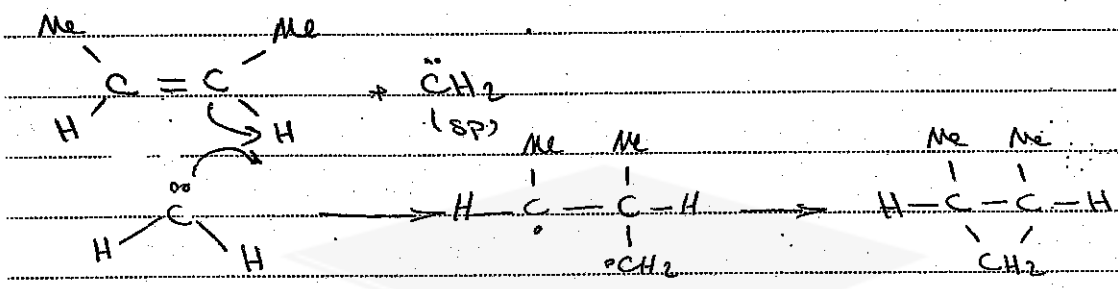
واکنش با آلکن / sp^2   ظرفیتی

sp    غیر ظرفیتی

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.





اگر $\ddot{C}H_2$ sp در ابتدا cis باشد، در پایان واکنش هم فرآورده cis و هم فرآورده Trans بدست آمده.

اگر واکنش در سیستم حلال انجام شود، sp^2 را خواهیم داشت که در این حالت شیمی فضایی آلکنی با بازده حاصل

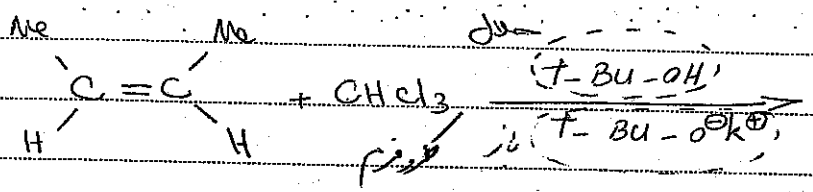
برگشت خواهد شد.

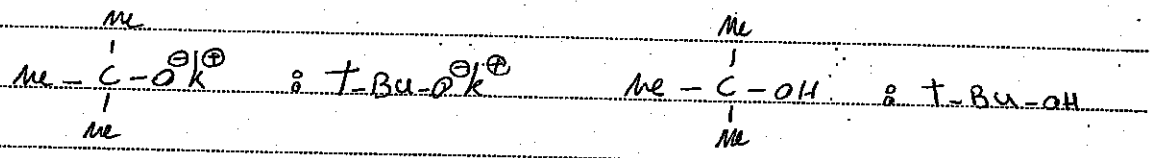
و اگر واکنش در حالت گاز انجام پذیرد، sp را خواهیم داشت که در این حالت واکنش فرآورده و شیمی فضایی آلکنی

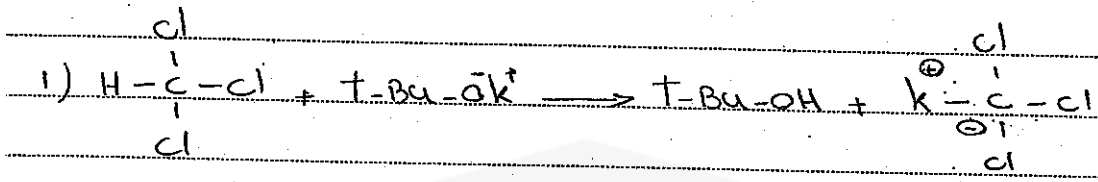
با محصول همسان است برگشت.

BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

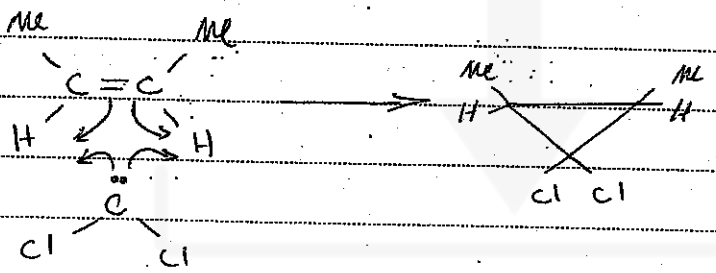






۲) $K^{+}\,\overset{\ominus}{C}Cl_3 \longrightarrow KCl + \ddot{C}Cl_2$

$:CCl_2$ چون در سیستم حلال است پس ساختار SP^2 دارد.



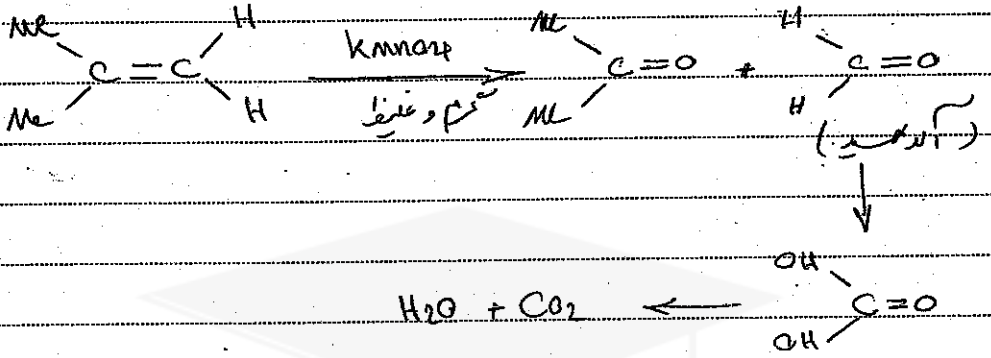
BookLetDownload.com

Year. Month. Day. Subject.

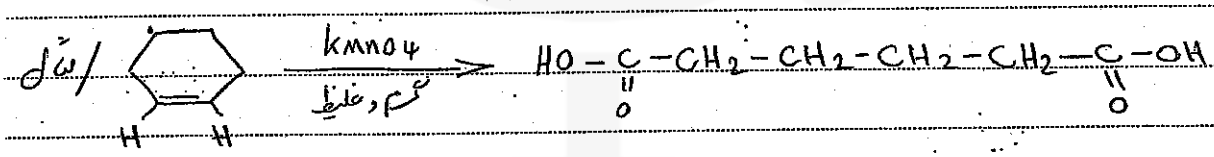
نکته - استفاده از $KMnO_4$ گرم و غلیظ باعث شکسته شدن پیوند دوگانه شده و کتون تولید میکند. برعکس این

فرایند اگر آلدهید تولید شود، $KMnO_4$ خود آلدهید را اکسید میکند. به مثال ها دقت کنید.

