

ثیممی آلی (جلد اول)

مجموعهٔ ثیممی

دکتر سعید جعفری

مؤسسهٔ آموزش عالی آزاد پارسه

پارسه

گرامی باد یاد و فاطره

محقق و پژوهشگر ارجمند

شادروان

دکتر سعید جعفری

فصل اول

۱	شیمی فضائی
۱	ایزومرهای کنفورماسیون
۷	ایزومر نوری - فعالیت نوری - کایرال - اکایرال
۹	مرکز کایرال
۱۴	کنفیگوراسیون
۲۰	اناتیومرها
۲۰	دیاسترئومرها
۲۳	واکنش‌های ترکیبات فعال نوری
۲۴	اندازه‌گیری فعالیت نوری

فصل دوم

۳۱	آلکانها
۳۱	ترکیبات چندحلقه‌ای
۳۴	بررسی کلی واکنشها در شیمی آلی
۳۸	واکنش‌های آلکانها

فصل سوم

۴۲	آلکیل هالیدها
۴۲	واکنشهای آلکیل هالید

فصل چهارم

۵۹	آلکنها
۶۰	روش‌های تهیه آلکنها
۸۲	واکنش‌های آلکنها

فصل پنجم

۱۳۴	آلکینها
۱۳۴	روشهای تهیه آلکینها
۱۳۵	واکنش‌های آلکینها

فصل ششم

۱۴۲	الکله‌ها و اترها
۱۴۲	واکنش‌های الکله‌ها
۱۵۴	اترها
۱۵۴	روشهای تهیه اترها
۱۵۸	واکنش‌های اترها

فصل هفتم

۱۶۳	ترکیبات کربونیل (آلدئیدها و کتون‌ها)
۱۶۳	روشهای تهیه آلدئیدها و کتون‌ها
۱۶۴	واکنش‌های آلدئیدها و کتون‌ها
۱۶۵	افزایش الکله‌ها به آلدئیدها و کتون‌ها
۱۷۰	واکنش کانیزارو
۱۷۲	نوآرایی بنزیلیک
۱۷۵	واکنش بایرویلیگر
۱۷۸	افزایش واکنشگر گرینیارد و RLi بر آلدئیدها و کتون‌ها
۱۷۹	احیاء آلدئیدها و کتون‌ها
۱۸۳	واکنش پیناکول
۱۸۹	احیاء گروه کربونیل به CH_2
۱۹۱	انول‌ها و انولات‌ها
۲۰۳	تراکم پرکین
۲۰۴	نوآرایی فاورسکی
۲۰۶	نوآرایی رفورماتسکی
۲۰۷	مشتقات حاصل از آلدئیدها و کتون‌ها
۲۰۷	انامین‌ها
۲۱۱	اکسیم‌ها

فصل هشتم

۲۲۳	اسیدهای کربوکسیلیک
۲۲۹	واکنش‌های اسیدها
۲۳۵	اسیدکلراید
۲۳۷	استرها
۲۴۹	امیدها
۲۵۹	سوالات پایان فصل

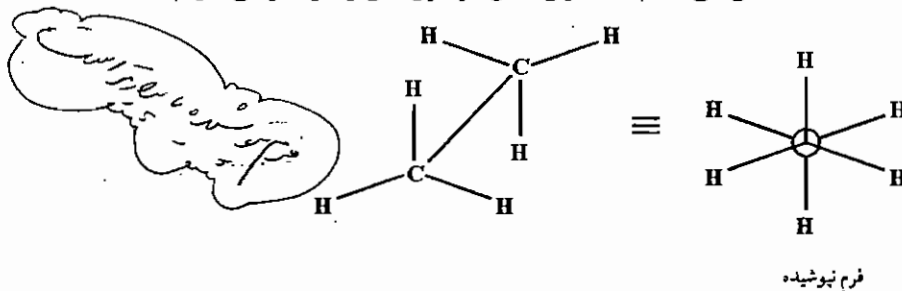
فصل اول

طرح نمون طریقی است که در کتابها را در این استفاده شده نگاه کنیم

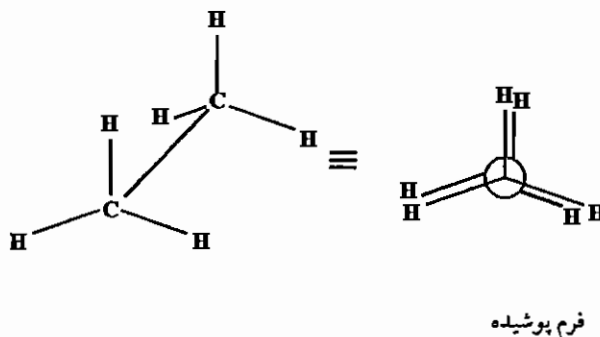
شیمی فضایی

ایزومرهای کنفورماسیونی

در آلکانها و سیکلوآلکانها از چرخش حول پیونده ساده C - C یک دسته از ایزومرها به نام ایزومرهای کنفورماسیونی حاصل می شود. برای نشان دادن ایزومرهای کنفورماسیونی از نمایش **چپون** استفاده می کنیم. در این نمایش کربن پشتی را به صورت یک دایره تو خالی و کربن جلویی را به صورت یک نقطه نشان می دهیم. به عنوان مثال مولکول اتان را در نظر می گیریم.



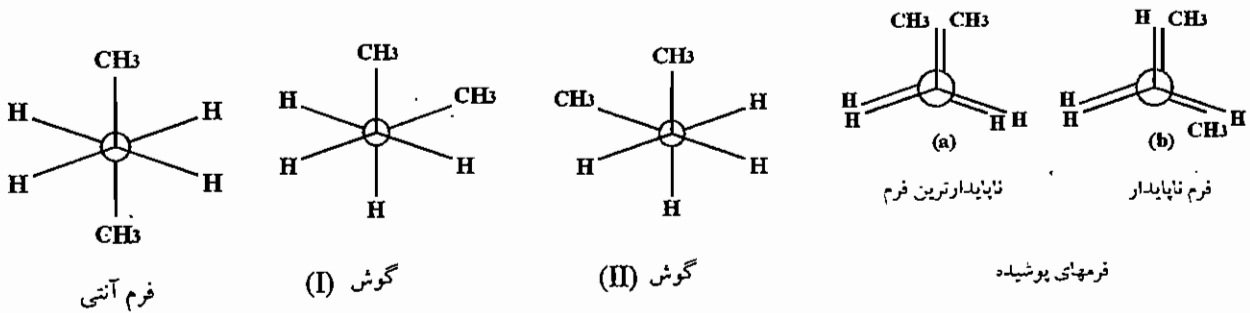
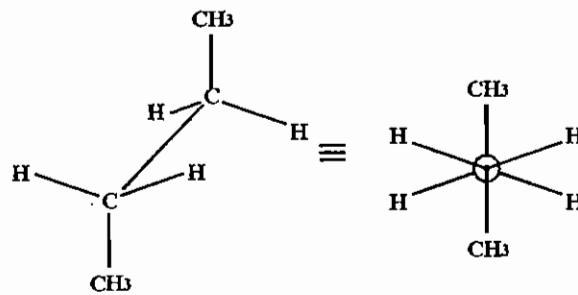
یکی از کربن های را ثابت نگه می داریم و کربن دیگر را به اندازه 60 درجه می چرخانیم. یعنی به صورت:



در اثر چرخش فرم نپوشیده به فرم پوشیده تبدیل شده است. یعنی هیدروژن‌ها در این فرم کاملاً بر روی هم قرار گرفته‌اند و همدیگر را می‌پوشانند. در این حالت دافعه واندروالس ناشی از نزدیک شدن ابرالکترونی‌اشان به هم، حاصل می‌گردد. که سبب ناپایداری این فرم می‌شود.

به فرم‌هایی که در اثر چرخش حول پیوند ساده کربن - کربن به هم تبدیل می‌شوند کنفورمر می‌گویند.

بررسی مولکول بوتان



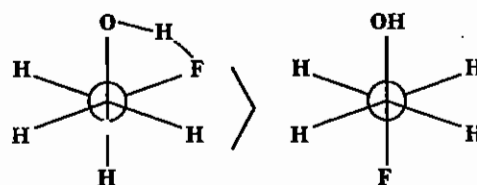
از لحاظ ترتیب پایداری

$a > b > \text{فرم گوش} > \text{فرم آنتی}$

نکات

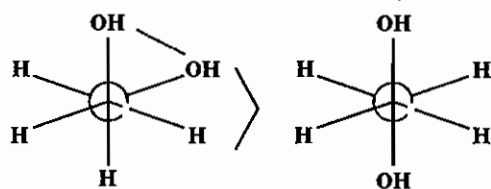
۱- دو فرم گوش (I) و (II) تصویر آینه‌ای هم هستند. بنابراین نسبت به هم انانتیومر می‌باشند. در اثر چرخش به یکدیگر تبدیل می‌شوند و قابل جداسازی نیستند. بنابراین انانتیومر کنفورماسیونی هستند.

۲- در مواردی که پیوند هیدروژن در درون مولکولی برقرار باشد کنفورمر گوش از آنتی پایدارتر است. همان‌طور که می‌دانیم پیوند هیدروژنی هنگامی برقرار می‌شود که هیدروژن بر روی اتم‌های الکترونگاتیو F, O, N قرار بگیرد. به عنوان مثال ترتیب زیر از لحاظ پایداری وجود دارد:



پیوند هیدروژنی به لحاظ دور بودن

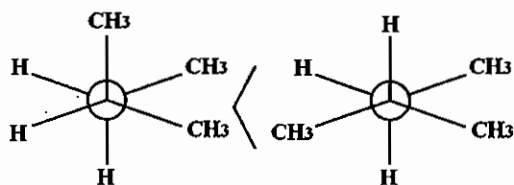
OH و F برقرار نمی‌شود.



پیوند هیدروژنی به لحاظ دور بودن

دو گروه OH برقرار نمی‌شود.

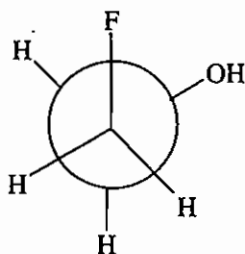
۳- برای محاسبه پایداری یک کنفورمر نپوشیده باید تمام حالت‌های گوش آن را در نظر گرفت. به عنوان مثال از لحاظ پایداری



۲ برهم کنش گوش دارد

یک برهم کنش گوش دارد

تمرین : پایداری فرم 2 - فلوئورواتانول ($\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) در زیر نشان داده شده است. علت این پایداری: (ورودی ۶۸ و ۷۹)



(۱) ممان دوقطبی بزرگتر است.

(۲) امکان پیوند هیدروژنی درون مولکولی است.

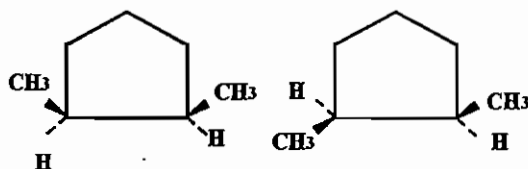
(۳) امکان پیوند هیدروژنی بین مولکولی است.

(۴) عموماً فرم گوش از فرم آنتی پایدارتر است.

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

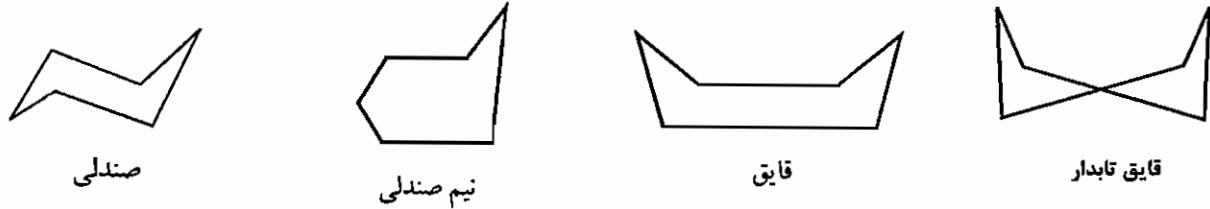
سیکلوآلکان‌ها:

در مورد سیکلوآلکان‌هایی مانند سیکلوپروپان، سیکلوبوتان و سیکلوپنتان، ایزومرهای ترانس از روی شکل مسطح آن‌ها مشخص می‌شود. به عنوان مثال:



ولیکن در مورد سیکلوهگزان باید به پایدارترین کنفورمر آن یعنی کنفورمر صندلی توجه شود. سیکلوهگزان دارای کنفورمر صندلی،

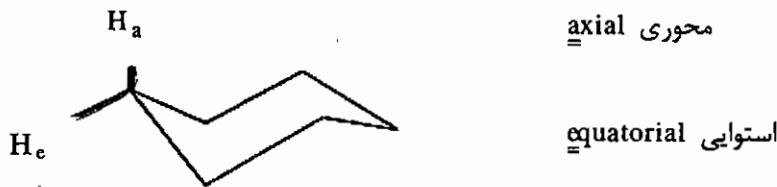
قایق، قایق تابدار، نیم صندلی است:



از لحاظ ترتیب پایداری:

نیم صندلی > قایق > قایق تابدار > صندلی

پایدارترین فرم سیکلوهگزان کنفورمر صندلی است. در این کنفورمر دو موقعیت محوری و استوایی وجود دارد.



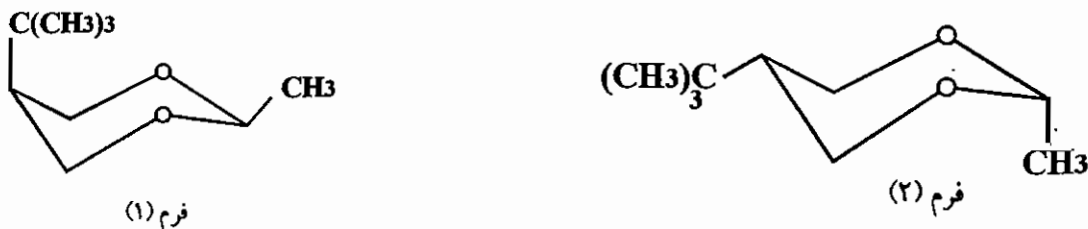
هنگامی که سیکلوهگزان دارای استخلافی حجیم باشد این استخلاف ترجیح می‌دهد که در موقعیت استوایی قرار گیرد، زیرا در موقعیت محوری دو برهم کنش 1 و 3 با هیدروژن‌های محوری ایجاد می‌کند و باعث ناپایداری می‌شود. به عنوان مثال متیل سیکلوهگزان به صورت دو کنفورمر زیر است:



در فرم (۱) متیل در موقعیت محوری قرار دارد و همان‌طور که نشان داده شده دو برهم کنش 1 و 3- دو محوری با دو هیدروژن دارد. هر دافعه 1 و 3 متیل با هیدروژن $0.9 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ ناپایداری ایجاد می‌کند. بنابراین در این جا $2 \times 0.9 = 1.8 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ سطح انرژی افزایش یافته است. ولی در فرم (۲) دافعه 1 و 3 دو محوری را نداریم.

نکته: هرچه اندازه گروه استخلافی بزرگ‌تر شود موقعیت استوایی بیشتر ترجیح داده می‌شود.

تمرین: از بین دو فرم زیر کدامیک پایدارتر است.

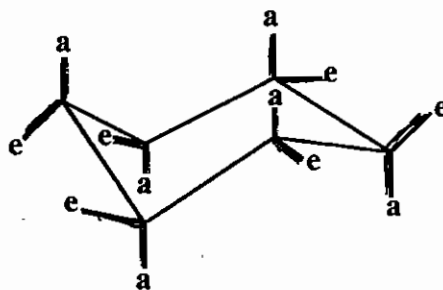


حل : فرم (۱)

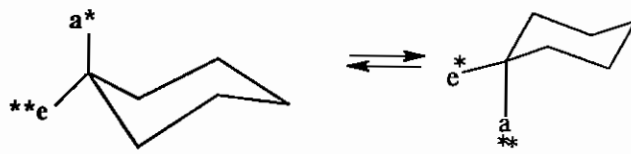
اکسیژن‌ها استخلافی برای ایجاد برهم‌کنش 1 و 3 ندارند ولی در فرم (۲) برهم‌کنش 1 و 3 متیل با هیدروژن‌ها وجود دارد.

تعیین Anti, Syn در حلقه‌های سیکلوهگزان

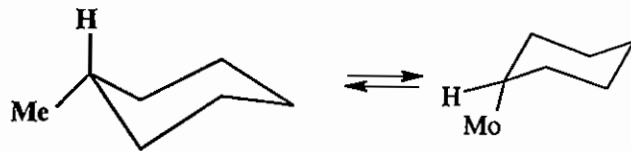
محل استخلاف روی حلقه	موقعیت استخلاف	شکل	
1 و 2	هر دو محوری aa		Anti
1 و 2	هر دو استوایی ee		Anti
1 و 2	استوایی محوری ae		Syn
1 و 3	هر دو محوری aa		Syn
1 و 3	هر دو استوایی ee		Syn
1 و 3	استوایی محوری ae		Anti
1 و 4	هر دو محوری aa		Anti
1 و 4	هر دو استوایی ee		Anti
1 و 4	استوایی محوری ae		Syn



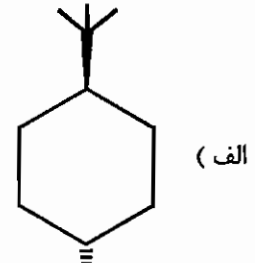
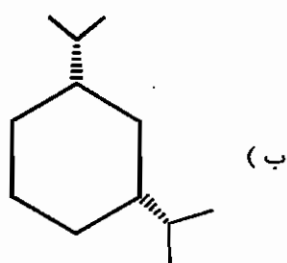
نکته : اگر حلقه سیکلوهگزان وارونه شود کلیه استخلاف‌های محوری (a) به استوایی (e) و کلیه استخلاف‌های (e) به (a) تبدیل می‌شوند.



مثال :

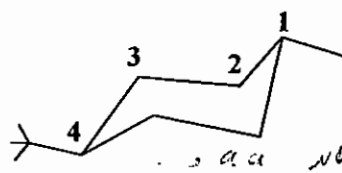


تمرین : پایدارترین فرم کنفورمر ترکیبات زیر را رسم کنید.

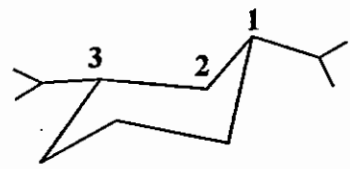


حل : در اینجا دو نوع استخلاف داریم. یکی استخلاف *syn* و دیگری استخلاف *anti*. در استخلاف *syn* دو گروه هم‌پوشانی دارند و در استخلاف *anti* دو گروه از یکدیگر دورند. در استخلاف *syn* دو گروه با هم در یک سمت قرار می‌گیرند و در استخلاف *anti* دو گروه در دو سمت قرار می‌گیرند.

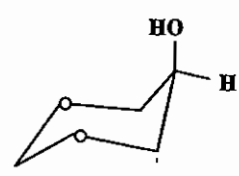
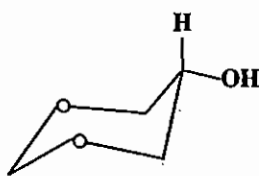
الف - دو استخلاف در موقعیت 1 و 4 نسبت به هم *Anti* هستند، در نتیجه باید به صورت *aa* یا *ee* باشند و از آنجایی که اگر در موقعیت استوایی باشند دافعه برهم‌کنش 1 و 3 کمتری ایجاد می‌کنند، فرم مربوطه پایداری بیشتری دارد. یعنی:

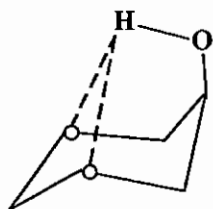


ب - در استخلاف 1 و 3 نسبت به هم *Syn* هستند. در نتیجه باید به صورت *ee* یا *aa* باشند و چون وقتی هر دو استخلاف در موقعیت استوایی هستند دافعه برهم‌کنش 1 و 3 کمتری را ایجاد می‌کنند فرم مربوطه پایداری بیشتری دارد. یعنی:

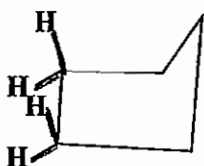


تمرین : کدام کنفورمر پایدارتر است.





حل : فرم 2 پایدارتر است زیرا قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکول است. یعنی:

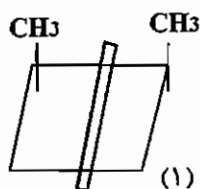


ایجاد پیوند هیدروژنی باعث پایداری می شود ولی در فرم (1) چنین امکانی وجود ندارد.

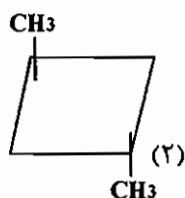
نکته : پایدارترین فرم سیکلوپنتان، فرم پاکتی است. در این فرم هیدروژن های نشان داده شده به صورت پوشیده هستند و باعث ناپایداری شوند.

شیمی فضایی (ایزومرنوری - فعالیت نوری - کایرال - اکایرال achiral)

به طور کلی (اگر مولکولی دارای یکی از دو عامل تقارنی صفحه یا مرکز تقارن باشد مولکول کایرال نیست و فعالیت نوری ندارد. (اکایرال است).)



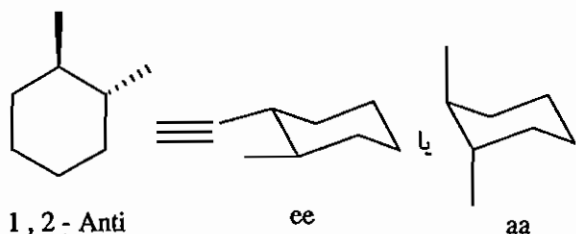
(1) صفحه تقارن دارد در نتیجه فعال نوری نیست.



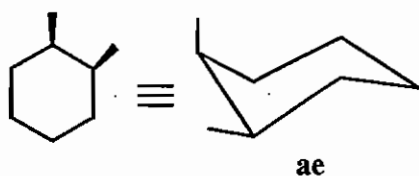
(2) صفحه تقارن و مرکز تقارن دارد در نتیجه اکایرال است و فعالیت نوری ندارد.

نکته : در مورد مشتقات سیکلوهگزان :

الف - مشتقات 1 و 2 :



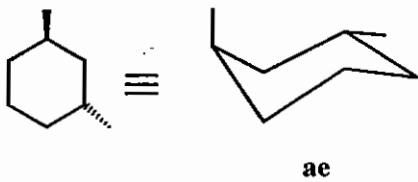
هر دو صفحه تقارن ندارند در نتیجه هر دو کایرالند.



صفحه تقارن دارد در نتیجه اکایرال است.

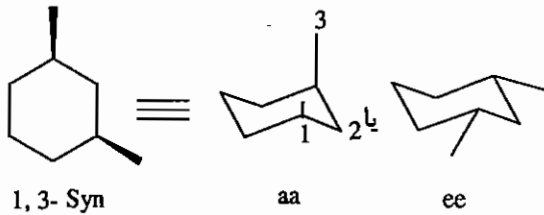
1, 2 - Syn

ب - مشتقات 1 و 3 :



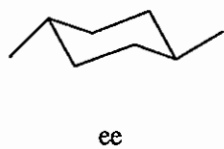
صفحه تقارن ندارد در نتیجه کایرال است.

1, 3 - Anti

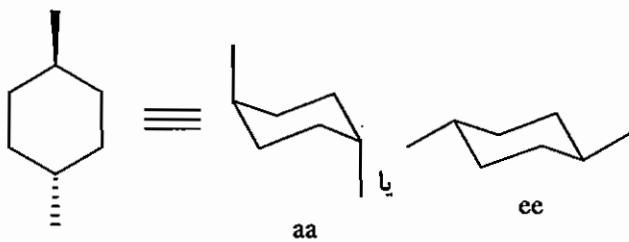


صفحه تقارن دارد پس اکایرال است.

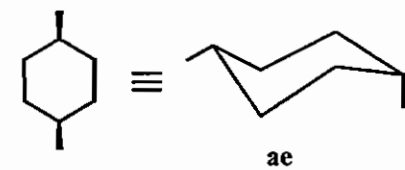
ج- مشتقات 1 و 4 : مشتقات 1 و 4- سین و 1 و 4- آنتی هر دو اکایرالند، زیرا هر دو صفحه تقارن دارند.



صفحه تقارن دارد پس اکایرال است.



1,4 - Anti

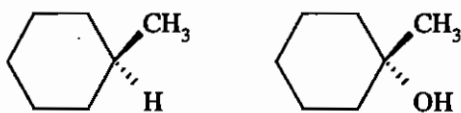


صفحه تقارن دارد پس کایرال نیست. (اکایرال)

1, 4 - Syn

د - مشتقات یک استخلافی و دو استخلافی 1 و 1 سیکلوهگزان با توجه به شکل مسطح شان بررسی می‌شوند، که هر دو دارای صفحه

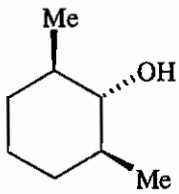
تقارن بوده و اکایرال می‌باشند. مثال:



مشتق دو استخلافی 1 و 1 مشتق یک استخلافی

ه- برای مشتقات سه استخلافی و بیشتر سیکلوهگزان، همان شکل مسطح را در نظر می‌گیریم.

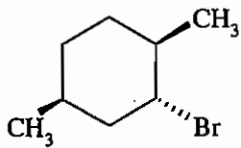
مثال :



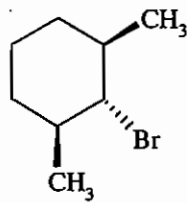
صفحه تقارن دارد (اکایرال)

(ورودی ۸۱)

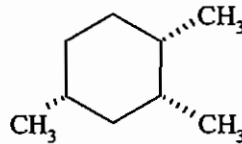
تمرین : از ترکیب‌های زیر کدام فعال نوری است؟



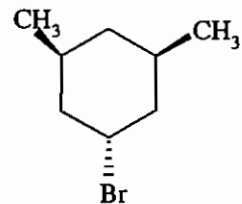
(A)



(B)



(C)



(D)

D, C (۴)

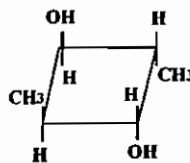
D, A (۳)

C, B (۲)

C, A (۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

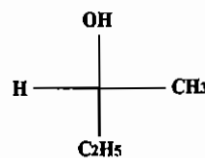
نکته : در مورد حلقه‌های سه - چهار و پنج ضلعی فرم مسطح آن را در نظر می‌گیریم. مثلاً مولکول زیر به دلیل داشتن مرکز تقارن اکایرال است.



مرکز کایرال:

کربنی که چهارگروه متفاوت به آن متصل باشد مرکز کایرال است و یکی از عواملی است که باعث کایرال بودن مولکول (کایرالیته)

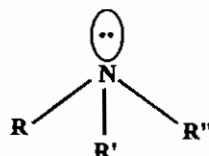
می‌شود.



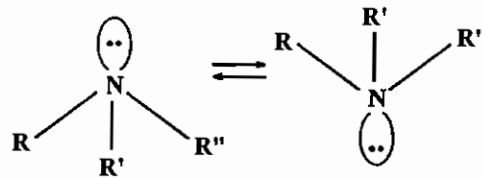
اتم‌های دیگر غیر از کربن نیز می‌تواند مرکز کایرال باشند مانند نیتروژن و فسفر و گوگرد.

در نیتروژن زوج الکترون به عنوان گروه چهارم در نظر گرفته می‌شود. اگر سه استخلاف دیگر نیز متفاوت باشند نیتروژن با داشتن

چهارگروه متفاوت کایرال خواهد بود.

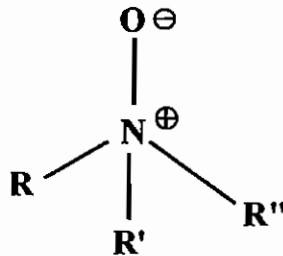


ولی همان طور که می دانیم نیتروژن عمل وارونگی (Inversion) انجام می دهد و به علت وارونگی نمی تواند فعالیت نوری داشته باشد و نور پلاریزه را منحرف کند. در اثر عمل وارونگی انانتیومرها دائماً به هم تبدیل می شوند و میزان انانتیومرها یکسان می شود. یعنی به مخلوط راسمیک تبدیل می شود.

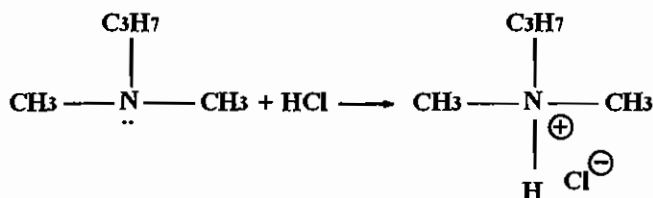


ترکیب N دار فعالیت نوری ندارد و مخلوط راسمیک می باشد.

عامل مهم در پدیده وارونگی جفت الکترون ها است و اگر به طریقی برداشته شوند دیگر وارونگی وجود نخواهد داشت. به عنوان مثال در آمین اکسید زیر وارونگی وجود ندارد و کایرال است در نتیجه فعالیت نوری دارد.

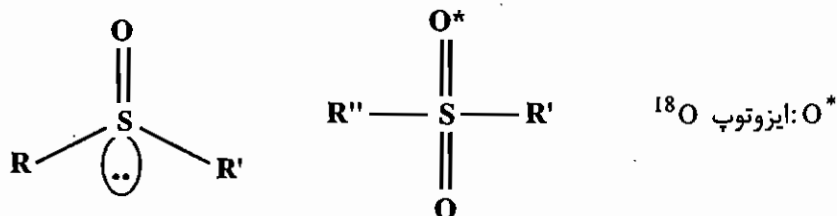


به علاوه اگر آمین را به نمک آمونیم تبدیل کنیم مولکول های حاصل کایرال هستند.

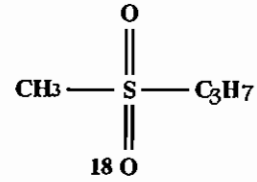
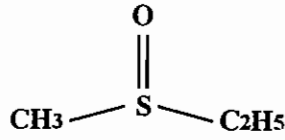
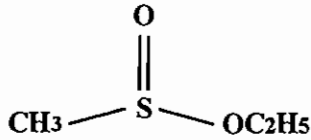


محصول این واکنش به دلیل راسمیک بودن ماده اولیه راسمیک است و فعالیت نوری ندارد.

فسفر نیز به دلیل هم گروه بودن با نیتروژن مانند آن است. با این تفاوت که وارونگی فسفر در دمای محیط صورت نمی گیرد و برای وارونگی آن دمای بالاتری لازم است. زیرا فسفر دارای شعاع بزرگتری از نیتروژن است و وارونگی آن مشکل تر است. در مورد گوگرد، ترکیبات زیر همگی کایرالند.

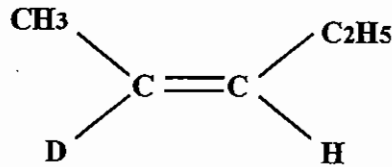


مثال : ترکیبات زیر کایرالند.



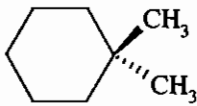
نکته : مولکول $\text{R} - \text{S}(=\text{O}) - \text{R}'$ به شکل هرمی است و مسطح نیست. پس کایرال می باشد.

نکته : آلکنها مسطح هستند پس صفحه تقارن دارند و کایرال نمی باشند. مانند:



(ورودی ۷۰)

تمرین : کدام ترکیب زیر فعال نوری است؟



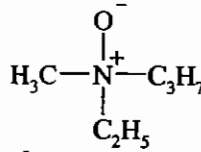
(a)

d, c, b (۴)



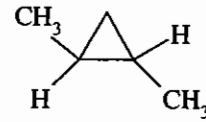
(b)

d, b (۳)



(c)

b (۲)



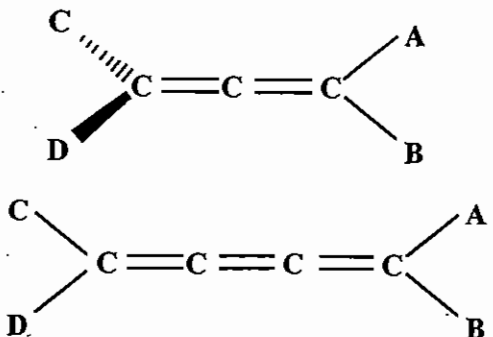
(d)

d, c (۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

ترکیباتی که کایرالند ولی مرکز کایرال ندارند.

۱- آلنها: آلنها ترکیباتی هستند که در آنها دو یا چند پیوند دوگانه پشت سرهم قرار دارند. در این ترکیبات پیوندهای π عمودبرهم هستند.

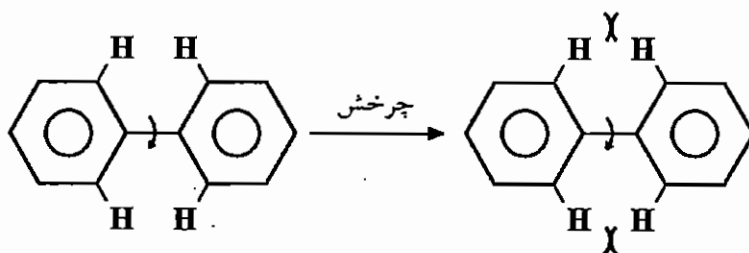


در مولکول زیر استخلافهای انتهایی برهم عمود هستند.

در مولکول زیر استخلافهای انتهایی در یک صفحه هستند.

نکته: اگر استخلاف‌های روی کربن‌های انتهایی سیستم آلن باهم متفاوت باشند در آن صورت آلن‌های با تعداد زوج پیوند دوگانه کایرالند و آلن‌های با تعداد فرد پیوند دوگانه اکایرالند.

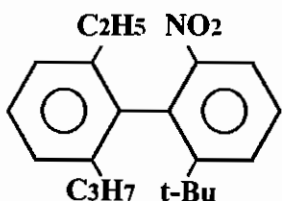
۲- بی‌فنیل‌ها: در بی‌فنیل‌ها دو حلقه فنیل به هم متصل‌اند. به دلیل ممانعت و دافعه فضایی هیدروژن‌های ارتو دو حلقه برهم عمود هستند. ولیکن دو حلقه حول پیوند ساده C-C متصل‌کننده دو حلقه چرخش دارند و سد انرژی این چرخش در آن‌ها پایین است. اگر دو هیدروژن ارتو را با گروه استخلافی بزرگ‌تری جابه‌جا کنیم چرخش غیرممکن می‌شود و به علت عمودبودن حلقه‌ها مولکول کایرال می‌گردد.



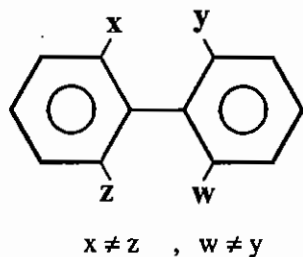
دو حلقه در یک صفحه هستند در نتیجه بین دو هیدروژن برهم کنش

فضایی وجود دارد و چرخش با ممانعت همراه است.

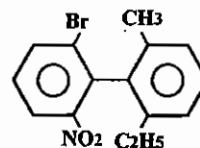
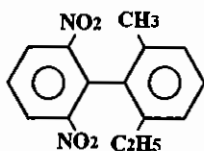
در مورد مولکول زیر به دلیل ممانعت فضایی گروه‌ها امکان چرخش در دماهای معمولی (دمای اتاق) وجود ندارد، پس در دمای معمولی مولکول کایرال است. اما در دمای بالا انرژی موردنیاز برای چرخش فراهم می‌گردد و فعالیت نوری از دست می‌رود.



نکته: بی‌فنیل‌ها به شرطی کایرالند که دو استخلاف روی هر حلقه با هم متفاوت باشند. یعنی:

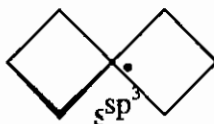


تمرین: از دو ترکیب زیر کدامیک در دمای پایین فعالیت نوری دارد؟

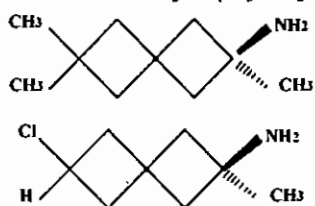


حل: ترکیب الف

۳- اسپيروها (spiro): ترکیباتی هستند که در آن‌ها دو حلقه در یک اتم کربن مشترک می‌باشند. این ترکیبات نیز در صورت نداشتن صفحه تقارن کایرالند. اگر چه مرکز کایرال ندارند.



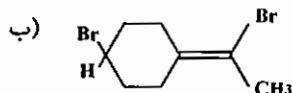
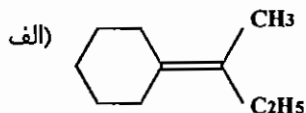
نکته: کربن مشترک هیبرید sp^3 دارد پس آرایش چهاروجهی دارد یعنی دو حلقه تقریباً برهم عمود هستند.



صفحه تقارن دارد پس اکایرال است

صفحه تقارن ندارد پس کایرال است.

تمرین: از میان ترکیبات زیر کدامیک کایرال و کدامیک غیرکایرال هستند؟



حل:

الف - صفحه تقارن دارد پس اکایرال است.

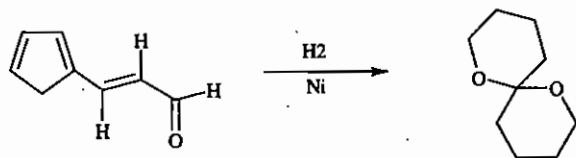
ب - صفحه تقارن ندارد پس کایرال است.

ج - صفحه تقارن دارد اکایرال است.

د - صفحه تقارن ندارد پس کایرال است.

تمرین: واکنش زیر را در نظر بگیرید؟

(ورودی ۶۸)



(۲) محصول مزو است.

(۴) محصول به صورت مخلوط دیاسترئومرها است.

(۱) محصول کایرال است.

(۳) محصول ناکایرال است.

حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

محصول صفحه تقارن ندارد، بنابراین کایرال است.

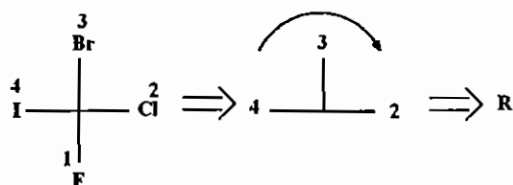
کنفیگوراسیون (پیکربندی):

به چگونگی آرایش گروه‌های مختلف در اطراف مرکز کایرال کنفیگوراسیون می‌گوئیم. کنفیگوراسیون نسبی یک ترکیب را با R و S نشان می‌دهد. یعنی اگر در مولکول مرکز کایرال وجود داشته باشد باید مشخص شود R است یا S.

برای تعیین کنفیگوراسیون یک ترکیب:

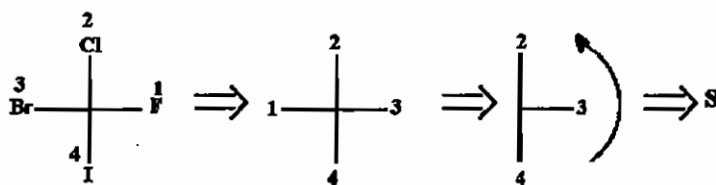
الف - اگر به فرم صلیبی باشد: ابتدا اولویت را بر اساس بیشترین عدد اتمی اتم‌های متصل به مرکز کایرال تعیین می‌کنیم. به بالاترین اولویت بالاترین شماره را می‌دهیم. اگر کمترین اولویت یا کمترین شماره در روی خط عمود باشد از کمترین آن چشم‌پوشی می‌کنیم و سپس ترتیب کاهش اولویت‌ها را در نظر می‌گیریم.

مثال :

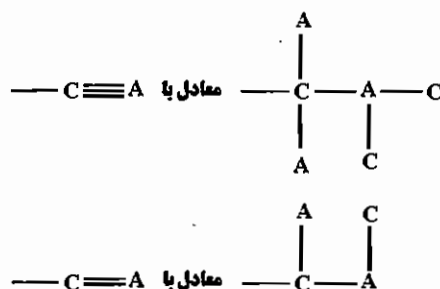


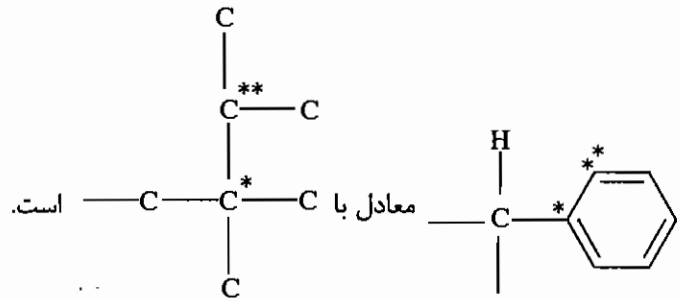
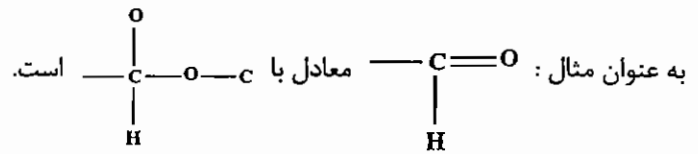
اگر کمترین اولویت در روی خط افقی باشد ابتدا جای آن را با گروه روبه‌رو عوض می‌کنیم و سپس بدون در نظر گرفتن آن ترتیب کاهش اولویت‌ها را تعیین می‌کنیم. اگر ترتیب کاهش اولویت‌ها مطابق جهت عقربه‌های ساعت باشد R و اگر خلاف جهت عقربه‌های ساعت باشد S است.

مثال :

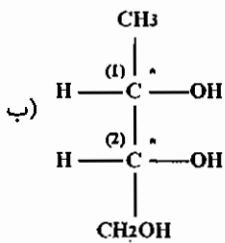
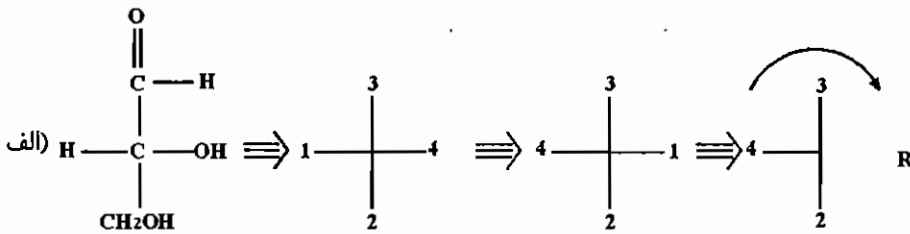


نکته : برای تعیین اولویت، اگر دو اتم متصل به مرکز یکسان باشند باید به سراغ اتم بعدی برویم و ارجحیت را بر اساس آن تعیین کنیم. اگر پیوند دوگانه وجود داشت آن را دو پیوند جدا حساب می‌کنیم و اگر پیوند سه‌گانه وجود داشت آن را سه پیوند جدا حساب می‌کنیم یعنی:



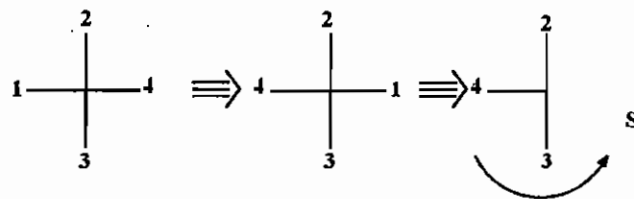


تمرین: کنفیگوراسیون نسبی مرکز (مراکز) کایرال ترکیبات زیر را به دست آورید.

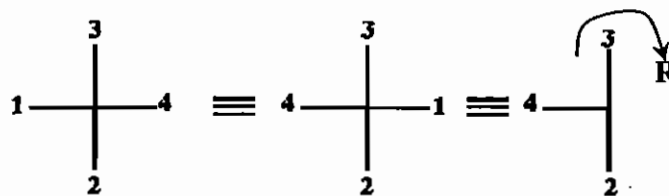


دو مرکز کایرال

برای مرکز کایرال (1)



برای مرکز کایرال (2)



یعنی به صورت $2S, 3R$ است.

نکته: شماره‌های کنار علامت کنفیگوراسیون، همان شماره‌های نامگذاری است. برای ترکیب بالا:

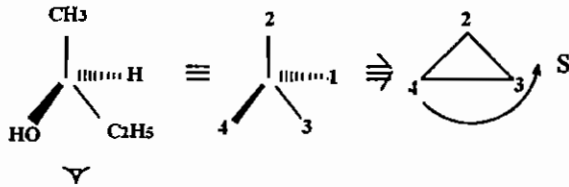
(3S, 2R), 1, 2, 3- بوتان تری‌ال

ب - اگر به صورت فرم چهاروجهی باشد: در این صورت از نقطه‌ای به مولکول نگاه می‌کنیم که گروه با کمترین ارجحیت از

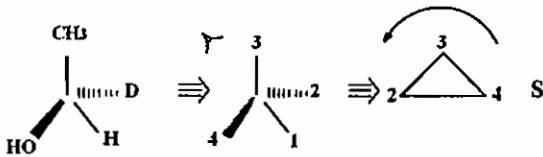
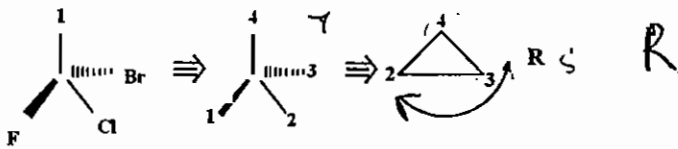
ما دور باشد یعنی در پشت مولکول قرار بگیرد. سپس یک مثلث رسم می‌کنیم و به همان صورت که به مولکول نگاه می‌کنیم سه گروه

باقی مانده را در روی رأس‌های مثلث قرار می‌دهیم. مثلاً اگر گروهی با ارجحیت بالاتر در حین نگاه کردن در دست راست ما قرار داشت. آن را بر روی رأس راست مثلث قرار می‌دهیم. سپس بر اساس کاهش ارجحیت‌ها، کنفیگوراسیون نسبی را تعیین می‌کنیم.

مثال :

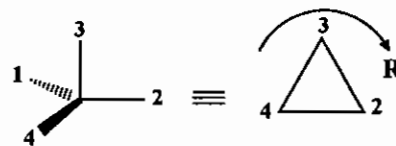
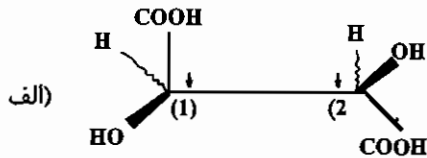


نگاه از روبه‌رو

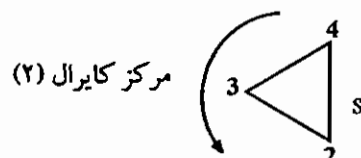
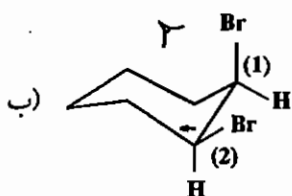
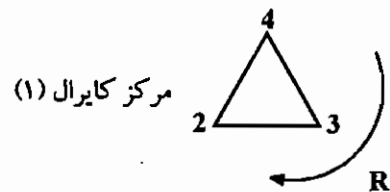
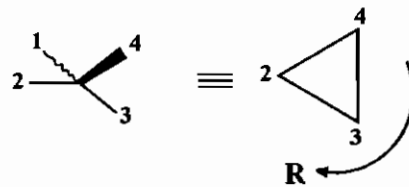


تمرین : کنفیگوراسیون مرکز کایرال ترکیبات زیر را به دست آورید.

مرکز کایرال (۱)

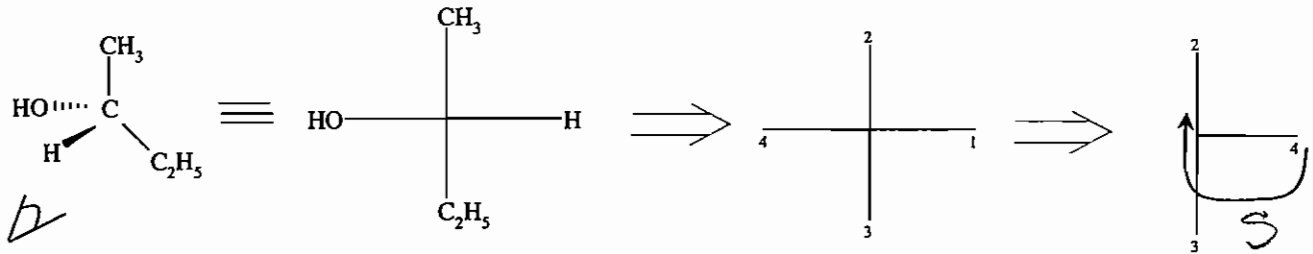


مرکز کایرال (۲)



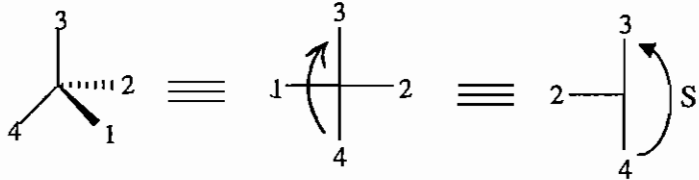
بسم الله الرحمن الرحيم

نکته: می‌توان برای به دست آوردن کنفیگوراسیون نسبی R و S فرم چهار وجهی را ابتدا به صلیبی تبدیل کرد و سپس R و S را به دست آورد. برای این منظور از بین دو پیوند توپر و نقطه چین به مرکز کایرال نگاه می‌کنیم و این دو پیوند را روی خط افقی قرار می‌دهیم. مثال:



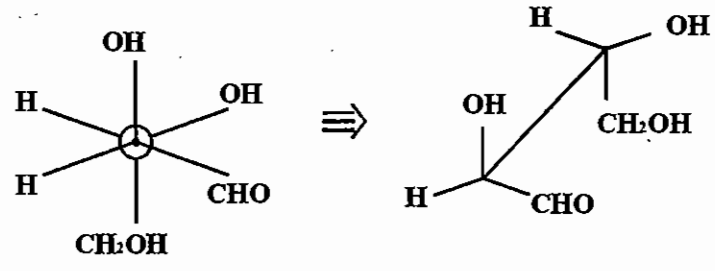
تمرین: کنفیگوراسیون مولکول کدام است؟

حل:

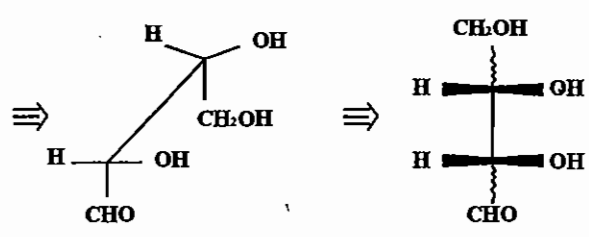


نکات:

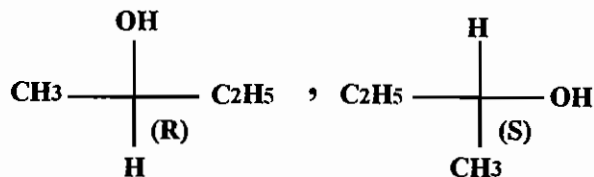
۱- اگر شکل بر اساس فرم نیومن بود ابتدا آن را به فرم ساوهورس و صلیبی تبدیل می‌کنیم. همان‌طور که می‌دانیم در فرم صلیبی خط افقی یعنی گروه‌هایی که به ما نزدیک می‌شود و خط عمودی یعنی گروه‌هایی که از ما دور می‌شود. در فرم صلیبی معمولاً اتم کربن با عدد اکسایش بالاتر و یا گروه‌های آلکیل بزرگتر در روی خط عمود قرار می‌گیرند. مراحل تبدیل زیر را در نظر بگیرید:



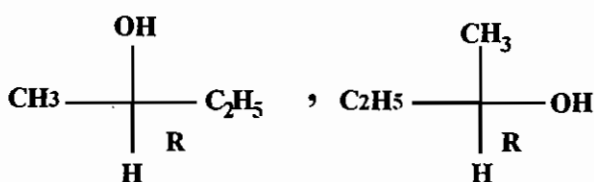
چرخش حول پیوند ساده متصل کننده دو کربن در هر جهتی امکان‌پذیر است. اتم‌های کربن را طوری می‌چرخانیم که وقتی از بالا به مولکول نگاه می‌کنیم کربن‌های با عدد اکسایش بالاتر یا گروه‌های آلکیل بزرگتر از ما دور باشد. زیرا در فرم صلیبی پیوندهای روی خط عمود از ما دور می‌شوند. پس:



۲- اگر چهارگروه متصل به مرکز کایرال در دو ترکیب یکسان ولی کنفیگوراسیون نسبی یک ترکیب S و دیگری R باشد آن دو ترکیب انانتیومرنند. یعنی تصویر آینه‌ای هم هستند. مثال:

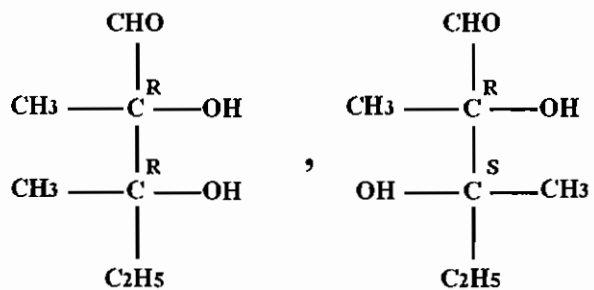


۳- اگر کنفیگوراسیون نسبی هر دو ترکیب یکسان باشد دو ترکیب ایزومر فضایی نیستند. بلکه یک ترکیب هستند. یعنی دو فرم نمایشی یکسان هستند.



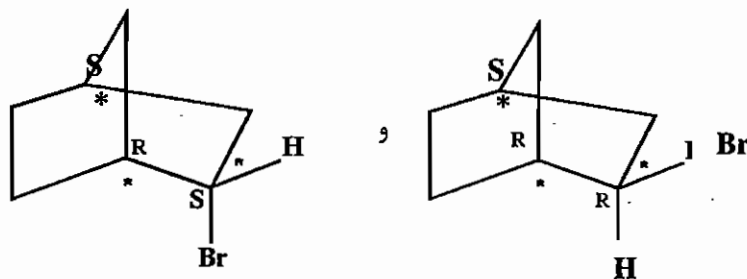
هر دو کنفیگوراسیون R دارند پس یکسانند.

۴- دو ایزومر فضایی یک ترکیب با دو مرکز کایرال را در نظر بگیرید. اگر کنفیگوراسیون یک مرکز کایرال یکسان و دیگری متفاوت باشد آن دو ترکیب دیاسترئومر هستند. مثال:



۵- برای یافتن رابطه بین یک فرم فضایی و فرم فیشر (صلیبی) و یا هر فرم دیگر، ابتدا کنفیگوراسیون مرکز یا مراکز کایرال هر دو را به دست می‌آوریم و مقایسه می‌کنیم.

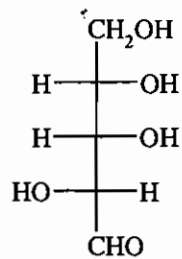
تمرین : دو ترکیب زیر چه نسبتی با هم دارند.



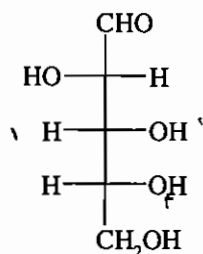
این ترکیب سه مرکز کایرال دارد و همان‌طور که گفته شد دیاسترئومر هستند.

تمرین : رابطه ترکیبات داده شده زیر:

(ورودی ۶۹)



(۴) آنومرند



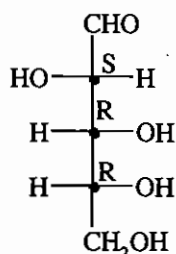
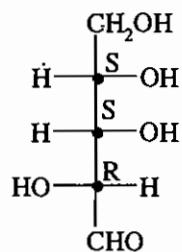
(۳) دیاسترئومر

(۲) انانتیومرند

(۱) یکسانند

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

ابتدا کنفیگوراسیون مراکز کایرال هر دو را به دست می آوریم و مقایسه می کنیم:



ضمن این که در اثر چرخش یکی از دو ترکیب به اندازه 180 درجه مشخص می شود که این دو تصویر آینه ای هم و انانتیومرند.

(ورودی ۷۰)

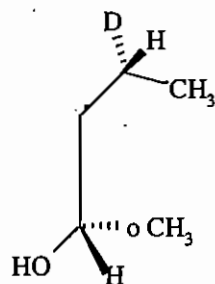
تمرین : آرایش فضایی ترکیب زیر کدام است؟

(۱) (1R, 3R)

(۲) (1R, 3S)

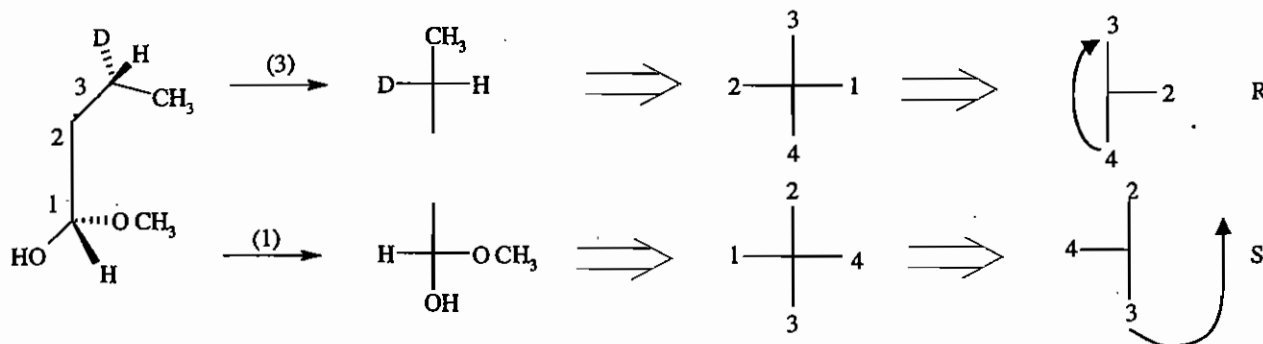
(۳) (1S, 3S)

(۴) (1S, 3R)



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

ابتدا هر کدام از مراکز کایرال را به فرم فیشر تبدیل می کنیم.



انانتیومرها

ایزومرهای نوری (فضایی) که تصویر آینه‌ای هم هستند و برهم منطبق نمی‌باشند. تمام خواص فیزیکی آن‌ها به جز جهت چرخش نور پلاریزه یکسان است. بنابراین جداسازی آن‌ها به طریقه ساده نظیر تقطیر - تبلور و ... غیرممکن است. اگر انانتیومری راستگرد باشد تصویر آینه‌ای آن (انانتیومر دیگر آن) چپگرد است. و اگر انانتیومری کنفیگوراسیون R داشته باشد انانتیومر دیگرش S است.

نکته : R و S هیچ ربطی به راستگرد بودن یا چپگرد بودن ندارد ولی اگر انانتیومر راستگرد R باشد حتماً انانتیومر چپگرد آن S است یعنی R و S یک امر قرار دادی است.

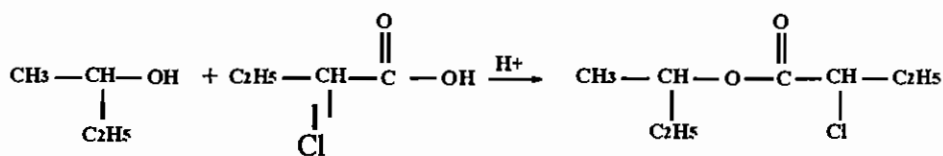
انانتیومرها خصوصیات شیمیایی یکسان دارند. به جز وقتی که با یک واکنشگر کایرال واکنش می‌دهند یا در محیط کایرالی قرار می‌گیرند. انانتیومرها در واکنش با واکنشگر کایرال با سرعت متفاوتی واکنش می‌دهند یا یکی از آن‌ها اصولاً واکنش نمی‌دهد.

دیاسترئومرها

ایزومرهای نوری (فضایی) که تصویر آینه‌ای هم نیستند. خصوصیات فیزیکی کاملاً متفاوتی دارند. پس با روش‌های معمولی مثل تقطیر قابل جداسازی هستند. خصوصیت شیمیایی مشابه دارند ولی یکسان نیستند و با سرعت‌های متفاوت واکنش می‌دهند. دیاسترئومرها طیف NMR متفاوت دارند ولی انانتیومرها طیف NMR کاملاً یکسان دارند.

نکته : وقتی انانتیومری با واکنشگر کایرال واکنش می‌دهد. حالت گذار آن با حالت گذار واکنش انانتیومر دیگرش، تصویر آینه‌ای هم نیستند پس حالت‌های گذار دیاسترئومری دارند. دیاسترئومرها نیز از لحاظ خواص فیزیکی متفاوت هستند. پس این حالت‌های گذار دیاسترئومری متفاوت دارند. یعنی انرژی‌های اکتیواسیون متفاوت و سرعت واکنش‌های آن‌ها متفاوت است.

نکته : برای جداسازی انانتیومرها ابتدا آن‌ها را به دیاسترئومر تبدیل می‌کنند و سپس با استفاده از تفاوت خواص فیزیکی، دیاسترئومرهای حاصل را جدا کرده و بعد از جداسازی دیاسترئومرها را به انانتیومر اولیه تبدیل می‌کنند. مثلاً:



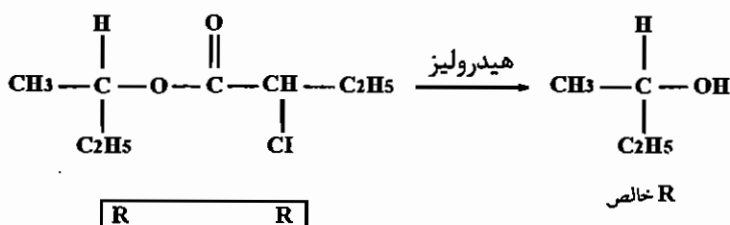
مخلوط راسمیک
%50 R }
%50 S }

انانتیومر خالص R

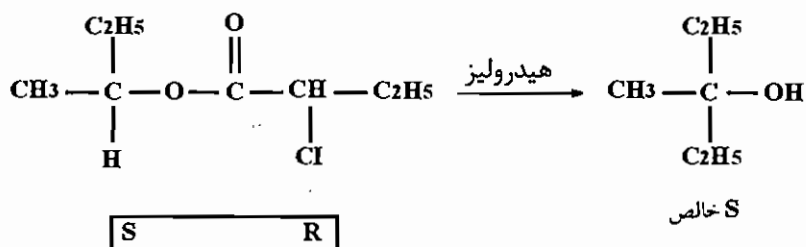
R	R
S	R

دو دیاسترئومر با خواص فیزیکی متفاوت و قابل جداسازی حاصل شده است که با استفاده از خواص فیزیکی متفاوت جدا می‌شوند.

سپس استرهای حاصل را به مواد اولیه هیدرولیز می‌کنند:



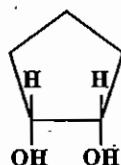
R	R
---	---



مخلوط راسمیک: مخلوطی که شامل نسبت‌های مساوی از دو انانتیومر تصویر آینه‌ای باشد. یعنی مثلاً 50% انانتیومر S و 50% انانتیومر R داشته باشد.

ترکیب مزو:

ترکیباتی که علی‌رغم داشتن مراکز کایرال بر تصویر آینه‌ای خود منطبق هستند. ترکیبات مزو دارای صفحه تقارن هستند. مانند:

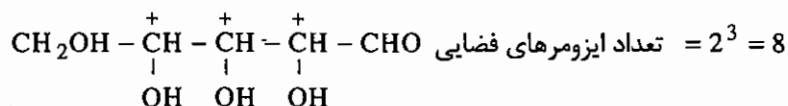


نکته: تعداد ایزومرهای فضایی ترکیبی که n مرکز کایرال دارد از رابطه زیر به دست می‌آید:

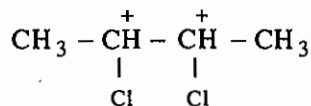
n : تعداد مرکز کایرال

= 2ⁿ = تعداد ایزومرهای فضایی

مثال :

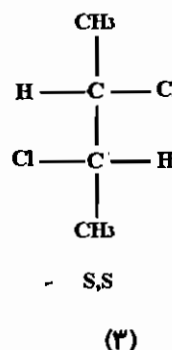
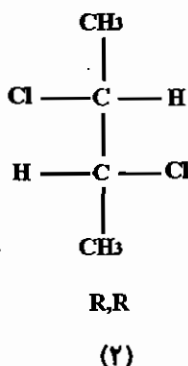
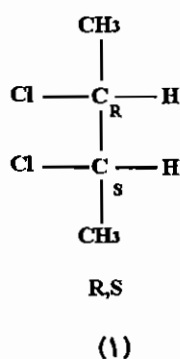


اگر در مولکولی فرم مزو وجود داشته باشد یکی از تعداد ایزومرها کم می‌شود. مثال:



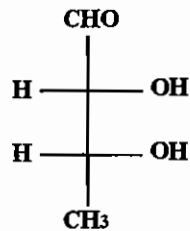
تعداد ایزومرهای فضایی = 2ⁿ = 2² = 4

یک فرم مزو دارد پس 4 - 1 = 3 ایزومر فضایی دارد که به صورت زیر هستند:

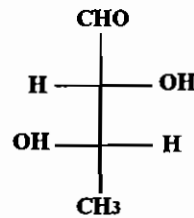


فرم (۱) فرم مزو است، فرم‌های (۲) و (۳) با هم انانیتومرند.

اریترو و ترئو: برای ترکیبات با دو مرکز کایرال استفاده می‌شود. به این صورت که اگر گروه‌های حجیم را در بالا و پایین قرار دهیم و آنگاه دو هیدروژن در یک طرف قرار گیرند اریترو و اگر در دو طرف باشند ترئو خواهد بود.



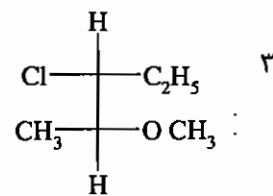
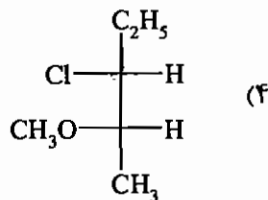
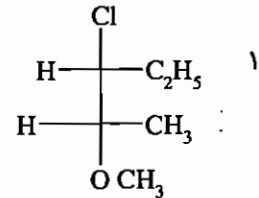
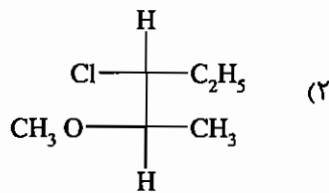
اریترو



ترئو

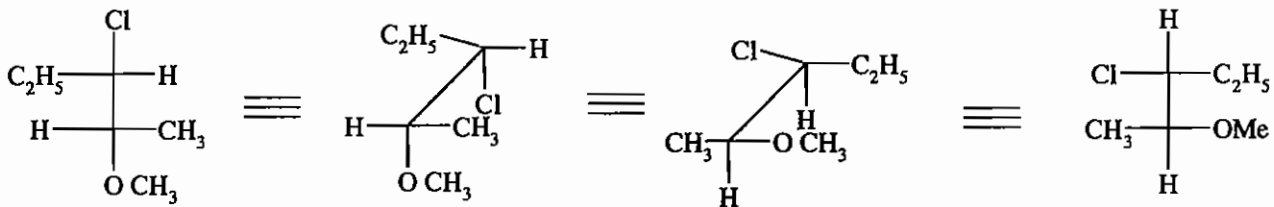
(ورودی ۸۰)

تمرین : ساختار ترئو - ۳ - کلرو - ۲ - متوکسی پنتان کدام است؟



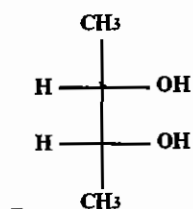
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

ساختمان ترکیب را طوری رسم می‌کنیم که گروه‌های حجیم در بالا و پایین باشند و دو هیدروژن در دو طرف باشند و با تبدیل به فرم ساوهورس و سپس فیشر با گزینه‌ها مقایسه می‌کنیم.

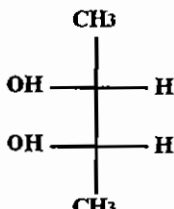


ترئو - ۳ - کلرو - ۲ - متوکسی پنتان

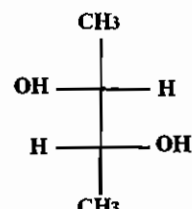
تمرین : ترکیبات زیر چه نسبتی با هم دارند؟



(A)



(B)



(C)

حل : A و B یکسان و مزو هستند. چون در اثر چرخش در روی کاغذ به هم تبدیل می‌شوند. ولی هر دو آن‌ها نسبت به C دیاسترنومرند.

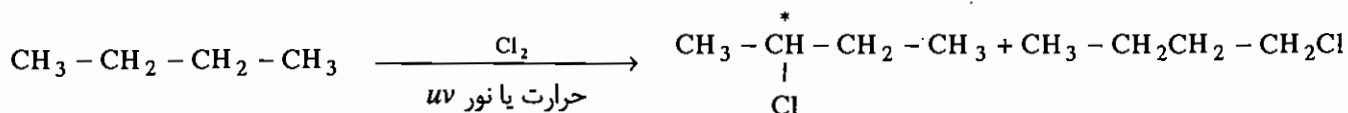
A(1S, 2R)

B(1S, 2R)

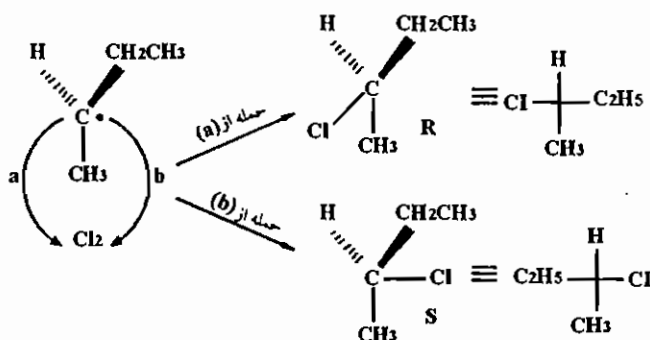
C(1R, 2R)

واکنش‌های ترکیبات فعال نوری

مولکول بوتان نرمال را در نظر بگیرید. یک مولکول غیرکایرال است. وقتی واکنش کلراسیون بر روی آن انجام می‌شود، دو ایزومر ساختاری حاصل می‌شود. یکی از این ایزومرهای ساختاری مرکز کایرال دارد. ولی وقتی آن‌را جدا می‌کنیم و در دستگاه پلاریومتر قرار می‌دهیم، مشاهده می‌شود که بر نور پلاریزه اثری ندارد و آن‌را نمی‌چرخاند. در نتیجه محصول راسمیک حاصل شده است.



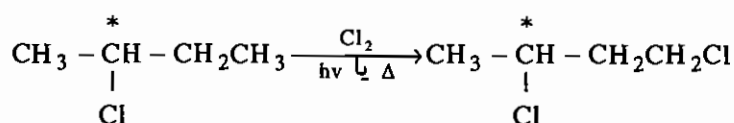
اگر مکانیسم واکنش را در نظر بگیریم می‌بینیم که در مرحله‌ای از واکنش رادیکال آزاد تشکیل می‌شود. رادیکال آزاد به دلیل داشتن هیبرید sp^2 مسطح است. به دلیل همین مسطح بودن، وقتی به مولکول کلر حمله می‌کند احتمال حمله از دو سطح کاملاً یکسان است، بنابراین دو انانتیومر به میزان مساوی تشکیل می‌شود و مخلوط راسمیک حاصل می‌گردد.



بنابراین اگر ماده اولیه اکایرالی در واکنشی شرکت کند که در آن مرکز کایرال حاصل شود محصول به صورت مخلوط راسمیک است. البته به شرط این که واکنش با واکنشگر کایرال صورت نگیرد و یا این که محیط واکنش کایرال نباشد.

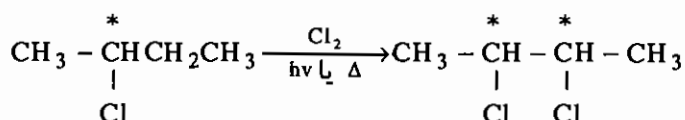
نکته : می توان با اعمال روش هایی خاص از یک ماده اکایرال محصول کایرال خالص تهیه کرد.

نکته : اگر ماده کایرال در یک واکنش شیمیایی شرکت کند و پیوند متصل به مرکز کایرال شکسته شود و کربن کایرال دارای هیبرید sp^2 شود یعنی مسطح گردد معمولاً فعالیت نوری از بین می رود. ولی اگر پیوند متصل به مرکز کایرال شکسته نشود حتماً با حفظ کنفیگوراسیون و حفظ خلوص نوری همراه است. مثال:

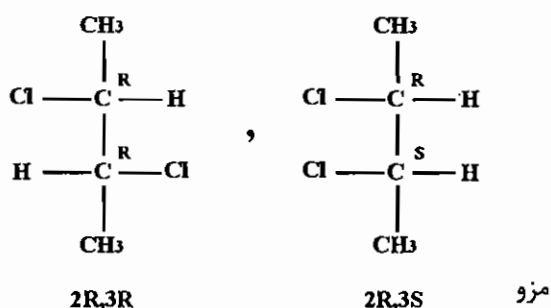


در این واکنش پیوند متصل بر مرکز کایرال شکسته نشده پس با حفظ کنفیگوراسیون همراه است.

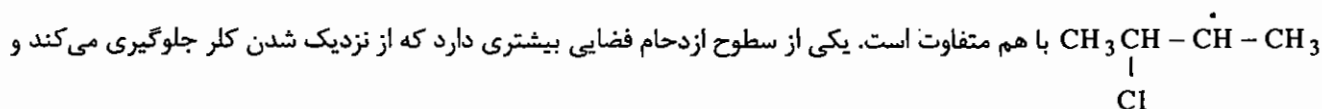
در این واکنش محصول دیگری نیز تشکیل می شود. یعنی:



این ترکیب سه ایزومری فضایی دارد. ولی در اثر انجام این واکنش فقط دو ایزومر فضایی حاصل می گردد.



این واکنش با حفظ کنفیگوراسیون مرکز کایرال اولیه همراه است. چون ماده اولیه مرکز کایرال دارد پس دو سطح رادیکال



کلر بیشتر از سطح با ازدحام کمتر اضافه می شود.

اندازه گیری فعالیت نوری

فعالیت نوری را با دستگاه پلاریمتر اندازه گیری می کنند. وقتی که ترکیبی خالص نوری باشد میزان چرخش نوری آن حداکثر است.

که اگر در دمای خاصی و با طول موج خاصی از نور اندازه گیری شود، چرخش نوری ویژه نام دارد و با $[\alpha]_D^t$ نشان داده می شود.

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{L \times d}$$

$\frac{g}{ml}$: دانسیته بر حسب

α : چرخش اندازه گیری شده

D : طول موج نور استفاده شده

t : دما

L : طول سل اندازه گیری بر حسب دسیمتر dm

تمرین : نمونه‌ای از ترکیب A چرخش نوری -5° را نشان می‌دهد. درصد آناتیومرها را در این نمونه محاسبه کنید.

$$[\alpha]_D^{25^\circ C} = +20^\circ$$

حل : ابتدا معین کنیم که چه مقدار خلوص آناتیومری دارد.

درجه چرخش نوری	خلوص آناتیومری
20°	100
5°	x

$\Rightarrow x = 25\%$

چون علامت منفی دارد پس 25% خلوص آناتیومر از آناتیومری چپگردان دارد و بقیه 75% مخلوط راسمیک است که شامل

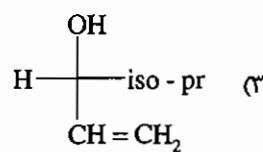
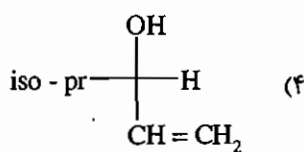
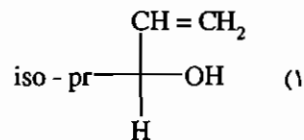
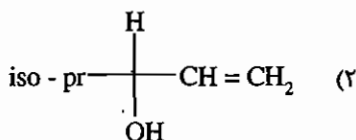
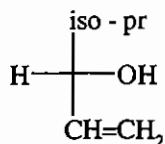
$\frac{75}{2} = 37.5\%$ از آناتیومر چپگردان و 37.5% از آناتیومر راستگردان است. پس مجموع چپگردانها $37.5 + 25 = 62.5\%$ می‌شود و

مجموع راستگردانها 37.5% می‌شود.

سوالات پایان فصل اول

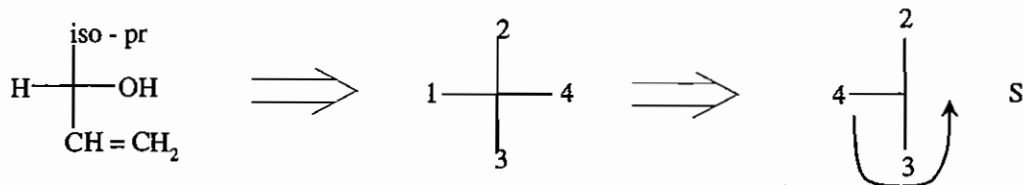
۱ - انانتیومر ترکیب مقابل کدام است؟ (ایزوپروپیل iso - pr)

(ورودی ۸۱)



حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

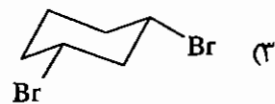
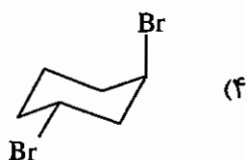
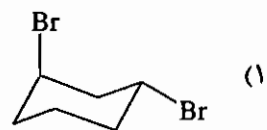
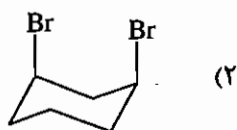
ابتدا کنفیگوراسیون ترکیب را به دست می آوریم.



سپس با کنفیگوراسیون ترکیب های گزینه ها مقایسه می کنیم، ترکیب گزینه (3) کنفیگوراسیون R و بقیه ترکیب ها کنفیگوراسیون S دارند.

(ورودی ۷۶)

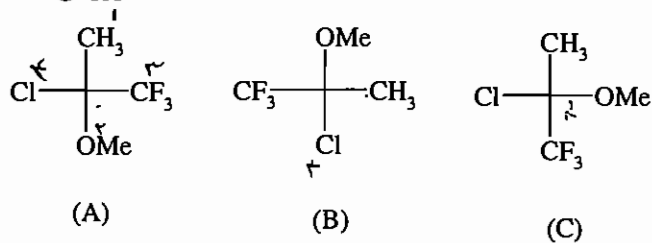
۲ - پایدارترین کنفورمسیس 1 و 3 - دی برموسیلکوهگزان کدام است؟



حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

1 و 3 - محوری - محوری یا 1 و 3 - استوایی - استوایی سیس هستند که با توجه به حجم Br بهتر است هر دو در موقعیت استوایی (e) باشند تا دافعه فضایی کمتر باشد.

(ورودی ۷۵)



۳- ارتباط سه ساختار مقابل از نظر فضایی به کدام صورت است؟

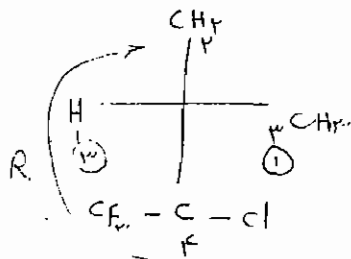
- (۱) A و B یکسان، B و C تصویر آینه‌ای
- (۲) A و B تصویر آینه‌ای، B و C یکسان
- (۳) A و B تصویر آینه‌ای، B و C تصویر آینه‌ای
- (۴) A و B و C یکسان

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

ترکیب A کنفیگوراسیون S، ترکیب B کنفیگوراسیون R و ترکیب C کنفیگوراسیون R دارد. پس B و C یکسانند و A نسبت به آنها تصویر آینه‌ای است.

(ورودی ۷۵)

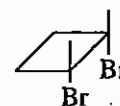
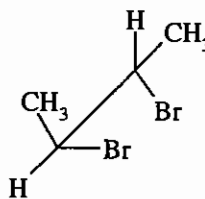
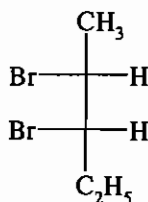
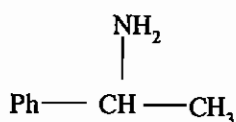
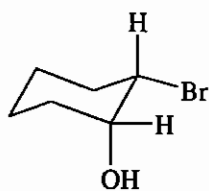
۴- کدام شکل مولکول (2S, 1R) - 1 - کلرو - 1 - تری‌فلوئورومتیل - 2 - متیل سیکلو بوتان است؟



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۴)

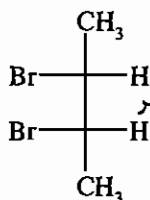
۵- کدام ساختار از خود فعالیت نوری نشان نمی‌دهد؟



- (E) B, A (۴)
- (D) E, D (۳)
- (C) D, C (۲)
- (B) D, B (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

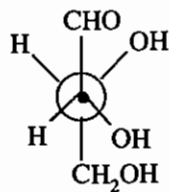
است که به دلیل داشتن صفحه تقارن



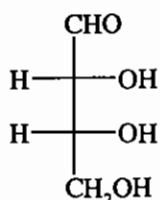
ترکیب A صفحه تقارن دارد و اکایرال است. ترکیب B نیز دارای فرم فیشر

اکایرال است. بقیه ترکیبات فعال نوری هستند.

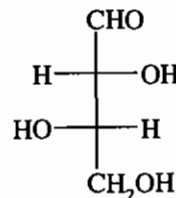
(ورودی ۷۴)



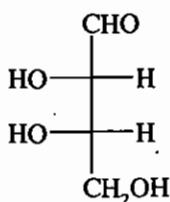
۶- کدام فرمول تصویر فیشر نمایانگر تصویر نیومن مقابل است؟



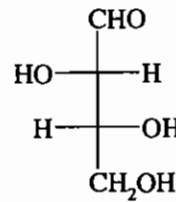
(۲)



(۱)



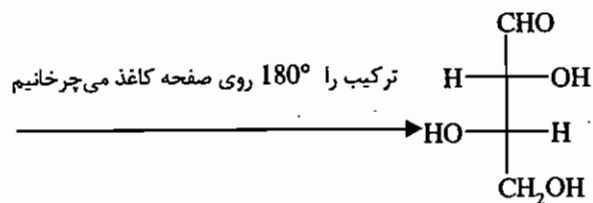
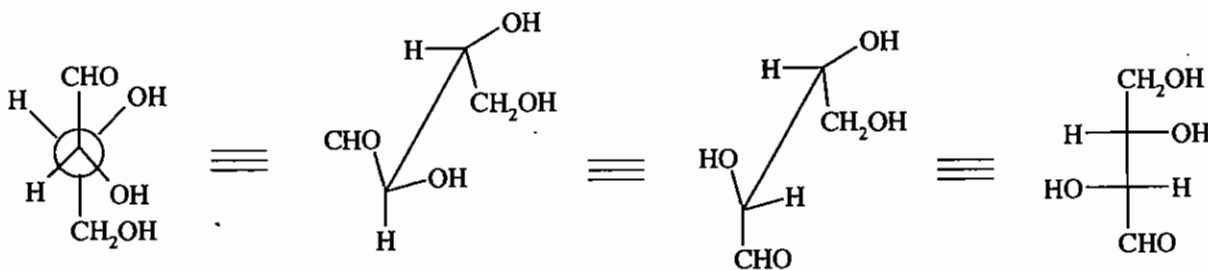
(۴)



(۳)

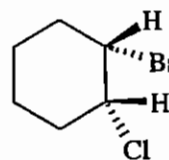
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

ابتدا فرم نیومن را به فیشر تبدیل می کنیم.



(ورودی ۷۴)

۷- برای نامیدن ترکیب باید بنویسیم ۱- برم، ۲- کلر، سیکلوهگزان



(۲) $(2S, 1R)$

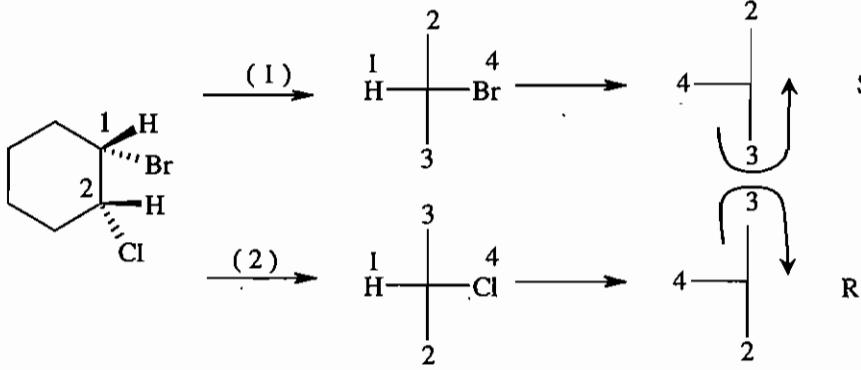
(۱) $(2R, 1R)$

(۴) $(2R, 1S)$

(۳) $(2S, 1S)$

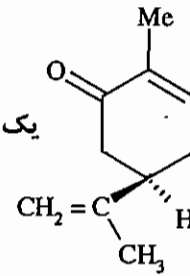
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

ابتدا کنفیگوراسیون مراکز کایرال را به دست می آوریم.



(ورودی ۷۴)

یک ترکیب با آرایش فضایی است.



۸- ترکیب (-) - کاروون

(۲) چپبر - (S)

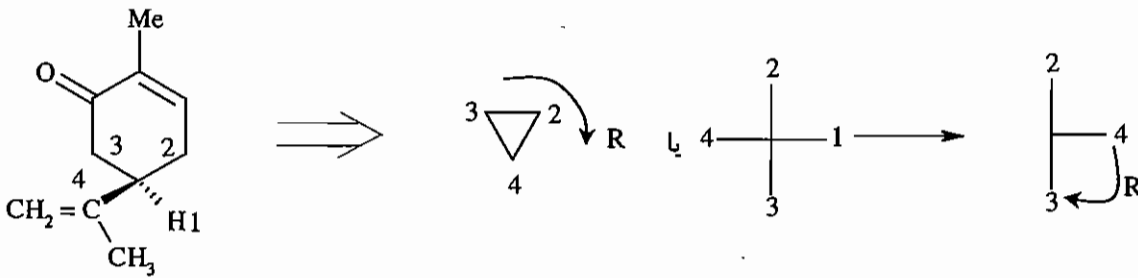
(۱) چپبر - (R)

(۴) راستبر - (S)

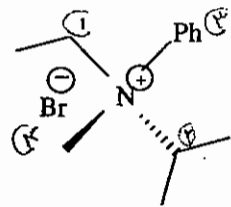
(۳) راستبر - (R)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

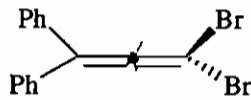
مرکز کایرال آن دارای کنفیگوراسیون R است و چپبر (-) می باشد.



(ورودی ۸۴)



(A) ۳



(B)

۹ با توجه به ساختارهای A و B کدام گزینه صحیح است؟

(۱) A پیکربندی S دارد و B فعال نوری است.

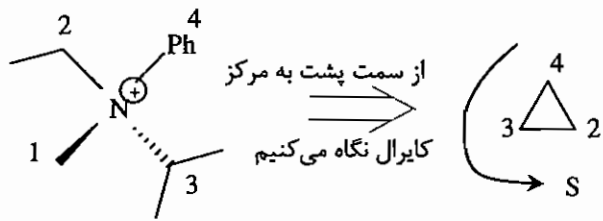
(۲) A پیکر بندی R دارد و B فعال نوری است.

(۳) A پیکربندی S دارد و B غیرفعال نوری است.

(۴) A پیکربندی R دارد و B غیرفعال نوری است.

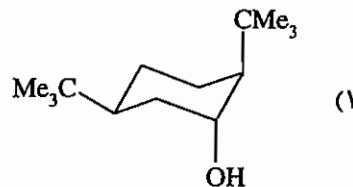
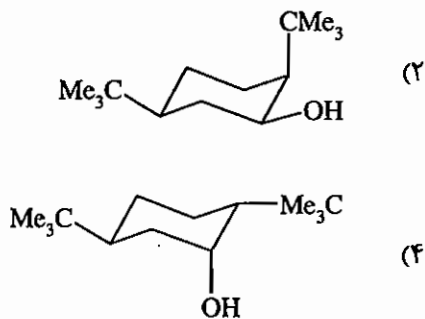
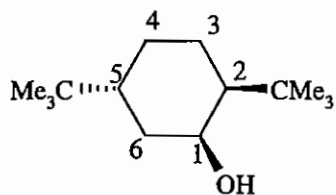


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



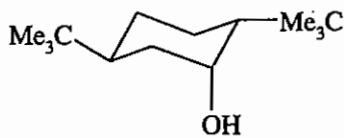
(ورودی ۸۵)

۱۰ - پایدارترین ساختار ترکیب مقابل کدام است؟



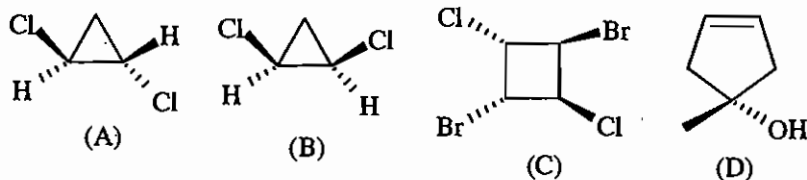
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

موقعیت ۱ و ۵ نسبت به هم ترانس هستند که گروه روی کربن ۵ به علت حجیم بودن به صورت استوایی قرار می‌گیرد. هم‌چنین وقتی دو گروه در موقعیت ۱ و ۲ و سیس باشند و یکی از گروه‌ها در موقعیت استوایی باشد دیگری در موقعیت محوری است و چون OH حجم کمتری نسبت به OMe₃ دارد در موقعیت محوری واقع می‌شود.



(ورودی ۸۶)

۱۱ - از ترکیبات زیر کدام فعالیت نوری دارند؟



C و A (۴)

D (۳)

B, A (۲)

B (۱)

حل : با توجه به این‌که مولکول‌های دارای صفحه تقارن غیرفعال نوری هستند لذا گزینه ۴ صحیح است که مولکول‌ها صفحه تقارن ندارند.

فصل دوم

آلکان‌ها

ترکیبات پلی‌سیکلیکی

این ترکیبات از چند حلقه تشکیل شده‌اند. در این ترکیبات دو یا چند حلقه، کربن مشترک دارند. برای نام‌گذاری آن‌ها از محل کربن‌های مشترک شروع می‌کنیم و مسیرهایی که به کربن مشترک دیگر می‌رسیم را در نظر می‌گیریم. به این مسیرها پل گفته می‌شود. بنابراین ابتدا پل‌ها را پیدا می‌کنیم.

در قدم بعدی باید تعداد حلقه‌ها را مشخص نمود. برای این منظور تعداد شکست‌ها را به دست می‌آوریم، به طوری که در اثر این شکست‌ها ترکیب حلقوی به یک ترکیب زنجیری کاملاً باز تبدیل شود.

نکته: می‌توان فرمول مولکولی ترکیب را با فرمول زنجیری باز آن مقایسه کرد و به ازای هر H_2 یک حلقه منظور نمود.

برای نامگذاری در قدم‌های بعدی:

- ۱- از کربن محل پل‌ها شماره‌گذاری را شروع می‌کنیم تا به کربن مشترک دیگر پل‌ها برسیم. از پلی شروع به شماره‌گذاری می‌کنیم که بیشترین تعداد کربن را داشته باشد.
- ۲- به پل با کمترین تعداد کربن، آخرین شماره‌ها تعلق می‌گیرد حتی اگر دارای هترواتم باشد یا دارای شاخه باشد.
- ۳- پل با کمترین تعداد کربن پل اصلی است.
- ۴- در نامگذاری ابتدا تعداد حلقه‌ها، سپس کلمه سیکلو، سپس شماره تعداد کربن‌های پل از بزرگ‌تر به کوچک‌تر و در نهایت نام آلکان هم کربن با ترکیب را می‌نویسیم:

(۴)

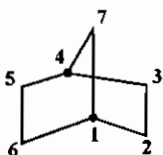
(۳)

(۱)

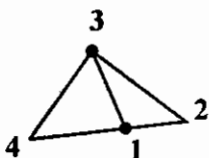
(۱)

هم کربن با ترکیب را می‌نویسیم:

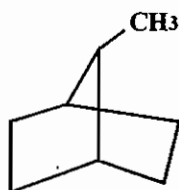
مثال :



بی سیکلو [1, 2, 2] هپتان

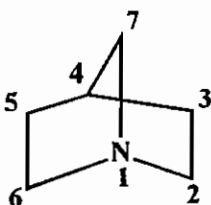


بی سیکلو [0, 1, 1] بوتان

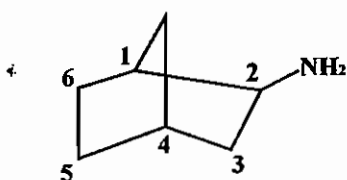


7- متیل - بی سیکلو [1, 2, 2] هپتان

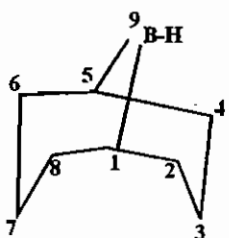
۵- اگر هترواتم نیز وجود داشته باشد آن را به عنوان اتم کربن در نظر می گیریم.



1- آزا بی سیکلو [1, 2, 2] هپتان



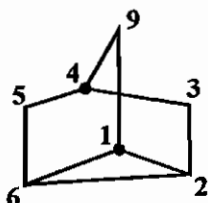
2- آمینو بی سیکلو [1, 2, 2] هپتان



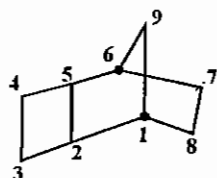
9- بورا بی سیکلو [1, 3, 3] نونان

9 - BBN

اگر دو پل با کمترین تعداد کربن وجود داشته باشد، یکی که تعداد کربن بیشتری در مقایسه با دیگری دارد را به عنوان پل اصلی و پل دیگر که کربن کمتری در مقایسه، دارد را به عنوان پل فرعی در نظر می گیریم. پل فرعی را بعد از پل اصلی می نویسیم و مشخص می کنیم که چه کربن های را به هم مرتبط کرده است.

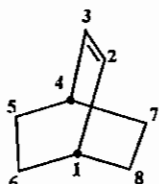


تری سیکلو [6.2 0, 1, 2, 2] هپتان



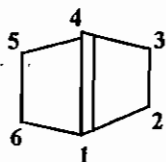
تریسیکلو [5,2 0,1, 2, 4] نونان

اگر پیوند دوگانه در داخل حلقه باشد شماره گذاری از طرف پیوند دوگانه صورت می‌گیرد.



بیسیکلو [2, 2, 2] -2 اکتان

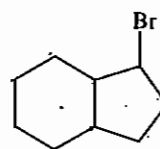
و اگر پیوند دوگانه پل باشد اصلی در نظر می‌شود و محل آن را با Δ مشخص می‌کنند.



$\Delta^{4,1}$ - بیسیکلو [0, 2, 2] هگزان

(ورودی ۷۳)

با کدام نام مطابقت دارد؟



تمرین : فرمول ساختمانی

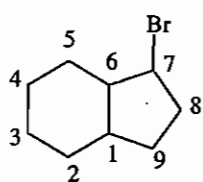
۲) - برموبیسیکلو [0, 3, 4] نونان

۱) 9 - برموبیسیکلو [0, 3, 4] نونان

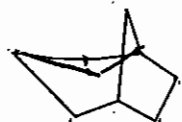
۴) 7 - برموبیسیکلو [0, 3, 4] نونان

۳) 2 - برموبیسیکلو [0, 3, 4] نونان

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۷۶)



تمرین : نام ترکیب مقابل کدام است؟

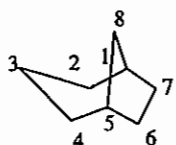
۲) بیسیکلو [1, 2, 3] اکتان

۱) بیسیکلو [1, 3, 2] اکتان

۴) بیسیکلو [3, 1, 2] اکتان

۳) بیسیکلو [2, 1, 3] اکتان

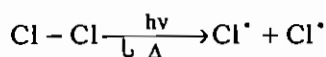
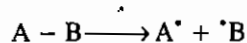
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



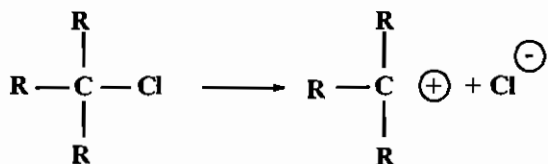
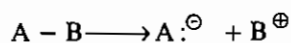
بررسی کلی واکنش‌ها در شیمی آلی

پیوند: اغلب پیوندهای ترکیبات آلی کووالانسی هستند. یعنی از به اشتراک گذاشتن اوربیتال‌های تک الکترون با اسپین مخالف حاصل می‌شود. در واکنش‌های شیمیایی پیوندهایی شکسته و پیوندهای جدید حاصل می‌گردد. دو نوع شکسته شدن پیوند وجود دارد.

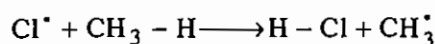
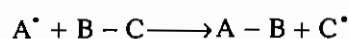
۱- شکسته شدن همولیز: (متجانس یا همگون) یعنی پیوند به صورتی شکسته شود که دو الکترون پیوند به طور مساوی بین دو اتم تقسیم می‌شود.



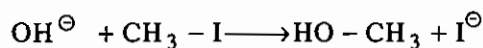
۲- شکسته شدن هترولیز: (نامتجانس یا ناهمگون) یعنی پیوند به صورتی شکسته شود که دو الکترون پیوندی فقط به یک اتم برسد.



واکنش‌های همولیتیک: واکنش‌هایی که در آن‌ها شکستن پیوند از نوع همولیز باشد، یعنی اتم‌های شرکت کننده در این واکنش با یک الکترون دخالت می‌کنند.



واکنش‌های هترولیتیک: یعنی واکنش‌هایی که در آن‌ها اتم‌ها شرکت کننده با جفت الکترون دخالت می‌کنند.



محیط واکنش: یک واکنش شیمیایی معمولاً در فاز گازی یا در حضور حلال انجام می‌شود. واکنش‌های همولیتیک معمولاً در فاز

گازی و واکنش‌های هترولیتیک در فاز محلول انجام می‌شود.

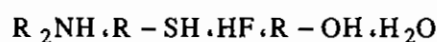
به طور کلی حلال‌های واکنش به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- حلال‌های غیر قطبی: مانند بنزن، کربن تتراکلرید، π - هگزان و

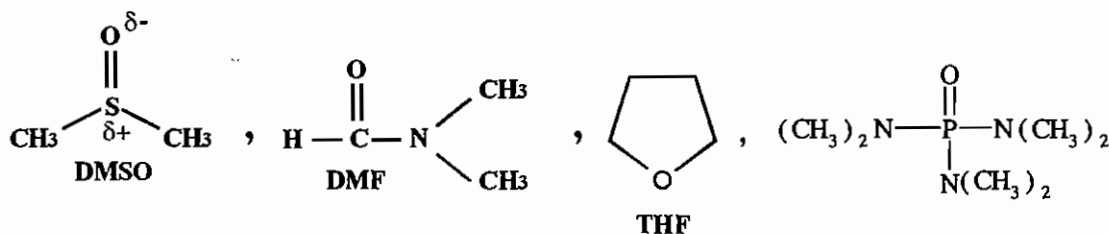
۲- حلال‌های قطبی: این حلال‌ها به دو دسته پروتیک (پروتون‌دار) و اپروتیک (بدون پروتون) تقسیم می‌شوند.

حلال‌های پروتیک: حلال‌هایی که در آن‌ها پروتون به یکی از عناصر الکترون‌گاتیو اکسیژن - فلوئور - نیترोजن و یا گوگرد متصل است.

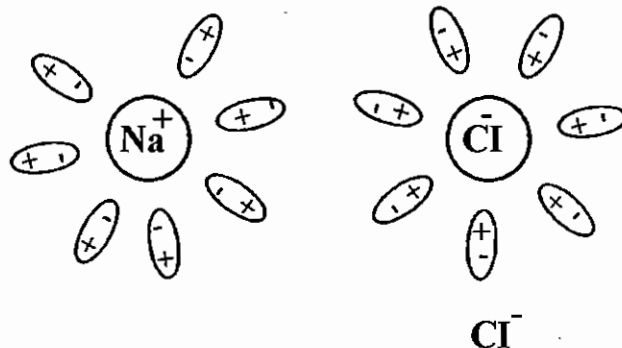
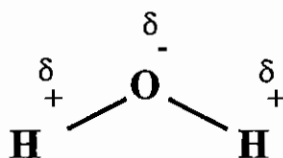
مانند:



حلال‌های اپروتیک: حلالی است که در آن پروتون به عناصر ذکر شده متصل نیست. مثل تتراهیدروفوران (THF)، دی‌متیل فرمامید (DMF)، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)، هگزامتیل فسفر و تری‌آمید (HMPA).

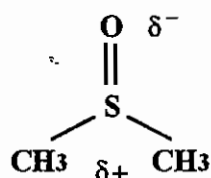


در حلال‌های پروتیک مثل آب، ترکیبات یونی از طریق حلالپوشی کاتیون‌ها و آنیون‌ها حل می‌شوند.



یعنی حل شدن ترکیبات یونی در چنین حلال‌هایی (Protic) هم ناشی از سولواته شدن کاتیون‌ها و هم ناشی از سولواته شدن آنیون‌ها است.

در حلال‌های اپروتیک سرمغنی مولکول آشکار است، اما بخش مثبت مولکول حلال پوشیده است. پس می‌تواند بار منفی را سولواته (حلالپوشی) کند. اما به دلیل آشکارنبودن بار مثبت قادر به حلالپوشی آنیون نیست.

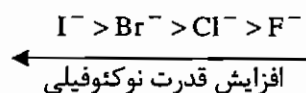


بنابراین حل شدن در حلال اپروتیک تنها ناشی از سولواته شدن کاتیون است. پس یک آنیون در حلال اپروتیک به دلیل عدم حلالپوشی فعالیت بیشتری دارد.

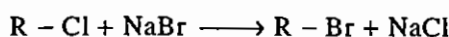
فعالیت آنیون‌ها در حلال‌های پروتیک (پروتون‌دار)

در حلال پروتیک هر چه بار منفی روی آنیون متمرکزتر باشد حلالپوشی آن بیشتر می‌شود و بنابراین قدرت نوکلئوفیلی آن کمتر می‌گردد. به عنوان مثال در سری F^- , Cl^- , Br^- , I^- می‌بینیم که I^- در حلال پروتیک آنیون قویتری است. زیرا شعاع آن

بزرگ‌تر است و بار منفی روی آن پخش می‌شود. بنابراین کمتر سولواته می‌شود ولی F^- به دلیل تمرکز بیشتر بار منفی روی آن و حلال‌پوشی، بیشتر پایدار می‌شود و قدرت نوکلئوفیلی آن کمتر است. یعنی در حلال پروتیک ترتیب فعالیت به صورت زیر است:



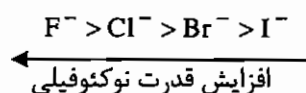
تمرین : حلال مناسب واکنش زیر چیست؟



حل : حلالی مناسب است که در آن قدرت نوکلئوفیلی Br^- بیشتر از Cl^- باشد. یعنی حلال‌های پروتیک مانند آب و الکل مناسب هستند.

فعالیت در حلال‌های بدون پروتون (اپروتیک)

در حلال‌های اپروتیک آنیون‌ها سولواته نمی‌شوند. یعنی حلال هیچ اثری در حلال‌پوشی آنیون‌ها ندارد و هر آنیونی که ذاتاً خودش پایدار باشد فعالیت کمتری دارد. مثلاً در بین هالوژن‌ها I^- پایدارتر است، چون شعاع I^- بیشتر است و بار منفی در روی آن پخش شده است. ولی در مورد F^- این‌گونه نیست و از همه قوی‌تر است. یعنی ترتیب قدرت نوکلئوفیلی در چنین حلال‌هایی به صورت زیر است:

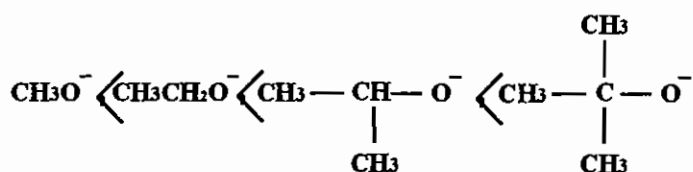


نکات:

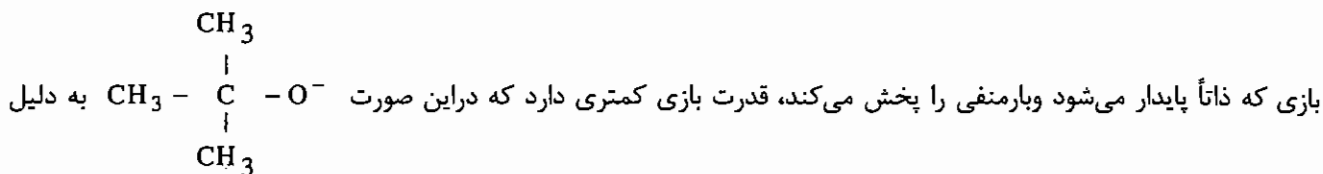
۱- رفتار فاز گازی نیز مانند حلال اپروتیک است و مهم توانایی ذاتی خود آنیون است.

۲- فعالیت هر آنیونی در حلال اپروتیک از فعالیتش در حلال پروتیک بیشتر است.

۳- فعالیت بازهای زیر در حلال پروتیک به صورت زیر است:



در حلال‌های پروتیک سولواته شدن اتفاق می‌افتد و هر کدام بیشتر سولواته شود فعالیت کمتری دارد. یعنی هر کدام بیشتر توسط مولکول‌های حلال احاطه شود فعالیت کمتری دارد. در باز ترسیوبوتوکسید یک گروه حجیم (سه گروه متیل) وجود دارد. بنابراین مولکول‌های حلال نمی‌توانند به راحتی آن را حلال‌پوشی کنند و به خوبی سولواته نمی‌شود. یعنی فعالیتش از همه بیشتر است و باز قوی‌تری است. ولی CH_3O^- به راحتی حلال‌پوشی می‌شود و فعالیتش کم است. در حلال اپروتیک عکس این حالت وجود دارد. یعنی



وجود سه گروه متیل توانایی بیشتری در پایدار کردن بار منفی دارد و نوکلئوفیل ضعیف‌تری است ولی CH_3O^- این گونه نیست.

تمرین : قدرت نوکلئوفیلی آنیون‌های F^- و Cl^- و Br^- و I^- در حلال پروتیک (نظیر EtOH) و حلال غیرپروتیک نظیر $(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)$ چگونه افزایش می‌یابد؟

(ورودی ۷۲)

۱) در حلال پروتیک از I^- به سمت F^- و در حلال غیرپروتیک قطبی از F^- به سمت I^- افزایش می‌یابد.

۲) در حلال پروتیک از F^- به سمت I^- و در حلال غیرپروتیک قطبی از I^- به سمت F^- افزایش می‌یابد.

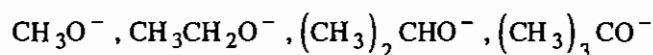
۳) در هر دو حلال از سمت F^- به سمت I^- افزایش می‌یابد.

۴) قدرت نوکلئوفیلی با تعویض حلال تغییر نمی‌کند.

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

تمرین : بازیسته آلکوکسیدهای زیر در حلال و در فاز گازی چگونه تغییر می‌کند؟

(ورودی ۷۲)



۱) در حلال و در فاز گازی از متوکسید به سمت ترسیوبوتوکسید کاهش می‌یابد.

۲) در حلال از ترسیوبوتوکسید به سمت متوکسید و در فاز گازی برعکس افزایش می‌یابد.

۳) در حلال و در فاز گازی از متوکسید به سمت ترسیوبوتوکسید افزایش می‌یابد.

۴) در حلال از متوکسید به سمت ترسیوبوتوکسید و در فاز گازی برعکس افزایش می‌یابد.

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

تمرین : در واکنش هالیدها با سیکلو هگزیل برمید کدام مورد صحیح است؟

(ورودی ۷۳)

۱) در حلال DMSO ترتیب افزایش فعالیت برعکس متانول می‌باشد و عبارت است از $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

۲) در حلال DMSO ترتیب افزایش فعالیت برعکس متانول می‌باشد و عبارت است از $\text{F}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{I}^-$

۳) در حلال متانول و DMSO ترتیب افزایش فعالیت عبارت است از: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

۴) در حلال متانول و DMSO ترتیب افزایش فعالیت عبارت است از: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

تمرین : در کدام حلال KF هسته دوست (نوکلئوفیل) قوی‌تری است؟

(ورودی ۸۵)

۴) متانول

۳) متیلن کلراید

۲) دی‌متیل سولفوکسید

۱) آب

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

F^{\ominus} در حلال اپروتیک قطبی نوکلئوفیل قوی‌تری است زیرا سولواته نمی‌شود. آب و متانول حلال پروتیک قطبی هستند و F^{\ominus} را سولواته می‌کنند. متیلن کلراید (CH_2Cl_2) حلال با قطبیت ضعیف است و قادر به حل کردن KF نیست.

تمرین : مهم‌ترین عامل در سرعت واکنش شیمیایی کدام است؟ (ورودی ۷۳)

(۱) اندازه ذرات واکنشگر

(۲) عامل احتمال

(۳) عامل انرژی

(۴) عامل انرژی که به دما و انرژی فعالسازی بستگی دارد.

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

تمرین : ترتیب قدرت هسته درستی (Nucleophilicity) آنیون‌های زیر در حلال متانول کدام است؟ (ورودی ۸۶)

Naf NaSCH₃ NaOH CH₃COONa

(A) (B) (C) (D)

(۱) B > A > C > D

(۲) B > C > A > D

(۳) B > D > C > A

(۴) B > C > D > A

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

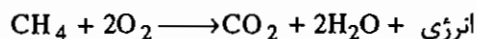
زیرا جلال متانول پروتیک است و F^- و OH^- را سولواته می‌کند.

واکنش‌های آلکان‌ها

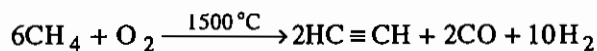
مهم‌ترین منبع آلکان‌ها نفت خام است.

ساده‌ترین آلکان متان است که در سطح مرداب‌ها نیز تشکیل می‌شود و گاز تشکیل دهنده لوله‌کشی شهری است. مهم‌ترین واکنش‌های متان عبارتند از :

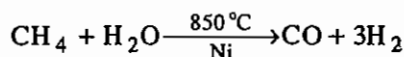
۱۱ سوختن کامل متان در مجاورت شعله



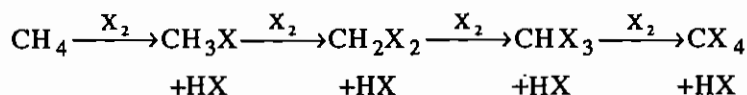
۱۲ واکنش حرارت دادن متان در غیاب تماس مستقیم با شعله که یک واکنش صنعتی است.



۱۳ حرارت دادن متان با بخار آب



۱۴ واکنش رادیکالی متان با هالوژن‌ها



x = Cl و Br

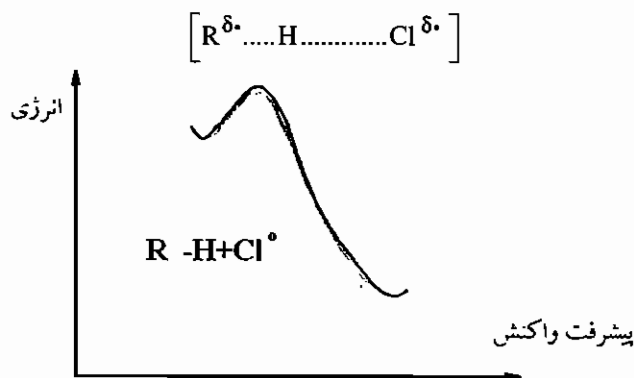
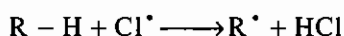
واکنش متان با کلر را در نظر بگیرید وقتی که غلظت CH_3Cl بالا می‌رود در مرحله بعد واکنش با Cl_2 و ایجاد محصول CH_2Cl_2 صورت می‌گیرد. مراحل بعدی نیز امکان‌پذیر است و مخلوطی از محصولات استخلافی حاصل می‌گردد. برای این‌که واکنش در مرحله تولید CH_3Cl تقریباً متوقف شود باید در طول واکنش همواره فشار و غلظت گاز متان بالا باشد تا هالوژن فقط با متان واکنش بدهد و امکان واکنش با CH_3Cl وجود نداشته باشد.

نکات: ۱- واکنش متان با فلوئور آن‌چنان شدید و انفجاری است که حتی در تاریکی و سرما نیز واکنش قابل کنترل نیست و در حضور یک گاز رقیق کننده مثل آرگون واکنش انجام می‌شود.

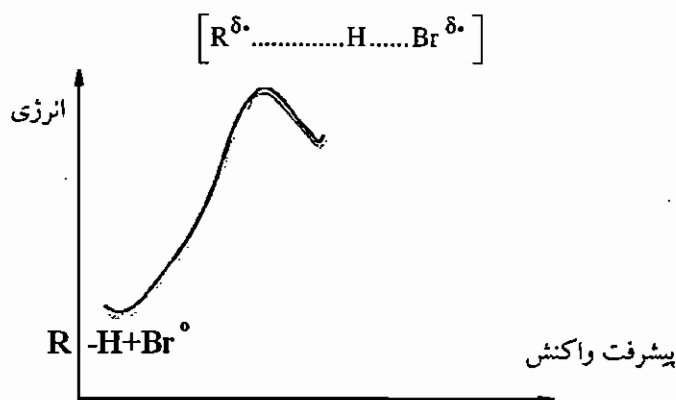
۲- واکنش با ید آن‌قدر کند و نامحسوس است که انجام‌پذیر نیست.

هالوژناسیون سایر آلکان‌ها

در کلر دار شدن یا فلوئور دار شدن آلکان‌ها حالت گذار مرحله مهم واکنش، سریع فرا می‌رسد. پس حالت گذار خصلت مواد اولیه را دارد. (مرحله مهم واکنش، تولید رادیکال آلکیل است.)

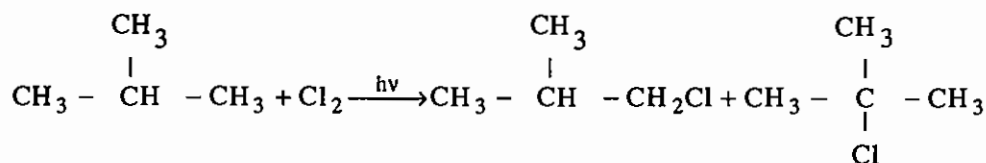


در این‌جا خصلت رادیکالی حالت گذار کم است. پس عوامل پایدار کننده رادیکال نقش چندانی در پایداری حالت گذار ندارد. اما در برم‌دار شدن آلکان‌ها، حالت گذار دیر فرار می‌رسد. پس حالت گذار خصلت محصول را دارد و در نتیجه خصلت رادیکالی حالت گذار زیاد است و عوامل پایدار کننده محصول (یعنی رادیکال) نقش مهمی در پایداری حالت گذار دارند.



بررسی نسبت محصولات کلردار شدن و برم دار شدن آلکان‌ها:

ترکیب زیر را در نظر بگیرید. دو نوع هیدروژن برای کلردار شدن دارد پس دو محصول می‌دهد. کدام یک بیشتر تولید می‌شود؟



در این ترکیب 9 هیدروژن نوع اول و یک هیدروژن نوع سوم وجود دارد. برای به دست آوردن نسبت هر محصول، از حاصل ضرب تعداد هیدروژن (عامل احتمال) در فعالیت هر هیدروژن (عامل انرژی) استفاده می‌کنیم. زیرا نسبت هر محصول تابع سرعت تشکیل آن محصول است و می‌دانیم که سرعت هر واکنش از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{عامل انرژی} \times \text{عامل احتمال} \times \text{فرکانس برخورد} = \text{سرعت واکنش}$$

فعالیت نسبی انواع هیدروژن‌ها در مقابل برم و کلر در جدول زیر آمده است:

نوع هالوژن	فعالیت نسبی هیدروژن نسبت به X [•]		
	1°	2°	3°
Cl	1	3.8	5
Br	1	82	1600

در مورد مثال گفته شده برای محصول ۱- کلرو - ۲- متیل پروپان

$$9 = 9 \times 1 = \text{واکنش پذیری هیدروژن نوع اول} \times \text{تعداد هیدروژن نوع اول}$$

و برای محصول ۲- کلرو - ۲- متیل پروپان

$$5 = 1 \times 5 = \text{واکنش پذیری هیدروژن نوع سوم} \times \text{تعداد هیدروژن نوع سوم}$$

نسبت محصولات به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$5 + 9 = 14$$

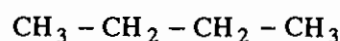
$$\frac{9}{14} \quad \frac{5}{14}$$

$$100 \quad x \quad x = 64\% \text{ متیل پروپان ۲- کلرو - ۱- کلرو}$$

$$36\% \text{ متیل پروپان ۲- کلرو - ۲- کلرو}$$

نکته: رادیکال کلر فعالیت زیادی دارد. پس تمایل دارد هیدروژنی را جدا کند که تعدادش بیشتر است. یعنی انتخاب پذیری کمی دارد. ولی رادیکال برم فعالیت کمی دارد، پس به طور انتخابی هیدروژنی را جدا می‌کند که جدا کردن آن سهل تر است و فعالیت نسبی بیشتری دارد.

تمرین: درصد محصولات حاصل از کلراسیون ترکیب زیر را محاسبه کنید.



حل:

$$1^\circ \rightarrow 6 \times 1 = 6$$

$$15.2 + 6 = 21.2$$

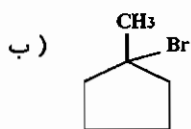
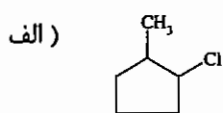
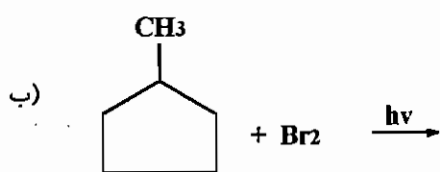
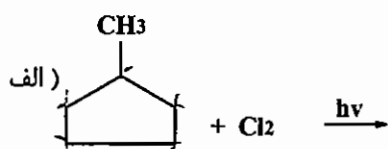
$$2^\circ \rightarrow 4 \times 3.8 = 15.2$$

برای نوع اول 6 21.2

100 x = 28.4%

برای نوع دوم 71.6 % 100 - 28.4 =

تمرین : در هر مورد محصول عمده کدام است؟



حل :

$$1^\circ: 1 \times 3 = 3$$

$$2^\circ: 3.8 \times 8 = 30.4$$

$$3^\circ: 5 \times 1 = 5$$

عامل احتمال دخالت دارد.

$$1^\circ: 1 \times 3 = 3$$

$$2^\circ: 82 \times 8 = 656$$

$$3^\circ: 1600 \times 1 = 1600$$

عامل سهولت و فعالیت دخالت دارد.

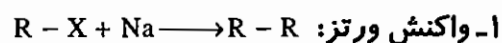
فصل سوم

آلکیل هالیدها

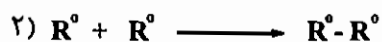
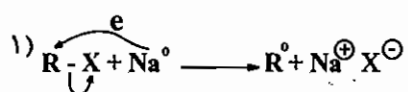
آلکیل هالیدها

این ترکیبات شامل هالوژن و آلکیل هستند.

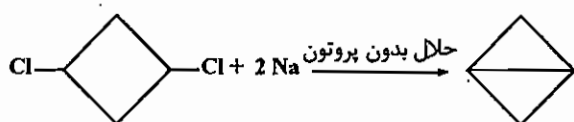
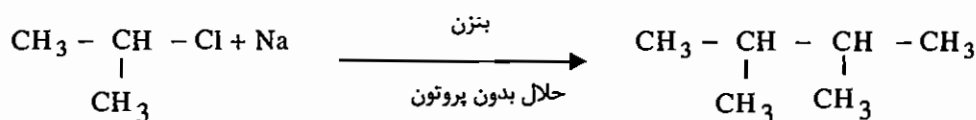
مهمترین واکنش‌های آنها عبارتند از:



این واکنش منجر به تولید به دی‌آلکیل متقارن می‌شود. مکانسیم این واکنش رادیکالی است:

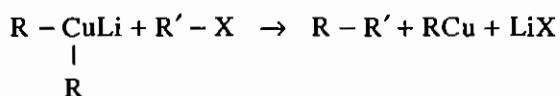
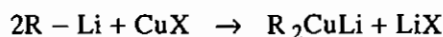
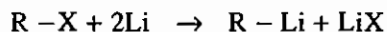


مثال :



اشکال واکنش ورتز در این است که، آلکان‌های نامتقارن در این روش قابل تهیه نیستند.

۲- تهیه واکنشگر لیتیوم دی آلکیل مس: این واکنشگر از آلکیل هالیدها تهیه می‌شود و از واکنش آن با آلکیل هالیدهای دیگر می‌توان آلکان نامتقارن تهیه کرد. برای تهیه این واکنشگر:



واکنش آن با آلکیل هالیدها

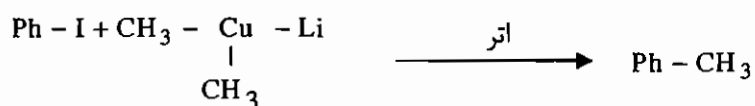
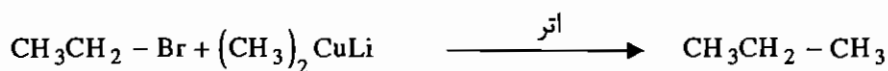
نکات:

۱- حلال این واکنش از نوع اپروتیک است.

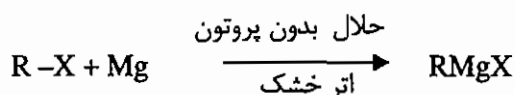
۲- ترکیبات آروماتیک نیز می‌توانند در این واکنش شرکت کنند. یعنی $R'-X$ می‌تواند آروماتیک نیز باشد ($Ar-X$).

۳- بهتر است $R'-X$ آلکیل هالید نوع سوم یا دوم نباشد. زیرا راندمان محصول استخلافی به دلیل حضور واکنش حذفی کم می‌شود.

مثال:



۳- تهیه واکنشگر گرینیار:

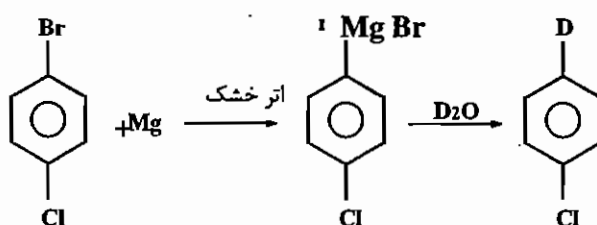


در تهیه واکنشگر گرینیار حلال باید اپروتیک و خشک باشد. آب یا محیط پروتیک به دلیل این که هیدروژن اسیدی دارند، واکنشگر گرینیار را از بین می‌برند و در نهایت $R-H$ تولید می‌کنند.

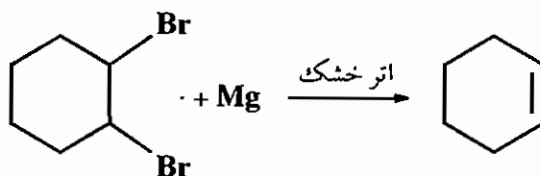
نکات:

۱- واکنشگر گرینیار فلوئور تشکیل نمی‌شود. زیرا پیوند $C-F$ قوی است و Mg قادر به شکستن آن نیست.

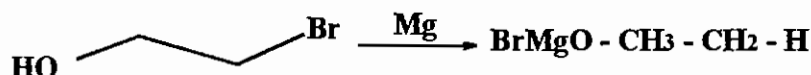
۲- اگر کلر متصل به حلقه آروماتیک باشد واکنشگر گرینیار تشکیل نمی‌دهد.



۳- دی‌هالیدهای مجاور قادر به تشکیل معرف گرینیارد پایدار نیستند.

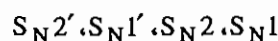


۴- اگر در قسمتی از مولکول هیدروژن اسیدی وجود داشته باشد سریعاً واکنشگر گرینیارد حاصل را از بین می‌برد.



واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی:

در این واکنش‌ها یک گروه ترک کننده در مولکولی وجود دارد که سبستریت نامیده می‌شود. نوکلئوفیل جایگزین این گروه ترک کننده می‌شود. این واکنش‌ها عبارتند از:



نوکلئوفیل: اتم یا گروهی از اتم‌ها که دارای زوج الکترون آزاد باشند و قادر به حمله به نقطه‌ای از مولکول باشند که گروه ترک کننده در آنجا قرار دارد و گروه ترک را از آنجا خارج کنند نوکلئوفیل نامیده می‌شوند. بعضی از ترکیبات همواره نوکلئوفیل هستند مانند R_3P ، ترکیبات گوگرد R_2S ، HS^- ، S^{2-} ، RS^- ، RSH ، آزید N_3^- ، آنیون کربوکسیلات $RCOO^-$ ، سیانید CN^- .

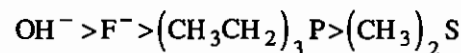
بعضی از ترکیبات نیز خاصیت دوگانه نوکلئوفیلی و بازی دارند. یعنی هم باز و هم نوکلئوفیل هستند. مثل OH^- ، RO^- ، NH^- ، آمین‌ها، R^- و H^- .

تمرین: ترتیب نوکلئوفیلیستی برای اجزای $(CH_3)_2S$ ، F^- و $(CH_3CH_2)_3P$ ، OH^- چگونه است؟ (ورودی ۷۳)



حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

به طور کلی نوکلئوفیل‌های با بار منفی قوی‌تر از نوکلئوفیل‌های خنثی هستند. هم‌چنین در جدول تناوبی از چپ به راست و از پایین به بالا قدرت نوکلئوفیلی کاهش می‌یابد. سپس:

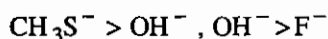


تمرین: قدرت هسته دوستی ترکیب‌های مقابل، وقتی واکنش در محیط آب - استن صورت می‌گیرد چگونه است؟ (ورودی ۷۵)

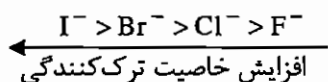


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

قدرت نوکلئوفیلی از چپ به راست جدول تناوب کاهش و از بالا به پائین افزایش می‌یابد. یعنی:



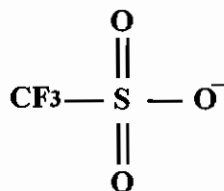
گروه‌های ترک‌کننده: یکی از مهم‌ترین دسته ترکیبات ترک‌کننده هالوژن‌ها هستند. در شرایط یکسان ید ترک‌کنندگی بهتری از بقیه دارد. یعنی:



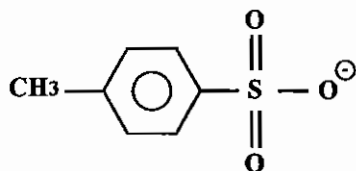
نکته : F^\ominus ترک‌کننده ضعیفی است.

ترک‌کننده‌های دیگر عبارتند از:

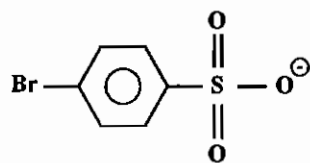
۱- تری‌فلوئورومتان سولفونات یا OTf^\ominus یا آنیون تریفلات که یکی از قوی‌ترین ترک‌کننده‌ها است. ترک‌کنندگی فوق‌العاده آن نتیجه توانایی‌اش در پایدار کردن بار منفی است که به دلیل رزونانس و پخش بار منفی روی سه اکسیژن و هم چنین الکترون کشندگی سه اتم فلورین CF_3 می‌باشد.



۲- پاراتولین سولفونات یا توسیلات یا OTs^\ominus که ترک‌کننده قوی می‌باشد.



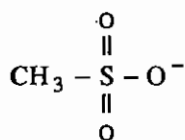
۳- پارابرومبنزن سولفونات یا بروسیلات یا OBs^\ominus که ترک‌کننده قوی است.



از لحاظ قدرت ترک‌کنندگی:



نکته : ترک‌کننده دیگری به نام مزیلات وجود دارد.



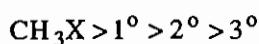
واکنش جانشینی نوکلئوفیلی دو مولکولی (S_N2)

۱- سینتیک مرتبه دوم دارند. یعنی سرعت واکنش هم به غلظت سابس‌تریت (آکیل‌هالید) و هم غلظت نوکلئوفیل بستگی دارد. یعنی در مرحله تعیین‌کننده سرعت هم سابس‌تریت و هم نوکلئوفیل دخالت دارند.

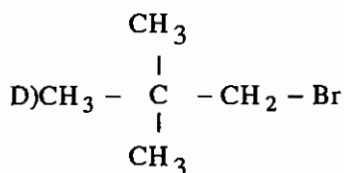
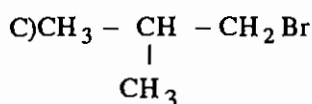
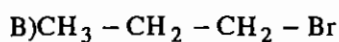
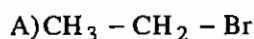
$$\text{Rate} = k[\text{RX}][\text{Nu}]$$

۲- اگر این واکنش در روی مرکز کایرال ترکیبات فعال نوری انجام شود با وارونگی کنفیگوراسیون همراه است.

۳- ترتیب شرکت آکیل‌هالیدها در واکنش S_N2 تابع ازدحام فضایی سابس‌تریت (آکیل‌هالید) است. یعنی به صورت:



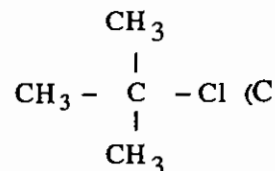
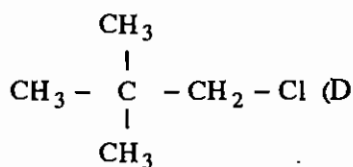
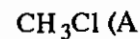
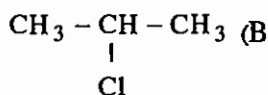
تمرین : ترکیبات زیر را از نظر سرعت واکنش‌پذیری در S_N2 مرتب کنید.



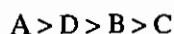
حل :

$A > B > C > D$ اگر چه همگی آکیل‌هالید نوع اول هستند ولی مزاحمت و ازدحام فضایی در آنها متفاوت است و با توجه به مزاحمت فضایی ترتیب نشان داده شده مشاهده می‌شود.

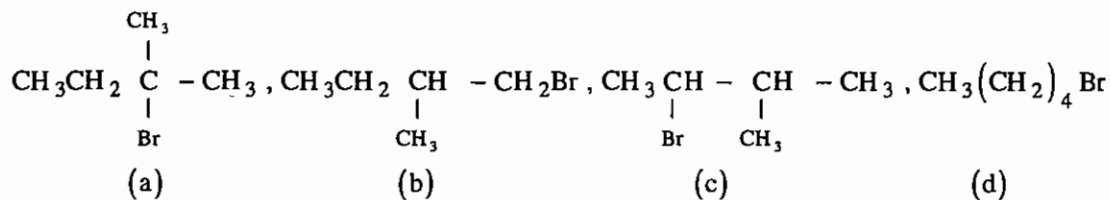
تمرین : ترکیبات زیر را از نظر ترتیب شرکت در واکنش S_N2 مرتب کنید.



حل : نئوپنتیل کلرید یک آکیل‌هالید نوع اول است ولی ممانعت فضایی آن از کلرومتان بیشتر است.



تمرین : ترتیب کاهش فعالیت ترکیب‌های زیر در مقابل نوکلئوفیل در واکنش S_N2 به چه صورت است؟ (ورودی ۷۳)



$$d > b > c > a \quad (f)$$

$$d > c > b > a \quad (۳)$$

$$b > c > a > d \quad (۲)$$

$$a > c > b > d \quad (۱)$$

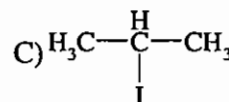
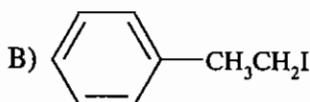
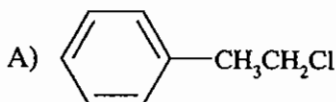
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

در واکنش S_N2 هر چه مزاحمت فضایی سابسטרیت بیشتر باشد واکنش کندتر است یعنی $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ پس d و b که نوع اولند بیشترین سرعت را دارند و a که نوع سوم است کمترین سرعت را دارد.

$$d > b > c > a$$

۴- چهارمین ویژگی واکنش S_N2 این است که سرعت واکنش تابع قدرت ترک‌کنندگی گروه ترک‌کننده است.

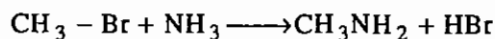
تمرین : کدام ترکیب در واکنش S_N2 سریع‌تر شرکت می‌کند.



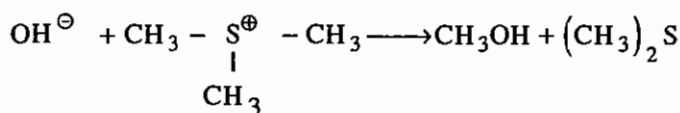
حل : ترکیب A و B هر دو از نوع اولند، ولی C نوع دوم است. در این میان ترکیب B گروه ترک‌بهرتری دارد. پس از همه سریع‌تر در واکنش S_N2 شرکت می‌کند.

دسته بندی واکنش‌های S_N2

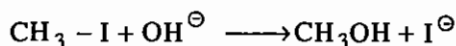
۱- واکنش‌هایی که در آن‌ها نوکلئوفیل و سابسטרیت هر دو خنثی هستند.



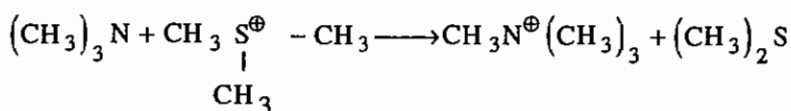
۲- واکنش‌هایی که در آن‌ها نوکلئوفیل و سابسטרیت، هر دو باردار هستند.



۳- واکنش‌هایی که در آن‌ها نوکلئوفیل باردار و سابسטרیت خنثی باشد.

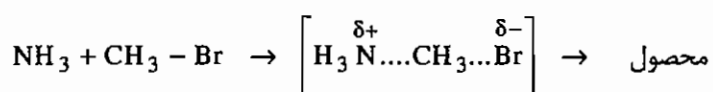


۴- واکنش‌هایی که در آن‌ها نوکلئوفیل خنثی و سابسטרیت باردار باشد.

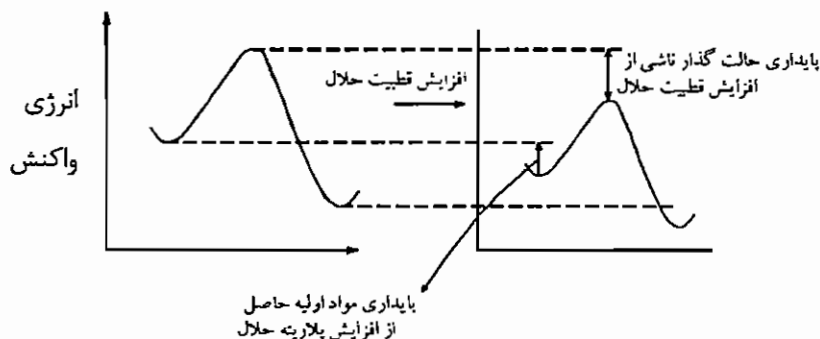


چگونگی اثر حلال روی انواع واکنش‌های S_N2

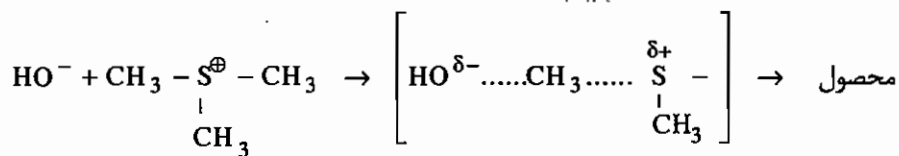
وقتی که حلال واکنش از غیرقطبی به قطبی تغییر می‌کند تغییرات سرعت هر دسته از این واکنش‌ها به صورت زیر است: با تغییر حلال از غیرقطبی به قطبی سرعت واکنش‌های دسته اول زیاد می‌شود ولی سرعت سه واکنش بعدی کاهش می‌یابد. دلیل آن نیز مربوط به اثر حلال روی پایداری مواد اولیه و حالت گذار واکنش و چگونگی تغییر انرژی فعال‌سازی واکنش است. در واکنش‌های دسته اول حالت گذار دارای بارالکتریکی است در حالیکه مواد اولیه از نظر الکتریکی خنثی هستند پس با افزایش قطبیت حلال میزان پایداری حالت گذار از مواد اولیه بیشتر می‌شود. پس انرژی فعال‌سازی با افزایش پلاریته (قطبیت) حلال کاهش می‌یابد و سرعت واکنش افزایش می‌یابد.



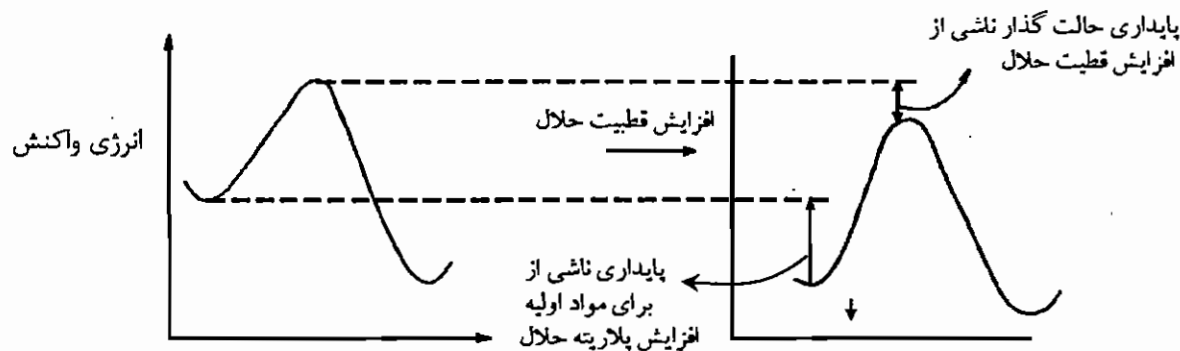
حالت گذار دارای بار الکتریکی



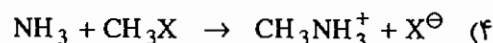
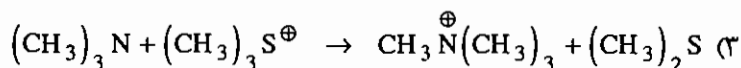
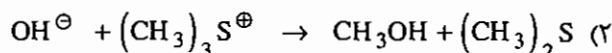
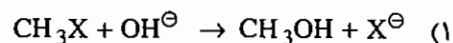
در مورد سه دسته بعدی واکنش مواد اولیه دارای بارالکتریکی متمرکز هستند اما در حالت گذار این بار الکتریکی پخش شده است. در نتیجه اثر افزایش پلاریته روی پایداری مواد اولیه به دلیل تمرکز بار الکتریکی بسیار بیشتر از حالت گذار است. پس انرژی فعال‌سازی افزایش و سرعت واکنش کاهش می‌یابد. از آنجایی که در واکنش‌های دسته دوم هر دو جز واکنش‌دهنده (نوکلئوفیل و سبستریت) باردار هستند کاهش سرعت بسیار زیاد است.



حالت گذار - بارالکتریکی پخش شده مواد اولیه - بارالکتریکی کاملاً متمرکز



تمرین : افزایش قطبیت حلال در کدام واکنش S_N2 زیر باعث کاهش قابل توجه در سرعت واکنش می‌شود؟ (ورودی ۷۹)

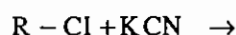


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در این واکنش مواد اولیه هر دو بار الکتریکی دارند و با افزایش قطبیت حلال شدیداً پایدار می‌شوند ولی در حالت گذار بار الکتریکی پخش شده است و با افزایش قطبیت حلال پایداری کمتری نسبت به مواد اولیه حاصل می‌شود. یعنی انرژی فعال‌سازی واکنش افزایش و سرعت کاهش می‌یابد.

کاتالیزور انتقال فاز

واکنش زیر را در نظر بگیرید:

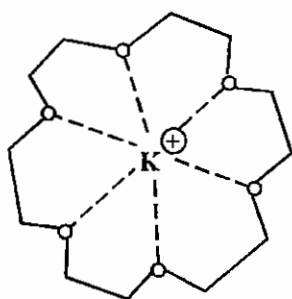


پتاسیم سیانید در آب و الکیل‌هالید در حلال غیرقطبی حل می‌شود. اگر آن‌ها را مخلوط کنیم و مدت‌ها در مجاورت هم حتی در حضور گرما به هم زنییم واکنشی انجام نمی‌شود. زیرا حلال‌های دو ماده در هم غیرقابل اختلاط هستند و ایجاد دولایه یا دوفاز می‌کنند. برای غلبه بر این مشکل از کاتالیزورهای انتقال فاز استفاده می‌کنیم. دو دسته کاتالیزور انتقال فاز داریم:

۱- **نمک‌های آمونیوم چهارتایی** $R_4N^+X^-$: این نمک‌ها دارای چهارگروه الکیل هستند که چربی دوست (لیپوفیل) می‌باشند، بنابراین در حلال‌های غیرقطبی حل می‌شوند. آن‌ها هم چنین به دلیل داشتن بخش یونی در حلال‌های قطبی نیز حل می‌شوند، پس در حلال آلی و آبی محلول هستند. ابتدا در فاز آبی تبادل صورت می‌گیرد و CN^\ominus جانشین X^- می‌شود. سپس $R_4N^+CN^\ominus$ وارد حلال آلی می‌شود و در آنجا CN^\ominus همراه شده با نمک آمونیوم چهارتایی وظیفه حمله نوکلئوفیلی روی الکیل‌هالید را انجام می‌دهد.

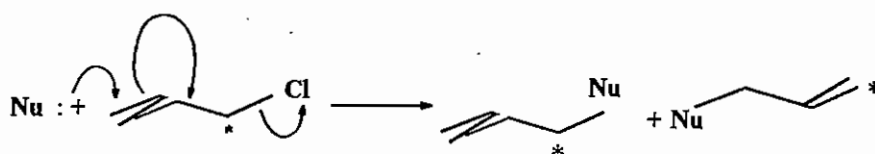
۲- **اترهای تاجی شکل (کراون‌اترها):** در اترهای تاجی شکل، بخش داخلی به دلیل حضور اتم‌های اکسیژن آبدوست (هیدروفیل)

است. بخش خارجی این اترهای تاجی شکل به دلیل حضور گروه‌های الکیل لیپوفیل است. حفره داخلی کراون اترها محل مناسبی برای قرارگرفتن کاتیون فلزات است و هر کراون اتری بسته به اندازه حفره داخله برای کاتیون خاصی مناسب است. مثلاً وقتی پتاسیم داخل حفره کراوان اتر $18 - Crown - 6 - ether$ قرار می‌گیرد توسط اکسیژن‌ها احاطه می‌شود. ولی CN^- آزاد است و در اطراف کراوان اتر آزادانه حرکت می‌کند و به راحتی می‌تواند در حمله نوکلئوفیلی مشارکت کند.



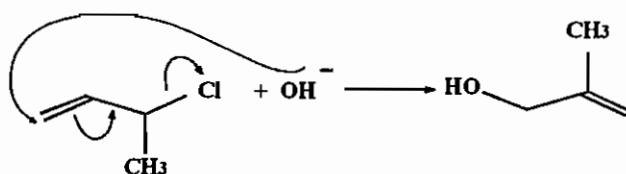
18 - Crown - 6 - ether

واکنش جانشین نوکلئوفیلی S_N2'



حاصل از واکنش S_N2' حاصل از واکنش S_N2

مشخص شده نسبت محصولات حاصل از S_N2' و S_N2 برابر است اما در واکنش زیر مزاحمت فضایی برای حمله نوکلئوفیل و ایجاد محصول واکنش S_N2 سبب می‌شود که میزان محصول حاصل از S_N2' بیشتر شود.



محصول حاصل از S_N2'

واکنش جانشینی نوکلئوفیلی یک مولکولی (S_N1)

ویژگی‌های این واکنش عبارتند از:

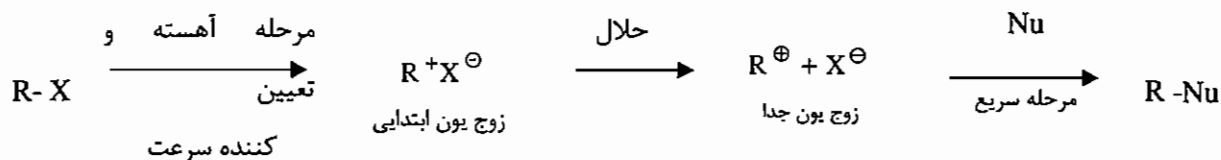
- ۱- سینتیک مرتبه اول دارد. یعنی در مرحله تعیین کننده سرعت، فقط غلظت آلکیل‌هالید نقش دارد و غلظت نوکلئوفیل در مرحله تعیین کننده سرعت نقشی ندارد.

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

۲- ترتیب واکنش‌پذیری آلکیل‌هالیدها در واکنش S_N1 به صورت $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\text{X}$

۳- انجام واکنش S_N1 روی مرکز کایرال ترکیبات فعال نوری باعث راسمیزاسیون می‌گردد.

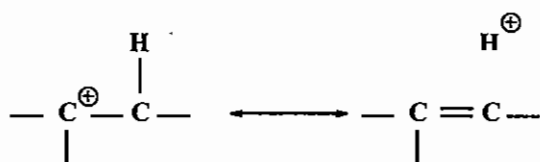
مکانیسم واکنش S_N1



ابتدا RX در حضور حلال به زوج یون کنارهم یا ابتدایی R⁺X⁻ که در قفس حلالی قرار دارد تبدیل می‌گردد و سپس X⁻ و R⁺ توسط مولکول‌های حلال از هم جدا می‌شوند. در انتها در یک مرحله سریع نوکلئوفیل با R⁺ واکنش می‌دهد. در واکنش S_N1 حدواسط یک کربوکاتیون است. هرچه کربوکاتیون پایدارتر باشد سریعتر تشکیل می‌شود و واکنش S_N1 سریعتر است. کربوکاتیون نوع سوم پایداری بیشتر دارد، پس سریعتر تشکیل می‌شود.

عوامل مؤثر بر پایداری کربوکاتیون

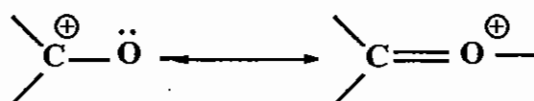
۱- نوع کربوکاتیون: هر چه نوع کربوکاتیون بالاتر باشد پایدارتر است. این پدیده ناشی از اثر فوق مزدوج شدن (Hyperconjugation) است. این پدیده ناشی از مشارکت پیوند δ C-H مجاور است. یعنی اگر کربن دارای بار مثبت را در نظر بگیریم و کربن مجاورش H داشته باشد این اثر مشاهده می‌شود.



هرچه تعداد هیدروژن‌های روی کربن‌های مجاور کربن حامل بار مثبت بیشتر باشد اثر فوق مزدوج شدن بیشتر و در نتیجه پایداری بیشتر می‌شود. مثلاً کاتیون ترسیوبوتیل 9 فرم فوق مزدوج و کاتیون ایزوپروپیل 6 فرم فوق مزدوج دارد.

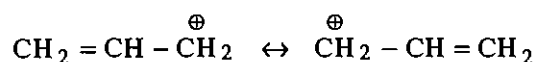


۲- دومین عامل مؤثر در پایداری کربوکاتیون وجود اتم‌های دارای زوج الکترون غیرپیوندی متصل به کربوکاتیون است. این اتم‌ها عبارتند از نیتروژن - اکسیژن - گوگرد و در انتها هالوژن‌ها. اثر پایدارکنندگی به صورت: هالوژن‌ها N > O > S است.

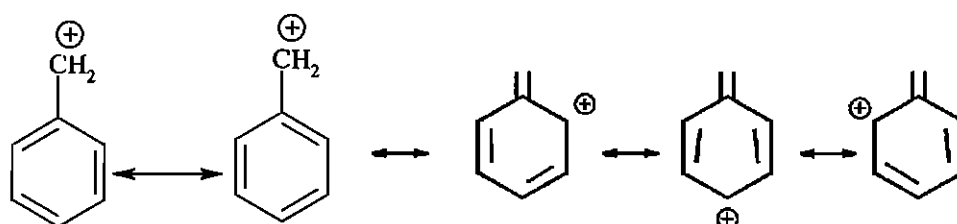


تمام اتم‌ها آرایش هشت تایی دارند پس پایداری زیادی ایجاد می‌کنند.

۳- عامل بعدی در پایداری کربوکاتیون پدیده رزونانس است. رزونانس باعث پخش بار مثبت روی کربن و پایداری آن می‌شود. مثلاً کاتیون آلیل دو فرم رزونانسی کاملاً معادل دارد که باعث پایداری می‌شود.

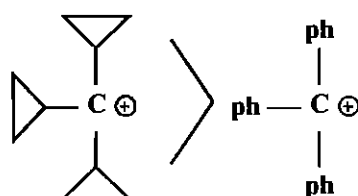


یا مثلاً در مورد کاتیون بنزیل، 5 فرم رزونانسی وجود دارد.



نکات

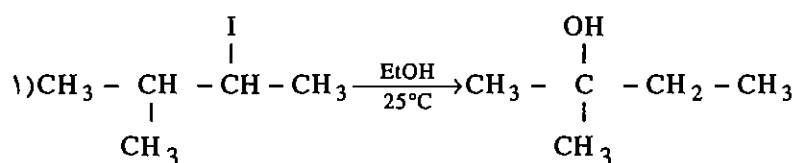
۱- حلقه‌های سیکلوپروپانی نیز باعث پایداری کربوکاتیون‌ها می‌شوند. ترتیب زیر در پایداری کربوکاتیون مشاهده شده است:



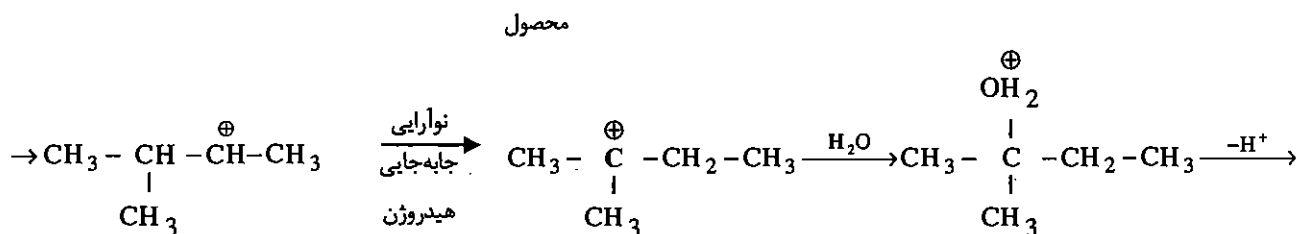
۲- کربوکاتیون‌ها همیشه مسطح هستند ولی آنیون‌ها و رادیکال‌ها ممکن است مسطح باشند.

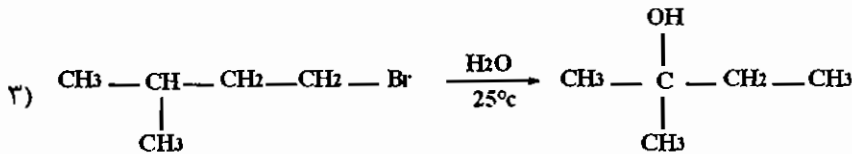
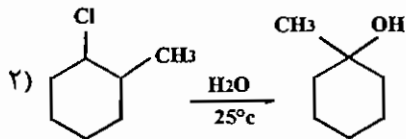
۳- برای کربوکاتیون‌ها همیشه امکان نوآرایی وجود دارد. ولی کربانیون‌ها و رادیکال‌ها نوآرایی نمی‌کنند.

مثال :

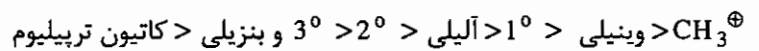


این نوآرایی به صورت زیر اتفاق می‌افتد:



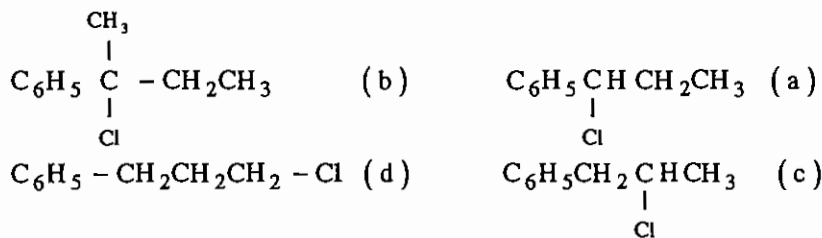


تذکره: ترتیب پایداری کربوکاتیون‌ها به صورت زیر است.



(ورودی ۷۰)

تمرین: ترتیب شرکت ترکیب‌های زیر در واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ چگونه است؟



b > a > c > d (۴)

c > a > b > d (۳)

a > b > c > d (۲)

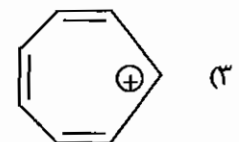
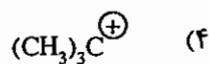
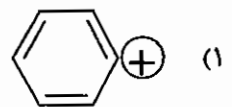
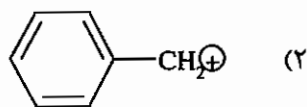
d > c > a > b (۱)

حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

سرعت واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ به پایداری کربوکاتیون حاصل از سولولیز در مرحله اول واکنش بستگی دارد. هر چه کربوکاتیون حاصل پایدارتر باشد سرعت واکنش بیشتر است.

(ورودی ۷۶)

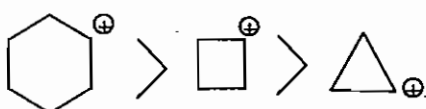
تمرین: پایدارترین کربوکاتیون کدام است؟



حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

این کربوکاتیون، کاتیون تریپلیوم می‌باشد.

نکته: ترتیب پایداری کربوکاتیون‌های زیر به صورت نشان داده شده است.

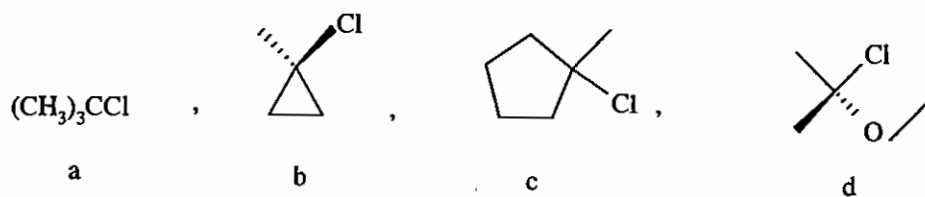


زیرا هر چه اندازه حلقه کوچکتر شود به خصالت p پیوندهای تشکیل دهنده حلقه افزوده می‌شود و در نتیجه بر خصالت s پیوندهای خارج حلقه افزوده می‌شود تا نسبت s و p در اوربیتال هیبریدی sp^3 ثابت بماند.

بنابراین در سیکلوپروپان اوربیتال‌های خارجی خصالت s بیشتر دارد پس الکترون‌گاتیوی کربن در این اوربیتال‌ها بیشتر است. یعنی با کشندگی الکترون بار (+) را ناپایدار می‌کند و کربوکاتیون ناپایدار می‌شود. از طرف دیگر وقتی کربوکاتیون تشکیل می‌شود مسطح است و هیبرید sp^2 و زوایای 120° دارد. هر چه اختلاف از زاویه مذکور بیشتر باشد فشار زاویه‌ای بیشتر و ناپایداری بیشتر است.

(ورودی ۸۴)

تمرین : ترتیب سرعت هیدرولیز ترکیب‌های زیر کدام است؟



b > c > a > d (۲)

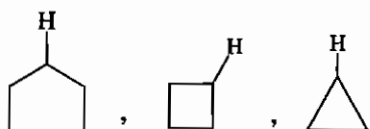
a > d > c > b (۱)

c > d > a > b (۴)

d > a > c > b (۳)

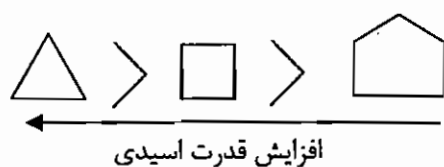
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

تمرین : قدرت اسیدی ترکیبات زیر را مقایسه کنید.

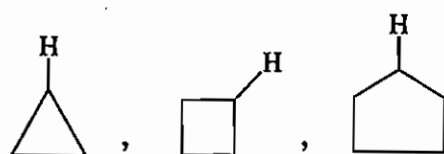


حل : با کنده شدن پروتون (H^+) بار منفی در روی کربن قرار می‌گیرد.

در سیکلوپروپان سهم s اوربیتال‌های خارج حلقه بیشتر است. در نتیجه الکترون‌گاتیوی بیشتری دارد و بار منفی را بهتر استقرار می‌دهد. پس قدرت اسیدی بیشتری دارد.

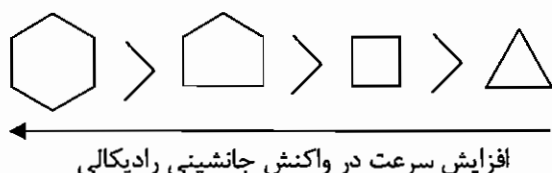


تمرین : ترکیبات زیر را برحسب سرعت شرکت در واکنش جانشینی رادیکالی مرتب کنید.



در تمام حلقه‌ها کربن هیبرید sp^3 دارد.

هر چه اندازه حلقه کوچکتر شود، سهم p در اوربیتال‌های پیوندهای هیبریدی تشکیل دهنده حلقه بیشتر می‌شود. زیرا در سری sp , sp^2 , sp^3 می‌بینیم که با کاهش زاویه سهم p افزایش یافته است. در نتیجه برای ثابت ماندن نسبت $\frac{s}{p}$ در اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 باید سهم s در اوربیتال‌های پیوندی خارج حلقه افزایش یابد. در نتیجه قدرت پیوند افزایش می‌یابد و شکستن آن توسط رادیکال سخت‌تر است. یعنی :

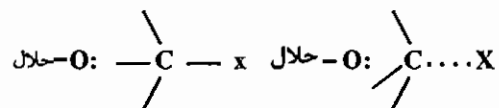


نقش حلال در واکنش‌های S_N1

در واکنش S_N1 آنیون و کاتیون داریم. پس حلالی که هر دو را سولواته کند حلال مناسب‌تری است و سرعت واکنش را افزایش می‌دهد.

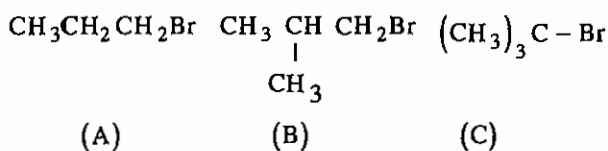


پس حلال پروتیک بهترین حلال S_N1 است. زیرا حلال‌های پروتیک هترواتم بازوج الکترون غیرپیوندی دارند و باعث پایداری کربوکاتیون حد واسط می‌شود.

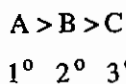


پس حلال مناسب واکنش S_N1 ، حلال پروتیک است. اما در واکنش S_N2 حلال مناسب حلالی است که فقط کاتیون را سولواته کند و آنیون آزاد باشد. یعنی حلال مناسب این واکنش حلال اپروتیک است.

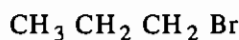
تمرین : ترتیب واکنش‌پذیری ترکیبات زیر با NaI در حلال استون چگونه است؟



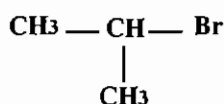
حل : حلال استون اپروتیک است پس واکنش S_N2 است. یعنی:



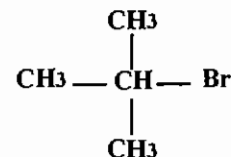
تمرین : ترتیب واکنش پذیری ترکیبات زیر با NaI در حلال مخلوط آب - استون چگونه است؟



1°



2°

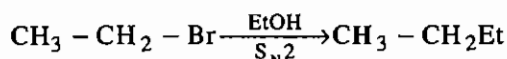


3°

حل : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

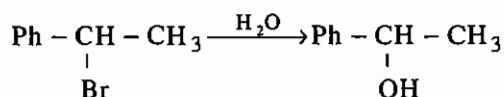
در این حلال آب وجود دارد که یک حلال پروتیک است. پس واکنش S_N1 است.

نکته : در آلکیل هالیدهای نوع سوم حلال فقط نقش یونیزه کننده دارد. زیرا کربوکاتیون حاصل پایدار است و همچنین به واسطه ازدحام فضایی کمک نوکلئوفیلی انجام نمی شود. در آلکیل هالیدهای نوع دوم حلال هر دو نقش کمک نوکلئوفیلی و یونیزه کننده را دارد. اما در آلکیل هالیدهای نوع اول مشاهده می شود که مولکول های حلال به جای گروه ترک کننده قرار گرفته است در نتیجه واکنش S_N2 روی داده است و دیگر واکنش S_N1 نیست.

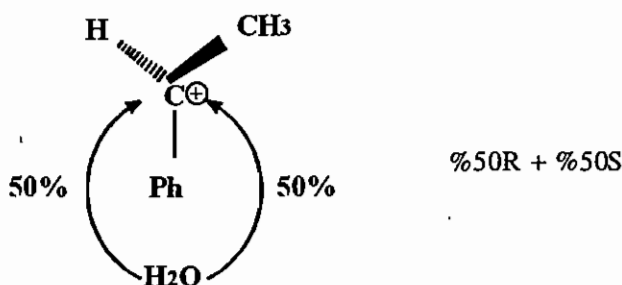


نکته : هر جایی که کربوکاتیون سریع تر تشکیل شود (کربوکاتیون حاصل پایدارتر باشد) واکنش S_N1 سریعتر انجام می شود.

تمرین : کنفیگوراسیون محصول واکنش زیر چیست؟



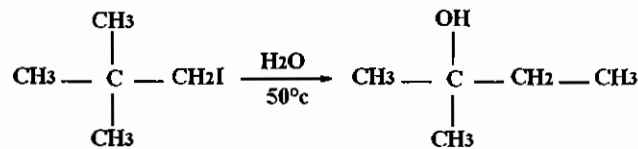
حل : واکنش S_N1 است. در نتیجه ابتدا کربوکاتیون $\text{Ph} - \text{CH} - \text{CH}_2^+$ مسطح تشکیل می شود و محصول راسمیک می گردد. زیرا احتمال حمله از دو طرف به یک میزان وجود دارد.



راه تشخیص S_N1 :

- ۱- واکنش S_N1 در محیط اسیدی، خنثی و بازی بسیار رقیق اتفاق می افتد (در محیط باز نداریم).
 - ۲- دمای واکنش زیاد بالا نیست.
 - ۳- اگر نوکلئوفیل قوی باشد واکنش S_N2 روی می دهد. یعنی در واکنش S_N1 نوکلئوفیل قوی نداریم.
- نوکلئوفیل های ضعیفی مانند آب - الکل - اسید که در مرحله تعیین کننده سرعت نقشی ندارند، خاص واکنش های S_N1 هستند.

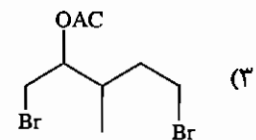
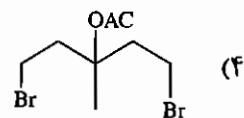
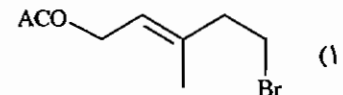
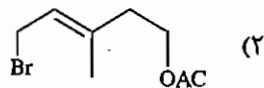
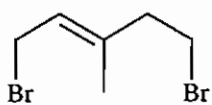
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



حل : نوکلئوفیل قوی در محیط نیست پس واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ است و با نوآرایی کربوکاتیون واسط همراه است.

(ورودی ۸۶)

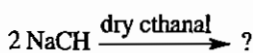
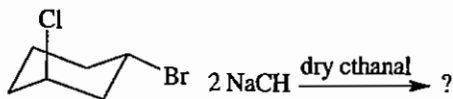
تمرین : محصول نهایی واکنش‌های زیر کدام است؟



حل : با توجه به این که Br در موقعیت آللی که مناسب‌تر است در واکنش شرکت می‌کند لذا گزینه ۱ صحیح است.

(ورودی ۸۶)

تمرین : کدام گزینه محصول مناسب واکنش زیر است؟



(۲) سیس - 1, 3-سیانو سیکلوهگزان

(۱) ترانس - 1, 3-دی سیانو سیکلوهگزان

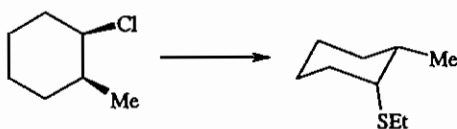
(۴) (1R, 3S) - 1, 3-سیانو سیکلوهگزان

(۳) (1S, 3R) - 1, 3-دی سیانو سیکلوهگزان

حل : با توجه به این که واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ است لذا اگر ترک‌کننده در موقعیت استوایی باشد CN در موقعیت محوری، قرار می‌گیرد. به این ترتیب گزینه ۱ صحیح است.

(ورودی ۸۶)

تمرین : سری واکنش‌های مناسب برای تبدیل A به B کدام است؟



(A)

(B)

1) $\text{NaSC}_2\text{H}_5, \text{EtOH}$
2) H_2O (۲)

1) NaI, drypropanoe
2) NaSC_2H_5 (۱)

1) NaOH
2) $\text{NaSC}_2\text{H}_5, \text{drypropanoe}$ (۴)

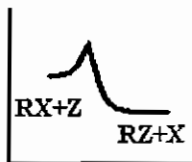
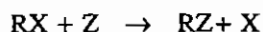
1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa, EtOH}$
2) NaSC_2H_5 (۳)

حل : با توجه به این که Me, Cl در ماده اولیه Cis بوده و Me, SET در محصول Cis هستند لذا دوبار واکنش روی مرکز کایرال صورت گرفته است و ابتدا I^- جایگزین شده سپس SET جانشین شده و گزینه ۱ صحیح است.

تمرینات پایان فصل سوم

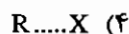
(ورودی ۷۱)

۱ - منحنی پیشرفت در مقابل انرژی برای واکنش زیر نشان داده شده است.



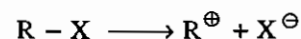
(ورودی ۷۱)

محتمل ترین حالت گذار برای این واکنش عبارتست از:



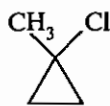
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

این حالت گذار مربوط به یک واکنش S_N2 است. از آنجایی که حالت گذار واکنش زود فرا رسیده است بنابراین خصلت مواد اولیه را دارد. یعنی X چندان از R دور نشده است. گزینه ۴ مربوط به حالت گذار مرحله تعیین کننده سرعت یک واکنش S_N1 است. یعنی

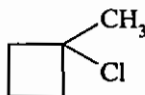


(ورودی ۷۸)

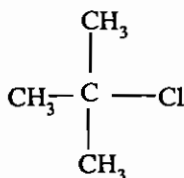
۲ - ترتیب سرعت حلال کافت (سولولیز) ترکیبات زیر کدام است؟



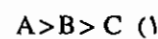
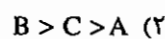
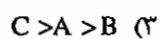
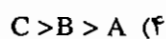
(A)



(B)



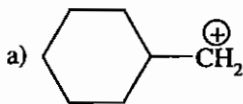
(C)



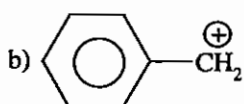
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

(ورودی ۷۹)

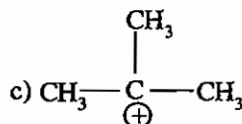
۳ - کاتیون های زیر را برحسب پایداری مرتب کنید؟



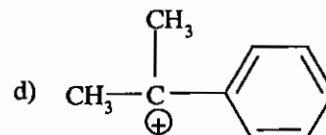
a)



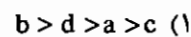
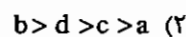
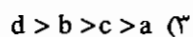
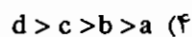
b)



c)



d)



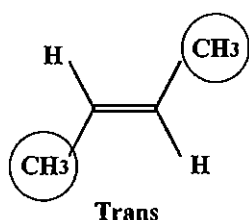
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

فصل چهارم

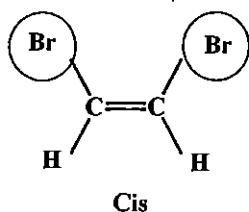
آلکن‌ها

آلکن‌ها ترکیباتی به فرمول مولکول $C_n H_{2n}$ هستند. در آن‌ها پیوند π حاصل از همپوشانی جانبی دو اوربیتال p وجود دارد. به دلیل ممانعت از چرخش حول پیوند دوگانه آلکن‌ها به صورت دو ایزومر هندسی سیس و ترانس وجود دارند.

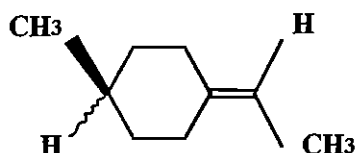
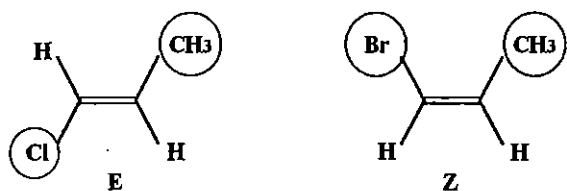
نکات:



(۱) اصطلاح سیس و ترانس وقتی به کار می‌رود که دو گروه با ارجحیت بالاتر در دو کربن حامل پیوند دوگانه یکسان باشند.



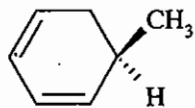
اگر دو گروه با ارجحیت بالاتر که با هم مقایسه می‌شود یکسان نباشند به جای سیس اصطلاح Z و بجای ترانس اصطلاح E را به کار می‌بریم.



(۲) اگر یکی از کربن‌های آلکنی دو گروه یکسان داشته باشد ایزومر هندسی برای آن آلکن وجود ندارد. مثال:

این ترکیب ایزومر هندسی ندارد ولی ایزومر نوری دارد، زیرا صفحه تقارن ندارد.

(ورودی ۷۰)



تمرین : نام ترکیب زیر بر طبق قاعده آیوپاک چیست؟

(۱) (S) - 4 - متیل - 1 و 5 - سیکلو هگزادیان

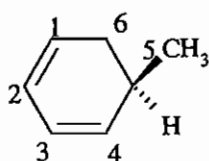
(۲) (S) - 6 - متیل - 1 و 3 - سیکلو هگزادیان

(۳) (S) - 5 - متیل - 1 و 3 - سیکلو هگزادیان

(۴) (S) - 3 - متیل - 1 و 5 - سیکلو هگزادیان

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

مرکز کایرال کنفیگوراسیون S دارد و شماره گذاری به صورت مقابل است:



(S) - 5 - متیل - 1 و 3 - سیکلو هگزادیان

روش های تهیه آلکن ها :

۱- اولین روش تهیه آلکن ها واکنش های حذفی هیدروهالوژن زدایی از آلکیل هالیدها است، که به صورت E1 ، E2 ، E1CB طبقه بندی می گردد.

الف - واکنش های حذفی E2 یا حذف ۱ و ۲ یا حذف β:

ویژگی های این واکنش عبارت است از:

۱- سینتیک مرتبه دوم دارند. یعنی مرحله تعیین کننده سرعت واکنش به غلظت باز و سابستریت (آلکیل هالید) بستگی دارد.



هر چه قدرت باز بیشتر باشد سرعت واکنش بیشتر است.

۲- اثر ایزوتوپی بزرگی را در مورد هیدروژن نشان می دهد. یعنی وقتی هیدروژن را با ایزوتوپ سنگین ترش یعنی دوتریم D تعویض کنیم سرعت واکنش حذف E2 به شدت کاهش می یابد. این مسئله نشان دهنده این واقعیت است که پیوند C - H در مرحله تعیین کننده سرعت شکسته می شود.

۳- همراه با تعویض پروتون نیستند. یعنی واکنش برگشت پذیر نیست.

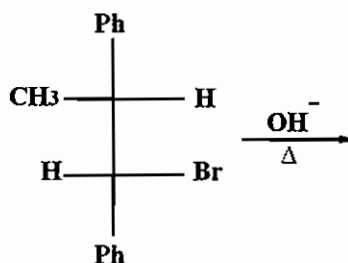
۴- همراه با نوآرایی نیستند پس کربوکاتیون در این واکنش تشکیل نمی شود.

۵- ترتیب شرکت آلکیل هالیدها به صورت $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ است. نوع 3° سریعتر واکنش می دهد زیرا آلکن حاصل از آن، پایدارتر است.

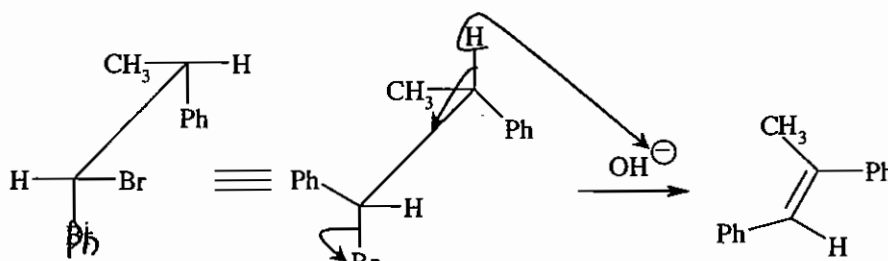
۶- اثر عنصری بزرگی را در مورد هالوژن‌ها نشان می‌دهد. یعنی سرعت واکنش حذف E2 در مورد R-I (آلکیل یداید) از R-F (آلکیل فلوراید) بیشتر است. زیرا شکستن پیوند C-I انرژی کمتری از شکستن پیوند C-F لازم دارد. همچنین I⁻ ترک کننده بهتری از F⁻ است.

تمرین: علت اثر ایزوتوپی چیست؟ D جرمی دو برابر H دارد پس پیوند C-D قویتر از C-H است. در نتیجه شکستن آن انرژی بیشتری از شکستن پیوند C-H لازم دارد و اگر این شکستن در مرحله تعیین کننده سرعت باشد باعث کاهش سرعت کل واکنش می‌شود.

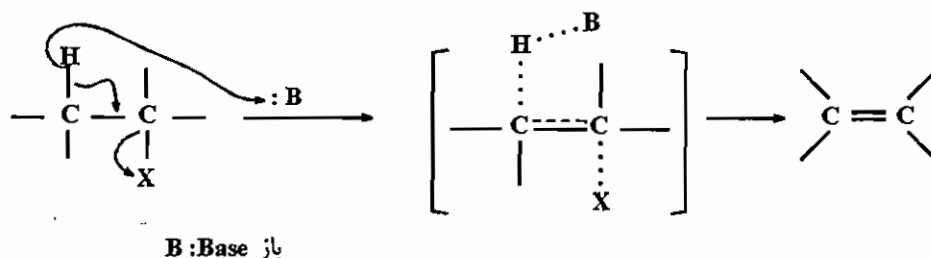
۵- شیمی فضایی واکنش حذف E2 نیز به صورت آنتی است. به عنوان مثال می‌خواهیم ببینیم محصول واکنش زیر چیست؟



ابتدا فرم فیشر را به فرم ساوهورس تبدیل می‌کنیم و سپس H و Br را با چرخش حول پیوند ساده کربن - کربن در زاویه 180 نسبت به هم قرار می‌دهیم.



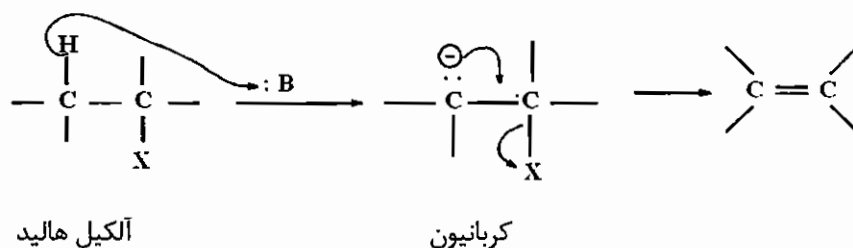
مکانیسم حذف E2:



نکات:

- ۱- برای انجام حذف E2 حتماً باید هیدروژن و گروه ترک کننده آنتی باشد. در سیستم زنجیری این شرط با چرخش مهیا می‌شود ولی در سیستم‌های حلقوی اگر این شرط مهیا نباشد امکان چرخش وجود ندارد و در نتیجه واکنش انجام نمی‌شود.
- ۲- برای حذف E2 باز قوی لازم است که معمولاً KOH الکلی است.

۳- مکانیسم دیگری برای حذف β یا هیدروهالوژن زدایی پیشنهاد شده است که به مکانیسم E1CB معروف است. این مکانیسم به صورت

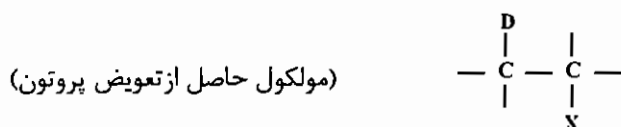


حد واسط این مکانیسم کربانیون است (باز مزدوج اسید یعنی آلکیل هالید)

سینتیک این مکانیسم نیز مرتبه دوم است. ولی چون تنها حد واسط واکنش دهنده، کربانیون است به آن E1 گفته می‌شود. در این مکانیسم ابتدا پروتون کنده می‌شود و آنیون حاصل می‌گردد و سپس با خروج هالوژن در مرحله دوم آلکن ایجاد می‌گردد.

برای مشخص نمودن اینکه واکنش حذف β از مسیر E2 پیشرفت می‌کند یا E1CB از آزمایش زیر استفاده شد:

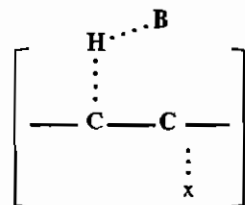
به جای OH^\ominus از OD^\ominus در حلال D_2O استفاده شد. اگر مسیر E1CB صحیح باشد کربانیون حاصل شده به عنوان یک باز قوی می‌تواند از D_2O ، D^+ جذب کند یعنی تعویض پروتون صورت می‌گیرد. پس اگر مکانیسم E1CB صحیح باشد مولکولی را خواهیم داشت که در آن به جای پروتون (H) دوتریم (D) نشسته است یعنی تعویض پروتون صورت می‌گیرد.



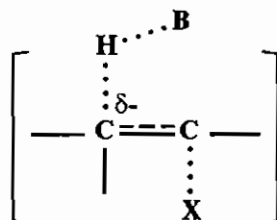
اگر چنین ماده‌ای مشاهده نشد پس واکنش از مکانیسم E2 انجام می‌شود. همچنین اگر مکانیسم E1CD صحیح باشد اثر عنصری مشاهده نمی‌شود زیرا در مرحله تعیین‌کننده سرعت که مرحله تشکیل کربانیون است، شکستن پیوند C-X اتفاق نمی‌افتد.

حالت‌های گذار واکنش E2 :

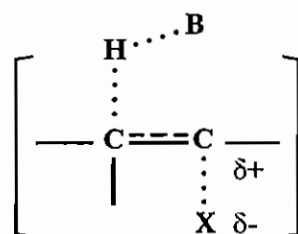
۱- **حالت گذار متقارن:** در این حالت گذار، به همان اندازه‌ای که پروتون از کربن فاصله گرفته است، هالوژن نیز از کربن فاصله گرفته است.



۲- **حالت گذار شبه E1CB:** در این حالت گذار، پروتون نسبت به هالوژن بیشتر از کربن دور شده است، بنابراین روی کربن متصل به پروتون مقداری بار منفی قرار گرفته است.



۳- حالت گذار شبه E1 : در این حالت گذار، هالوژن نسبت به هیدروژن بیشتر از کربن فاصله گرفته است، پس روی کربن متصل به هالوژن مقداری بار مثبت تشکیل شده است.



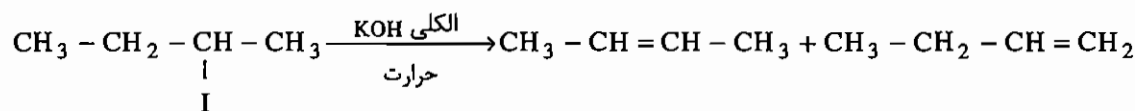
باز Base : B

نکات:

۱- وقتی گروه ترک کننده فلونور، نیتروژن (حذف هافمن) و یا گوگرد باشد مکانیسم دارای حالت گذار شبه E1CB است. همچنین وقتی پروتونی که کنده می شود مقداری اسیدی باشد (مثلاً وقتی به کربن حامل پروتون یک گروه کشنده مثل NO₂ متصل باشد) حالت گذار شبه E1CB است.

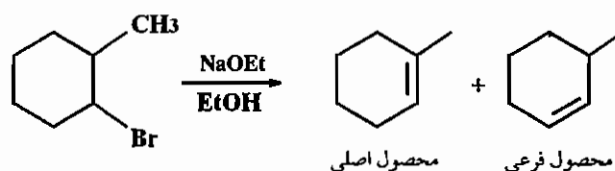
۲- در حذف E2 پروتون و هالوژن باید آنتی باشند.

۳- در واکنش حذف E2 الکنی بیشتر تشکیل می شود که در آن تعداد گروه های آلکیل بیشتری روی کربن های حاصل پیوند دوگانه باشد. یعنی تعداد استخلاف بیشتری داشته باشد که به قاعده سایترف معروف است. طبق قاعده سایترف در واکنش های حذف E2 آلکن پایدارتر (پر استخلاف تر) راحت تر تشکیل می شود. به همین دلیل است که آلکیل هالید نوع سوم بیشتر در واکنش حذف E2 شرکت می کند.

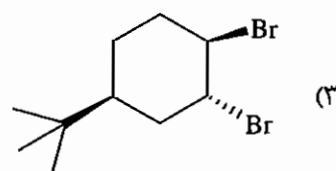
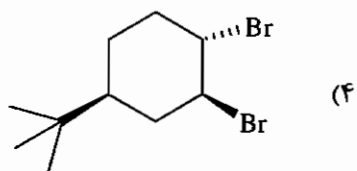
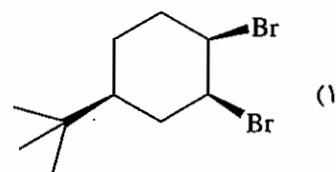
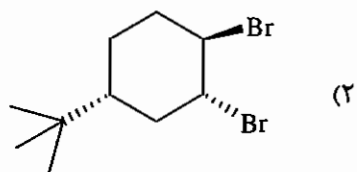
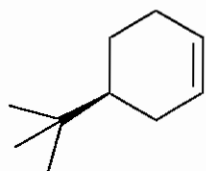


محصول اصلی

محصول فرعی

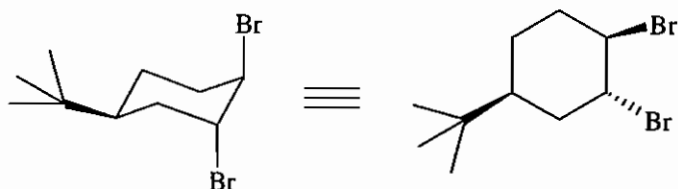


(ورودی ۸۱)

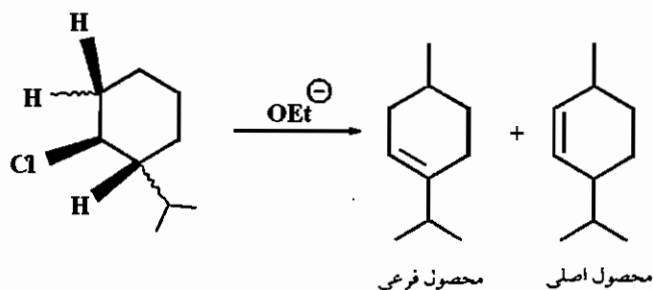
تمرین : در واکنش حذف Br_2 توسط I^\ominus کدام ترکیب سریع تر محصول زیر را تشکیل می‌دهد؟

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

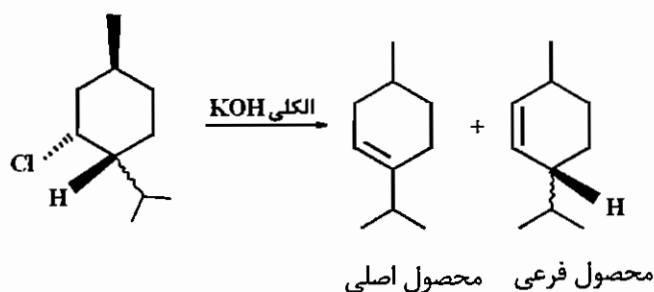
واکنش حذف Br_2 توسط I^\ominus یک حذف E_2 است پس هر دو برم باید آنتی و هر دو در موقعیت محوری باشند یعنی (1, 2aa). با توجه به این که گروه ترسیوبوتیل در موقعیت استوایی قرار دارد بقیه گروه‌ها را طوری قرار می‌دهیم که آنتی و هر دو محوری باشند.



۴- در واکنش‌های حذف E_2 شرط آنتی بودن پروتون و گروه ترک کننده مهم‌تر از شرط منطبق بودن بر قاعده سایترف است. یعنی در حذف E_2 پروتون و گروه ترک کننده حتماً باید آنتی باشند. مثال:

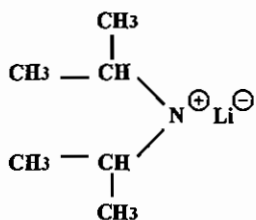


محصول دوم اصلی است اگر چه بر خلاف قاعده سایترف است، زیرا شرط آنتی بودن کلروهیدروژن رعایت شده است. در مثال زیر، هم شرط آنتی بودن رعایت شده است و هم شرط قاعده سایترف برقرار است.



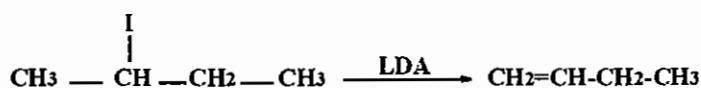
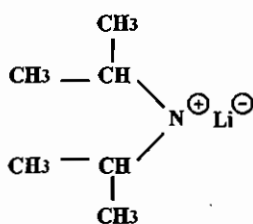
تذکر : مواردی وجود دارند که واکنش حذفی مطابق قاعده سایترف نیست که عبارتند از:

- ۱- هنگامی که هیدروژن آنتی نسبت به گروه ترک کننده برای تشکیل محصول بر طبق قاعده سایترف وجود نداشته باشد.
- ۲- اگر باز حجیم باشد و ازدحام فضای زیادی داشته باشد ترجیح می‌دهد که پروتون را از جای خلوت جدا کند. که این بر خلاف قاعده سایترف است (این مورد به قاعده هافمن معروف است). از معروفترین بازهای حجیم لیتیم دی ایزوپروپیل آمید (LDA) است:



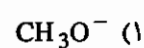
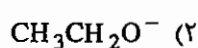
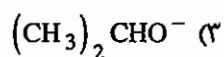
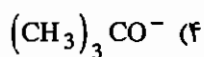
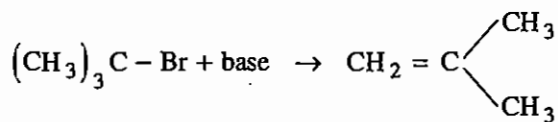
(LDA)

مثال :



(ورودی ۱)

تمرین : کدامیک از بازهای زیر برای واکنش حذفی مقابل مناسب‌تر است؟

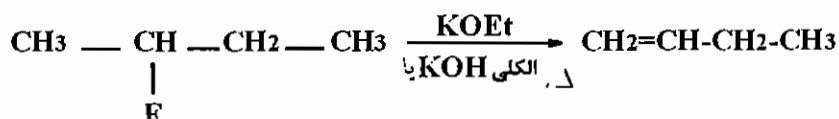


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

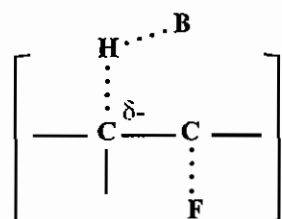
برای این که امکان واکنش جانشینی نوکلئوفیلی $\text{S}_{\text{N}}2$ به حداقل برسد باید باز حجیم باشد تا فقط قادر به جدا کردن هیدروژن

باشد.

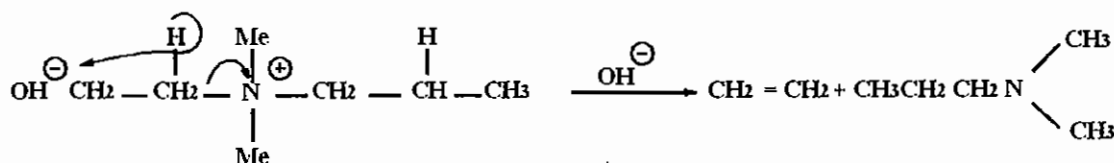
۳- اگر گروه ترک کننده ضعیف باشد واکنش از مکانیسم شبه E1CB پیش می‌رود. یعنی حالت گذار خصلت کربانیونی خواهد داشت. پس واکنش درجه‌تی پیش می‌رود که کربانیون پایدارتر بدهد و کربانیونی پایدارتر است که تعداد استخلاف آلکیل کمتری داشته باشد. یعنی واکنش بر خلاف قاعده سایترف یا مطابق با قاعده هافمن است. در موارد زیر چنین وضعیتی داریم:
الف - اگر گروه ترک کننده فلوئور باشد:



زیرا پیوند C-F قوی‌تر از C-I یا C-Br یا C-Cl است، پس حالت گذار خصلت کربانیونی خواهد داشت. یعنی:

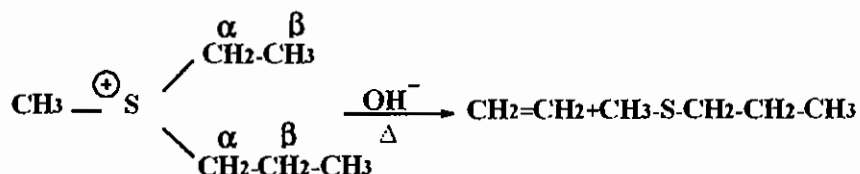


ب - نمک‌های آمونیم چهارتایی نیز حذف بر خلاف قاعده سایترف انجام می‌دهند. چنین حذفی حذف هافمن نامیده می‌شود. حالت گذار این حذف نیز شبه E1CB است. مثال:



پروتونی کننده می‌شود که کربانیون پایدار بدهد.

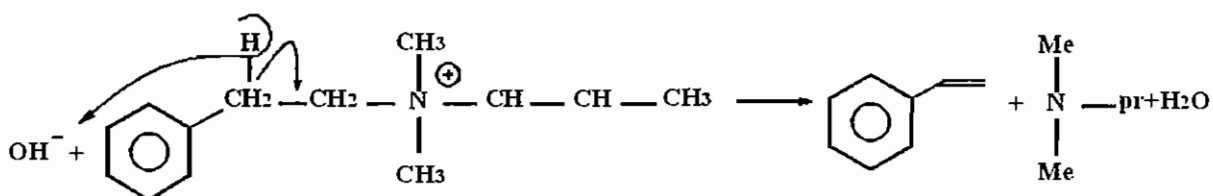
ج - یون‌های سولفونیم نیز مانند نمک‌های آمونیم چهارتایی عمل می‌کنند و آلکنی می‌دهند که مطابق با قاعده هافمن است. مثال:



تذکر : ترتیب پایداری کربانیون‌ها به صورت $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ افزایش پایداری است.

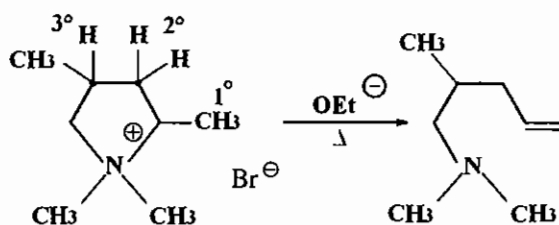
تذکر : در مورد واکنش‌های حذفی از آلکیل فلوئوریدها - نمک‌های آمونیم چهارتایی، یون‌های سولفونیم هیدروژن β ای را جدا می‌کنیم که منتهی به کربانیون پایدارتر شود.

تذکر : کربانیون بنزیلی نیز مانند کربوکاتیون و رادیکال بنزیلی بسیار پایدار است.



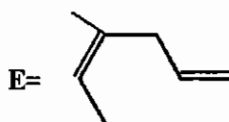
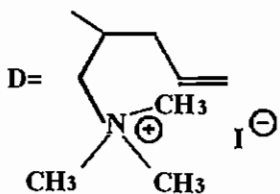
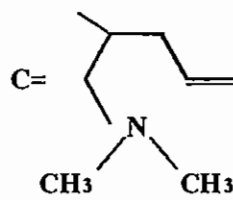
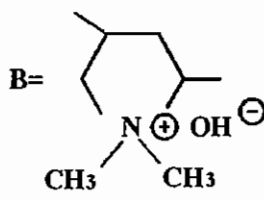
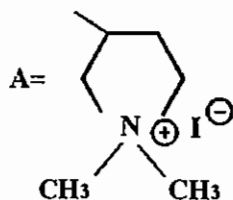
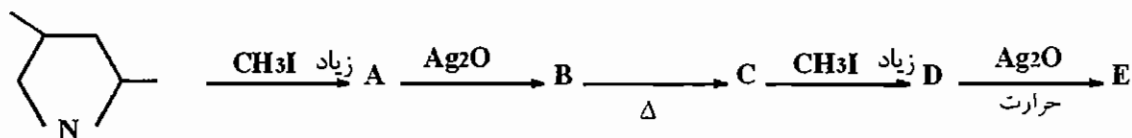
۴- اگر گروه‌های کشنده مثل NO_2 ، CN ، کربونیل و ... در روی کربن β حضور داشته باشند به دلیل ایجاد کربانیون پایدارتر پروتون همواره از این کربن کنده می‌شود.

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

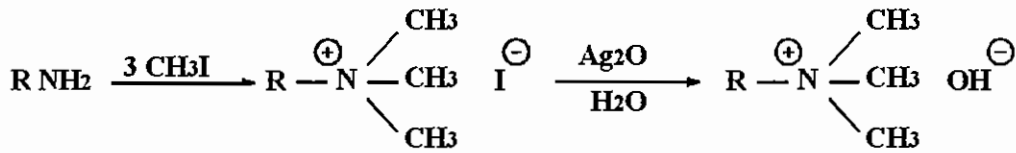


از کربنی که کربانیون نوع اول می‌دهد پروتون کنده می‌شود.

تمرین : محصول A تا E چیست؟



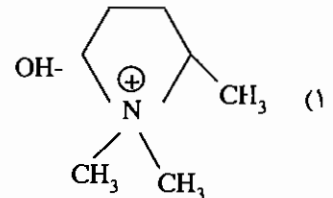
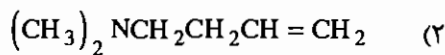
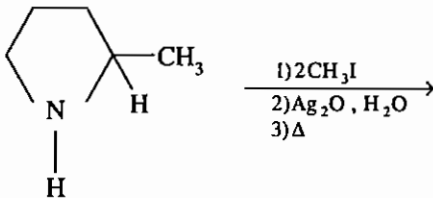
تذکر : نمک‌های آمونیم نوع چهارتایی از واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی آمین‌ها با متیل یداید حاصل می‌شود و با افزودن Ag_2O به آن OH^- به جای I^- قرار می‌گیرد.



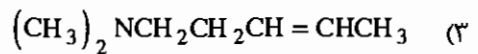
نکته : همواره در این واکنش‌ها کربانیون پایدارتر تشکیل می‌شود.

تمرین : محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۱)

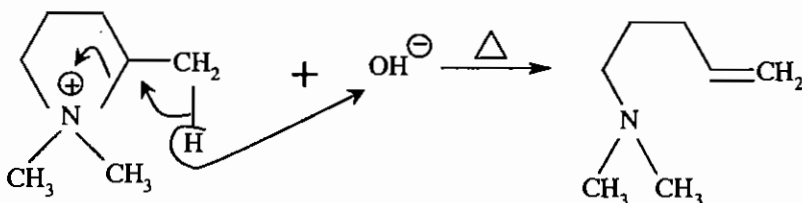
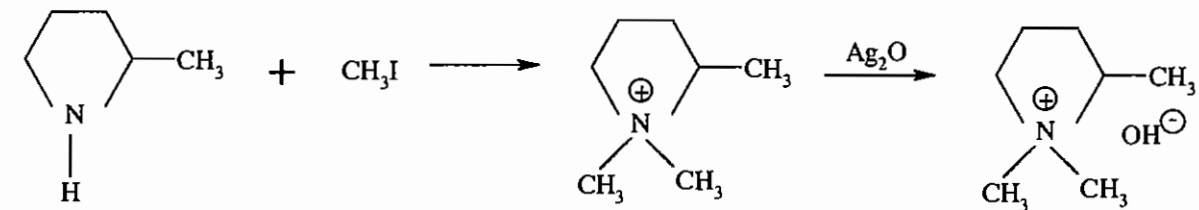


(۴) هیچ کدام



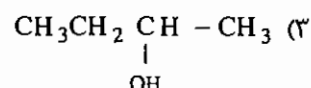
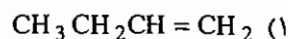
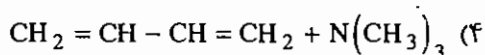
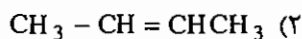
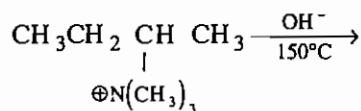
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

هیدروژن β ای جدا می‌شود که کربانیون حاصل از آن پایدارتر باشد، یعنی نوع پایین‌تر باشد.

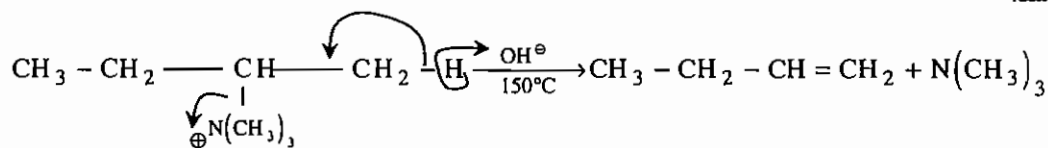


تمرین : محصول واکنش مقابل چیست؟

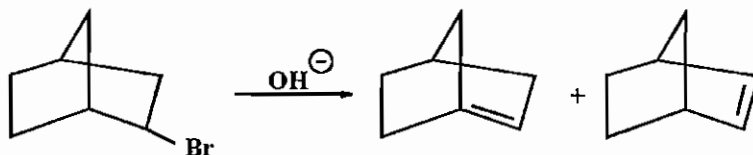
(ورودی ۷۳)



حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



عـ طبق قاعده برت : در ترکیب های پلی سیکلیک، امکان تشکیل پیوند دوگانه در سرپل وجود ندارد. زیرا کربن حاصل پیوند دوگانه هیبرید sp^2 دارد که زاویه 120 درجه دارد و مسطح است و امکان تشکیل آن در سرپل وجود ندارد. بنابراین چنین مواردی مطابق قاعده سایتزف نیست.

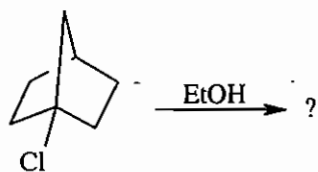


تشکیل نمی شود (مطابق سایتزف)

تنها محصول (برخلاف سایتزف)

تمرین : محصول واکنش مقابل چیست؟

(ورودی ۶۹)



۴) واکنش نمی دهد.

۳) اتر + آلکن

۲) اتر

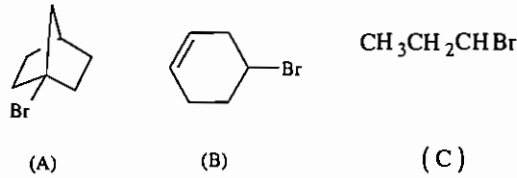
۱) آلکن

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

کلر در محلی قرار گرفته است که امکان حمله نوکلئوفیلی از پشت برای واکنش S_N2 وجود ندارد. زیرا ممانعت فضایی بالایی وجود دارد. برای واکنش S_N1 امکان سولولیز و ایجاد کربوکاتیون وجود ندارد. زیرا کربوکاتیون زاویه 120° دارد که در سرپل امکان تشکیل آن میسر نیست. هم چنین امکان واکنش حذفی و ایجاد پیوند دوگانه در سرپل طبق قاعده برت وجود ندارد.