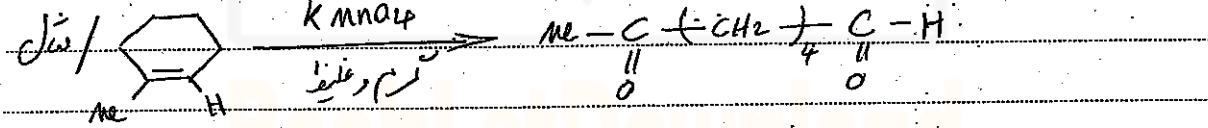
مثال/



مثال/



مثال/



BookLetDownload.com

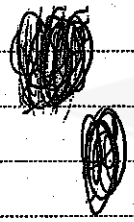
Subject:

Year. Month. Date. ( )

۱- استیلن و مشتقات آلکیل هالید شروع کرده و ۲،۳- دی متیل هگزن را بسازید

آموزید:

$$HC\equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow H-C\equiv C-Na + R-X$$



۱- هگزاین را از استیلن و یک آلکیل هالید تهیه کنید.

$$H-C\equiv C-H + NaNH_2 \longrightarrow H-C\equiv C-Na \xrightarrow{R-X} C-C-C-C\equiv C$$

$$\longrightarrow C-C-C-C-C\equiv C \xrightarrow[\text{لیندلار}]{H_2} C-C-C-C-C=C$$

بران

$$\xrightarrow{(BH_3)} C-C-C-C-C-C-OH$$

BookLetDownload.com

Subject:

Year. Month. Date. ( )

۱ ساختار آلکینی که در اثر واکنش با $KMnO_4$ غلیظ و گرم ترکیبات زیر تبدیل شده است

۱) $CH_3-CH_2-COOH + CO_2$ را رسم کنید

$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{گرم و غلیظ}]{KMnO_4} CH_3-CH_2-\overset{H}{\underset{|}{C}}=O + \overset{O}{\overset{\|}{C}}(H)(H)$

$CH_3-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

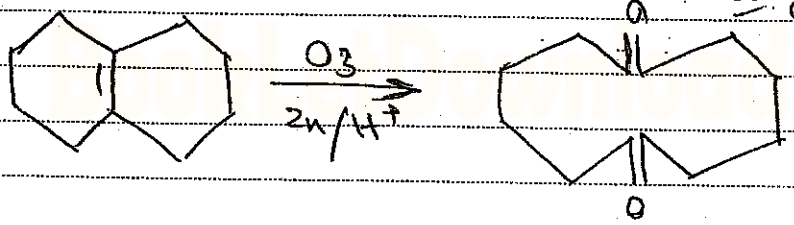
$HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \rightarrow CO_2 + H_2O$

۲) $(CH_3)_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}} + CH_3CH_2-CH_2COOH$

$C-\underset{C}{\underset{|}{C}}=C-C-C-C \xrightarrow[\text{گرم و غلیظ}]{KMnO_4} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=O +$

$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

واکنش زیر را کامل کنید

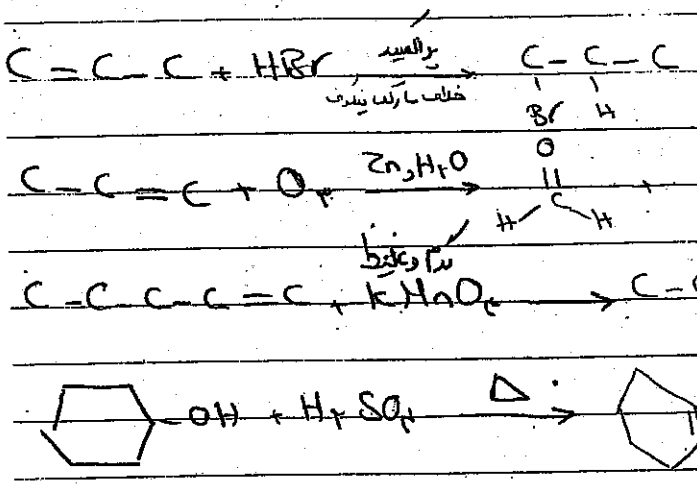


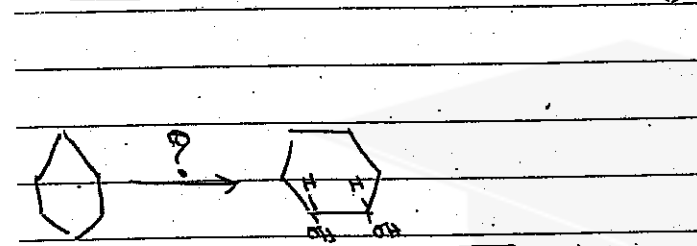
PqPCO

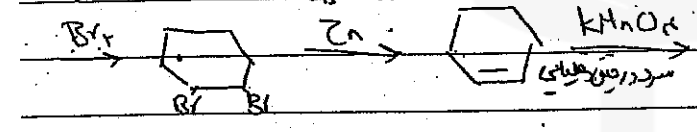
BookLetDownload.com

Subject:

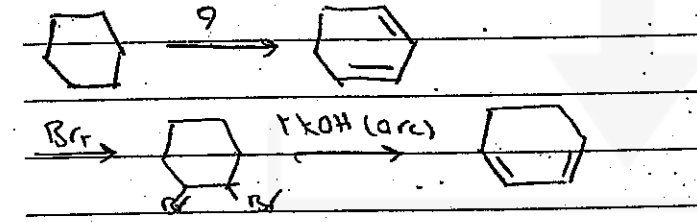
Year: Month: Day:

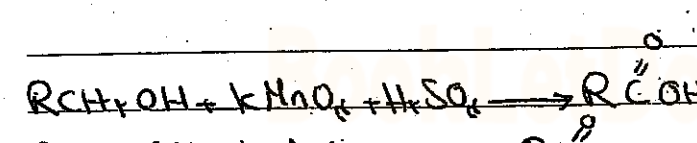


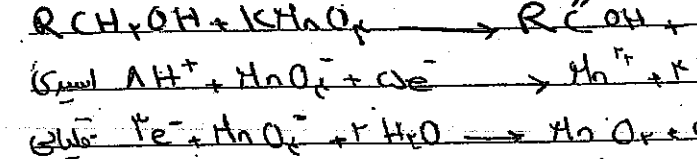




حل برخی تبدیلات زیر را بنویسید







موازنه کنید

اسیدی $RCH_2OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

قلیایی $RCH_2OH + KMnO_4 \longrightarrow R\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + MnO_2 + H_2O$

اسیدی $5H^+ + MnO_4^- + 3e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

قلیایی $3e^- + MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$

اسیدی $RCH_2OH + H_2O \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + 4H^+ + 4e^-$

قلیایی $RCH_2OH + \cdots \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + \cdots$

BookLetDownload.com

Subject:

Year: Month: Day:

۸) ۲ بوتینیل اسید

$C-C-C-OH \xrightarrow{PCC}$

$C-C-C-OH$ ← H^+ محیط اسیدی CrO_3

$C-C-C-OH$ ← $KMnO_4$

$C-C-C=O$ ← PCC

۹) ایزو بوتینیل اسید $C-C(-C)-C-OH$

$C-C(-C)-C=O \xrightarrow{H^+, CrO_3} C-C(-C)-C(=O)-OH$

الکن نوع ۲ برابر اسید یا استر یا سدیم بنزن ـ نوع یک با اسید لیسه کاهی اسید و با اسید لیسه کاهی تبدیل شده و با اسید می دهد الکن نوع ۳ اسیدی نمی شود

$C-C(-X)$ ← X_2

$C-C(-X)$ + $C-C(-X)$ ← $H_2O + X_2$ به صورت X_2 یا X هم می تواند

$C-C$ ← $H_2O + H_2SO_4$ (طبق مارکونیکوف (اگر کل نداری وجود دارد))

$C-C(-X)$ + $C-C(-X)$ + $C-C(-X)$ ← $Cl + H_2O + X_2$

$C-C(-Br)$ ← HBr (در حضور پراکسید (مخالف قاعده مارکونیکوف))

$C-C(-Br)$ ← (در غیاب پراکسید (مطابق ۵ و ۶))

$C=C-C$ ← NBS + X_2 (N بروموسوکسین امید)