(ورودی ۷۷)

تمرین : کدام گزینه برحسب افزایش سرعت واکنش حذفی E2 در محیط بازی مرتب شده است؟



(A) $B > C > A$ (۴)

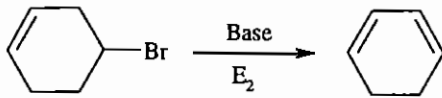
(B) $C > A > B$ (۳)

(C) $A > B > C$ (۲)

(D) $C > B > A$ (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

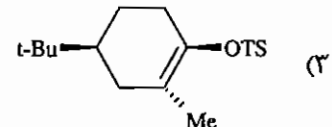
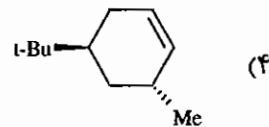
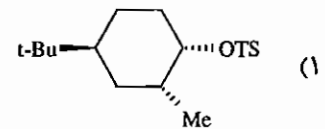
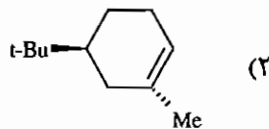
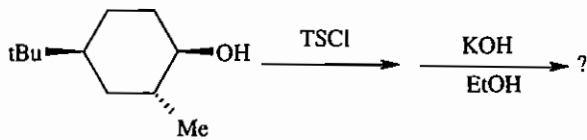
در ترکیب A امکان تشکیل پیوند دوگانه در سر پل نسبت پس اصلاً واکنش نمی دهد در ترکیب C آلکن تشکیل می شود. ولی در ترکیب B چون پیوند دوگانه مزدوج حاصل می شود سریعتر است.



(پیوند دوگانه مزدوج به دلیل رزونانس موجب پایداری می شود.)

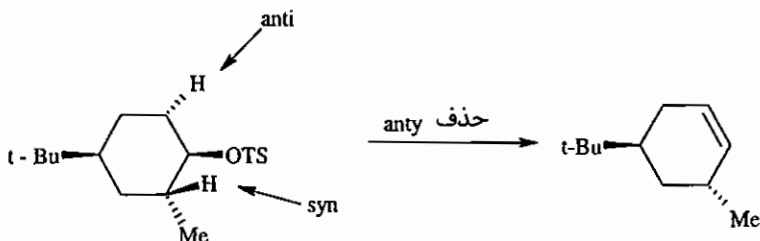
تذکر : استثنائاتی وجود دارد که حذف E2 به صورت سین است. همواره بهتر است که در حذف E2 زاویه بین گروه ترک کننده و هیدروژن 180° باشد. ولی در صورتی که شرایط مهیا نباشد امکان حذف سین نیز وجود دارد که در آن زاویه بین هیدروژن و گروه ترک کننده 0° است. وجود سایر زاویه ها مثل 120° و 150° و ... بین H و گروه ترک کننده منجر به عدم واکنش می شود. زاویه صفر درجه در موارد زیر وجود دارد:

تمرین : محصول عمده واکنش زیر کدام است؟

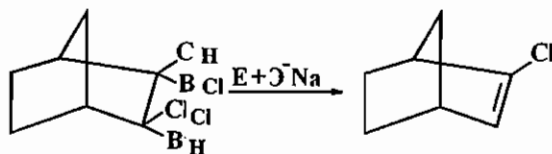


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

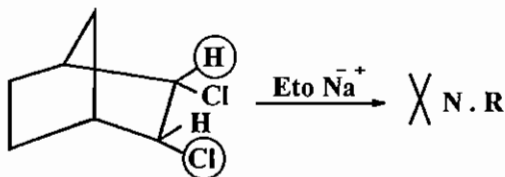
ابتدا الکل توسیله می شود:



۱- ترکیبات پلی سیکلیک:

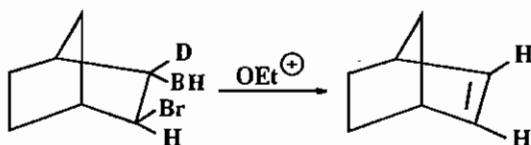


زاویه بین H و Cl صفر درجه است پس حذف سین صورت گرفته است.



زاویه بین هیدروژن و کلر نشان داده شده 120° است پس واکنش انجام نمی‌شود.

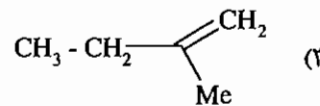
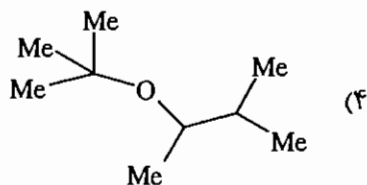
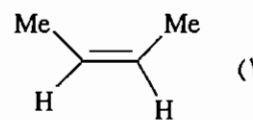
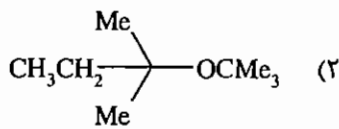
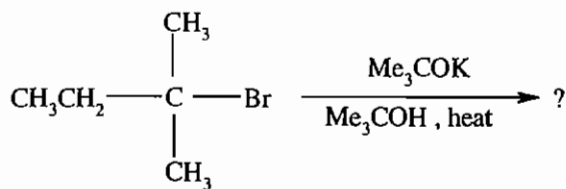
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



حل : حذف سین یعنی با زاویه صفر صورت می‌گیرد که دوتریم و برم حذف می‌شود.

(ورودی ۸۶)

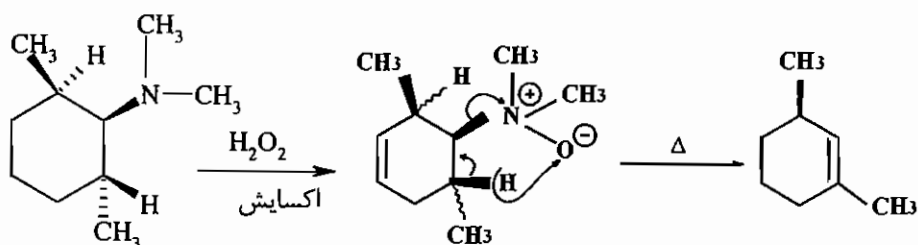
تمرین : محصول عمده واکنش زیر کدام است؟



حل : با توجه به این که باز حجیم است ($\text{Me}_3\text{C}-\text{O}^-\text{K}^+$)، لذا واکنش حذف را به جای $\text{S}_{\text{N}}2$ ترجیح می‌دهد و آلکن به دست می‌آید. و گزینه ۳ صحیح است.

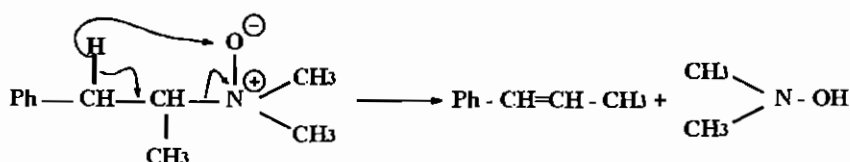
۲- حذف کپ :

از مواردی است که در آن حذف سین صورت می‌گیرد. N- اکسیدها این حذف را انجام می‌دهند. برای انجام این واکنش نیازی به باز خارجی نیست. N- اکسیدها از اکسایش آمین‌های نوع سوم حاصل می‌شود.

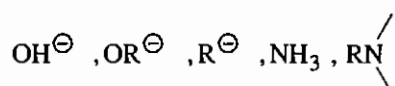


در این جا نیز حالت گذار شبه E1CB است زیرا پیوند C-N قوی است. ضمن این که هیدروژن بالایی نسبت به O^- آنتی است و O^- نمی‌تواند آن را جدا کند.

نکته : در این واکنش نیز O^- پروتونی را جدا می‌کند که اسیدی تر است. مثال:

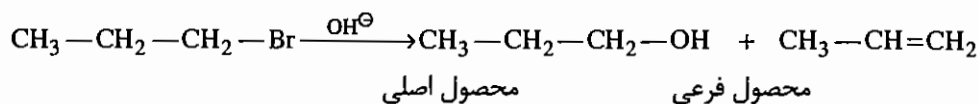
مقایسه بین S_N2 و E2 :

برای ترکیباتی که فقط خاصیت نوکلئوفیلی دارند نظیر ترکیبات گوگرد یا نمک اسیدها یا ترکیبات فسفر فقط واکنش S_N2 صورت می‌گیرد. اما ترکیبات دیگری هستند که خاصیت دوگانه بازی و نوکلئوفیلی دارند که عبارتند از :

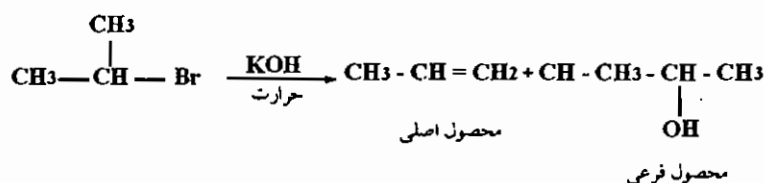


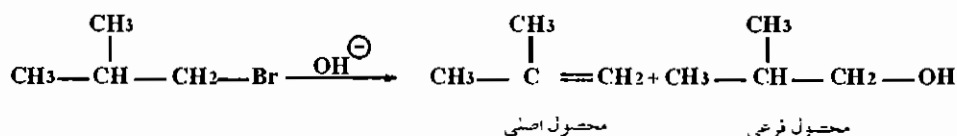
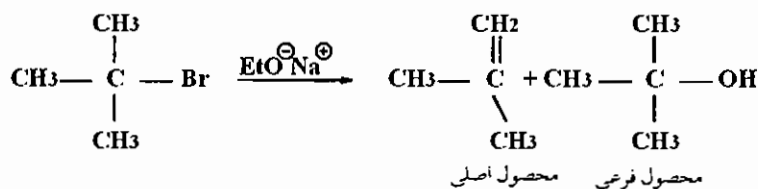
در مورد این ترکیبات باید به نوع آلکیل‌هالید توجه شود تا مشخص شود که S_N2 روی می‌دهد یا E2 :

۱- اگر آلکیل‌هالید نوع اول بدون ازدحام فضایی باشد محصول عمده، حاصل از S_N2 است و خاصیت نوکلئوفیلی بر خاصیت بازی غالب است.

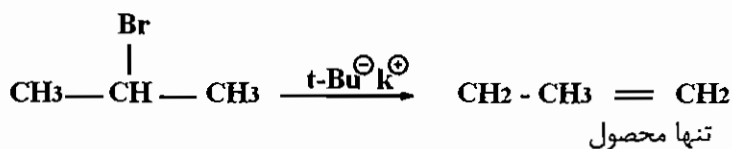
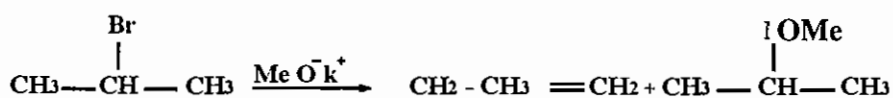


۲- اگر آلکیل‌هالید نوع سوم، دوم یا اول ازدحام دار باشد محصول عمده، حاصل از E2 (حذفی) است و محصول S_N2 فرعی است.





۳- اگر باز حجیم باشد، نمی‌تواند برای واکنش S_N2 خود را به مرکز واکنش برساند پس پروتون را می‌کند و محصول حذف E_2 را می‌دهد.



واکنش‌های حذف تک مولکولی (E_1):

۱- سینتیک مرتبه اول دارد یعنی سرعت واکنش فقط به غلظت آلکیل هالید بستگی دارد و باز در مرحله تعیین کننده سرعت نقش ندارد.

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

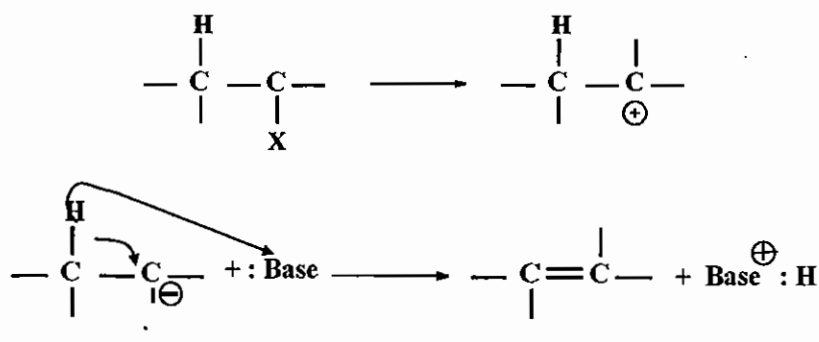
۲- ترتیب واکنش‌پذیری آلکیل هالیدها $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ می‌باشد که به دلیل پایداری کربوکاتیون حدواسط است.

۳- به دلیل ایجاد حد واسط کربوکاتیونی همراه با نوآرایی است.

۴- به دلیل هیدرولیز و ایجاد کربوکاتیون حلال مناسب حلال پروتیک است.

مکانیسم E_1 :

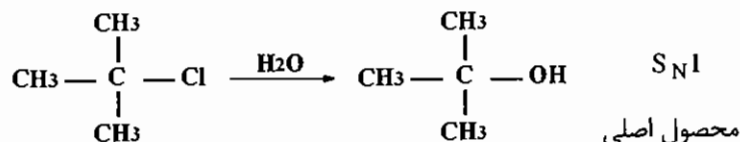
ابتدا کربوکاتیون تشکیل می‌شود و سپس کربوکاتیون حاصل تحت اثر باز آلکن می‌دهد.



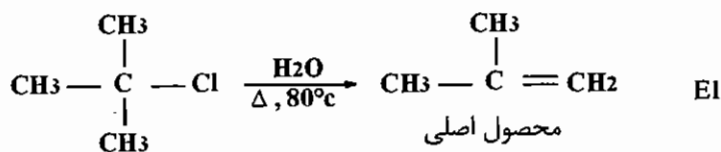
تشخیص E1 و S_N1 از یکدیگر :

واکنش E1 در دماهای بالا صورت می‌گیرد ولی واکنش S_N1 در دماهای پایین صورت می‌گیرد.

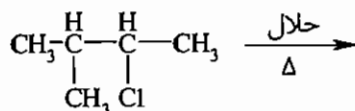
مثال :



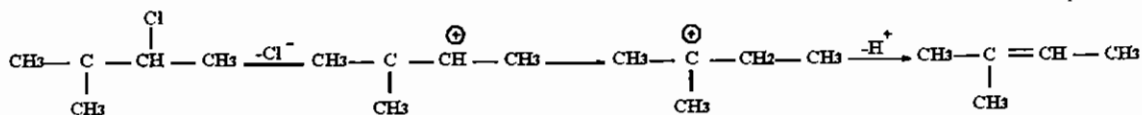
تذکر : وقتی دما را ننویسند یعنی دمای اتاق است.



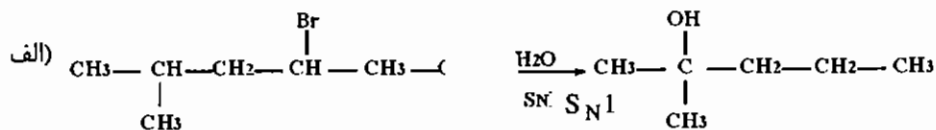
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



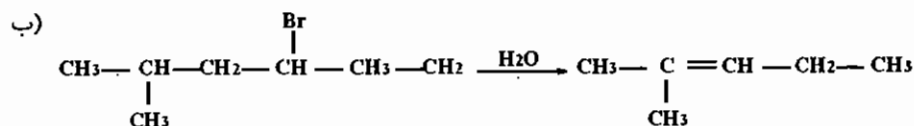
حل :



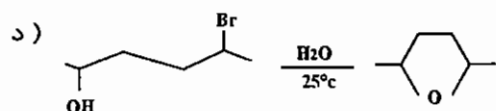
تمرین : محصول واکنش‌های زیر چیست؟



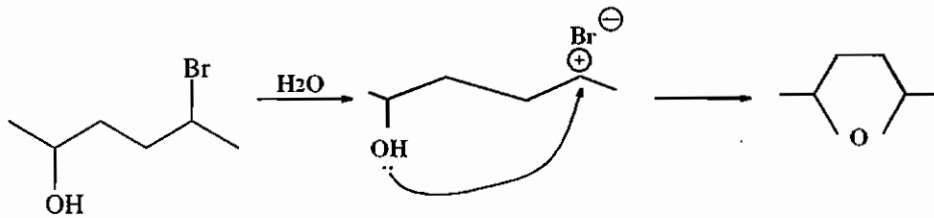
واکنش S_N1 همراه با نوآرایی روی می‌دهد (دمای اتاق).



واکنش حذف E1 همراه با نوآرایی روی می‌دهد (حرارت بالا).

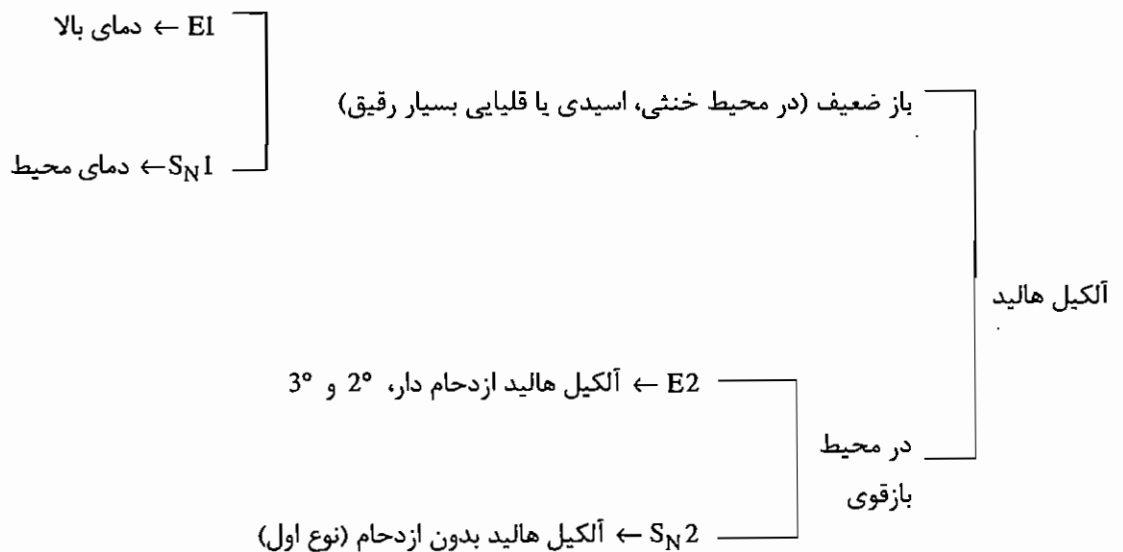


واکنش S_N1 است که ابتدا کربوکاتیون تشکیل شده و پس S_N1 درون مولکولی می‌دهد. یعنی:

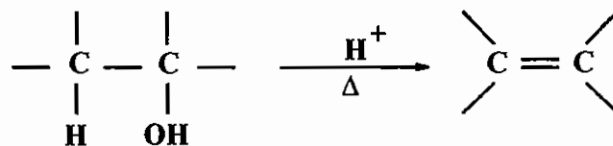


نکته: واکنش‌های درون مولکولی مجاز است که منتهی به حلقه‌های پنج‌ضلعی یا شش‌ضلعی شوند.

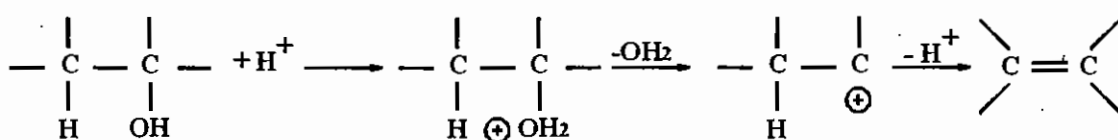
خلاصه مهم:



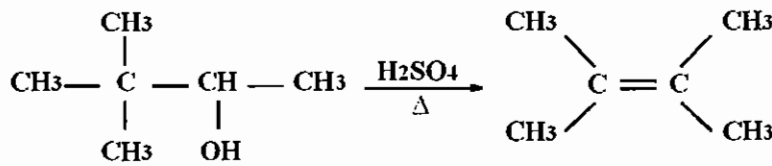
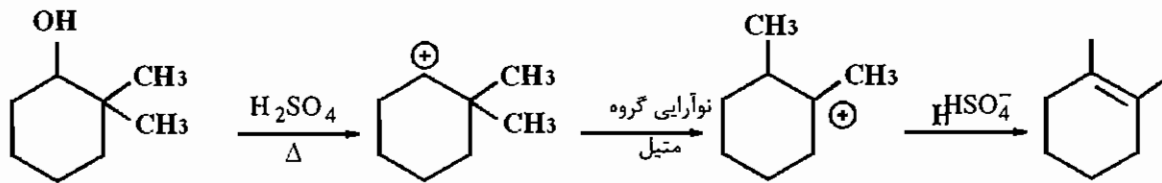
۲- دومین روش تهیه آلکن‌ها آگیری از الکل‌ها: از حرارت دادن الکل‌ها در محیط اسیدی غلیظ آلکن تهیه می‌شود.



مکانیسم این واکنش ابتدا شامل پروتونه شدن OH و سپس، حذف H_2O به عنوان یک گروه ترک کننده خوب است که منجر به تولید کربوکاتیون می‌شود. بنابراین امکان نوآرایی وجود دارد.



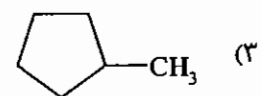
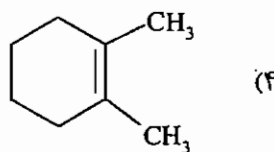
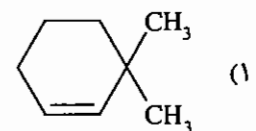
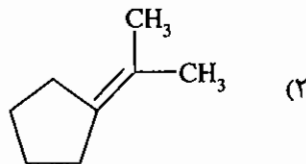
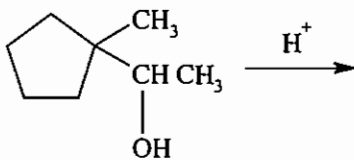
مثال :



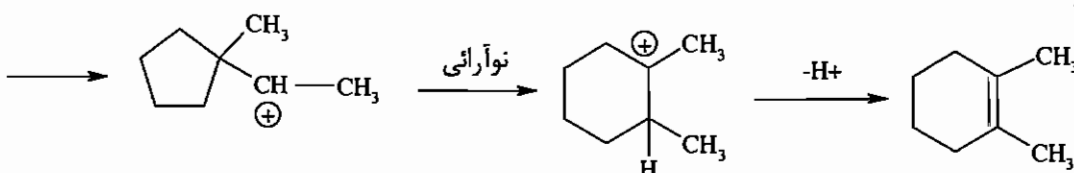
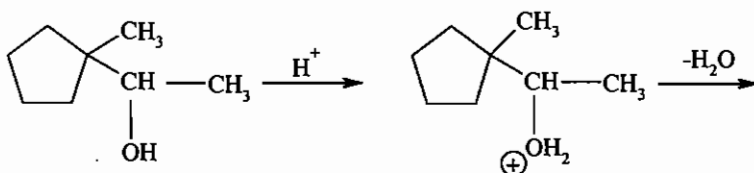
نکته : در این جا نیز تشکیل پیوند دوگانه بر اساس قاعده سایترزف است.

تمرین : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

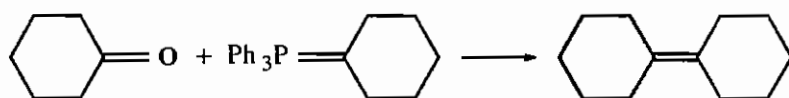
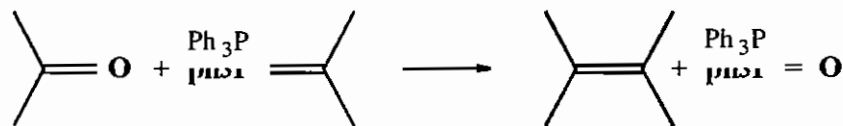
(ورودی ۷۴)



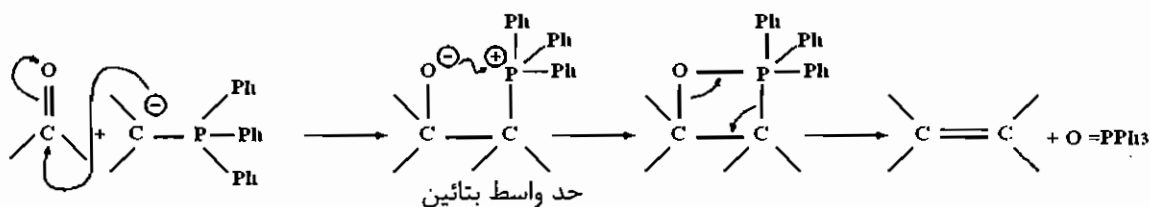
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



۳- سومین روش تهیه آلکن ها و معروف ترین روش تهیه آن ها استفاده از واکنش ویتینگ است.

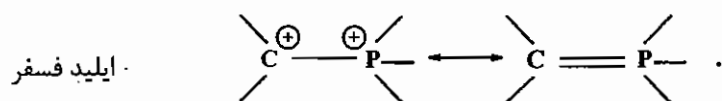
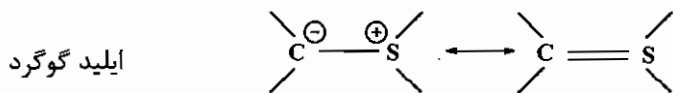


مکانیسم واکنش ویتینگ :



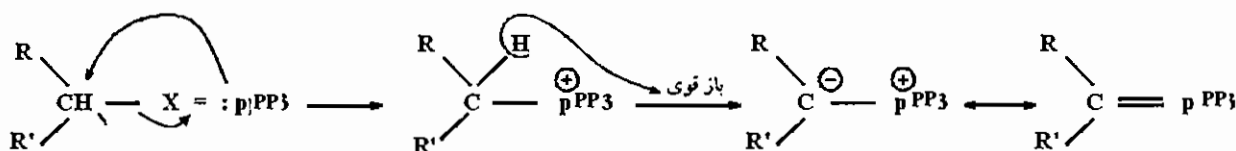
تذکر : فسفر تمایل زیادی به جذب اکسیژن دارد.

در واکنش ویتینگ ترکیبی به نام ایلید شرکت می کند. ایلیدها ترکیباتی هستند که در آن ها یک عنصر هترواتم که بار مثبت دارد به کربن حامل بار منفی متصل است. معروف ترین ایلیدها، ایلیدها فسفر، گوگرد و نیتروژن هستند. ایلیدهای فسفر و گوگرد دارای دو فرم رزنانسی هستند ولی در ایلید نیتروژن، به دلیل این که نیتروژن اوربیتال d ندارد فرم رزنانسی وجود ندارد. پس ایلیدهای گوگرد و فسفر از ایلید نیتروژن پایدارتر هستند.



روش تهیه ایلیدها:

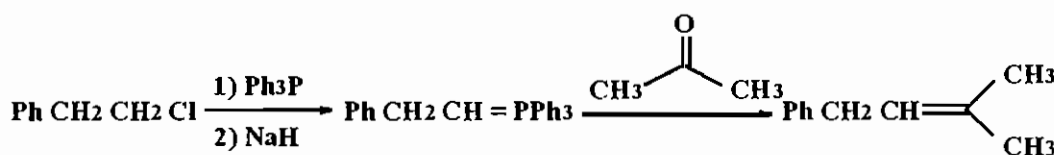
با استفاده از آلکیل هالیدهایی که نوع اول یا دوم هستند (یعنی کربن حامل هالوژن حداقل یک هیدروژن دارد) می‌توان ایلید تهیه کرد.



نکات:

۱ - بازهای قوی مورد استفاده برای جدا کردن پروتون اسیدی، بازهایی مثل $n\text{-BuLi}$ ، NaH ، یا LDA (لیتیم دی ایزوپروپیل آمید) است.

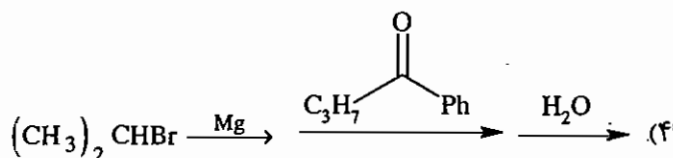
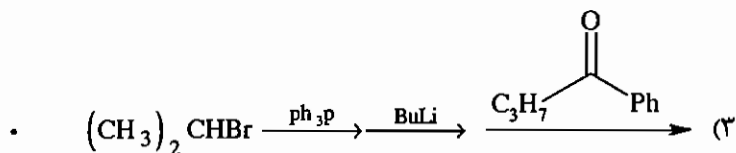
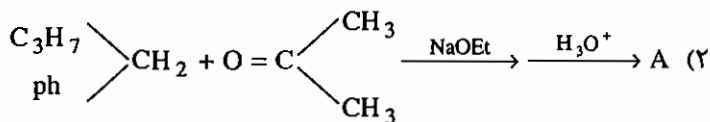
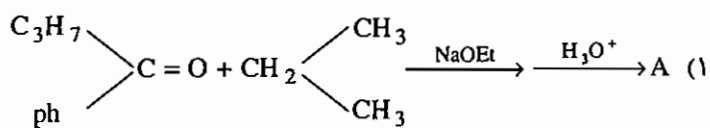
مثال:



۲- تری فنیل فسفین یک نوکلئوفیل است:

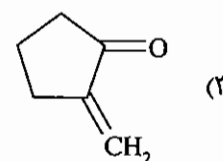
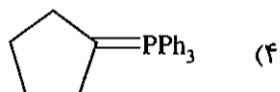
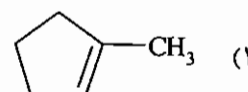
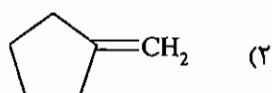
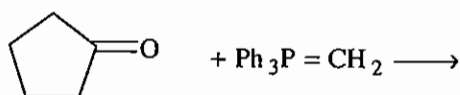
(ورودی ۷۱)

تمرین: برای سنتز ترکیب A یعنی $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ کدام روش زیر مناسب‌تر است؟

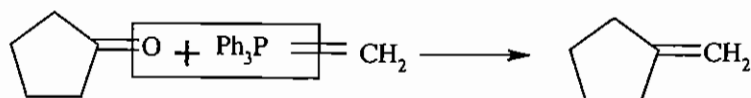


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

تمرین : محصول اصلی واکنش زیر چیست؟

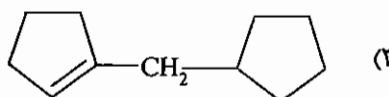
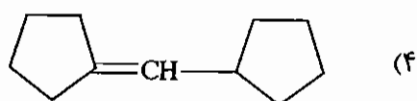
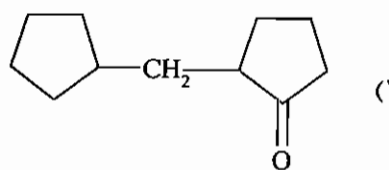
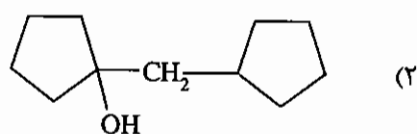
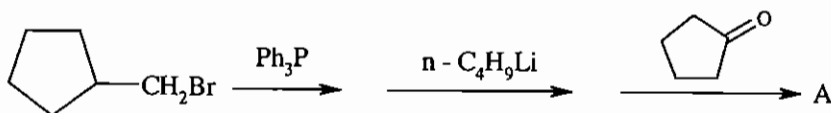


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

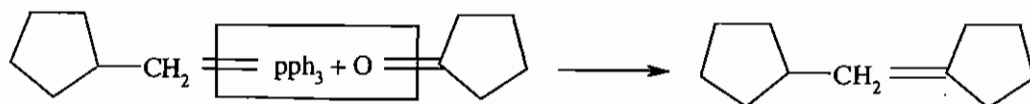
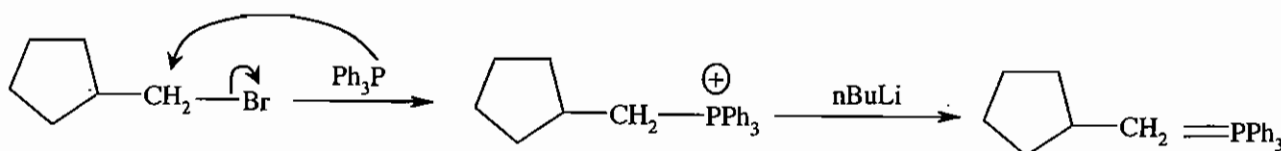


(ورودی ۷۸)

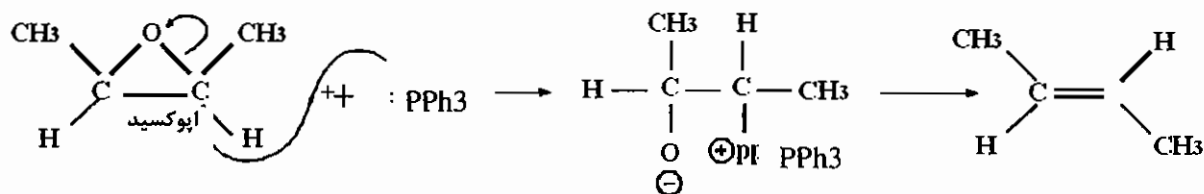
تمرین : ساختمان محصول مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



میتل‌ها با هم سیس هستند.

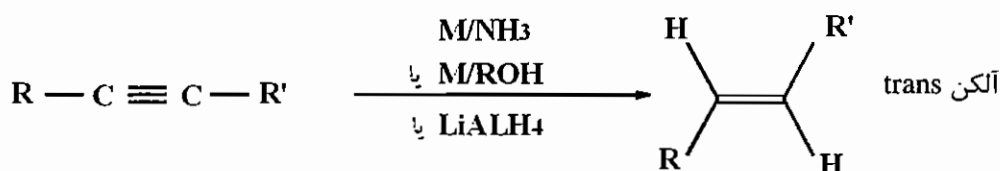
حد واسط بتائین

ایزومر ترانس

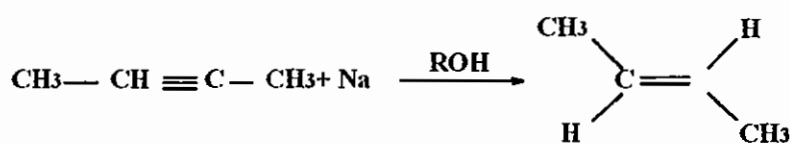
تذکر : در ماده اولیه میتل‌ها سیس هستند. بعد از حمله نوکلئوفیلی PPh₃ برای تشکیل حد واسط بتائین، چرخش صورت می‌گیرد. در نتیجه میتل‌ها با هم ترانس می‌شوند و آلکن حاصل ترانس است.

۴- روش چهارم تهیه آلکن‌ها - احیای آلکین‌ها :

الف - احیای در شرایط زیر که منجر به تهیه آلکن ترانس می‌گردد.

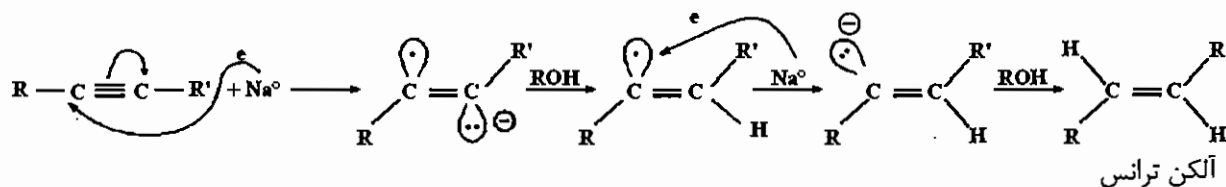


مثال :

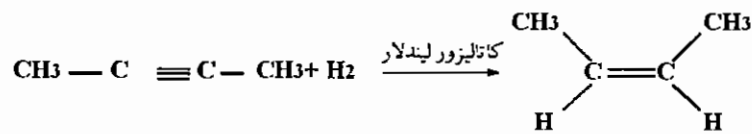
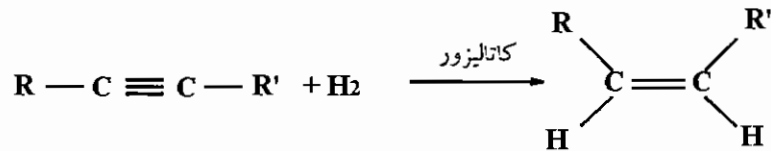


تذکر : M فلزات گروه اول است.

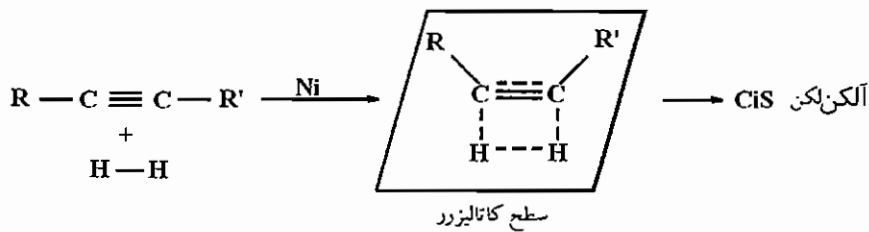
مکانیسم:



ب) احیا توسط هیدروژن دار شدن در حضور کاتالیزور، که منجر به تهیه آلکن سیس می شود :



مکانیسم:



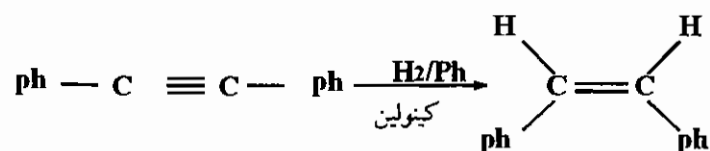
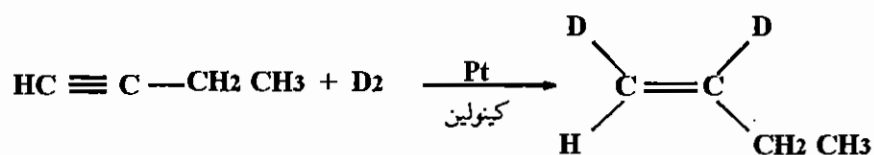
مواد واکنش دهنده به سطح کاتالیزوری می چسبند و پیوندهایی که باید شکسته شوند، ضعیف گشته و پیوندهایی که باید تشکیل شوند کمی تشکیل می شود. پس افزایش به صورت سیس است.

نکات:

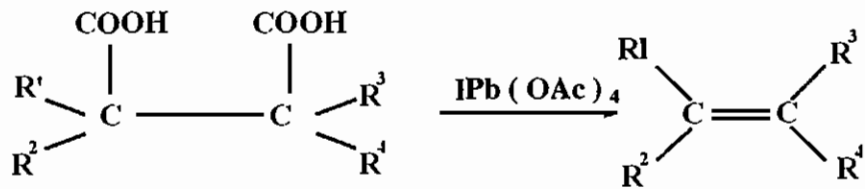
۱- کاتالیزورهای مورد استفاده Ni ، Pd ، Pt (یا نشانه شده روی کربن) است. هم چنین از کاتالیزور لیندلار نیز استفاده شده است.

۲- برای جلوگیری از تبدیل آلکن به آلکان مربوطه فعالیت کاتالیزور را با افزودن سم کاتالیزور به آن، کم می کنند تا محصول، در مرحله آلکن باقی بماند. سم کاتالیزور از ترکیبات گوگرد، جیوه یا ترکیب کینولین است.

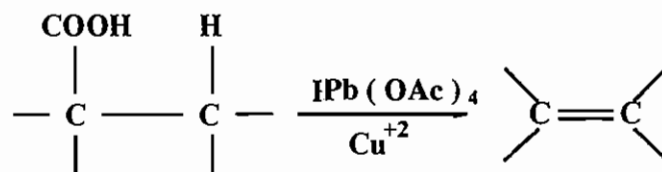
مثال :



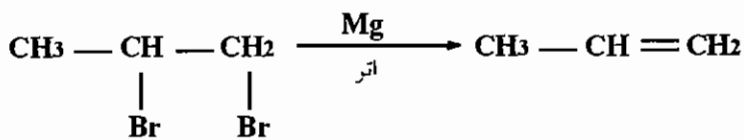
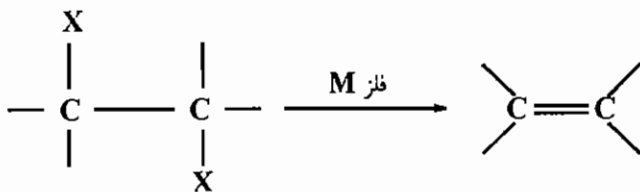
۵- روش دیگر تهیه آلکن‌ها استفاده از دی‌اسیدهای مجاور در حضور استات سرب IV است.



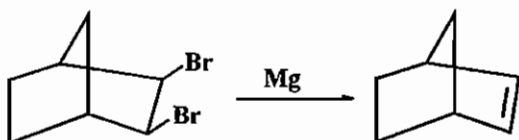
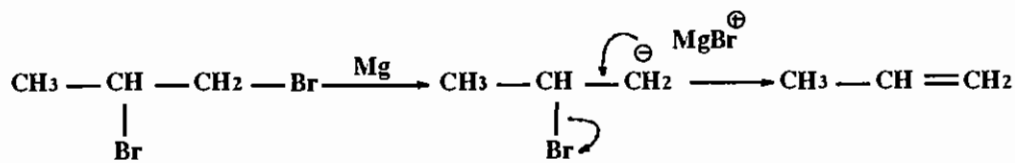
۶- روش دیگر تهیه آلکن‌ها، استفاده از اسیدهای کربوکسیلیک در حضور استات سرب IV و ترکیبات مس II است.



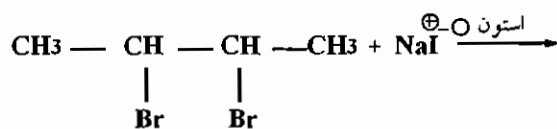
۷- استفاده از دی‌هالیدهای مجاور هم در حضور فلزات گروه اول، دوم یا Zn و Sn نیز روشی برای تهیه آلکن‌ها است.



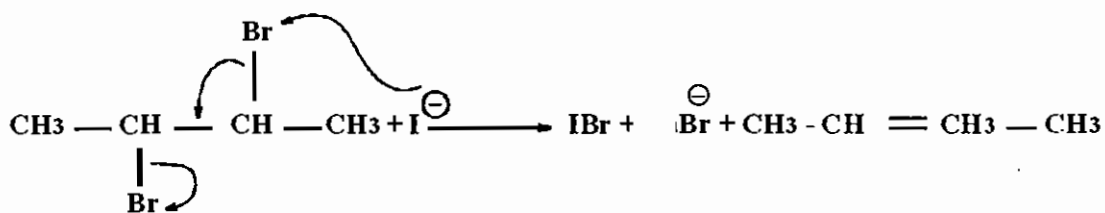
مثال :



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



حل : در اینجا دو برم باید نسبت به هم آنتی باشند.



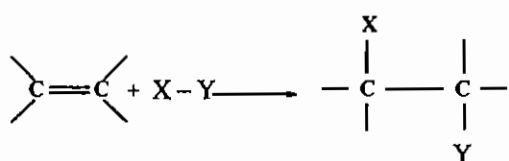
واکنش های آلکن ها

واکنش های آلکن ها شامل دو دسته است:

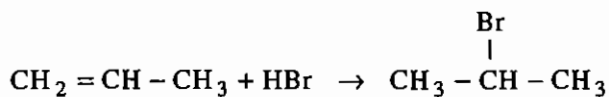
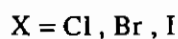
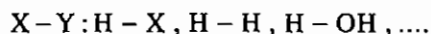
- ۱- واکنش های افزایشی به پیوند دوگانه
- ۲- واکنش های اکسایش و کاهش

(۱) واکنش های افزایشی

در این واکنش ها یک مولکول به مولکول آلکن افزوده می شود و منتهی به محصول می شود.

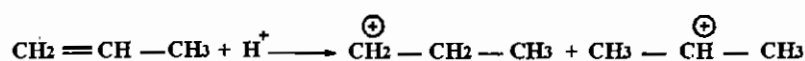


مثال :



قاعده مارکوف نیکوف: در واکنش های افزایشی بر پیوند دوگانه جزء (+) به کربنی می چسبد که هیدروژن بیشتری دارد. یعنی

حاصل این افزایش کربوکاتیون پایدارتر است. یعنی:



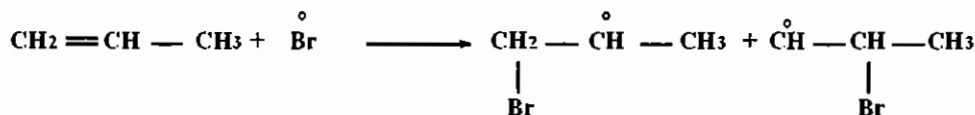
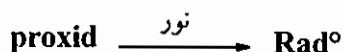
کربوکاتیون پایدار

H^+ از دو جهت ممکن برای افزایش، فقط یک جهت را انتخاب می‌کند تا یک محصول را به عنوان محصول ارجح بدهد. به چنین واکنش‌هایی واکنش جهت‌گزين می‌گویند. به واکنش‌هایی که در آن این انتخاب به طور صددرصد باشد جهت ویژه می‌گویند.

نکته: همه اسیدهای هالوژندار مطابق با قاعده مارکوف نیکوف به آلکن افزوده می‌شود. بجز HBr که اگر پراکسید در محیط حضور داشته باشد، به صورت آنتی مارکوف نیکوف به آلکن‌ها اضافه می‌شود. پراکسیدها ترکیباتی مثل H_2O_2 ، Na_2O_2 ، پراسیدها RCO_3H ، اکسیژن، آب و اکسیدهای فلزی و... است.

افزایش HCl و HI به پیوند دوگانه همیشه به صورت یونی است و H^+ و Cl^- یا H^+ و I^- ایجاد می‌کنند. ولی HBr بسته به شرایط (در حضور پراکسیدها) می‌تواند به صورت رادیکالی نیز عمل کند.

مکانیسم افزایش HBr به آلکن‌ها در حضور پراکسید:

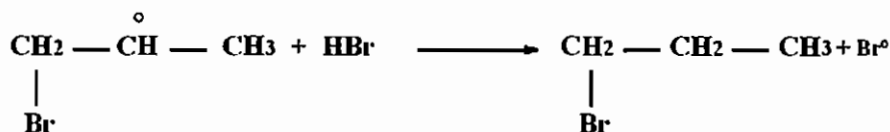


رادیکال (2°)

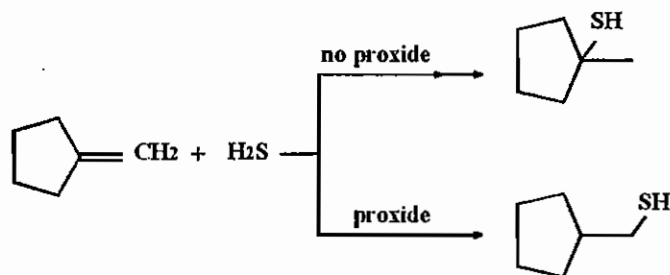
رادیکال (1°)

پایدارتر تشکیل می‌شود.

ناپایدار تشکیل نمی‌شود.



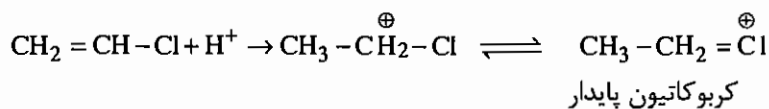
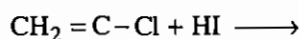
نکته: علاوه بر HBr ترکیبات H_2S و خانواده مرکاپتان‌ها ($R-SH$) و هالوفرم‌ها (CHX_3) نیز در حضور پراکسید به صورت آنتی مارکوف نیکوف عمل می‌کنند. یعنی به صورت رادیکالی واکنش می‌دهند. HBr و H_2S در عدم حضور پراکسید طبق مارکوف نیکوف عمل می‌کنند. ولی هالوفرم‌ها در غیاب پراکسید یا نور واکنش نمی‌دهند.



مارکوف نیکوف (نتیجه کربوکاتیون پایدارتر)

آنتی مارکوف نیکوف (نتیجه رادیکال پایدارتر)

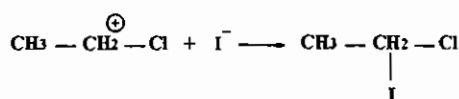
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



به دلیل فرم رزونانسی که در آن تمام

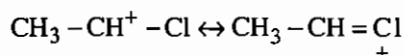
اتم‌ها در لایه آخر خود هشت‌تایی

هستند.



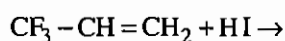
هالوژن‌ها کشنده الکترون هستند، اما اگر هالوژنی در کنار کربن حامل بار (+) باشد از طریق دادن زوج الکترون غیرپیوندی خود

آن را پایدار می‌کند. یعنی هالوژن با دادن زوج الکترون و ایجاد فرم رزونانسی که در آن تمام اتم‌ها هشت‌تایی هستند، کربوکاتیون را پایدار می‌کند. $\text{CH}_3 - \text{CH} = \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H} - \text{Cl}$ فرم پایداری رزونانسی است.



ولی کربوکاتیون $\text{CH}_2^{\oplus} - \text{CH} - \text{Cl}$ به دلیل اثر القایی کشندگی الکترون کلر ناپایدار است.

تمرین : محصول واکنش زیر را بنویسید :

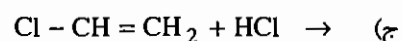
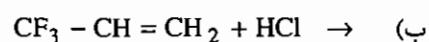
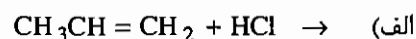


حل : به دلیل اثر القایی کشندگی سه فلئوئور کربوکاتیون باید حداکثر فاصله از گروه CF_3 داشته باشد.



(ورودی ۶۸)

تمرین : کدامیک از واکنش‌های زیر از قاعده مارکوف نیکوف پیروی می‌کند؟



(۴ فقط ج

(۳ ب و ج

(۲ فقط الف

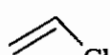
(۱ الف و ج

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

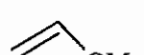
تمرین : ترکیبات زیر را برحسب سرعت شرکت در واکنش افزایش HCl به آلکن‌ها مرتب کنید.



(A)



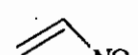
(B)



(C)



(D)



(E)

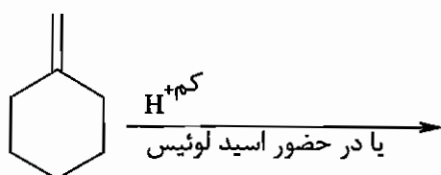
حل :



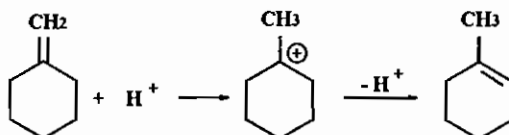
C : اکسیژن با رزونانس و دادن زوج الکترون شدیداً آن را پایدار می‌کند.

B : کلر کننده الکترون است و سرعت تشکیل آن را کاهش می‌دهد ولی وقتی تشکیل شده جهت تشکیل آن را به سمتی سوق می‌دهد که کربوکاتیون حاصل از بین دو کربوکاتیون ممکنه پایدارتر باشد.
E : NO₂ با کشندگی الکترون کربوکاتیون را ناپایدار می‌کند.

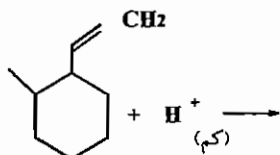
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



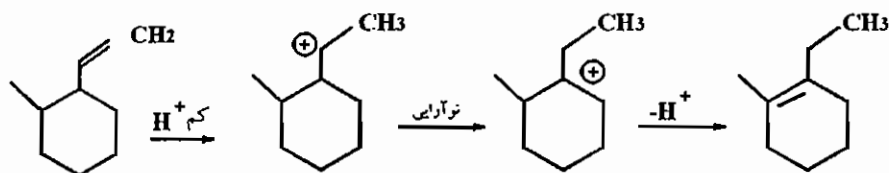
در غلظت کم H^+ ابتدا کربوکاتیون تشکیل شده که با نوآرایی به کربوکاتیون پایدارتر تبدیل می‌شود پس با از دست دادن H^+ دوباره آلکن حاصل می‌شود. یعنی :



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

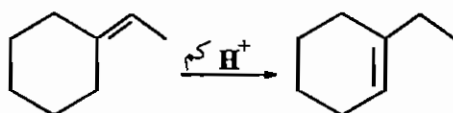


حل :

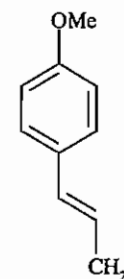
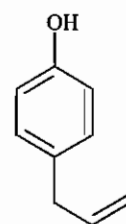
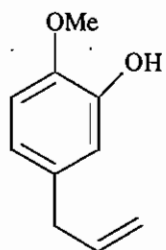
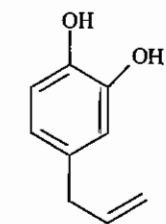
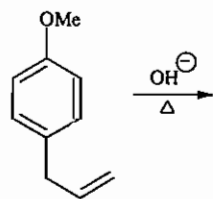


آلکن براساس قاعده سائتزف تشکیل می‌شود.

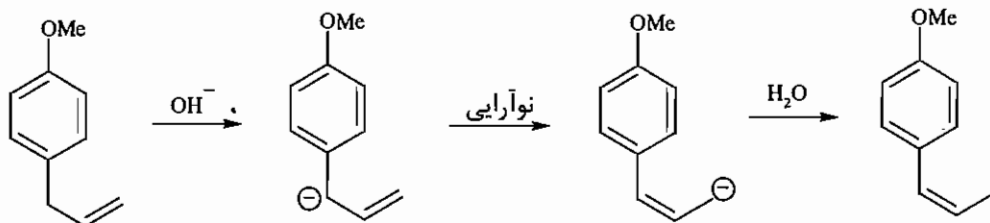
نکته : پیوند دوگانه اگزوسیكلیک در مقایسه با پیوند اندوسیكلیک باعث ناپایداری سیستم می‌شود و سعی دارد در صورت امکان به پیوند اندوسیكلیک تبدیل شود. مانند :



(ورودی ۶۸)

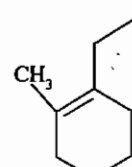
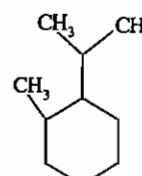
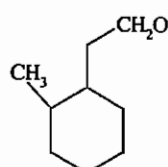
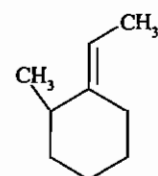
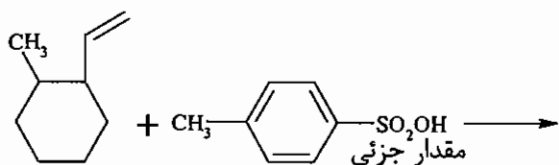


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



آلکن پایدارتر، زیرا پیوند دوگانه مزدوج با حلقه است.

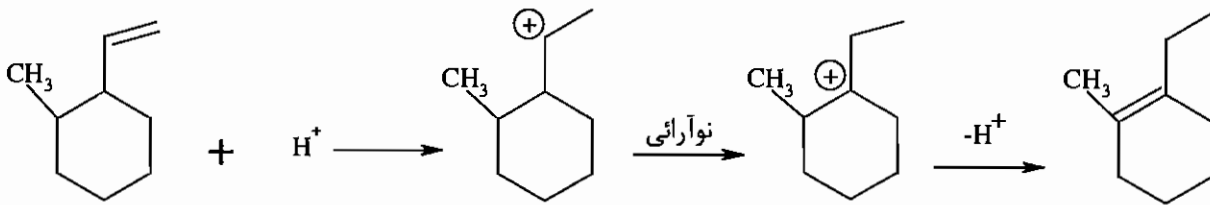
(ورودی ۷۲)



تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟

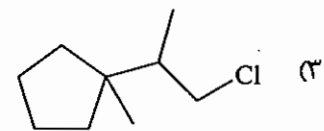
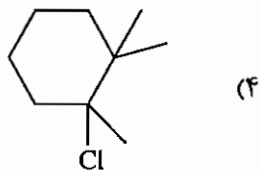
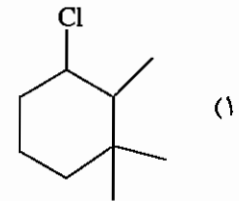
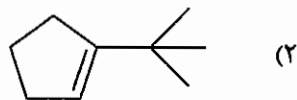
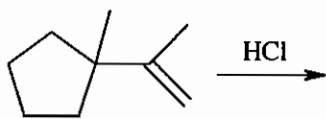
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

در حضور مقادیر کم H^+ یا در حضور OH^- و بازهای دیگر آلکن ناپایدار به آلکن پایدارتر تبدیل می‌شود.

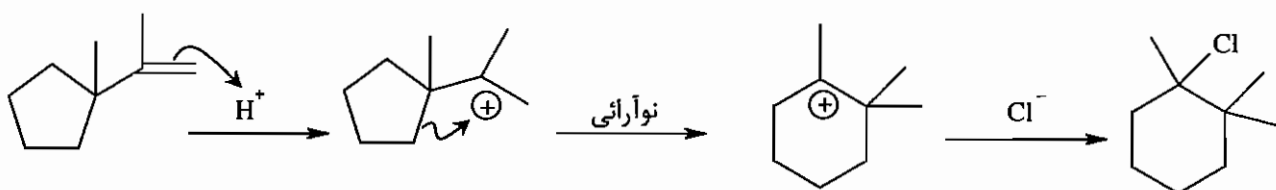


(ورودی)

تمرین : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

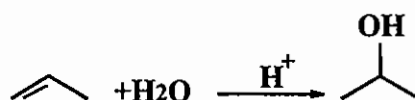


کربوکاتیون پایدارتر طبق مارکوف نیکوف

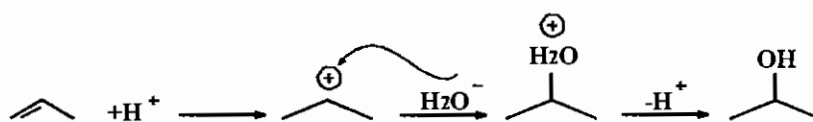
افزایش آب به آلکن‌ها:

محصول این واکنش الکل است. واکنش توسط اسید کاتالیز می‌گردد و افزایش طبق قاعده مارکوف نیکوف است. در عدم حضور

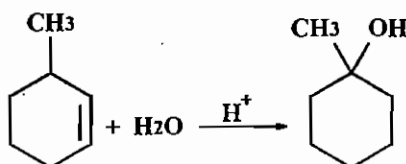
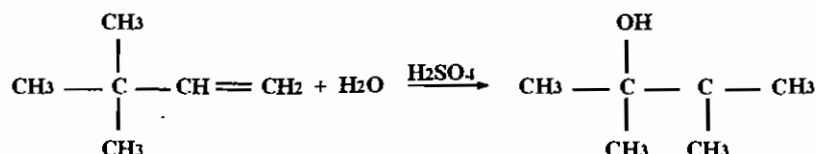
اسید واکنش انجام نمی‌شود.



مکانیسم آن به صورت زیر است :



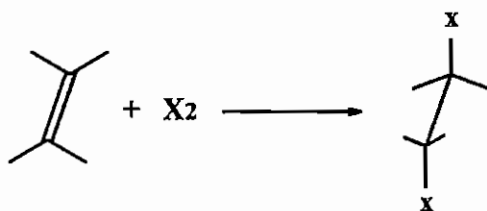
با توجه به ایجاد کربوکاتیون امکان نوآرایی وجود دارد.



افزایش هالوژن‌ها به آلکن‌ها:

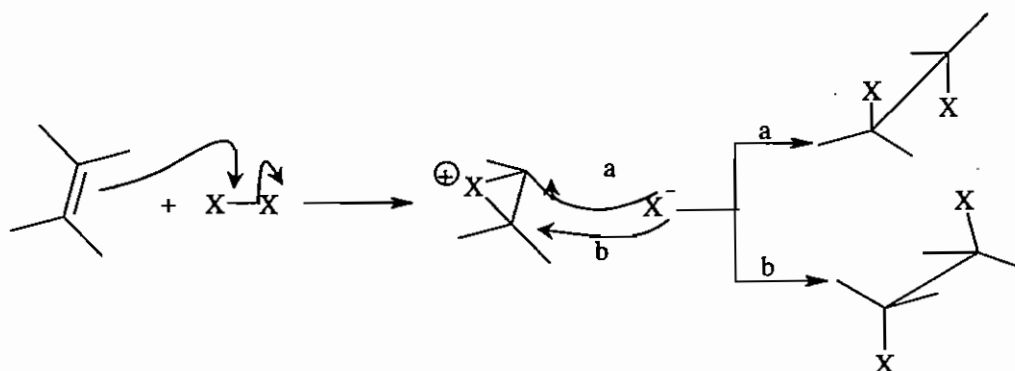
افزایش هالوژن به پیوند دوگانه و سه گانه یکی از روش‌های شناسایی این پیوندها است (بیرنگ شدن برم در تتراکلریدکربن). روش دیگر شناسایی پیوند دوگانه یا سه‌گانه واکنش با پرمنگنات پتاسیم است. در صورتی که هر دو روش نتیجه مثبت بدهد، در ترکیب پیوند غیراشباعی داریم.

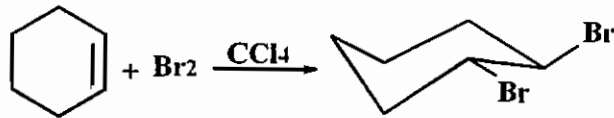
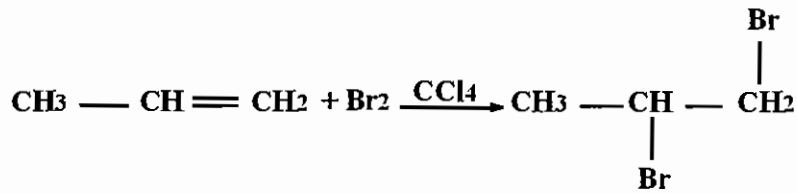
در مورد افزایش هالوژن‌های Cl و Br و I به پیوند دوگانه، افزایش آنتی است و واکنش فضا ویژه است. یعنی اینکه یک ایزومر هندسی یک محصول فضایی خاص را می‌دهد.



در مکانیسم این واکنش ابتدا یون هالونیوم تشکیل می‌شود که در آن هالوژن مثبت به صورت پل قرار گرفته است.

مثال :





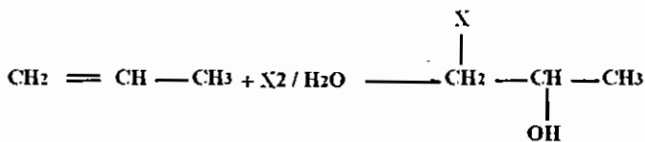
آنتی (۱ و ۲ - استوایی - استوایی)

نکات:

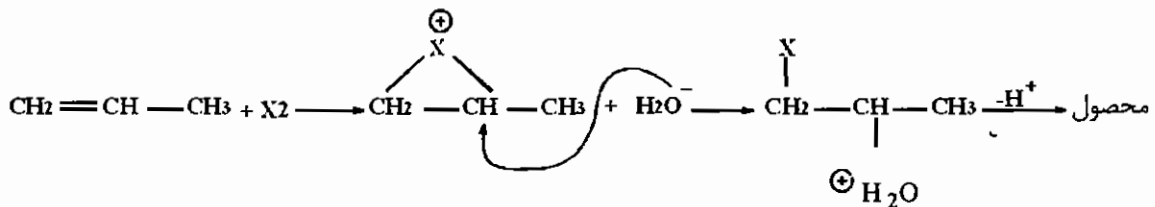
۱- در مورد افزایش فلوئور کربوکاتیون پل دار ایجاد نمی شود بلکه کربوکاتیون آزاد تشکیل می شود که احتمال حمله F^- از دو طرف وجود دارد. پس واکنش فضا ویژه نیست.

۲- اگر در محیط نوکلئوفیل دیگری با غلظت بالا وجود داشته باشد، می تواند در باز کردن حلقه یون هالونیوم با هالوژن رقابت کند.

مثال:

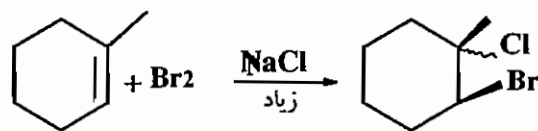


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

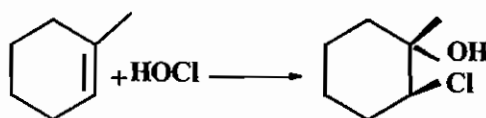


H_2O به کربنی حمله می کند که بار مثبت بیشتری روی آن مستقر است یعنی کربوکاتیون نوع بالاتر است.

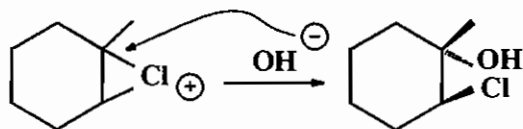
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



نکته : HOX همان $\frac{\text{X}_2}{\text{H}_2\text{O}}$ است و همان رفتار را دارد، زیرا تولید OH^- و X^+ می کند. مثال:

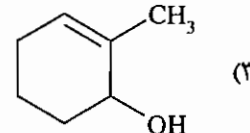
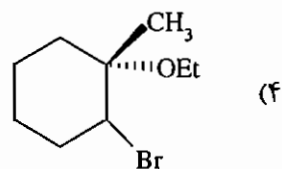
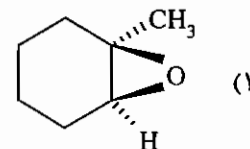
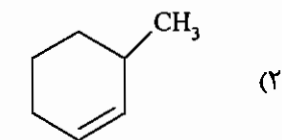
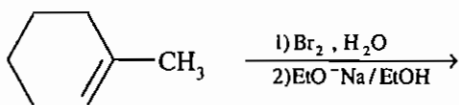


ابتدا یون کلرونیوم تشکیل می‌شود که مورد حمله OH^- قرار می‌گیرد.

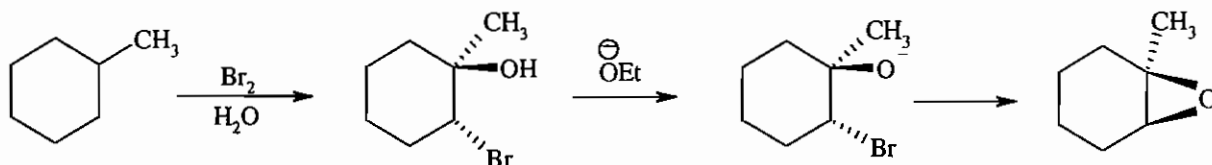


(ورودی ۷۵)

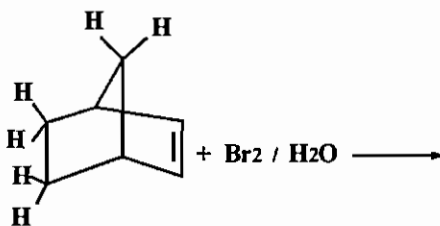
تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟



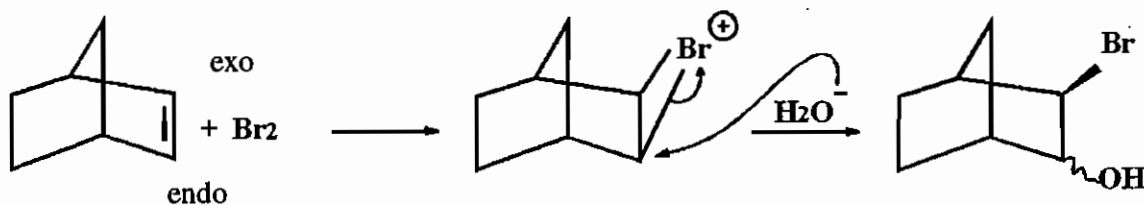
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



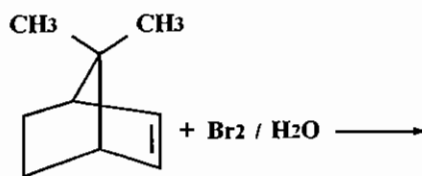
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



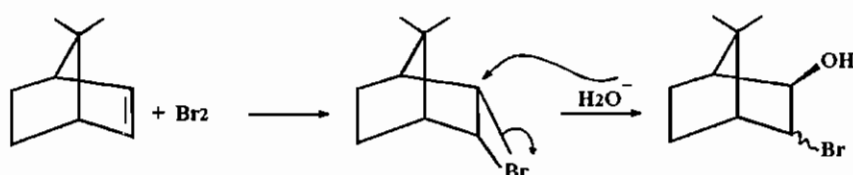
حل : یون هالونیوم همیشه در جای خلوت تشکیل می‌شود. در این ترکیب در سطح *exo* پل، یک کربن وجود دارد که یک هیدروژن در سمت پیوند دوگانه دارد. ولی در سطح *endo* پل دو کربن وجود دارد که دو هیدروژن در سمت پیوند دوگانه دارد در نتیجه ممانعت فضای بیشتری دارد. پس یون هالونیوم در سمت *exo* تشکیل می‌شود.



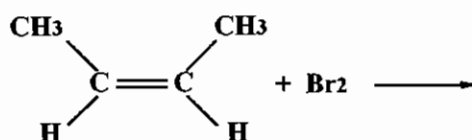
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



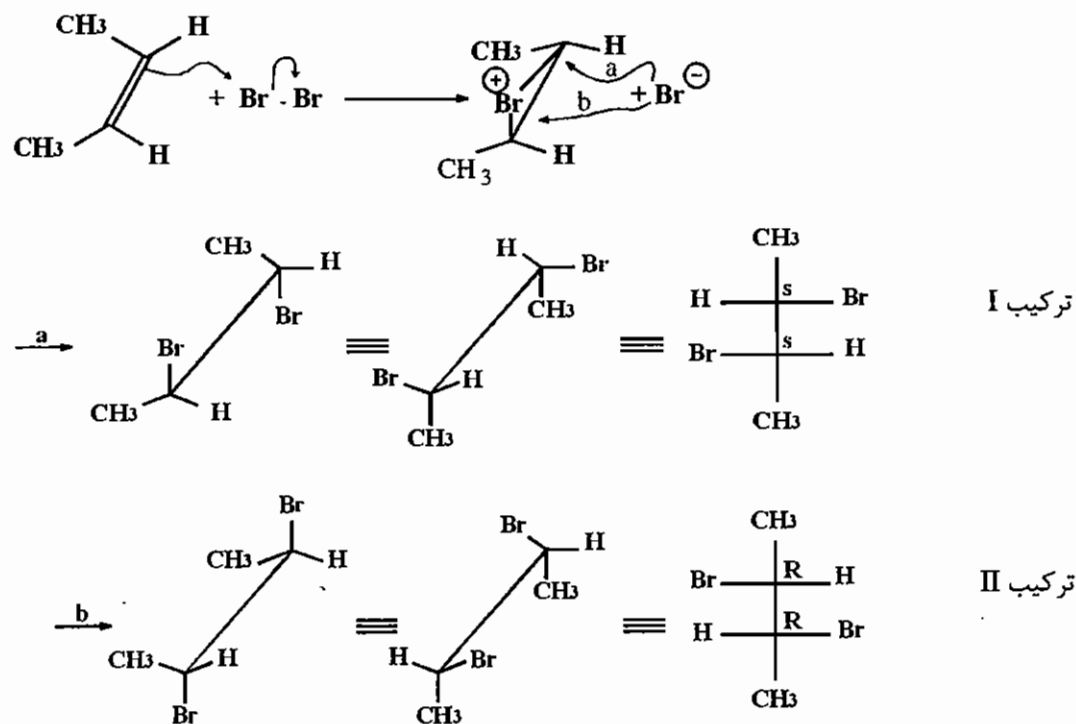
حل : در این جا حلقه یون برمونیوم به دلیل ممانعت فضایی گروه متیل در سطح اندو (endo) تشکیل می‌شود.



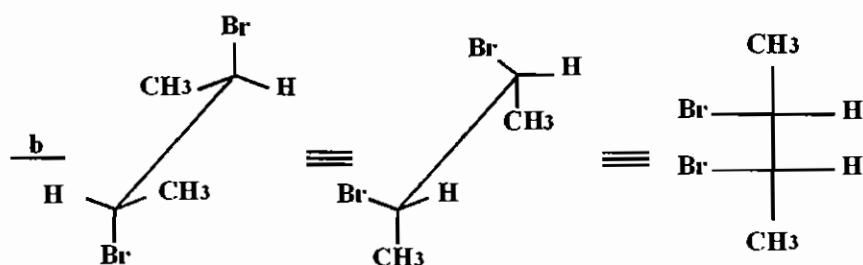
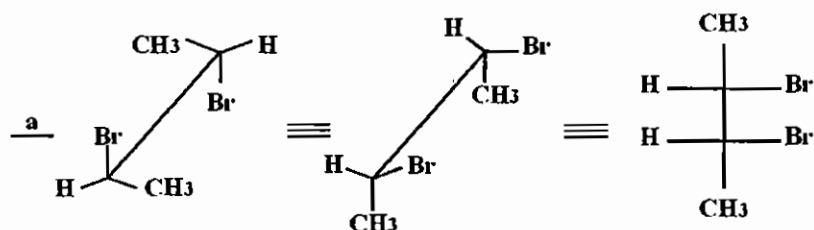
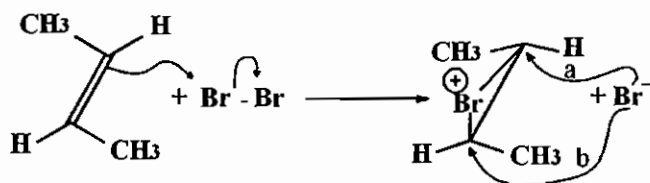
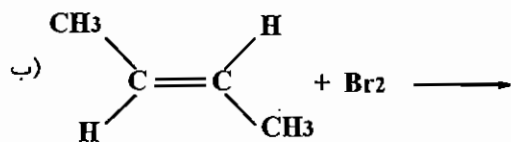
تمرین : محصول واکنش‌های زیر را از نظر فضایی به دست آورید .



حل : افزایش Br_2 به آلکن‌ها به صورت آنتی است.



ترکیب I و II نسبت به هم آنانتیومرند.



یک محصول که مزو است به دست می‌آید.

نکات:

- ۱- وقتی آلکن **ترانس** است افزایش **آنتی** به آن منجر به محصول **مزو** می‌شود.
- ۲- وقتی آلکن **سیس** است افزایش **آنتی** به آن منجر به محصول **انانتیومری** می‌شود.
- ۳- وقتی آلکن **ترانس** است افزایش **سین** به آن منجر به محصول **انانتیومری** می‌شود.
- ۴- وقتی آلکن **سیس** است افزایش **آنتی** به آن منجر به محصول **مزو** می‌شود.

نکته: افزایش همه هالوژن‌ها به جز فلور به آلکن یک واکنش فضا ویژه stereo specific است.

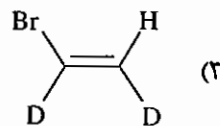
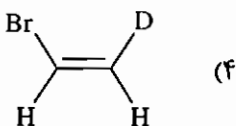
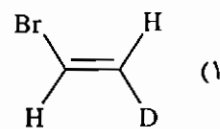
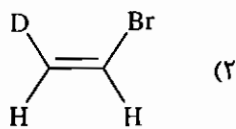
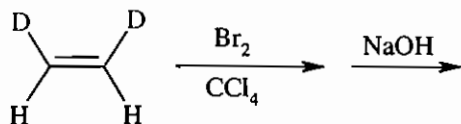
واکنش فضاگزين (stereo selective): اگر از بین دو یا چند دیاسترئومر ممکن، یکی بیشتر ایجاد شود، آن واکنش فضاگزين

است.

واکنش فضاویژه: اگر از بین دو یا چند دیاسترئومر ممکن، فقط یک دیاسترئومر حاصل شود آن واکنش فضاویژه است.

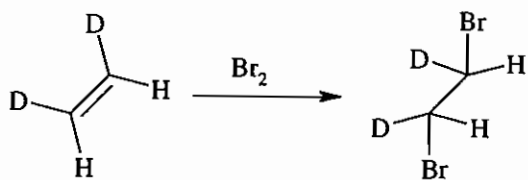
تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۶۹)

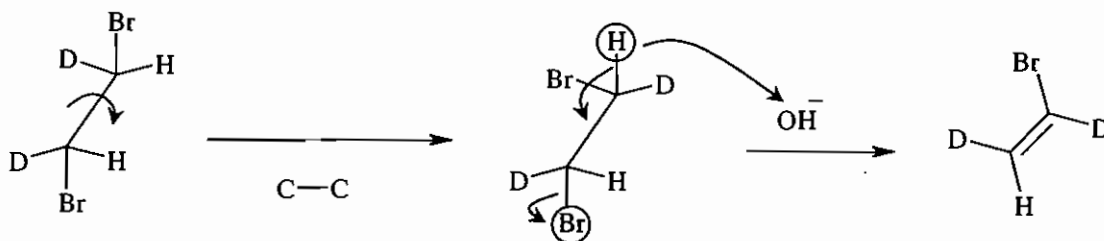


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

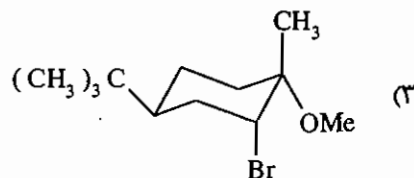
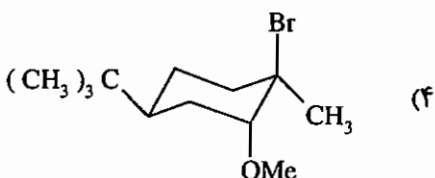
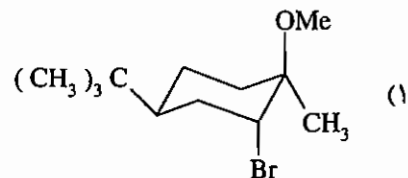
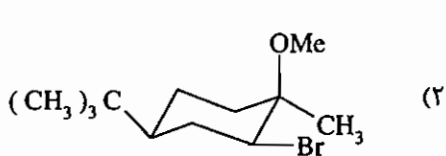
افزایش برم روی پیوند دوگانه آنتی است که در مرحله اول واکنش صورت می گیرد. یعنی:

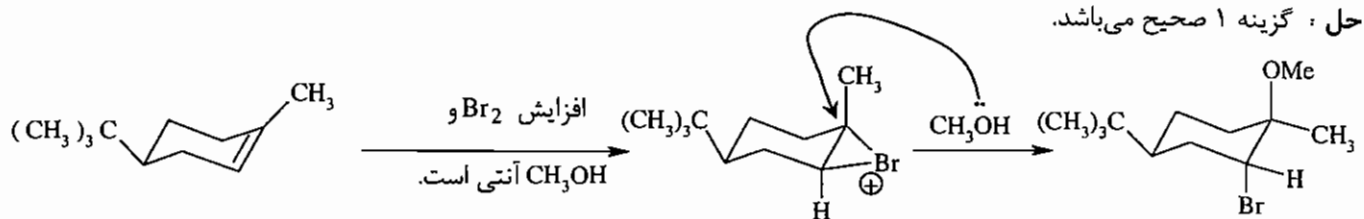


در این جا باید حذف E_2 یا حذف ۱ و ۲ روی دهد. با توجه به این که کندن هیدروژن از دوتریم آسان تر است. به علاوه OH^- هیدروژنی را جدا می کند که با توجه به شیمی فضایی حذف E_2 ، نسبت به Br آنتی باشد. یعنی:



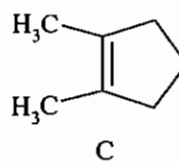
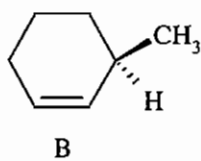
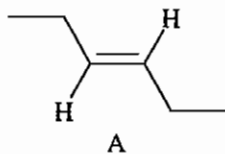
تمرین : وقتی برم به ترکیب ۴ - ترسیوبوتیل - ۱ - متیل سیکلوهگزان در متانول اضافه می شود کدام ساختمان زیر حاصل می شود؟ (ورودی ۷)





(ورودی ۸۵)

تمرین : از ترکیب‌های زیر کدام در واکنش با برم در CCl_4 یک جفت انانتیومر تولید می‌نماید؟



C و A (۴)

C (۳)

B (۲)

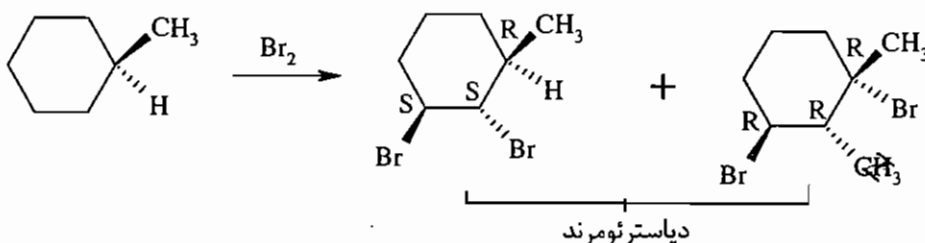
A (۱)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

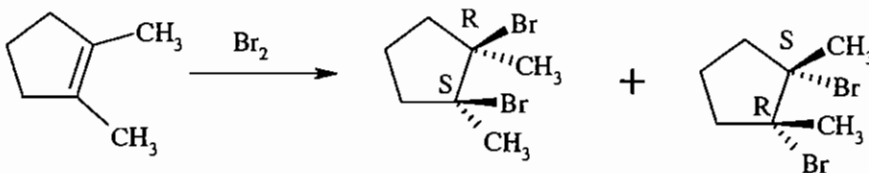
ترکیب A یک آلکن ترانس است افزایش Br_2 روی آلکن‌های افزایش آنتی است. افزایش آنتی روی آلکن ترانس محصول مزو را

می‌دهد.

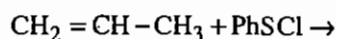
ترکیب B یک مرکز کایرال دارد. از افزایش Br_2 روی این آلکن دو جفت دیاسترئومر حاصل می‌شود یعنی:



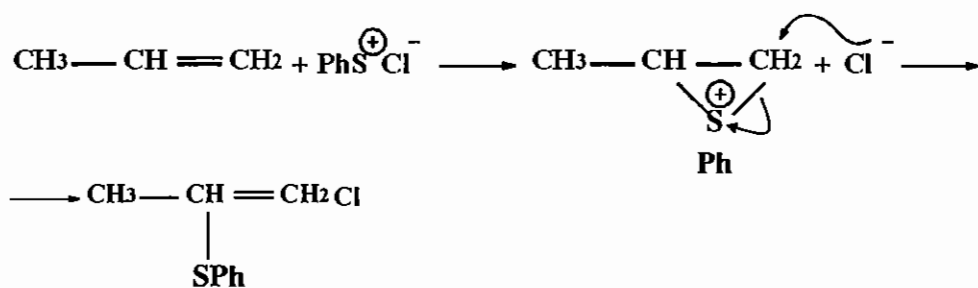
فقط در مورد ترکیب C یک جفت انانتیومر حاصل می‌شود.



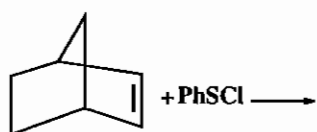
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



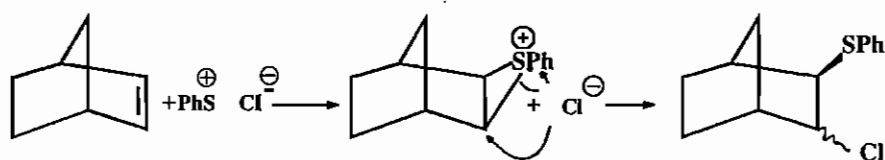
حل : PhS به پیوند دوگانه اضافه می‌شود و حلقه‌های سولفونیم را تشکیل می‌دهند. حلقه‌های سولفونیم پایدار بوده و کمتر تمایل به باز شدن دارند. بنابراین نوکلئوفیل دوست دارد از طریق یک واکنش S_N2 حلقه را باز کند یعنی به جای خلوت حمله می‌کند.



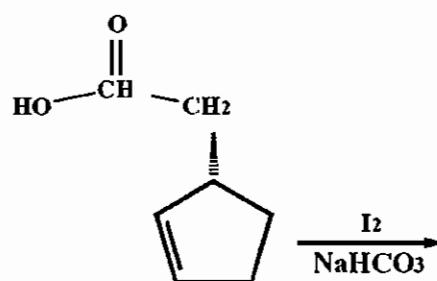
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



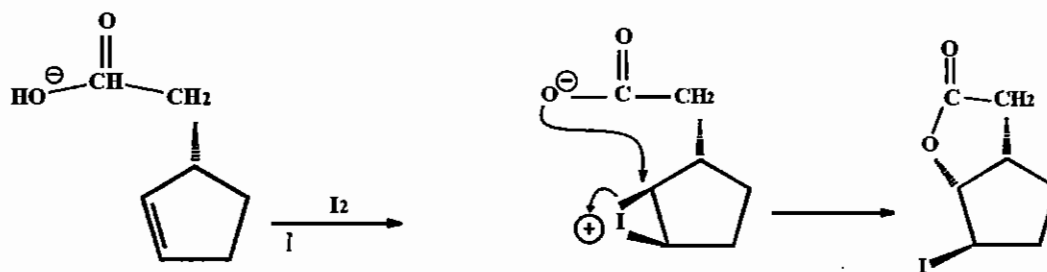
حل : حلقه سولفونیم در جای خلوت (exo) تشکیل می‌شود. یعنی :



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

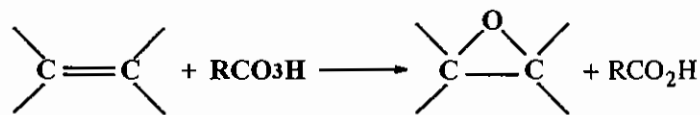


حل :



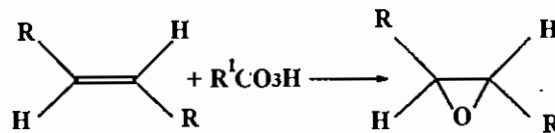
افزایش پراسیدها به الکن‌ها

از واکنش پراسیدها با الکن‌ها حلقه اپوکسید تشکیل می‌شود :

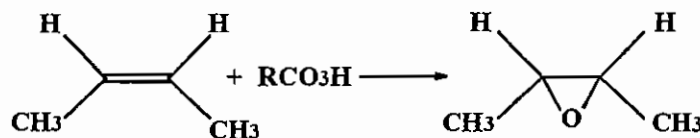


نکات :

۱- افزایش به صورت syn، به الکن صورت می‌گیرد. یعنی واکنش فضا ویژه است.

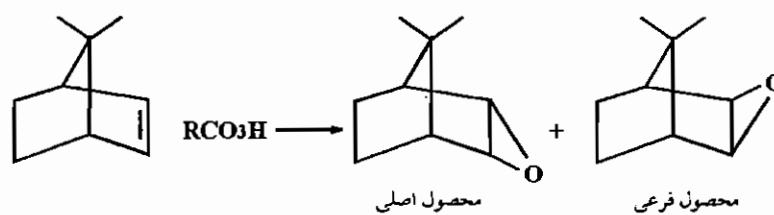


مثال :

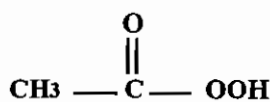


۲- ایجاد اپوکسید همواره در جای خلوت است.

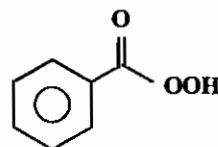
مثال :



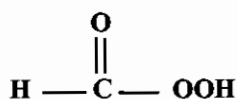
۳- انواع پراسیدها استفاده شده در این واکنش عبارتند از :



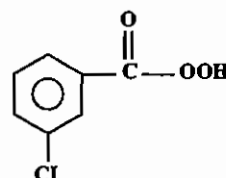
پراستیک اسید



پربنزوئیک اسید



پرفرمیک اسید

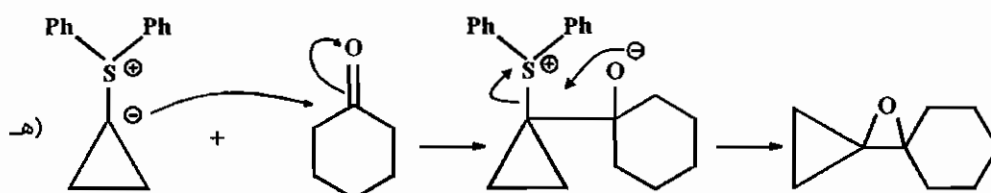
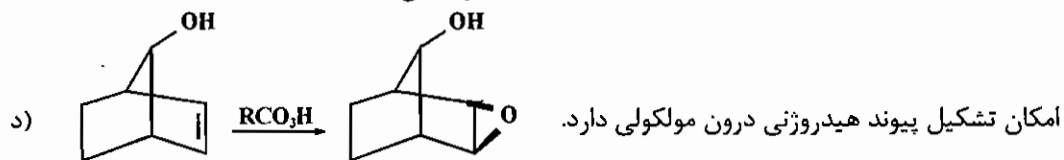
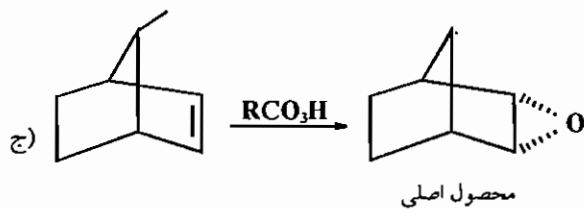
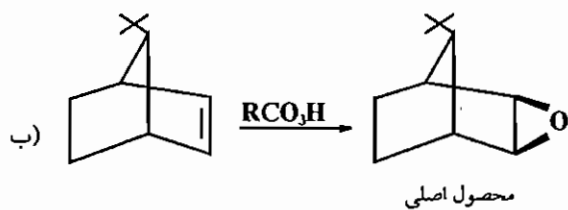
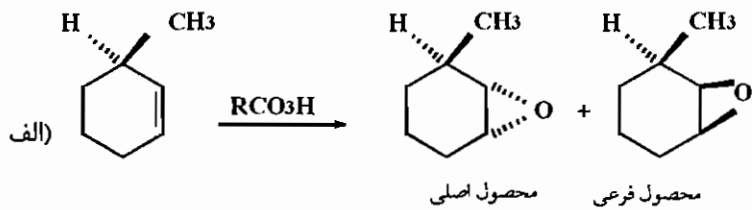


متاکلروپربنزوئیک اسید

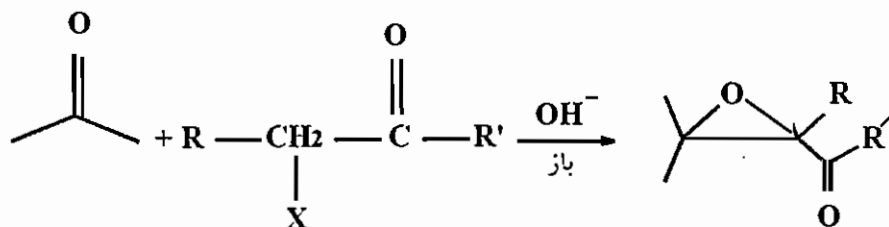
۴- حلقه‌های اپوکسید به نوکلئوفیل‌ها، محیط‌های اسیدی و بازی حساس هستند و شکسته می‌شوند. اگر اسید حاصل از پراسید در آب محلول باشد باعث باز شدن حلقه اپوکسیدی حاصل می‌گردد. بدترین اسید برای تشکیل حلقه اپوکسیدی $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ است. چون

CF₃CO₂H حاصل از اپوکسیداسیون قدرت اسیدی بالایی دارد و در آب محلول است. بهترین پراسید برای اپوکسیداسیون آلکن‌ها متاکلوپربنژوئیک اسید (mCPBA) است.

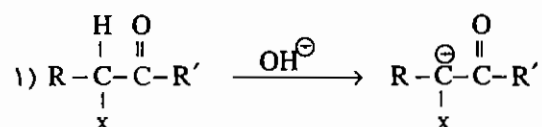
تمرین : محصول واکنش‌های زیر چیست؟

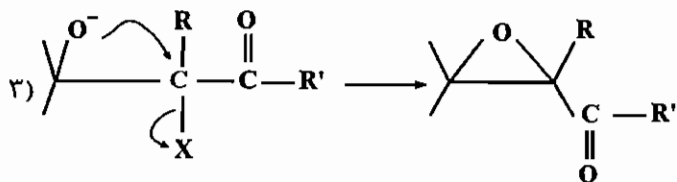
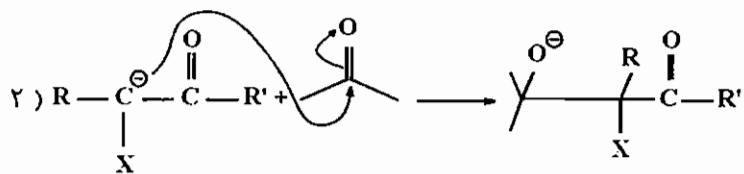


واکنش دارزن (Darzen) : این واکنش روش دیگری برای تهیه اپوکسیدها است.

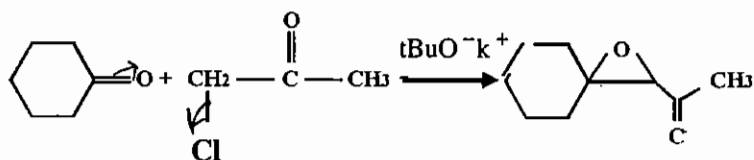


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است :

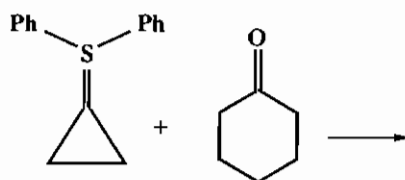




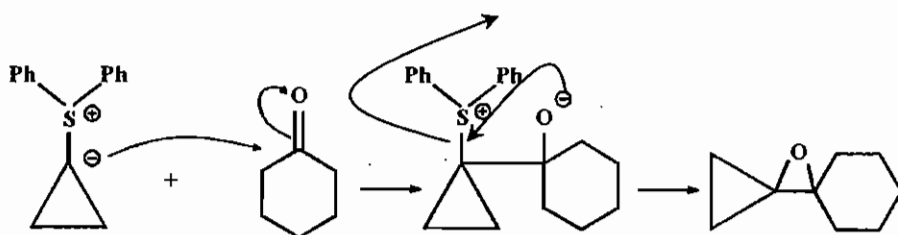
مثال :



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

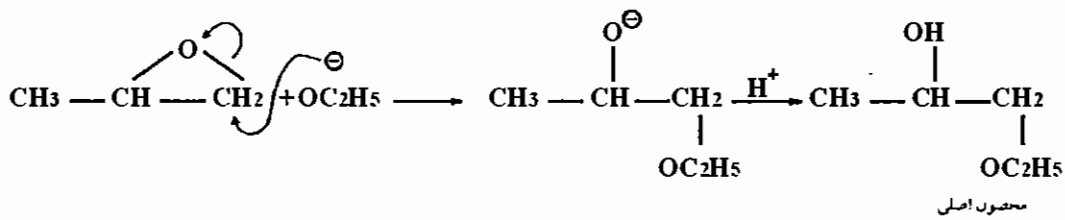


حل :

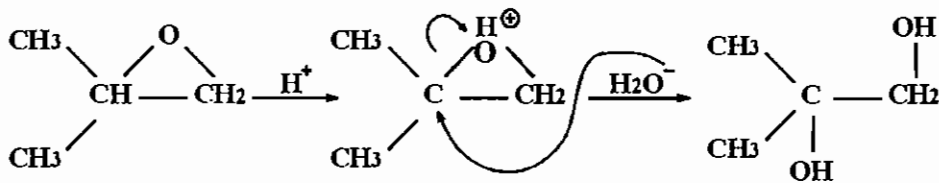


واکنش های اپوکسیدها:

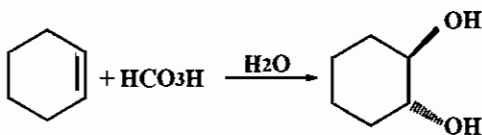
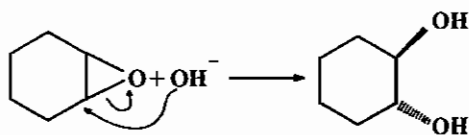
اپوکسیدها سیستم حلقه سه تایی هستند که تحت فشار زاویه ای بالایی می باشند. پس در حضور اسید، قلیا و نوکلئوفیل دچار باز شدن حلقه می شوند. در محیط قلیایی اپوکسید از جای خلوت مورد حمله قرار می گیرد. در حضور نوکلئوفیل های قوی نیز از جای خلوت مورد حمله قرار می گیرد.



ولی در محیط‌های اسیدی یا در حضور نوکلئوفیل‌های ضعیف حمله از کربنی صورت می‌گیرد که بار (+) بیشتری در روی آن مستقر است. یعنی کربوکاتیون پایدارتر است.

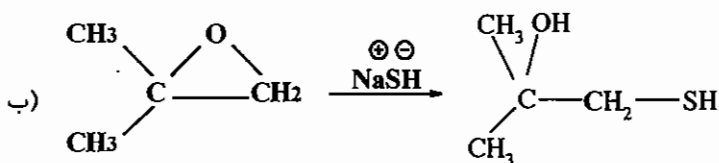
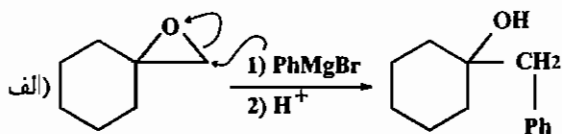


نکته : محصول باز شدن اپوکسیدها از نظر فضایی آنتی است.

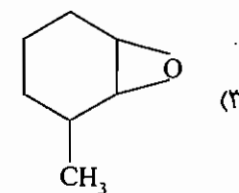
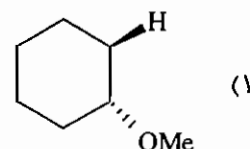
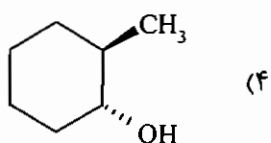
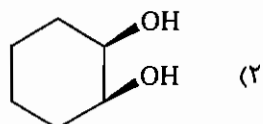
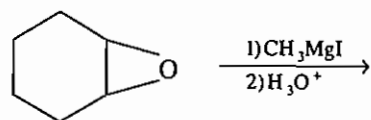


تذکره: HCO_3H یک پراسیدقوی محلول در آب است.

تمرین : محصول واکنش‌های زیر چیست؟

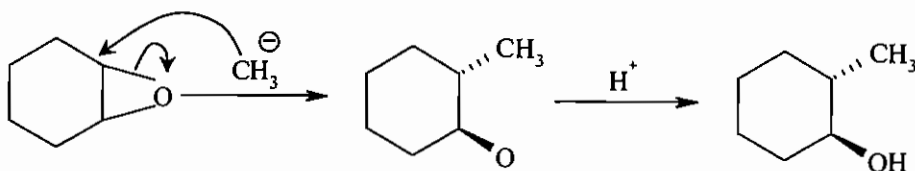


(ورودی ۷۰)

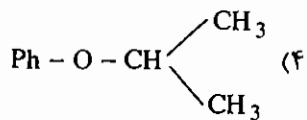
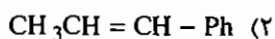
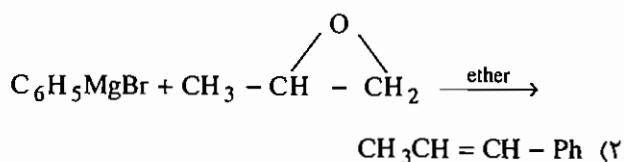


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

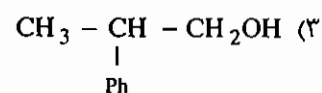
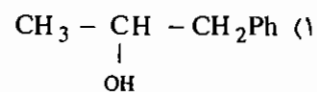
حمله نوکلئوفیلی روی اپوکسید منجر به محصول آنتی می شود. یعنی:



(ورودی ۷۶)

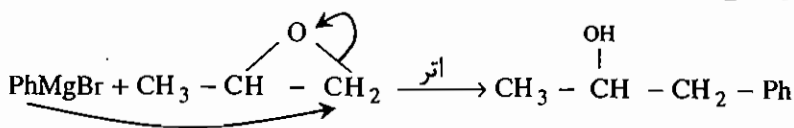


تمرین : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



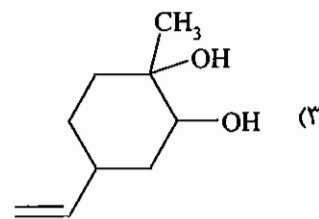
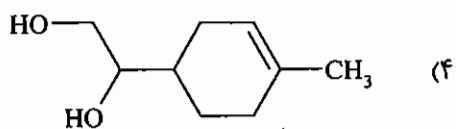
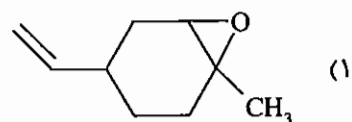
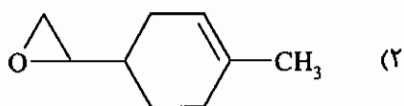
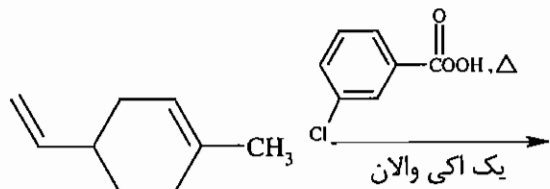
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

حمله نوکلئوفیلی روی اپوکسید از جای خلوت صورت می گیرد.



تمرین : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۷)

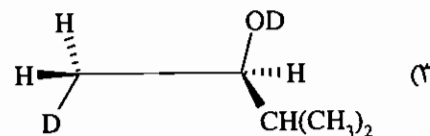
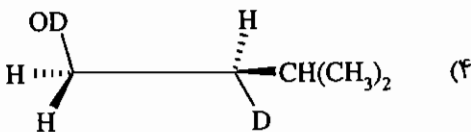
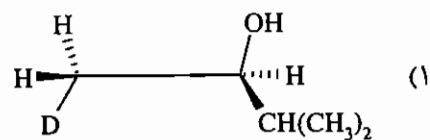
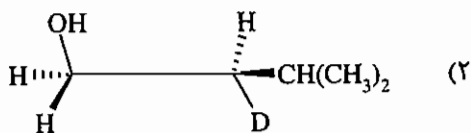
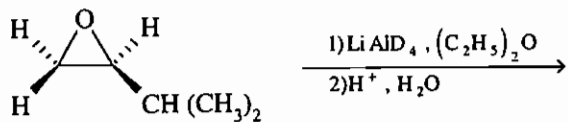


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

پراسیدها پیوندهای دوگانه پر استخلافتر را راحت تر را به اپوکسید تبدیل می کنند.

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

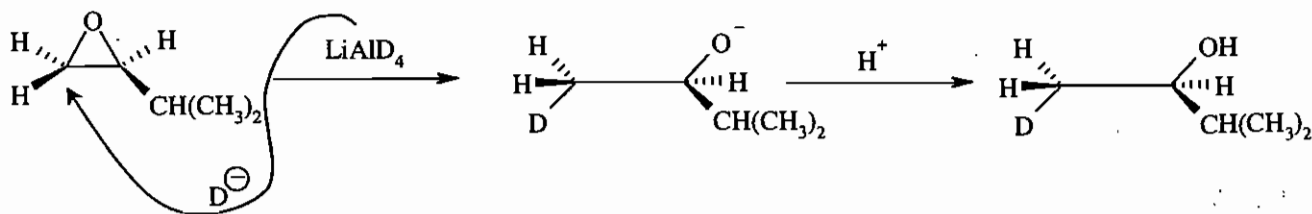
(ورودی ۷۷)



حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

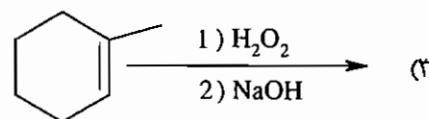
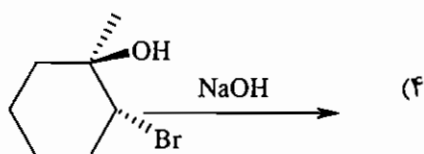
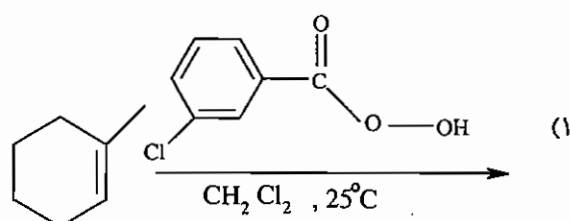
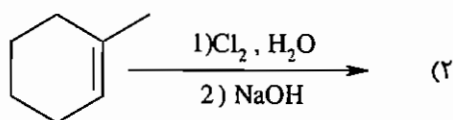
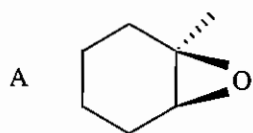
$LiAlH_4$ به عنوان نوکلئوفیل ایجاد می کند که از جهت آنتی و از جای خلوت به اپوکسید حمله می کند و آن را باز

می کند.



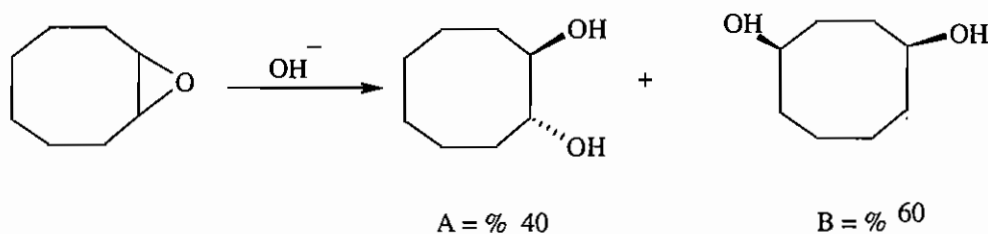
(ورودی ۸۵)

تمرین : کدام گزینه منجر به تشکیل نهایی ترکیب A نمی شود؟



حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

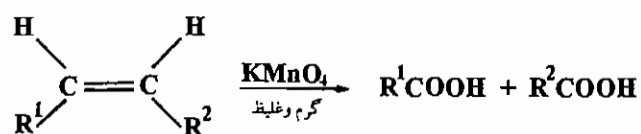
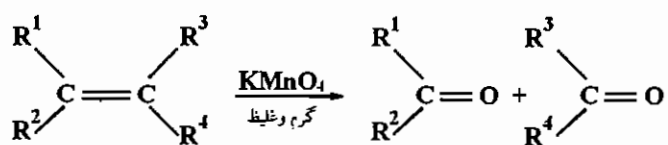
نکته مهم: در حلقه های بزرگ هشت تایی و بزرگ تر پدیده ای به نام ترانس آنولار وجود دارد. به عنوان مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید:



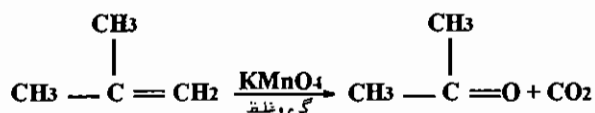
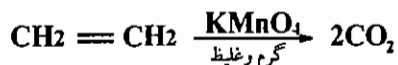
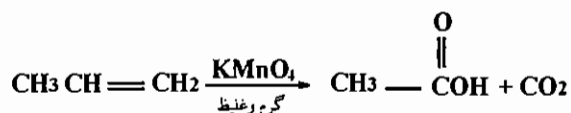
محصول B که یک محصول 1, 4 سین است، حاصل پدیده ترانس آنولار می باشد. در حلقه های نه تایی محصول 1 و 5 و در حلقه های ده تایی محصول 1 و 6 را داریم.

واکنش آلکن ها با $KMnO_4$ گرم و غلیظ :

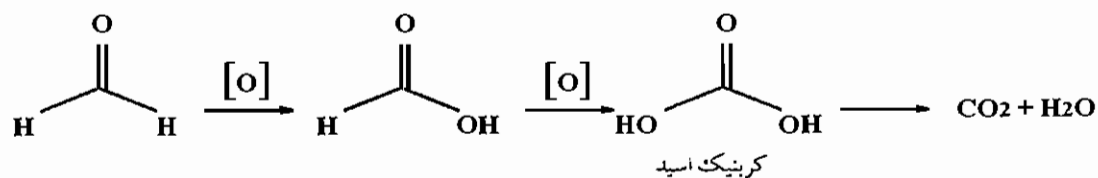
$KMnO_4$ گرم و غلیظ پیوند دوگانه آلکن ها را می شکند و کتون ، کتون ، کربوکسیلیک اسید و دی اکسید کربن تولید می کند.



مثال :

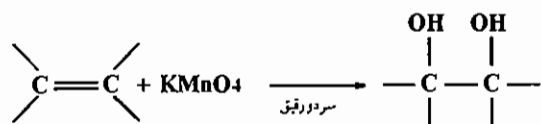


نکته : در این واکنش در ابتدا آلدئید تشکیل می‌شود که در حضور KMnO_4 به کربوکسیلیک اسید اکسید می‌شود. اگر آلدئید حاصل فرمالدئید باشد به کربنیک اسید اکسید می‌شود که در انتها به CO_2 و H_2O تبدیل می‌گردد.

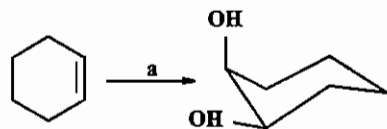


واکنش آلکن‌ها با KMnO_4 سرد و رقیق یا تتراکسید اسمیم:

آلکن‌ها در اثر واکنش با تتراکسید اسمیم (OsO_4) یا KMnO_4 سرد و رقیق به دی‌ال سین تبدیل می‌شوند.



(ورودی ۷۰)



تمرین : برای تبدیل زیر کدام گزینه مناسب است؟

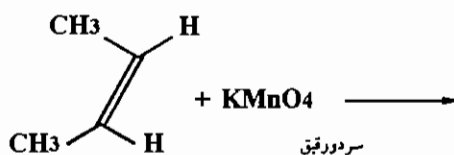
(۱) KMnO_4 سرد و رقیق (۲) پراسید و OH^-

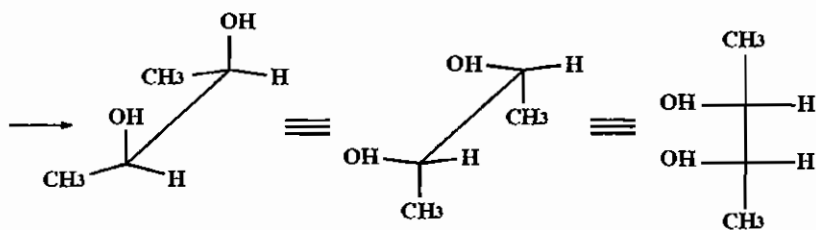
(۳) OsO_4

(۴) گزینه ۱ و ۳

حل : در محصول OH ها با هم سین هستند پس گزینه ۱ و ۳ صحیح است. گزینه ۲ منجر به دی‌الی می‌شود که OH ها با هم ترانس هستند.

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

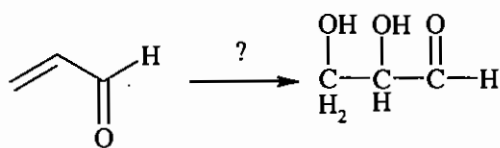




حل : دی‌ال سین می‌دهد.

یادآوری : افزایش سین به ایرومرسیس محصول مزو می‌دهد.

تمرین : مراحل تبدیل زیر چیست؟

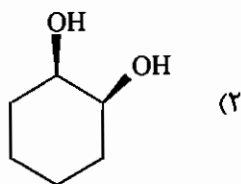


حل : برای جلوگیری از اکسایش آلدئید توسط KMnO_4 ابتدا آلدئید را محافظت می‌کنیم و سپس در واکنش با KMnO_4 سرد و رقیق دی‌ال را ایجاد می‌کنیم و در انتها، از گروه آلدئیدی محافظت زدایی می‌کنیم.

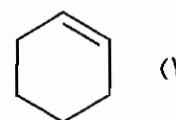
تذکر : پیوند دوگانه مزدوج با گروه کشنده با پراسید واکنش نمی‌دهد.

(ورودی ۸۶)

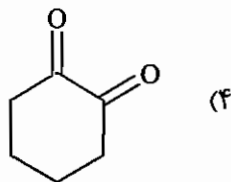
تمرین : محصول نهایی واکنش زیر چیست؟



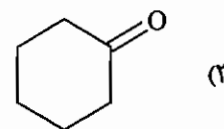
(۲)



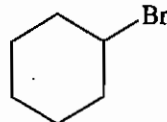
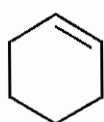
(۱)



(۴)



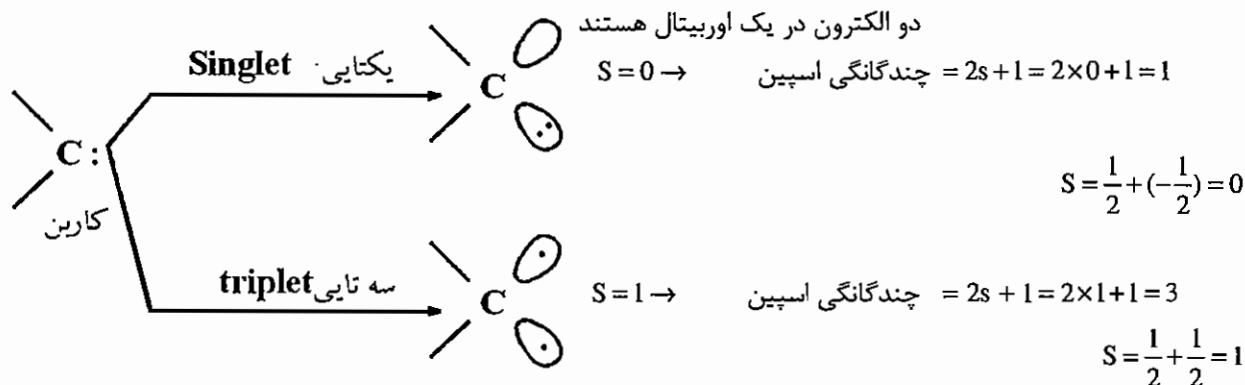
(۳)

حل : ابتدا محصول  حاصل می‌شود و با OH^- حذف آنتی و آلکن به دست می‌آید. و با پرمنگنات 

سرد و رقیق، دی‌ال، سین حاصل می‌شود، گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

افزایش کاربن به آلکنها

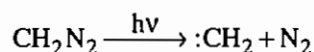
کاربن‌ها حد واسطه‌هایی بسیار فعال در شیمی آلی هستند. در کاربن‌ها کربن دو استخلاف و یک زوج الکترون دارد. پس کربن در لایه ظرفیت خود شش الکترون دارد و هشت‌تایی نیست و بسیار فعال است. کاربن‌ها به دو فرم سه‌تایی و یکتایی وجود دارند.



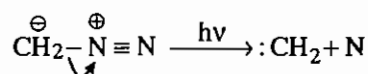
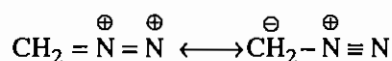
در مورد کاربن متیلن فرم سه‌تایی پایدارتر است. زیرا طبق قاعده هوند، دو الکترون در دو اوربیتال قرار دارند و سطح انرژی پایین‌تر و پایداری بیشتر وجود دارد. کاربن CH_2 : در زمان پیدایش به صورت یکتایی است، ولی بعداً به کاربن سه‌تایی تبدیل می‌شود.

مهم‌ترین روش‌های تهیه کاربن عبارتند از :

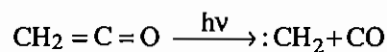
۱- فتولیز دی‌آزومتان:



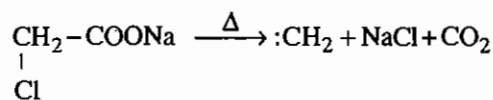
دی‌آزومتان دو فرم رزونانسی دارد.



۲- فتولیز کیتین:

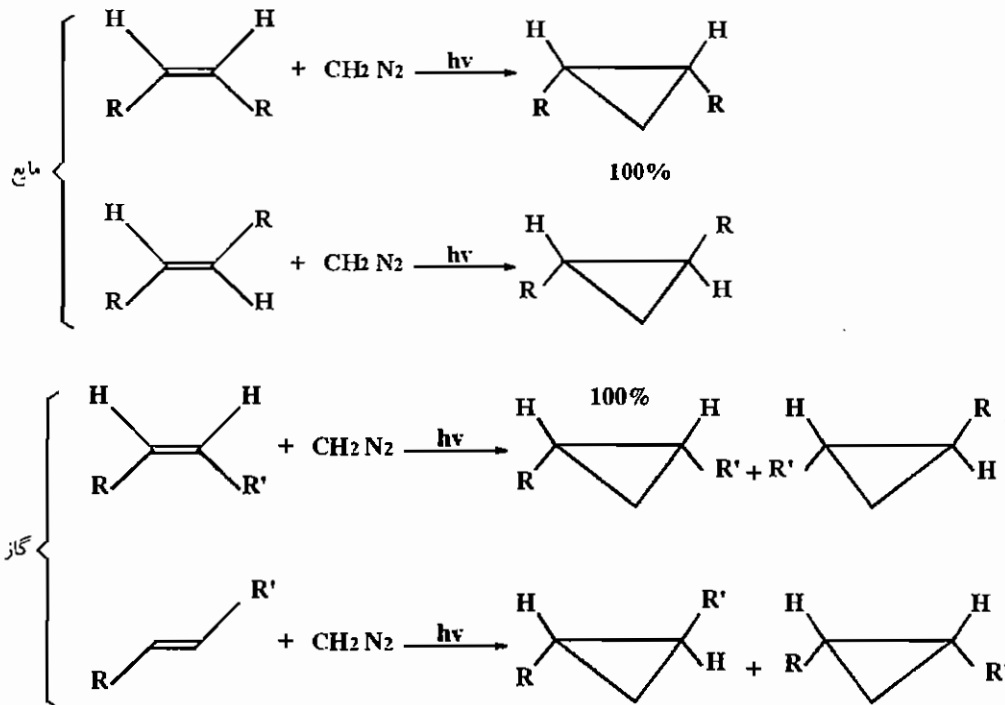


۳- حرارت دادن α - کلرواستات:

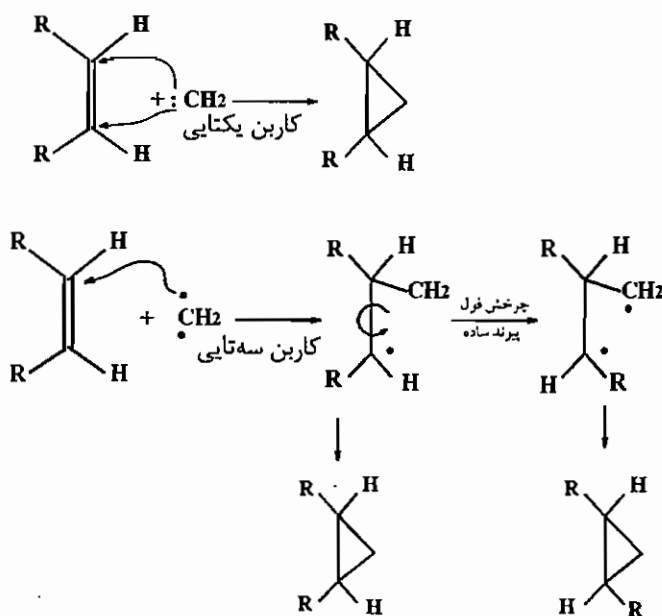


واکنش های کاربن :

یکی از مهم ترین واکنش های کاربن افزایش به پیوند دو گانه است.

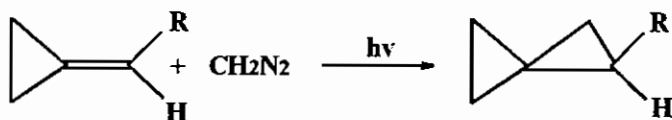


وقتی به دی آزمونان $h\nu$ بزنی کاربن یکتایی تشکیل می شود. در صورت حضور مولکول آلکن به صورت مایع در کنار آن سریعاً وارد واکنش شده و دیگر فرصت تبدیل به فرم سه تایی را ندارد. در نتیجه کاربن یکتایی افزایش سین را می دهد. اما در حالت گاز مولکول ها از هم دور هستند و قبل از واکنش کاربن با مولکول های آلکن، کاربن یکتایی فرصت کافی دارد تا به کاربن سه تایی تبدیل شود. واکنش کاربن سه تایی فضاویژه نیست و مانند دی رادیکال عمل می کند. این مسئله بخصوص وقتی تشدید می شود که در محیط واکنش گازهای بی اثری مثل N_2 یا آرگون نیز حضور داشته باشند.

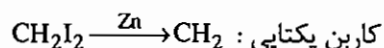


در مورد کاربن سه تایی پیوند دو گانه به پیوند ساده تبدیل و امکان چرخش آزاد و راحت فراهم می شود.

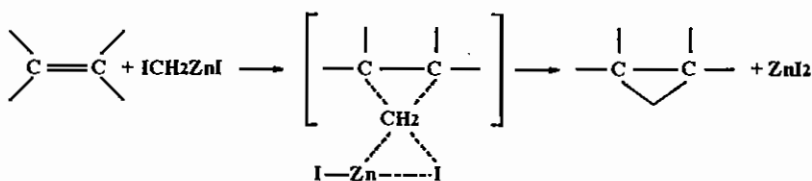
مثال :



تذکره: راه دیگر تولید کاربن روش سیمون اسمیت است. در این روش کاربن در حضور آلکن تولید می‌شود. بنابراین کاربن یکتایی حاصل سریعاً واکنش فضا ویژه می‌دهد زیرا فرصت تبدیل به کاربن سه‌تایی را ندارد.



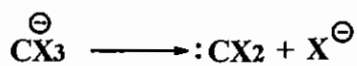
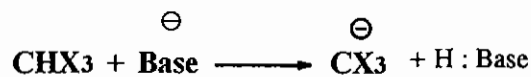
ماده حدواسط در این واکنش ICH₂ZnI است. مکانیسم واکنش به صورت :



دی‌هالوکاربن‌ها (دی‌کلروکاربن) : در این کاربن‌ها فرم یکتایی پایدارتر است و فعالیت کمتری نسبت به کاربن متیلن CH₂ دارند.

روش تهیه دی‌هالوکاربن :

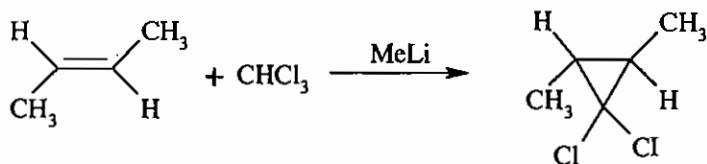
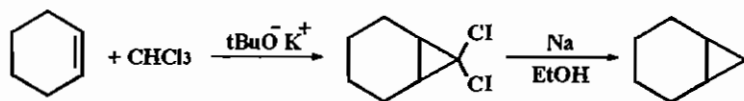
از هالوفرم و یک باز قوی استفاده می‌شود.



دی‌هالوکاربن

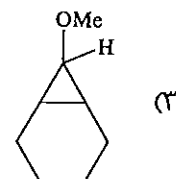
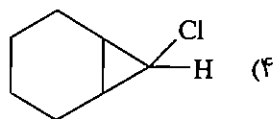
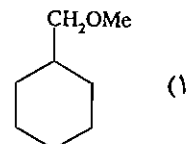
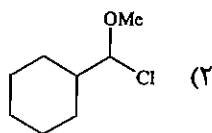
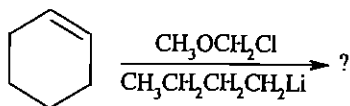
به این واکنش حذف 1 و 1 یا حذف α نیز گفته می‌شود. زیرا هم هالوژن و هم هیدروژن هر دو از یک کربن حذف می‌شوند.

مثال :

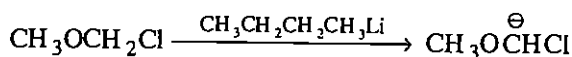
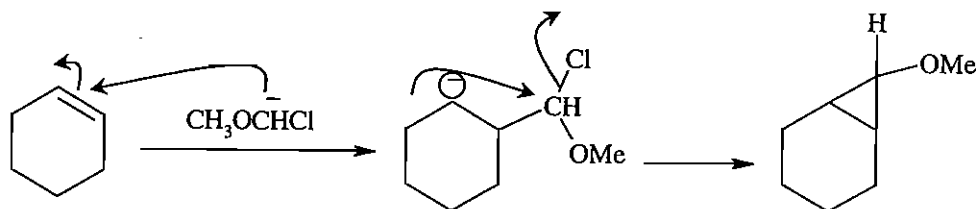


(ورودی ۸۶)

تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



حل :

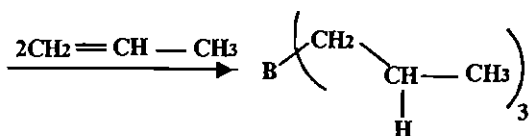
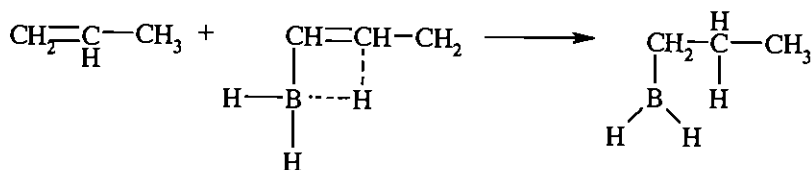


گزینه ۳ صحیح است.

هیدروبودار شدن - اکسایش: روشی برای تهیه الکل‌ها از آلکن‌ها

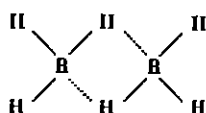
آلکن‌ها با واکنشگر دی بوران $(\text{BH}_3)_2$ متحمل هیدروبودار شدن می‌شوند و آلکیل بوران‌ها (R_3B) را ایجاد می‌کنند. مکانیسم

افزایش بوران‌ها به آلکن‌ها به صورت زیر است:



نکته :

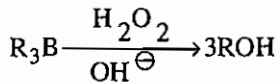
۱- در دی‌بوران: $(\text{BH}_3)_2$ یا B_2H_6 به دلیل این‌که بوریک اوربیتال خالی دارد، یک اسید لوئیس است.



دی‌بوران

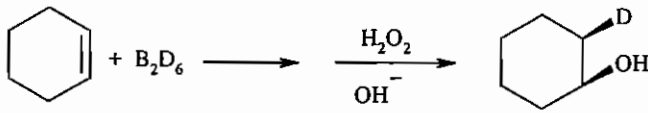
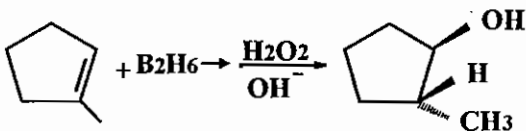
به دلیل همین خاصیت اسیدی به عنوان الکتروفیل به پیوند دوگانه حمله می‌کند و با گرفتن دو الکترون کربوکاتیون ایجاد می‌کند. کربوکاتیون حاصل باید از جهتی ایجاد شود که پایدارتر باشد. هم‌زمان بور یک هیدروژن به کربن حامل بار (+) می‌دهد. از دست دادن هیدروژن از همان سمتی است که بور افزوده شده است، یعنی افزایش سین است. ضمن این‌که افزایش در کل برخلاف قاعده مارکوف نیکوف است. این فرآیند تا زمانی که به بورهیدروژن متصل است ادامه می‌یابد.

۲- با اکسایش ترکیب حاصل از افزایش بوران به آلکن‌ها، می‌توان الکل‌ها را تهیه کرد.

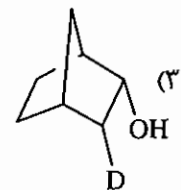
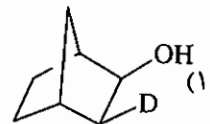
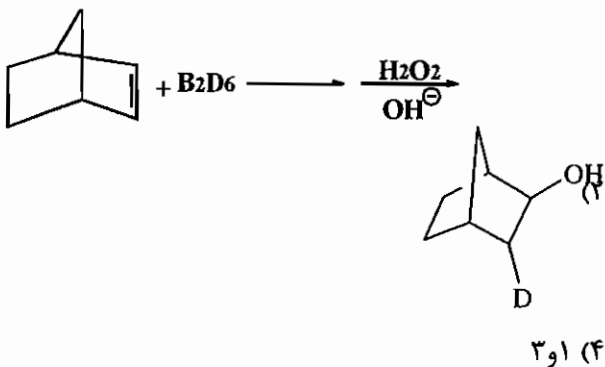


الکل حاصل از کل این واکنش، یک محصول آنتی مارکوف نیکوف است که در آن H و OH به صورت سین قرار دارند.

مثال :



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

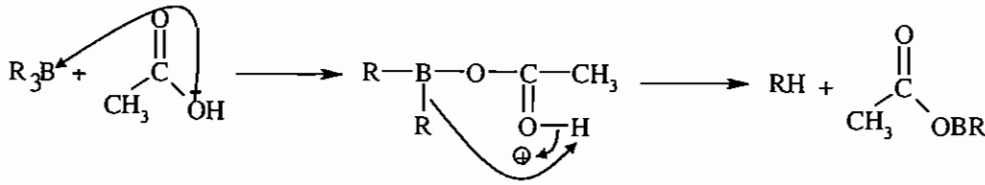
در مرحله اول که مرحله افزایش دی‌بوران به آلکن است، افزایش از جهتی صورت می‌گیرد که مزاحمت فضایی کمتر است (یعنی از جهت exo).



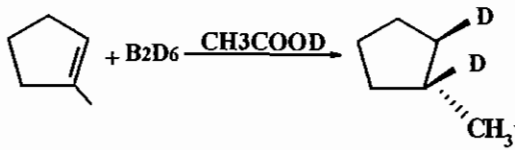
۳- در این واکنش نوآرایی کربوکاتیون وجود ندارد. زیرا کربوکاتیون باز در محیط ایجاد نمی‌شود.

۴- محصول حاصل از افزایش دی‌بوران به آلکن‌ها با استیک اسید واکنش می‌دهد و هیدروژن اسیدی به جای بور قرار می‌گیرد.

مکانیسم آن به صورت :

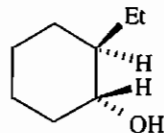
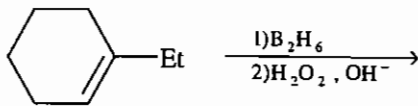


مثال :

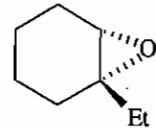


(ورودی ۷۱ و ۷۴)

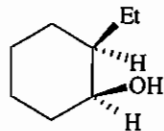
تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟



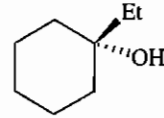
(۲)



(۱)



(۴)



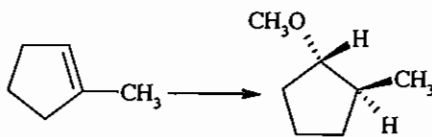
(۳)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

افزایش OH و H در واکنش هیدروبوردار شدن - اکسایش برخلاف قاعده مارکوف نیکوف و سین است.

(ورودی ۷۴)

تمرین : چگونه می‌توان تبدیل زیر را انجام داد؟



۱) B₂H₆ 2) H₂O₂, OH[⊖] 3) Na 4) CH₃Br (۲)

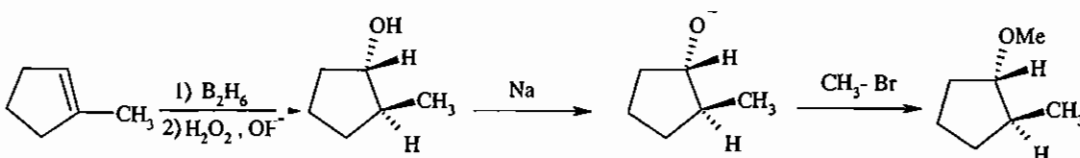
۱) H₃O⁺ 2) Na 3) CH₃Br (۱)

۱) H₃O⁺ 2) CH₃OH, P₂O₆ (۴)

۱) H₂O, Hg(OAc)₂ 2) NaBH₄ 3) CH₃Br (۳)

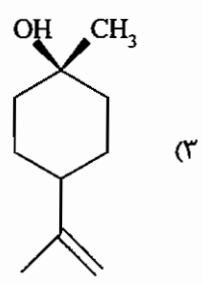
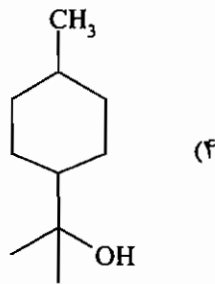
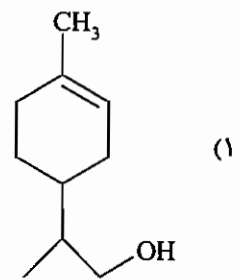
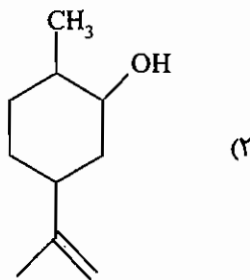
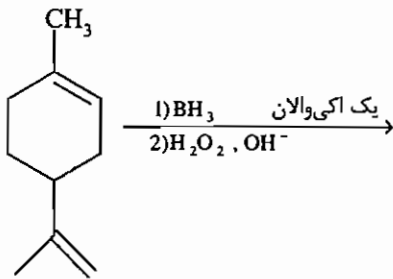
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

افزایش CH₃OH و H روی پیوند دوگانه به صورت آنتی مارکوف نیکوف و سین است که با شرایط گزینه ۲ منطبق است.



(ورودی ۷۸)

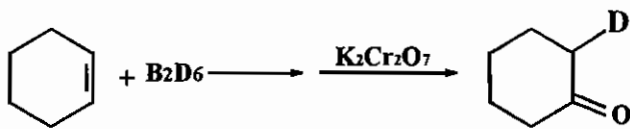
تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

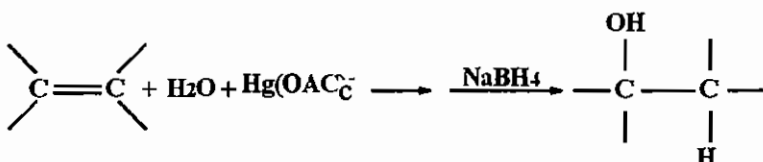
همواره پیوند دوگانه پر استخلاف تر (غنی تر از الکترون) مورد حمله الکتروفیل قرار می گیرد. می دانیم که افزایش OH و H در فرآیند هیدروبودار شدن و اکسایش برخلاف قاعده مارکوف نیکوف و سین است.

۵- ترکیبات بوران به وسیله پتاسیم دی کرومات $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ به آلدئید و کتون اکسید می شوند.

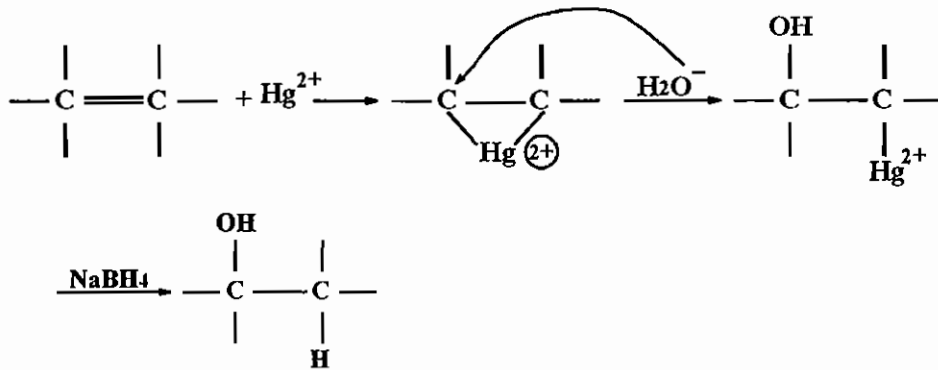


اکسی مرکوریزاسیون - دمرکوریزاسیون (مرکوردایی)

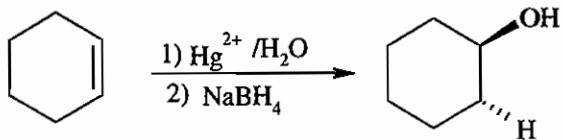
روش دیگری برای تهیه الکلها از آلکنها است.



مکانیسم : کاتیون جیوه به عنوان الکتروفیل به آلکن حمله می کند و یون پل دار مرکورونیم را ایجاد می کند.



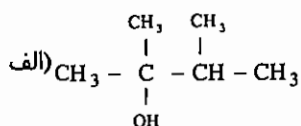
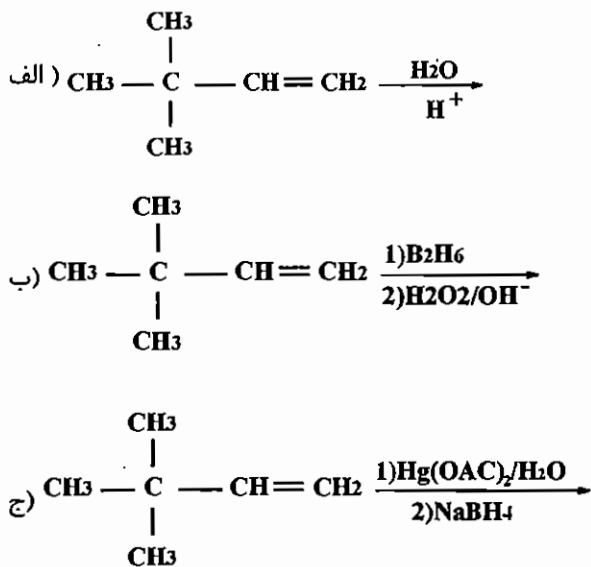
مثال :



نکته :

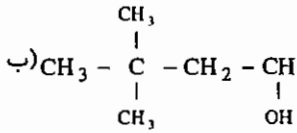
- ۱- در این روش افزایش عناصر آب به آلکن برای تهیه الکلها طبق قاعده مارکوف نیکوف است.
- ۲- از آنجائیکه کربوکاتیون آزاد در محیط نداریم پس نوآرایی کربوکاتیونها در این روش نیز انجام نمی گیرد.
- ۳- محصول حاصل از افزایش در این روش به صورت آنتی است.

تمرین : محصول واکنش های زیر چیست؟

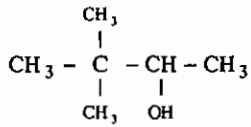


حل :

طبق قانون مارکوف نیکوف - همراه با نوآرایی

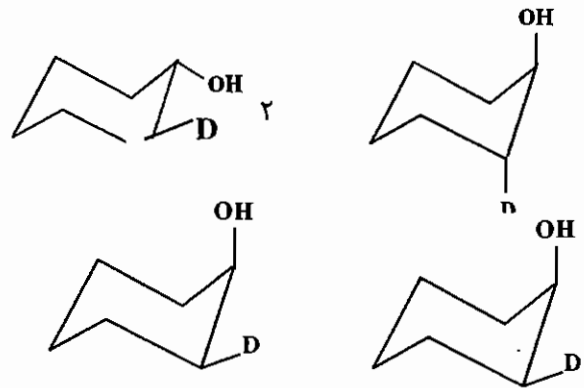
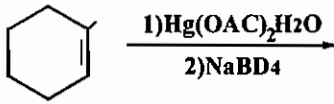


برخلاف مارکوف نیکوف - بدون نوآرایی



طبق مارکوف نیکوف - بدون نوآرایی

تمرین : محصول ارجح واکنش زیر کدام است؟

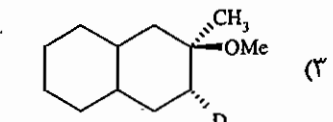
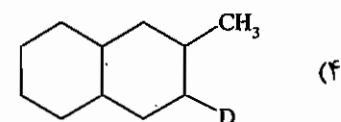
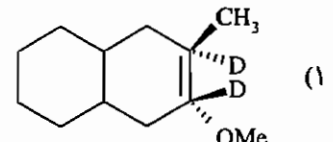
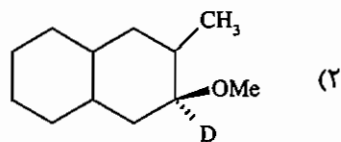
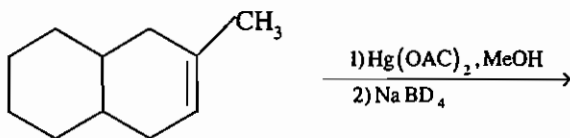


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

افزایش به صورت آنتی است. در پاسخ های ۳ و ۴ OH و D به صورت سین هستند. در پاسخ ۱ OH و D آنتی هستند ولی وجود OH در موقعیت محوری سبب ایجاد برهمکش ۱ و ۲ دو محوری می شود.

(ورودی ۸۰)

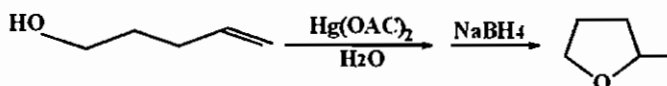
تمرین : محصول اصلی واکنش کدام است؟



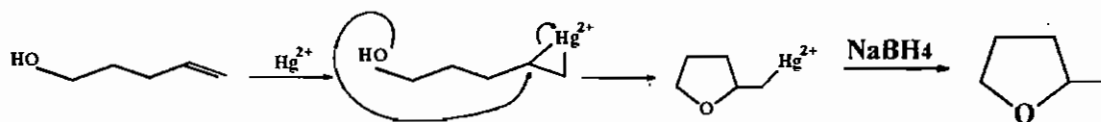
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

افزایش OH و H در فرآیند اکسی مرکوریزاسیون - مرکوریزایی به صورت مارکوف نیکوف و آنتی است. در این جا حلال واکنش MeOH (متانول) است. بنابراین به جای OH، MeO اضافه می‌شود.

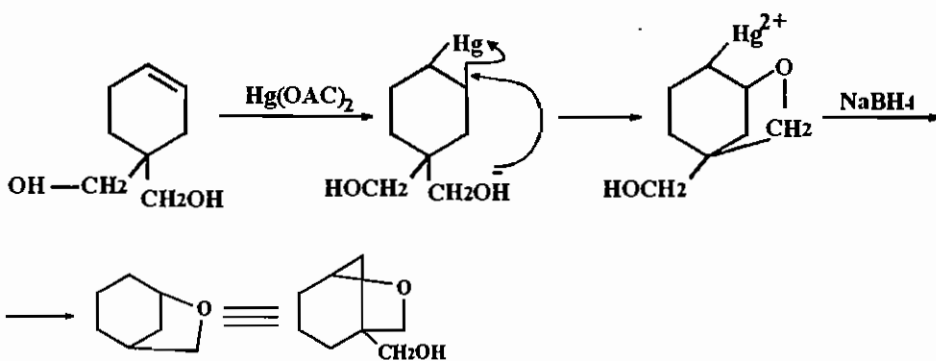
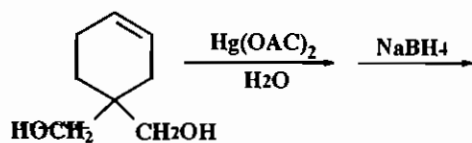
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



حل : اگر امکان تشکیل حلقه‌های 5 یا 6 ضلعی باشد واکنش درون مولکولی بر واکنش برون مولکولی ارجحیت دارد.

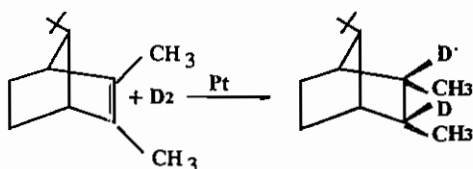
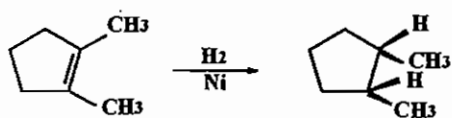


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

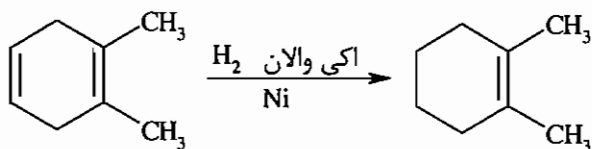


احیای آلکن‌ها:

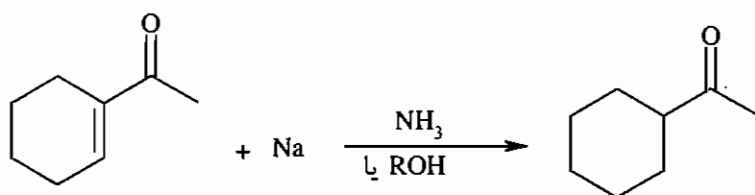
آلکن‌ها در اثر هیدروژناسیون کاتالیزوری احیا می‌شوند. افزایش هیدروژن به صورت سین و از جایی که مزاحمت فضایی کمتر است، صورت می‌گیرد.



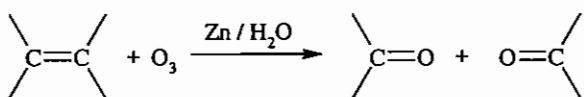
نکته : از بین پیوندهای دوگانه، پیوند دوگانه‌ای زودتر احیا می‌شود که ناپایدارتر است. مثال:



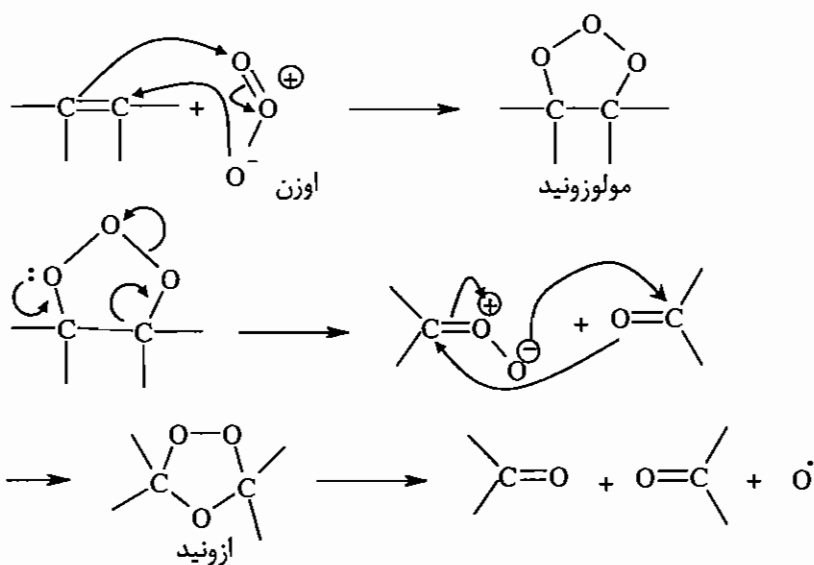
نکته : برای احیا اختصاصی پیوند دوگانه مزدوج با گروه کربونیل از حل کردن سدیم یا لیتیوم در آمونیاک مایع یا الکل استفاده می‌کنند.



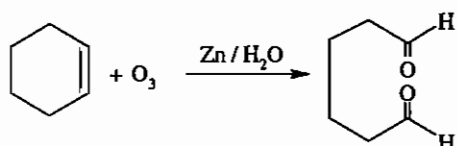
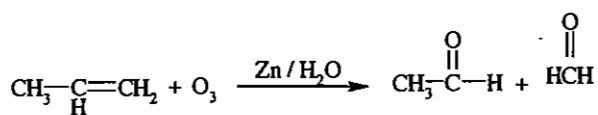
واکنش ازونولیز آلکن‌ها :



مکانیسم :



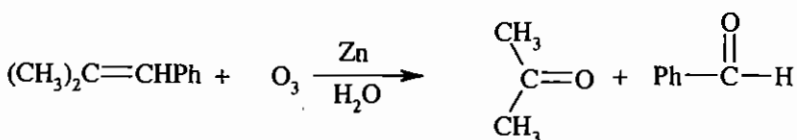
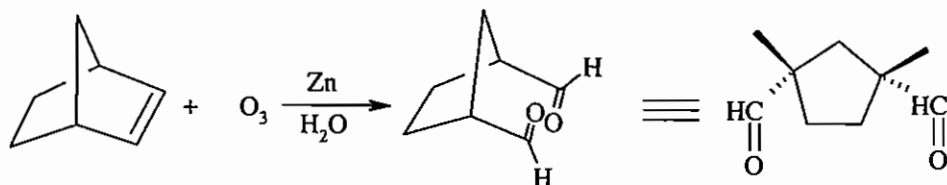
مثال :



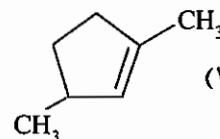
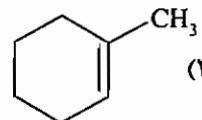
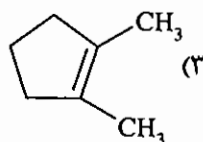
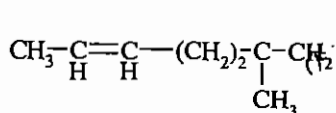
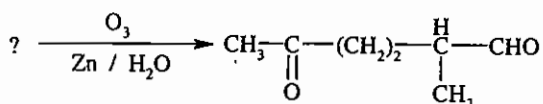
نکته: اکسیژن رادیکالی حاصل با آب واکنش می‌دهد و تشکیل آب اکسیژنه می‌دهد. آب اکسیژنه حاصل می‌تواند آلدئیدهای ایجاد شده از واکنش ازونولیز را اکسید کند. به همین دلیل Zn به محیط اضافه می‌شود که اکسیژن را جذب کند.



تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟

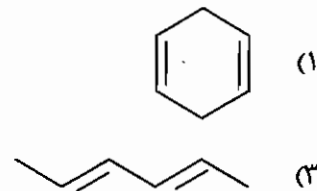
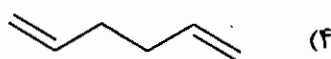
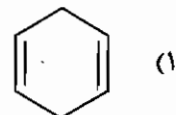
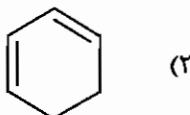
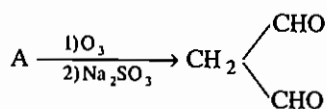


تمرین: کدام ترکیب در اثر ازونولیز محصول زیر را می‌دهد؟

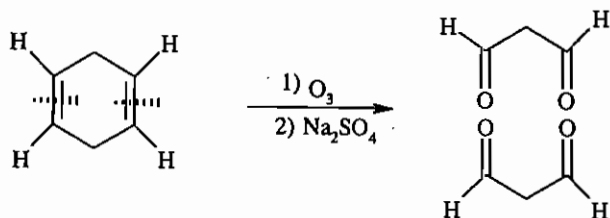


حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۶)

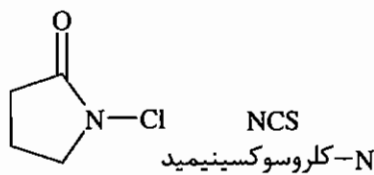
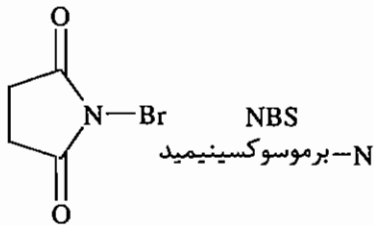


حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

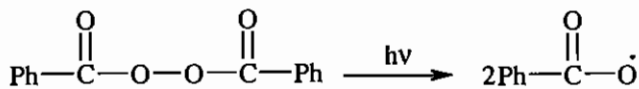


واکنش‌های جایگزینی رادیکالی در موقعیت آلیلی :

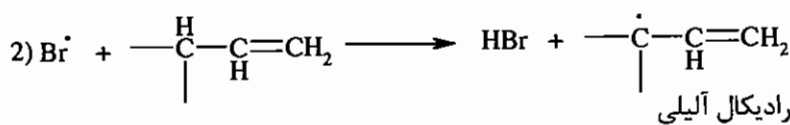
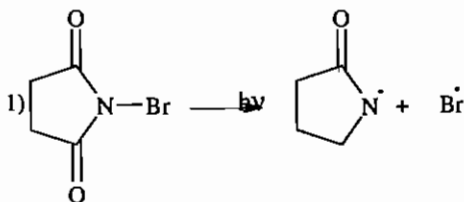
برای هالوژناسیون آلکن در موقعیت آلیلی از N-برموسوکسینیمید (NBS) یا N-کلروسوکسینیمید (NCS) استفاده می‌کنیم.



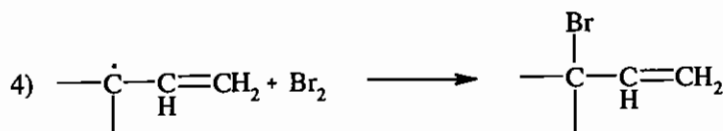
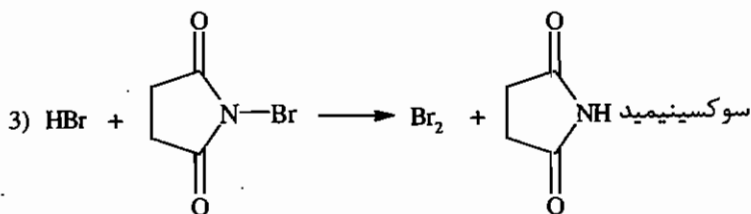
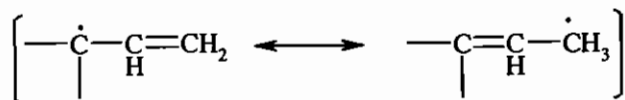
نکته : برای آغاز واکنش این واکنشگر با آلکن، یک آغازگر رادیکالی یا نور لازم است که فقط برای شروع واکنش است. یکی از آغازکننده‌ها بنزوئیل پراکسید است که در اثر نور به راحتی رادیکال ایجاد می‌کند.



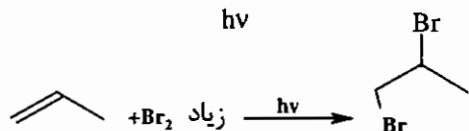
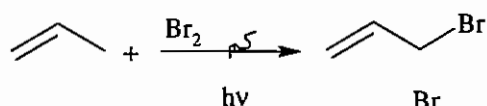
مکانیسم :



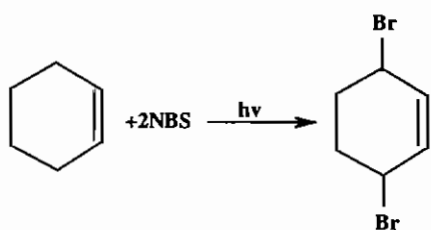
رادیکال آلیلی
رادیکال آلیلی به دلیل وجود دو فرم رزونانسی پایدار است :



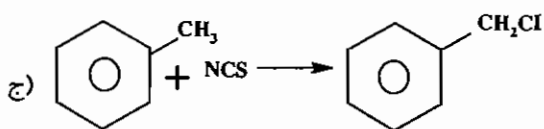
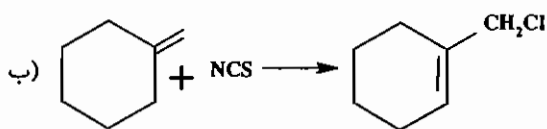
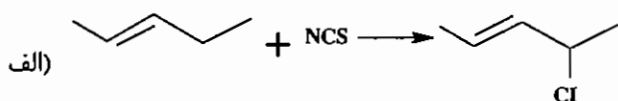
نکته : با توجه به این مکانیسم مشاهده می شود که غلظت Br_2 همیشه کم و در مقدار ثابت است، که فقط قادر به واکنش جاننشینی رادیکالی است. اگر مقدار هالوژن زیاد باشد، واکنش یونی افزایش الکتروفیلی به پیوند دوگانه را انجام می دهد.



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

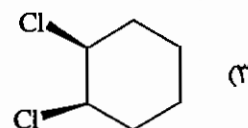
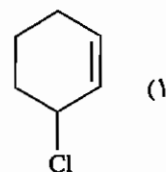
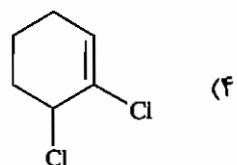
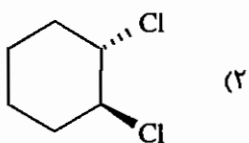
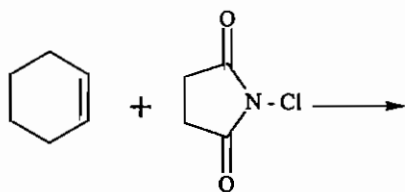


تمرین : محصول ارجح واکنش های زیر چیست؟



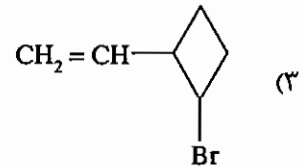
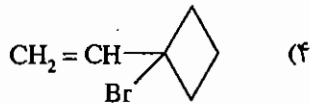
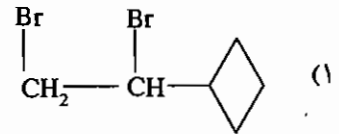
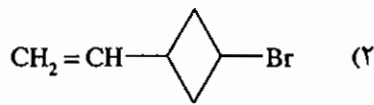
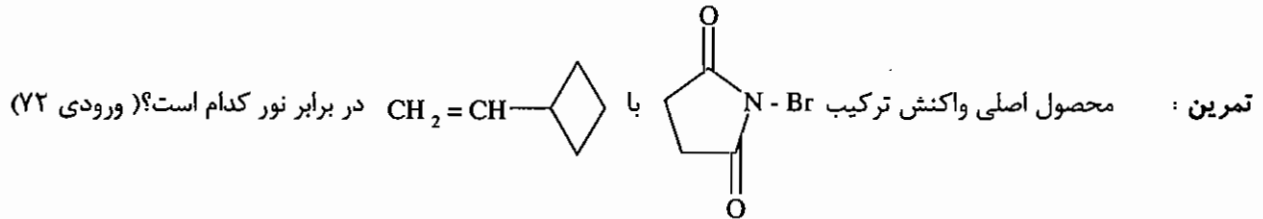
تمرین : محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۱)



حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

NCS (N - کلروسوکسینیمید) موقعیت آلیلی را کلره می کند.

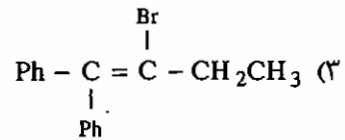
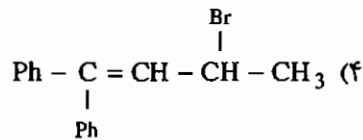
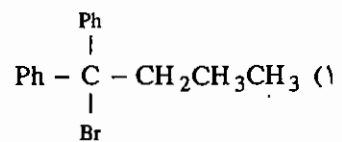
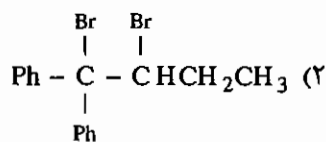
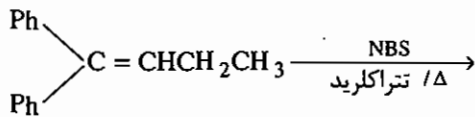


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

NBS موقعیت آلیلی را برم دار می کند.

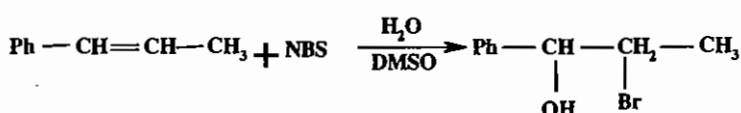
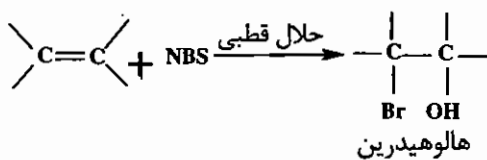
تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۶)

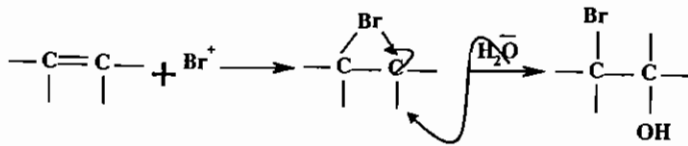


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

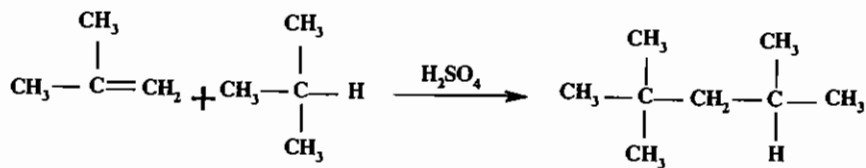
نکته : NBS یا NCS در حلال قطبی تولید Br^\oplus یا Cl^\oplus می کنند، که می تواند به عنوان الکتروفیل به پیوند دوگانه اضافه شود.



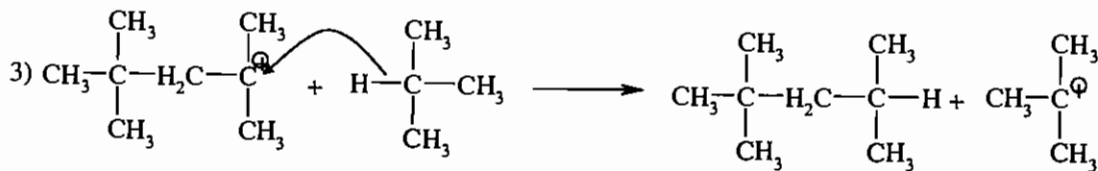
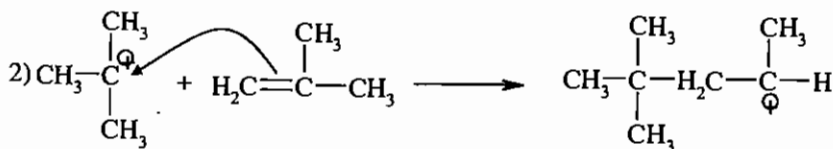
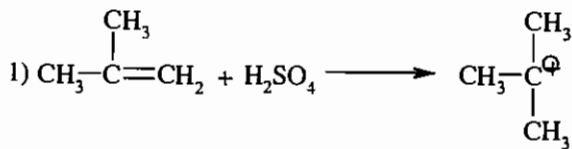
مکانیسم



آکیل‌دار شدن آلکن‌ها:

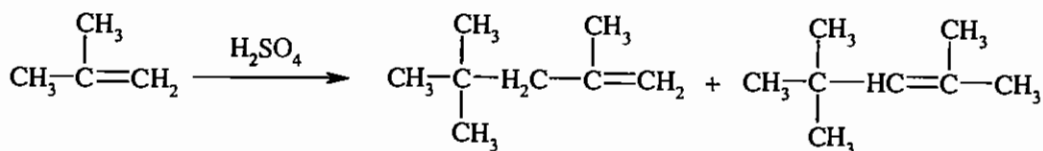


مکانیسم:

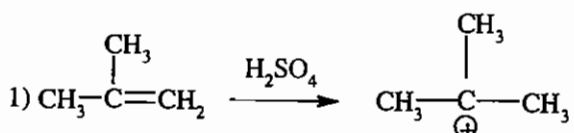


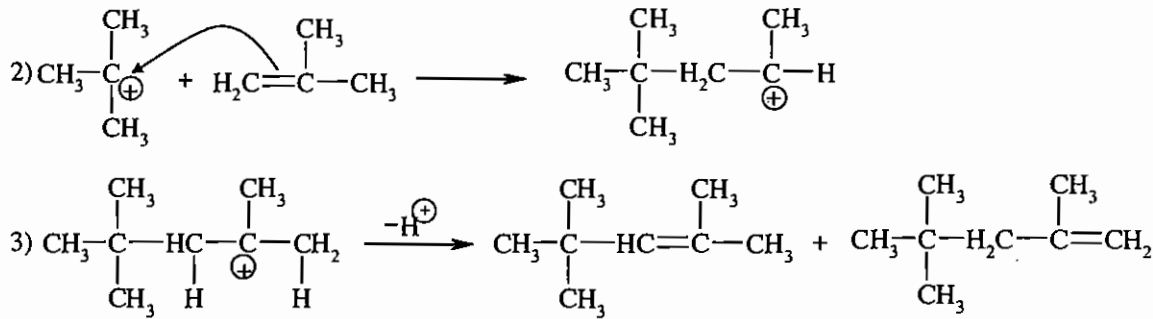
کربوکاتیون حاصل دوباره واکنش را از اول شروع می‌کند.

دایمر شدن آلکن‌ها:



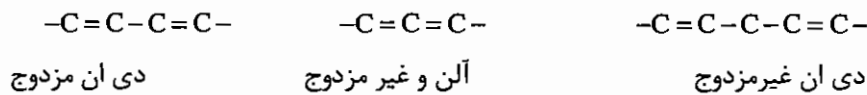
مکانیسم:



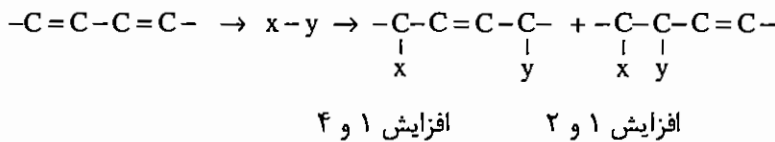


دی‌ان‌های مزدوج

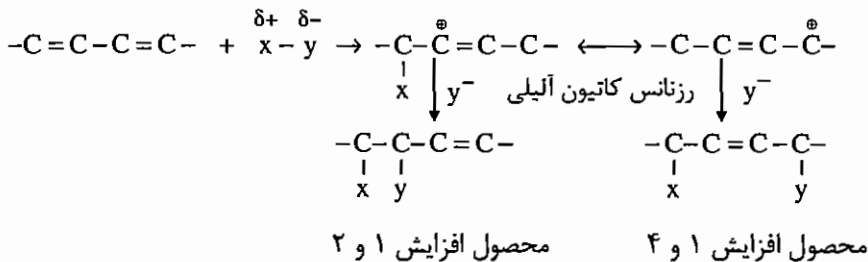
در این دی‌ان‌ها پیوند دوگانه و ساده به صورت یک در میان قرار دارد که سبب پایداری زیاد می‌شود.



دی‌ان‌های مزدوج واکنش افزایش الکتروفیلی را انجام می‌دهند و دو محصول را ایجاد می‌کنند.



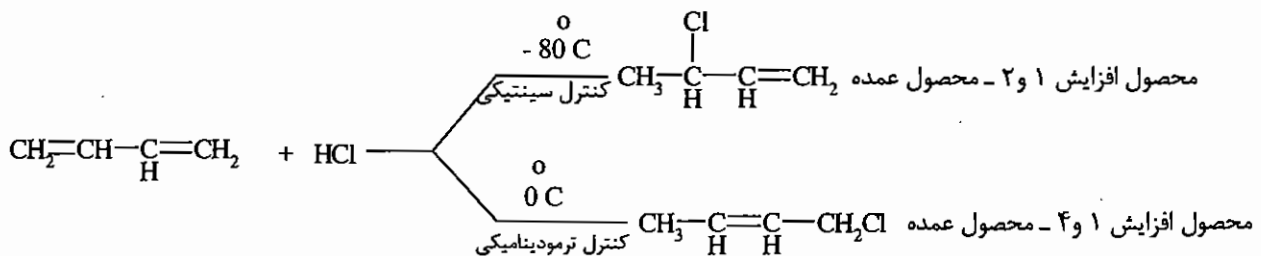
مکانیسم:



نکات:

۱- محصول افزایش ۱ و ۴، یک محصول ترمودینامیکی است که در دماهای بالاتر محصول ارجح است.

۲- محصول افزایش ۱ و ۲، یک محصول سینتیکی است که در دماهای پایین‌تر محصول ارجح است.

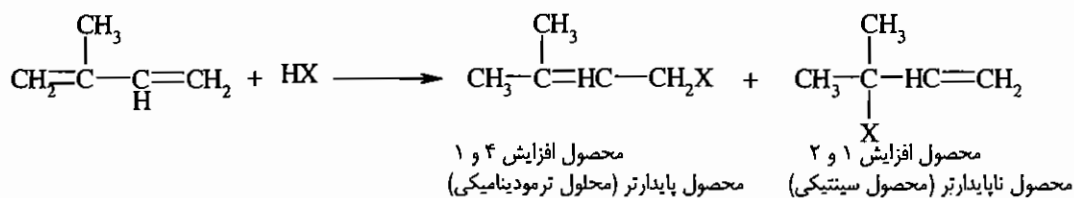


تذکره:

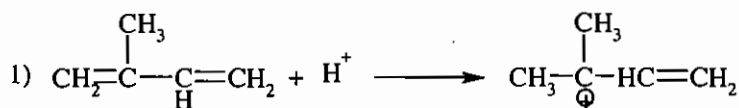
۱- وقتی دما را از -80°C به -40°C می‌رسانیم مشاهده می‌شود که، نسبت دو محصول این واکنش برابر می‌شود.

۲- وقتی دما ذکر نشود، یعنی دمای محیط است و محصول مورد انتظار محصول ترمودینامیکی است. یعنی در دمای محیط محصول ترمودینامیکی پایدارتر است.

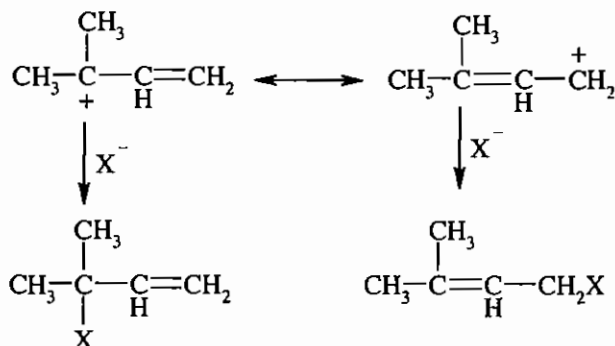
مثال :



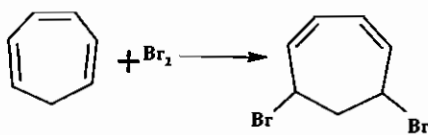
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است :



در مرحله اول H^+ به جایی اضافه می‌شود که حاصل این افزایش کربوکاتیون پایدارتر است.



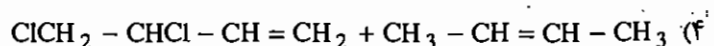
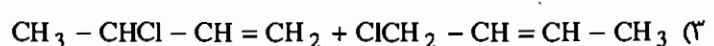
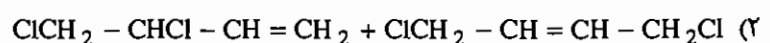
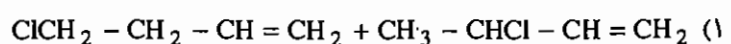
تمرین : محصول واکنش‌های زیر چیست؟



محصول افزایش ۱ و ۶- محصول ترمودینامیکی

تذکر : دما ذکر نشده یعنی دمای محیط است.

تمرین : واکنش یونی گاز HCl با $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ کدام یک از مخلوط‌های زیر را تولید می‌کند؟ (ورودی ۷۰)

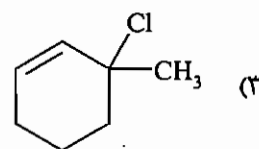
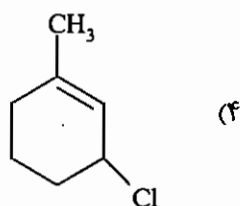
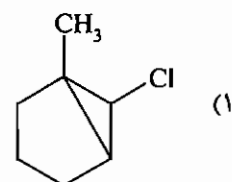
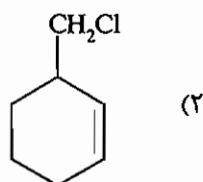
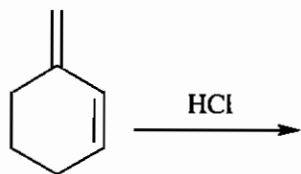


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

افزایش ۱ و ۴ و نیز ۱ و ۲ را می‌دهد.

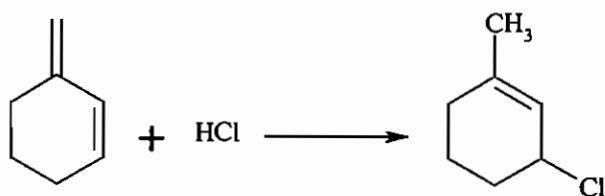
تمرین : محصول ترمودینامیکی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۹)



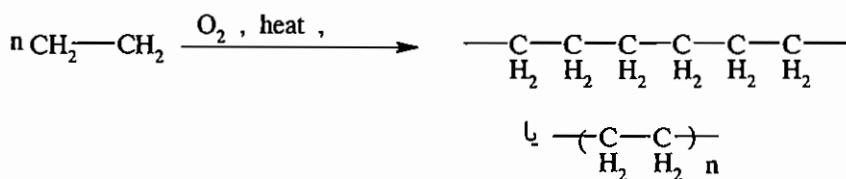
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

محصول 1 و 4 یک محصول ترمودینامیکی است.



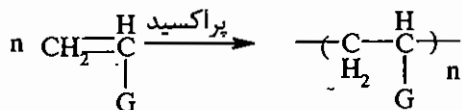
پلیمرشدن آلکنها به روش رادیکال آزاد :

اتیلن تحت فشار با اکسیژن حرارت داده می شود و ترکیبی با وزن مولکولی بالا ایجاد می شود.

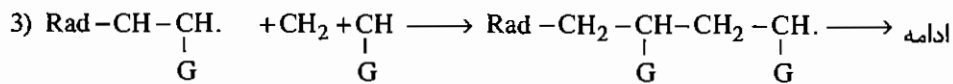
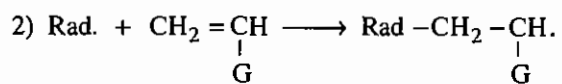
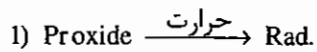


معمولاً برای انجام واکنش یک آغازگر رادیکالی مثل پراکسید لازم است (اکسیژن نقش آغازگر رادیکالی را در فرآیند صنعتی دارد).

انواع پلیمرها را می توان از این روش تهیه کرد.

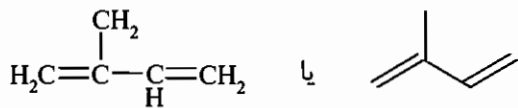


مکانیسم



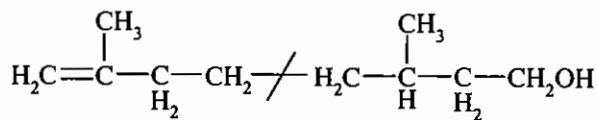
ایزوپرن و قاعده ایزوپرن :

ایزوپرن یکی از واحدهای ساختمان در ترکیبات طبیعی پلی ان است. ایزوپرن مولکولی به ساختار زیر می باشد:

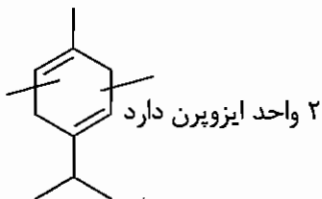


برای سهولت تشخیص تعداد واحدهای ایزوپرن یک سیستم زنجیری چهار کربنه، که کربن شماره 2 آن شاخه متیل یا متیلن دارد را پیدا می کنیم.

مثال :



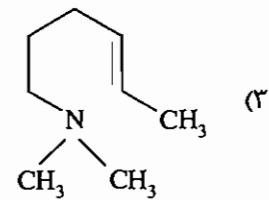
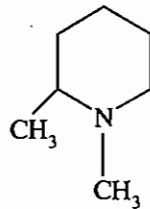
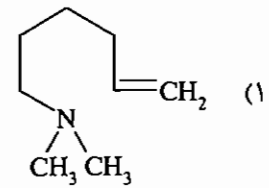
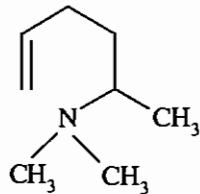
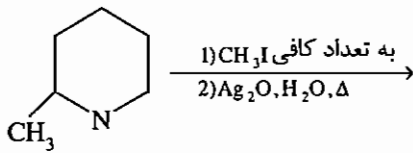
۲ واحد ایزوپرن دارد



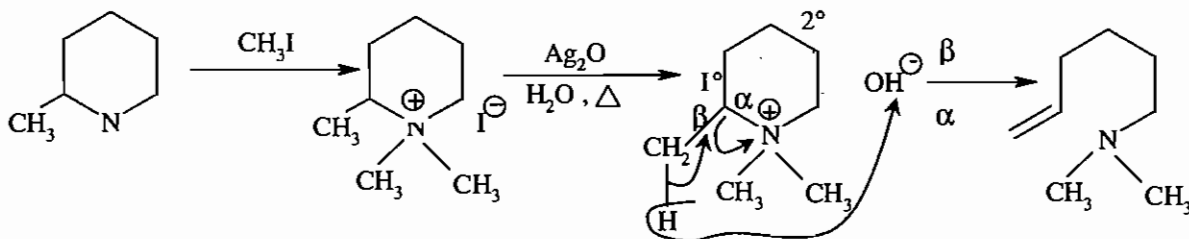
سوالات پایان فصل چهارم

۱ - محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۷ و ۷۹)

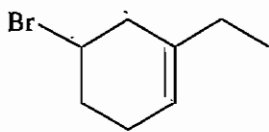


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



۲ - نام آیوپاک ترکیب مقابل چیست؟

(ورودی ۸۰)



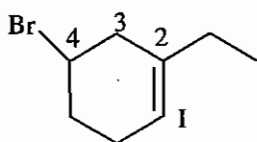
(۱) ۱- برم - ۳- اتیل - ۳- سیکلوهگزان

(۲) ۳- برم - ۱- اتیل - ۱- سیکلوهگزان

(۳) ۴- برم - ۲- اتیل - ۱- سیکلوهگزان

(۴) ۵- برم - ۱- اتیل - ۱- سیکلوهگزان

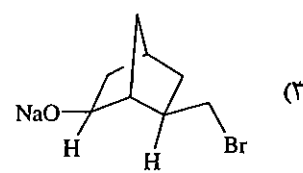
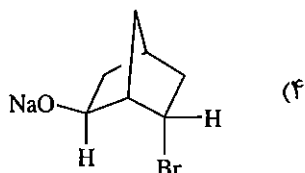
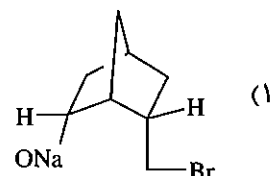
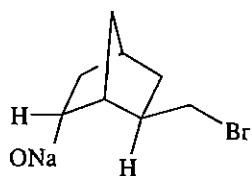
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



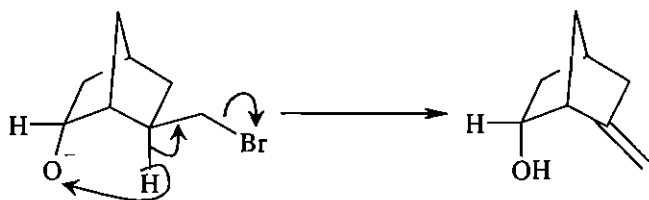
۴- برم - ۲- اتیل - ۱- سیکلوهگزان

۳ - کدام ترکیب سریع تر HBr از دست می دهد؟

(ورودی ۸۰)



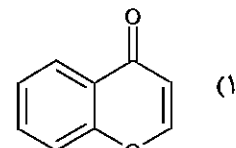
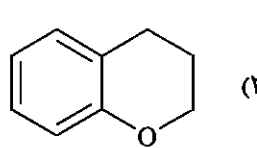
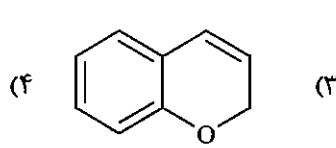
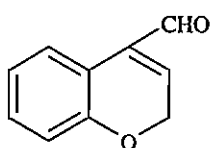
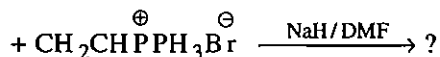
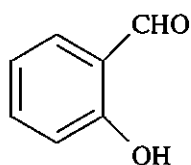
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



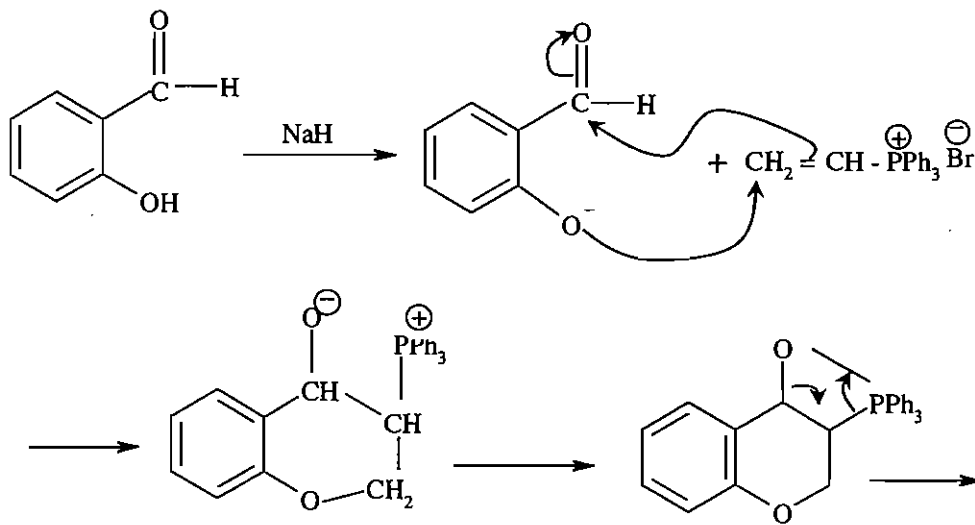
هیدروژن به O^- نزدیک است و هم چنین نسبت به Br آنتی است.

۴ - محصول واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۸۰ و ۸۴)

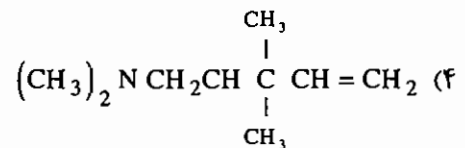
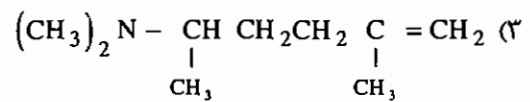
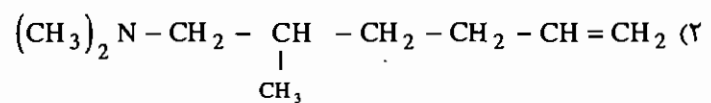
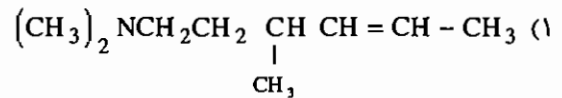
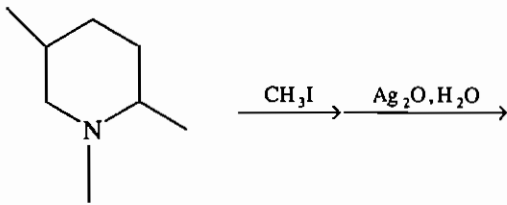


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

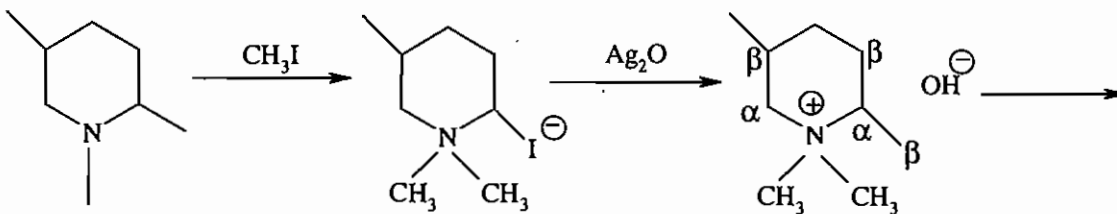


(ورودی ۸۱)

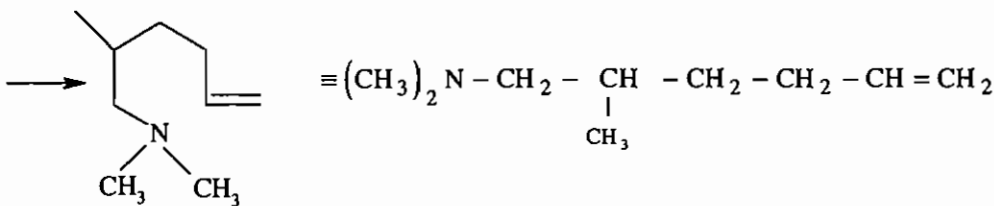
۵ - محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



هیدروژن β نوع اول توسط OH^\ominus جدا می شود.



(ورودی ۷۸)

۶ - کدام یک از ایلیدها ناپایدارترند؟



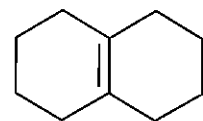
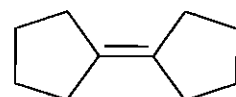
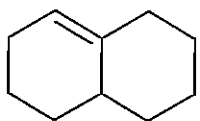
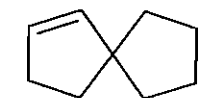
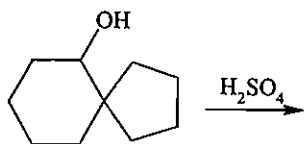
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

ایلید مربوط به گوگرد و فسفر به دلیل این که در تراز آخر اوربیتال خالی d دارند، دارای دو فرم رزنانسی است. ولی در مورد

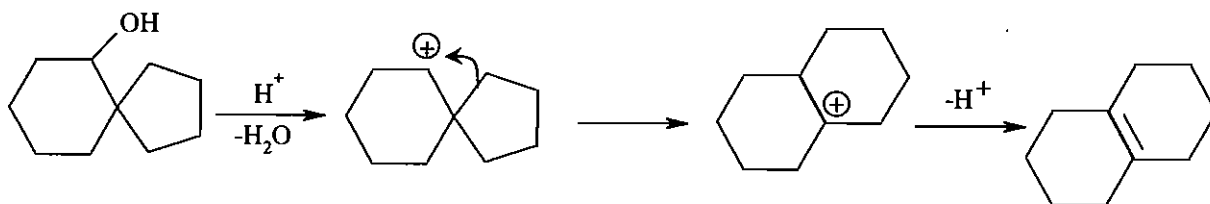
نیتروژن این گونه نیست (متن درس)

۷ - محصول اصلی واکنش مقابل چیست؟

(ورودی ۷۹)

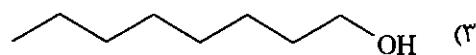
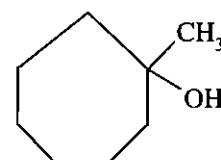
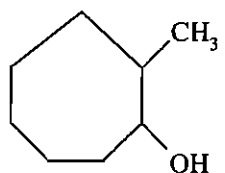
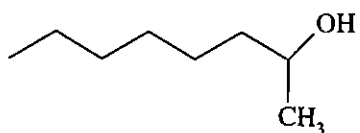
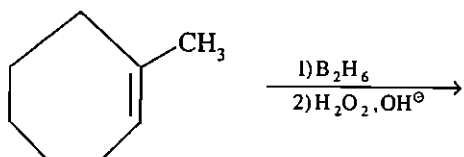


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



۸ - محصول واکنش زیر چیست؟

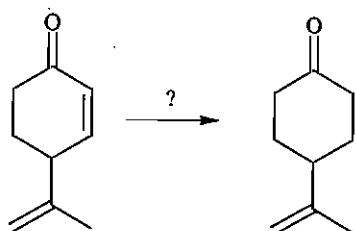
(ورودی ۷۶)



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

۹ - کدام واکنشگر برای انجام واکنش احیای زیر مناسب است؟

(ورودی ۷۷)



(۲) $Na(Hg)$ در حضور اتانول

(۴) یک اکی والان H_2 در حضور کاتالیزور لیندلار

(۱) $LiAlH_4$

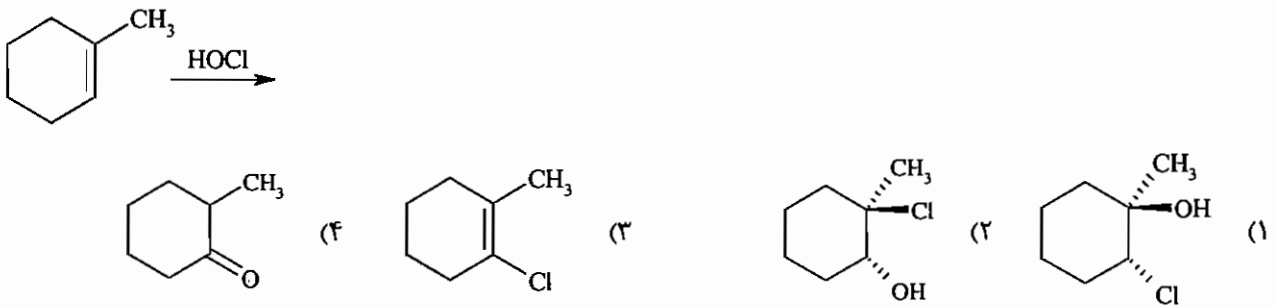
(۳) یک اکی والان H_2 در حضور Pt

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

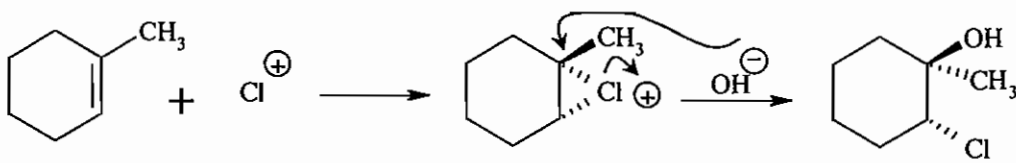
برای احیای اختصاصی پیوند دوگانه مزدوج با گروه کربونیل از حل کردن سدیم یا لیتیم در آمونیاک مایع یا الکل استفاده می‌کنند.

۱۰ - محصول اصلی واکنش زیر چیست؟

(ورودی ۷۷)

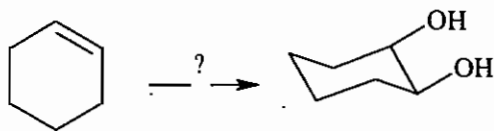


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۷۷)

۱۱ - برای انجام واکنش زیر کدام یک از واکنشگرها مناسب است؟



(۲) OsO_4

(۱) KMnO_4 سرد و رقیق

(۴) i) CH_3COOH ii) OH^-

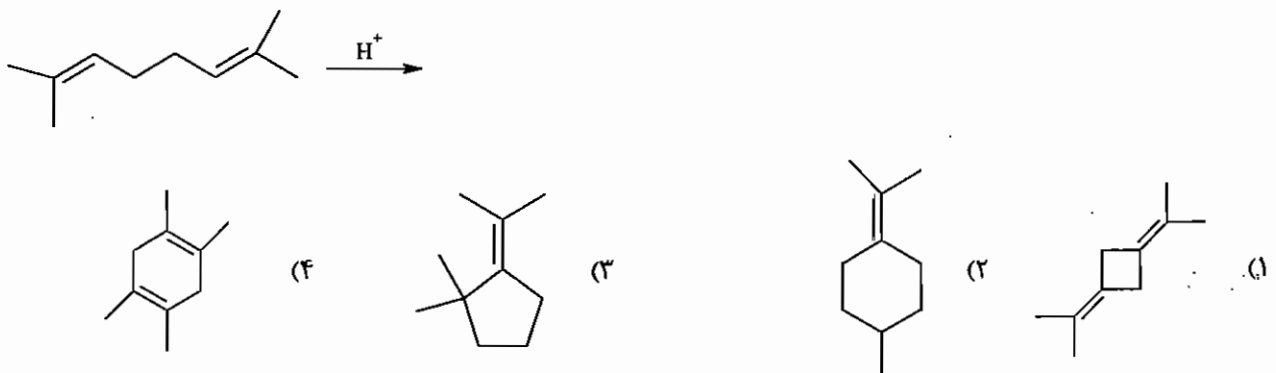
(۳) KMnO_4 گرم و غلیظ

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

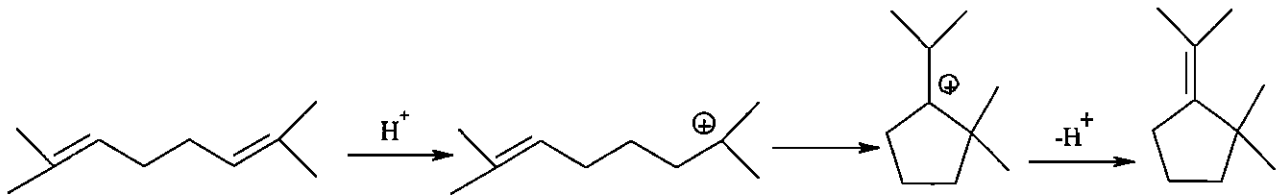
دو عامل OH با هم در موقعیت ترانس هستند گزینه‌های ۱ و ۲ منجر به دی‌ال سین می‌شوند. گزینه ۳ اسید کربوکسیلیک می‌دهد و فقط گزینه ۴ دی‌ال ترانس می‌دهد.

۱۲ - محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۷)

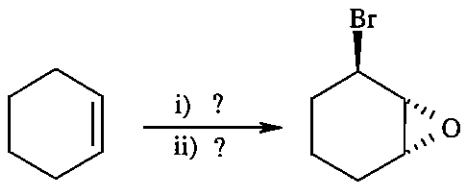


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۷۸)

۱۳ - شرایط تبدیل زیر چیست؟



i) HBr ii) OH[⊖] (۲)

i) $\frac{Br_2}{CCl_4}$ ii) OH[⊖] (۱)

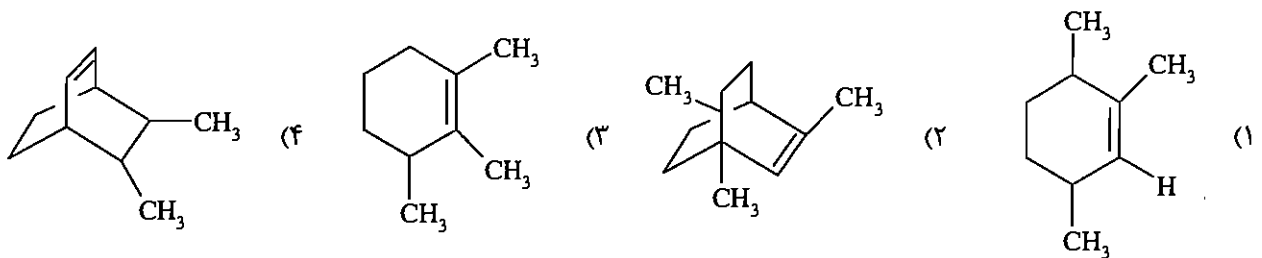
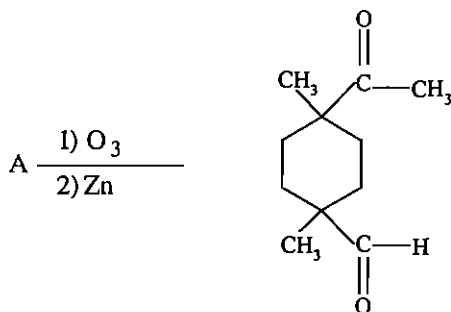
i) NBS, CCl₄, hv ii) KMnO₄ (۴)

i) NBS, CCl₄, hv ii) mCPBA (۳)

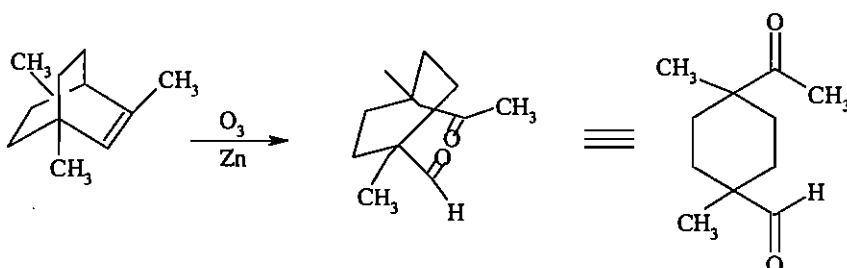
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۸)

۱۴ - ساختار A کدام است؟

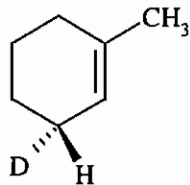
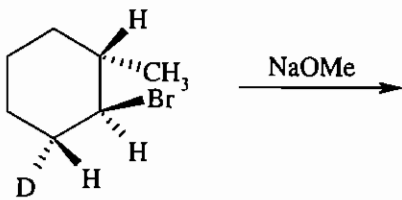


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

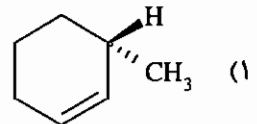


(ورودی ۷۸)

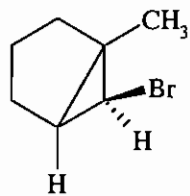
۱۵ - محصول واکنش زیر کدام است؟



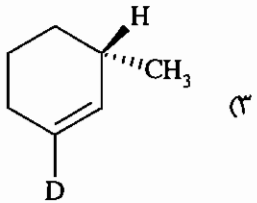
(۲)



(۱)



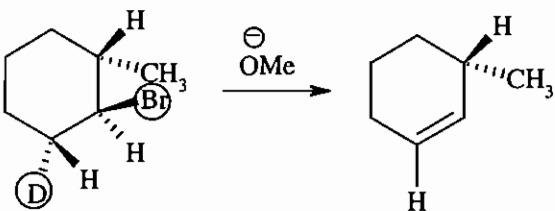
(۴)



(۳)

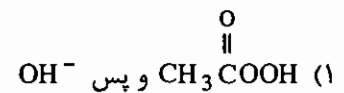
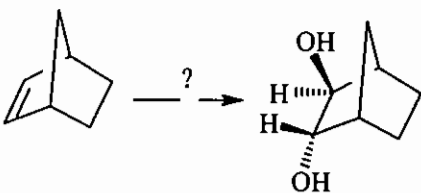
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

برم و هیدروژنی که مولکول را در حذف E2 ترک می کنند باید آنتی باشند.



(ورودی ۷۸)

۱۶ - برای واکنش زیر کدام واکنشگر مناسب است؟



(۲) KMnO_4 گرم و غلیظ

(۳) KMnO_4 سرد و رقیق

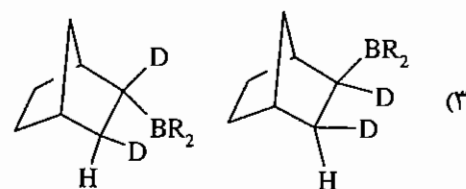
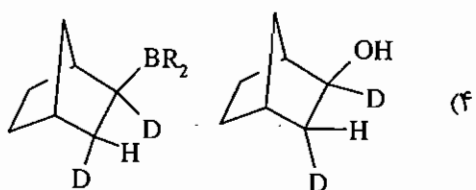
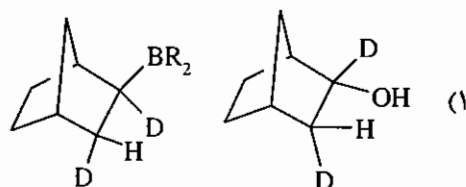
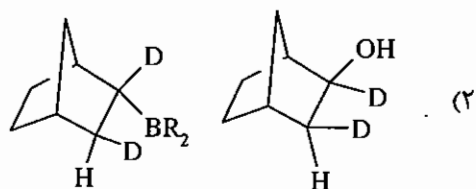
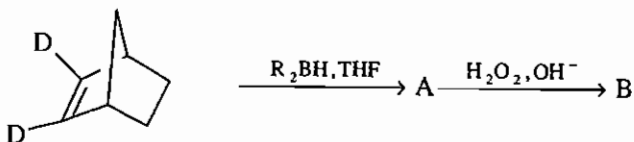
(۴) OsO_4 و سود

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

دو گروه OH با هم ترانس هستند که گزینه ۱ منجر به دیال آنتی می شود.