$C-C(-OH)$ ← $KMnO_4$ سرد و رقیق و قلیایی

$C(-OH)$ ← H_2O و H^+ پراکسید

BookLetDownload.com

Subject:

Year: Month: Day:

۴) پروپان نیتریل (C-C-CN)

$C-C-OH \xrightarrow{HBr\ \text{غلیظ}} C-C-Br \xrightarrow{CN^-} C-C-CN$

۳) سدیم اتیل متیل اتر $C-C-O-C-C-C$

$R'X + RONa \xrightarrow{CN^-} R'-OR$

هر چی پرده دهنده می‌تر بازه‌ی ترسین باشه بهتره ترنیباشه

$C-C-C-ONa$ بازه‌ی

$C-C-OH + HCl + ZnCl_2 \longrightarrow C-C-Cl$ ①

یا HBr غلیظ $\longrightarrow C-C-Br$

$C-C-C-OH + Na \longrightarrow C-C-C-ONa$ ②

① + ② $\longrightarrow C-C-O-C-C-C$

۵) پروپان ۲-D-۱

$CH_3-\overset{D}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$

$C-C-C \xrightarrow[HCl\ و\ ZnCl_2]{HBr\ \text{غلیظ}} C-C-C-C \xrightarrow[\text{اتر}]{Mg} C-C-C-C \xrightarrow{D_2O} C-C-C-C + MgBr(OH)$

(OH) (Br) (MgBr) (D)

۶) ایزوبوتان

$C-\overset{C}{\underset{|}{C}}-C$ یا $C-\overset{C}{\underset{|}{C}}-C-OH \longrightarrow$ ۱) HBr غلیظ ۲) Mg/اتر ۳) H_2O

(OH)

۷) ۳ متیل هگزان

$C-C-C-\overset{C}{\underset{|}{C}}-C-C$ ($R'X$)

$C-C-\overset{Br}{\underset{|}{C}}-C + Li \longrightarrow C-C-\overset{Li}{\underset{|}{C}}-C + CuI \longrightarrow (C-C-C-\overset{C}{\underset{|}{C}}-C)_2CuLi$ ①

$C-C-C-OH \xrightarrow[\text{غلیظ}]{HBr} C-C-C-Br$ ②

① + ② $\longrightarrow C-C-C-\overset{C}{\underset{|}{C}}-C-C-C$

SAMAN

BookLetDownload.com

Subject:

Year: Month: Day:

ب) B_2H_6 ، OH^- ، H_2O_2

$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$

ج) $NaBH_4$ ، $Hg(OAc)_2$ ، H_2O

$(CH_3)_2CHCH(OH)=CH_2$

بوتانول را از ترکیبات زیر تهیه کنید

الف) 1-بوتن

$CH_2=CH-C\equiv C \xrightarrow[H_2O,OH^-]{(BH_3)_2} C-C=C-C$ (OH روی C دوم)

ب) 1-کلروبوتان

$C-C-C-C-Cl \xrightarrow[NaOH]{OH^-} C-C-C-C$ (OH روی C دوم)

ج) 1-کلروپروپان

$C-C-C-Cl \xrightarrow{Mg/Et_2O} C-C-C-MgCl \xrightarrow{H-C-H} C-C-C-OMgCl \xrightarrow{H_2O} C-C-C-OH + Mg(OH)Cl$

ترکیبات زیر را بر حسب واکنش پذیری با هیدروژن هالید مرتب کنید

الف) 2-هگزانول ب) 3-متیل 3-هگزانول ج) 3-هگزانول د) 3-هگزیل 3-هگزانول ن) 2-متیل 2-پروپانول

با آغاز از الکل های C4 دو مسیر و نیز هر یک از ترکیبات زیر را بیان کنید

1) 2-کلروپروپان

می‌توان از HCl و $ZnCl_2$ نیز استفاده کرد

$C-C=C + HCl + Cl_2 \longrightarrow C-C-C$ (Cl روی C دوم، OH روی C اول)

2) 1-پنتاسین 1-بوتوکسید

$C-C-C-C + K \longrightarrow C-C-C$ (O-K روی C اول)

SAMANE

BookLetDownload.com

Subject:

Year: Month: Day:

$RX + H_2O \longrightarrow$

$RX \longrightarrow R^+ + X^-$

$R^+ + H_2O \longrightarrow R-\overset{+}{O}(H)-H \longrightarrow ROH + H^+$

هرچه‌قدر کربوکاتیون پایدارتر باشد واکنش سریع‌تر

از نظر سرعت واکنش بدین‌گونه است: الکل ۳ > الکل ۲ > الکل ۱

$ROH + H^+ \longrightarrow ROH_2^+ \longrightarrow R^+ + H_2O$

$C-C-C(OH) + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} C=C=C + H_2O$

تهیه الکل‌ها:

$NaBH_4$ و $Hg(OAc)_2$ و H_2O ← جهت‌گیری مطابق مارکوونیکوف

$(BH_3)_2$ و H_2O_2 و H^- ← جهت‌گیری مخالف مارکوونیکوف

H_2SO_4 و H_2O ← جهت‌گیری مطابق مارکوونیکوف (با واکنش بازآرایی)

این دسته‌ها $C=C$ را به $C-C-OH$ تبدیل می‌کنند

$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[NaBH_4]{Hg(OAc)_2} C-C(OH)-CH_3$ (H به کربنی که بیشترین هیدروژن را دارد و OH به کربن کم‌تر هیدروژن‌دار)

(برعکس)

$\xrightarrow[OH^-,\ H_2O_2]{(BH_3)_2} C-C(OH)-C$

$\xrightarrow[H_2SO_4]{H_2O} C-C(OH)=CH_2$ احتمالی به نوترابی ندارد

الکل حاصل از واکنش $CH_2=CH-CH(CH_3)_2$ با هریک از ترکیبات زیر را بنویسید.

الف) H_2SO_4 رقیق (یعنی دارای آب زیاد باشد)

$C-\overset{C}{\underset{|}{C}}-\overset{+}{C}-CH_3 \longrightarrow C-\overset{C}{\underset{|}{C}}-C-C \longrightarrow C-\overset{C}{\underset{|}{C}}(OH)-C-C$

SAMAN

BookLetDownload.com

روش ۱:

$$NaOH + R-X \longrightarrow R-OH + NaX$$

روش ۲: (آب‌دار کردن آلکین‌ها)

$$C=C + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4}$$

۱) $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+, HSO_4^-$

۲) $C=C + H^+ \longrightarrow -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{\oplus}{C}}- \xrightarrow{H_2O} -\overset{|}{\underset{H}{C}}-\overset{|}{\underset{OH}{C}}- + H_2SO_4$

روش ۳:

$$R-MgX + \underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-H \longrightarrow H-\overset{|}{\underset{R}{C}}(-O^{\oplus}-MgX)-H \xrightarrow{H_2O} H-\overset{|}{\underset{R}{C}}(-OH)-H + MgX(OH)$$

(استفاده از سوف ترسیاید)

روش ۴:

$$C=C \xrightarrow[H_2O / NaBH_4]{Hg(O-C(=O)-Me)_2} -\overset{|}{C}(H)-\overset{|}{C}(OH)- \quad \text{(برابر اس مارکوف نیکوف)}$$

(سدیم بورهیدرید)

$$Me-CH=CH_2 \xrightarrow[NaOH,\ H_2O]{(BH_3)_2} Me-CH_2-CH_2-OH \quad \text{(خلاف مارکوف نیکوف)}$$