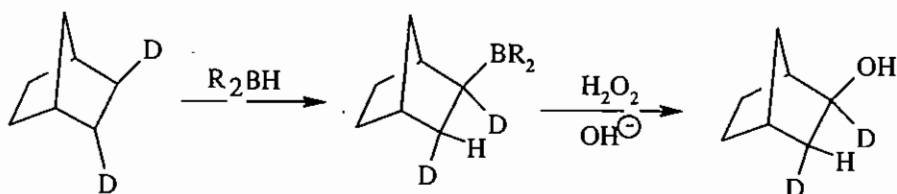
(ورودی ۸۰)

۱۷ - محصولات A و B را در واکنش زیر به ترتیب مشخص کنید؟



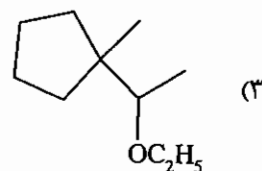
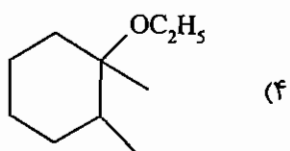
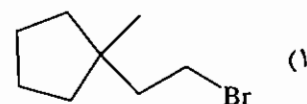
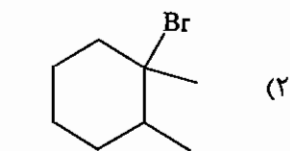
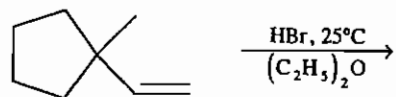
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

افزایش سین می‌باشد و از جای خلوت یعنی exo می‌باشد.

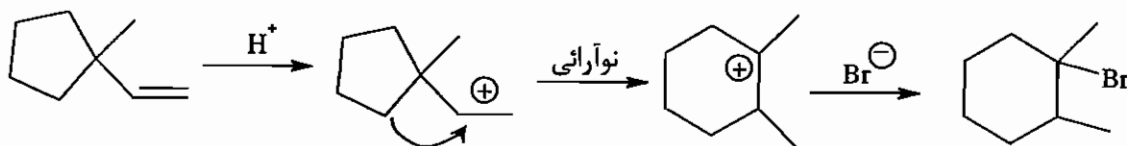


(ورودی ۸۴)

۱۸ - محصول واکنش مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

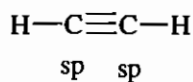


فصل پنجم

آلکین‌ها

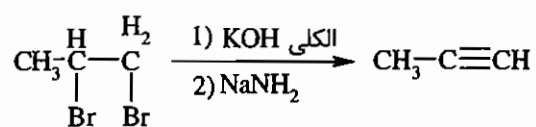
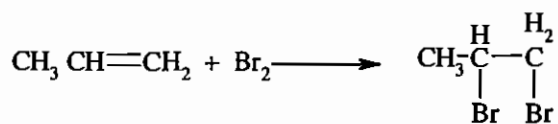
آلکین‌ها (استیلنی‌ها)

ترکیباتی به فرمول ملکولی C_nH_{2n-2} هستند که در آن‌ها کربن هیبرید sp دارد. به دلیل سهم بالای s در این هیبریداسیون، کربن الکترون‌گاتیوی بیشتری دارد و کربن‌های استیلنی الکترون‌گاتیو تر از کربن‌های اتیلنی (آلکینی) و آلکانی هستند.

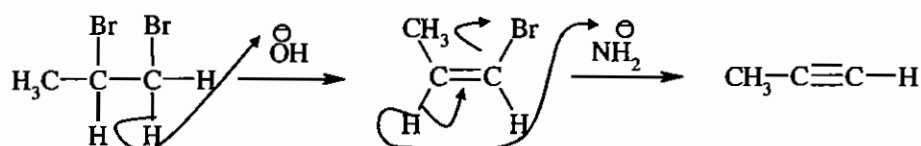


روش‌های تهیه ترکیبات استیلنی

۱- هیدروهالوژن زدایی از دی‌هالیدهای مجاور :



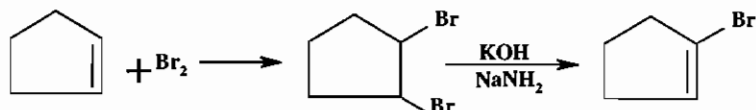
مکانیسم :



نکته :

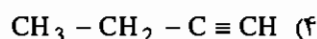
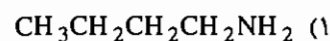
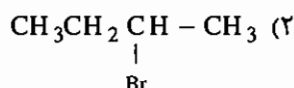
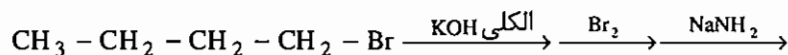
- ۱- در مرحله اول KOH الکلی پروتونی را جدا می‌کند که منجر به کربانیون نوع پایین‌تر شود.
- ۲- در حلقه‌های هفت‌تایی و کوچک‌تر امکان تشکیل پیوند سه‌گانه وجود ندارد.

مثال :

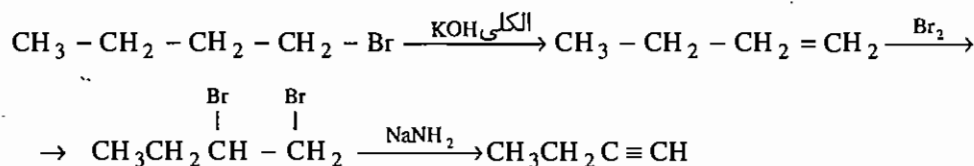


(ورودی ۷۹)

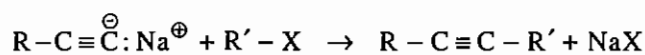
تمرین : محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟



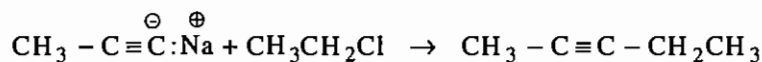
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



۲- استفاده از آنیون پایدار $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C}^\ominus$ به عنوان نوکلئوفیل در واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی:

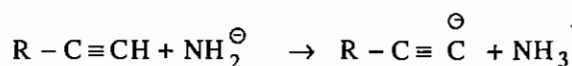


مثال :



نکات:

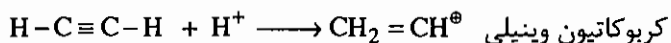
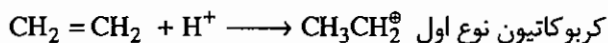
۱- بازهایی مانند NH_2^\ominus ، R^\ominus و ... می‌تواند از استیلن پروتون جذب کند.



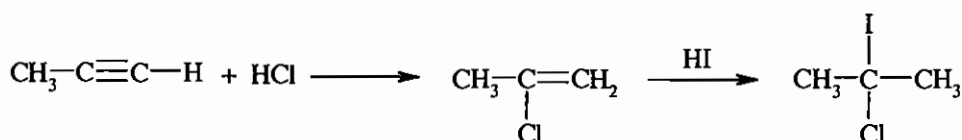
۲- بهتر است آلکیل هالید از نوع اول باشد تا واکنش حذفی روی ندهد.

واکنش‌های آلکین‌ها :

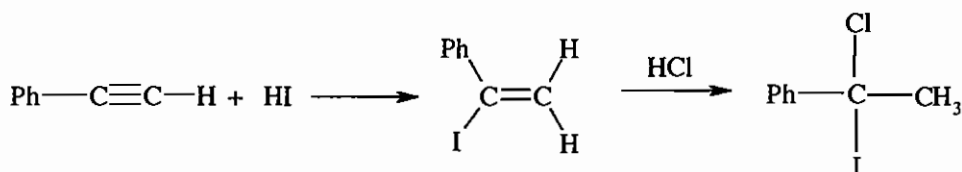
این ترکیبات نیز مانند آلکن‌ها واکنش‌ها را به صورت الکتروفیلی انجام می‌دهد. ولی در مقایسه با آلکن‌ها کندتر در واکنش شرکت می‌کنند. زیرا در مرحله اول واکنش کربوکاتیون وینیلی حاصل می‌شود که در مقایسه با کربوکاتیون نوع اول ناپایدارتر است.



۱- افزایش هالیدهای هیدروژن HX به آلکینها

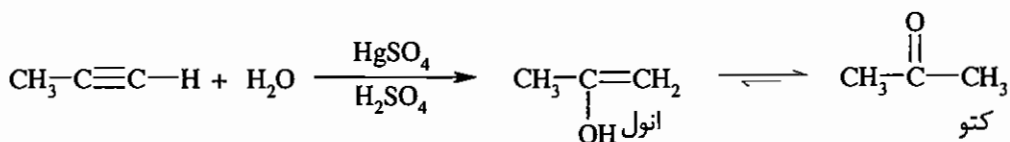


افزایش HCl طبق قاعده مارکوف نیکوف صورت می‌گیرد. زیرا کربوکاتیون وینیلی نوع دوم پایدارتر است و راحت‌تر تشکیل می‌شود. افزایش HI نیز در مرحله دوم طبق قاعده مارکوف نیکوف است. تذکر: در این جا نیز افزایش به صورت آنتی است.



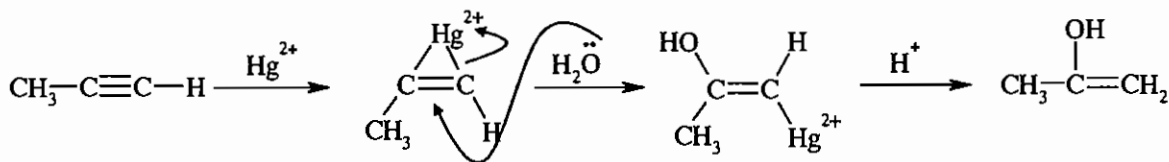
۲- افزایش آب و اسیدها به آلکینها در حضور کاتالیزور سولفات جیوه:

این واکنش در حضور یون Hg^{2+} کاتالیز می‌گردد. افزایش به صورت مارکوف نیکوف است.

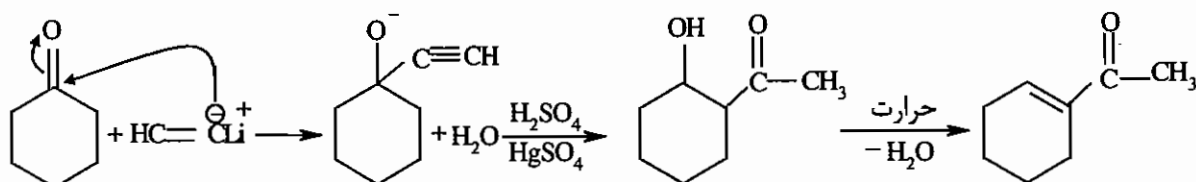
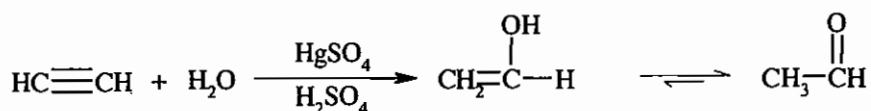


نکته: فرم کتو پایداری بیشتری از فرم انول دارد پس تعادل بیشتر به سمت فرم کتو است.

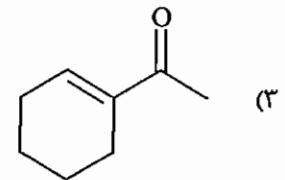
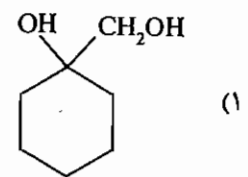
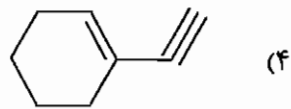
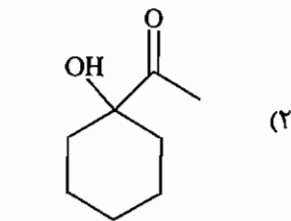
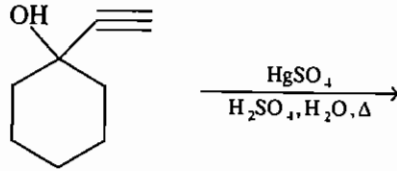
مکانیسم این واکنش در مرحله اول شامل حمله الکتروفیلی Hg^{2+} به پیوند سه گانه است.



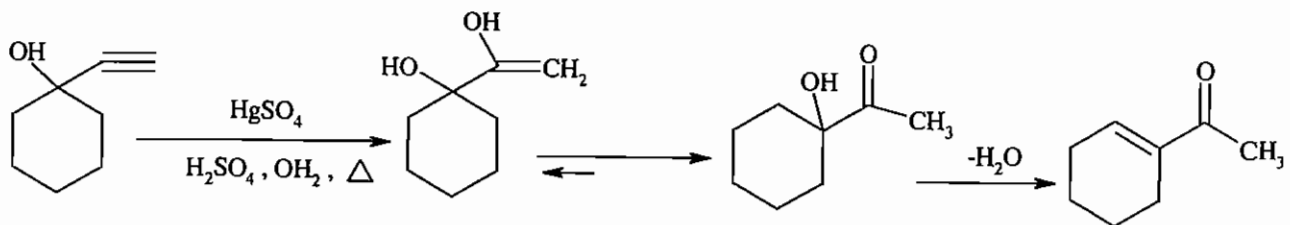
مثال:



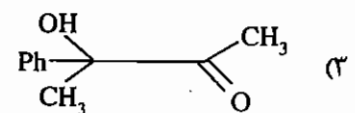
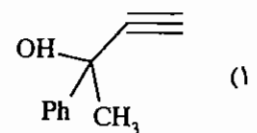
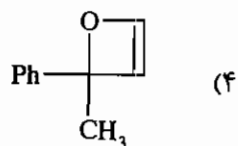
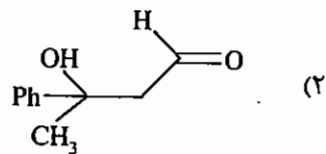
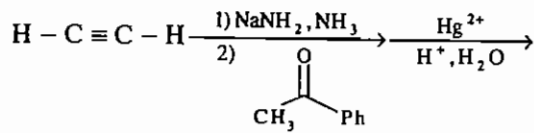
(ورودی ۷۱)



حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

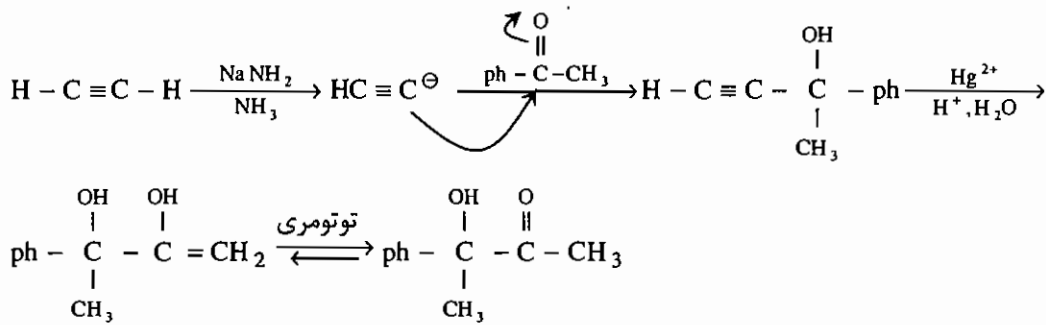


(ورودی ۸۱)

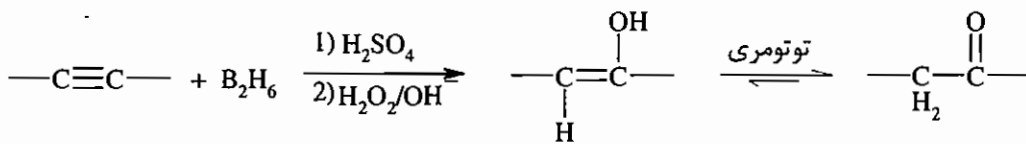


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

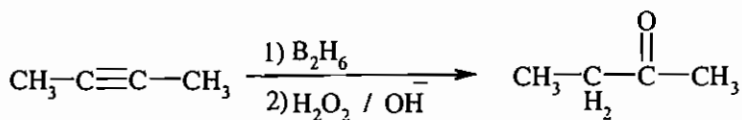
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



۳- افزایش آب به آلکین‌ها در حضور دی‌بوران - هیدروبوئردار شدن - اکسایش :



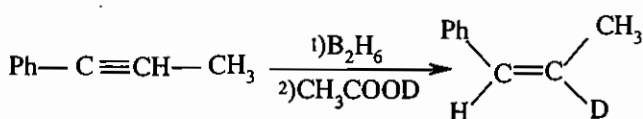
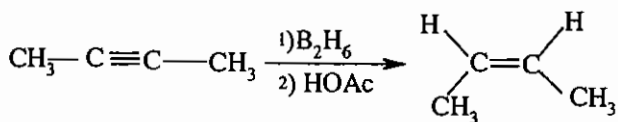
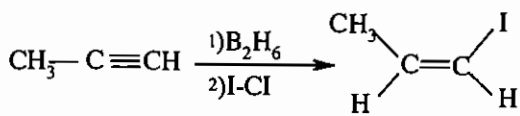
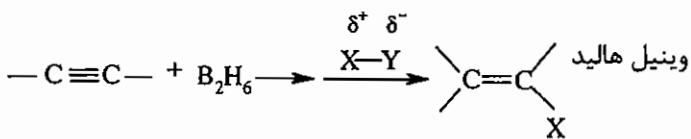
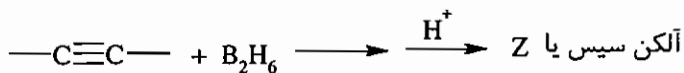
مثال :



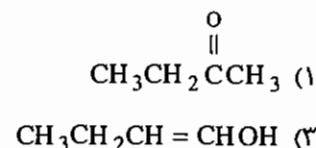
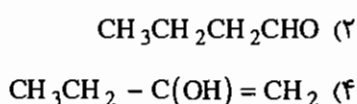
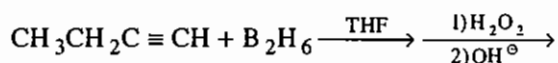
نکات:

۱- در این واکنش افزایش به صورت آنتی مارکوف نیکوف است و شیمی فضایی واکنش نیز سین است.

۲- از اثر اسید بر حد واسط بوردار شده، آلکن Z یا سین به عنوان محصول حاصل می‌شود.

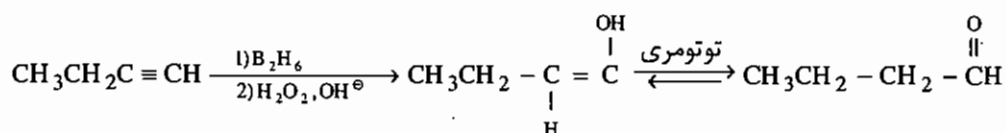


تمرین : محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

افزایش OH و H به صورت آنتی مارکوف نیکوف است.



۴- جفت شدن آلکین‌ها

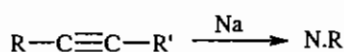
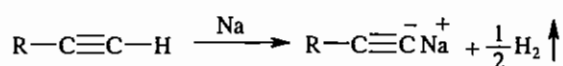
با توجه به این که پیوند سه‌گانه در ابتدای زنجیر آلکینی باشد یا خیر، دو نوع ترکیب استیلنی داریم :

۱- آلکین‌های انتهایی

۲- آلکین‌های غیرانتهایی

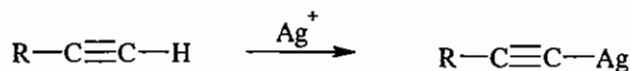
روش‌های زیر را می‌توان برای تشخیص ترکیبات آلکینی انتهایی از غیرانتهایی به کار برد:

الف) واکنش با سدیم : در اثر این واکنش آلکین‌های انتهایی گاز هیدروژن تولید می‌کنند.



از آن جایی که کربن حامل پیوند سه‌گانه در آلکین هیبرید sp دارد، به دلیل سهم زیاد s، الکترونگاتیوی کربن زیاد بوده و هیدروژن متصل به آن خاصیت اسیدی دارد و در حضور باز قوی جدا می‌شود. در نتیجه روی کربن بار منفی تشکیل می‌شود.

ب) واکنش با نیترات نقره آمونیاکی : در این واکنش آلکین انتهایی رسوب فیروزه‌ای رنگ استیلید نقره تولید می‌کند.

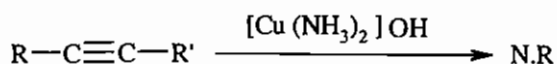
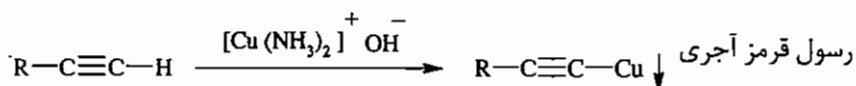


رسوب فیروزه‌ای رنگ نیترات نقره آمونیاکی آلکین انتهایی



نیترات نقره آمونیاکی آلکین غیر انتهایی

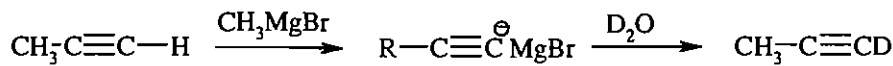
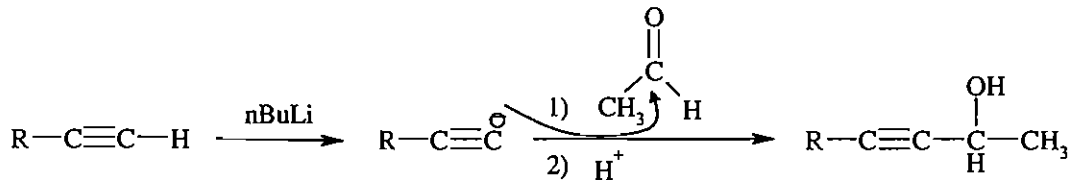
۳- واکنش با Cu⁺ که در آن آلکین‌های انتهایی رسوب قرمز آجری استیلیدمس را ایجاد می‌کند.



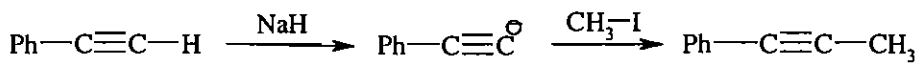
نکته :

$R-C\equiv C^{\ominus}$ یک آنیون پایدار است و مانند سایر کربانیون‌ها در واکنش شرکت می‌کند.

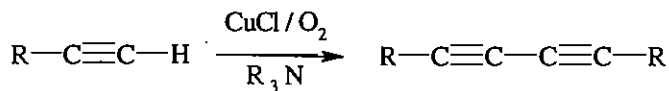
مثال :



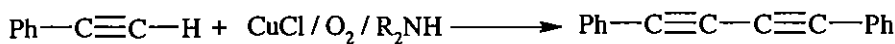
۳- بازهای بسیار قوی مانند NH_2^{\ominus} ، R^{\ominus} و ... می‌توانند از استیلین پروتون جذب کنند.



تذکر: آلکنیهای انتهایی را می‌توان در حضور مس I با هم جفت کرد.

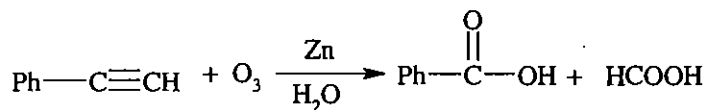
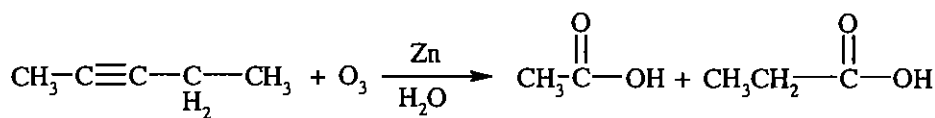


مثال :



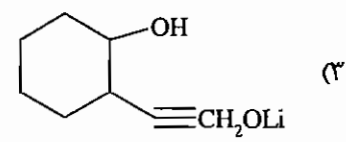
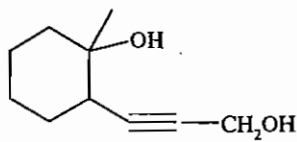
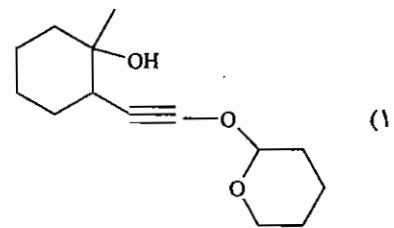
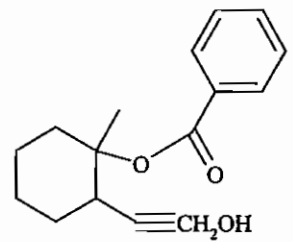
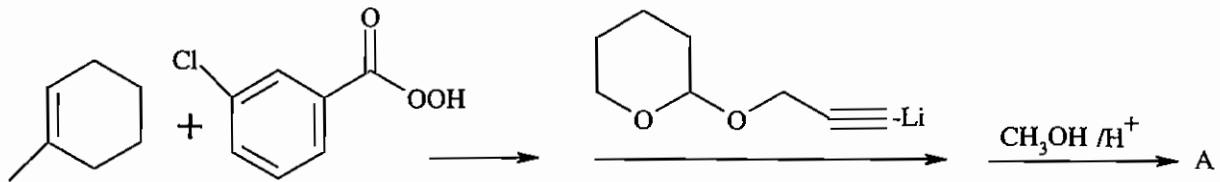
هـ-ازونولیز آلکین‌ها :

از واکنش ازونولیز آلکین اسید حاصل می‌گردد.

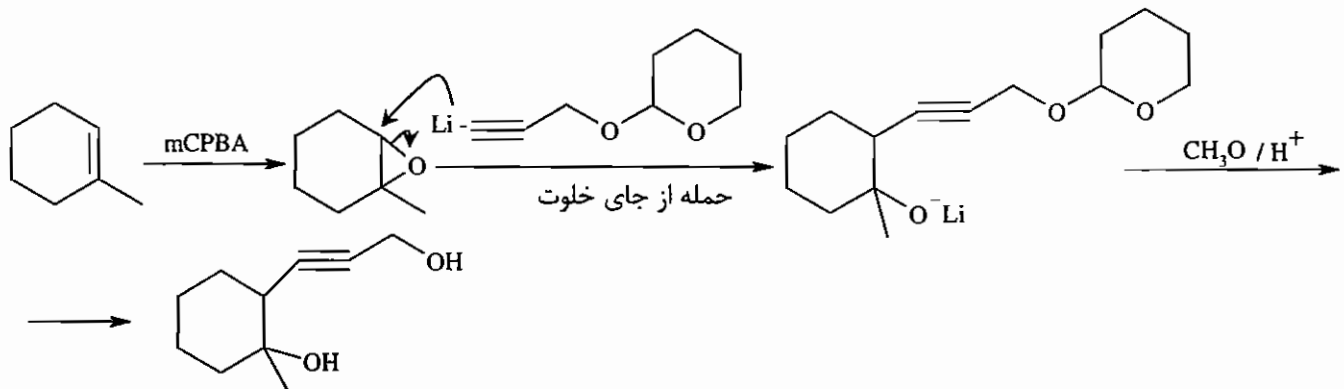


(ورودی ۸۴)

تمرین : A کدام است؟

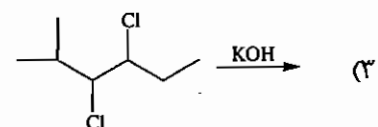
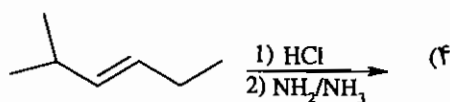
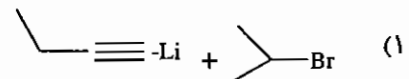
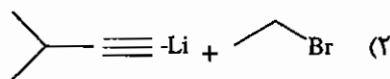
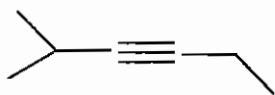


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



(ورودی ۸۶)

تمرین : کدام یک از روش ها برای سنتز ترکیب زیر مناسب می باشد؟



حل : با توجه به این که واکنش مناسب S_N2 است لذا کربنی که گروه ترک کننده دارد باید ممانعت فضای کمتری داشته باشد و

گزینه ۲ صحیح است.

فصل ششم

الکل‌ها

الکل‌ها

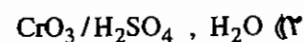
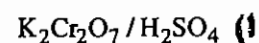
ترکیباتی به فرمول ساختاری $R-OH$ و دارای گروه عاملی هیدروکسیل هستند.

واکنش‌های الکل‌ها :

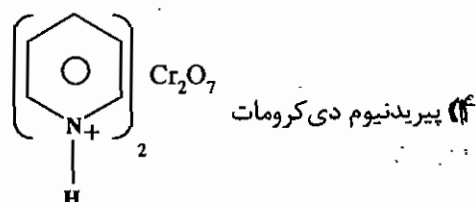
واکنش‌های الکلها مربوط به گروه عاملی‌اشان، یعنی گروه هیدروکسیل است.

۱- اکسایش الکل‌ها : برای اینکه الکل قادر به اکسایش باشد، کربن حامل گروه OH آن، باید هیدروژن داشته باشد. از این رو

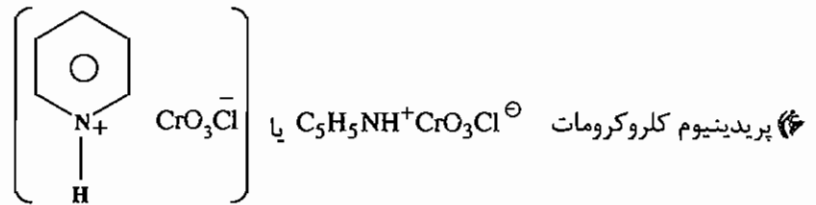
الکل‌های نوع اول و دوم اکسید می‌شوند، ولی الکل نوع سوم اکسید نمی‌شود. الکل نوع اول در اثر اکسایش به آلدئید و الکل‌های نوع دوم در اثر اکسایش به کتون تبدیل می‌شود. آلدئید حاصل از اکسایش الکل‌های نوع اول مجدداً در اثر اکسایش به کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌گردد. بنابراین قبل از اکسایش باید (مثلاً با تقطیر) آن را از محیط واکنش خارج کرد و یا این‌که از واکنشگری استفاده نمود که قادر به اکسایش آلدئید نباشد. مهم‌ترین واکنشگرهای استفاده شده در اکسیداسیون عبارتند از :



(3) معرف جونز: CrO_3 / H_2SO_4 محلول در آب و استون



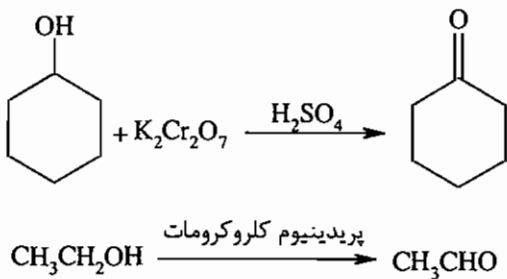
۵) پیریدین / CrO_3



نکات:

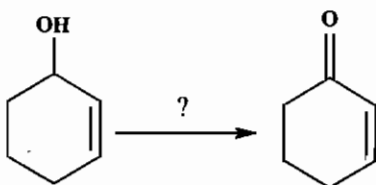
- ۱- پنج معرف اول آلدئیدها را اکسید می‌کنند ولی پیریدینیوم کلروکرومات آلدئیدها را اکسید نمی‌کند.
- ۲- معرف‌های $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ و CrO_3/H_2SO_4 ، پیوند دوگانه را مورد اکسایش قرار می‌دهند. ولی معرف جونز و پیریدین/ CrO_3 قادر به اکسایش پیوندهای دوگانه نیستند.

مثال:



لوکازین اکسید می‌کنند
 سولین، CrO_3
 جونز

تمرین: بهترین واکنشگر تبدیل مقابل چیست؟



- (۱) معرف جونز (۲) CrO_3 / H_2SO_4 (۳) $K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$ (۴) هیچکدام

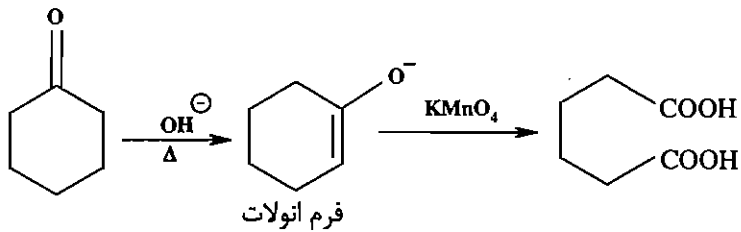
حل: گزینه ۱

اسید 1°
 کتون 2°

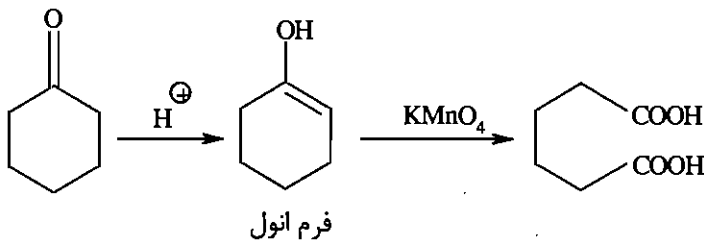
نکات:

- ۱- $KMnO_4$ گرم و غلیظ یک اکسیدکننده بسیار قوی است. الکل‌های نوع اول را به اسید و الکل‌های نوع دوم را به کتون اکسید می‌کند. این واکنشگر بر پیوند دوگانه نیز اثر گذاشته و آن‌ها را هم اکسید می‌کند.
- ۲- اگر از $KMnO_4$ در محیط اسیدی یا قلیایی استفاده شود قادر است کتون‌هایی که هیدروژن α دارند را نیز اکسید کند.

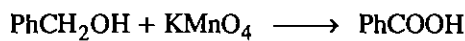
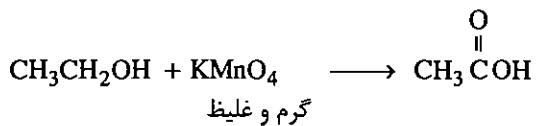
مثال :



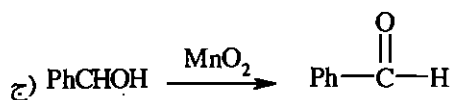
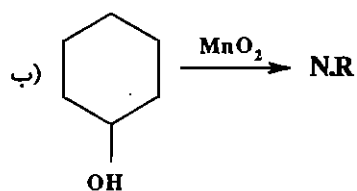
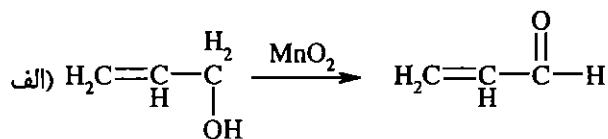
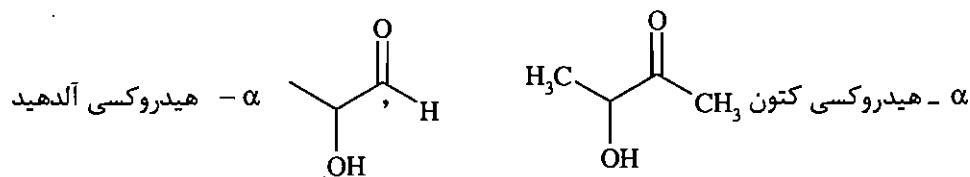
در حقیقت KMnO_4 پیوند آلکنی فرم انولی حاصل در محیط اسیدی یا قلیایی را اکسید می کند.

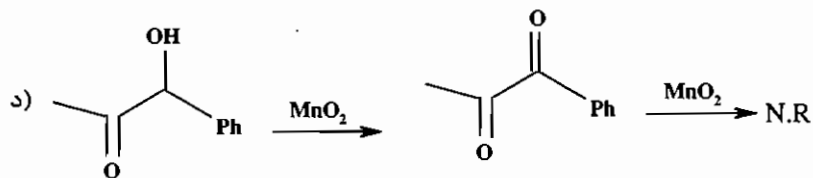


تمرین : محصول واکنش های زیر چیست؟



۳- دی اکسید منگنز MnO_2 ، یک اکسیدکننده ضعیف است که تنها قادر به اکسید کردن الکل های آلیلی و بنزیلی و α - هیدروکسی کربونیل ها است و این ترکیبات را تا مرحله آلدهیدی اکسید می کند. این واکنشگر قادر به اکسایش الکل های معمولی و پیوند دوگانه نیست.

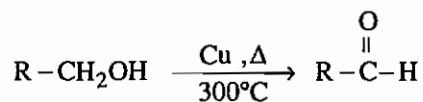
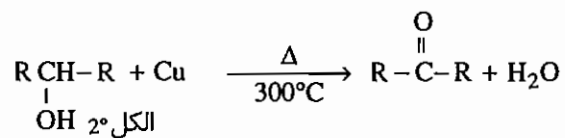




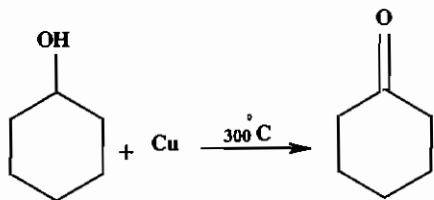
α - هیدروکسی کتون

۲- هیدروژن گیری از الکل‌ها : طبق تعریف قدیمی اکسایش و کاهش اگر از ترکیبی هیدروژن گرفته شود اکسید شده است.

در طی واکنش هیدروژن گیری از الکل‌های نوع اول و نوع دوم، به ترتیب آلدئید و کتون حاصل می‌شود. این واکنش در حضور فلز مس و حرارت صورت می‌گیرد.

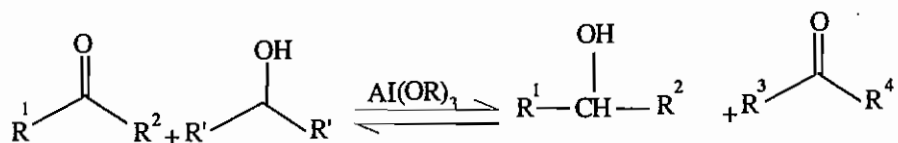


مثال :



۳- واکنش اوپن - اوئر : در این واکنش یک آلدئید یا کتون در حضور یک الکل نوع اول یا دوم در مجاورت کاتالیزور

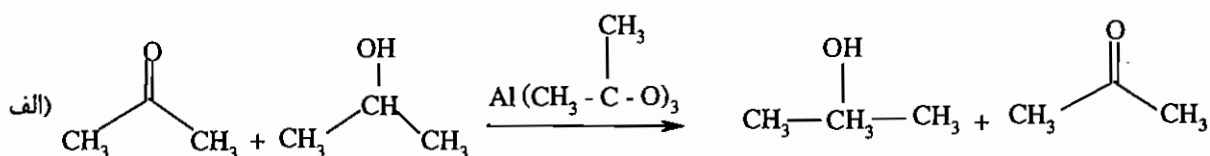
$\text{Al}(\text{OR})_3$ احیا و الکل موجود در محیط واکنش اکسید می‌شود.

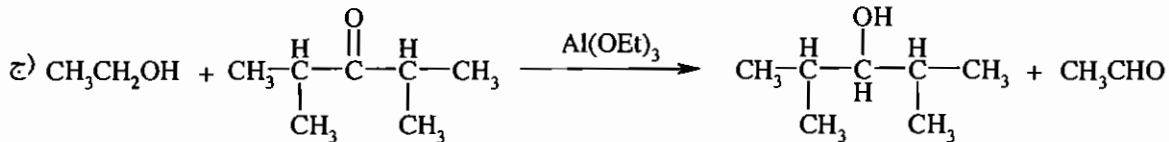
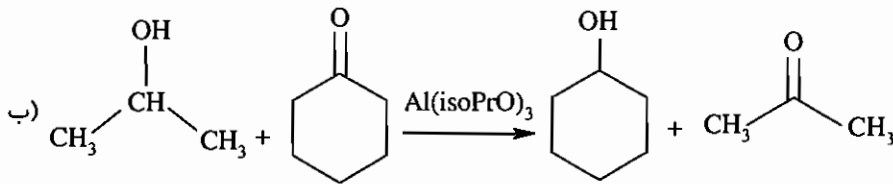


نکته : سعی می‌شود که بخش الکل با $\text{Al}(\text{OR})_3$ الکل مورد استفاده یکسان باشد.

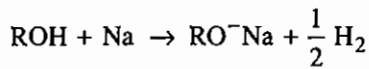
نکته : عکس واکنش اوپن - اوئر، واکنش احیاء میروین - پوندروفالی نامیده می‌شود.

مثال :





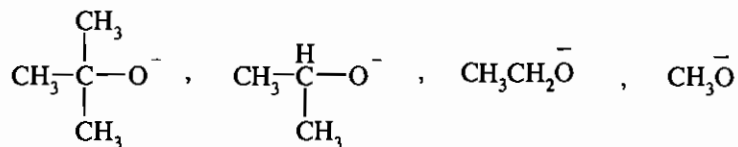
۴- واکنش الکلها با فلزات گروه اول:



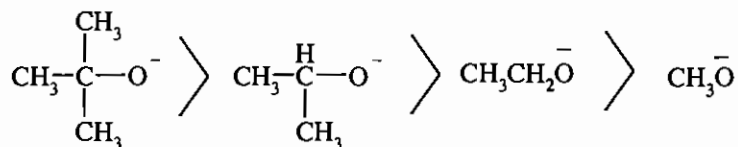
در این واکنش آنیون آلکوکسید تولید می‌شود که در خود الکل به عنوان حلال پروتیک حل می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم در حلال‌های پروتیک هر چه مزاحمت فضایی اطراف آنیون کمتر باشد حلالپوشی آن راحت‌تر صورت می‌گیرد، در نتیجه آنیون پایدارتر می‌شود و سریع‌تر تولید می‌شود. یعنی الکل مربوطه H^+ را سریع‌تر از دست می‌دهد (در سری الکلها CH_3OH سریع‌ترین سرعت را در واکنش با سدیم دارد، ولی ترسیوبوتیل الکل کمترین سرعت را دارد).

نکته: در حلال اپروتیک و فاز گازی حلال نقشی در پایداری آنیون ندارد و هر آنیونی که ذاتاً پایدار باشد، سریع‌تر تشکیل می‌شود. در این حالت ترسیوبوتوکسید پایدارترین آنیون است. در نتیجه ترسیوبوتانول سریع‌ترین واکنش را دارد.

تمرین: قدرت بازی آلکوکسیدهای زیر را مرتب کنید؟

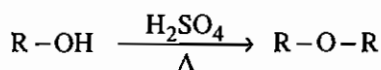


حل: از آنجائیکه حلال ذکر نشده پس خود الکل سازنده آنیون‌ها به عنوان حلال است. یعنی حلال پروتیک داریم. پس قدرت بازی:

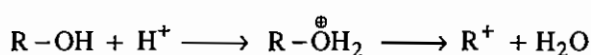


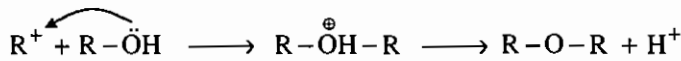
۵- تبدیل الکلها به اترها:

اگر یک الکل را در حضور سولفوریک اسید یا فسفریک اسید حرارت دهیم، اتر تولید می‌شود.

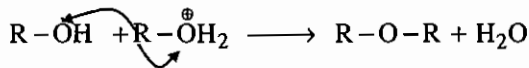


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:





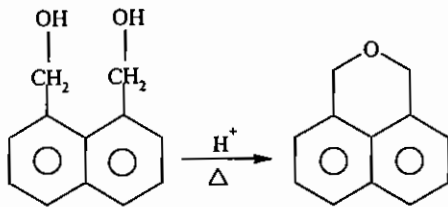
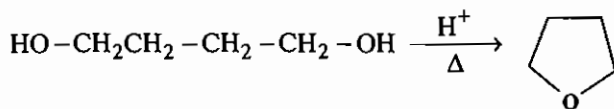
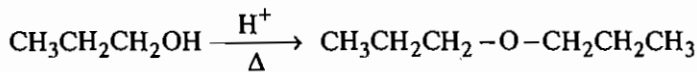
در مورد الکل‌های نوع سوم کربوکاتیون ایجاد می‌شود و سپس با R-OH واکنش می‌دهد. یعنی واکنش S_N1 است، ولی در مورد الکل‌های نوع اول واکنش ترجیحاً از نوع S_N2 است. یعنی:



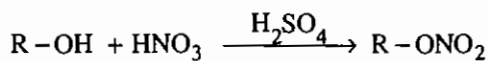
نکات:

۱- اثر حاصل در این واکنش یک اثر متقارن است. در این واکنش نمی‌توان اثر نامتقارن سنتز کرد، زیرا امکان پیدایش سه محصول وجود دارد.

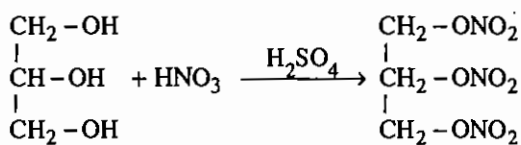
۲- از آنجایی که در مکانیسم این واکنش کربوکاتیون حاصل می‌شود، پس باید امکان نوآرایی را در نظر گرفت.



۶- واکنش نیترودار شدن الکلها



مثال:

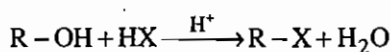


گلیسرین

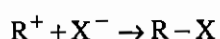
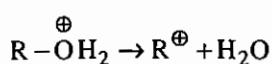
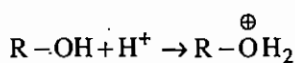
تری نیترو گلیسرین (TNG)

۷- تبدیل الکلها به آلکیل هالیدها:

الکلها در اثر واکنش با هیدروژن هالیدها (HCl, HBr, HI) به آلکیل هالید تبدیل می‌شوند.



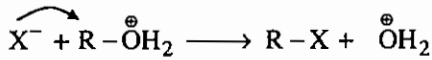
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



نکات:

۱- در مکانیسم این واکنش کربوکاتیون حضور دارد، پس امکان نوآرایی وجود دارد.

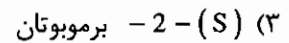
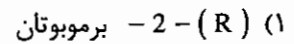
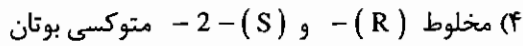
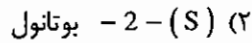
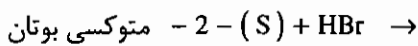
۲- برای الکل‌های نوع اول مکانیسم بیشتر به صورت:



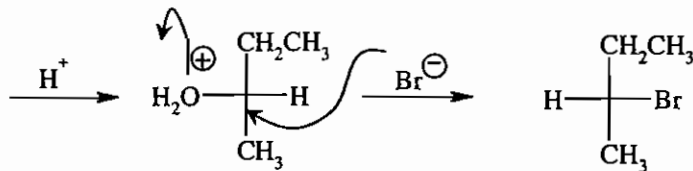
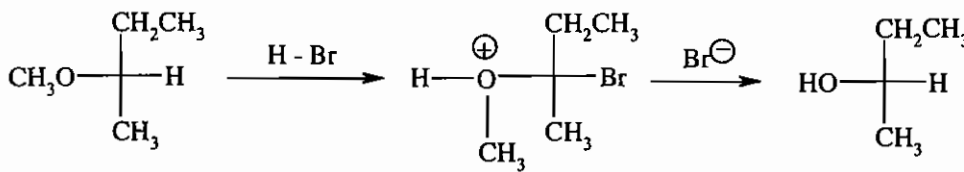
یعنی از نوع S_N2 است.

۳- برای الکل‌های نوع سوم مکانیسم از نوع S_N1 است. یعنی ابتدا R^+ تشکیل می‌شود و پس X^- حمله می‌کند.

تمرین: واکنش مقابل در یک حلال قطبی ضعیف انجام شده است. تشکیل کدام محصول منطقی‌تر است؟ (ورودی ۷۴)



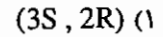
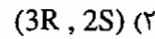
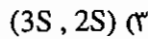
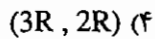
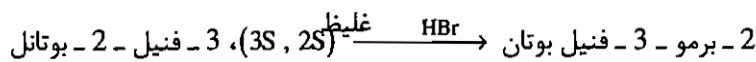
حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



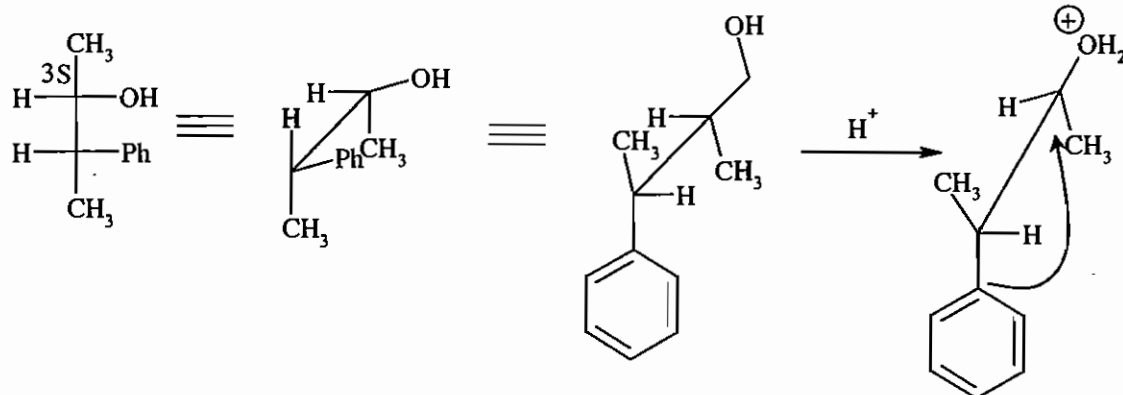
(R) -2- برموبوتان

(ورودی ۷۵)

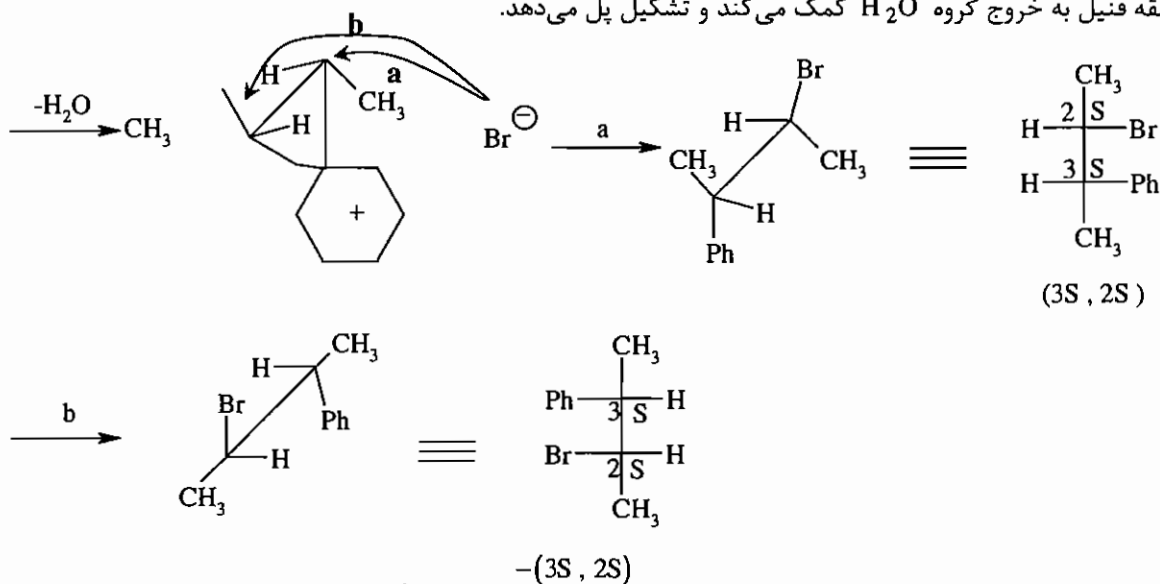
تمرین: پیکربندی محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

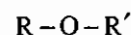


در این جا حلقه فنیل به خروج گروه H_2O کمک می‌کند و تشکیل پل می‌دهد.



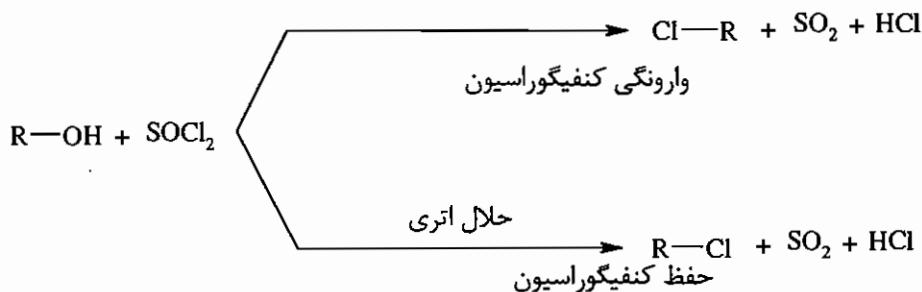
۴- برای تبدیل الکل‌ها به آلکیل هالید می‌توان از PX_3 یا X_2/P نیز استفاده کرد. در این صورت آلکیل هالید حاصل بدون نوآرایی است. همچنین از واکنش‌گرهای PCl_5 یا PCl_3 و $SOCl_2$ نیز برای تبدیل بدون نوآرایی $R-OH$ به $R-Cl$ استفاده شده است. تنها در مورد HX ها و H^+ نوآرایی روی می‌دهد.

تذکره: اگر الکل کایرال داشته باشیم که در آن عامل الکلی به مرکز کایرال متصل باشد و با $SOCl_2$ واکنش دهد، حلال واکنش در کنفیگوراسیون مرکز کایرال نقش دارد: الف) اگر حلالی داشته باشیم که هترواتم با زوج الکترون غیرپیوندی نداشته باشد (مثل کربن تتراکلرید CCl_4) یا اصلاً حلال در محیط واکنش نباشد، کنفیگوراسیون الکل معکوس می‌شود. ب) در حلال‌هایی مثل THF یا دی‌اکسان یا اتر، یعنی حلالی که هترواتم با زوج الکترون غیرپیوندی دارد (یعنی خاصیت نوکلئوفیلی دارد)، واکنش با حفظ کنفیگوراسیون همراه است.



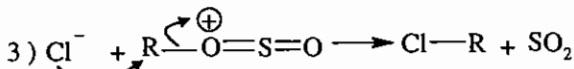
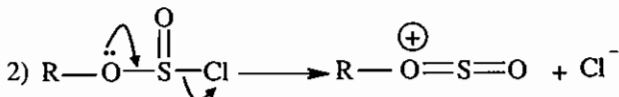
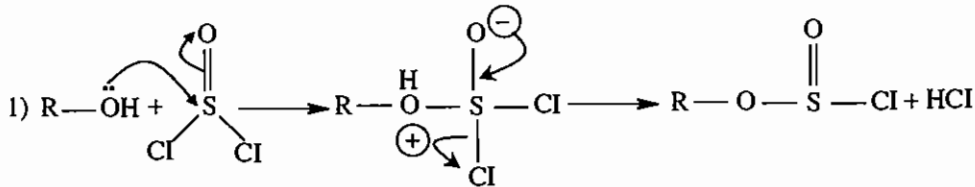
اتر

به طور خلاصه



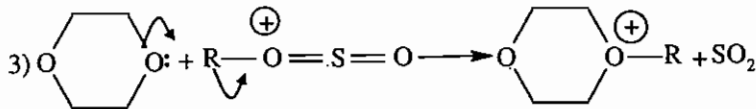
مکانیسم این واکنش :

الف) در حلال بی اثر مثل CCl_4 :

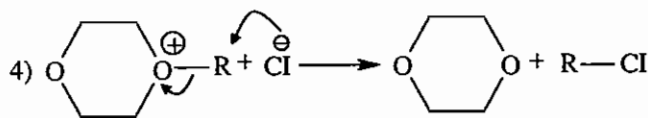


حمله S_N2 با وارونگی کنفیگوراسیون

ب) در حلال اثر دار (حلال اتری مثل دی اکسان): تا مرحله ۲ مشابه حلال بی اثر است. پس از آن داریم:



حمله S_N2 - وارونگی کنفیگوراسیون



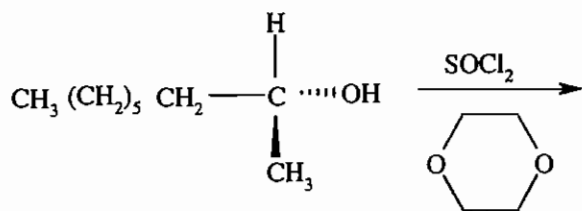
حمله S_N2 - با وارونگی کنفیگوراسیون

تذکر : دو وارونگی کنفیگوراسیون متوالی در واقع موجب حفظ کنفیگوراسیون می شود.

تذکر : واکنش های S_N2 هم فضاگزين و هم فضا ویژه هستند.

تمرین : محصول واکنش مقابل چیست؟

(ورودی ۷۲)



(R) - 2- اکتانول

(۲) مخلوط راسمیک

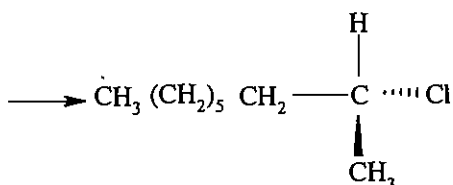
(۴) (R) - 2- کلرواکتان

(۱) 1- نون

(۳) (S) - 2- کلرواکتان

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

با توجه به توضیحات متن درس در حضور دی‌اکسان واکنش با حفظ کنفیگوراسیون روی می‌دهد. یعنی:



(R) - 2 - کلرو اکتان

تست لوکاس : این آزمایش برای شناسایی نوع الکل به کار می‌رود. معرف لوکاس از مخلوط ZnCl_2/HCl می‌باشد. الکل‌های نوع سوم سریعاً در اثر این معرف رسوب شیری رنگ می‌دهند. الکل‌های نوع دوم بعد از ۵ دقیقه با این واکنشگر رسوب شیری رنگ می‌دهند و الکل‌های نوع اول در اثر گرم کردن رسوب شیری رنگ می‌دهند. در هر مورد محصول واکنش آلکیل هالید $\text{R}-\text{Cl}$ است که در آب نامحلول بوده و شیری رنگ است. علت سرعت واکنش الکل‌های نوع سوم، پایداری کربوکاتیون‌هایش است که سریعاً تشکیل می‌شود.

تمرین : کدامیک از الکل‌های زیر سریع‌تر در تست لوکاس شرکت می‌کند؟



نکته :

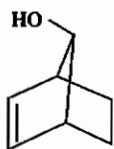
۱- الکل‌های آلیلی و بنزیلی به دلیل ایجاد کربوکاتیون پایدارتر، سریع‌تر از نوع سوم به تست لوکاس جواب مثبت می‌دهند.
 ۲- گروه همسایه مجاور می‌تواند در ایجاد کربوکاتیون نقش داشته باشد و سرعت تشکیل کربوکاتیون را افزایش دهد. زیرا به خروج گروه ترک‌کننده کمک می‌کند و انرژی فعال‌سازی واکنش را کاهش می‌دهد که به آن اثر گروه همسایه گفته می‌شود. اگر گروه کمک‌کننده (همسایه) نسبت به گروه ترک‌کننده آنتی باشد بیشترین اثر را در خروج گروه ترک‌کننده و ایجاد کربوکاتیون دارد. گروه‌های کمک‌کننده این چنینی دارای پیوندهای π یا جفت الکترون غیر پیوندی هستند.

تمرین : ترکیبات زیر را برحسب افزایش سرعت سولولیز مرتب کنید.

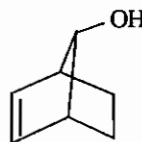


حل : $A > B$ زیرا در A گوگرد (با جفت الکترون غیر پیوندی) نسبت به OTs (گروه ترک‌کننده) آنتی است.

تمرین : ترکیبات زیر را برحسب سرعت تشکیل کربوکاتیون در تست لوکاس مرتب کنید.

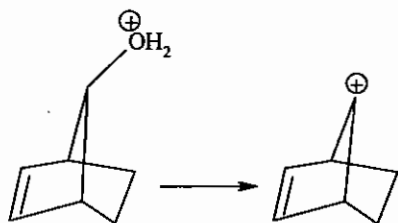


A

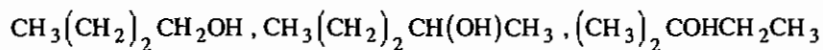


B

حل : $B > A$ زیرا پیوند دوگانه نسبت به OH آنتی است و به خروج گروه ترک کننده و پایداری کربوکاتیون کمک می کند. یعنی:



تمرین : ترتیب واکنش الکل های مقابل با معرف لوکاس ($ZnCl_2, HCl$) به کدام صورت است؟ (ورودی ۷۳)



$C > A > B$ (۴)

$C > B > A$ (۳)

$A > C > B$ (۲)

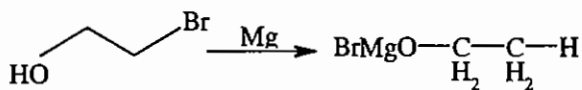
$A > B > C$ (۱)

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

C یک الکل نوع سوم، B نوع دوم و A نوع اول است و می دانیم ترتیب سرعت واکنش الکل ها با معرف لوکاس به صورت: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ است.

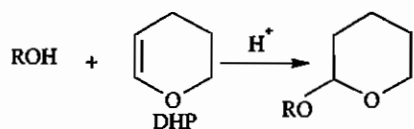
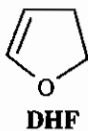
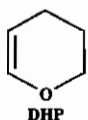
۵- محافظت گروه عاملی الکل ها :

در مواقعی که می خواهیم در قسمتی از مولکول واکنش انجام دهیم ولی عامل الکی مزاحم است، باید آن را محافظت کرد.



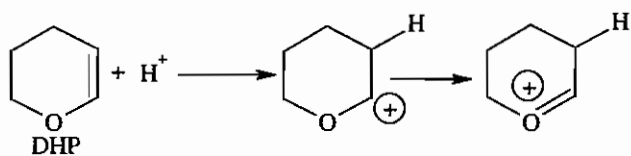
مثلاً در ترکیب بالا نمی توان واکنشگر گرینیارد تشکیل داد. زیرا هیدروژن متصل به اکسیژن اسیدی بود و واکنشگر گرینیارد را از بین می برد.

بنابراین باید ابتدا عامل الکی را محافظت^۱ کرد. برای محافظت کردن عامل الکی از ترکیب دی هیدروپیران DHP یا دی هیدروفوران DHF استفاده می کنند.



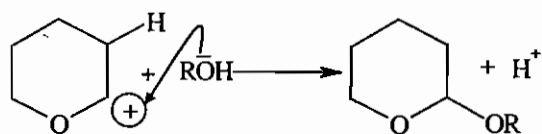
^۱ - Protect

مکانیسم این واکنش به صورت زیر است :

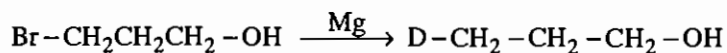


کربوکاتیون پایدار

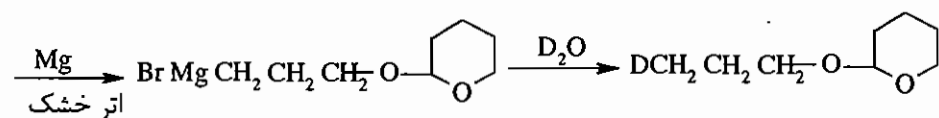
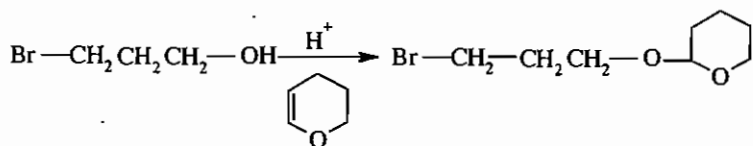
تمام اتم‌ها هشت‌تایی هستند.



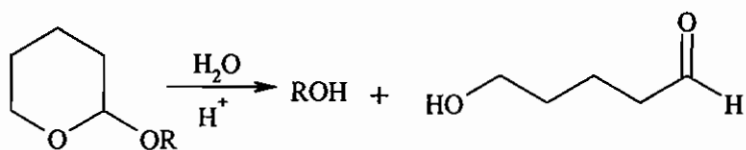
تمرین : روش مناسبی برای تبدیل زیر پیشنهاد کنید :



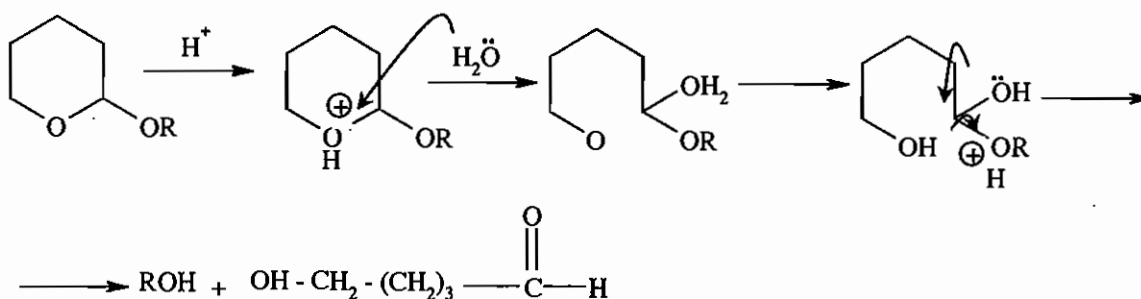
حل :



تذکره : می‌توان محافظت ایجاد شده در روی الکل‌ها را با افزودن اسیدها مثلاً (در حضور H₃O⁺) محافظت زدایی کرد.

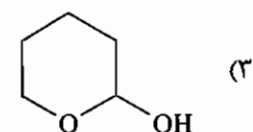
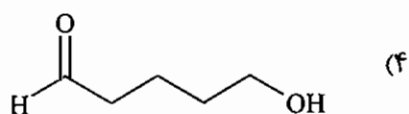
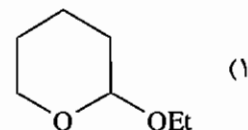
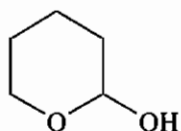
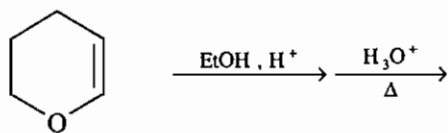


مکانیسم:

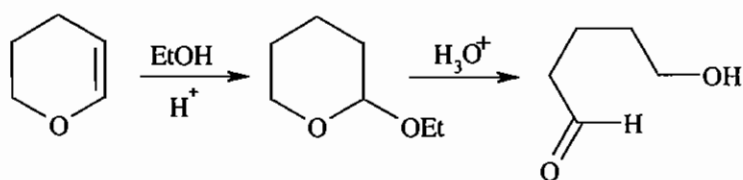


(ورودی ۷۱ و ۷۲)

تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

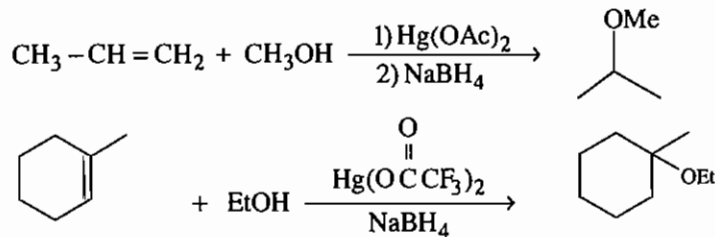


اترها

روشهای تهیه اترها

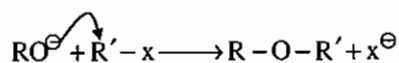
۱- آبگیری از الکلها در حضور اسید و حرارت که منجر به اتر متقارن می شود.

۲- واکنش اکسی مرکوریزاسیون - مرکورزدایی در حضور حلال الکلی :

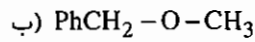
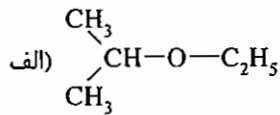


در این واکنش افزایش بر طبق قاعده مارکوف نیکوف است.

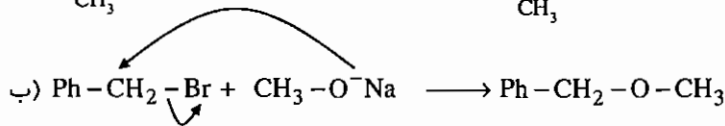
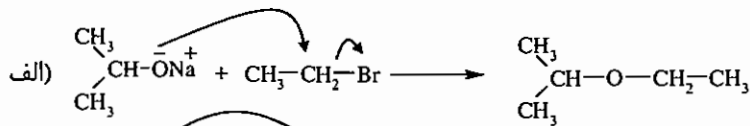
۳- سنتز ویلیامسون: روش مناسبی برای تهیه اترهای نامتقارن است.

تذکر : اگر $\text{R}'\text{-X}$ نوع دوم یا سوم باشد واکنش حذفی صورت می گیرد و با جانشینی نوکلئوفیل رقابت می کند. بنابراین بهتر استبرای زاندمان بهتر واکنش $\text{R}'\text{-X}$ از نوع اول باشد.

تمرین : روش سنتز ویلیامسون مناسبی برای تهیه اترهای زیر پیشنهاد کنید.



حل :



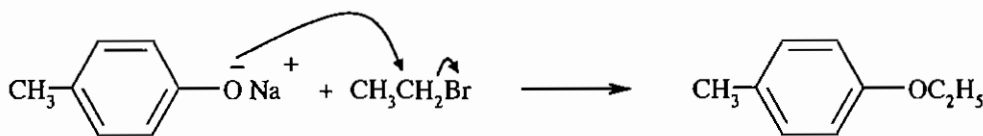
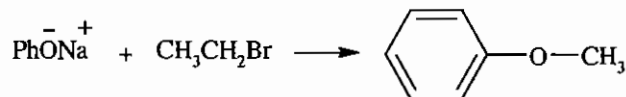
کربن متصل به حلقه فنیل به دلیل کشندگی حلقه حامل بار (+) است.

نکات:

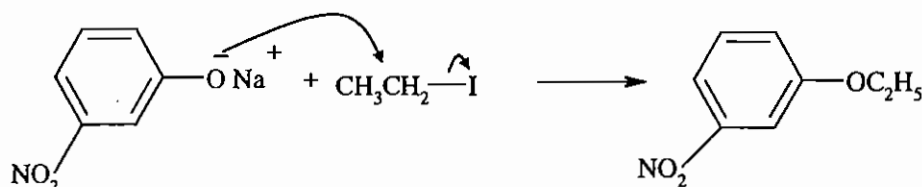
۱- در تهیه اترهایی که یک بخش آروماتیک و یک بخش آلیفاتیک دارند، به روش سنتز ویلیامسون دو حالت داریم :

الف) وقتی روی حلقه آروماتیک آن‌ها استخلافی نباشد و یا گروه الکترون‌دهنده یا گروه الکترون‌کشنده غیررزونانسی وجود داشته باشد و یا این‌که گروه الکترون‌کشنده رزونانسی در موقعیت متا داشته باشد، باید از آلکیل هالید استفاده کنیم و نمی‌توان از آریل هالید استفاده کرد.

مثال :

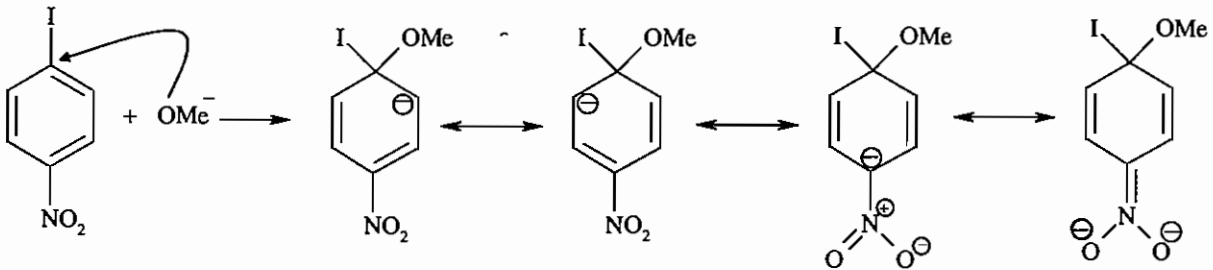


کشنده غیر رزونانسی



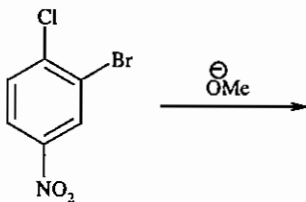
کشنده رزونانسی در موقعیت متا

ب) وقتی در موقعیت پارا یا ارتو حلقه آروماتیک آن‌ها گروه کشنده رزونانسی باشد، می‌توان از آریل هالید نیز استفاده کرد (یعنی روی حلقه هالوژن باشد) زیرا کربانیون حدواسط به واسطه رزونانس پایدار می‌شود.



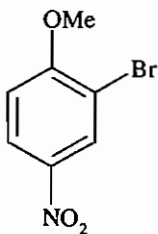
به دلیل قرار گرفتن بار منفی روی اکسیژن پایداری بالایی دارد.

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

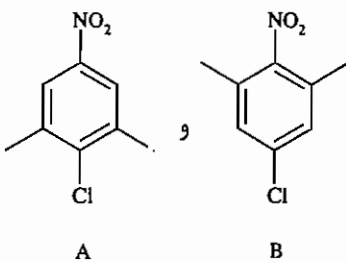


حل : متوکسید جایگزین کلر می‌شود. زیرا در موقعیت پارا آن گروه کشنده رزونانسی وجود دارد.

نکته : برای این‌که گروه نیترو بتواند در رزونانس با حلقه و پایدار کردن بار منفی شرکت کند، باید با آن در یک صفحه باشد. اگر در موقعیت‌های ارتو نسبت به NO_2 استخلاف داشته باشد، NO_2 نمی‌تواند با حلقه در یک صفحه باشد. در نتیجه اوربیتال‌های p آن با اوربیتال‌های p حلقه موازی نمی‌شود و قادر به رزونانس نیست. پس خاصیت پایدارکنندگی ندارد.

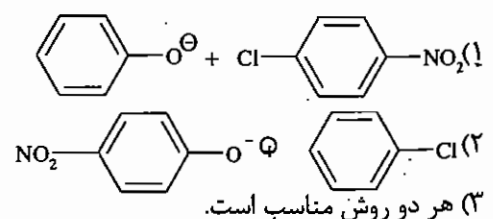
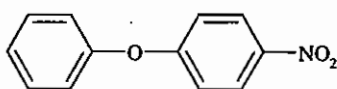


تمرین : کدام ترکیب سریع‌تر با متوکسید واکنش می‌دهد.



حل : به دلیل گفته شده در بالا A

تمرین : کدام روش برای سنتز اتر روبه‌رو مناسب است؟

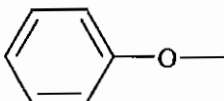


(۳) هر دو روش مناسب است.

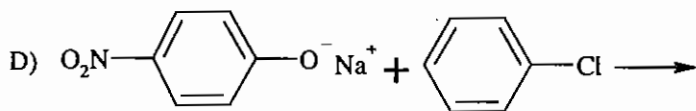
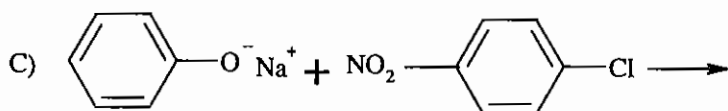
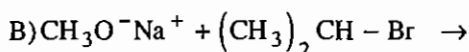
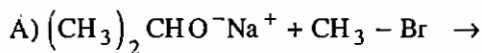
(۴) هیچکدام

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

زیرا در موقعیت پارا نسبت به گروه Cl ، گروه کشنده رزونانس قرار دارد.

تمرین : برای تهیه متیل ایزوپروپیل اتر، $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ و پارا - نیترو دی فنیل اتر، NO_2 -  (ورودی ۶۸)

به روش ویلیامسون کدام روش زیر مناسب‌تر است؟



C , B (۴)

D , B (۳)

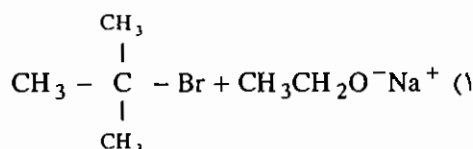
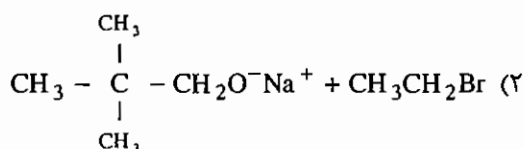
C , A (۲)

D , A (۱)

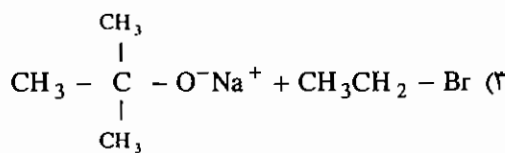
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۶۹)

تمرین : برای سنتز ترکیب $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ بهترین روش کدام است؟



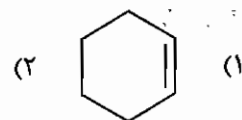
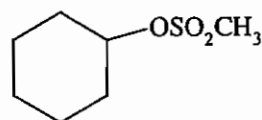
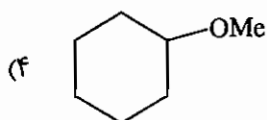
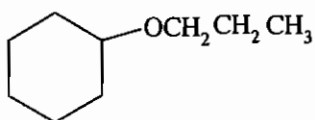
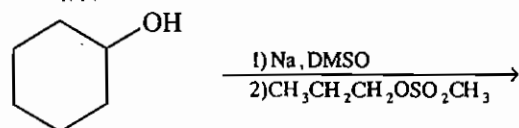
(۴) هیچ کدام



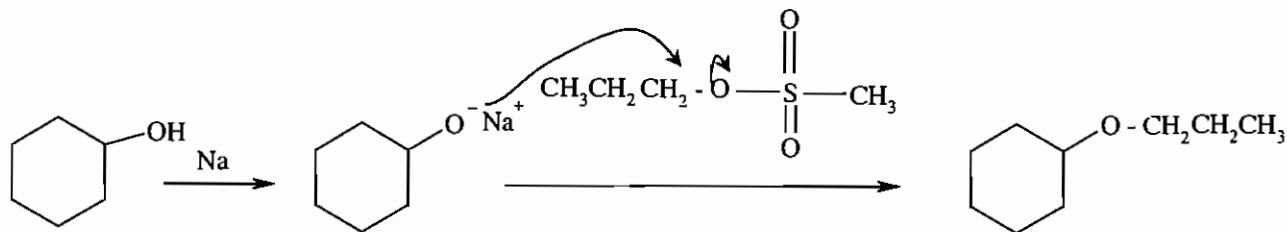
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۷)

تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

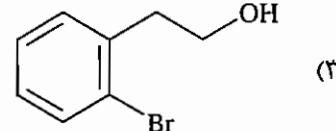
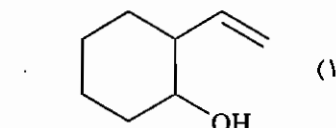
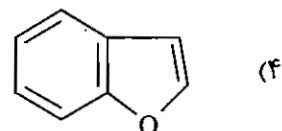
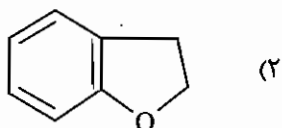
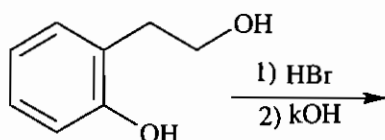


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

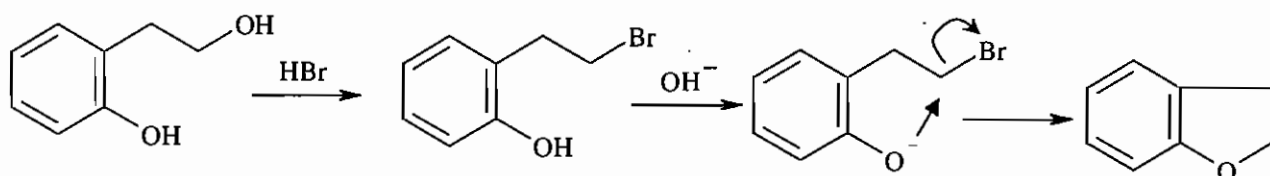


(ورودی ۷۸)

تمرین : محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟

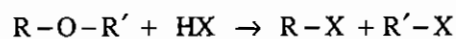


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

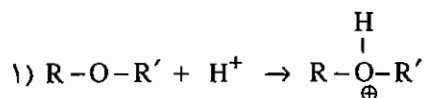


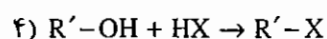
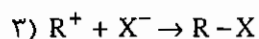
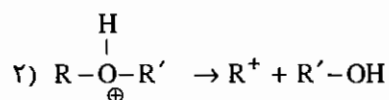
واکنش‌های اترها

اترها نسبت به نوکلئوفیل‌ها، محیط‌های قلیایی و اسیدی رقیق، بی‌اثر هستند به همین دلیل در بسیاری از واکنش‌ها به عنوان حلال عمل می‌کنند. اما در اثر محیط‌های اسیدی غلیظ شکسته می‌شوند. اگر محیط اسیدی، اسیدسولفوریک باشد محصول عمده آلکن است، ولی اگر محیط اسیدی، اسیدهای هالوژندار باشد، محصول عمده یک آلکیل هالید است. از اسیدهای هالوژندار برای شکستن پیوند اتری استفاده می‌شود. برای این منظور بهترین اسید هالوژندار HI است. ترتیب واکنش‌پذیری اسیدهای هالوژندار HI > HBr > HCl است.



مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



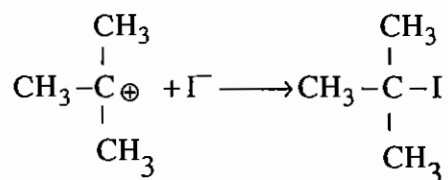
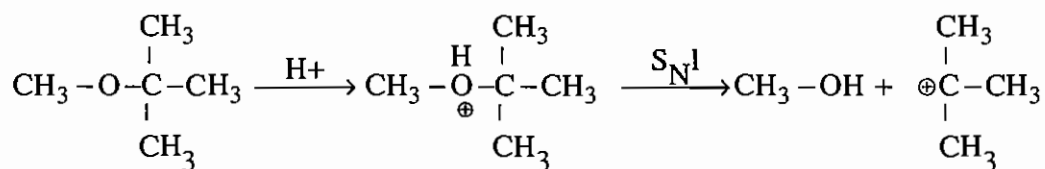


نکات:

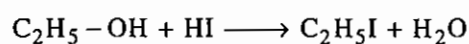
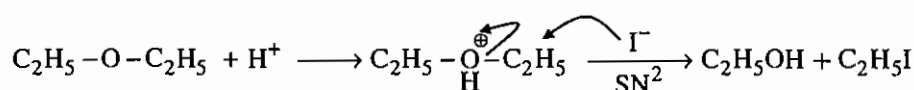
۱- به دلیل وجود کربوکاتیون در مکانیسم واکنش، امکان نوآرایی وجود دارد.

۲- اگر R گروه آلکیل نوع سوم باشد مکانیسم شبه $\text{S}_{\text{N}}1$ است و اگر نوع اول باشد مکانیسم شبه $\text{S}_{\text{N}}2$ خواهد بود.

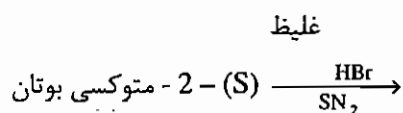
مثال :



و یا برای آلکیل نوع اول :



تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



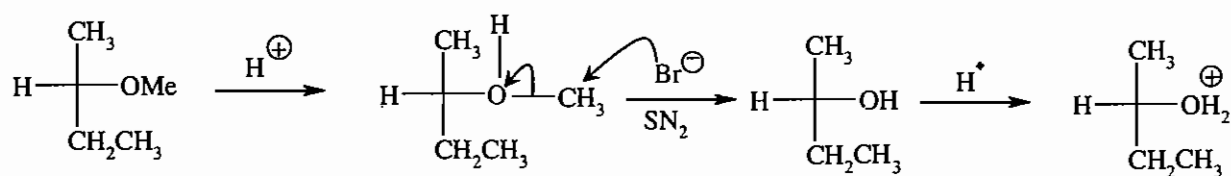
۲) (S) - 2 - بوتانول

۴) (S) - 2 - برموبوتان

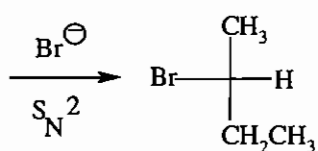
۱) (R) - 2 - بوتانول

۳) (R) - 2 - برموبوتان

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

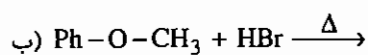
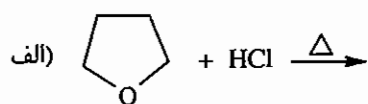


(S) - 2 بوتانول

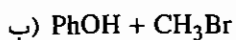
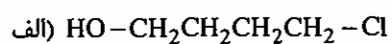


(R) - 2 - برموتان

تمرین : محصول واکنش های زیر چیست؟



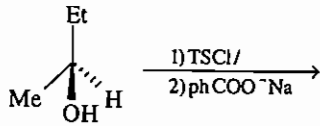
حل :



سوالات پایان فصل ششم

۱ - در واکنش زیر

(ورودی ۶۸)



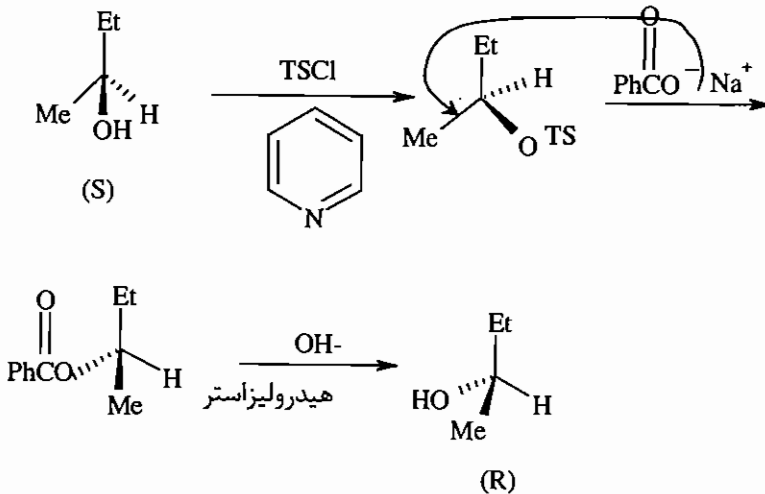
۲) کربن نامتقارن راسمیزه می‌شود.

۴) واکنش صورت نمی‌گیرد.

۱) انانتیومر الکل اولیه تهیه خواهد شد.

۳) ماده اولیه با همان آرایش مطلق به دست می‌آید.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۶۸)

۲ - برای شناسایی $R-CH(OH)CH_2CH_3$, $R-CH(OH)CH_3$ از یکدیگر کدام تست مناسب‌تر است؟

۲) تست یدوفرم

۴) ترکیب با یک کربوکسیلیک اسید

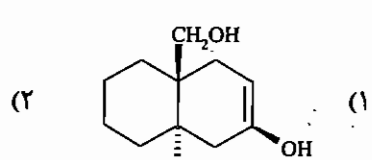
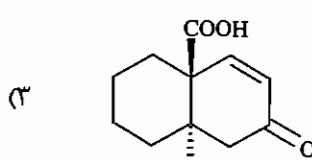
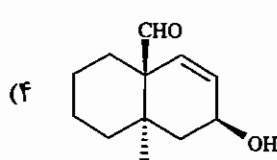
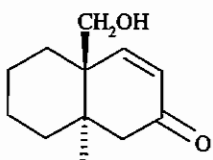
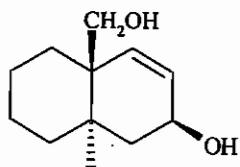
۱) اکسایش با انیدرید کرومیک

۳) ترکیب با بنزوئیل کلراید

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۴)

۲ - نتیجه اکسیداسیون ماده مقابل با MnO_2 کدام است؟

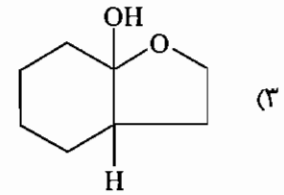
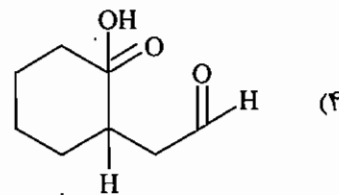
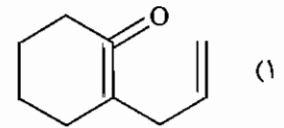
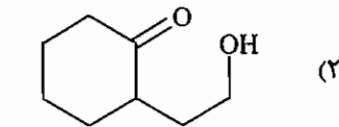
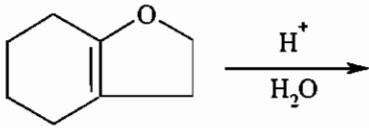


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

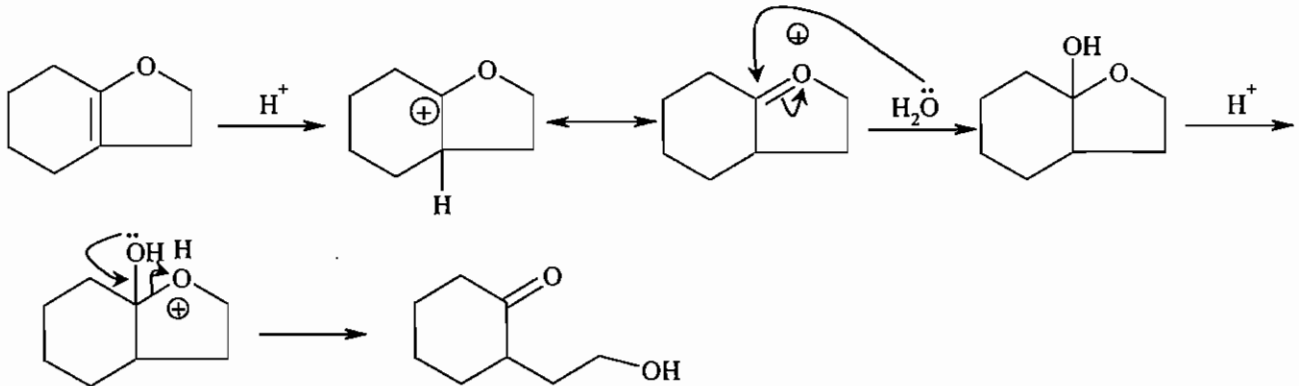
MnO_2 الکل‌های آلیلی و بنزیلی را اکسید می‌کند.

(ورودی ۷۹)

۴ - محصول واکنش زیر کدام است؟

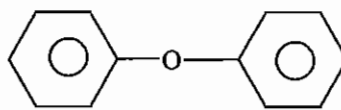
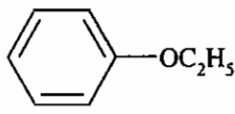
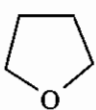


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



(ورودی ۷۹)

۵ - کدام یک از ترکیبات زیر را به روش ویلیامسون نمی توان تهیه کرد؟



C, A (۴)

B (۳)

A (۲)

C (۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

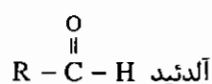
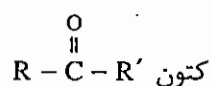
فصل هفتم

ترکیبات کربونیل

ترکیبات کربونیل

آلدئیدها و کتونها

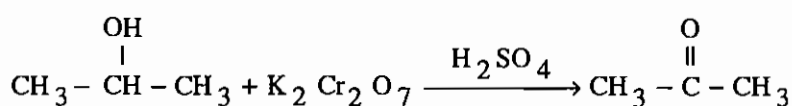
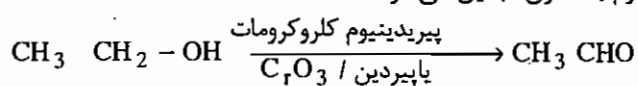
این دسته ترکیبات دارای گروه عاملی کربونیل هستند.

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$$


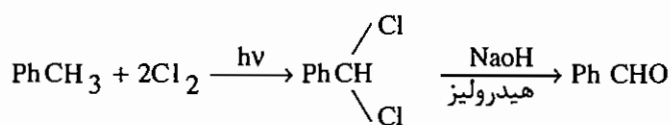
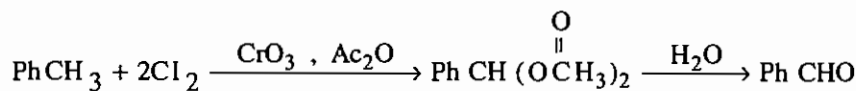
روش‌های تهیه آلدئیدها و کتونها

۱- اکسایش الکلها

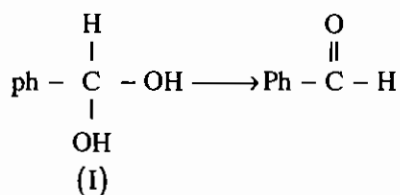
الکل‌های نوع اول در اثر اکسایش ملایم به آلدئید و الکل‌های نوع دوم به کتون تبدیل می‌شود.



۲- اکسایش متیل بنزنها:



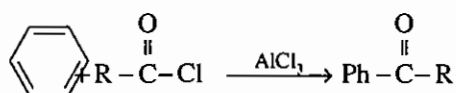
در این واکنش ابتدا حد واسط I تشکیل می‌شود که



با از دست دادن آب به آلدئید تبدیل می‌گردد.

تذکره: می‌توان به جای سود از محلول CaCO_3 نیز استفاده کرد.

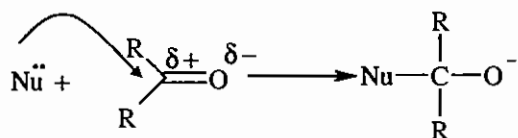
۳- تهیه کتون‌های آروماتیک



آسیلاسیون فریدل کرافتس

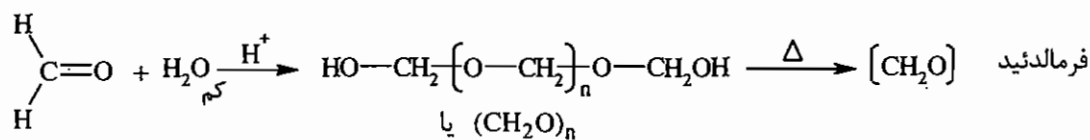
واکنش‌های آلدئیدها و کتون‌ها

واکنش‌های افزایشی به گروه کربونیل: گروه کربونیل مسطح است. از آنجایی که در آن اکسیژن کشنده الکترون است پس کربن دارای بار جزئی مثبت است و آمادگی حمله نوکلئوفیلی را دارد.

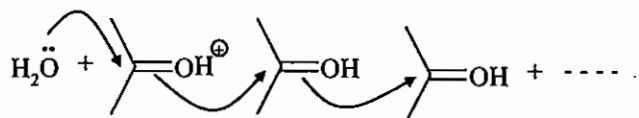


اگر Rها حجیم باشند و مزاحمت فضایی داشته باشیم سرعت واکنش کاهش می‌یابد. به همین دلیل سرعت واکنش‌های افزایش نوکلئوفیلی در آلدئیدها بیشتر از کتون‌ها است.

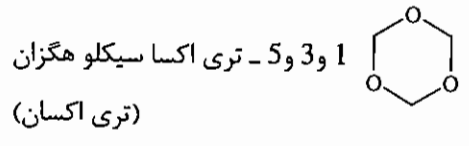
نکته: فرمالدئید در حضور مقادیر کم آب به پلیمر پلی فرمالدئید (پارافرمالددید) تبدیل می‌شود.



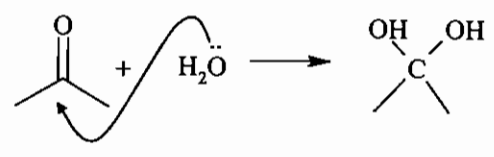
مکانسیم این واکنش به صورت



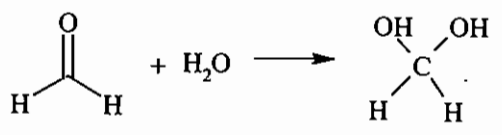
فرمالدئید را به صورت پارافرمالدئید و تری اکسان نیز نگهداری می کنند.



افزایش آب به گروه کربونیل:

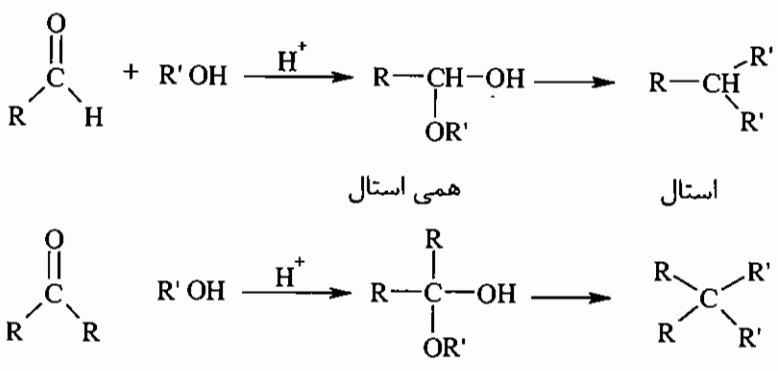


میزان درصد افزایش آب به ترکیبات کربونیل به مزاحمت فضایی اطراف گروه کربونیل بستگی دارد. به عنوان مثال فرمالدئید کاملاً با آب واکنش می دهد و آبپوشی شده است.

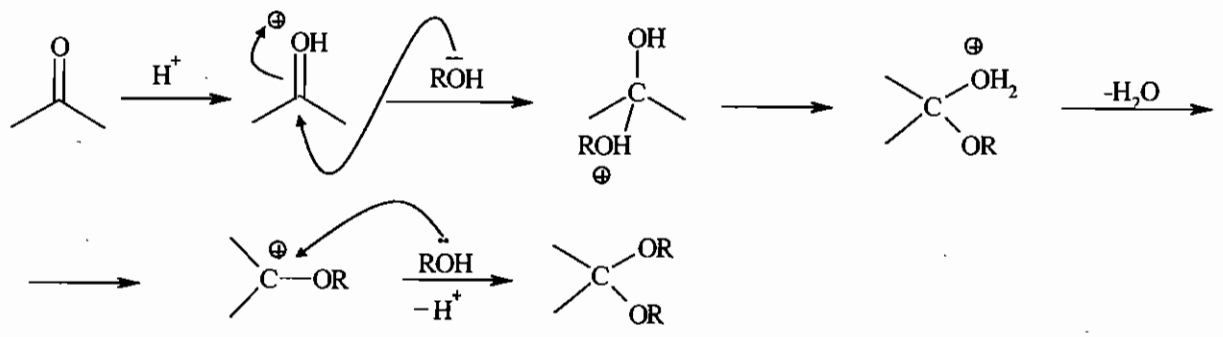


افزایش الکلها به آلدئیدها و کتونها:

افزایش الکلها به ترکیبات کربونیل در واکنش های افزایشی مشکل است. زیرا گروه R متصل به OH در الکل حجیم است و باید از کاتالیزور اسیدی استفاده شود تا بار مثبت روی کربن کربونیل تشدید شود.



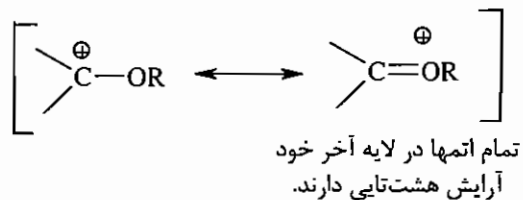
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



کربوکاتیون پایدار

نکات:

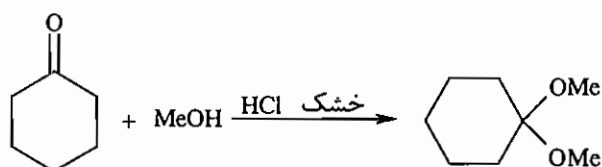
۱- کربوکاتیون حد واسط به دلیل وجود دو فرم رزونانسی، پایدار است.



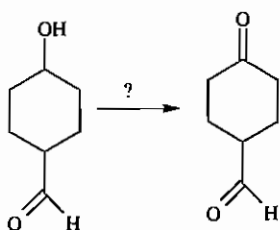
۲- استال‌ها و کتال‌ها در محیط قلیایی پایدارند. اما در محیط‌های اسیدی همراه با آب به مواد اولیه هیدرولیز می‌شوند. بنابراین در تهیه آن‌ها اسید به کار رفته، باید خشک باشد. آب حاصله شده از واکنش را باید از محیط واکنش خارج کرد. در حضور آب و محیط اسیدی استال و کتال دوباره به ترکیب کربونیل اولیه هیدرولیز می‌شود.