واکنش لوکاس: (عرف لوکاس)

$$R-OH + HCl \xrightarrow{(ZnCl_2)} R-Cl + H_2O$$

۱) $ZnCl_2 + HCl \longrightarrow ZnCl_3^- + H^+$

۲) $H^+ + R-OH \longrightarrow R-OH_2^+ \longrightarrow R^+ + H_2O$

۳) $R^+ + ZnCl_3^- \longrightarrow R-Cl + ZnCl_2$

$$R-\ddot{O}-R + 2HX \longrightarrow R-X + R'-X + H_2O$$

۱) $2HX \rightleftharpoons 2H^+, 2X^-$

۲) $R-\ddot{O}-R' + H^+ \longrightarrow R-\overset{H}{\overset{|}{\underset{\oplus}{O}}}-R' \longrightarrow R^+ + R'-OH$ ($X^- \rightarrow R-X$)

۳) $R'-OH + H^+ \longrightarrow R'-\overset{\oplus}{O}H_2 \longrightarrow R'^{\oplus} + H_2O$ ($X^- \rightarrow R'-X$)

حمله الکترونوستی الکترونی:

$$C=C + X-X \longrightarrow \underset{\pi\text{-complex}}{C\equiv C} \longrightarrow X^- + -\overset{|}{\underset{X}{C}}-\overset{|}{\underset{\oplus}{C}}- \longrightarrow -\overset{|}{\underset{X}{C}}-\overset{|}{\underset{X}{C}}-$$

(به جز فلوئور)

Anti حمله

BookLetDownload.com

۲) $CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{در حضور پراکسید}]{\text{پراکسید}} CH_3-\underset{H}{\overset{Br}{CH}}-\underset{Br}{\overset{H}{CH_2}}$ خلاف نافرمند کمبود

مکانیسم ۲

۱) $R-O-O-R \longrightarrow 2R-\ddot{O}\cdot$ ۲) $R-\ddot{O}\cdot + HBr \longrightarrow$ ۲') $R-O-H + Br\cdot$ (طی پیوند O-H و پیدایش آن است)

~~۲'') $R-O-Br + H\cdot$~~

۳) $CH_3-CH=CH_2 + Br\cdot \longrightarrow$ ۳') $CH_3-\underset{Br}{CH}-\overset{\cdot}{C}H_2$

۳'') $CH_3-\overset{\cdot}{C}H-\underset{Br}{CH_2} \xrightarrow{HBr} CH_3-\underset{H}{CH}-\underset{Br}{CH_2} + Br\cdot$

$n\ CH_2=CH_2 \xrightarrow{\text{پراکسید}} +CH_2-CH_2+_n$

۱) $R-\ddot{O}-\ddot{O}-R' \longrightarrow R-\ddot{O}\cdot + R'-\ddot{O}\cdot$ ۲) $R-\ddot{O}\cdot + CH_2=CH_2 \longrightarrow R-O-CH_2-\dot{C}H_2$

$\xrightarrow{CH_2=CH_2} R-O-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H_2 \longrightarrow\longrightarrow R-O+CH_2-CH_2+_{n-1}CH_2-\dot{C}H_2$

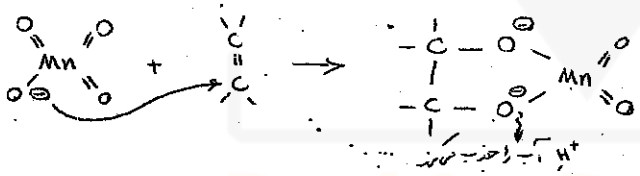
۳) $R-O+CH_2-CH_2+_{n-1}CH_2-\dot{C}H_2 + R'-\ddot{O}\cdot \longrightarrow R-O+CH_2-CH_2+_{n-1}CH_2-CH_2-O-R'$

$\longrightarrow R'-OH + R-\ddot{O}\cdot + CH_2-CH_2+_{n-1}CH=CH_2$

اکسایش و احیای آلکن‌ها / $KMnO_4$ (سرد، رقیق، خنثی) + $C=C$ $\longrightarrow$ $-\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}-$ + MnO_2 + ... (دی‌ال-۱و۲)

از روش تهیه دیول مورد نظر است ← $2KMnO_4 + 3\ C=C + 4H_2O \longrightarrow 3\ \underset{OH}{C}-\underset{OH}{C} + 2MnO_2 + 2KOH$

مکانیسم /



$\xrightarrow{H_2O}$ $-C-OH + MnO_2 + 2OH^-$ (آب واحد تشکیل می‌شود)

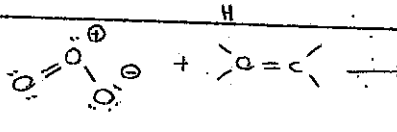
افزایش سین

تهیه دی‌ال از آلکن با استریوشیمی Anti / $C=C \xrightarrow[H^+, H_2O]{\text{پراکسید}} -\underset{H}{C}-\overset{OH}{C}-$

مکانیسم / ۱) $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{O}-\ddot{O}-H \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + \cdot\ddot{O}\cdot$ (اکسیژن نوزاد)

۲) $C=C + \cdot\ddot{O}\cdot \longrightarrow -\underset{\ddot{O}:}{C}-C-$ (اپوکسید)

۳) $-\underset{\ddot{O}:}{C}-C- + H^+ \longrightarrow -\underset{H}{\overset{\oplus}{O}}-C- \xrightarrow[\text{حمله از پشت مولکول}]{H_2O} -C-\overset{OH_2^+}{C}- \longrightarrow -\underset{OH}{C}-C- + H^+$ (کاتالیزگر)

واکنش ازوزونی، احیای روی / 

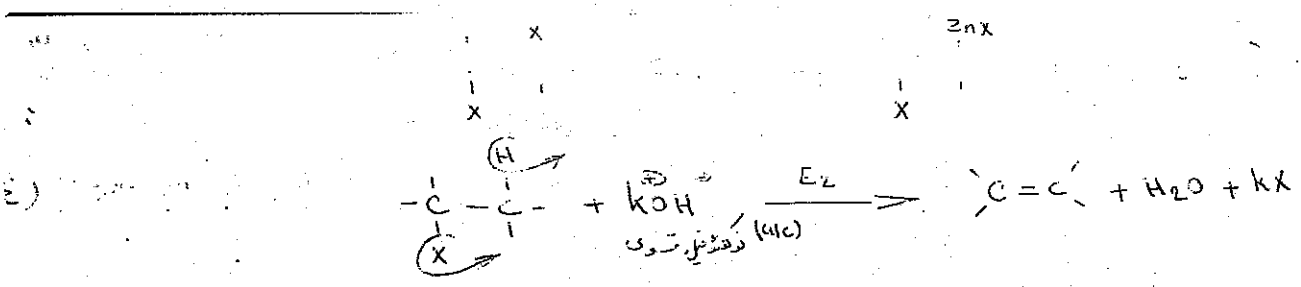
$\xrightarrow{Zn/H_2O}$ $\underset{:O:}{C} + \underset{:O:}{C} + Zn(OH)_2$

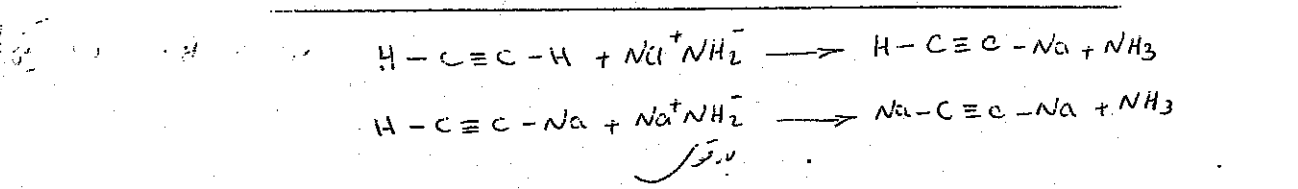
روش‌های تهیه و احیای آلکین‌ها / ۱) تهیه از دی‌هالیدها $-C\equiv C- + H_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{کاتالیزور}} \underset{H}{C}=C\underset{H}{}$

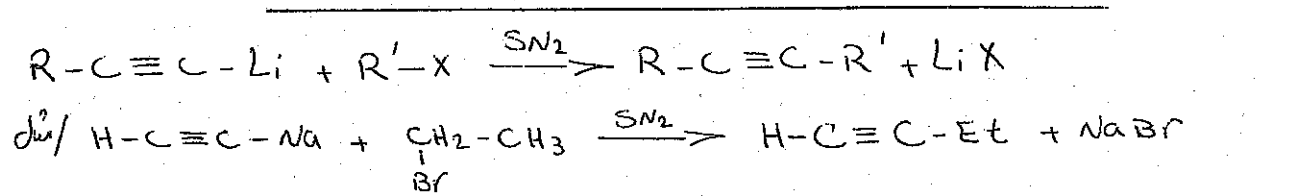
۲) آبگیری از الکل‌ها $-\underset{H}{C}-\overset{OH}{C}- \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} C=C + H_2O$

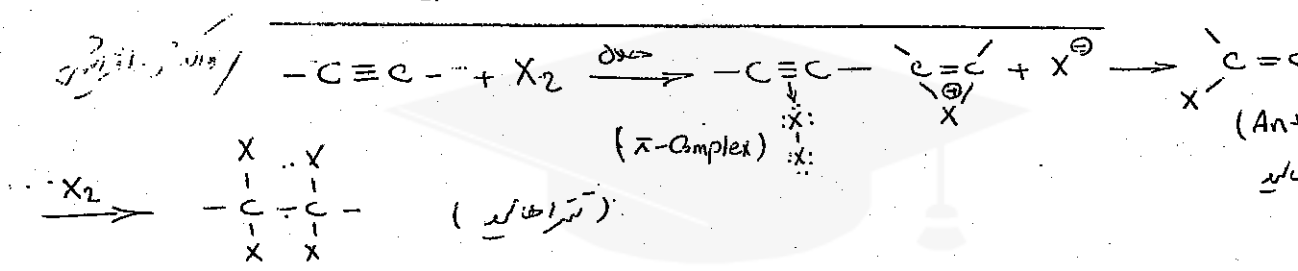
۱) $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+, HSO_4^-$ ۲) $-\underset{H}{C}-\overset{OH}{C}- \rightleftharpoons H_2O + -\underset{H}{C}-\overset{OH_2^+}{C}- \xrightarrow{HSO_4^-} H_2SO_4 + C=C$