۳- تشکیل کتال و استال راهی برای محافظت از گروه کربونیل آلدئید یا کتون است.

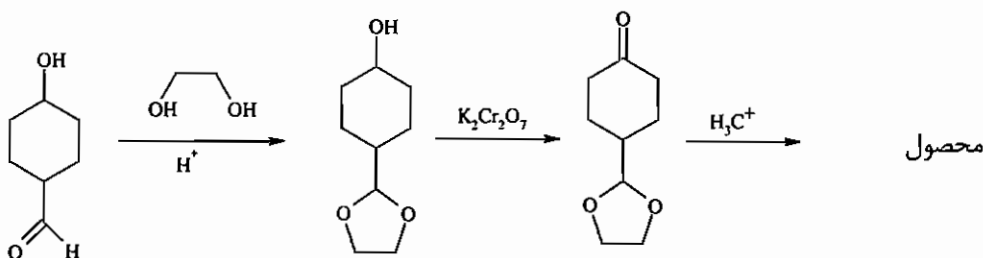
مثال :



تمرین : روشی برای تبدیل زیر پیشنهاد کنید.

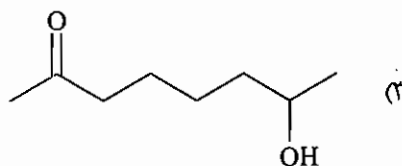
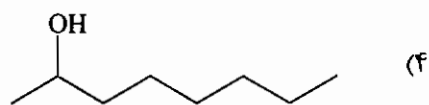
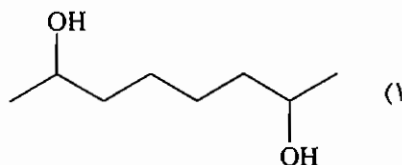
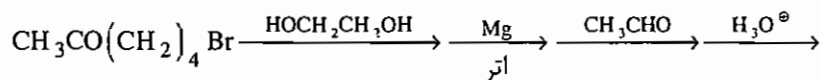


حل :

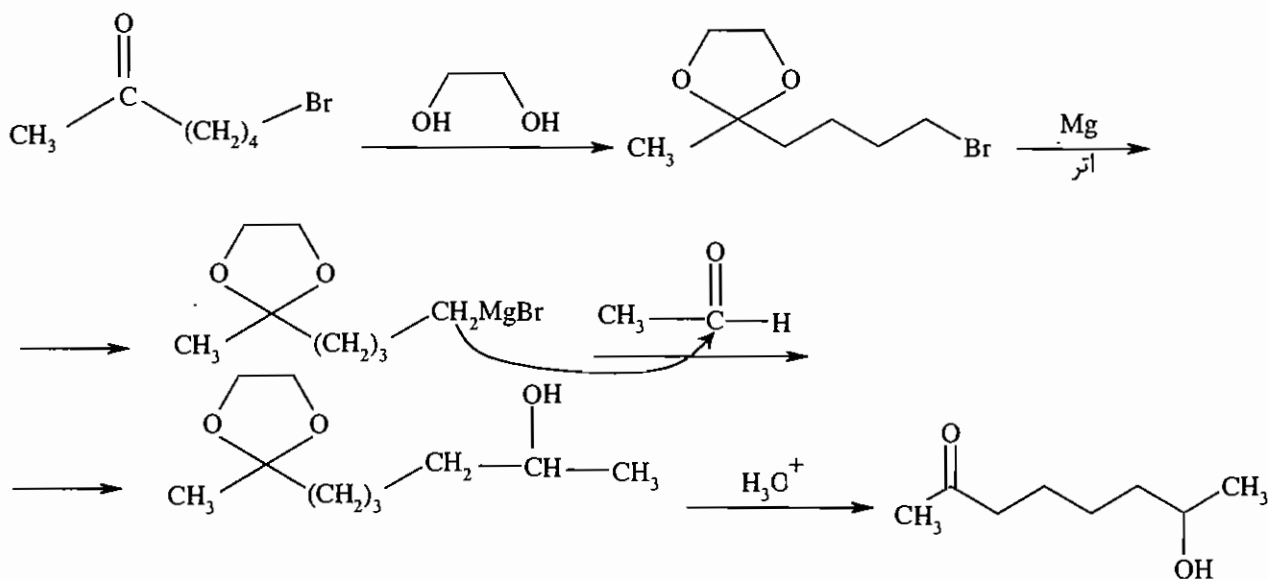


(ورودی ۷۴)

تمرین : محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟

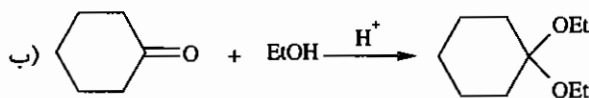
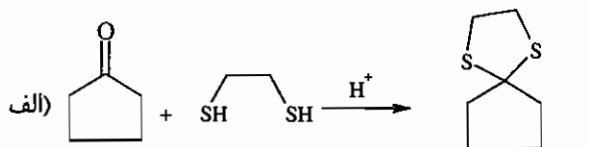


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

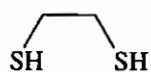
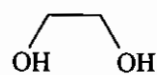


۴- استالها به دلیل مزاحمت فضایی کمتر درآلدئید، سریع تر از کتال تشکیل می شود.

تمرین : محصول واکنش های زیر چیست؟



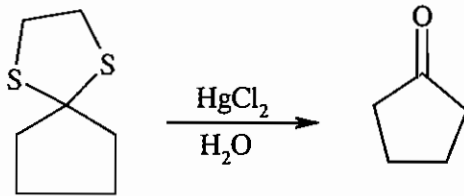
۵ - معمولاً برای محافظت آلدئیدها و کتونها از اتیلن گلیکول یا اتان تیول استفاده می شود.



اتیلن گلیکول

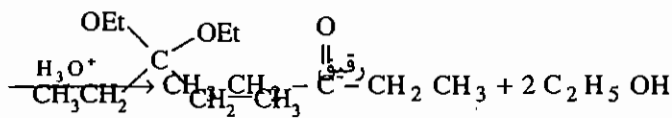
اتان تیول

تذکر : برای حفاظت زدایی و تبدیل تیو استال به کربونیل مربوطه از کلرید جیوه استفاده می‌کنیم. زیرا جیوه شدیداً گوگرد دوست است و با آن ترکیب پایداری می‌دهد.

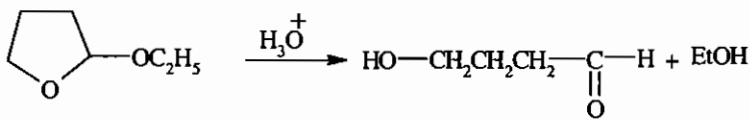


۶- در بین کتون‌های حلقوی سیکلوپنتانون سریع‌تر از بقیه تشکیل کتال می‌دهد.

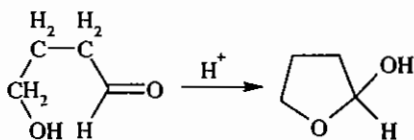
۷- استال‌ها و کتال‌ها در محیط اسیدی در حضور آب به مواد اولیه سازنده هیدرولیز می‌شوند.



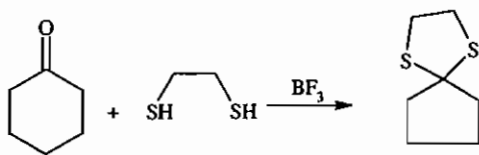
مثال :



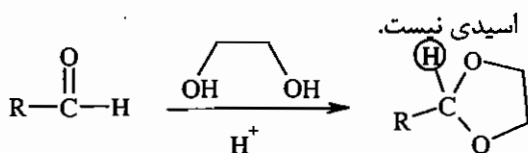
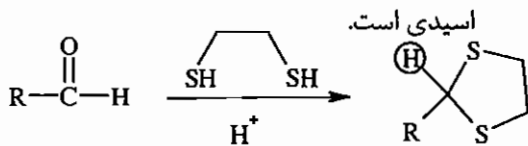
تذکر : ترکیبات با دو عامل الکل و کربونیل می‌توانند همی استال حلقوی پنج‌تایی یا شش‌تایی تشکیل دهند.



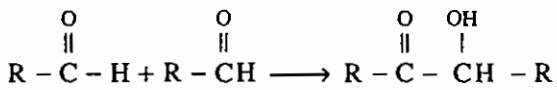
تذکر : به جای کاتالیزور H^+ می‌توان از اسید لوئیس نیز استفاده کرد.



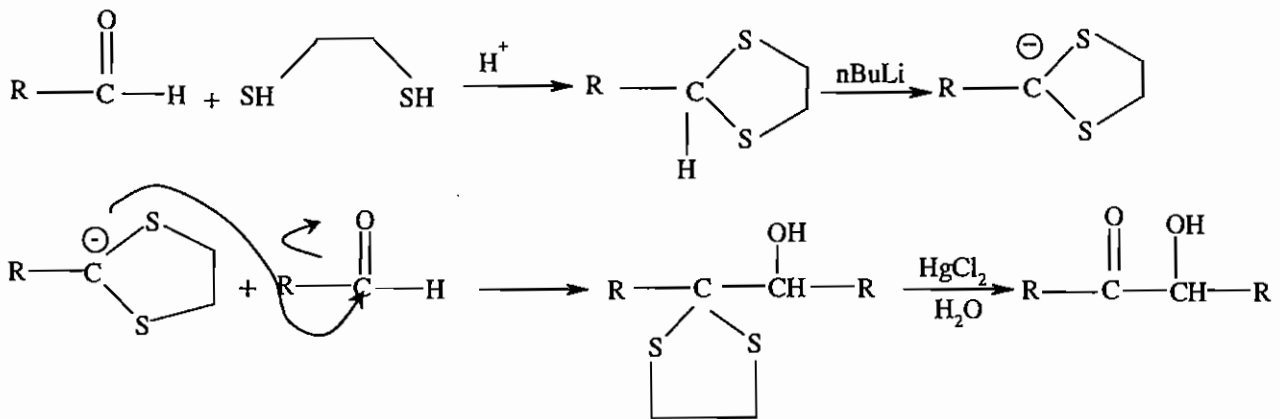
نکته : پروتون‌های آلدئیدی در تیواستال‌ها اسیدی‌تر از استال‌ها هستند.



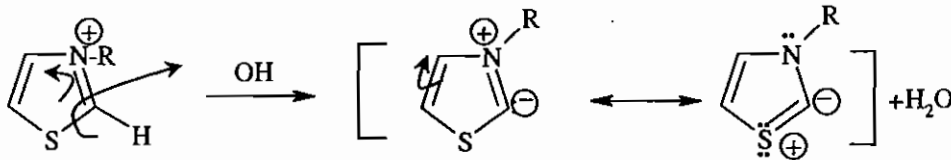
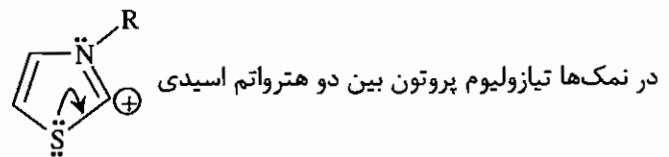
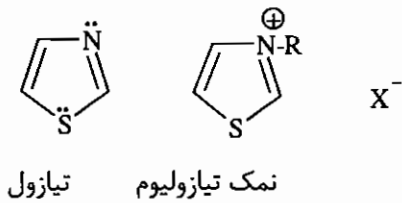
نکته: با توجه به این که تهیه آنیون آسیل ($R-C(=O):^-$) به طریق مستقیم یعنی جدا کردن هیدروژن آلدئیدی به صورت H^+ امکان پذیر نیست، از طریق تیواستال حاصل از آلدئید عمل می کنند. به عنوان مثال فرض کنید می خواهیم واکنش زیر را انجام دهیم.



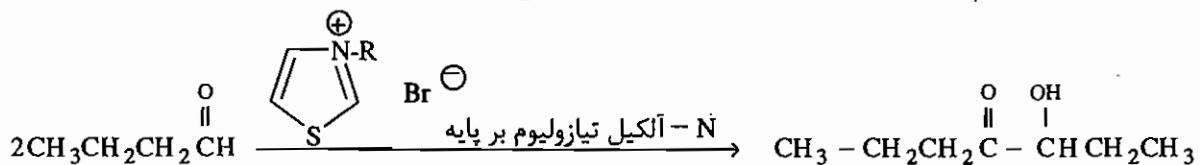
به طور مستقیم امکان پذیر نیست باید از روش زیر عمل کنیم:



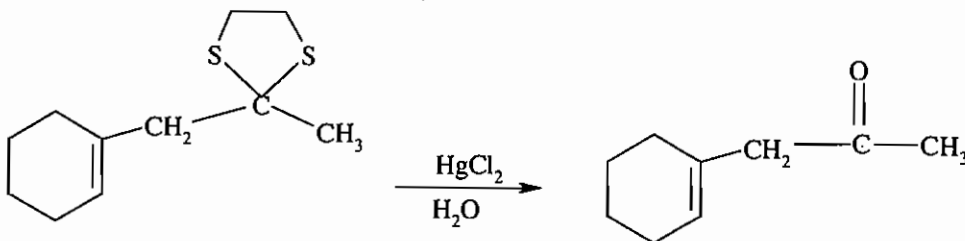
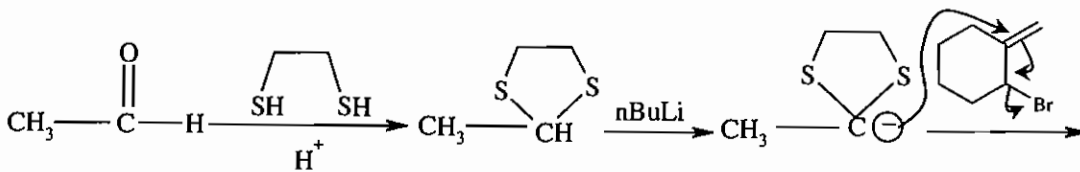
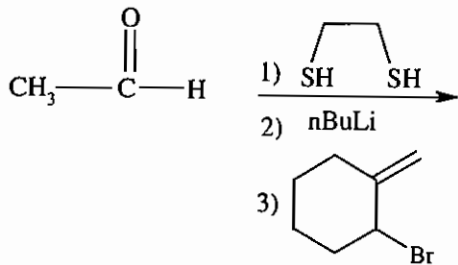
همین عمل را می توان با استفاده از نمک های تiazولیوم نیز انجام داد. این نمک ها از آلکیل دار کردن نیتروژن تiazول حاصل می شوند.



در حضور نمک های تiazولیوم آلدئیدها به α - هیدروکسی کتون ها تبدیل می شود مثال:

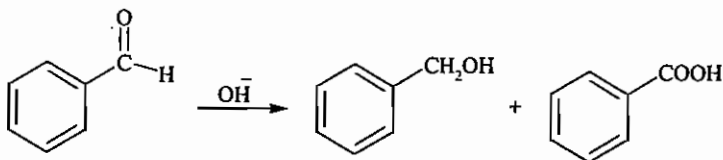


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



واکنش کانیزارو

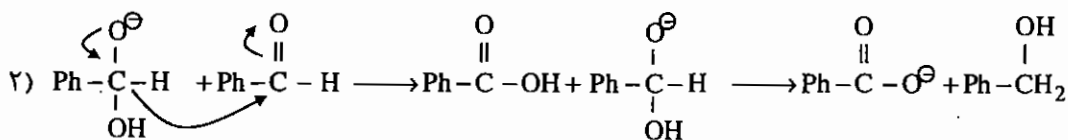
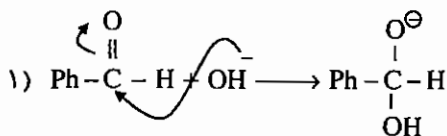
آلدئیدهایی که هیدروژن α ندارند در محیط قلیایی قوی (OH^-) دچار یک واکنش خود اکسایش - کاهش می‌شوند و یک الکل و اسید از جنس همان آلدئید ایجاد می‌کنند.



بنزیل

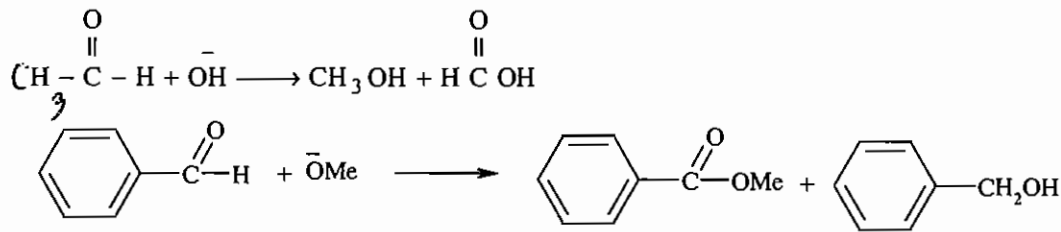
بنزوئیک اسید

مکانیسم این واکنش در ابتدا شامل افزایش نوکلئیتیکی OH^- به کربن کربونیل است:



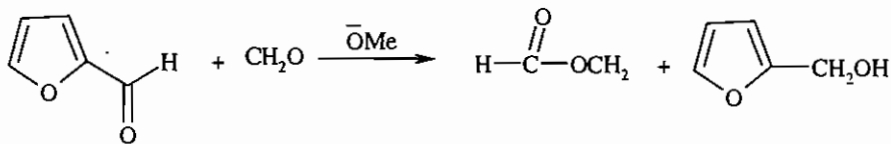
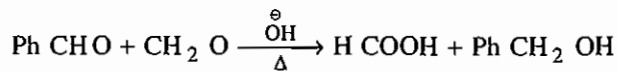
نکته : بازهایی مانند OH^- ، EtO^- و MeO^- می‌توانند برای این واکنش به کار روند.

مثال :



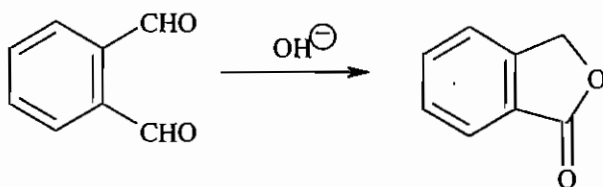
تذکر : اگر به جای OH^- از OR^- استفاده شود محصول واکنش یک استروالکل است.

واکنش کانیزارو متقاطع: اگر دو آلدئید متفاوت که هیدروژن α ندارند، با هم مخلوط کنیم و با سود حرارت دهیم، چهار محصول متفاوت حاصل می‌شود. ولی اگر یکی از آلدئید فرمالدئید باشد، به دلیل ممانعت فضایی کمتر OH^- ابتدا به کربن کربونیل فرمالدئید حمله می‌کند و همیشه فرمالدئید به فرمیک اسید اکسید می‌شود. به چنین واکنشی کانیزارو متقاطع گفته می‌شود.



متیل فرمات

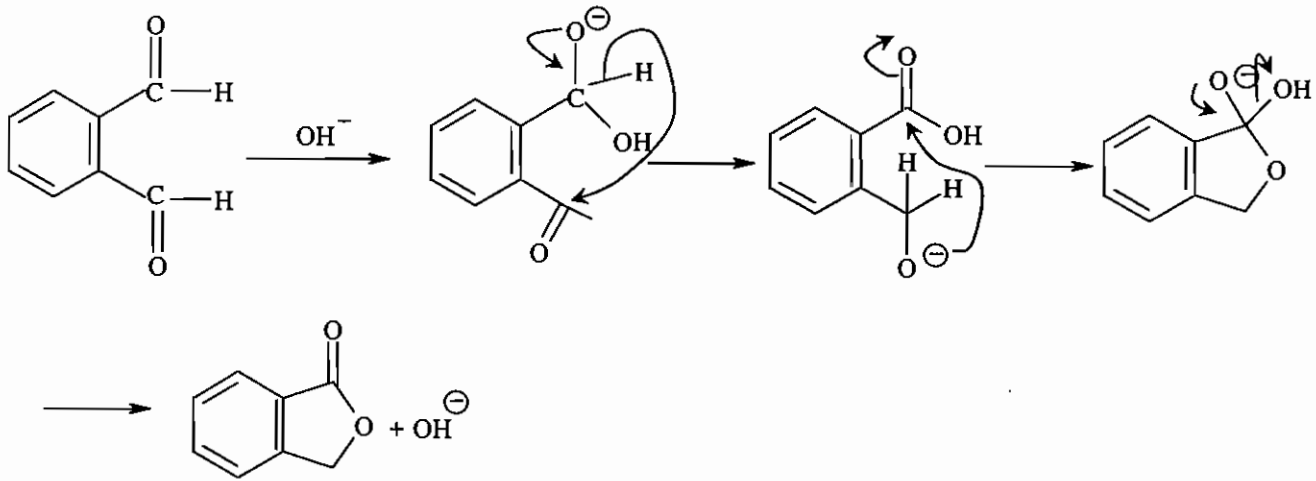
(ورودی ۶۹)



تمرین : واکنش مقابل از کدام دسته است؟

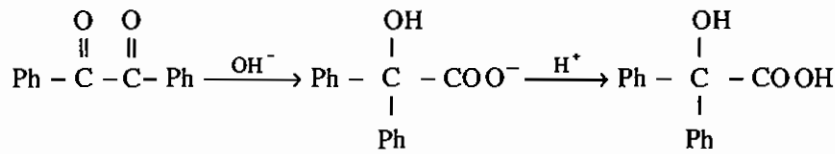
- (۱) تراکم کلایزن
- (۲) تراکم آلدولی
- (۳) واکنش کانیزارو
- (۴) واکنش هافمن

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

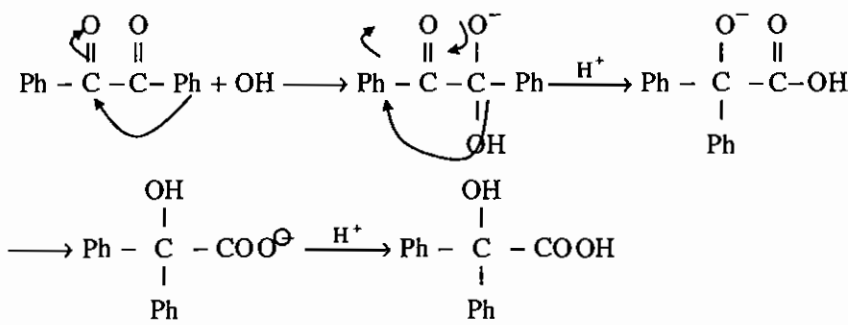


نوآرایی بنزیلیک

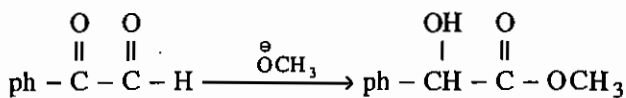
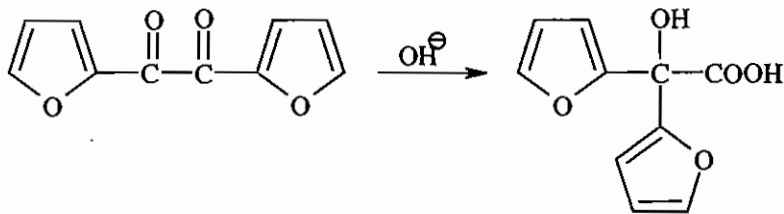
α - دی کتون‌ها (ترکیبات با دو گروه کربونیل کنار هم) در محیط قلیایی دچار نوآرایی بنزیلیک می‌شوند.



مکانیسم این واکنش در ابتدا شامل افزایش نوکلئوفیلی OH^- به یکی از $-\text{C}-$ ها است.

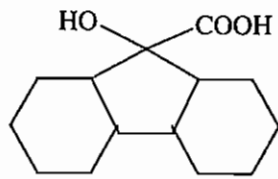
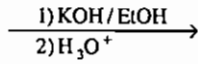
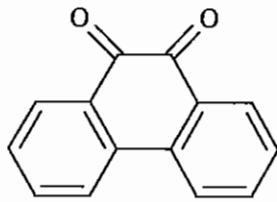


مثال :

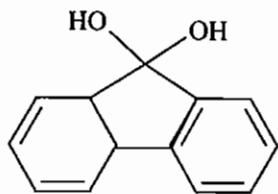


تمرین : محصول واکنش مقابل چیست؟

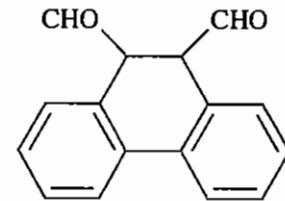
(ورودی ۶۹)



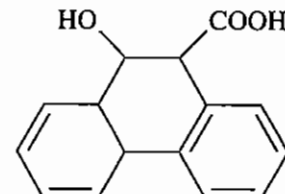
(۲)



(۴)

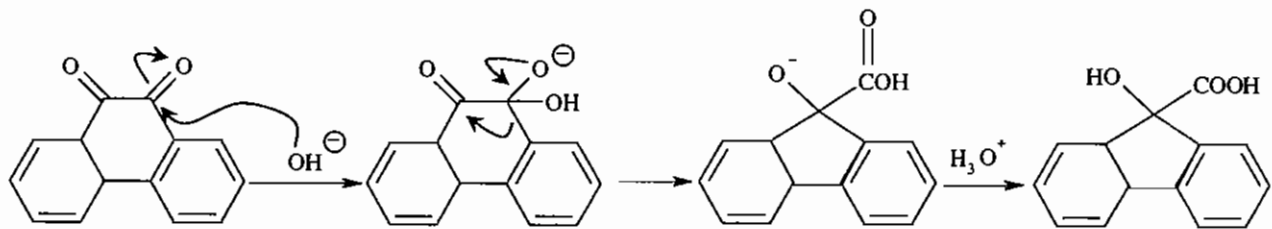


(۱)



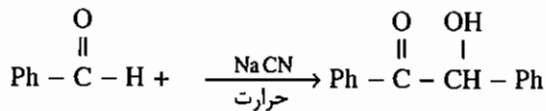
(۳)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

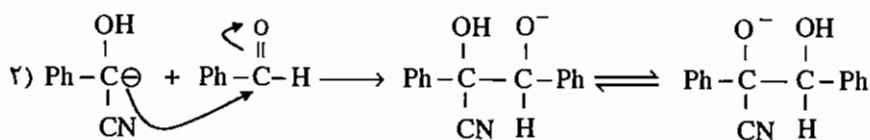
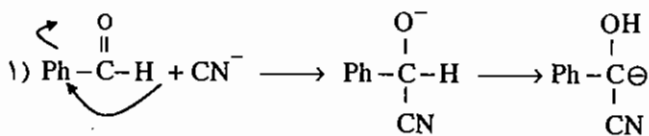


تراکم بنزوئین

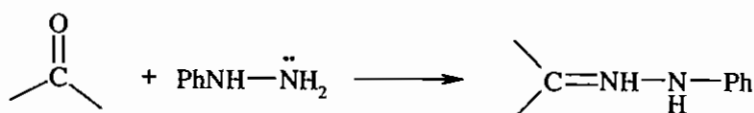
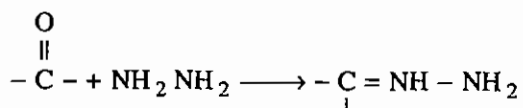
اگر آلدئیدهای آروماتیک مثل بنزآلدئید را در حضور مقادیر کاتالیزوری NaCN حرارت دهیم تراکم بنزوئین صورت می‌گیرد:



مکانیسم این واکنش نیز در ابتدا شامل افزایش نوکلئوفیلی CN^- به کربونیل بنزآلدئید است.

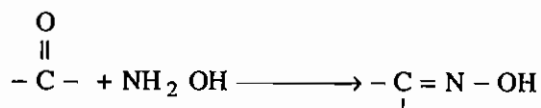


واکنش آلدئیدها و کتون‌ها با هیدرازین و فنیل هیدرازین:

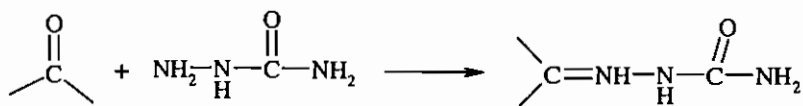


واکنش آلدئیدها و کتون‌ها با هیدروکسیل آمین:

از افزایش نوکلئوفیلی هیدروکسیل آمین بر ترکیبات کربونیل اکسیم‌ها حاصل می‌شود.

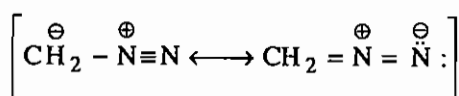


واکنش آلدئیدها و کتون‌ها با سمی کاربازید:

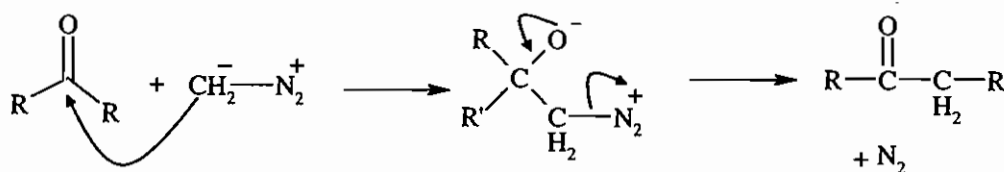


افزایش دی‌آزومتان به آلدئیدها و کتون‌ها:

دی‌آزومتان ترکیبی به ساختار $\text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^-$ است که دو فرم رزونانسی دارد:



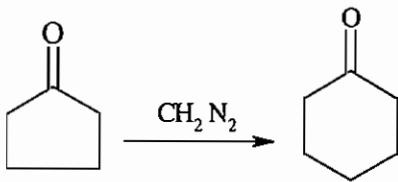
و می‌تواند به آلدئیدها و کتون‌ها افزایش نوکلئوفیلی انجام دهد.



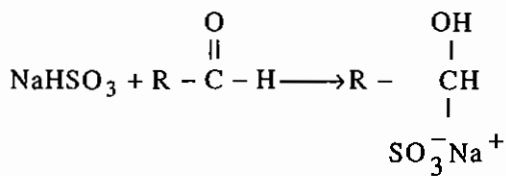
نکته: محصول زیر نیز می‌تواند به عنوان محصول فرعی تشکیل شود.



مثال :



افزایش سدیم هیدروژن سولفیت بر آلدئیدها و کتون‌ها:



سدیم هیدروژن سولفیت (سدیم

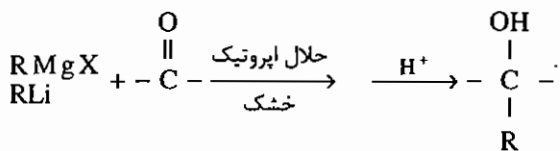
رسوب سفید

بی‌سولفیت)

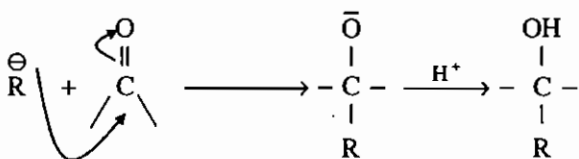
کتون‌ها با این واکنشگر واکنش نمی‌دهند.

نکته : این واکنش روشی برای جدا کردن آلدئیدها از کتون‌ها است.

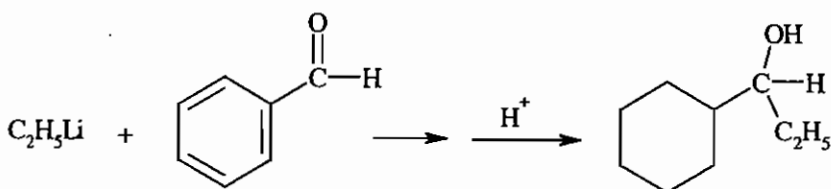
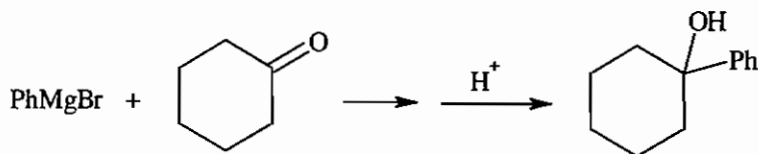
افزایش معرف گرینیارد و RLi بر آلدئیدها و کتون‌ها:



مکانیسم واکنش به صورت زیر است:

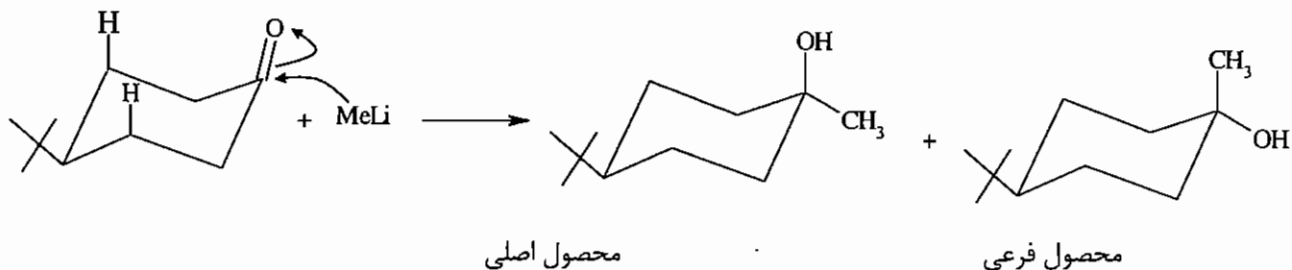


مثال :



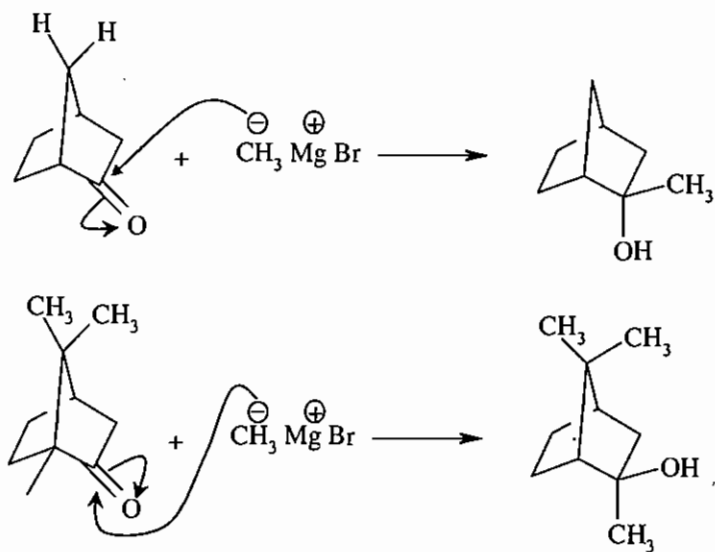
نکات:

۱- در واکنش معرف گرینیار با سیکلوهگزانون افزایش از سمتی صورت می‌گیرد که برهم کنش‌های 1 و 3 در محصول حداقل باشد. یعنی افزایش از سمت استوایی ارجح است.



اگر در موقعیت 3 نسبت به گروه کربونیل گروه متیل قرار دهیم، ارجحیت حمله از موقعیت استوایی بیشتر می‌شود.

۲- در ترکیبات پلی‌سیکلیکی حمله از جای با مزاحمت کمتر صورت می‌گیرد.

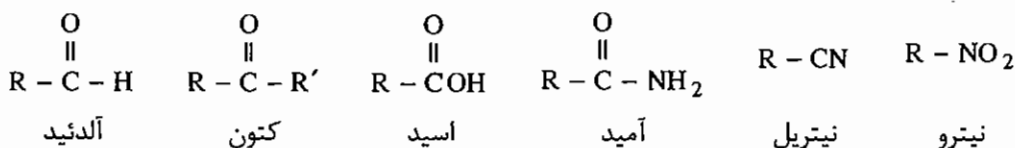


۳- ترکیبات آلی فلزی مس R₂CuLi و آلی فلزی کادمیم R₂Cd قادر به افزایش نوکلئوفیلی به آلدهیدها و کتون‌ها نیستند.

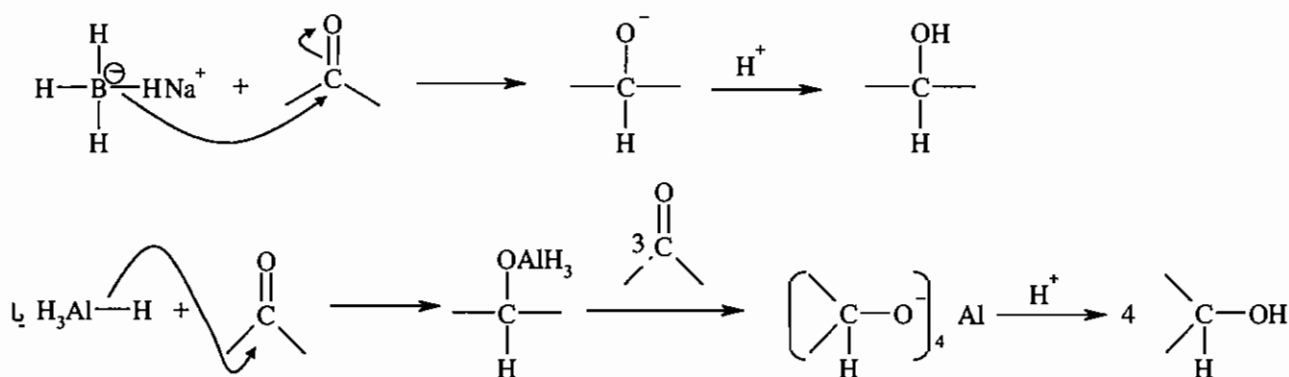
واکنش آلدهیدها و کتون‌ها با واکنشگرهای احیاء کننده:

واکنشگرهای مورد استفاده عبارتند از لیتیم آلومینیم هیدرید (LiAlH₄) و سدیم بورهیدرید (NaBH₄)

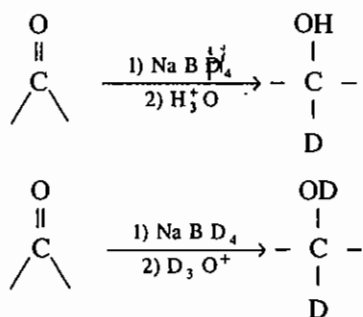
لیتیم آلومینیم هیدرید در حلال اپروتیک خشک استفاده می‌شود و می‌تواند بسیاری از ترکیبات مثل آلدهیدها، کتون‌ها، استرها، اسیدها و آمیدها، نیتریل‌ها، نیتروها و آلکین‌ها را احیاء کند. ولی سدیم بورهیدرید احیاءکننده متوسطی است و آلدهیدها و کتون‌ها را به راحتی احیاء می‌کند. هر دو این واکنشگرها چهاریون هیدرید H[⊖] را برای حمله نوکلئوفیلی به گروه کربونیل فراهم می‌کنند.



مکانیسم احیا توسط این واکنشگرها به صورت زیر است:

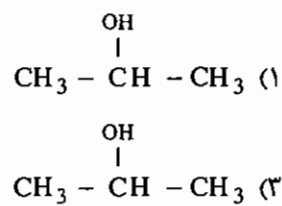
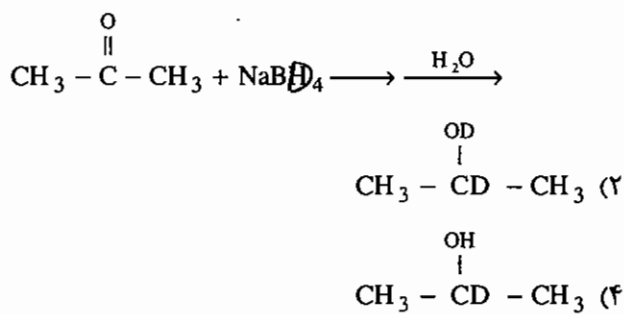


مثال :

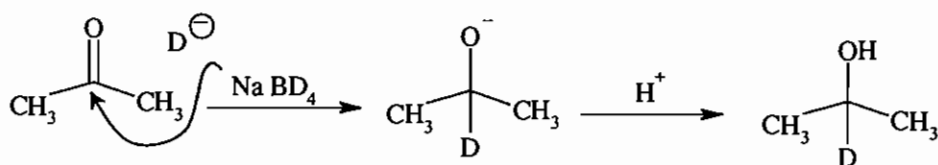


(ورودی ۶۸)

تمرین : محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟



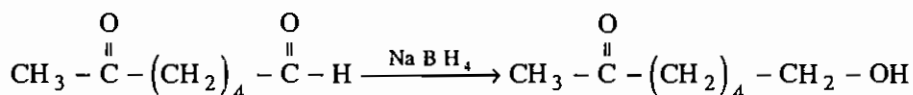
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



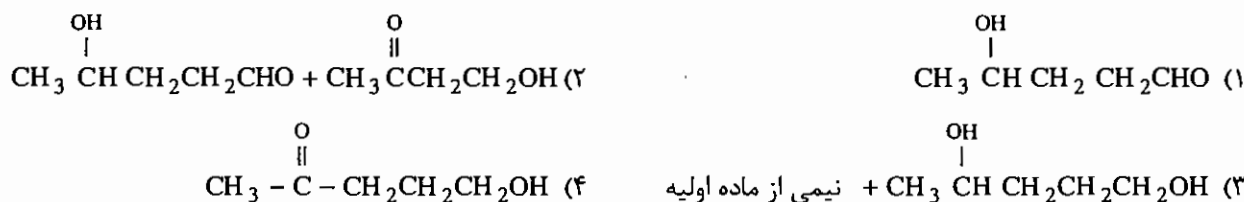
نکات:

۱- $\text{LiAlH}(\text{OR})_3$ نیز مانند LiAlH_4 عمل می کند ولی فقط یک یون هیدرید تولید می کند.

۲- اگر در ترکیب هم عامل آلدئیدی و هم عامل کتونی وجود داشته باشد، عامل آلدئیدی زودتر احیا می شود. زیرا ممانعت فضایی در اطراف عامل آلدئیدی کمتر و افزایش نوکلئوفیلی به آن سریع تر است.



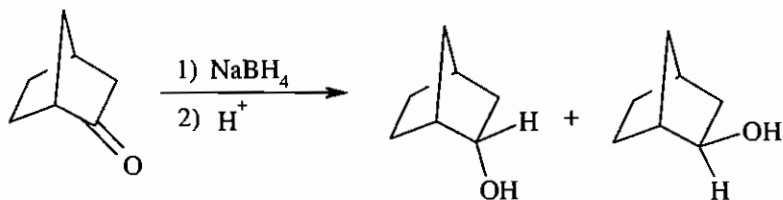
تمرین : محصول عمده واکنش $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ با یک مول NaBH_4 (ورودی ۶۸ و ۷۳)



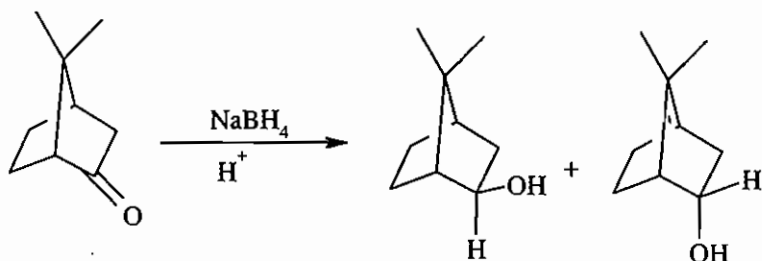
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

آلدئیدها به دلیل ممانعت فضایی کمتر راحت تر از کتون ها احیا می شوند.

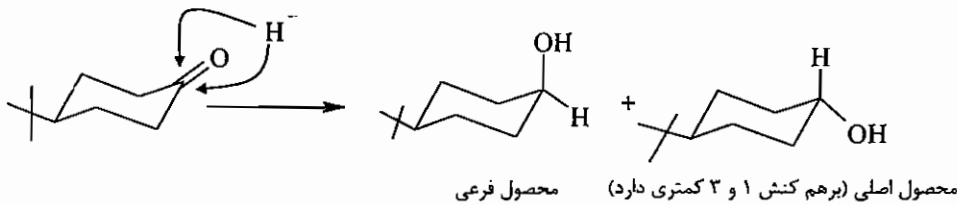
۳- معرف احیاکننده همیشه از سمت با ممانعت فضایی کمتر (یعنی خلوت تر) به ترکیبات کربونیل اضافه می شود.



تذکر : دو محصولی نسبت به هم دیاسترنومر هستند.

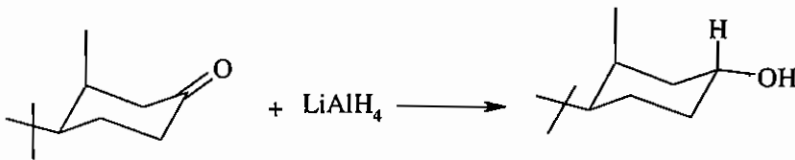


۴- در مورد افزایش H^{\ominus} به سیکلوهگزانون افزایش از سمتی صورت می‌گیرد که محصول حاصل برهم کنش 1 و 3 کمتری داشته باشد.

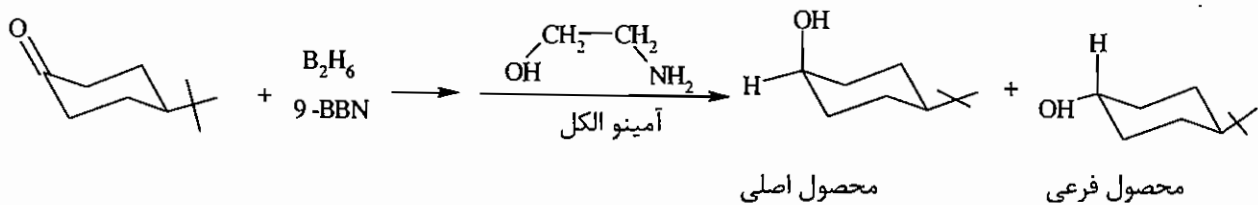


تذکر : دو محصول نسبت به هم دیاسترنومر هستند و واکنش فضاگزین است.

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

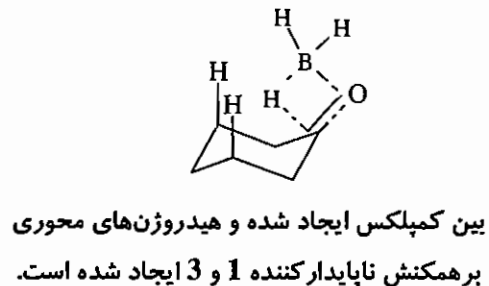
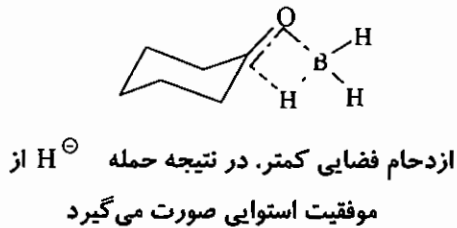


ولی اگر از B_2H_6 یا $(BH_3)_2$ یا 9-BBN به عنوان واکنشگر احیاکننده استفاده کنیم نسبت محصولات گفته شده برعکس می‌گردد.

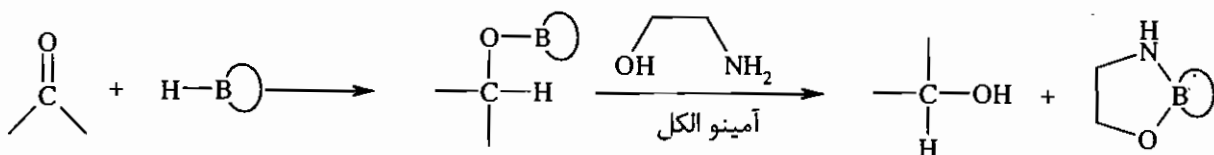


علت: در مورد $LiAlH_4$ یا $NaBH_4$ عامل افزایش H^{\ominus} است ولی در مورد B_2H_6 بور ابتدا به عنوان اسیدلوئیس جفت الکترون غیرپیوندی اکسیژن را می‌گیرد و سپس H^{\ominus} مهاجرت می‌کند.

یعنی از حد واسط زیر عبور می‌کند و این حدواسط درجایی تشکیل می‌شود که ممانعت فضایی حداقل باشد.

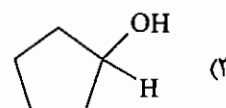
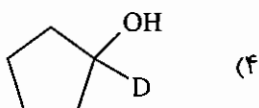
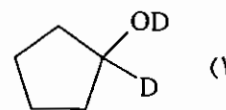
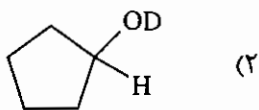
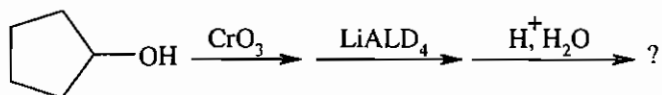


تذکر : نقش آمینوالکل جداکردن آلکوکسی از بوراست.

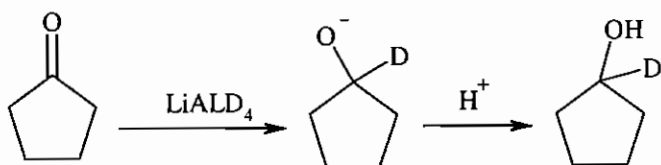


تمرین : محصول نهایی واکنش زیر چیست؟

(ورودی ۸۶)



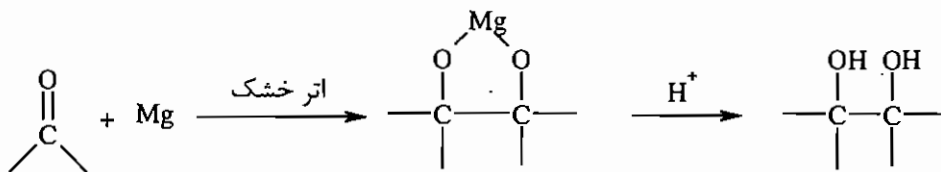
حل : ابتدا CrO_3 الکل را به کتون اکسید می کند سپس با LiAlD_4 احیا می شود و با H^+ تبدیل به الکل می شود.



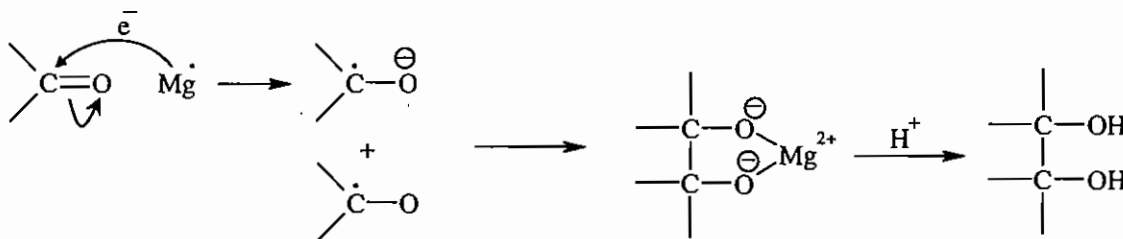
و گزینه ۴ صحیح می باشد.

واکنش پیناکول

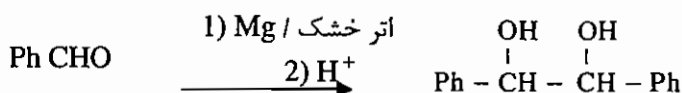
آلدئیدها و کتون ها در حضور فلز منیزیم در حلال اپروتیک خشک به دی ال متقارن تبدیل می شوند.



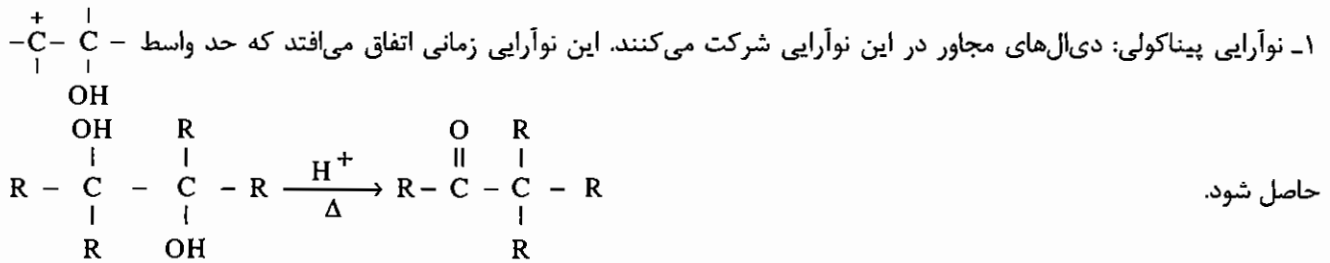
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



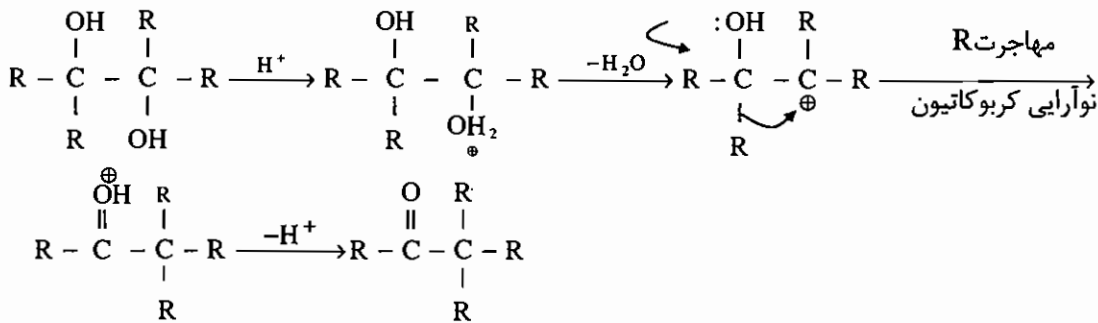
مثال :



واکنش‌های دی‌ال‌ها

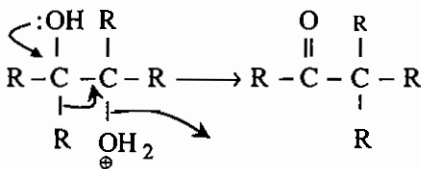


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



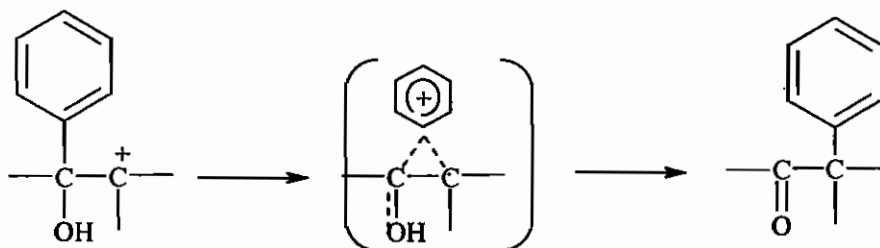
کربوکاتیون پایدار

اعتقاد بر این است که خروج گروه ترک‌کننده و مهاجرت هم‌زمان است.

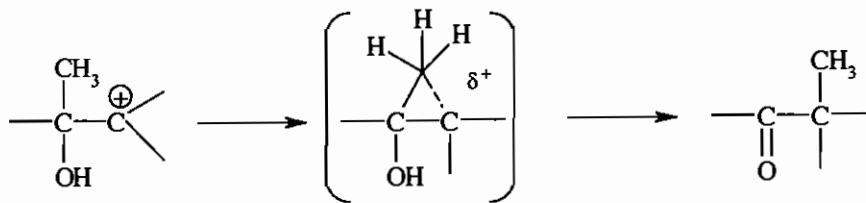


نکات:

- ۱- حدواسط مهم این نوآرایی $\text{-C}^+ \text{-C-}$ است.
- ۲- کربوکاتیون ابتدا درجایی تشکیل می‌شود که پایدارتر باشد.
- ۳- گروهی که مهاجرت می‌کند نسبت به گروه ترک‌کننده آنتی است.
- ۴- ترتیب مهاجرت گروه‌ها به صورت: $\text{Ph} > \text{H} > \text{R}$ است. این ترتیب را می‌توان با حالت گذار واکنش توجیه کرد. اگر در حالت گذار کربن مهاجرت‌کننده بتواند چهار ظرفیت کربن را حفظ کند، انرژی اکتیواسیون کمتر از زمانی است که ظرفیت کربن بیشتر از چهارمی‌شود. در نتیجه در زمانی که ظرفیت کربن بیشتر از چهار است مهاجرت به کندی صورت می‌گیرد. حالت گذارها به صورت زیر است:

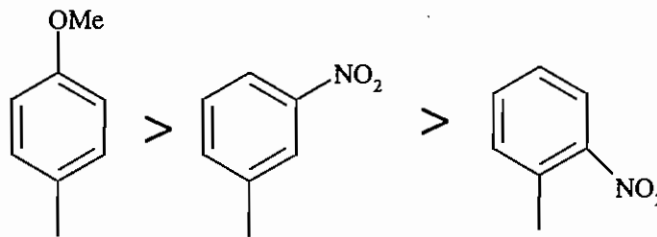


کربن مهاجرت‌کننده چهار ظرفیت دارد و حالت گذار پایدار است.



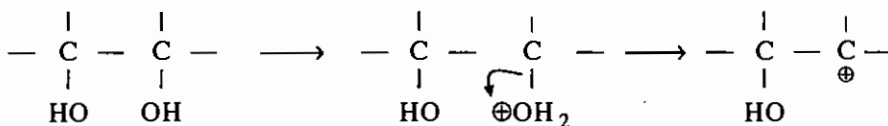
کربن مهاجرت کننده پنج ظرفیت دارد پس حالت گذار ناپایدار است.

از آنجایی که در حالت گذار، در روی حلقه بار مثبت در حال شکل گیری است، اگر گروه‌های الکترون دهنده در موقعیت ارتو و پارا حلقه فنیل باشد بار مثبت را پایدارتر می‌کند و سرعت مهاجرت افزایش می‌یابد. وجود گروه‌های الکترون کشنده در موقعیت ارتو یا پارا سرعت مهاجرت را کاهش می‌دهد. موقعیت متا به اندازه موقعیت‌های ارتو پارا اثر ندارد. به عنوان مثال ترتیب سرعت مهاجرت گروه‌های فنیل زیر به صورت نشان داده شده است.



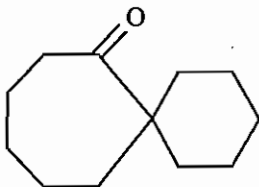
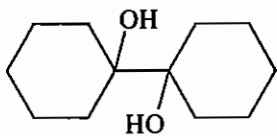
۵- ترکیباتی که حدوسط نوآرایی پیناکولی را فراهم می‌کنند عبارتند از:

الف) دی‌ال‌های مجاور هم

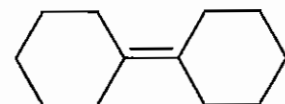


(ورودی ۷۲)

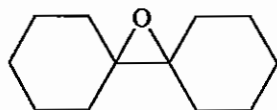
تمرین : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



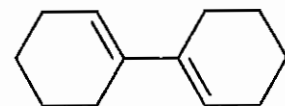
(۲)



(۱)



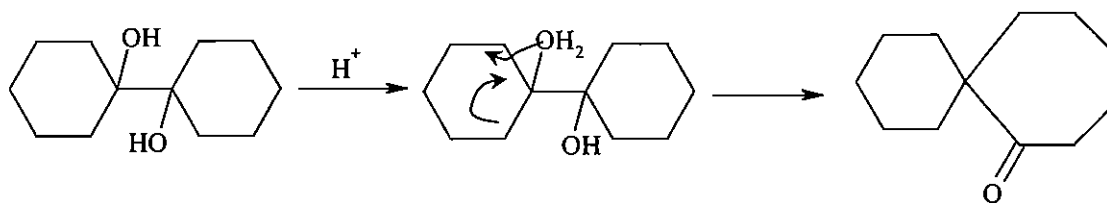
(۴)



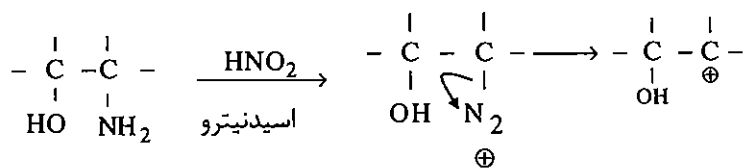
(۳)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

نوآرایی پیناکولی به صورت زیر انجام می‌شود:

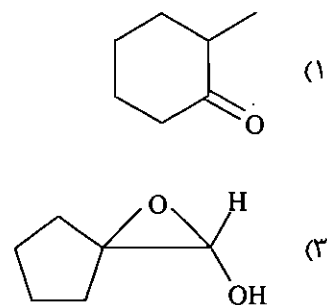
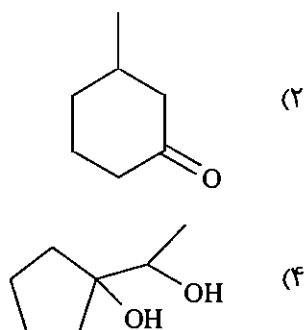
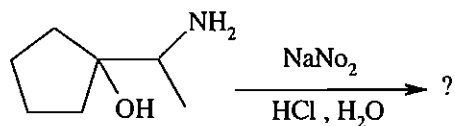


ب) آمینوآلکلهای نوع اول



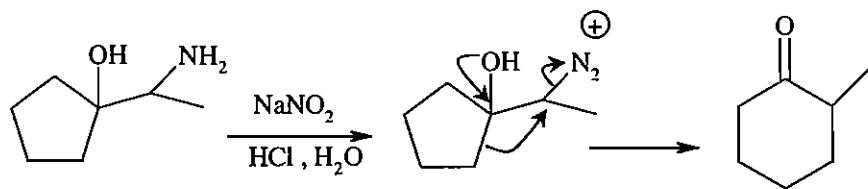
(ورودی ۷۰)

تمرین : محصول واکنش زیر کدام است؟

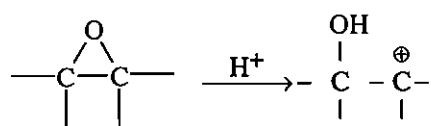


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

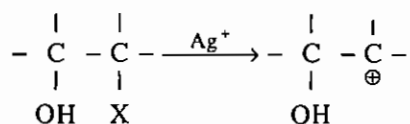
نوآرایی پیناکولی



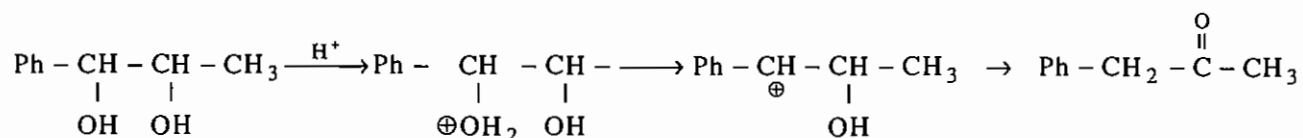
ج) اپوکسیدها



د) هالوهیدرین‌ها

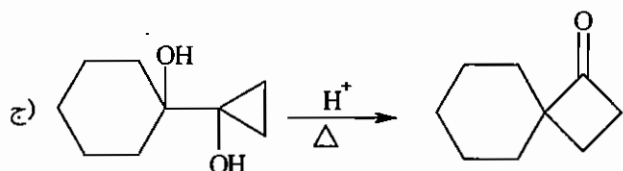
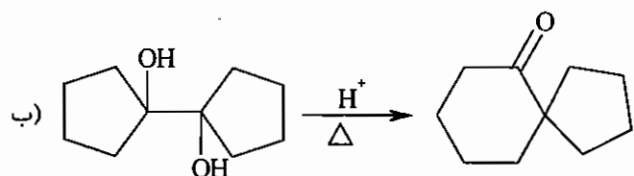
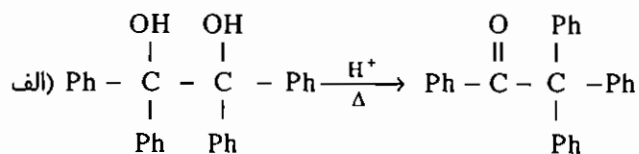


مثال :

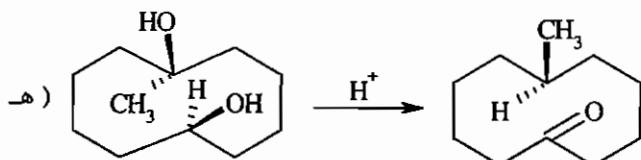
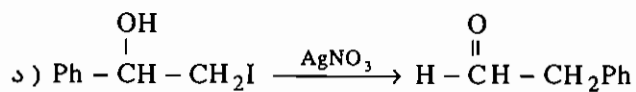


نکته : کربوکاتیون بنزیلی پایدارتر است.

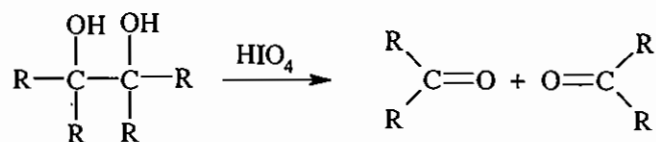
تمرین : محصول واکنش‌های زیر چیست؟



تذکر مهم: در نوآرایی پیناکولی ابتدا مشخص کنید کربوکاتیون کجا تشکیل می‌شود.



۲- واکنش دی‌ال‌های مجاور باپریدیک اسید (HIO_4)



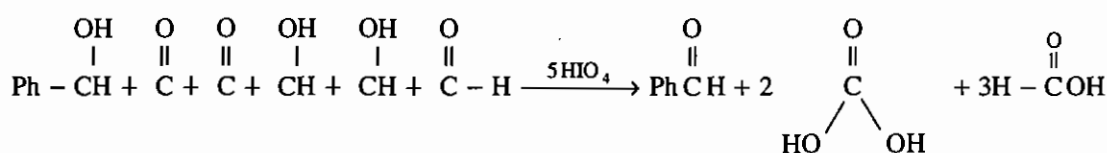
نکات:

۱- علاوه بر دی‌ال‌های مجاور α - هیدروکسی کتون‌ها، α - هیدروکسی آلدئیدها و α - دی‌کتون‌ها نیز در این واکنش شرکت می‌کنند.

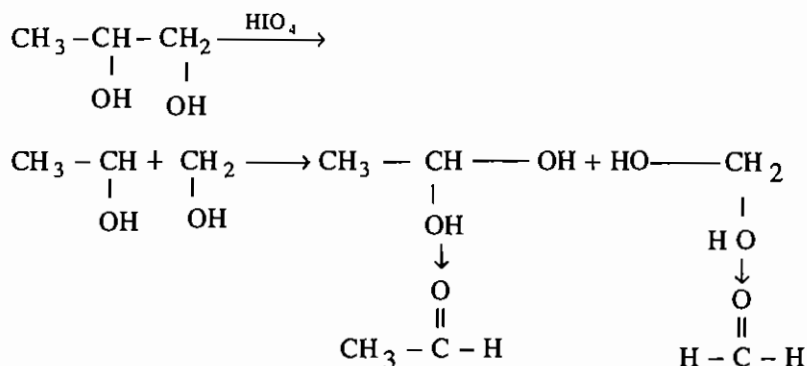


۲- به اندازه تعداد پیوندهای که شکسته می‌شود HIO_4 مصرف می‌شود.

مثال:

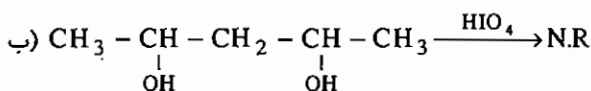
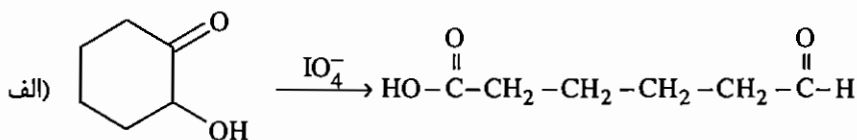


تذکره: برای به‌دست آوردن محصول، پیوند بین دی‌ال یا دی‌کتون مجاور را می‌شکنیم و به ازای هر شکست یک OH قرار می‌دهیم. وقتی دو یا سه OH روی یک کربن باشد آن ترکیب ناپایدار است و آب از دست می‌دهد. پس یک مولکول آب حذف می‌کنیم و به‌جای آن روی اکسیژنی که هیدروژن را از دست داده پیوند دوگانه قرار می‌دهیم. مثال:

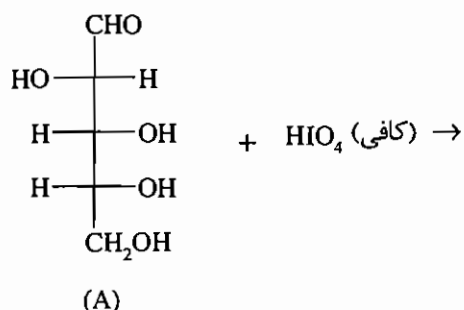


تذکره: NaIO_4 و تترااستاب سرب $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ نیز مانند HIO_4 عمل می‌کنند.

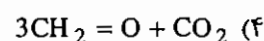
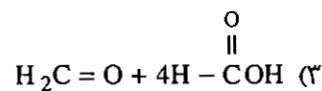
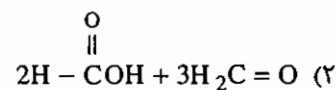
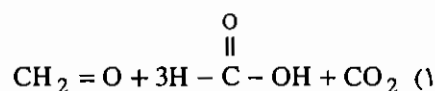
مثال:



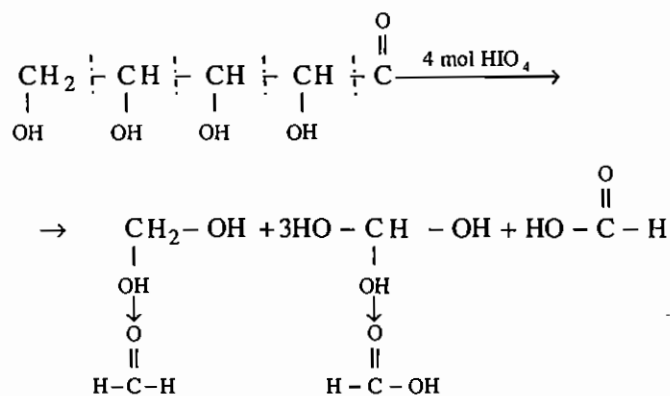
(ورودی ۷۷)



تمرین : ترکیب A در اثر واکنش با HIO_4 چه محصولاتی تولید می‌کند؟



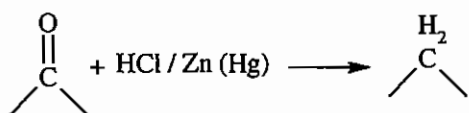
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



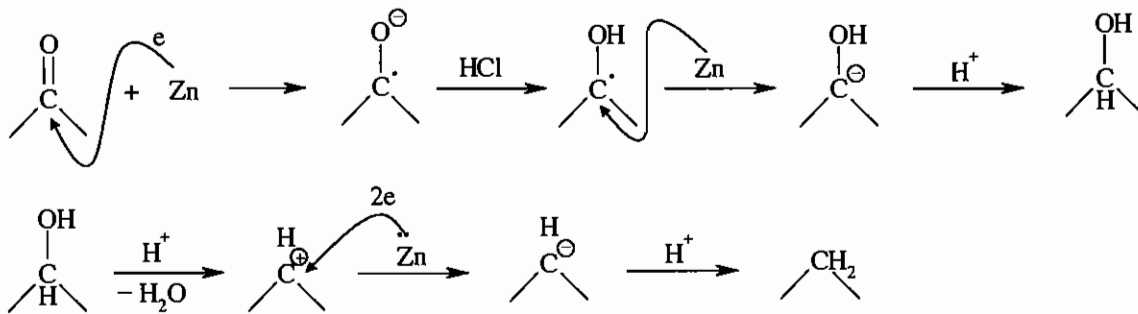
احیاء گروه کربونیل به CH_2

می‌توان با استفاده روش احیای کلمنسن و احیای ولف کیشنر گروه $-\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-$ کربونیل آلدئیدها و کتون‌ها را به CH_2 تبدیل کرد.

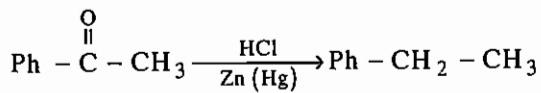
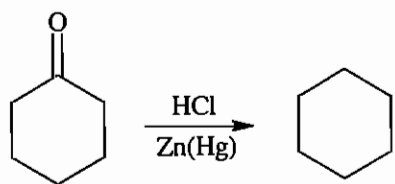
الف - احیا کلمنسن: این احیا با استفاده از HCl در حضور ملغمه روی $\text{HCl}/\text{Zn}(\text{Hg})$ صورت می‌گیرد.



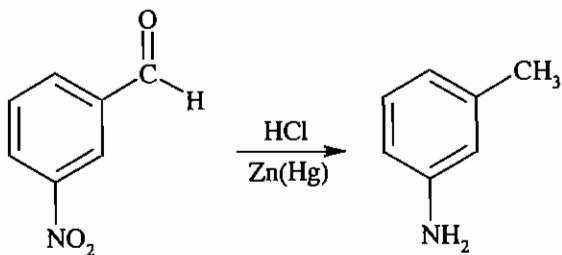
مکانیسم این واکنش شامل انتقال الکترون از فلز به کربن کربونیل است.



مثال :

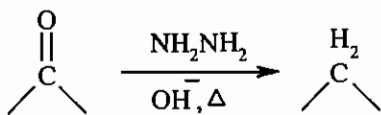


تذکر : معرف احیای کلنسن گروه NO₂ را نیز به NH₂ احیا می‌کند.

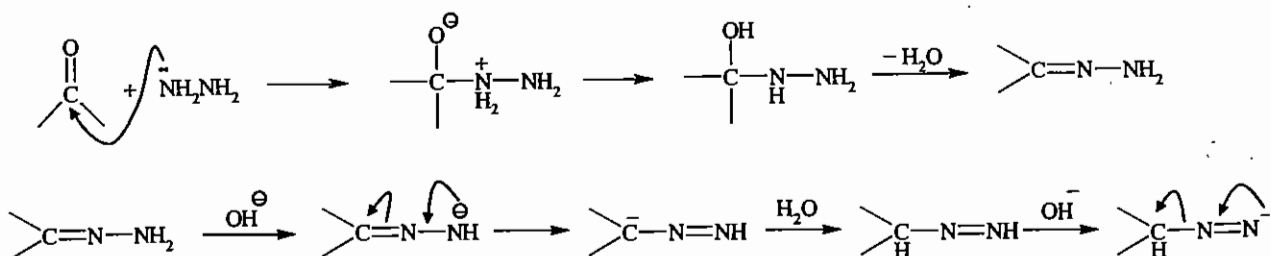


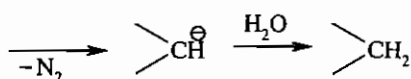
ب - احیاء ولف - کیشنر :

در این روش آلدئیدها در حضور هیدرازین و محیط بازی به آلکان مربوطه احیا می‌شوند. یعنی گروه کربونیل -C=O به CH₂ تبدیل می‌گردد.



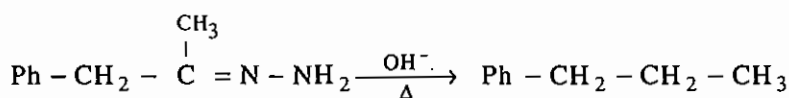
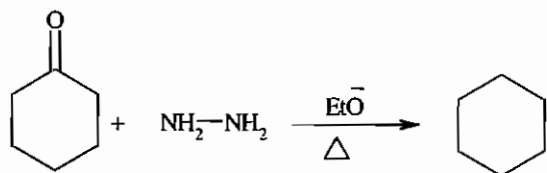
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:





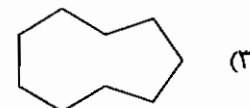
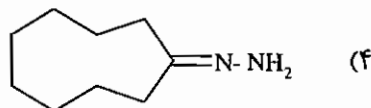
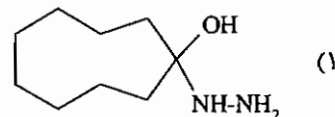
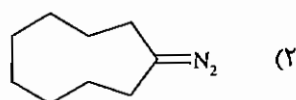
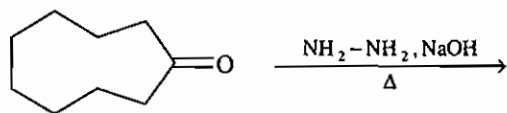
تذکره: N_2 یکی از بهترین گروه‌های ترک‌کننده است.

مثال:



(ورودی ۷۰)

تمرین: محصول نهایی واکنش‌های زیر کدام است؟

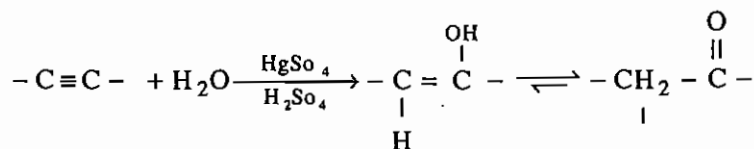


حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

احیای ولف - کشر گروه عاملی $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ را به CH_2 تبدیل می‌کند.

انول‌ها و انولات‌ها

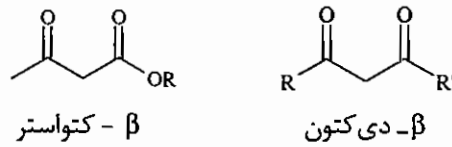
در بحث آب‌دهی به آلکین‌ها، دیدیم که ابتدا انول حاصل شد که به فرم کتون یا آلدئید مربوطه توتومری کرد.



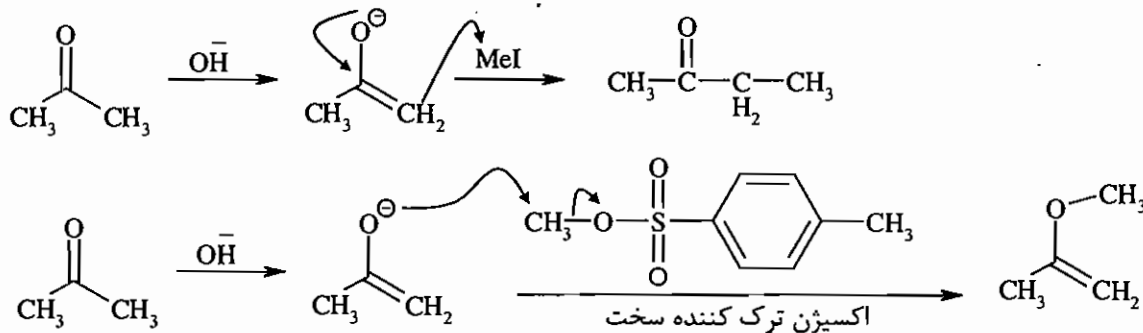
ترکیب کربونیل انول

بنابراین اگر ترکیب کربونیل هیدروژن α داشته باشد می‌تواند تعادل بالا را از خود نشان دهد. انول ترکیبی است که در آن OH به کربن حامل پیوند دوگانه متصل است. به آنیون انول، انولات گفته می‌شود. یعنی اگر هیدروژن متصل به اکسیژن کنده شود آنیون

انولات تشکیل می‌شود. درصد فرم انول در β -دی‌کتون‌ها زیاد است و بستگی به گروه‌های متصل به کربونیل دارد. مثلاً درصد فرم انولی در β -کتواستر کمتر است.



در انول‌ها و انولات‌ها واکنش می‌تواند هم از سمت اکسیژن و هم از سمت کربن صورت گیرد. برای فهم اینکه حمله نوکلئوفیلی از طرف کربن صورت می‌گیرد یا اکسیژن، قاعده اسید و باز نرم و سخت کمک می‌کند. معمولاً اسید سخت با باز سخت و اسید نرم با باز نرم واکنش می‌دهد. کربن انول باز نرم است و اکسیژن انول باز سخت است. بنابراین اگر گروه ترک کننده نرم باشد، حمله از طرف کربن صورت می‌گیرد و اگر گروه ترک کننده سخت باشد، حمله از اکسیژن صورت می‌گیرد. هالوژن‌ها گروه‌های ترک کننده نرمی هستند. مثال:

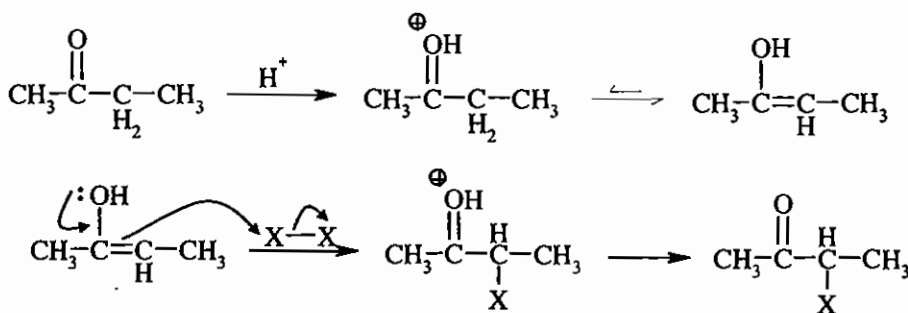


انول‌ها و انولات‌ها در محیط اسیدی و بازی تشکیل می‌شوند.

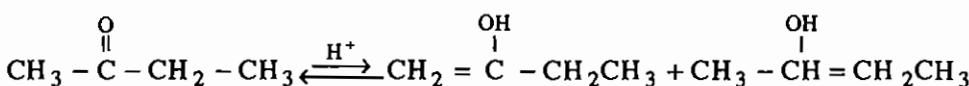
واکنش‌های انول‌ها و انولات‌ها

۱- هالوژن‌دار شدن انول‌ها در محیط اسیدی:

محیط اسیدی به افزایش فرم انول کمک می‌کند. برای کتون‌ها درصد فرم انولی در محیط اسیدی بیشتر از محیط خنثی است. در واکنش هالوژن دار شدن انول‌ها، برای افزایش فرم انولی لازم است محیط اسیدی شود. از آنجایی که کربن الکترون‌گاتیوی کمتری از اکسیژن دارد پس بار منفی روی آن ناپایدارتر است و برای حمله نوکلئوفیلی مناسب‌تر است.



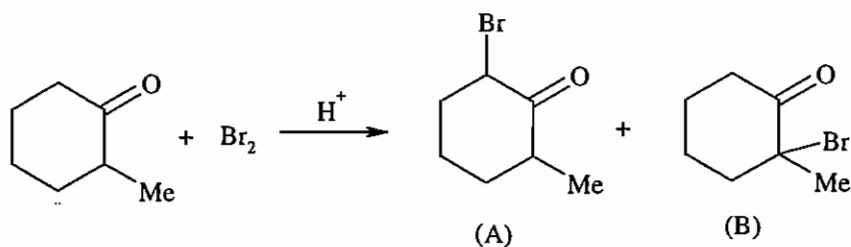
نکات: ۱- اگر کتونی دو نوع متفاوت هیدروژن α داشته باشد انولی تشکیل می‌شود که آلکن پایدارتر باشد.



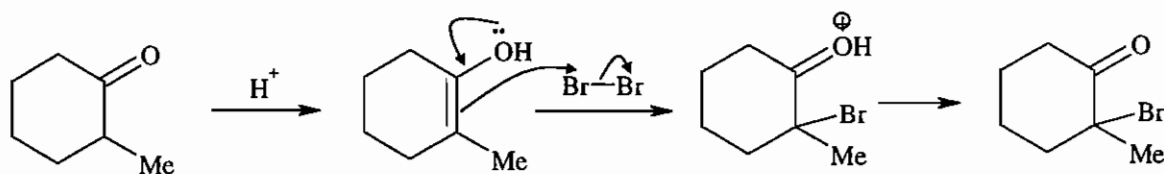
فرم انولی با درصد کمتر
آلکن ناپایدارتر

فرم انولی با درصد بیشتر
آلکن پایدارتر

تمرین : محصول عمده واکنش زیر چیست؟

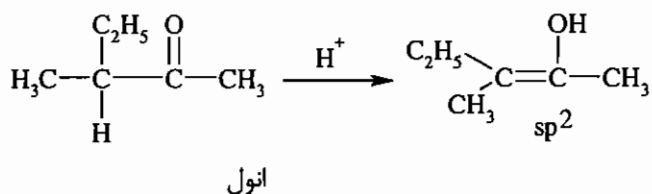


حل : محصول B بیشتر است. زیرا در محیط اسیدی فرم انولی در سمتی تشکیل می‌شود که آلکن پایدارتر است.

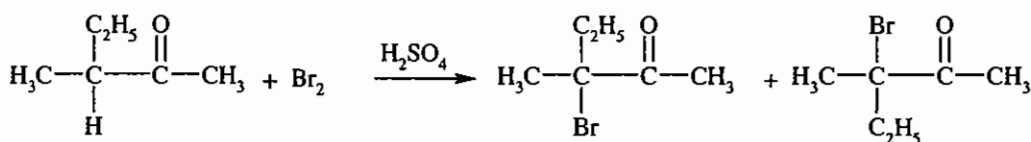


۲- اگر کربن α کتونی مرکز کایرال باشد، در اثر تشکیل انول فعالیت نوری آن از بین می‌رود. چون انول تشکیل شده هیبرید sp^2

دارد و مسطح است.

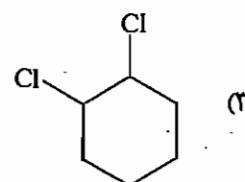
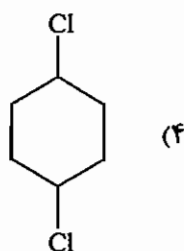
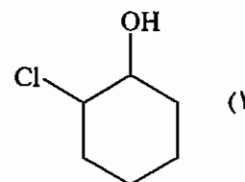
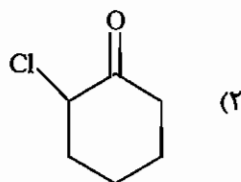
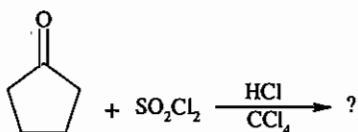


بنابراین محصول زیر در محیط اسیدی راسمیک است.



تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

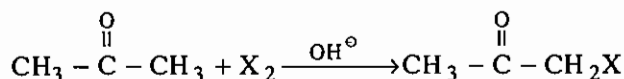
(ورودی ۸۶)



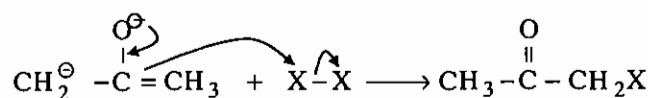
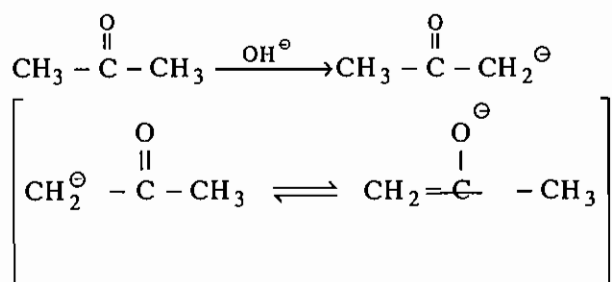
حل : این واکنشگر موقعیت α - کربونیل را کلره می‌کند لذا گزینه ۲ صحیح است.

نکته : با NCS و NBS نیز می‌توان این عمل را انجام داد.

۲- هالوژن‌دار شدن کربونیل‌ها در محیط بازی

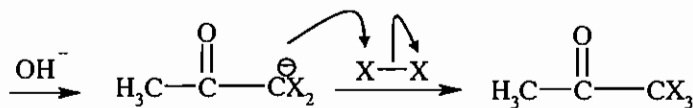
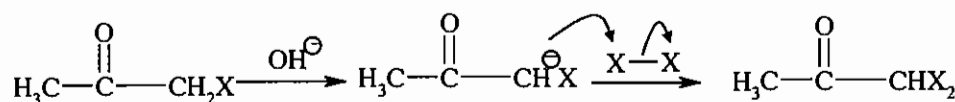


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است: هیدروژن α خاصیت اسیدی دارد. به دلیل این‌که آنیون حاصل دو فرم رزونانسی دارد و پایدار است.

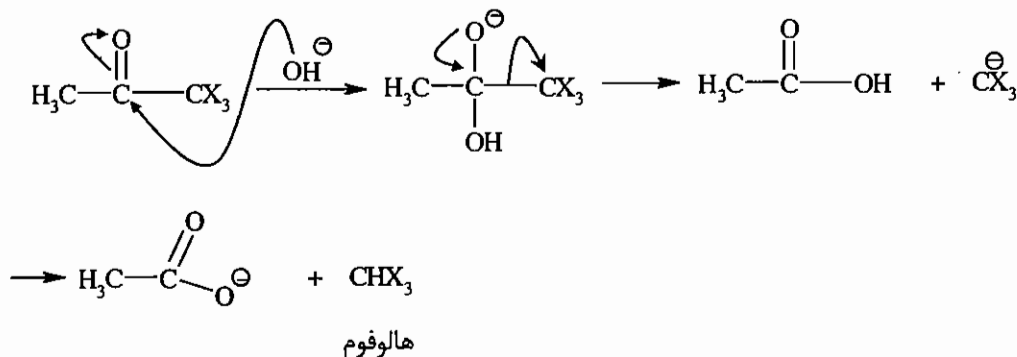


نکات:

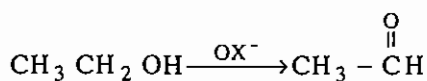
۱- در محیط اسیدی واکنش تا قرارگیری یک هالوژن روی کربن α پیش می‌رود. ولی در محیط بازی به دلیل این‌که هالوژن‌کننده الکترون است و بارمنفی را پایدار می‌کند هیدروژن α محصول اسیدی تراز هیدروژن α ماده اولیه است. پس واکنش تا جابه‌جا شدن همه هیدروژن‌ها می‌تواند پیش رود.



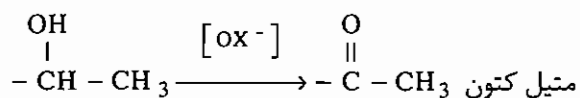
تذکره: گروه کربونیل به دلیل حضور سه گروه کشنده الکترون (هالوژن‌ها) کاملاً آمادگی حمله نوکلئوفیلی را دارد که با حمله OH^\ominus اساس تست یدوفرم شکل می‌گیرد.



تذکره: $\frac{X_2}{OH^-}$ تولید می‌کند که یک اکسید کننده است و ترکیبات آلی را اکسید می‌کند. مثلاً الکلها را به کتون اکسید می‌کند.



اکسایش الکل‌های $R-CH(OH)-CH_3$ به متیل کتون‌ها:

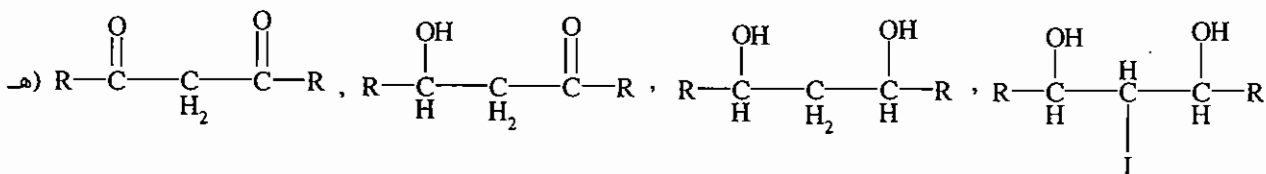
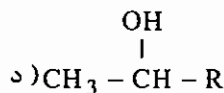


بنابراین ترکیبات زیر به نسبت یدوفرم پاسخ مثبت می‌دهند.

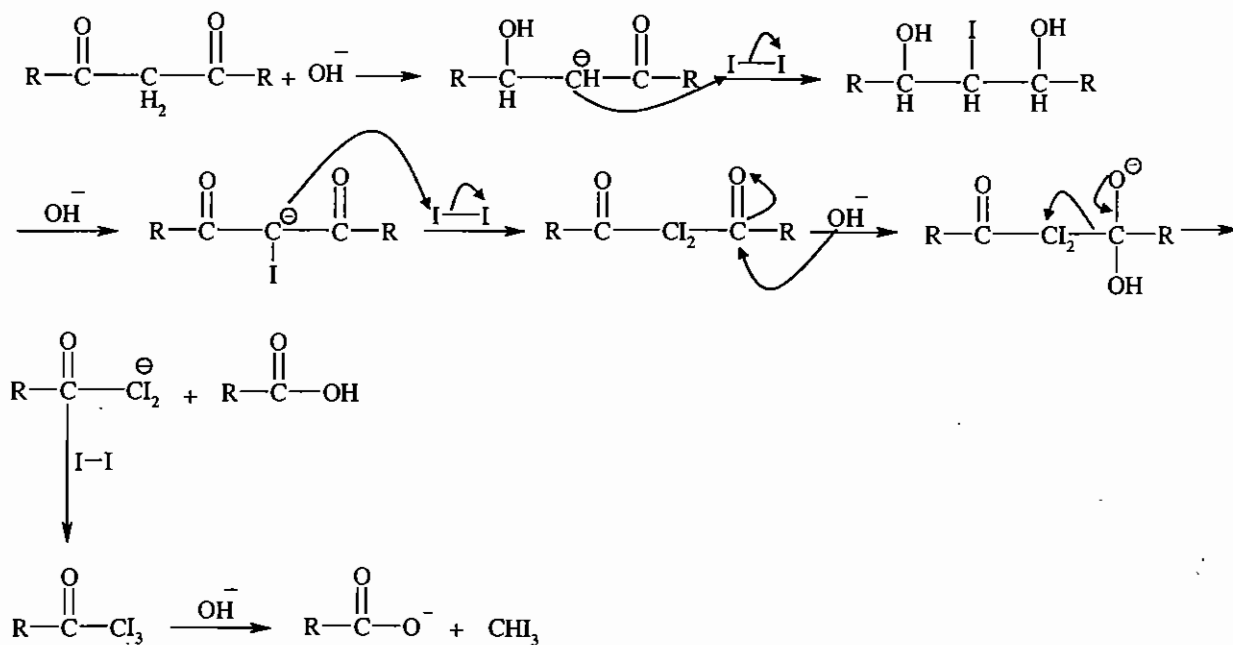
متیل کتون‌ها (الف)

استالدئید (ب)

اتانول (ج)

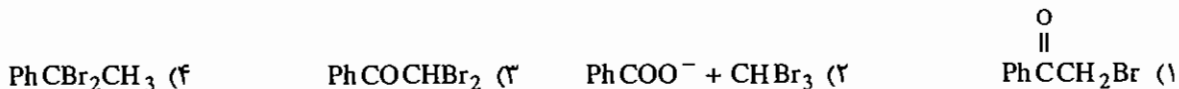
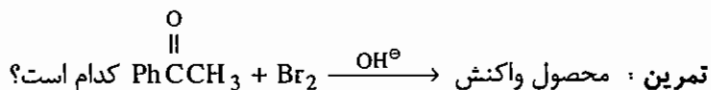


مثال :



یدوفرم

(ورودی ۷۲)



حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

تست ید و فرم را نشان می‌دهد.

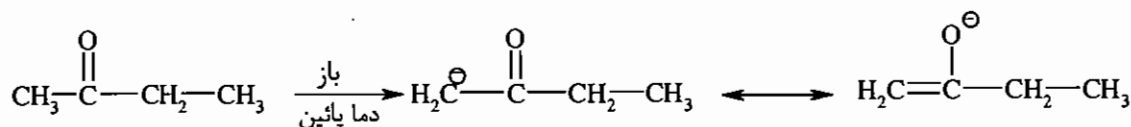
(ورودی ۷۱)

تمرین : کدام یک از ترکیبات زیر با I_2 و OH^\ominus رسوب زرد رنگ تولید می‌کند؟

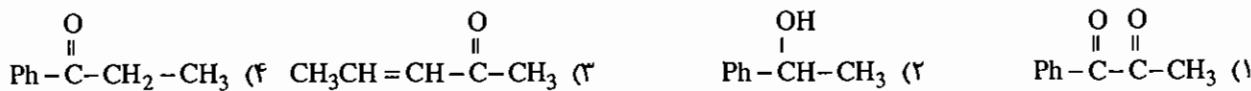


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۲- در محیط بازی انولات‌هایی تشکیل می‌شوند که کربانیون پایدارتر بدهند یعنی انولات کم استخلاف‌تر تشکیل می‌شود. یعنی پروتون α کتون از جایی جدا می‌شود که کربانیون پایدارتر بدهد، شرایط مناسب برای این عمل شرایط سینتیکی است. یعنی باید دما پایین و باز قوی باشد.



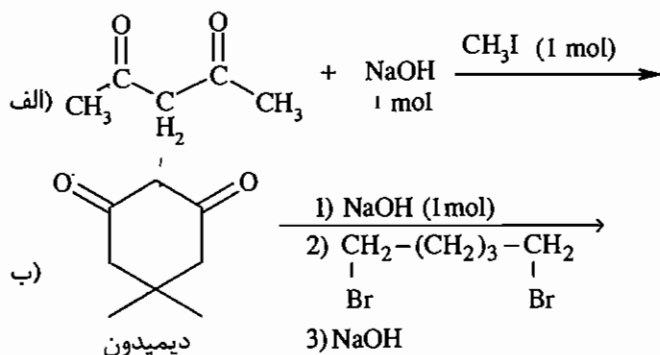
تمرین : کدام ترکیب به تست یدو فرم جواب مثبت نمی‌دهد؟



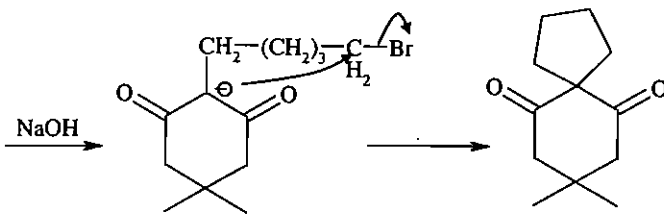
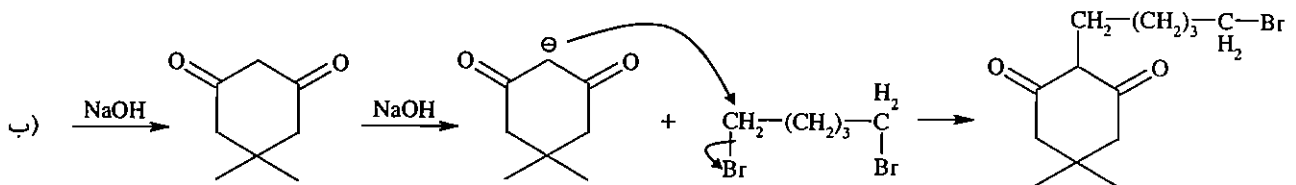
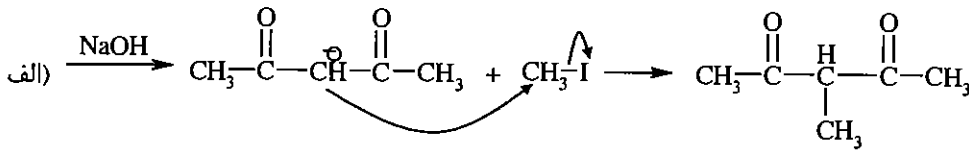
حل : گزینه ۴.

تذکر: استرها به تست یدو فرم جواب مثبت نمی‌دهند.

تمرین : محصول واکنش‌های زیر چیست؟

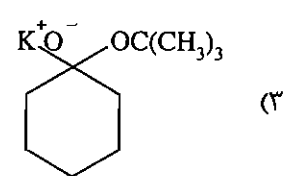
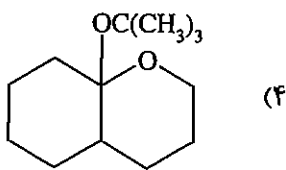
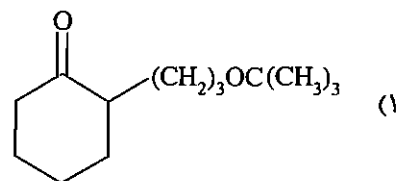
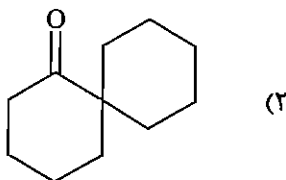
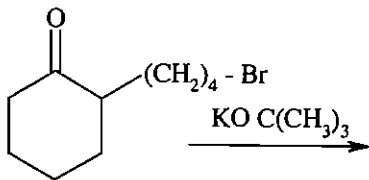


حل :

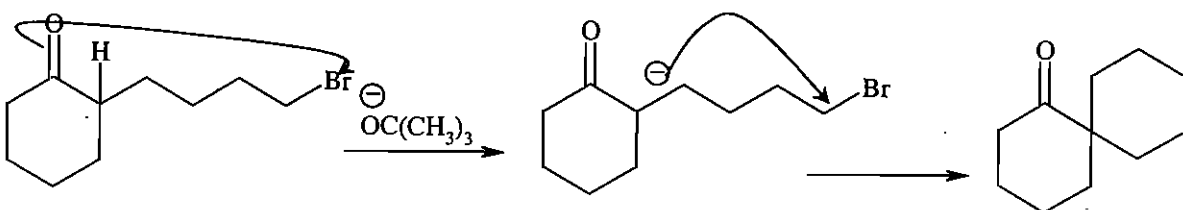


(ورودی ۷۱)

تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

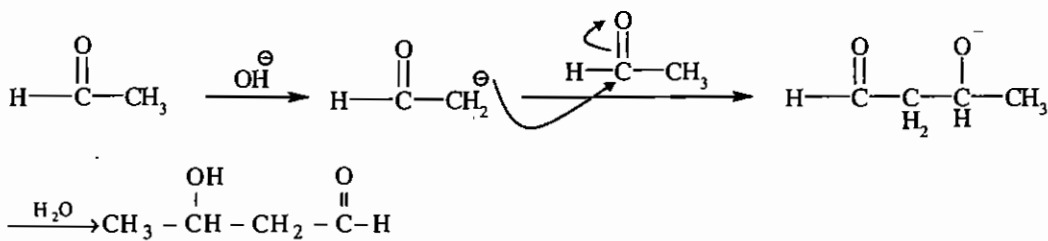
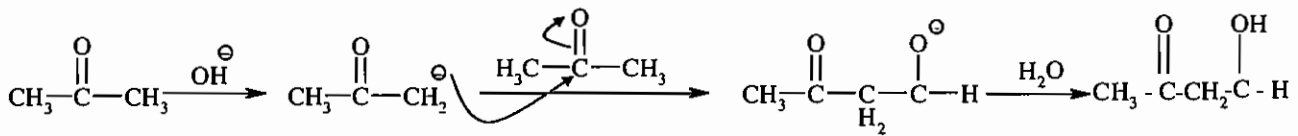


در این جا شرایط ترمودینامیکی است و هیدروژن از جایی کنده می شود که آلکن پراستخلافتر تشکیل شود. (چون دما ذکر نشده

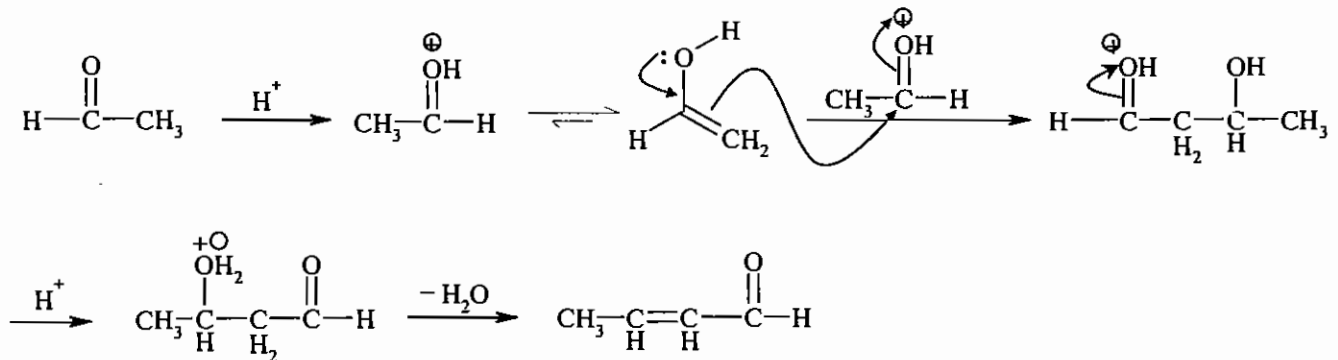
است، دمای اتاق و شرایط ترمودینامیکی را در نظر می گیریم.)

تراکم آلدولی

قبلاً در مورد آلدیدهایی که هیدروژن α نداشتند، واکنش کانیزارو را دیدیم. ولی اگر آلدئید یا کتون هیدروژن α داشته باشند در واکنش تراکم آلدولی شرکت می‌کنند. این واکنش شامل حمله فرم انول یا انولات ترکیب کربونیل به کربن کربونیل مولکول دیگر است و می‌تواند در محیط اسیدی یا محیط بازی صورت بگیرد. مکانیسم آن در محیط بازی به صورت زیر است:

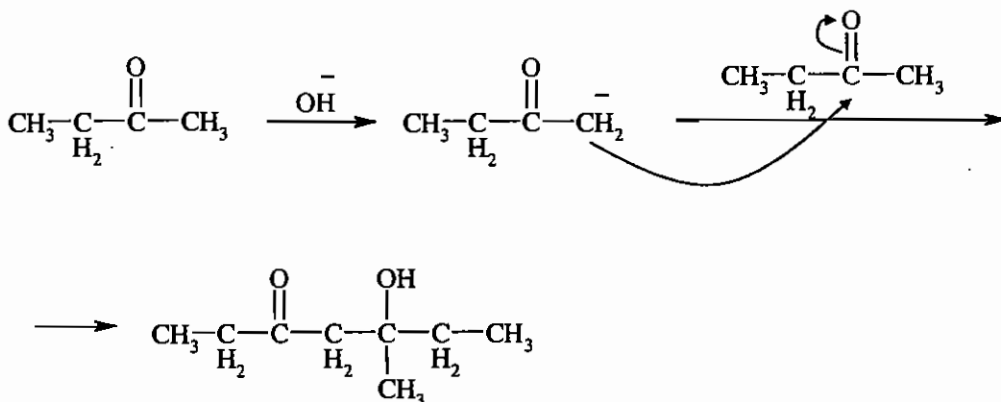


و مکانیسم در محیط اسیدی نیز به صورت زیر است:

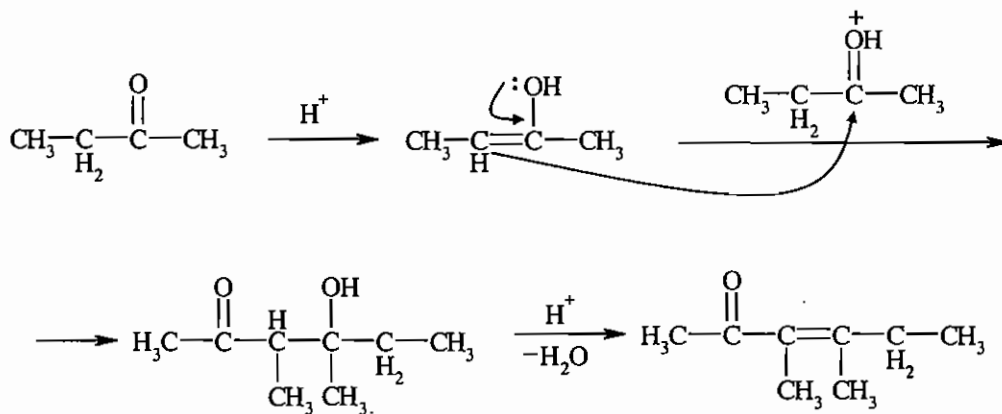


نکته : در محیط اسیدی حذف آب و ایجاد پیوند دوگانه صورت می‌گیرد که به دلیل مزدوج بودن با گروه کربونیل پایداری ایجاد می‌کند ولی در محیط بازی محصول نهایی β - هیدروکسی آلدئید است یا کتون است.

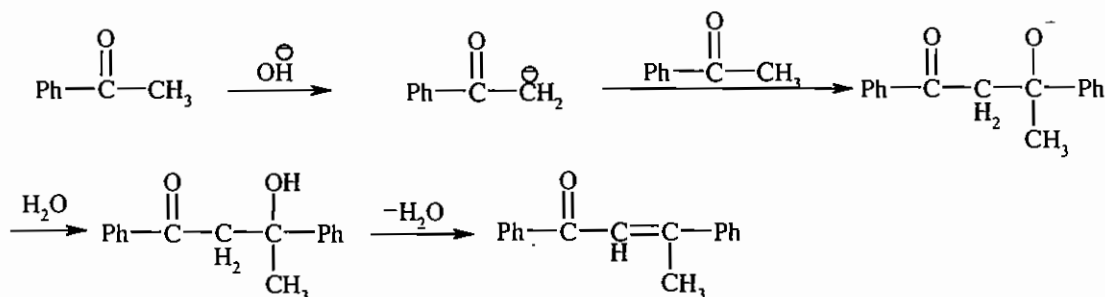
مثال :



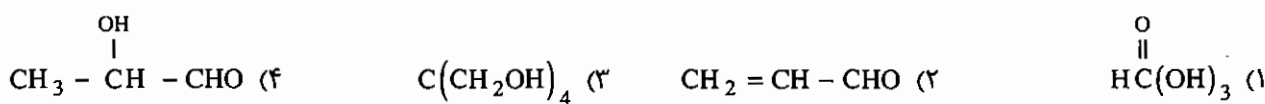
تذکر: انولات در محیط بازی از طرفی تشکیل می‌شود که آنیون نوع پائین تر و پایدارتر بدهد. ولی انول در محیط اسیدی به صورتی تشکیل می‌شود که انول پراستخلاف تر بدهد. این واکنش در محیط اسیدی به صورت زیر انجام می‌گیرد:



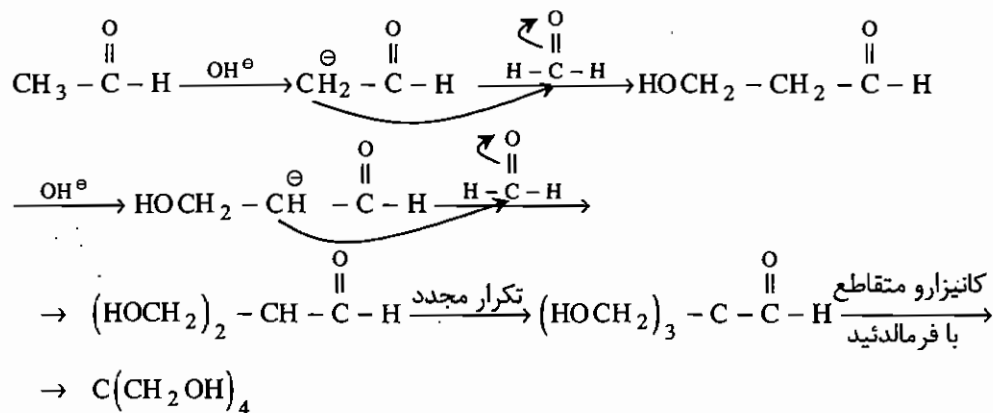
وقتی که محصول تراکم آلدولی در محیط قلیایی پیوند دوگانه‌ای ایجاد کند، که در روزنانس همزمان با گروه کربونیل و حلقه فنیل است، آگیری صورت می‌گیرد. مثال:



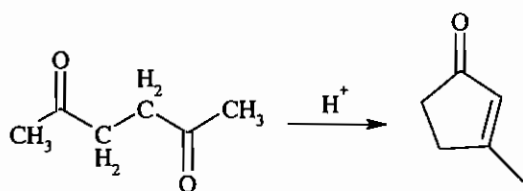
تمرین : محصول اصلی واکنش استالدهید با فرمالدهید در حضور Ca(OH)_2 چیست؟ (ورودی ۶۹)



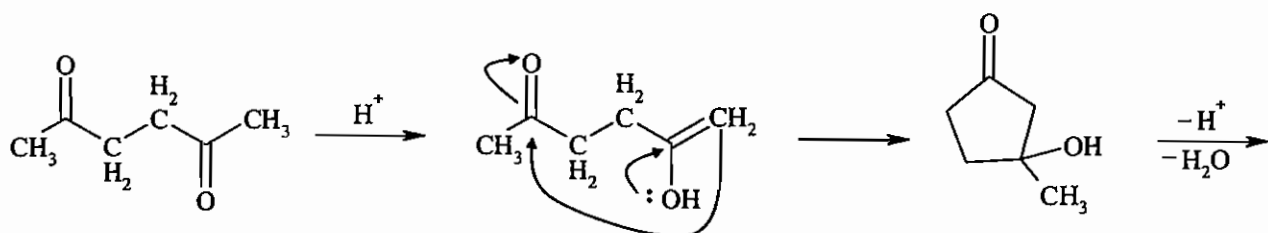
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



۳- از آنجایی که سرعت واکنش درون مولکولی بسیار بیشتر از بیرون مولکولی است ، تراکم آلدولی درون مولکولی نیز می‌تواند صورت بگیرد به شرط اینکه حلقه ۵ عضوی یا ۶ عضوی تشکیل شود.

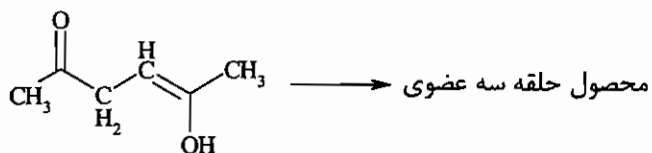


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

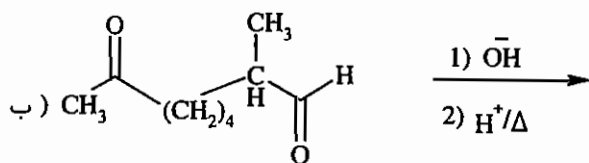
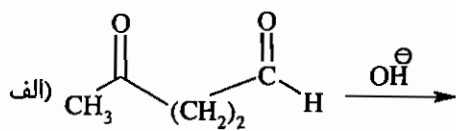


محصول →

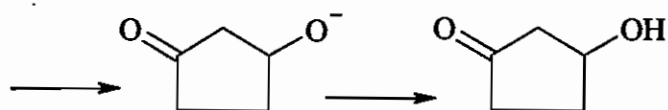
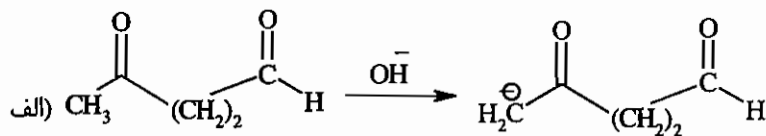
تذکر : انول زیر پایدارتر است ولی تشکیل آن منجر به واکنشی نمی‌گردد، زیرا در صورت انجام واکنش یک حلقه سه عضوی ناپایدار حاصل می‌گردد. بنابراین انول ناپایدار نشان داده شده در بالا، حتی اگر در مقدار هم که تشکیل شود، منجر به محصول می‌گردد.

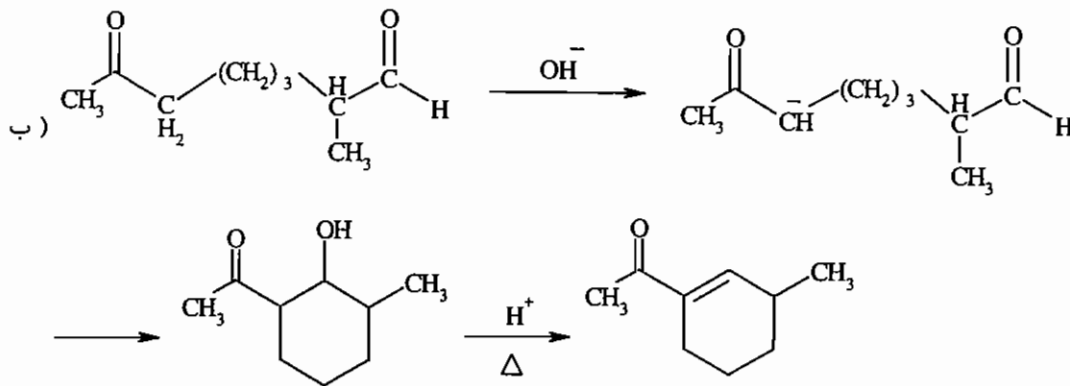


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



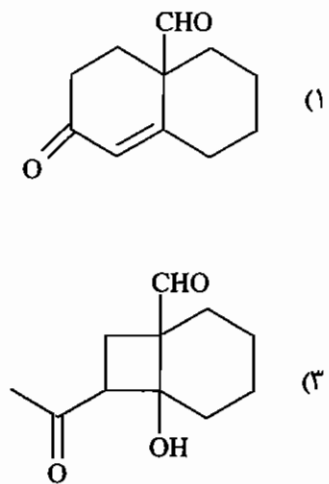
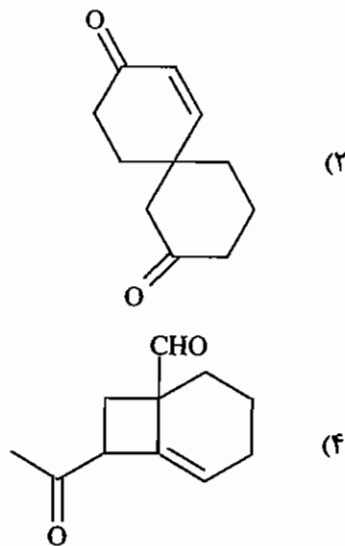
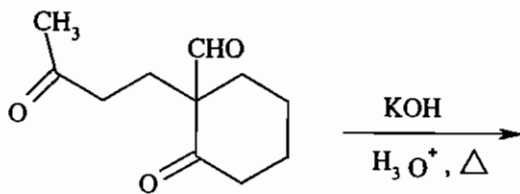
حل :



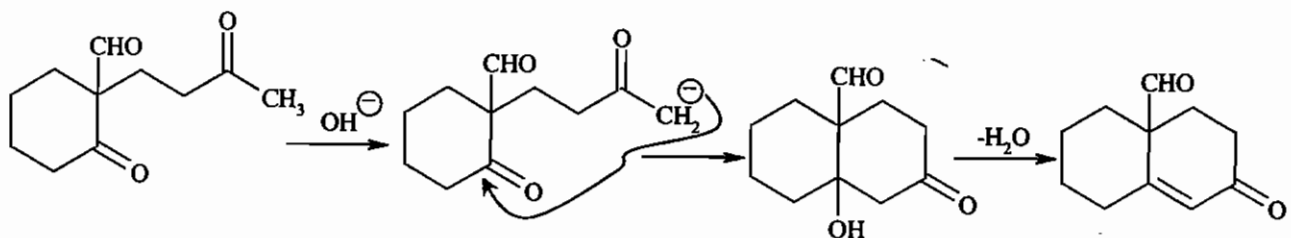


(ورودی ۷۷)

تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

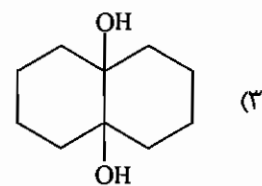
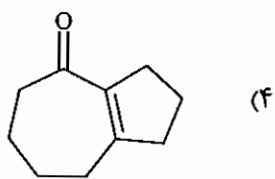
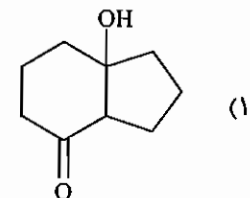
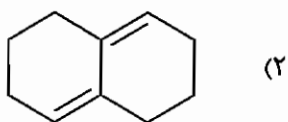
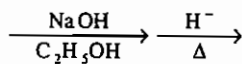
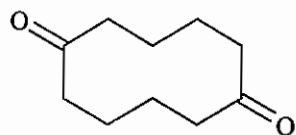


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

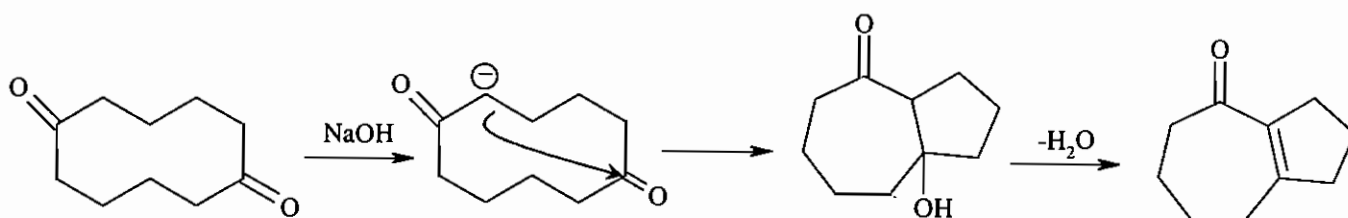


(ورودی ۷۷)

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

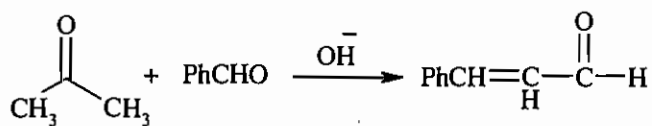


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

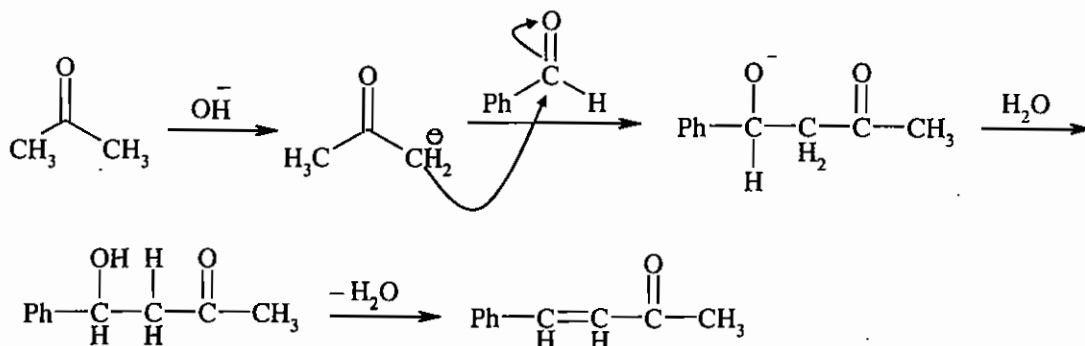


تراکم آلدولی متقاطع

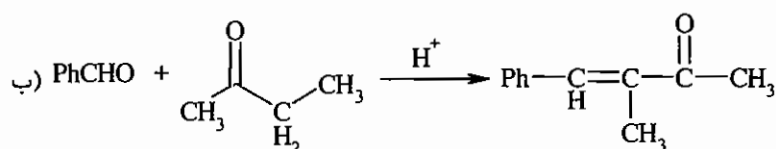
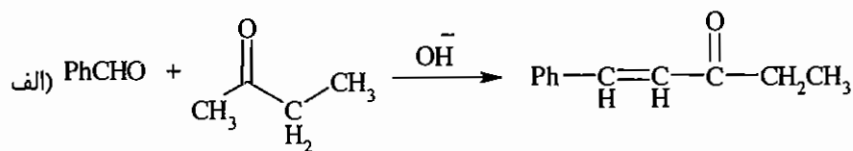
اگر دو آلدئید متفاوت دارای هیدروژن α در حضور سود با هم واکنش دهند چهار محصول متفاوت حاصل می گردد. ولی اگر یکی از آلدئیدها هیدروژن α نداشته باشد یک محصول حاصل می گردد که مناسب است. مثال:



مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

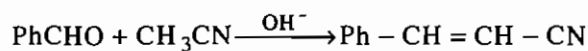
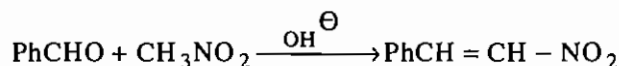


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



تراکم‌های شبه آلدولی

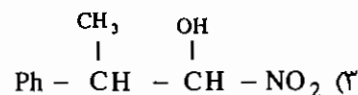
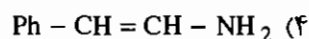
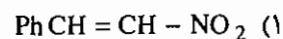
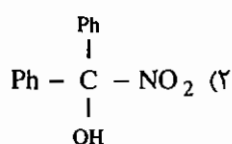
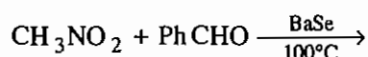
ترکیبات دیگری نیز غیر از آلدئیدها و کتون‌ها وجود دارند که دارای هیدروژن اسیدی هستند. مثل $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CN}$ یا RCH_2NO_2 ، که می‌توانند با آلدئیدها و کتون‌ها تراکم آلدولی انجام بدهند.



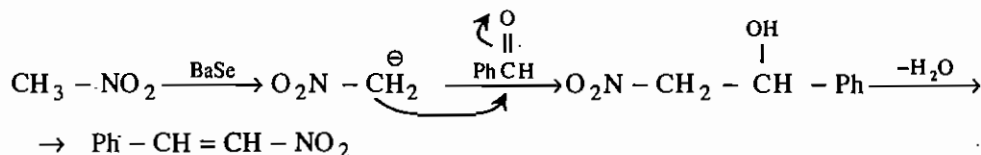
مکانیسم این واکنش شامل کندن هیدروژن α نسبت به گروه CN یا NO_2 و سپس حمله نوکلئوفیلی کربانیون روی گروه کربونیل است.

(ورودی ۷۶)

تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟

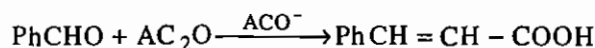


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

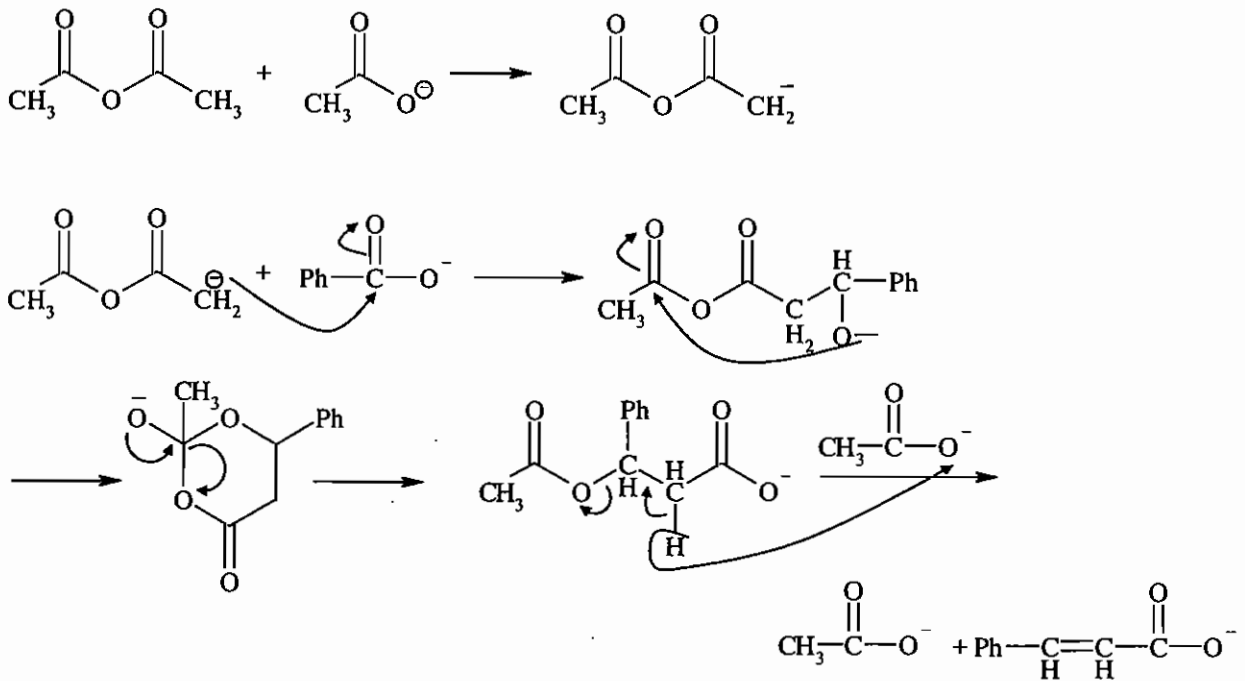


تراکم پراکمی

تراکمی که از واکنش استیک انیدرید در حضور یون استات (باز) و یک آلدئید صورت می‌گیرد.



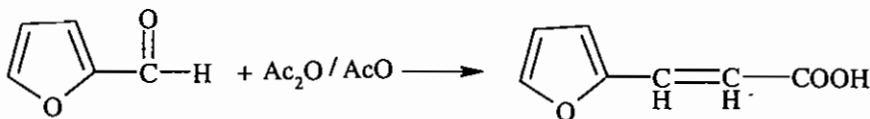
مکانیسم این واکنش به صورت:



آنیون استات

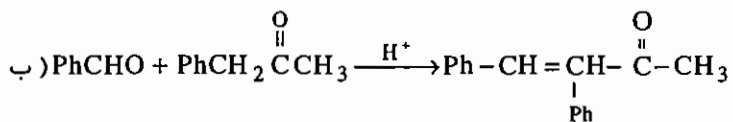
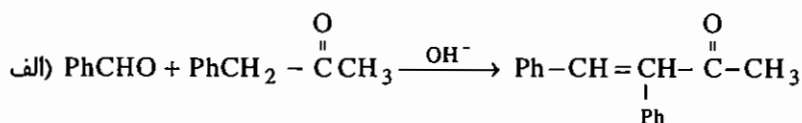
تذکر: آنیون استات یک ترک‌کننده نسبتاً مناسب است. زیرا که یک آنیون پایدار است.

مثال :

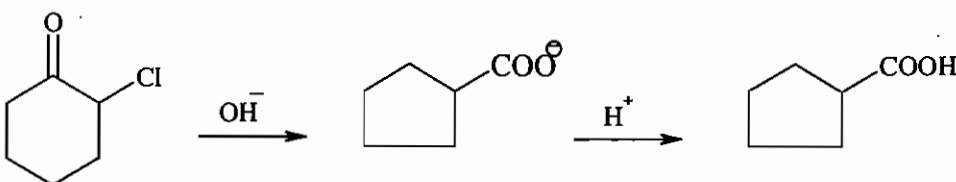


فورفورال

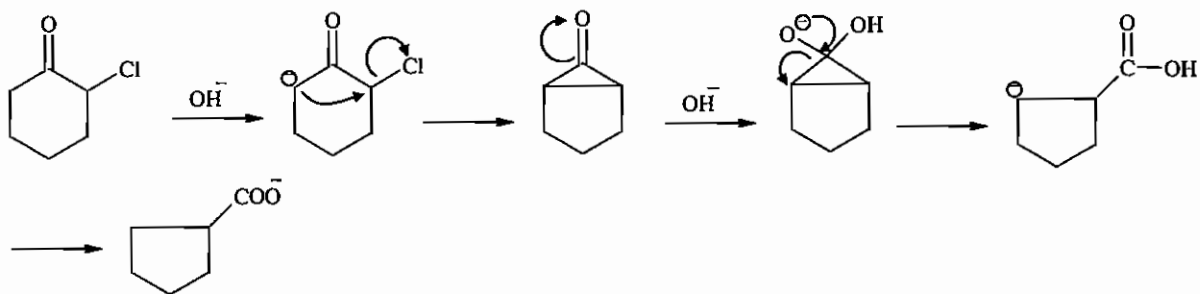
تمرین : محصول واکنش‌های زیر را بنویسید.



نوآرایی فاورسکی:

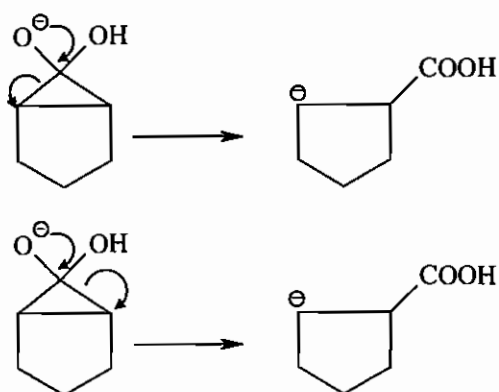


مکانیسم این واکنش شامل شدن هیدروژن α در محیط قلیایی و سپس یک واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ درون مولکول می‌باشد.

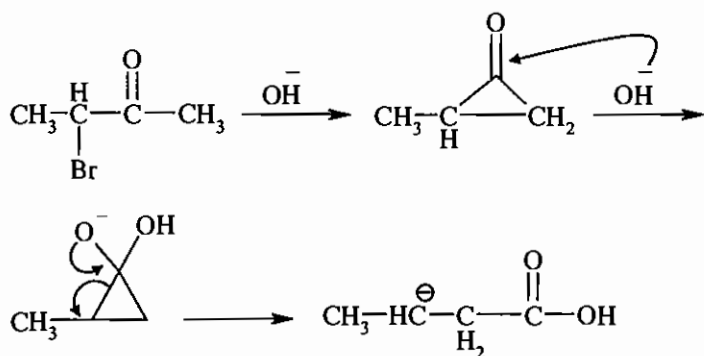


نکات: ۱- هیدروژن روی کربن متصل به کلر خاصیت اسیدی بیشتری دارد ولی جدا کردن آن اهمیتی ندارد.

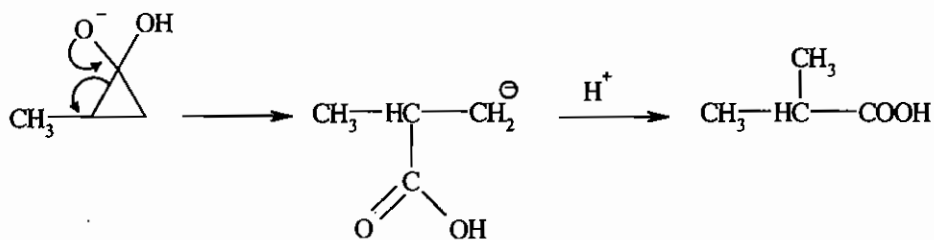
۲- در مرحله چهارم حلقه سه ضلعی می‌تواند از هر دو طرف باز شود.



ولی در مواردی که نوع کربن حامل بار منفی متفاوت باشد، حلقه سه ضلعی از طرفی شکسته می‌شود که کربانیون پایدارتر بدهد. مثال:



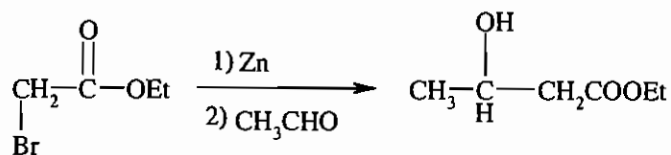
کربانیون نوع دوم



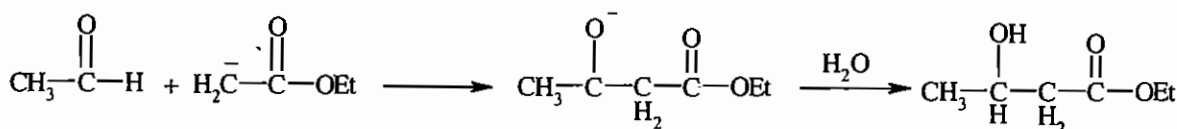
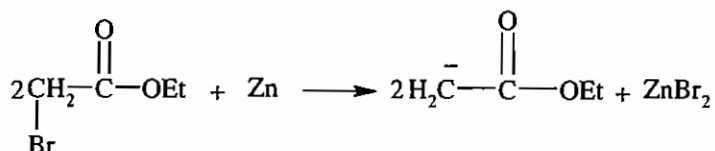
کربانیون نوع اول

در نتیجه کربانیون پایدارتر نوع اول تشکیل می‌شود.

واکنش رفورماتسکی



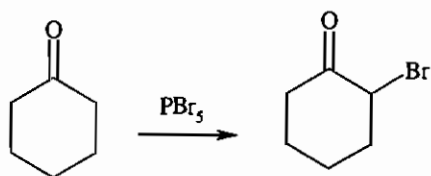
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



واکنش آلدئیدها و کتون‌ها دارای هیدروژن α با PBr_5

PBr_5 یک ترکیب ناپایدار است و به PBr_3 و Br_2 تجزیه می‌شود و در صورتی که آلدئید یا کتون هیدروژن α داشته باشد، Br

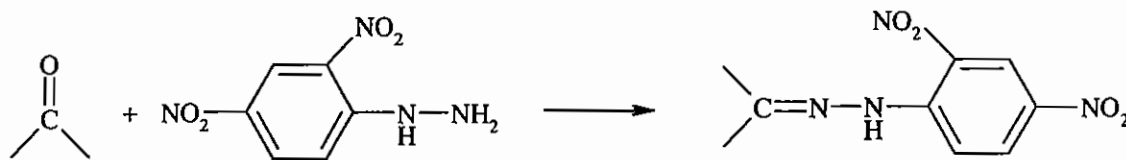
جایگزین هیدروژن α می‌شود.



شناسایی آلدئیدها و کتون‌ها

الف - شناسایی ترکیبات کربونیل: برای تشخیص گروه کربونیل -C(=O)- از ۲ و ۴ - دی‌نیترو فنیل هیدرازین استفاده می‌شود که

رسوب نارنجی می‌دهد.



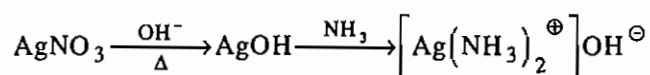
۲ و ۴ - دی نیترو فنیل هیدرازین

رسوب نارنجی ۲ و ۴ - دی نیترو فنیل هیدرازون

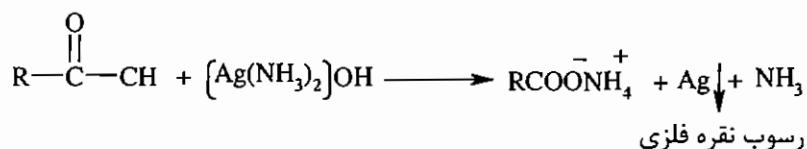
ب - شناسایی آلدئید و کتون‌ها از یکدیگر :

۱- معرف تالتر: این معرف نترات تفره آمونیاکی تازه تهیه شده است که از حل کردن رسوب هیدروکسید تفره در آمونیاک حاصل

می‌گردد.

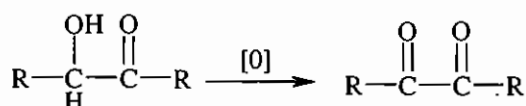


مصرف تالنز با آلدئیدها آینه نقره تشکیل می‌دهد.



نکته :

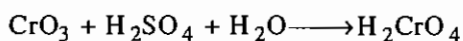
α - هیدروکسی کتون‌ها به راحتی توسط Ag^+ اکسید می‌شوند و به تست تالنز پاسخ مثبت می‌دهند.



۲- **معرف بندیکت:** در این معرف از نیترات مس II به عنوان اکسیدکننده استفاده می‌شود که در طی آن مس II آبی به مس I قرمز احیا می‌شود و آلدئید به کربوکسیلیک اسید اکسید می‌گردد.

۳- **معرف فهلینگ:** شبیه معرف بندیکت است. در آن به جای نمک نیترات مس II از تارتارات مس II استفاده شده است.

۴- **تست کرومیک اسید (معرف جونز):** از آنجایی که آلدئیدها اکسید می‌شوند رنگ نارنجی Cr^{6+} در CrO_3 را به رنگ سبز Cr^{3+} تبدیل می‌کند.



کتون‌ها اکسید نمی‌شوند پس این تغییر رنگ را ایجاد نمی‌کنند.

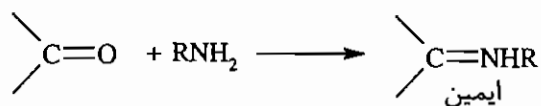
۵- **آلدئیدها** می‌توانند بر KMnO_4 سرد و رقیق اثر کنند و اکسید شوند و Mn^{7+} بنفش رنگ را به Mn^{4+} قهوه‌ای احیا کنند، ولی کتون‌ها بر آن بی‌اثرند.

۶- **معرف فوشین:** آلدئیدها رنگ صورتی این معرف را به رنگ ارغوانی تبدیل می‌کنند، ولی کتون‌ها بر آن بی‌اثرند.

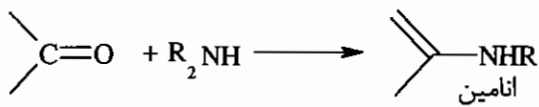
۷- **واکنش با بی‌سولفیت سدیم:** آلدئیدها با این واکنشگر رسوب سفید می‌دهند، ولی کتون‌ها بر آن بی‌اثرند. این واکنش روش مناسبی برای جداسازی آلدئیدها از کتون‌ها است.

مشتقات حاصل از آلدئیدها و کتون‌ها

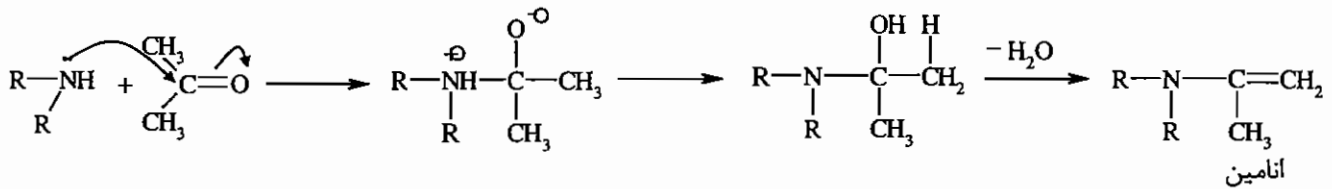
۱- **انامین‌ها:** همان‌طور که می‌دانیم از واکنش یک آمین نوع اول با آلدئید و کتون ایمین حاصل می‌شود.



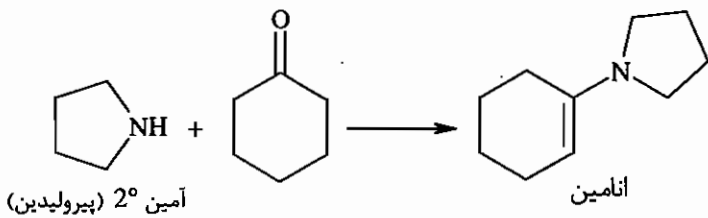
ولی از واکنش آمین نوع دوم با آلدئید یا کتون انامین حاصل می‌گردد.



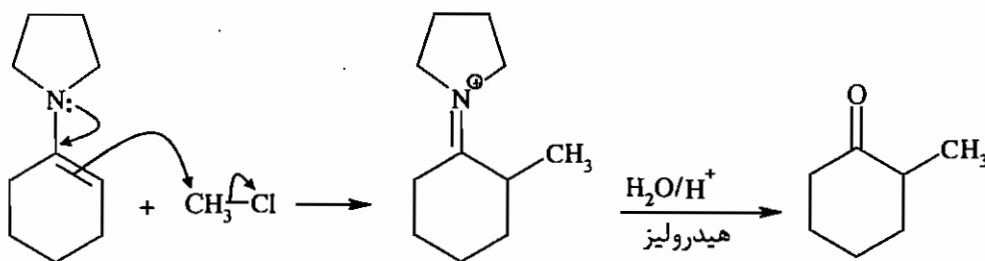
مکانیسم این واکنش شامل حمله نوکلئوفیلی آمین روی ترکیب کربونیل و سپس آبگیری است:



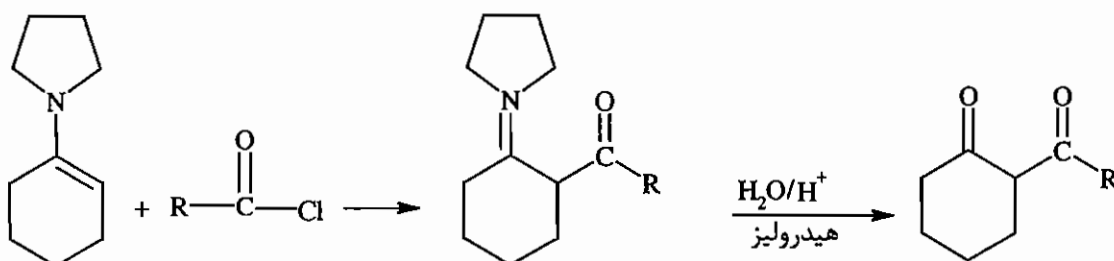
مثال :



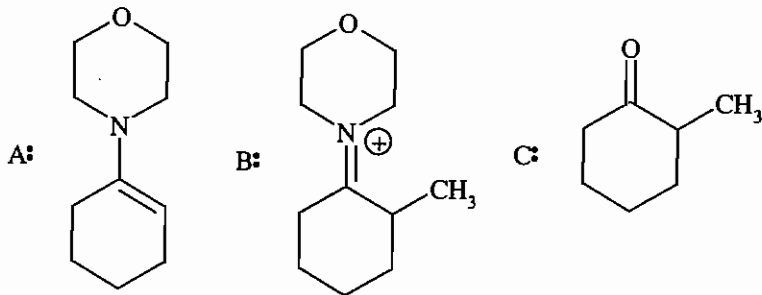
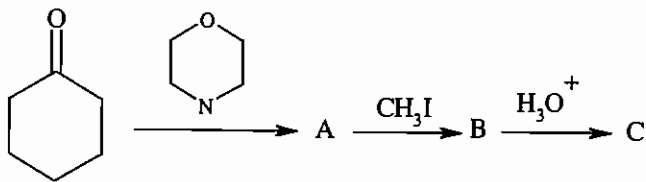
نکته : انامین‌ها واکنشگرهای خوبی برای حمله نوکلئوفیلی هستند و به راحتی به مواد اولیه سازنده خود هیدرولیز می‌شوند. در تهیه انامین‌ها یا آلدئید یا کتون باید هیدروژن α داشته باشند تا عمل آبگیری صورت بگیرد. بعد از حمله نوکلئوفیلی و هیدرولیز، کتون یا آلدئیدی را خواهیم داشت که هیدروژن α آن استخلاف شده است. مثال:



مثال دیگر:

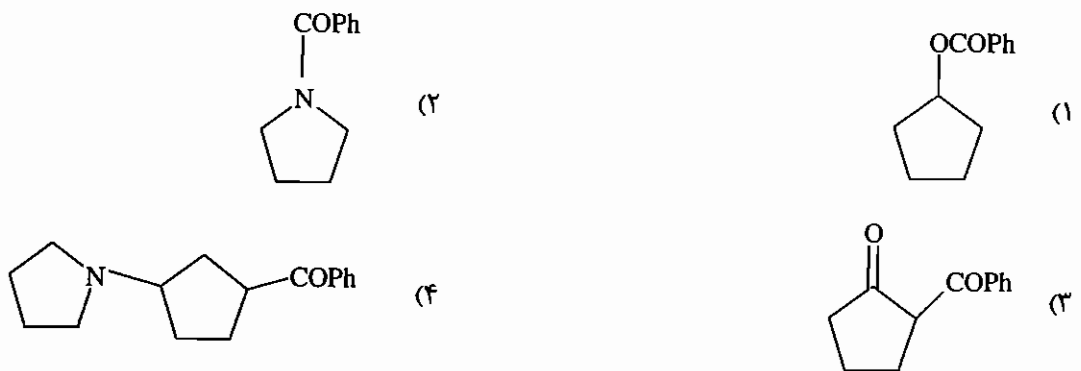
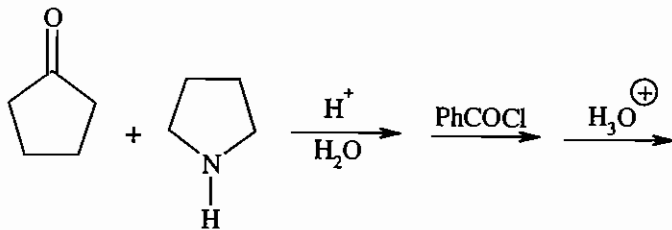


تمرین : محصول خواسته شده را بنویسید.

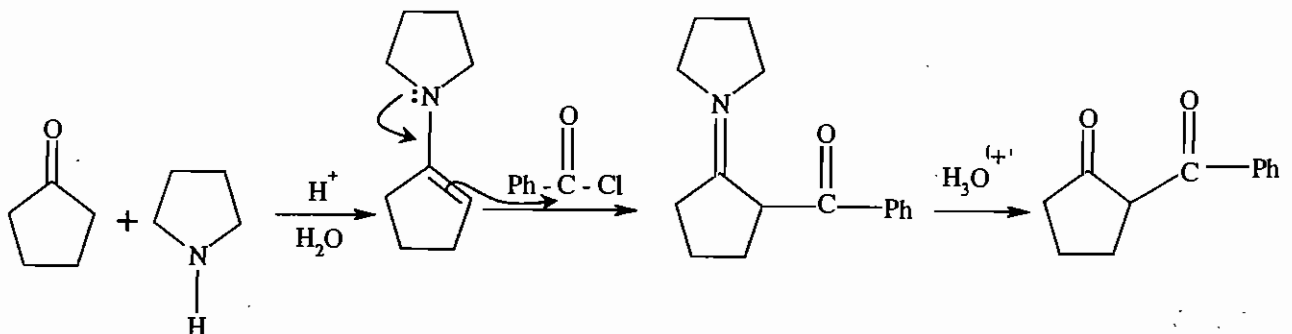


(ورودی ۶۸)

تمرین : محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

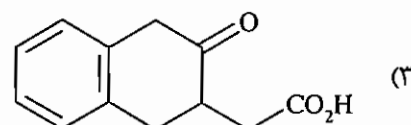
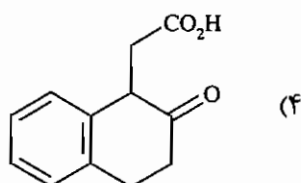
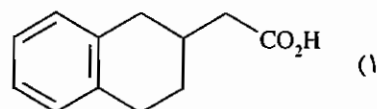
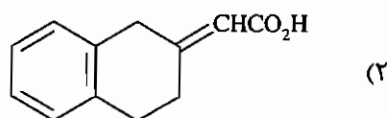
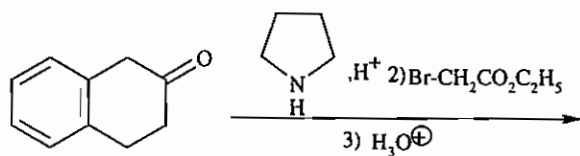


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

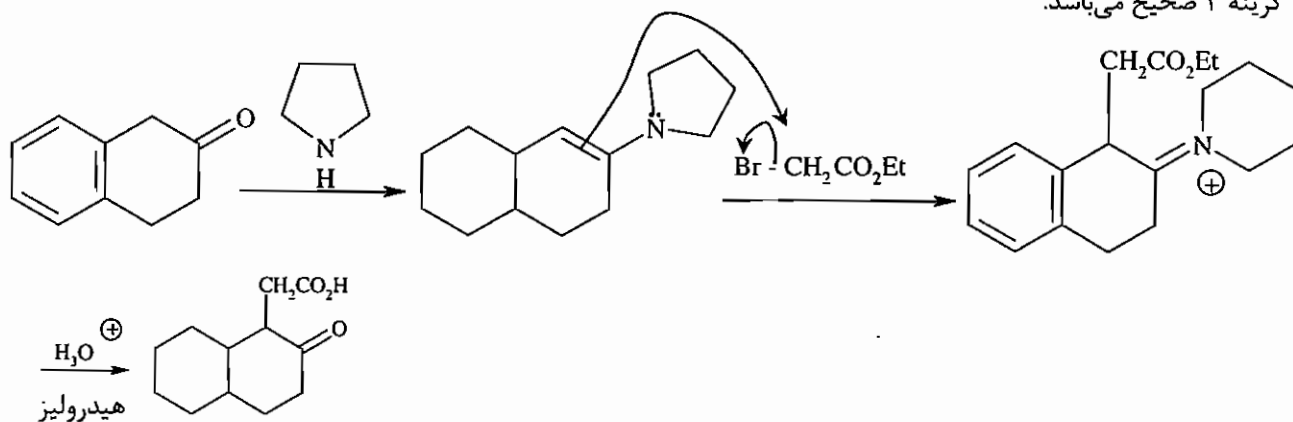


(ورودی ۷۷)

تمرین : محصول واکنش زیر کدام است؟



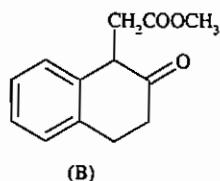
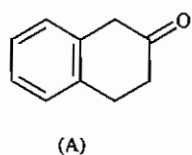
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



در مرحله آخر هیدرولیز استر نیز صورت می گیرد.

(ورودی ۸۶)

تمرین : مناسب ترین روش برای تهیه ترکیب B از A کدام است؟



a) C_6H_5ONa , MeOH, b) $BrCH_2COOH_3$ c) H_3O^+ (۱)

a) NaH, ether b) $BrCH_2COOH_3$, c) H_2O (۲)

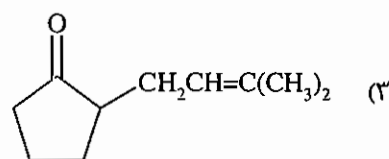
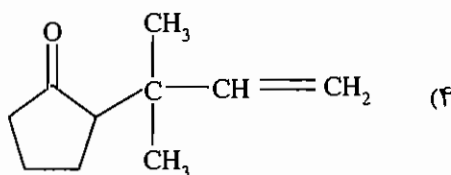
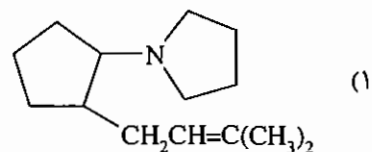
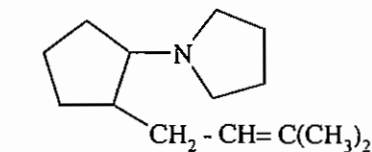
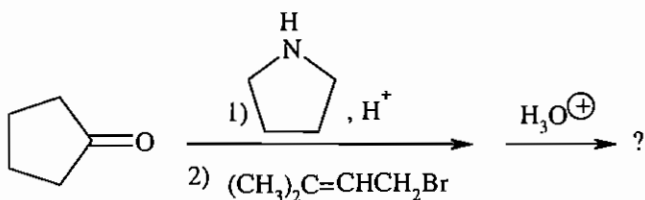
N-H H^+ (Catalyst) b) $BrCH_2COOCH_3$ c) H_3O^+ (۳)

a) NaH, $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ b) $BrCH_2COOCH_3$ c) H_2O, H^+ (۴)

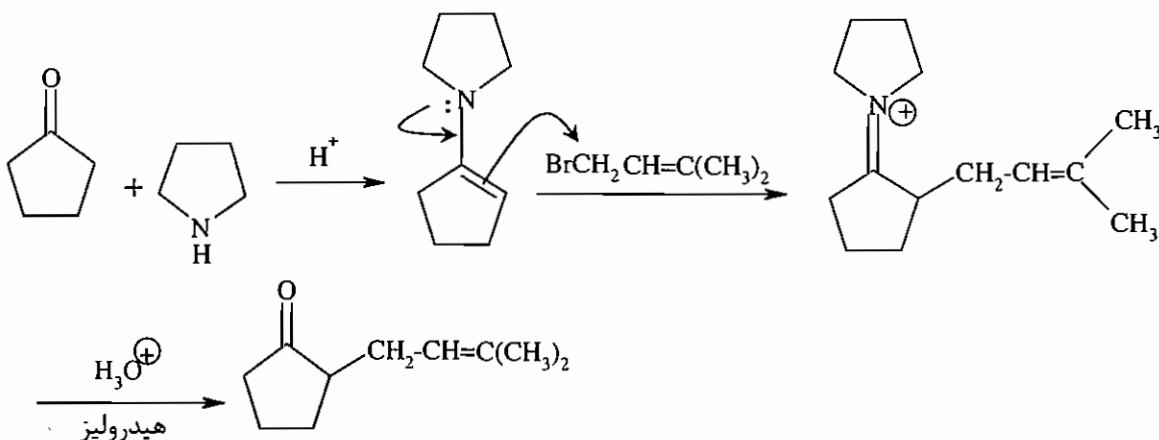
حل : مشابه تمرین قبل مکانیسم آن بیان شده لذا گزینه ۳ صحیح است.

(ورودی ۷۸)

تمرین : محصول نهایی و اصلی سری واکنش‌های مقابل کدام است؟

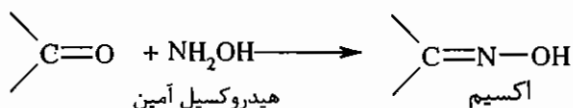


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

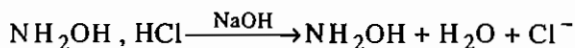


۲- اکسیم‌ها

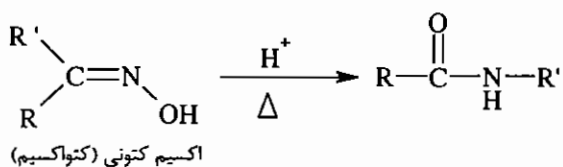
از واکنش افزایش نوکلئوفیلی هیدروکسیل آمین‌ها بر آلدئیدها و کتون‌ها اکسیم حاصل می‌گردد.



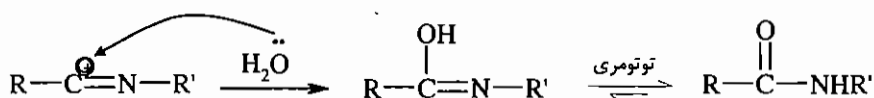
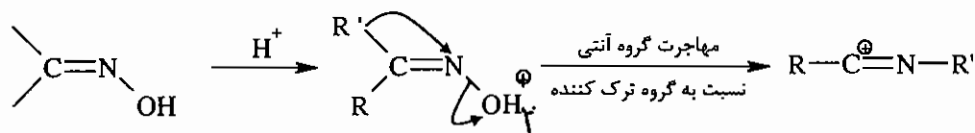
تذکر: هیدروکسیل آمین‌ها ناپایدارند پس آن‌ها را به صورت نمک هیدروکلراید نگهداری می‌کنند. برای آزاد کردن آن‌ها از نمکشان به آن سود اضافه می‌کنند.



یکی از مهم‌ترین واکنش‌هایی که اکسیم‌ها انجام می‌دهند نوآرایی بکمن است که خاص کتواکسیم‌ها است و در محیط اسیدی اتفاق می‌افتد. نوآرایی بکمن اکسیم‌های آلدئیدی (آلدوکسیم‌ها) نتایج خوبی به همراه ندارد. محصول نوآرایی بکمن کتواکسیم‌ها یک آمیداست.



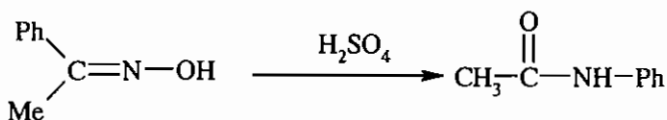
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



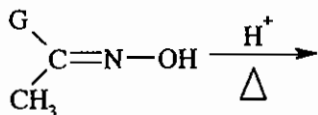
نکات:

- ۱- همیشه گروه آنتی نسبت به OH مهاجرت می کند.
- ۲- در صورتی که گروه مهاجرت کننده کایرال، (دارای مرکز کایرال در روی کربن مهاجرت کننده باشد)، با حفظ کنفیگوراسیون مهاجرت می کند.
- ۳- در دو اکسیم متفاوت در صورتی که فنیل و آلکیل آنتی باشند، فنیل سریع تر مهاجرت می کند. ضمن این که گروه های دهنده الکترون روی حلقه فنیل در موقعیت ارتو و پارا، سرعت مهاجرت را افزایش می دهند.

مثال :

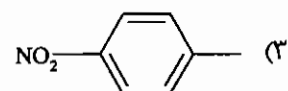
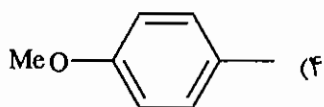


تمرین : کدام گروه باشد تا بیشترین سرعت مشاهده شود.



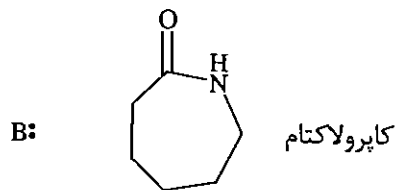
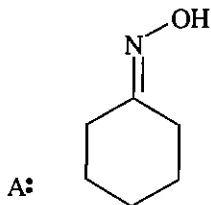
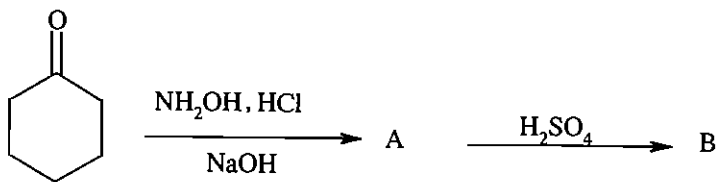
(۲) فنیل

(۱) متیل

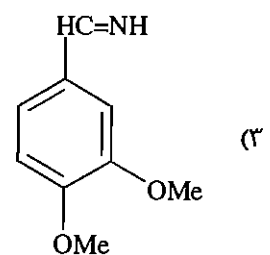
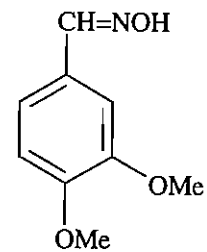
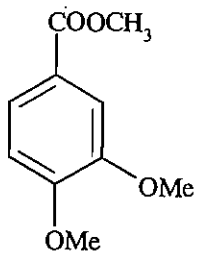
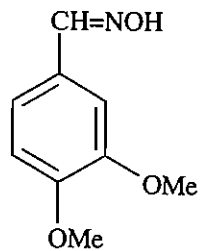
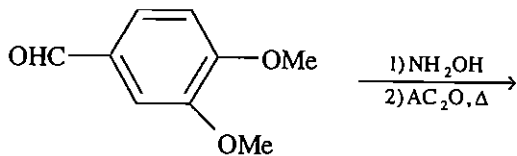


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

تمرین : محصول خواسته شده را بنویسید.



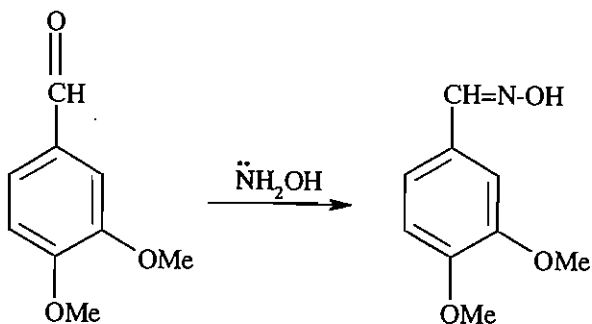
(ورودی ۷۴)



تمرین : محصول عمده واکنش مقابل کدام است؟

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

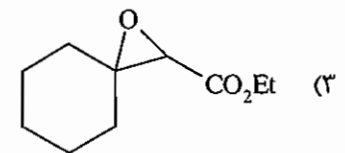
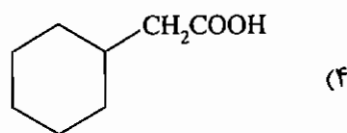
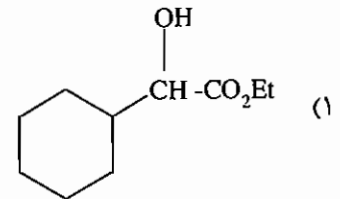
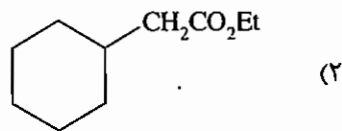
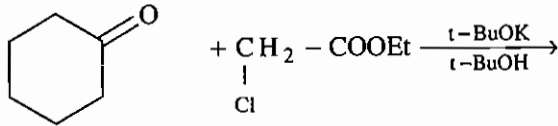
واکنش تشکیل اکسیم را نشان می دهد.



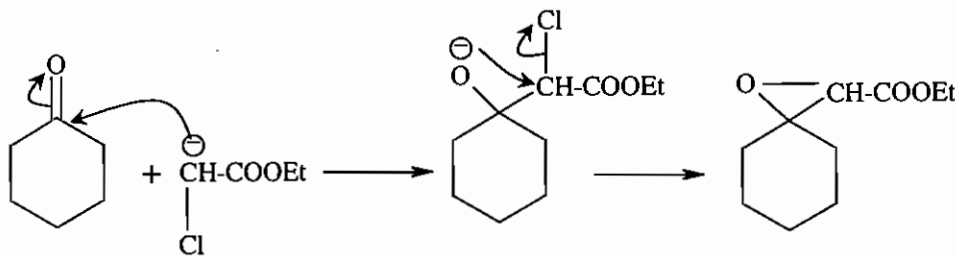
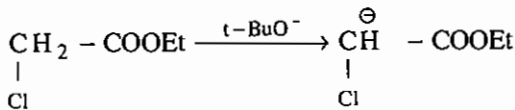
سوالات پایان فصل هفتم (ترکیبات کربونیل)

۱ - محصول اصلی واکنش دارزن (Darzen) کدام است؟

(ورودی ۶۸)

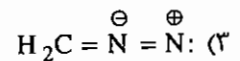
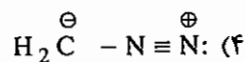
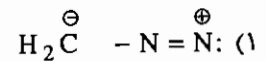
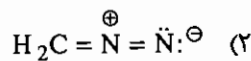


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



(ورودی ۷۰)

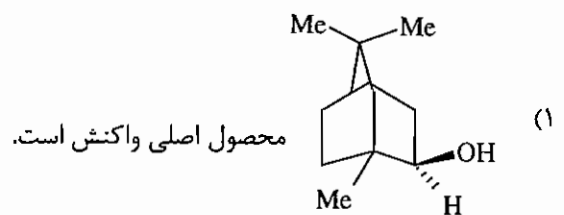
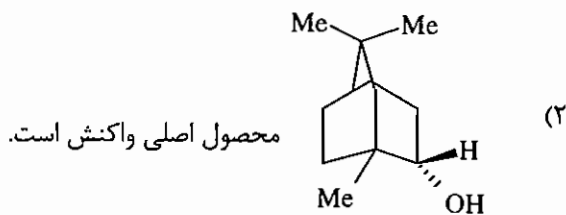
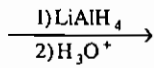
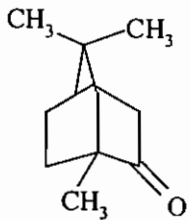
۲ - کدام یک از فرم‌های رزونانسی زیر سهم بیشتری در ساختار دی آزمونان دارا است؟



حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

در گزینه دوم و سوم بار منفی روی اتم الکترونگاتیو نیتروژن است. در گزینه سوم نیتروژن وسطی دارای ۱۰ الکترون ظرفیتی است.

۳- اگر به محلولی از کتون زیر در اتر خشک LiAlH_4 افزوده شود، کدام یک از مطالب چهارگانه زیر در مورد آن صحیح است؟ (ورودی ۷۱)



(۴) هیچ کدام تشکیل نمی‌شود.

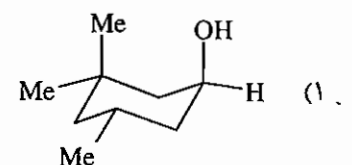
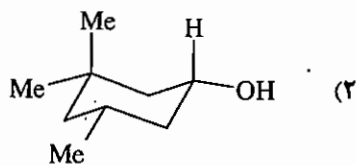
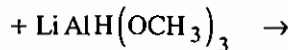
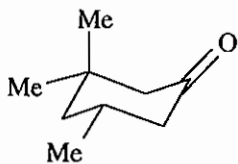
(۳) هردو الکل به تعداد مساوی (50:50) تشکیل می‌شود.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

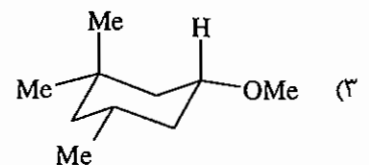
LiAlH_4 به عنوان نوکلئوفیل یون هیدرید تولید می‌کند که از جای خلوت یعنی (endo) به گروه کربونیل حمله می‌کند.

(ورودی ۷۲)

۴- محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



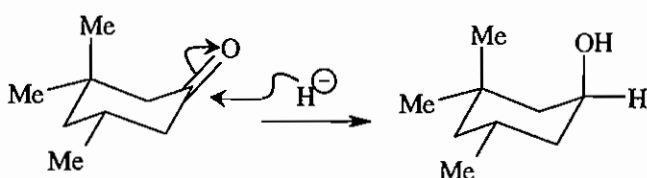
(۴) مخلوط 1 و 2 و 3



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

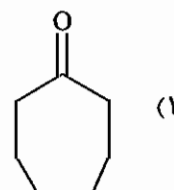
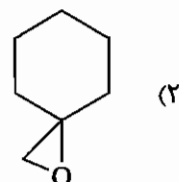
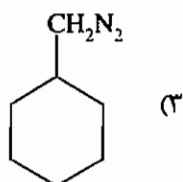
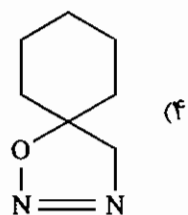
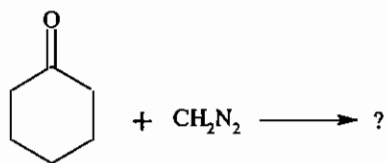
$\text{LiAlH}(\text{OCH}_3)_3$ یون H^- به عنوان نوکلئوفیل تولید می‌کند که از جای خلوت به گروه کربونیل حمله می‌کند. یعنی از

موقعیت استوایی

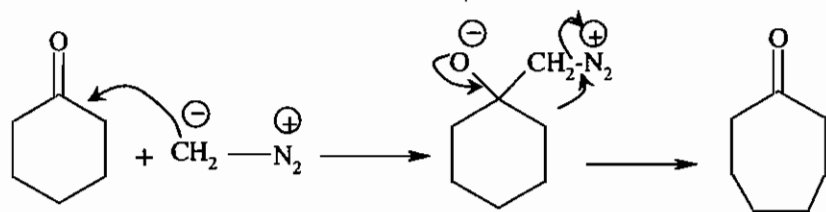


(ورودی ۷۳)

۵- واکنش دی آزومتان با سیکلوهگزانون منجر به ایجاد کدام محصول خواهد شد؟

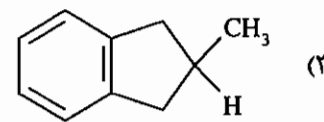
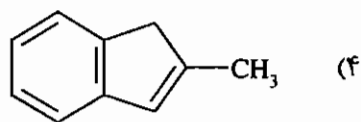
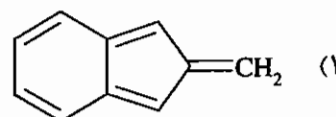
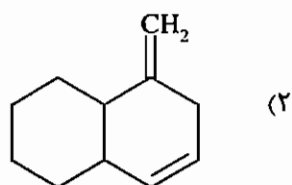
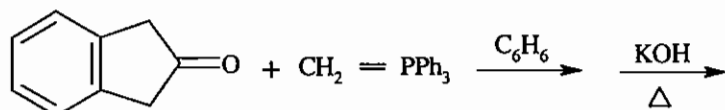


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



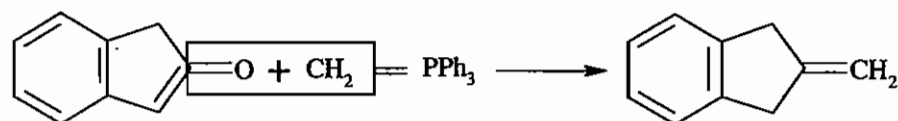
(ورودی ۷۴)

۶- محصول سنتز مقابل کدام است؟

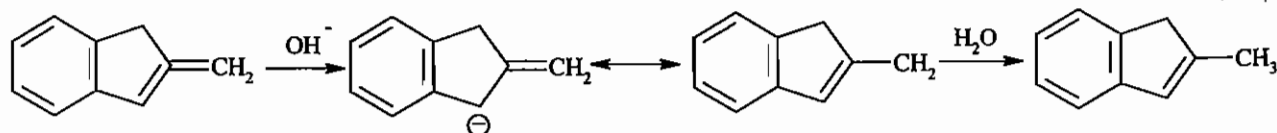


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

مرحله اول واکنش، یک واکنش ویتیگ برای تهیه آلکن را نشان می دهد.

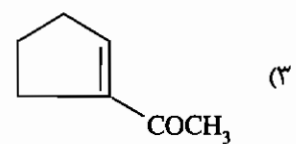
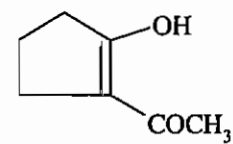
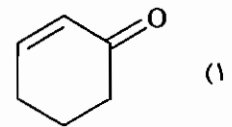
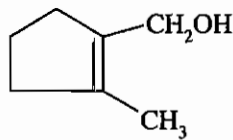
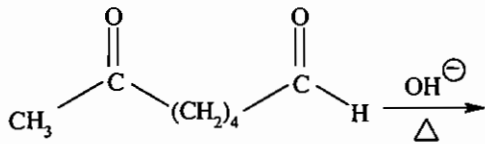


مرحله دوم پایدار شدن آلکن در حضور باز را نشان می دهد.

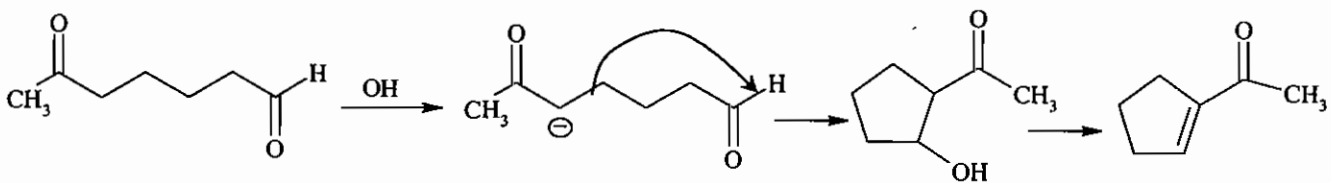


۷- محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۴)

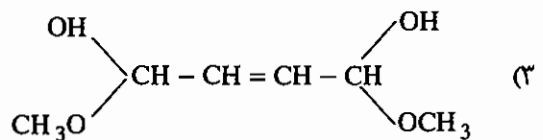
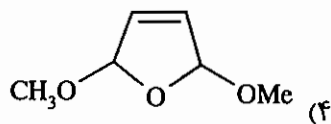
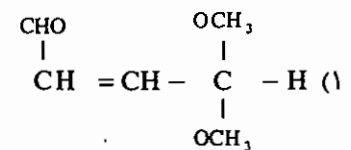
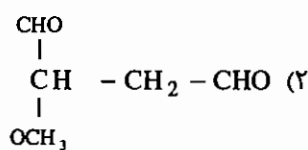
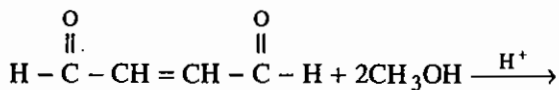


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

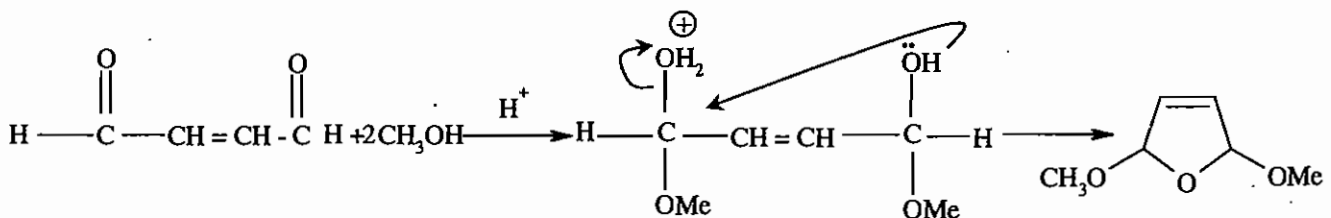


۸- محصول واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۵)

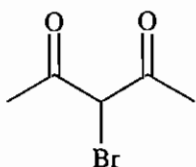
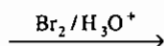
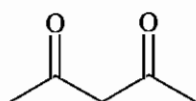


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

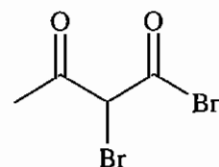


۹ - محصول واکنش مقابل کدام است؟

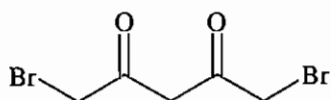
(ورودی ۷۶)



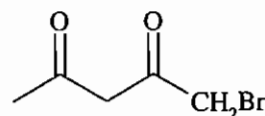
(۲)



(۱)

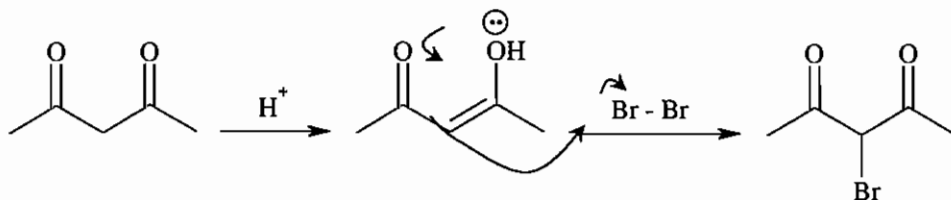


(۴)



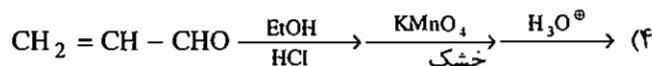
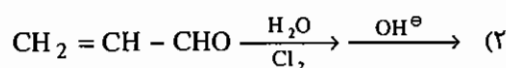
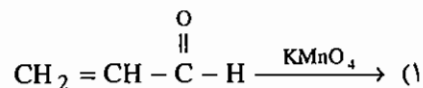
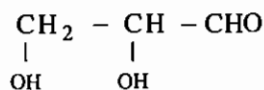
(۳)

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



(ورودی ۷۸)

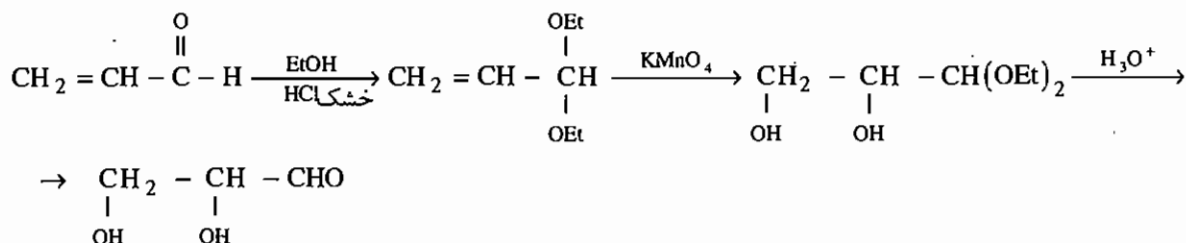
۱۰ - کدام یک از مراحل سنتز زیر برای تهیه ترکیب مقابل مناسب است؟



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

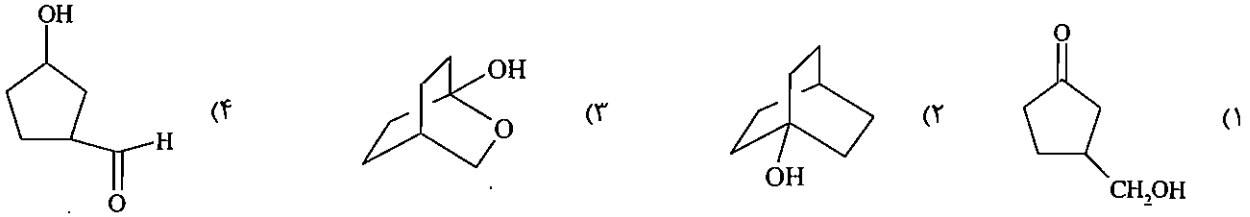
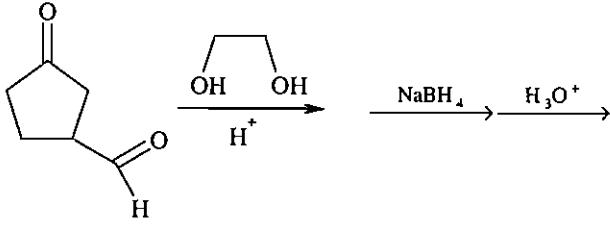
ابتدا باید گروه آلدهیدی را جهت جلوگیری از اکسایش محافظت نمود و سپس پیوند دوگانه را با KMnO_4 اکسید کرده و دوباره

محافظت زدایی می کنیم. یعنی:

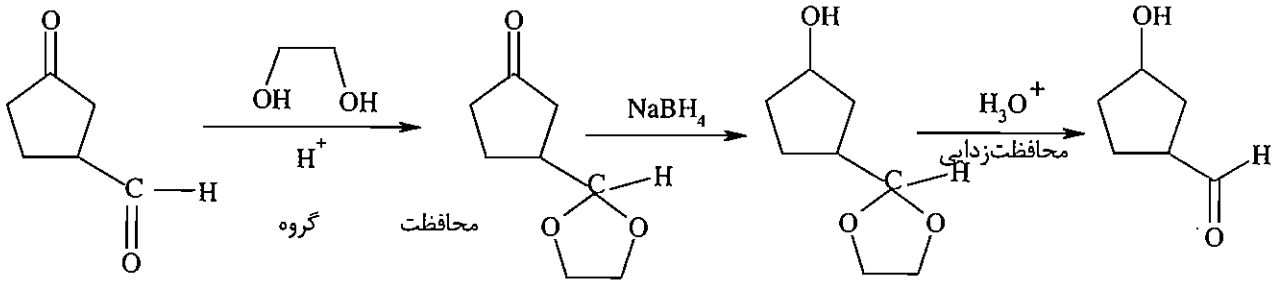


۱۱ - محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۸)

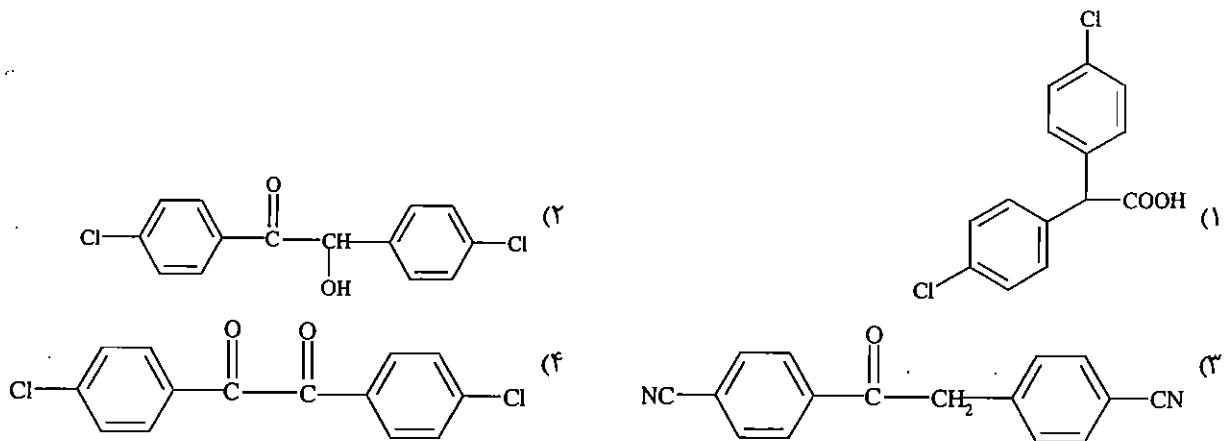
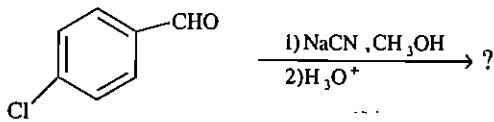


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



۱۲ - محصول واکنش های زیر کدام است؟

(ورودی ۸۰)

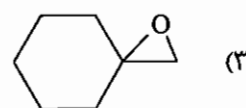
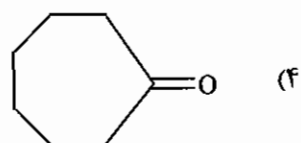
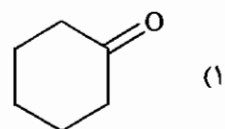
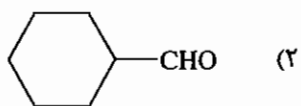
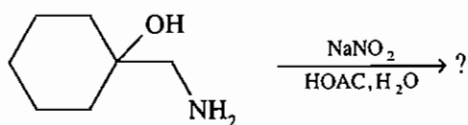


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

نوآرایی بنزوئین (متن درس)

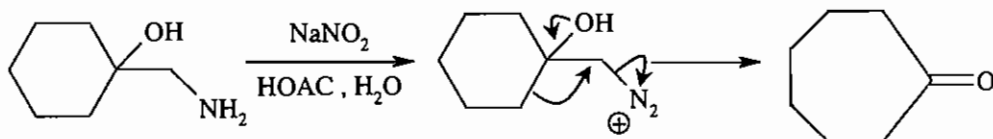
۱۳ - محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۸۰)



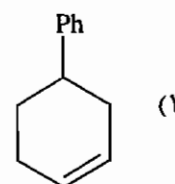
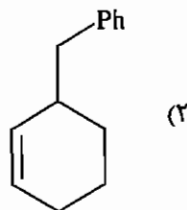
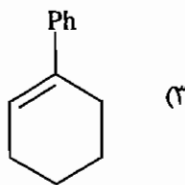
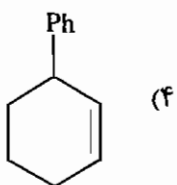
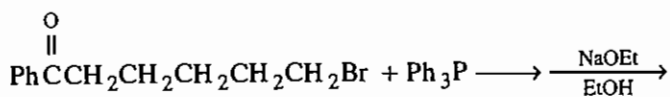
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

نوآرایی پیناکولی

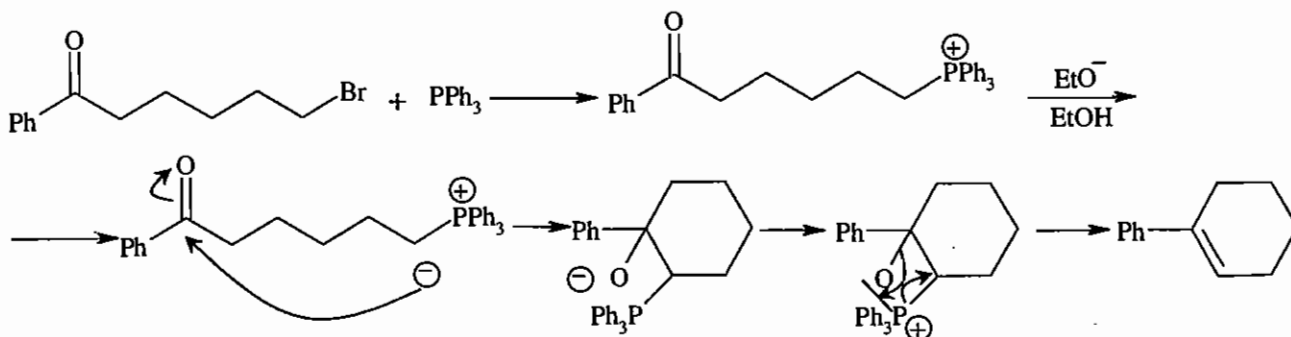


۱۴ - محصول نهایی مراحل زیر کدام است؟

(ورودی ۸۱)

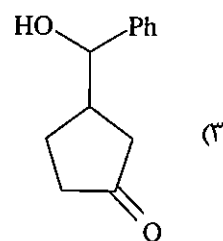
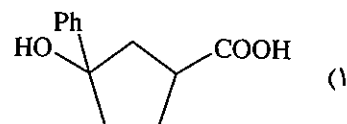
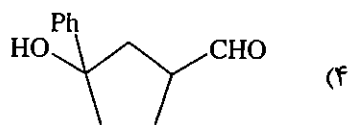
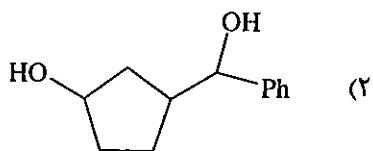
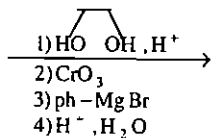
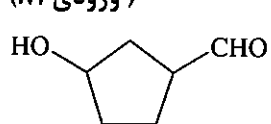


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

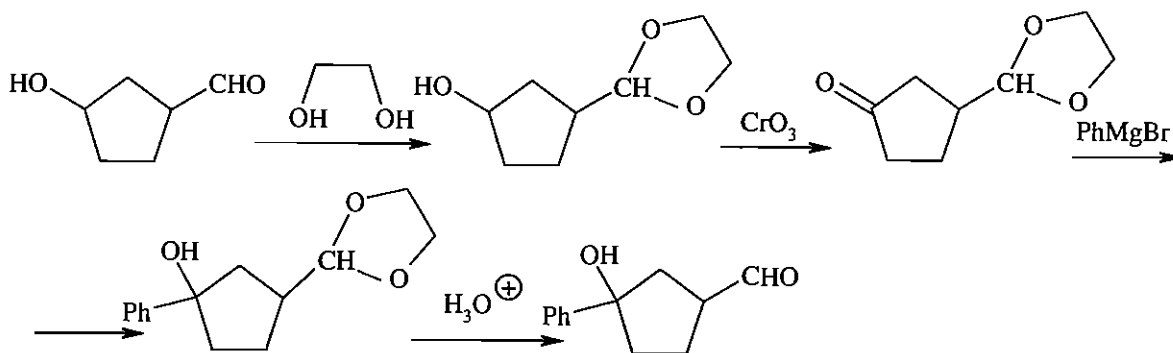


۱۵ - محصول نهایی مراحل زیر چیست؟

(ورودی ۸۱)

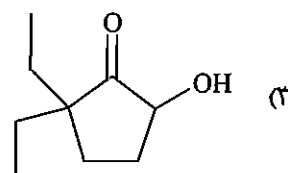
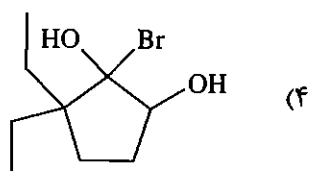
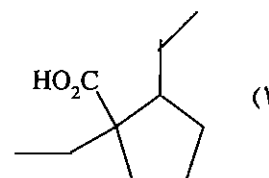
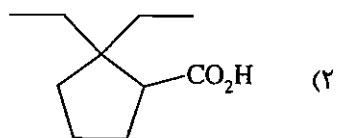
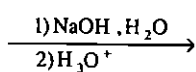
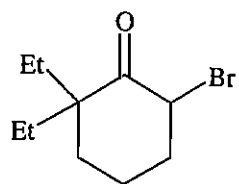


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

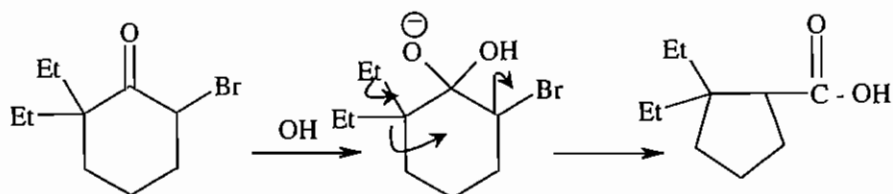


۱۶ - محصول اصلی واکنش کدام است؟

(ورودی ۸۴)

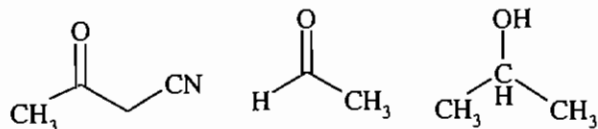


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



(ورودی ۸۴)

۱۷ - کدام یک از ترکیبات زیر به تست یدوفرم جواب مثبت می دهد؟



(a)

(b)

(c)

b, a (۶)

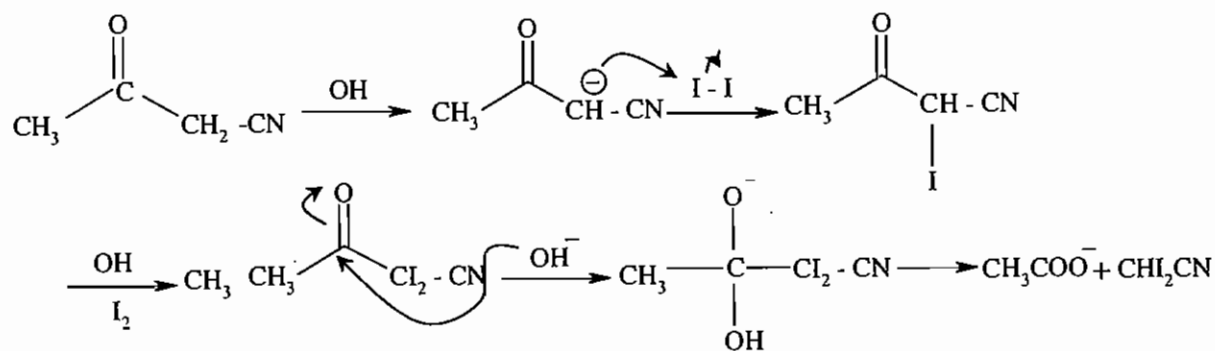
a, c, b (۳)

c, a (۲)

c, b (۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

ترکیب a به تست یدوفرم جواب مثبت نمی دهد.



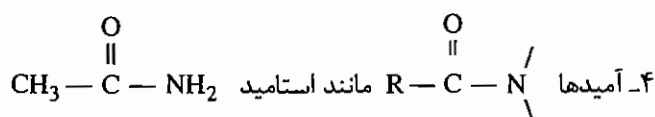
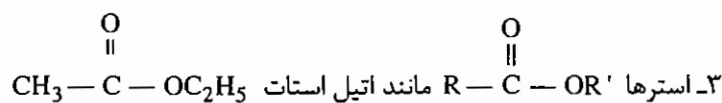
یدوفرم تشکیل نمی شود.

فصل هشتم

اسیدهای کربوکسیلیک

اسیدهای کربوکسیلیک و مشتقات آن‌ها

اسیدهای کربوکسیلیک ترکیباتی به فرمول ساختاری $R - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - OH$ هستند. بهترین مشتقات آن عبارتند از:

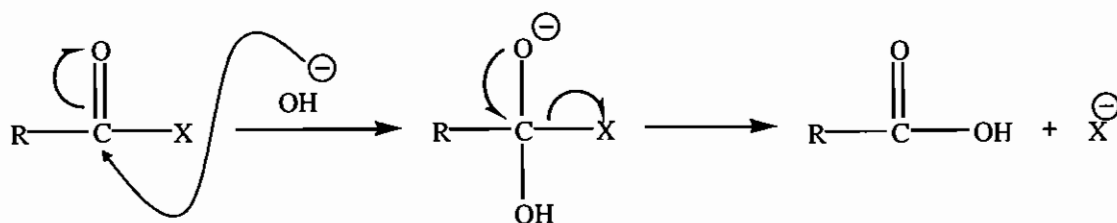


اسیدهای کربوکسیلیک:

روش‌های تهیه آن عبارتند از:

۱- **هیدرولیز مشتقات اسیدها:** یعنی اسید کلرایدها، آنیدریدها، استرها و آمیدها: هیدرولیز این ترکیبات در دو محیط

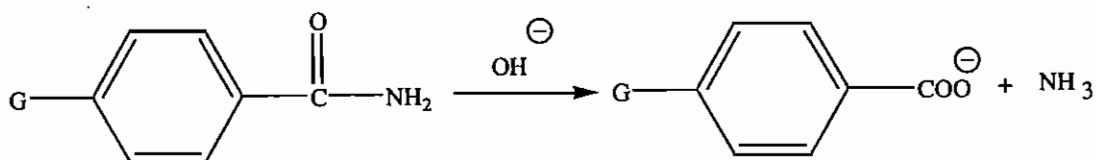
اسیدی و قلیایی در حضور حرارت انجام می‌شود.



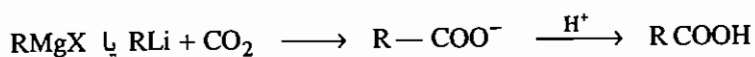
نکات :

- ۱- هر چه کربن کربونیل مثبت‌تر باشد، سرعت هیدرولیز بیشتر است. چون حمله نوکلئوفیل به جای مثبت‌تر، بهتر صورت می‌گیرد.
- ۲- در فرآیند هیدرولیز، اسیدکلرایدها فعال‌ترین و آمیدها غیرفعال‌ترین هستند. زیرا Cl با کشندگی الکترون کربن کربونیل را مثبت می‌کند. ضمن این‌که کلر ترک‌کننده خوبی نیز است.

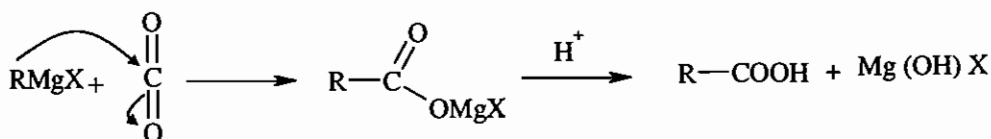
مثال : در ترکیب زیر اگر G یک گروه کشنده مثل NO₂ باشد، سرعت افزایش می‌یابد.



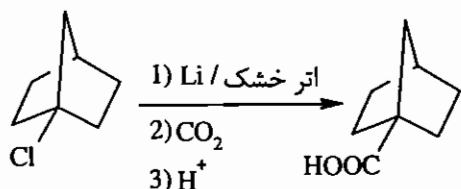
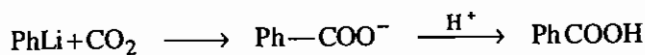
۲- افزایش معرف گرینیارد به گاز CO₂ :



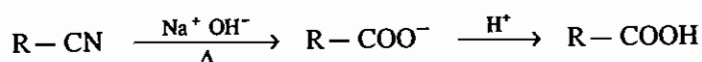
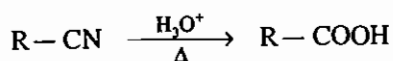
مکانیسم :



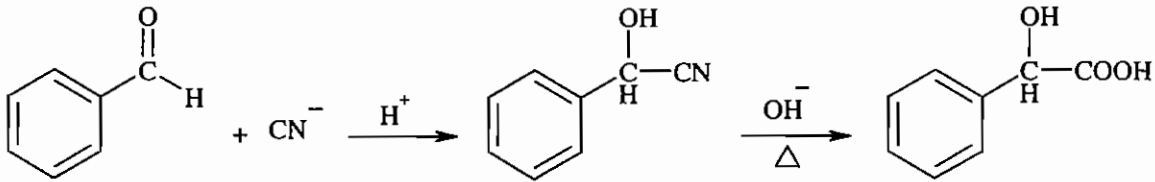
مثال :



۳- هیدرولیز نیتریل‌ها در محیط‌های اسیدی و قلیایی:

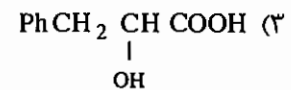
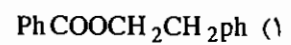
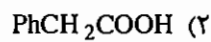
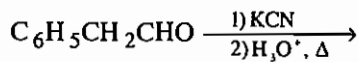


مثال :

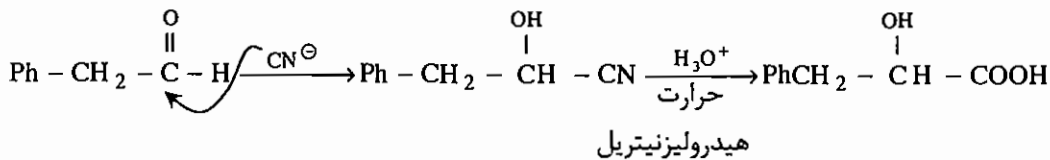


(ورودی ۷۶)

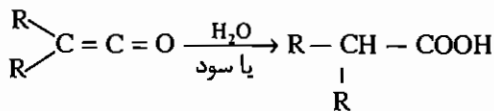
تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟



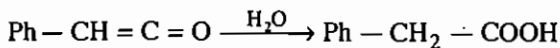
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



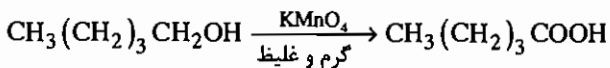
۴- هیدرولیز کیتین‌ها:



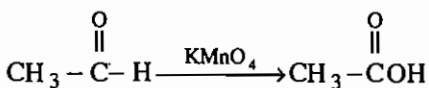
مثال :



۵- اکسایش الکل‌های نوع اول در حضور اکسندهای قوی مثل KMnO_4 ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ و ...



اکسایش آلدئیدها نیز منجر به اسیدهای کربوکسیلیک می‌شود.



نکته : اسیدنیتریک نیز به عنوان اکسید کننده قادر به اکسایش آلدئیدها است.