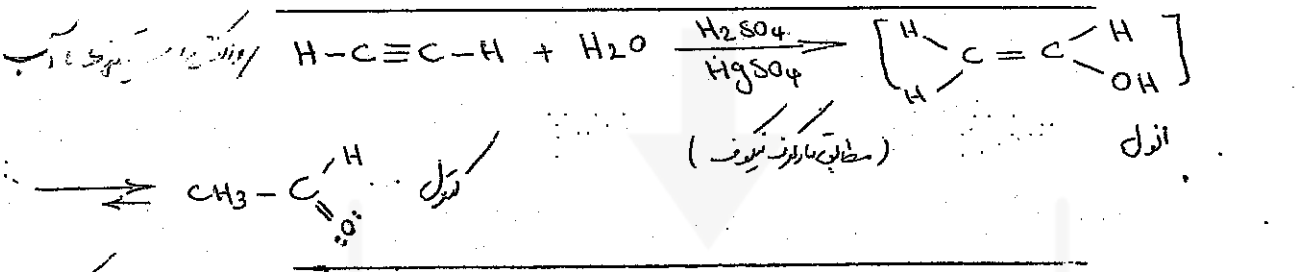
BookLetDownload.com

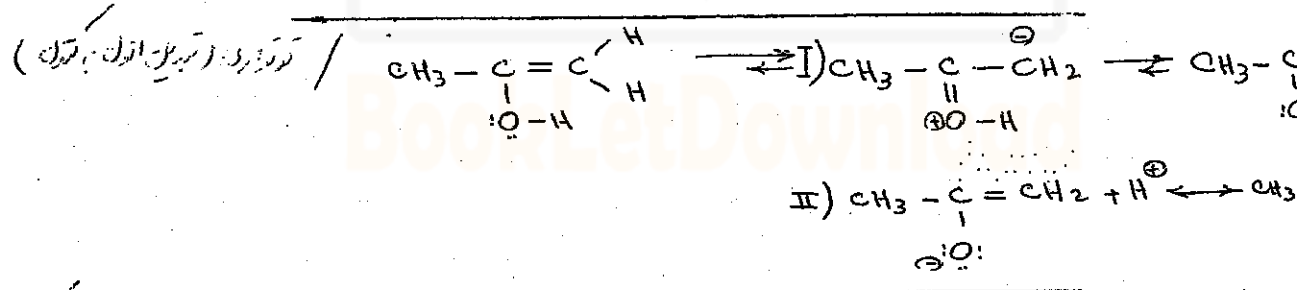


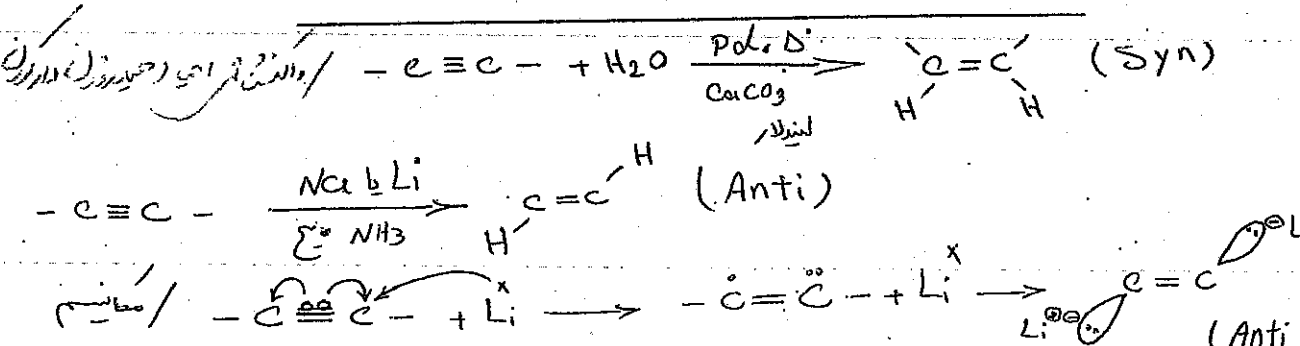




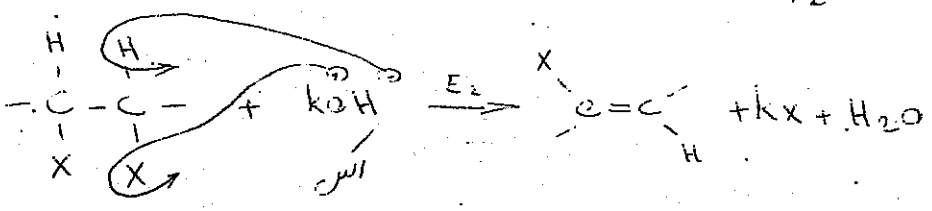


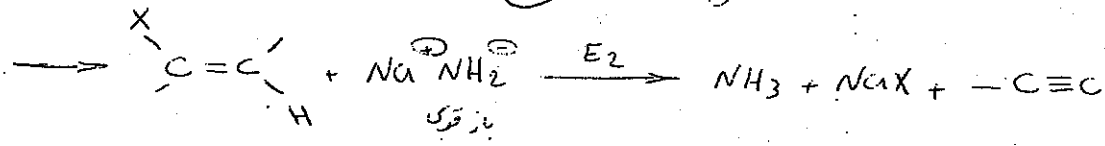


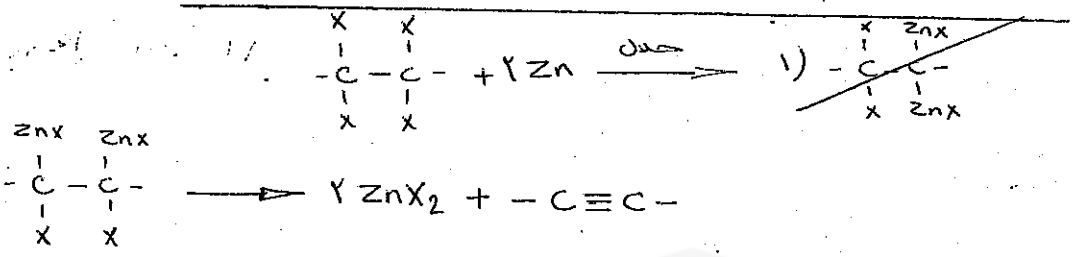


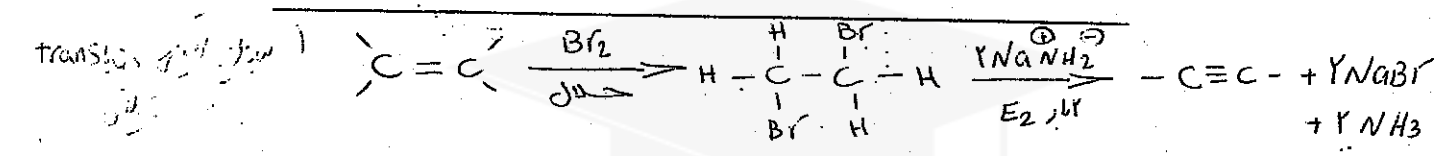


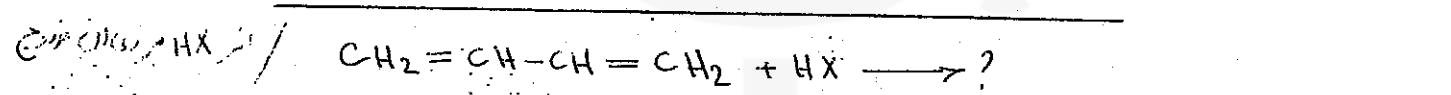
BookLetDownload.com

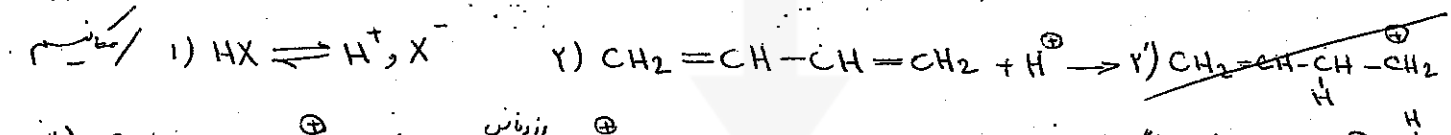


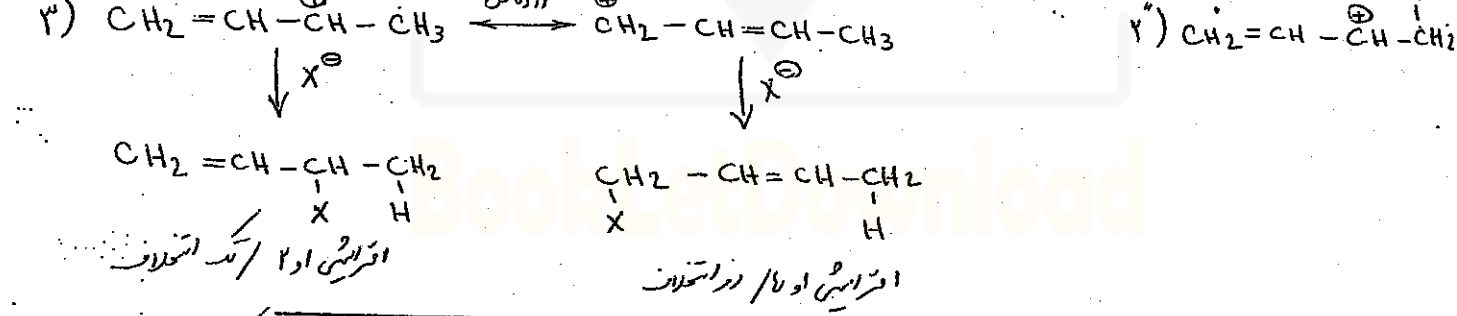


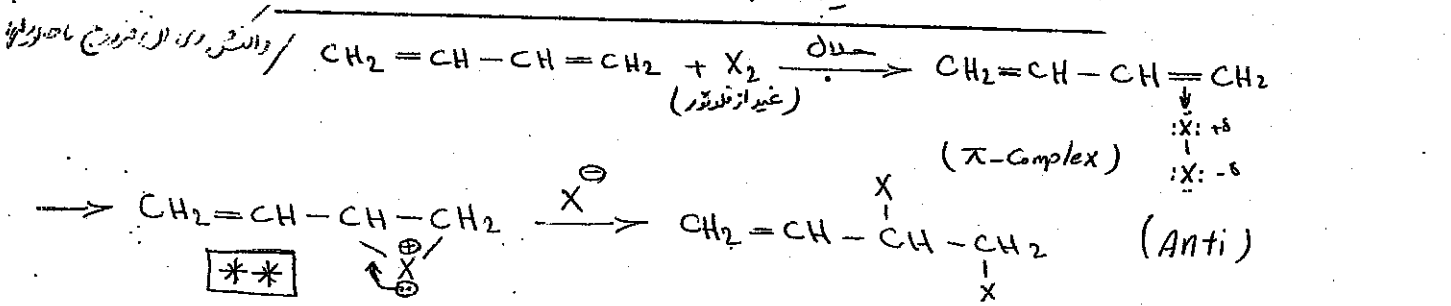












BookletDownload.com

$$Me-\overset{Me}{C}=CH_2 + H_2O \longrightarrow$$

۱) $BF_3 + H_2O \longrightarrow F-\overset{F}{\underset{F}{B}}(\ominus)-\overset{\oplus}{O}H_2 \rightleftharpoons BF_3-OH + H^{\oplus}$

۲) $H^{\oplus} + CH_2=\overset{Me}{C}-Me \longrightarrow$ ۲-۱) $CH_2-\overset{\oplus}{C}(Me)-Me$ (H) ۲-۲) $CH_2-\overset{\oplus}{C}(Me)-Me$ (H)

$$\xrightarrow{CH_2=C(Me)-Me} CH_2-\overset{Me}{\underset{H}{C}}-CH_2-\overset{Me}{\underset{Me}{C}}(\oplus) \longrightarrow \cdots \longrightarrow CH_2-\overset{Me}{\underset{H}{C}}+\left(CH_2-\overset{Me}{\underset{Me}{C}}\right)_{n-2}CH_2-\overset{Me}{\underset{Me}{C}}(\oplus)$$

۳) $\xrightarrow{BF_3-OH} CH_3-\overset{Me}{\underset{Me}{C}}+\left(CH_2-\overset{Me}{\underset{Me}{C}}\right)_{n-2}CH_2-\overset{Me}{\underset{Me}{C}}-OH + BF_3$

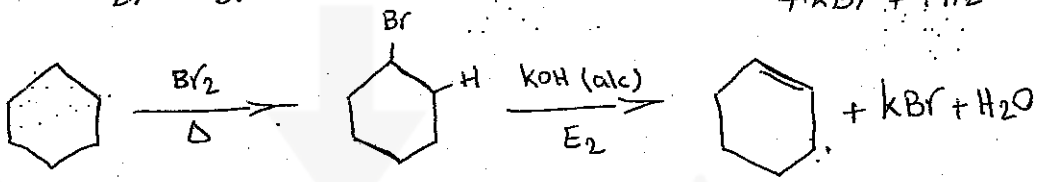
تولید دی ان از دی الکل:

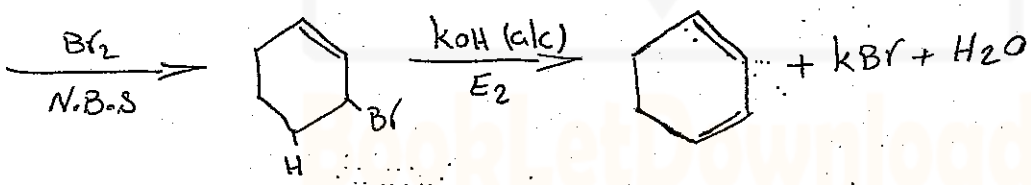
$$CH_2(OH)-CH_2-CH_2-CH_2(OH) \xrightarrow[\Delta]{H^{\oplus}} 2H_2O + CH_2=CH-CH=CH_2$$

تولید دی ان از دی هالید:

$$CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH}-CH_3 + 2KOH \xrightarrow{E_2} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2KBr + 2H_2O$$

تولید دی ان از هیدروکربن حلقوی:





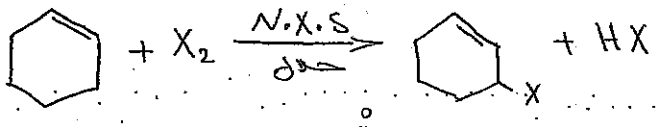
$$CH_2=\underset{\text{وینیلی}}{CH}-\underset{\text{آلیلی}}{CH_3} + X_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{در فاز گازی}} CH_2=CH-\underset{X}{CH_2} + HX$$

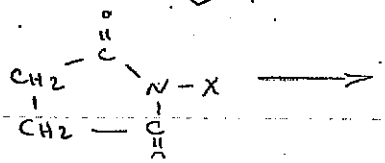
۱) $X_2 \xrightarrow{\Delta} 2X^{\cdot}$ ۲) $X^{\cdot} + CH_2=CH-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH-\dot{C}H_2 + HX$

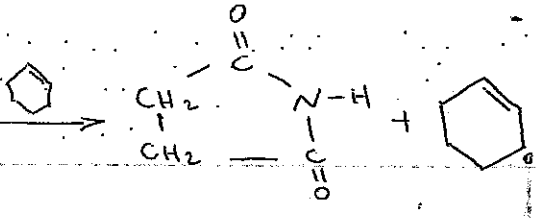
(رادیکال آلیلی (رزونانس دارد))

۳) $CH_2=CH-\dot{C}H_2 + X_2 \longrightarrow CH_2=CH-\underset{X}{CH_2} + X^{\cdot}$

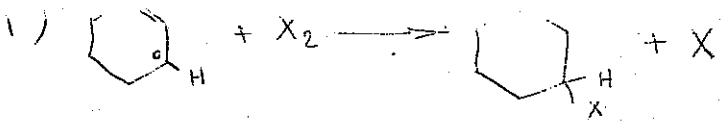
N.X.S /

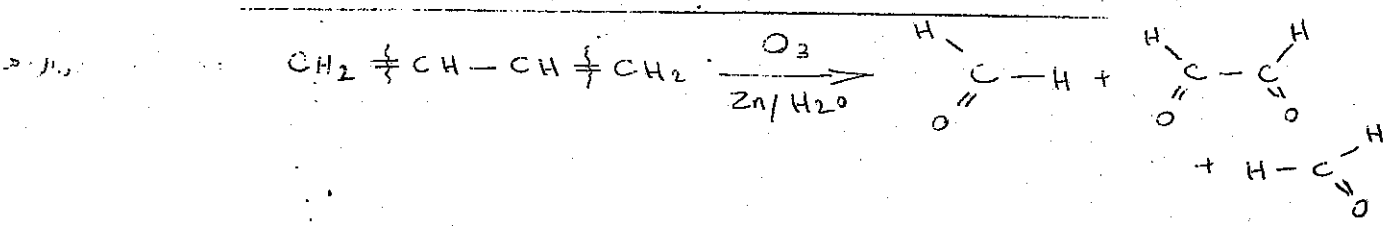


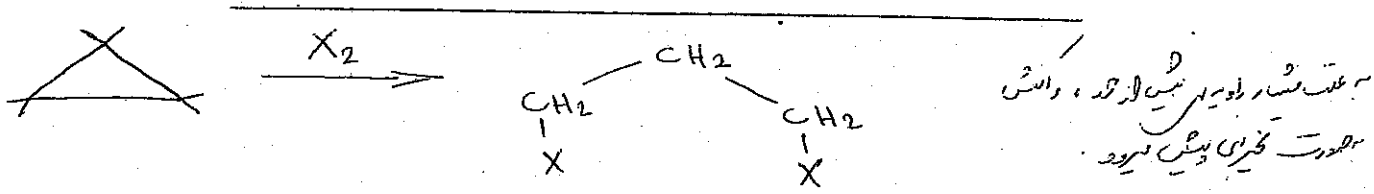
۱) 

۲) 

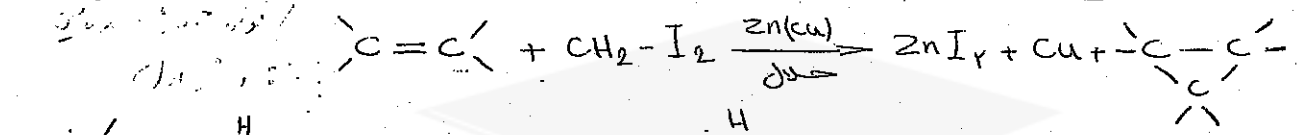
BookLetDownload.com

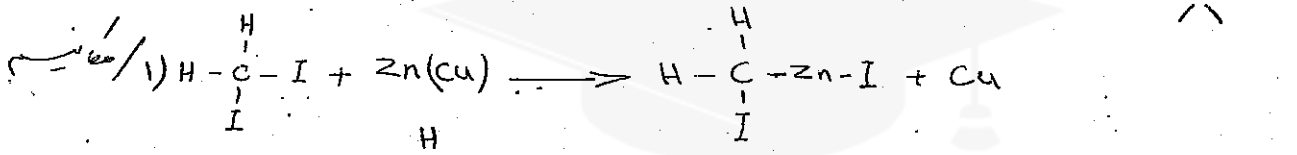
۱) 

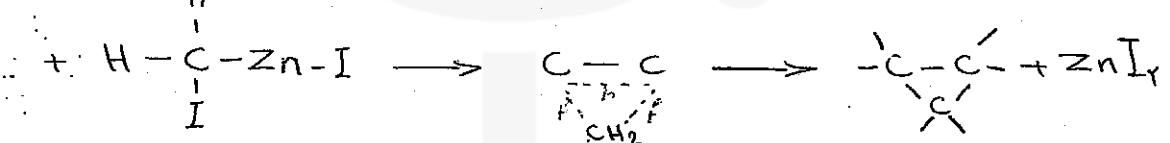


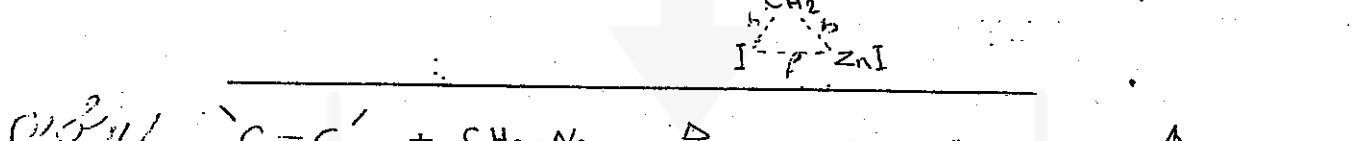


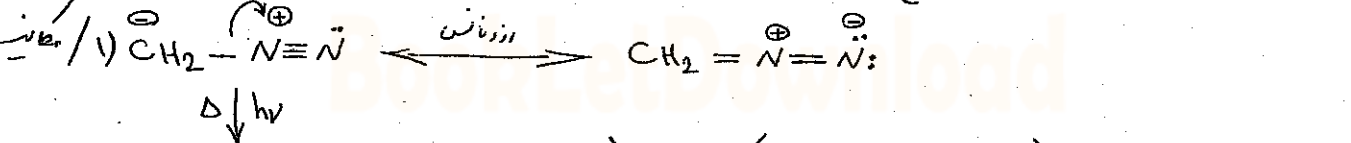
به علت فشار زاویه‌ای نمی‌تواند حلقه‌ی سه‌تایی باز شود، واکنش
سه‌عضوی تخریبی پیش می‌رود.

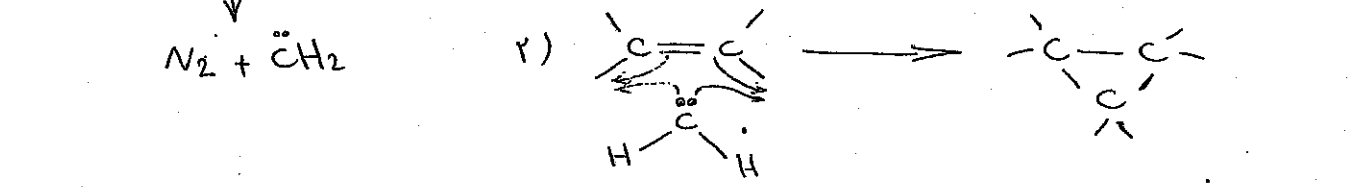


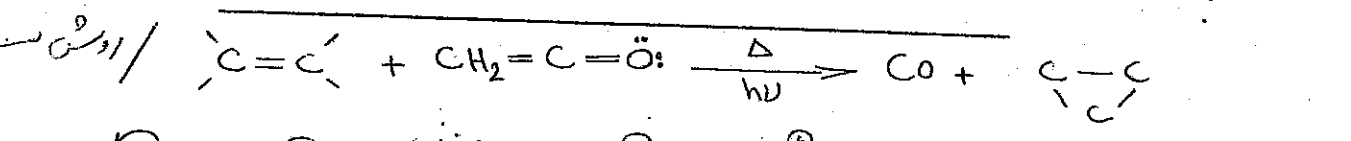


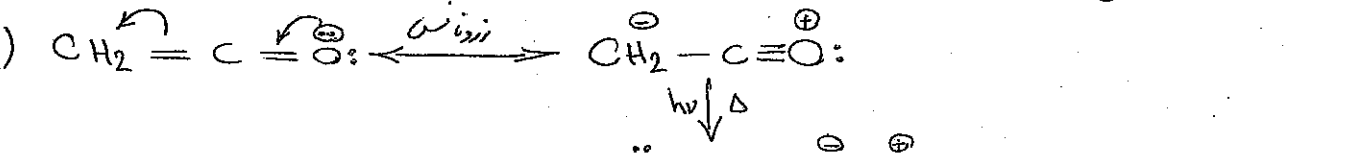
۲) 

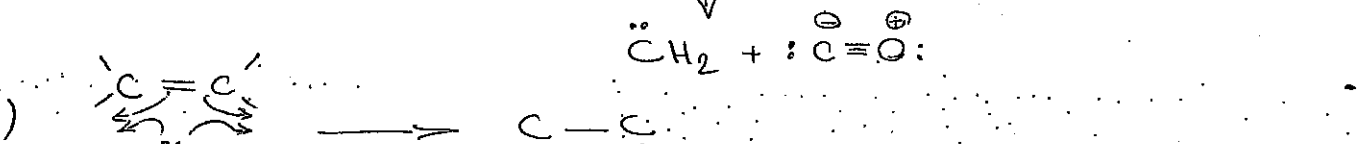












BookLetDownload.com

SN_2

$$R-OH + Na \longrightarrow R-O-Na + \frac{1}{2}H_2$$

$$R-\overset{\ominus}{O}-\overset{\oplus}{Na} + R'-X \xrightarrow{SN_2} R-O-R' + NaX$$

الکل نوع اول

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{\text{ملایم}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$ آلدهید

دارای یک H

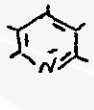
$$\xrightarrow{\text{ملایم یا قوی}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$ کربوکسیلیک اسید

دو H

الکل نوع دوم /

$$R-\underset{OH}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-R' \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$$ (کتون)

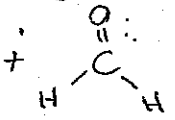
الکل نوع سوم اکسید نمی شود چون هیدروژن متصل به کربن دارای OH ندارد.

تهیه آلدهید از الکل نوع اول / $CrO_3 + HCl +$  $\longrightarrow$ CrO_3Cl^-

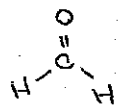
پریدینیم کلرو کرومات

(P.C.C)

$$R-CH_2-OH + PCC \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$ (آلدهید)

تهیه آلکن از الکل نوع اول / $CH_3-CH_2-CH\overset{OH}{\underset{H}{}}-CH_2 \xrightarrow[\text{گرم و غلیظ}]{KMnO_4}$ $CH_3-CH_2-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$ + 

$CH_3-CH_2-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \xrightarrow[\text{می شود}]{\text{اکسید}} CH_3-CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

 $\longrightarrow CO_2 + H_2O$

BookLetDownload.com

بوکلت دانلود | آموزش الکترونیکی دروس دانشگاهی

"پایان"

برای مطالعه جزوات دیگر به

سایت بوکلت دانلود

www.BookLetDownload.com

مراجعه فرمائید