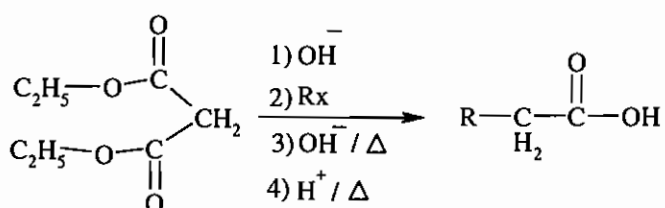
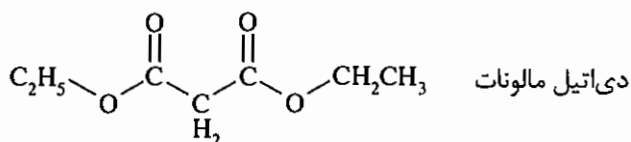
۶- اکسایش الکن‌ها با KMnO_4 گرم و غلیظ



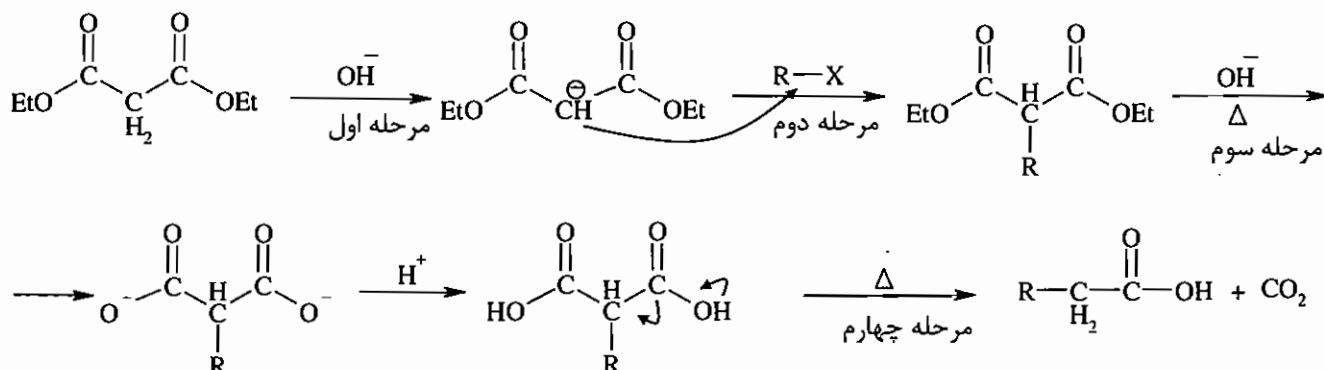
یادآوری : اگر KMnO_4 سرد و رقیق باشد دی‌ال تولید می‌شود.

۷- استفاده از استر مالونیک اسید : مالونیک اسید و استر آن دارای ساختار زیر هستند. هیدروژن روی کربن α نسبت به دو

گروه کربونیل شدیداً اسیدی است و در حضور بازکننده می‌شود.



مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



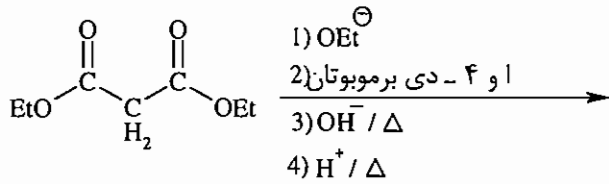
نکات :

۱- مرحله اول این مکانیسم شامل کندن هیدروژن اسیدی کربن متصل به دو گروه کربونیل و ایجاد یک کربانیون است که در مرحله دوم حمله نوکلئوفیلی روی آلکیل‌هالید را انجام می‌دهد. مرحله سوم واکنش هیدرولیز استرها را در محیط قلیایی نشان می‌دهد. مرحله چهارم شامل حذف CO_2 است.

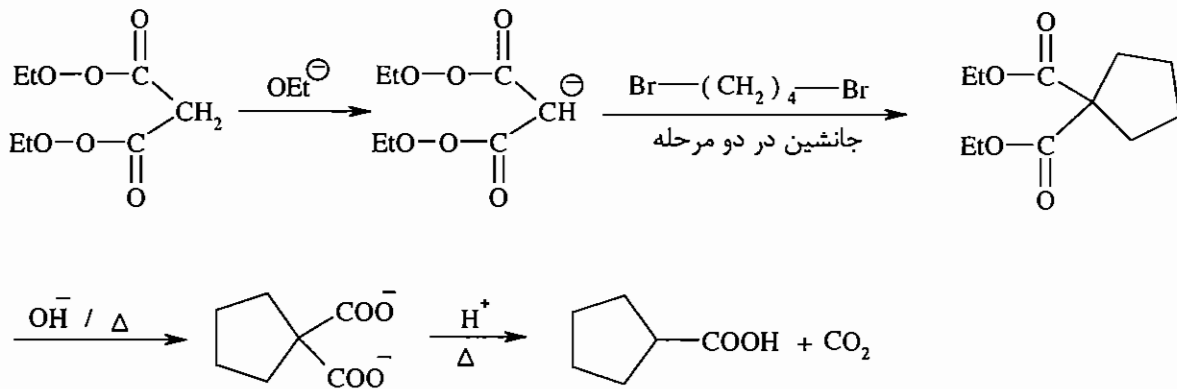
۲- ترکیباتی CO_2 از دست می‌دهند که به کربن α آن‌ها گروه کشنده رزونانسی مثل CN ، NO ، $-\text{C}=\text{O}$ ، $-\text{NO}_2$ متصل باشد.

۳- حذف CO_2 در محیط‌های قلیایی بسیار مشکل است.

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



حل :



(ورودی ۶۹)

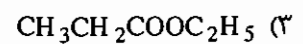
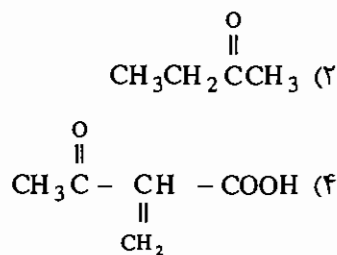
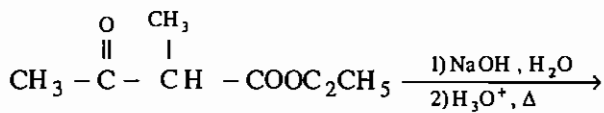
تمرین : کدام یک از ترکیبات زیر سریع تر CO₂ از دست می‌دهد؟



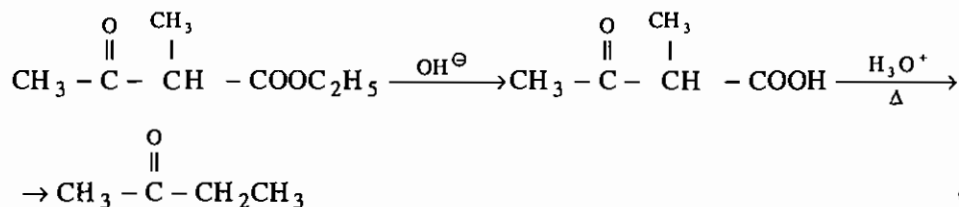
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۱)

تمرین : محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟

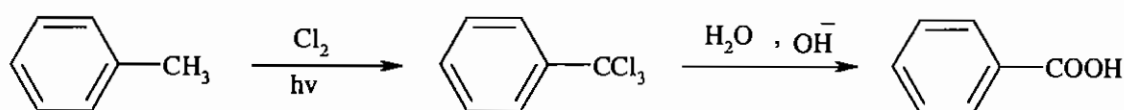


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



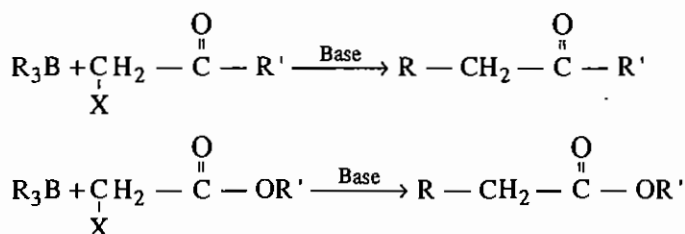
حذف CO₂ (کربوکسیل زدایی)

۸- تهیه کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک :

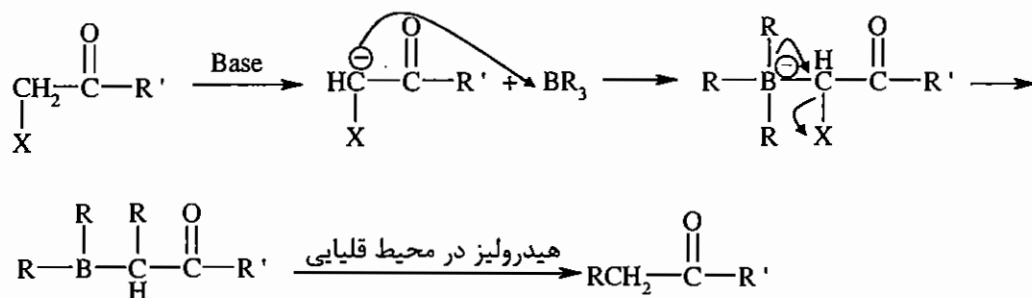


۹- سنتز استرها و کتونها از بورانهای آلی :

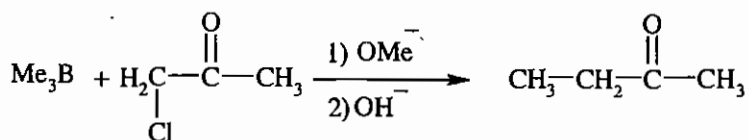
بور تمایل زیادی به گرفتن جفت الکترون دارد ولی به محض گرفتن الکترون گروه دیگری را از دست می دهد تا بار منفی حاصل را جبران کند. از این خاصیت در موارد زیادی از جمله آب دهی به آلکنها، احیاء کربونیل ها و ... استفاده شده است. در این جا از بورانهای آلی در سنتز کتونها و استرها استفاده می شود.



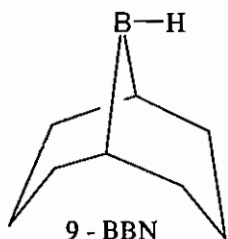
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است :



مثال :

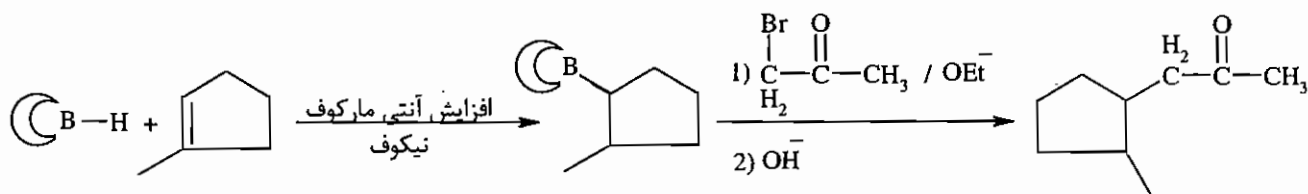


نکته : معمولاً برای جایگزینی کردن یک گروه آلکیل خاص به جای هالوژن در این روش از ترکیب بوران 9-BBN استفاده می‌کنند.

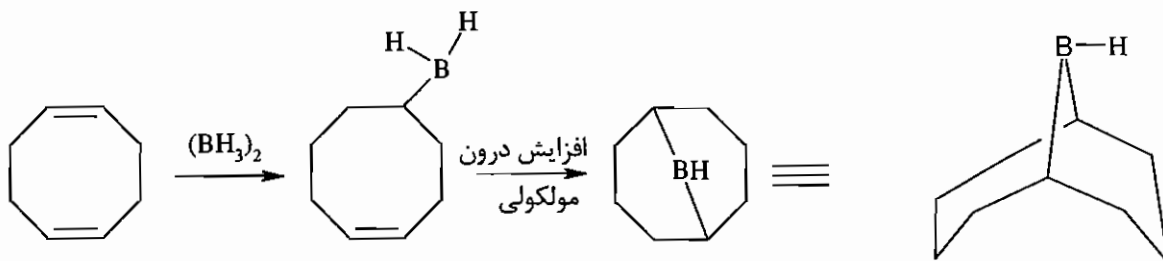


برای راحتی آن را به صورت $\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{B-H} \end{array}$ نمایش می‌دهند.

مثال :

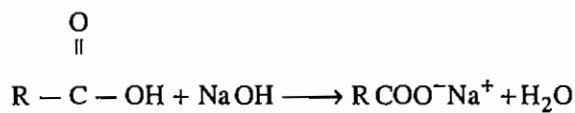


تذکر : 9-BBN را از واکنش هیدروبودار شدن متوالی آلکن زیر تهیه می‌کنند.

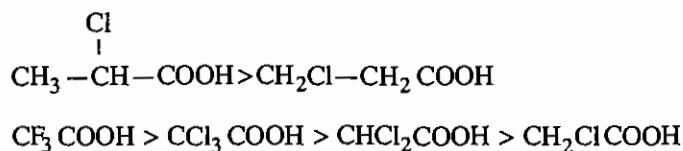


واکنش‌های اسیدها

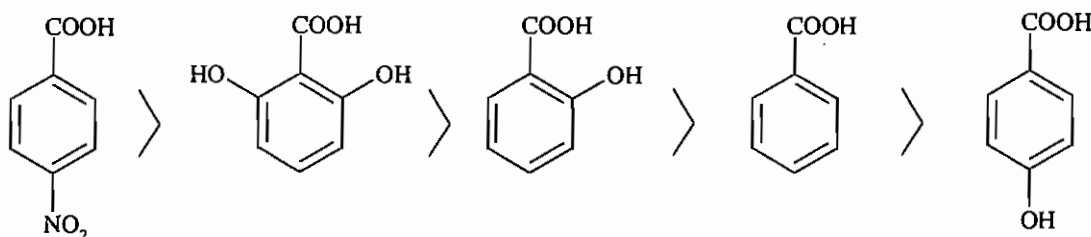
۱- واکنش با بازها :



در اسیدهای آلیفاتیک هر چه به R گروه‌های الکترون کشنده‌تر متصل باشد خاصیت اسیدی بیشتر است. مثلاً $\text{C Cl}_3 \text{COOH}$ اسیدی‌تر از $\text{CH}_3 \text{COOH}$ است. اسیدیته هم چنین به تعداد گروه‌های الکترون کشنده و فاصله آنها از عامل اسیدی و الکترون‌گاتیوی نیز بستگی دارد. به عنوان مثال :

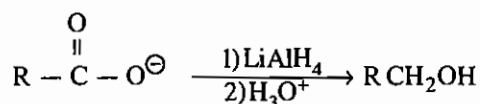
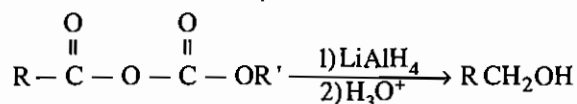
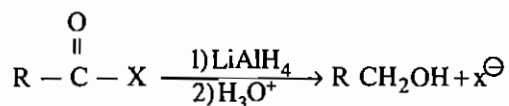
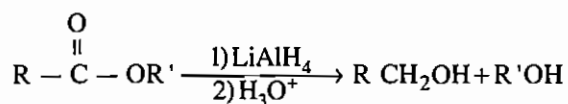
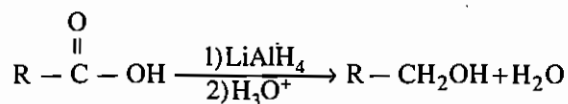


در اسیدهای آروماتیک : اگر گروه‌های الکترون کشنده در حلقه باشد قدرت اسیدی را افزایش می‌دهد به خصوص اگر در موقعیت ارتوپارا باشد. همچنین در مورد گروه‌های الکترون دهنده اگر در موقعیت ارتو باشد باعث افزایش قدرت اسیدی می‌شود اما در موقعیت پارا قدرت اسیدی را کاهش می‌دهد. مثلاً ترکیبات زیر بر حسب افزایش قدرت اسیدی به صورت زیر مرتب می‌شوند:



۲- احیا اسیدها، استرها، اسیدکلرایدها، انیدرید اسیدها و نمک اسیدهای کربوکسیلیک با واکنشگرهای احیاءکننده:

در همه موارد الکل به عنوان محصول واکنش حاصل می‌شود.

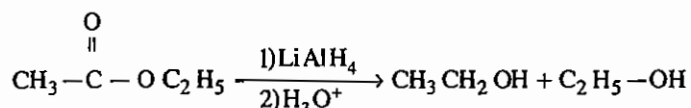
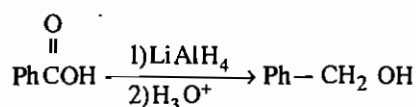
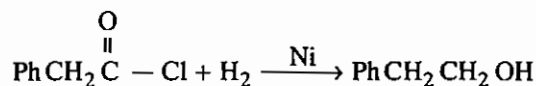


نکات:

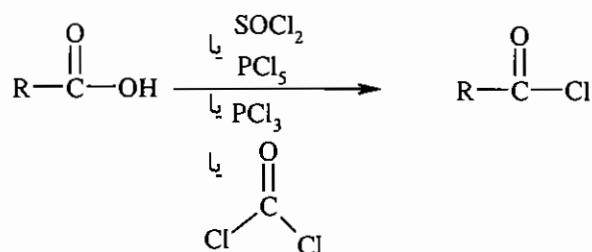
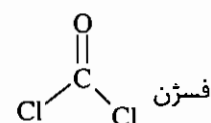
۱- هیدروژناسیون کاتالیزوری H_2/Cat در فشار بالا قادر به انجام این عمل می‌باشد و احیا کننده است.

۲- کتون‌ها در برابر واکنش احیا از استرها فعال‌ترند.

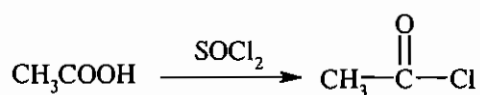
مثال :



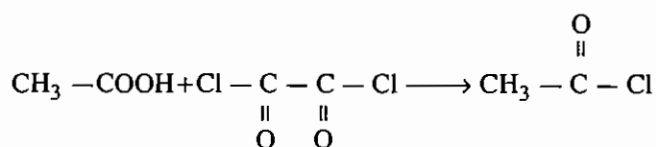
۳- تبدیل اسیدهای کربوکسیلیک به اسیدکلرایدها :

تیونیل کلراید SOCl_2 

مثال :

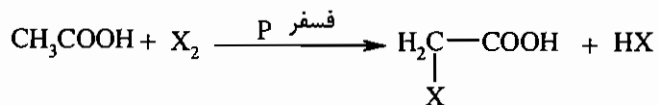


نکته : اگزالیک کلراید نیز واکنشگر مناسبی برای تبدیل کربوکسیلیک اسیدها به اسید کلرایدها است.

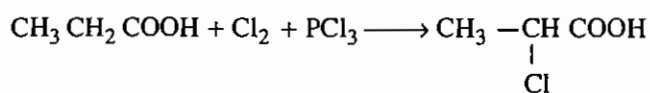


اگزالیک کلراید

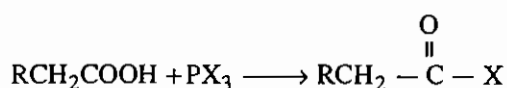
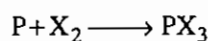
۴- واکنش هل - ولهارد - زلینسکی :

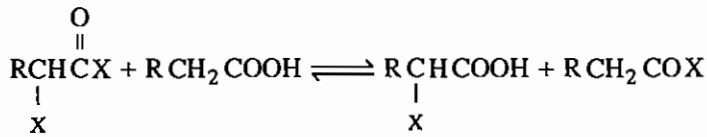
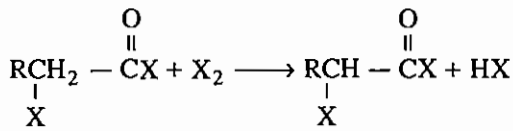
اسیدهای کربوکسیلیک با هالوژن‌ها در حضور فسفر یا PX_3 واکنش می‌دهند تا هیدروژن α آن‌ها با هالوژن جانشین شوند.

مثال :

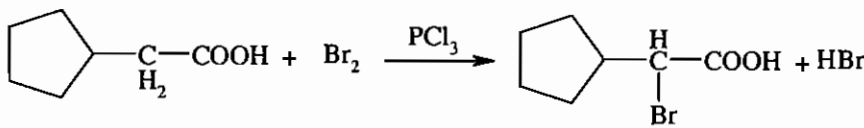


مکانیسم واکنش هل ولهارد زلینسکی به صورت زیر است :



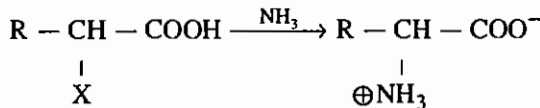


مثال :



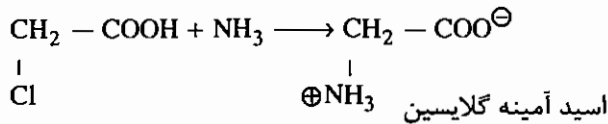
نکته : از α- هالواسیدها R - $\underset{\substack{| \\ X}}{CH}$ - COOH می‌توان در موارد زیر استفاده کرد :

۱ - تهیه اسیدهای آمینه (آمینواسیدها):

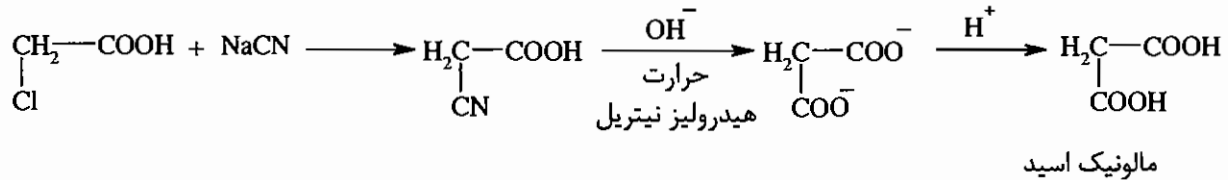


NH₃ : به جای هالوژن قرار می‌گیرد.

مثال :

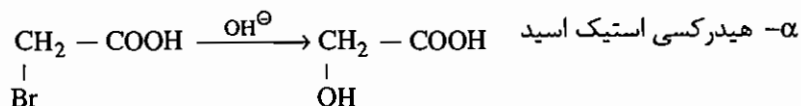
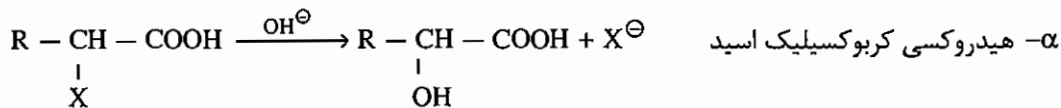


۲- تهیه مالونیک اسید و مشتقاتش:



تذکره : اگر از H⁺ همراه با حرارت استفاده کنیم CO₂ حذف می‌شود.

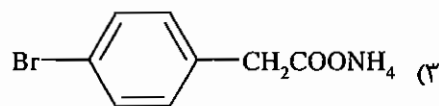
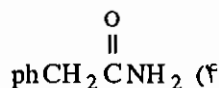
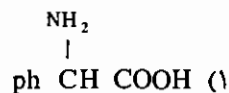
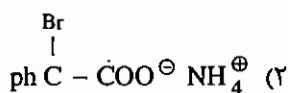
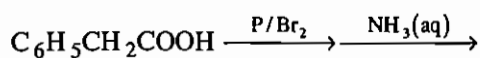
۳- تهیه α - هیدروکسی اسیدها :



مثال :

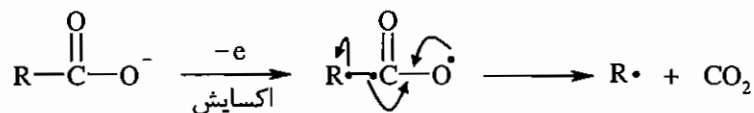
(ورودی ۷۶)

تمرین : محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟



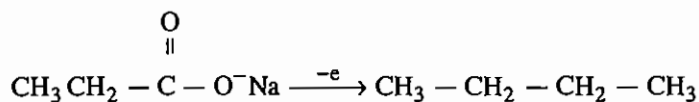
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

۵- کربوکسیل زدایی از کربوکسیلیک اسیدها توسط انتقال الکترون :

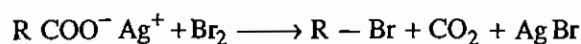


با انجام فرآیند اکسایش روی آنیون کربوکسیلات رادیکال بسیار ناپایدار $R - COO^{\bullet}$ حاصل می شود که با از دست دادن CO_2 به

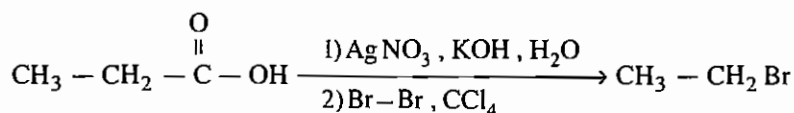
رادیکال R^{\bullet} تبدیل می شود که می تواند با رادیکال مشابه جفت شود. مثال:



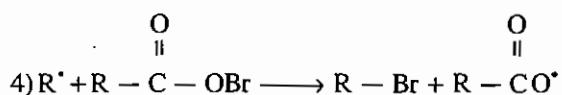
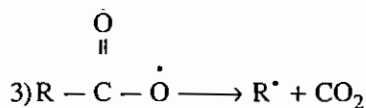
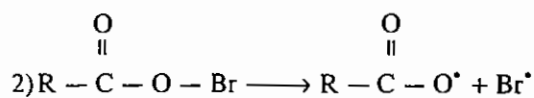
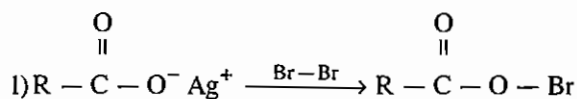
نکته : در اکسایش از طریق شیمیایی، نمک نقره کربوکسیلیک اسید با هالوژن که معمولاً برم است واکنش می دهد و برم آلکان حاصل می شود. این واکنش به نام واکنش هانزدیکر معروف است.



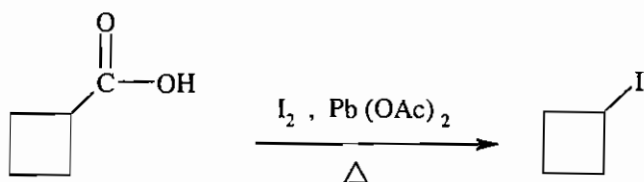
مثال :



مکانیسم واکنش هانزدیکر به صورت زیر است:

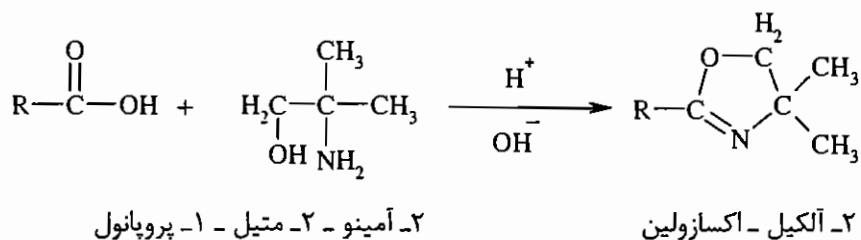


نکته : این واکنش در حضور $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ نیز انجام پذیر است. مثال:

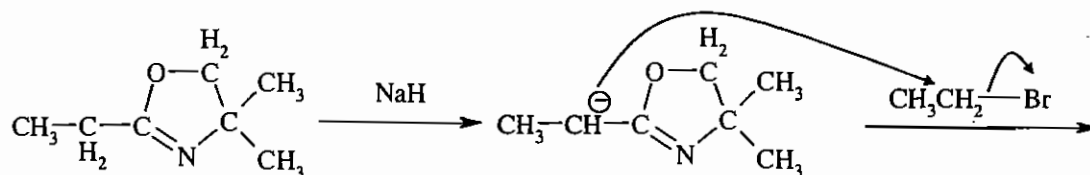


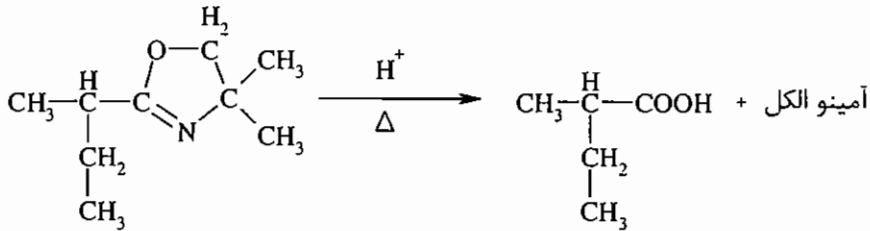
۶- محافظت عامل اسیدی:

برای محافظت از عامل اسیدی، آنرا با ۲- آمینو - ۲- متیل - ۱- پروپانول واکنش می دهند.



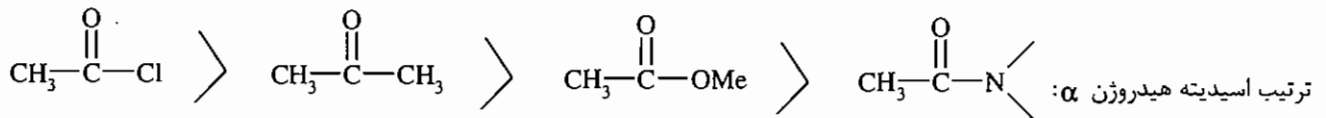
در ترکیب اکسازولین هیدروژنهای روی R خاصیت اسیدی دارند و در حضور بازهای قوی کنده می شوند. می توان بعد از انجام این واکنش یا هر واکنش دیگری روی R عامل محافظت کننده را جدا کرد (محافظت زدایی).





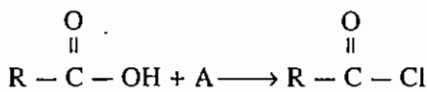
اسید کلرایدها :

این ترکیبات فعال‌ترین مشتقات اسیدهای کربوکسیلیک هستند. ضمن این‌که هیدروژن α آن‌ها اسیدی‌ترین هیدروژن α در بین ترکیبات $\text{C}=\text{O}$ دار است.



نکته : اسیدیته پروتونهای α استرها بیشتر از آمیدها است.

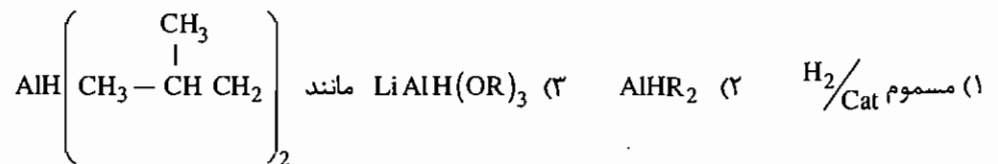
طرز تهیه اسید کلرایدها :



A : واکنشگرهایی از قبیل تیونیل کلرایدها SOCl_2 ، PCl_3 ، PCl_5 ، فسژن $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ و اگزالیک کلراید $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ است.

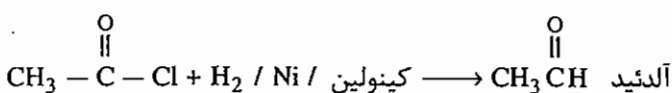
احیای اسید کلرایدها :

اسید کلرایدها در حضور احیا کننده‌های قوی به الکل احیا می‌شوند ولی در حضور احیا کننده ضعیف به آلدئید تبدیل می‌گردند. واکنشگرهای احیا کننده ضعیف واکنش‌گرهایی مانند :

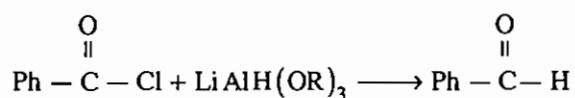
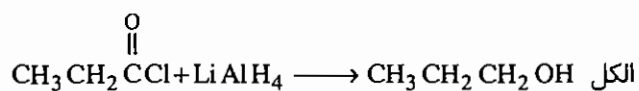


و واکنشگرهای احیا کننده قوی مانند (۱) LiAlH_4 (۲) H_2/Cat هستند.

مثال :

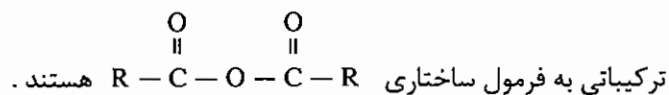


نکته : کینولین سم کاتالیزور است.



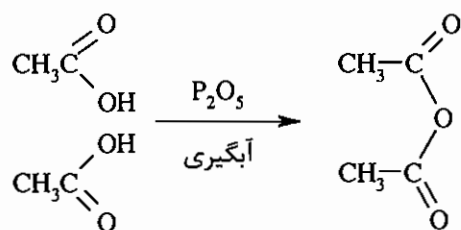
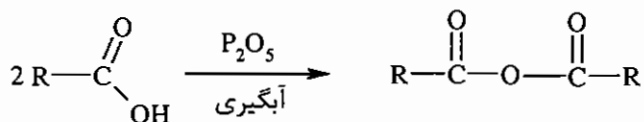
به واکنشگر $\text{AlH}\left(\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2\right)_2$ دی ایزوبوتیل آلومینیوم هیدراید (اختصاراً DIBAL) گفته می‌شود.

انیدرید اسیدها :

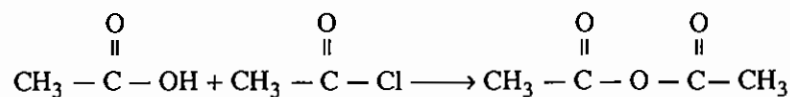


تشکیل انیدرید اسیدها :

۱- آبدگیری از کربوکسیلیک اسیدها در حضور P_2O_5 :



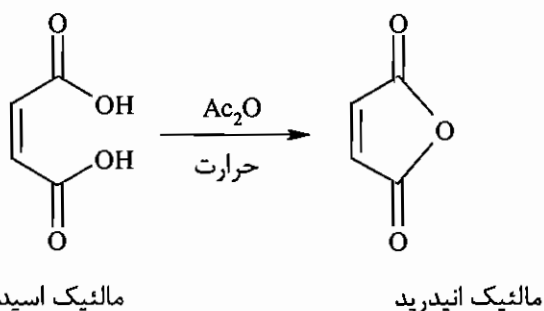
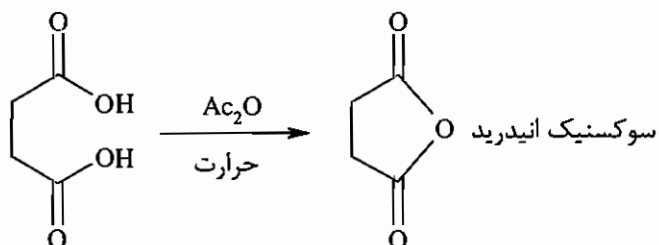
۲- واکنش کربوکسیلیک اسیدها با اسید کلرایدها:



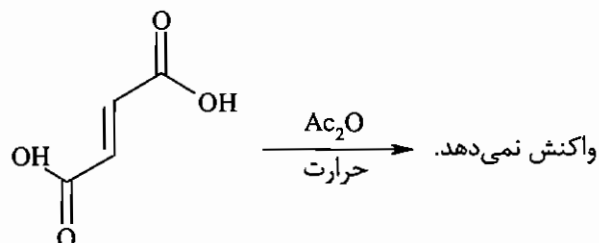
از آنجایی که اسید کلراید مشتقات بسیار واکنش پذیر اسیدها هستند این واکنش سریع انجام می‌شود.

۳- استفاده از انیدریداستیک در تشکیل انیدریدهای حلقوی :

مثال :

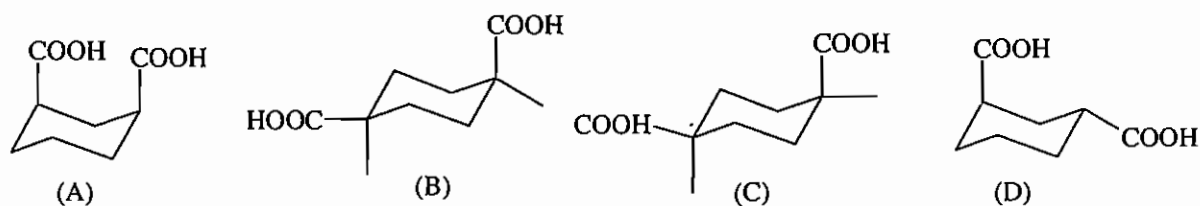


مالتیک اسید



(ورودی ۷۲)

تمرین : کدام ترکیب قادر به ایجاد حلقه انیدریدی است؟



A و B و C و D (۴)

A و B و C (۳)

A و B (۲)

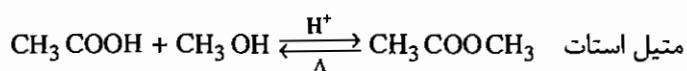
A (۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

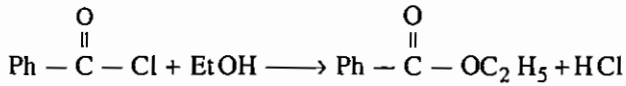
برای تشکیل حلقه انیدریدی باید دو گروه اسیدی (COOH) نسبت به هم سپس باشند تا امکان تشکیل انیدرید باشد.

استرها:

ترکیباتی به فرمول ساختاری $R - \overset{\text{O}}{\parallel} C - OR'$ هستند.

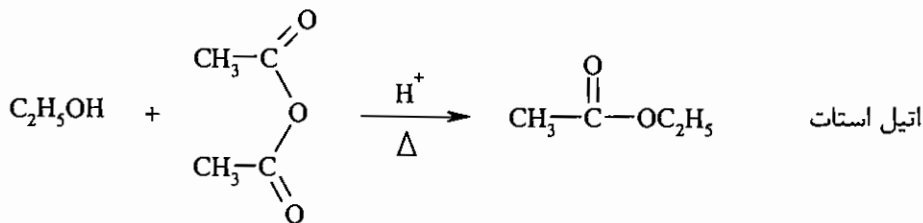
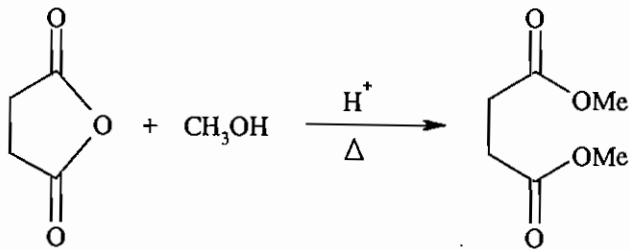


این واکنش یک واکنش تعادلی است و سرعت تشکیل استر در آن کم است و نیاز دارد که محصولات از محیط واکنش خارج شود تا واکنش به سمت راست برود. به جای اسید از مشتق فعال ترش یعنی اسید کلراید استفاده می کنند تا سرعت واکنش افزایش یابد.

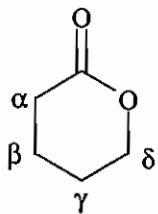


اتیل بنزوات

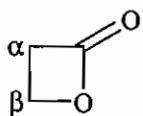
هم چنین می توان از انیدرید اسیدها به عنوان مشتقات فعال در فرآیند استری شدن استفاده کرد.



به استرهای حلقوی لاکتون گفته می شود. برای نامگذاری آنها از حروف یونانی استفاده می شود و کربنی که به اکسیژن استری متصل می شود را در نظر می گیریم .

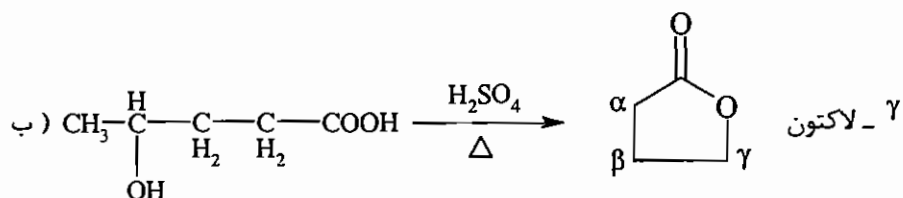
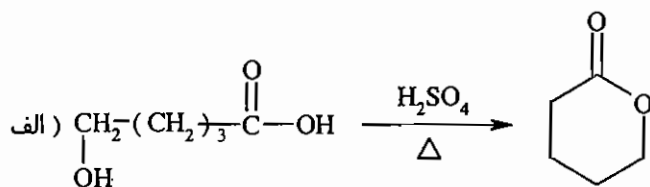


δ - لاکتون



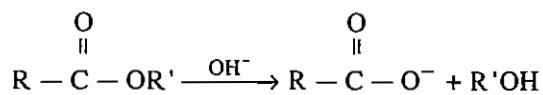
β - لاکتون

مثال :

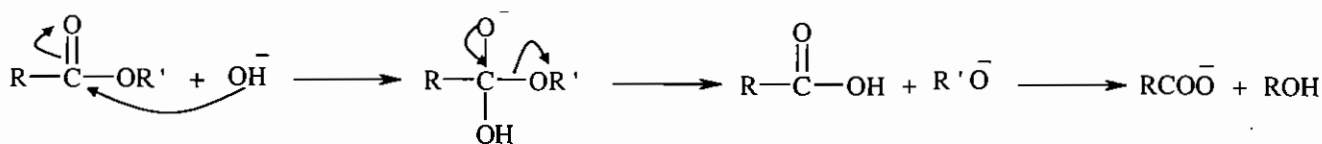


واکنش‌های استرها :

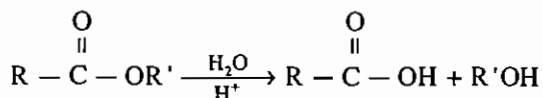
۱- هیدرولیز استرها : استرها در محیط‌های اسیدی و قلیایی دچار هیدرولیز می‌شوند و به الکل و اسید سازنده خود تبدیل می‌گردند. هر چه ازدحام فضایی استر بیشتر باشد سرعت هیدرولیز کمتر است.



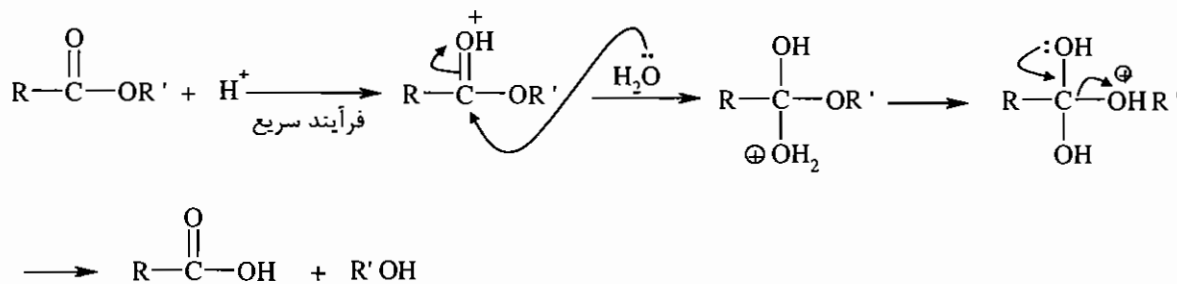
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است :



و در محیط‌های اسیدی

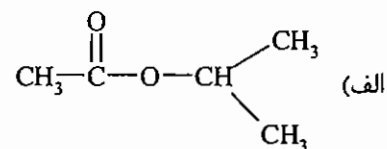
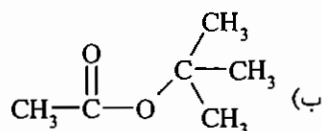


که مکانیسم آن به صورت زیر است :

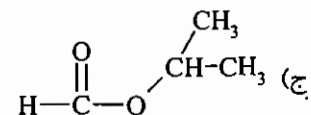


با توجه به مکانیسم هیدرولیز مشاهده می‌شود که اگر الکل (R') کایرال باشد در اثر هیدرولیز هم در محیط قلیایی و هم در محیط اسیدی کنفیگوراسیون آن حفظ می‌شود.

تمرین : کدام یک سریع‌تر در محیط قلیایی هیدرولیز می‌شود؟

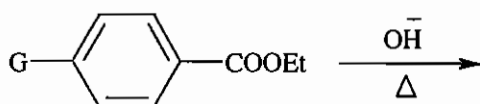


(د) هر سه یکسان است.



حل : گزینه ج

تمرین : کدام استخلاف سرعت هیدرولیز استر زیر را افزایش می‌دهد؟



(ب) OMe

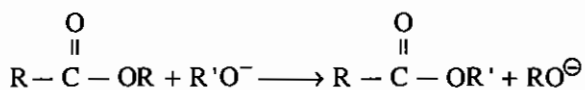
(الف) CH₃

(د) Cl

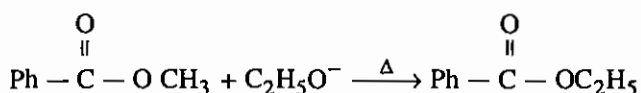
(ج) NO₂

حل : گزینه ج

۲- واکنش تبادل استری (ترانس استریفیکاسیون) : در این واکنش قسمت الکی استر با یک الکل دیگر مبادله می‌شود.

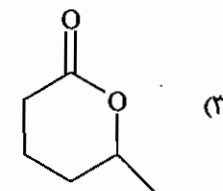
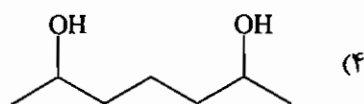
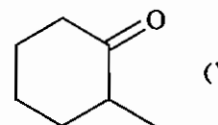
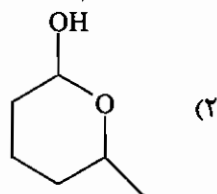
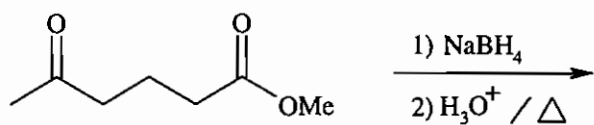


مثال :



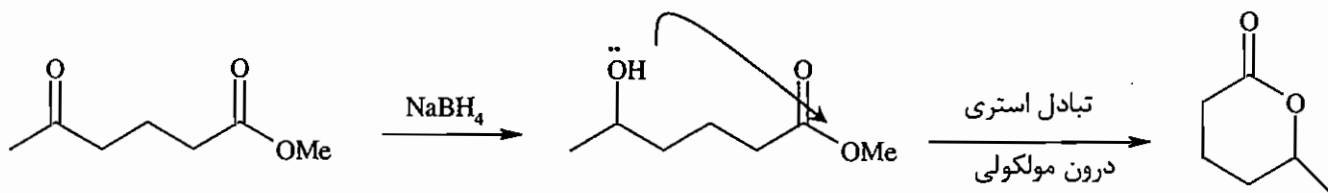
(ورودی ۷۶)

تمرین : محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟



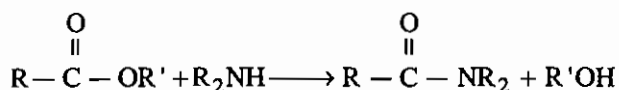
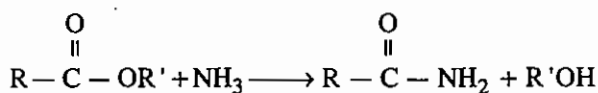
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

واکنش احیای گروه کربونیل و تبادل استری درون مولکولی و تشکیل استر حلقوی را نشان می‌دهد.

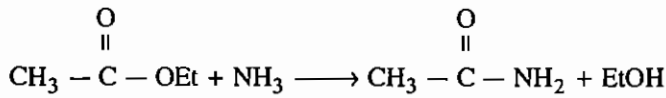


۳- آمونولیز استرها :

استرها با آمونیاک، آمین نوع اول و دوم واکنش می‌دهند و تبدیل به آمید می‌شوند به این واکنش آمونولیز استر (شکستن استر توسط آمونیاک) گفته می‌شود.

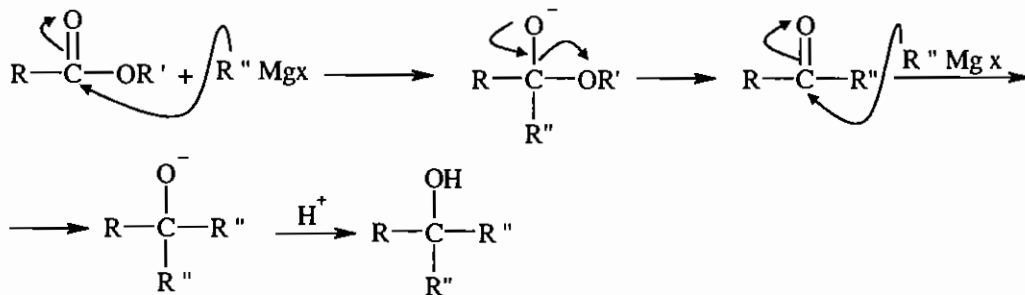


مثال :



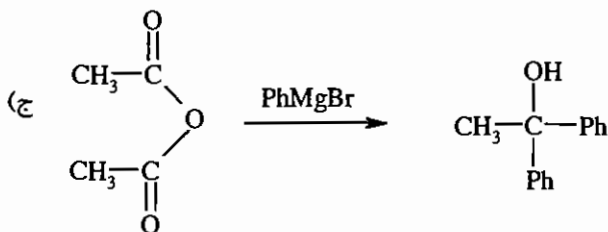
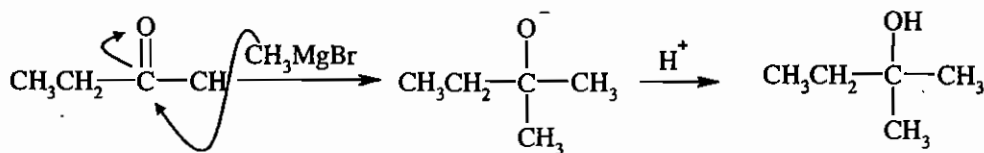
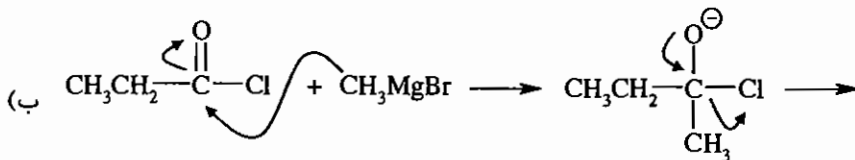
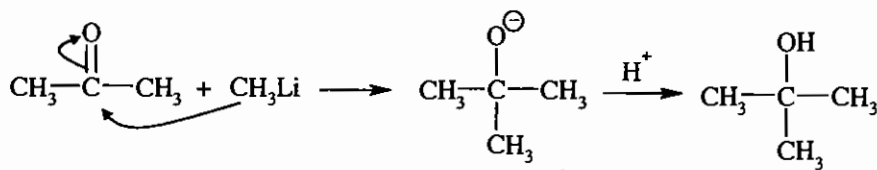
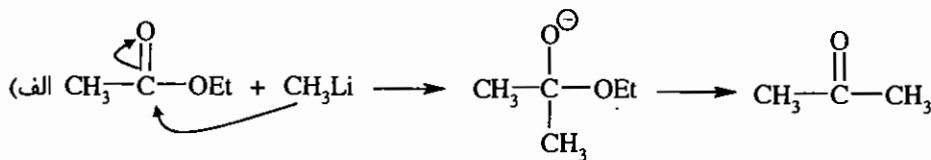
۴- واکنش استرها با واکنشگرهای گرینیارد و واکنشگر آلی فلزی لیتیم (RLi):

واکنشگرهای گرینیارد و آلی فلزی لیتیم RLi با استرها و اسید کلرایدها واکنش می‌دهند و آنها را به الکل‌های نوع سوم تبدیل می‌کنند.



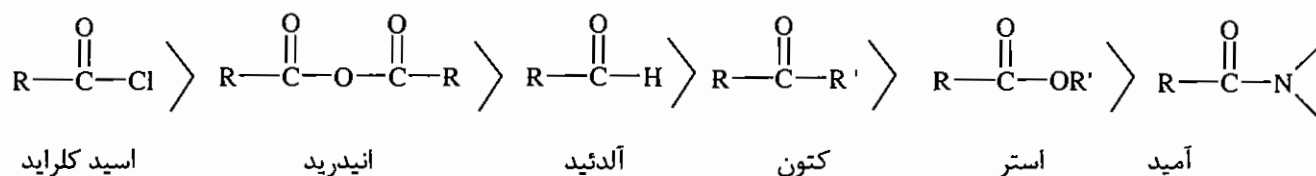
واکنشگرهای گرینیارد و آلی فلز لیتیم با انیدرید اسیدها و اسید کلرایدها نیز به همین گونه است.

مثال :

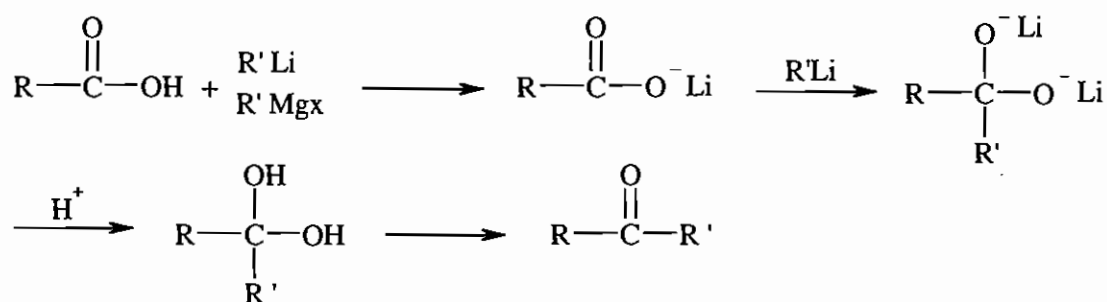


نکات :

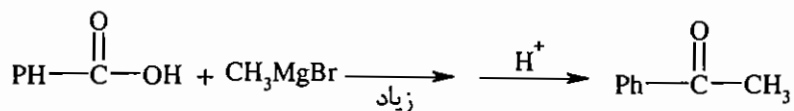
۱- ترتیب واکنش پذیری مشتقات اسیدها و ترکیبات کربونیل با واکنش‌گرهای گرینیارد به صورت زیر است:



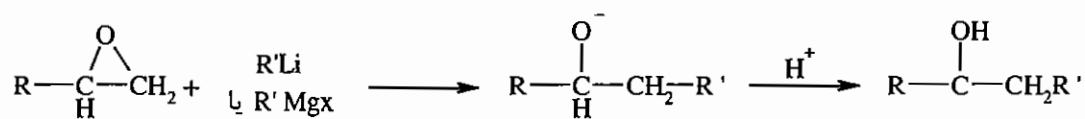
۲- اسیدهای کربوکسیلیک نیز با ترکیبات آلی فلزی لیتیم و معرف گرینیارد واکنش می‌دهند.



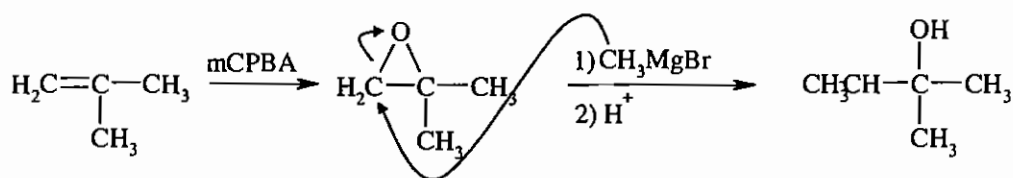
مثال :



۳- واکنش‌گرهای گرینیارد یا ترکیب آلی فلزی لیتیم با اپوکسیدها نیز واکنش می‌دهند و از جایی به حلقه اپوکسیدی حمله می‌کنند که مزاحمت فضایی کمتر است.

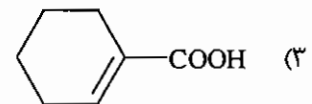
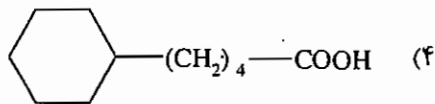
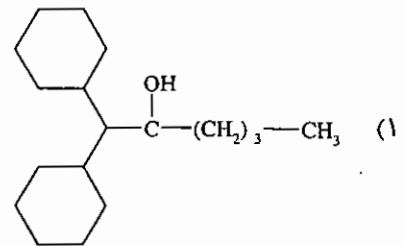
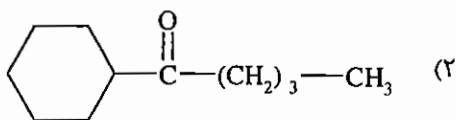
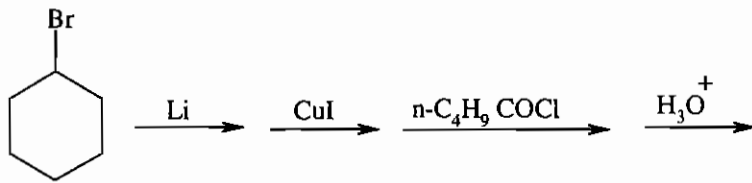


مثال :

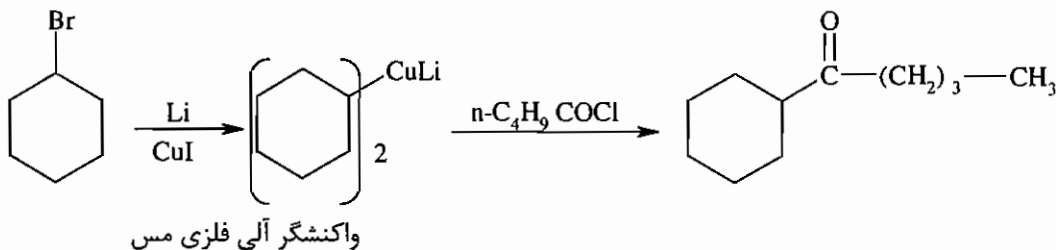


تمرین : محصول واکنش مقابل چیست؟

(ورودی ۷۱)

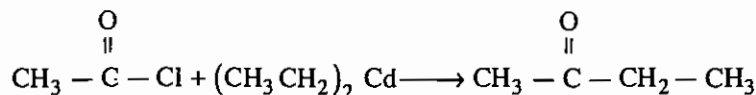
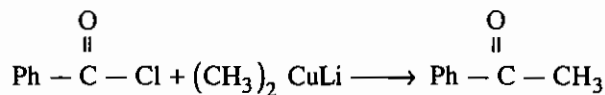
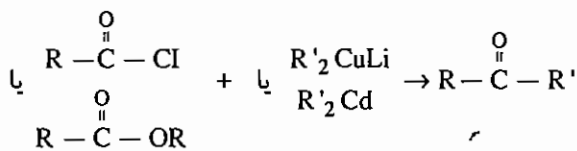


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

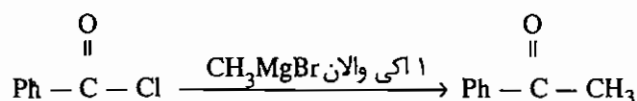


۵- واکنش ترکیبات آلی فلزی مس و کادمیم با اسید کلرایدها و استرها

ترکیبات آلی فلزی مس (R_2CuLi) و آلی فلزی کادمیم R_2Cd با اسیدکلرایدها و استرها واکنش می دهند و آنها را به کتون تبدیل می کنند.



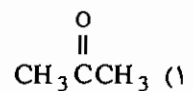
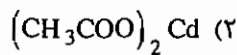
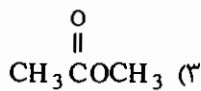
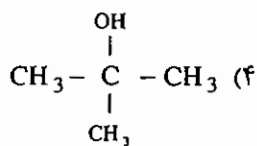
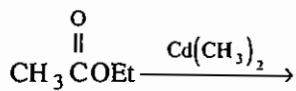
نکته : اگر از یک آلی فلزی و آلان واکنشگر گرینیارد نیز استفاده کنیم واکنش فقط تا مرحله کتون پیش می رود.



و اگر بیشتر باشد کتون حاصل تبدیل به الکل نوع سوم می شود.

(ورودی ۷۰)

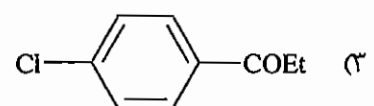
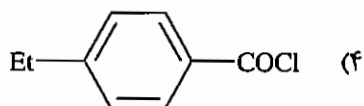
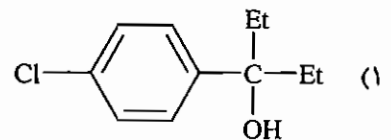
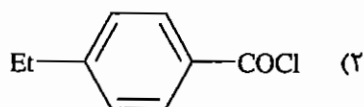
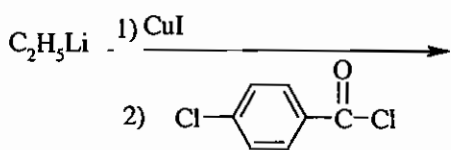
تمرین : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



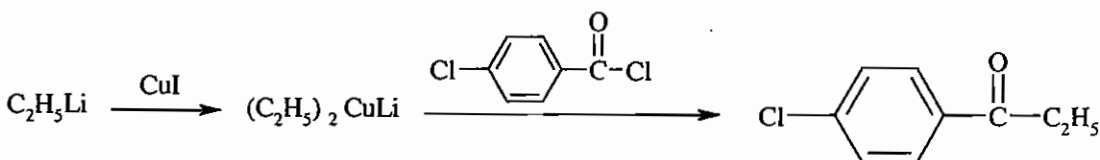
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۶)

محصول واکنش زیر کدام است؟

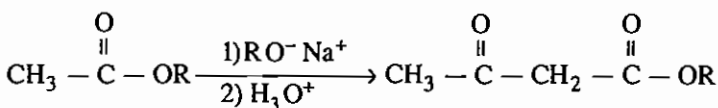


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

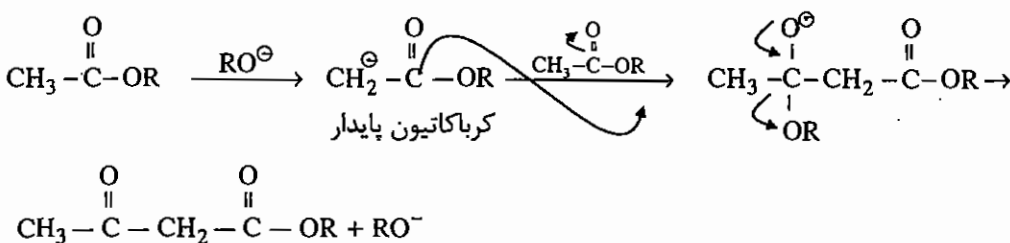


۶- تراکم کلایزن

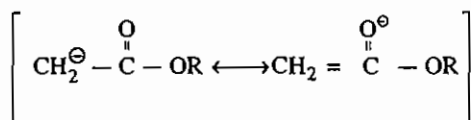
اگر استرهای دارای هیدروژن α را در حضور یک باز حرارت دهیم. این تراکم اتفاق می‌افتد. برای جلوگیری از واکنش تبادل استری و ایجاد محصولات جانبی بهتر است باز مورد استفاده از جنس الکل استر باشد.



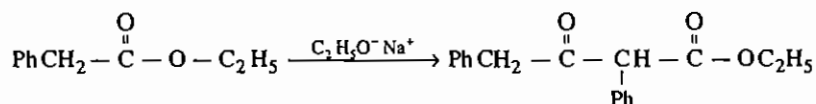
مکانیسم:



کربانیون حاصل شده از جدا شدن هیدروژن α استر پایدار است، زیرا دو فرم رزونانسی دارد.



مثال :

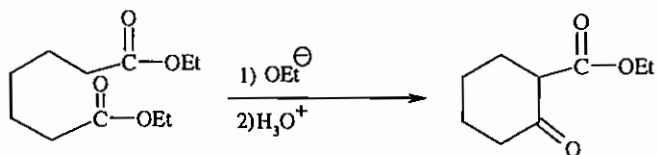


نکته : تراکم کلایزن فقط در محیط قلیایی صورت می گیرد. هم چنین می توان از باز NaH نیز استفاده کرد.

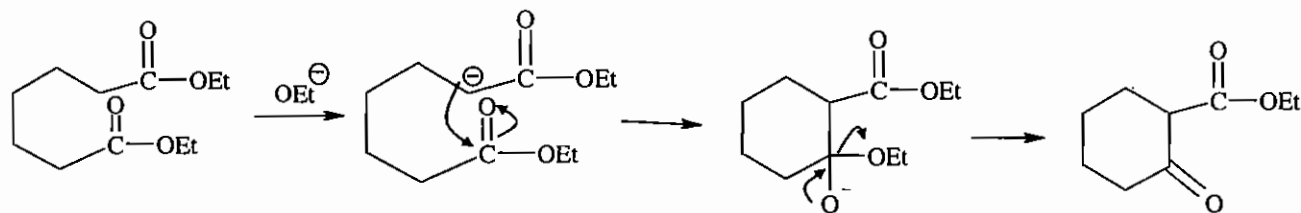
۷- تراکم کلایزن درون مولکولی (تراکم دیکمن) :

تراکم کلایزن درون مولکولی هنگامی روی می دهد که در قسمتی از مولکول هیدروژن α اسیدی و در قسمت دیگر عامل استری وجود داشته باشد. ضمن اینکه در این فرایند حلقه با اندازه 5 یا 6 عضو حاصل می شود.

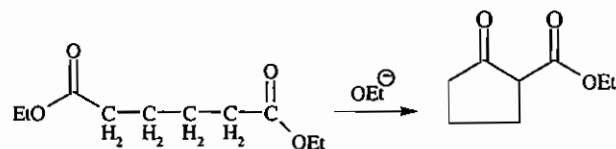
مثال :



مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

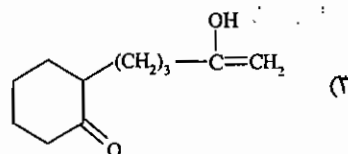
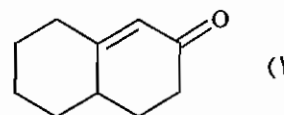
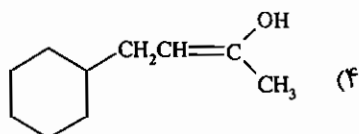
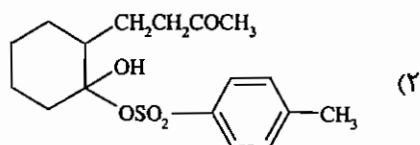
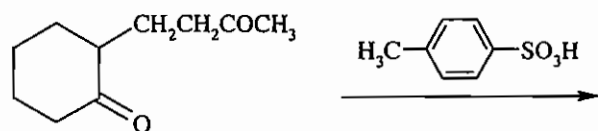


مثال :

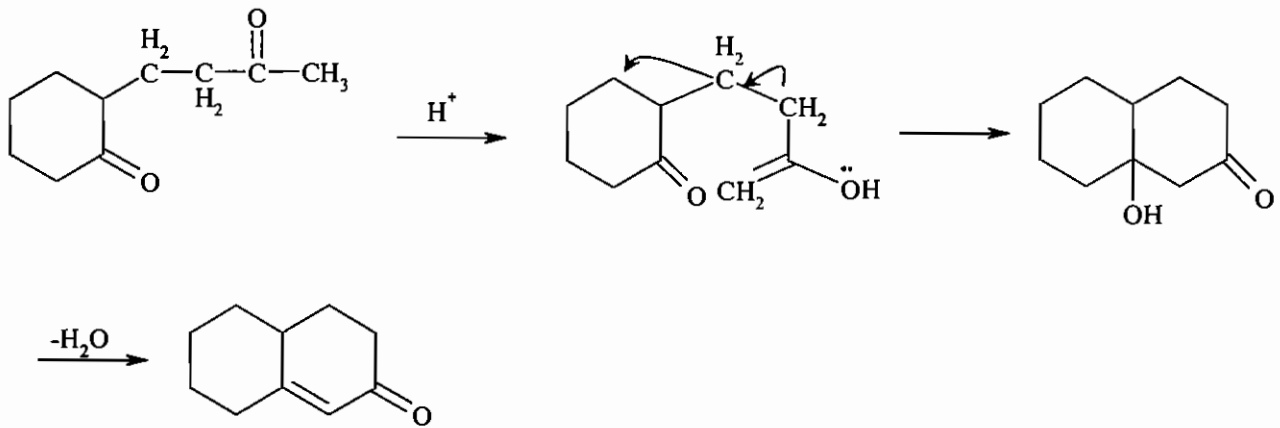


(ورودی ۷۲)

تمرین : محصول صحیح واکنش مقابل کدام است؟

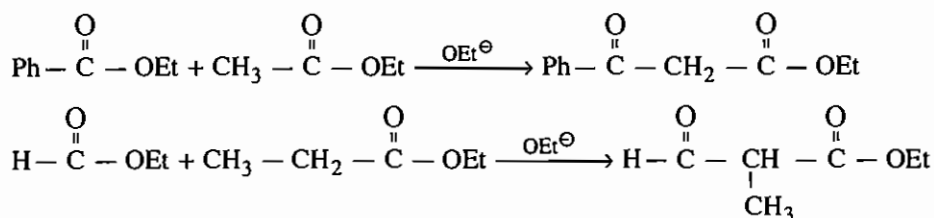


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
تراکم آلدولی درون مولکولی:

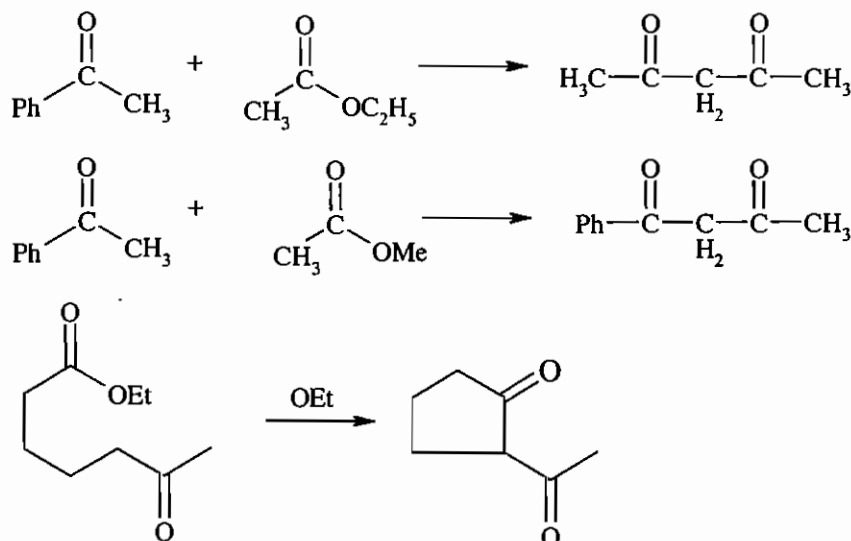


۸- تراکم کلایزن متقاطع :

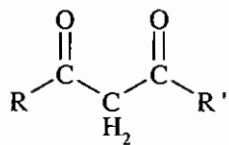
اگر دو استر متفاوت که هیدروژن α دارند را با هم مخلوط کنیم و تحت واکنش تراکم کلایزن قرار دهیم چهار محصول متفاوت به دست می‌آید که جدا کردن آن‌ها مشکل است و از راندمان واکنش کم می‌کند. اما اگر یکی از استرها هیدروژن α نداشته باشد، نتیجه واکنش کلایزن متقاطع یک محصول خواهد بود.



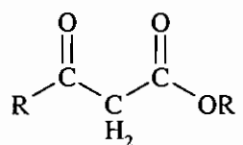
نکته : به دلیل این‌که هیدروژن α کتون‌ها اسیدی‌تر از استرها است می‌توان آن‌ها را نیز در واکنش تراکم کلایزن شرکت داد که ابتدا در حضور باز هیدروژن α کتون‌ها کنده می‌شود و تراکم کلایزن روی استر صورت می‌گیرد. مثال:



نکته: محصول تراکم کلایزن 1 و 3 دی کتون و یا β - کتواستر است.

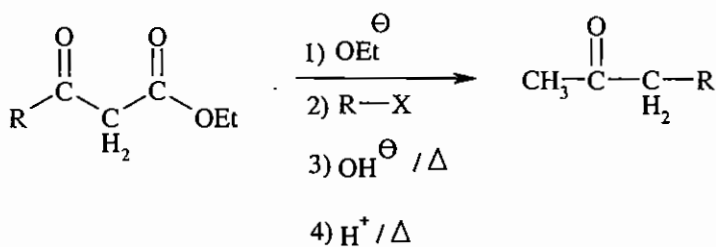


۱ و ۳- دی کتون

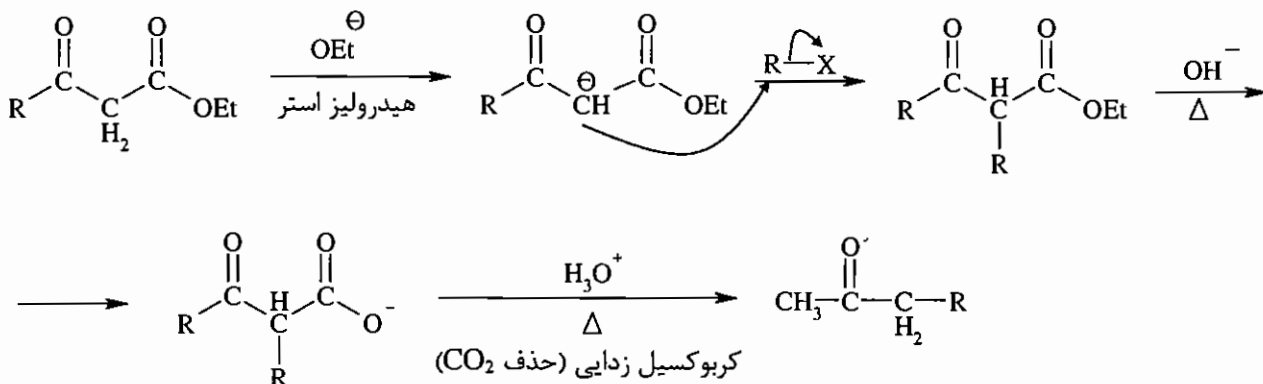


β - کتواستر

از این ترکیبات می توان کتون های دیگر نیز به دست آورد.

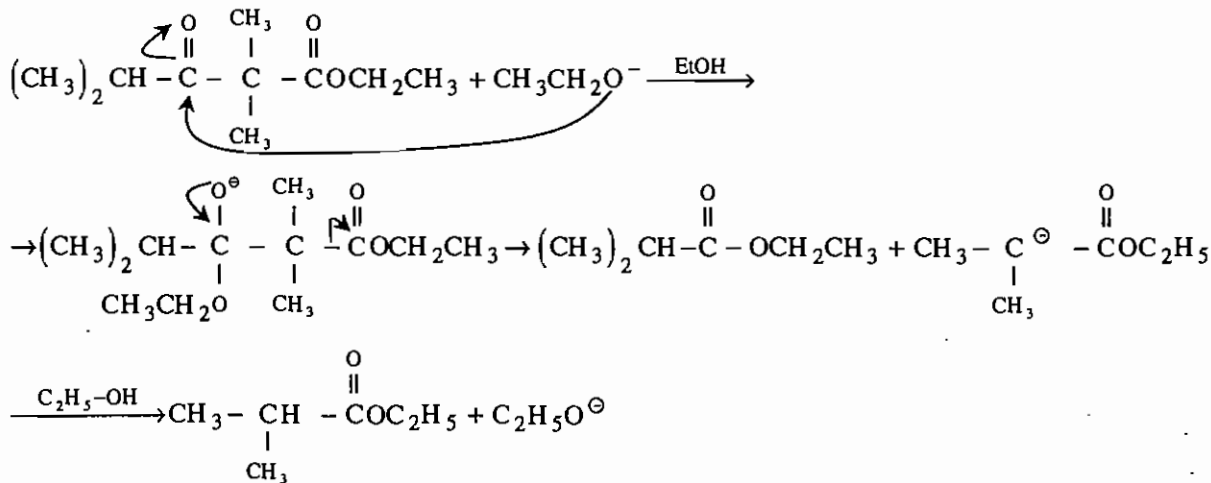


مراحل این واکنش به صورت زیر است:

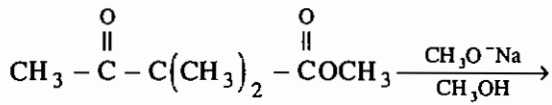


۹- تراکم کلایزن معکوس: در مورد β دی کربونیل هایی که کربن بین دو گروه کربونیل آن ها هیدروژن اسیدی ندارد، تراکم

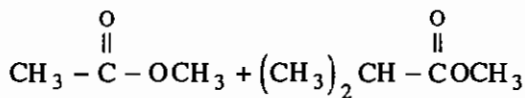
کلایزن معکوس صورت می گیرد. یعنی باز به جای کندن هیدروژن اسیدی به کربن کربونیل حمله می کند. مثال:



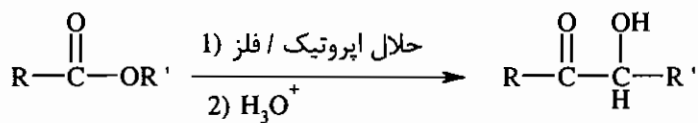
تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



حل:

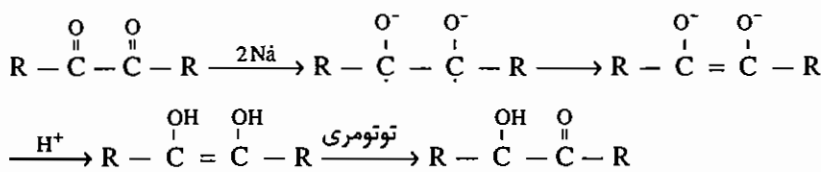
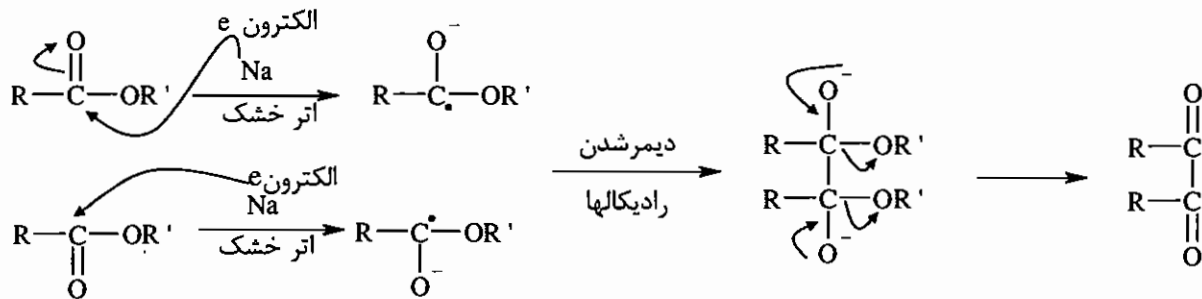


۱۰- واکنش آسیلوئین

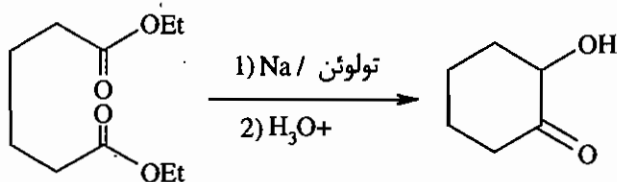
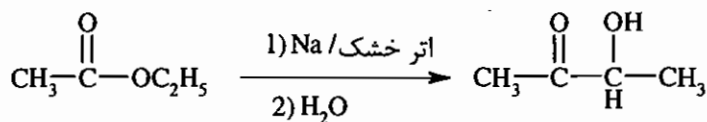


α - هیدروکسی کربونیل

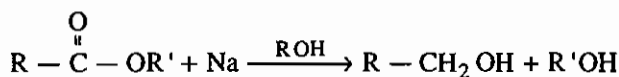
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



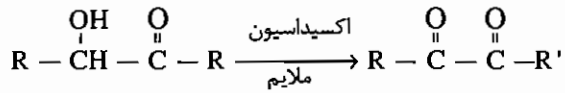
مثال:



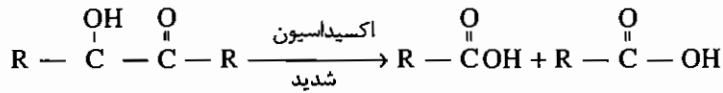
تذکر: استرها در حضور فلز در حلال پروتیک به الکل احیا می‌شوند.



نکته : α - هیدروکسی کتون‌ها توسط اکسیدکننده‌های ملایم به α دی کتون مربوطه اکسید می‌شوند.

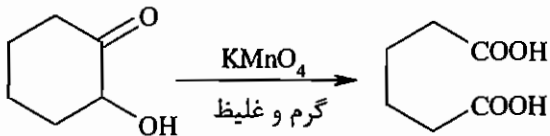
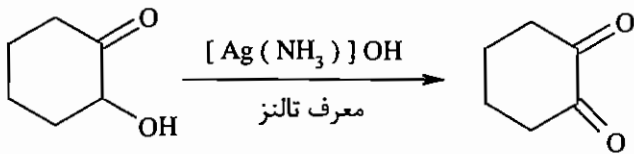
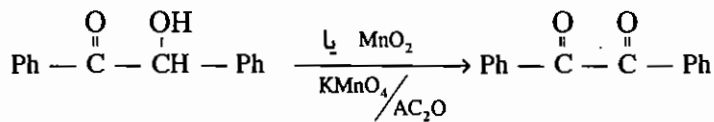


ولی در اثر اکسایش شدید به دی اسید شکسته می‌شوند.



نکته : معرف‌های شناسایی آلدئیدها از کتون‌ها، MnO_2 ، $\text{KMnO}_4/\text{AC}_2\text{O}$ اکسید کننده ملایم هستند ولی KMnO_4 گرم غلیظ اکسید کننده شدید است.

مثال :



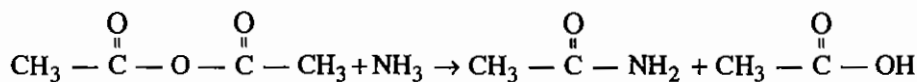
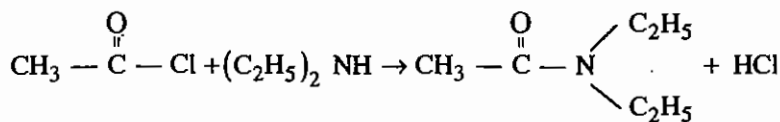
آمیدها

ترکیباتی به فرمول ساختاری $R - \overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{N} \begin{matrix} / \\ \backslash \end{matrix}$ هستند.

روش تهیه آمیدها: عبارت از واکنش اسید با آمونیاک یا آمینهای نوع اول و دوم است.



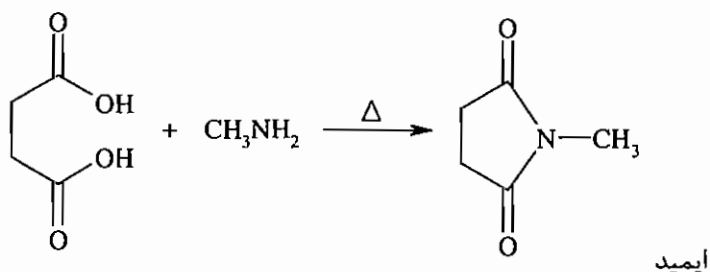
برای سریع‌تر شدن این واکنش می‌توان به جای اسید از مشتق اسید کلراید یا انیدرید اسید استفاده کرد.



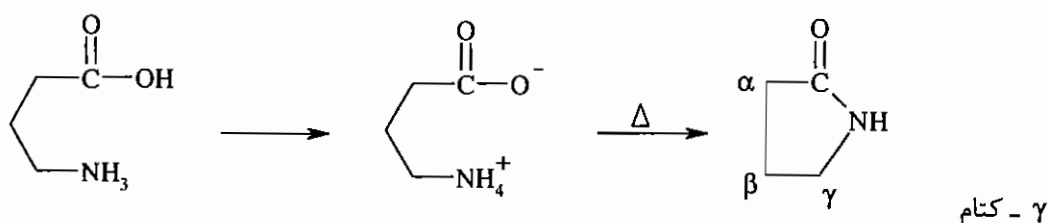
انیدرید استیک

استامید

مثال :



نکته : به امید حلقوی لاکتام گفته می‌شود که نامگذاری آنها مانند لاکتون‌ها (استرهای حلقوی) است :



واکنش‌های آمیدها :

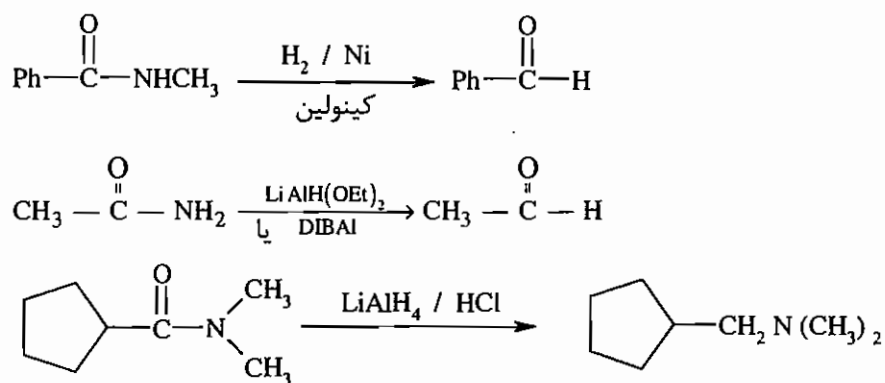
۱- احیا شدن آمیدها :

آمیدها توسط واکنش‌گرهای احیا کننده ضعیف مانند : (۱) گاز هیدروژن در حضور کاتالیزور مسموم (۲) $\text{LiAlH}(\text{OR})_3$ (۳)

مانند AlHR_2 مانند $\text{AlH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_2$ یا DIBAL به آلدئیدها احیا می‌شوند.

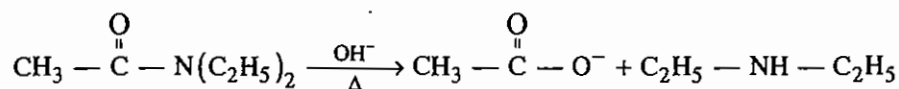
و در حضور احیا کننده‌های قوی مثل LiAlH_4 به آمین مربوطه احیا می‌شوند.

مثال :



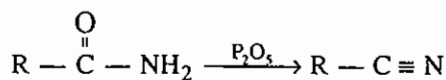
۲- هیدرولیز آمیدها :

آمیدها در محیط‌های اسیدی و بازی شدید در حضور حرارت هیدرولیز می‌شوند. زیرا رزونانس جفت الکترون نیتروژن با گروه کربونیل سرعت هیدرولیز آن‌ها را کاهش داده است.



۳- آگیری از آمیدها :

آگیری از آمیدها ترکیب نیتریل مربوط را می‌دهد.

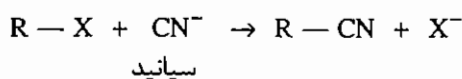


نیتریل‌ها :

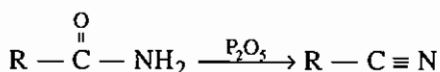
نیتریل‌ها از مشتقات دیگر کربوکسیلیک اسیدها هستند و فرمول ساختاری کلی $R - C \equiv N$ را دارند.

روش تهیه نیتریل‌ها :

۱- جایگزینی نوکلئوفیلی روی آلکیل هالیدها

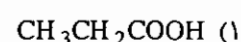
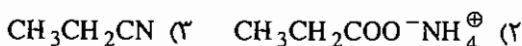
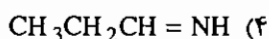
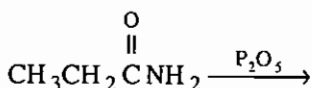


۲- آگیری از آمیدها توسط P_2O_5



(ورودی ۷۲)

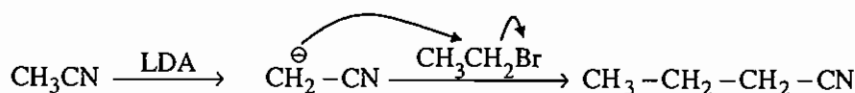
تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟



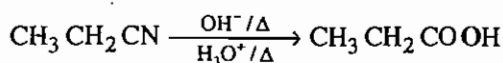
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

واکنش‌های نیتریل‌ها :

۱- استفاده از خاصیت اسیدی هیدروژن α : در نیتریل‌ها هیدروژن α خاصیت اسیدی دارد.



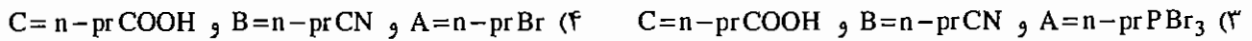
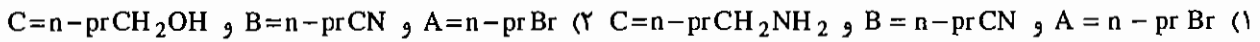
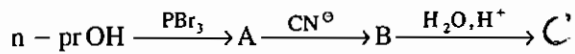
۲- هیدرولیز نیتریل‌ها : نیتریل‌ها در محیط اسیدی و بازی هیدرولیز می‌شوند و کربوکسیلیک اسید مربوط را می‌دهند.



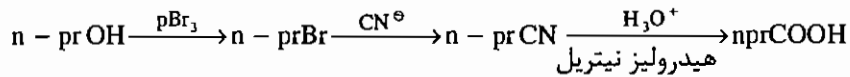
نکته : برای هیدرولیز نیتریل‌ها حتماً باید آب در محیط باشد در غیراین صورت نیتریل هیدرولیز نمی‌شود. به عنوان مثال در حضور

H^+ خشک عمل هیدرولیز صورت نمی‌گیرد.

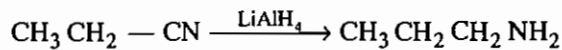
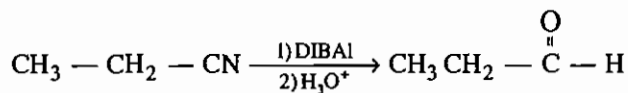
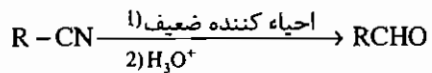
تمرین : در سری واکنش‌های زیر اجسام A و B و C به ترتیب کدام است؟ (ورودی ۷۲)



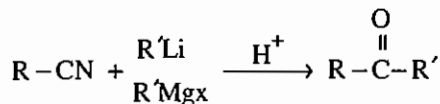
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



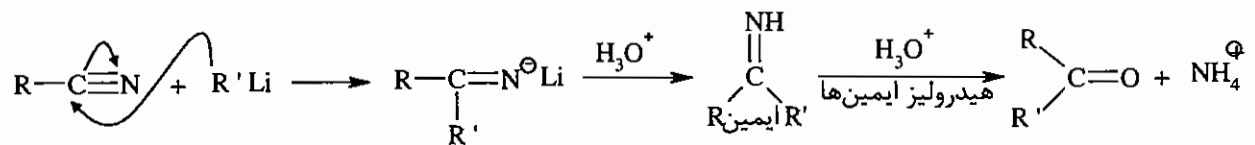
۳- احیا نیتریل‌ها : معرف‌های احیاکننده ضعیف مثل DIBAL نیتریل را به آلدئید و احیاکننده‌های قوی آن را به آمین نوع اول احیا می‌کند.



۴- افزایش واکنش گره‌های آلی فلزی به نیتریل‌ها :

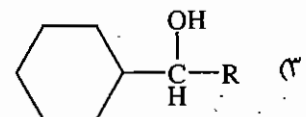
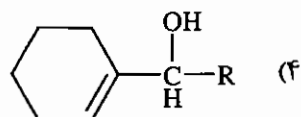
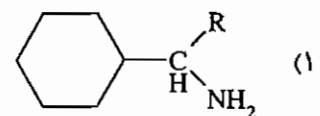
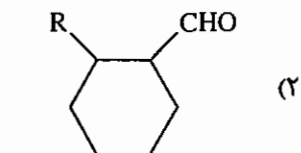
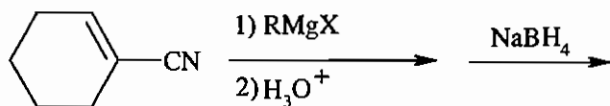


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

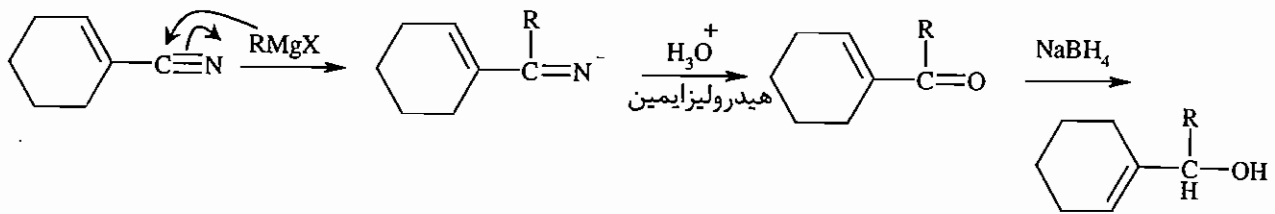


(ورودی ۷۵)

تمرین : محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟

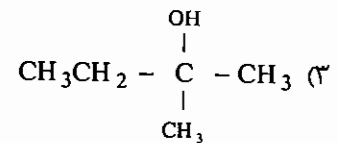
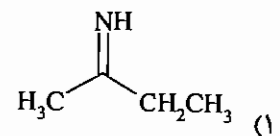
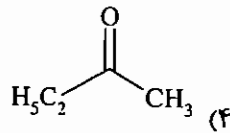
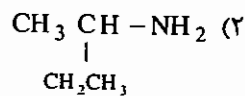
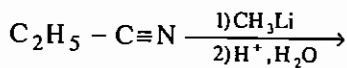


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟

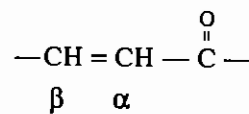
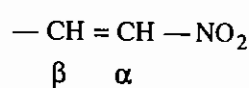
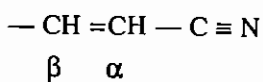
(ورودی ۸۱)



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

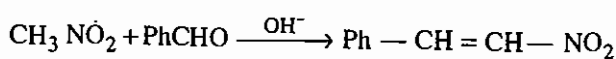
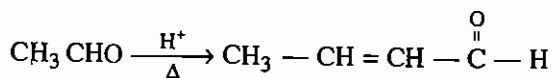
ترکیبات α و β - غیر اشباعی

در این ترکیبات پیوند دوگانه آلکن مزدوج با گروه کشنده مانند $-C(=O)-$ قرار دارد.

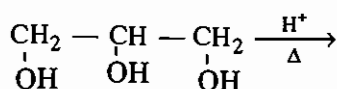


روش تهیه ترکیبات α و β - غیر اشباعی :

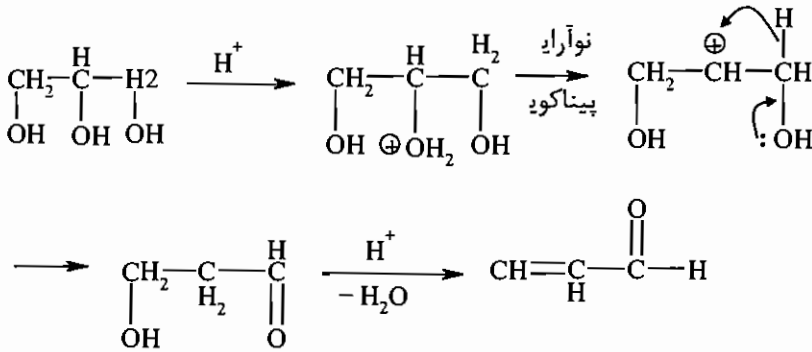
این ترکیبات را از تراکم‌های آلدولی و پرکین می توان تهیه نمود.



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



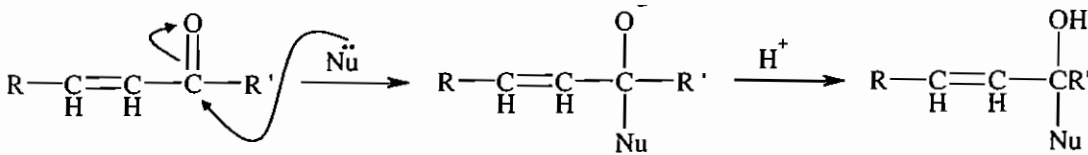
حل :



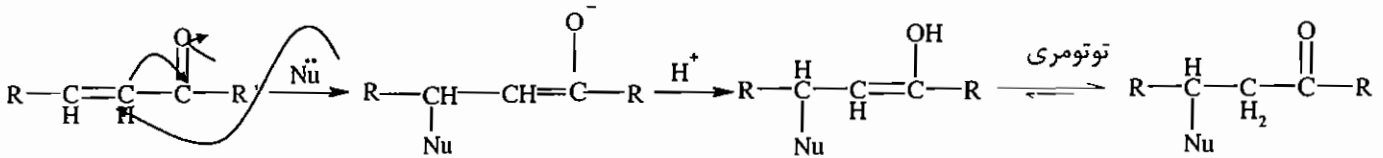
واکنش‌های ترکیبات α و β - غیراشباعی :

در این ترکیبات پیوند دوگانه آلکن متصل به گروه کشنده الکترون است. پس دانسیته الکترون روی آلکن‌ها برای جذب الکتروفیل کم است یعنی واکنش‌های افزایشی الکتروفیلی را انجام نمی‌دهند. ولی واکنش‌های افزایشی نوکلئوفیلی را به راحتی انجام می‌دهند. نوکلئوفیل می‌تواند به دو موقعیت اضافه شود :

۱- افزایش به گروه کربونیل:



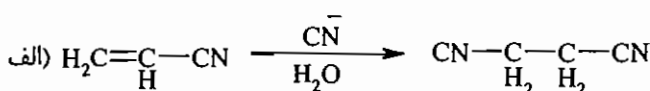
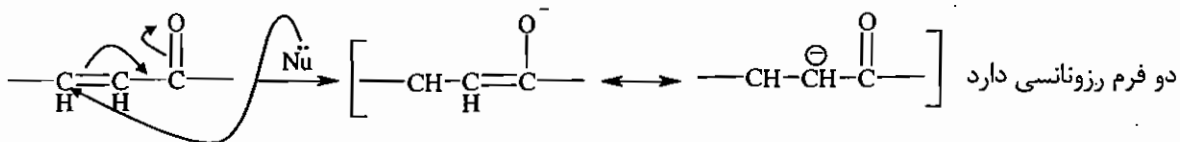
۲- افزایش به کربن β یعنی کربن سیستم مزدوج آلکنی :

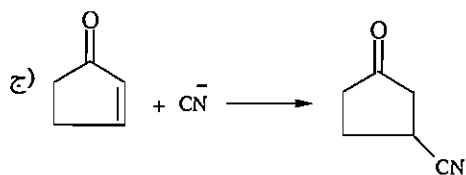
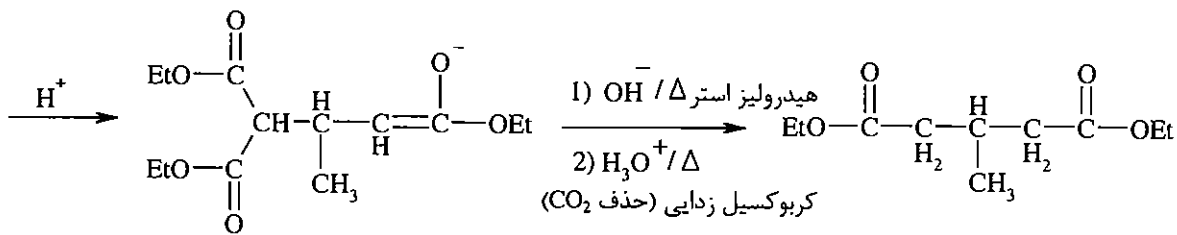
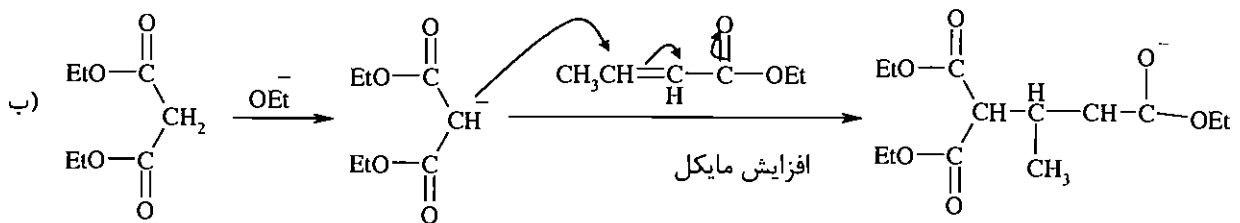


نکات :

۱- به افزایش به کربن β در سیستم مزدوج افزایش مایکل گفته می‌شود.

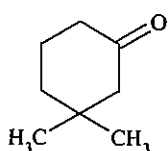
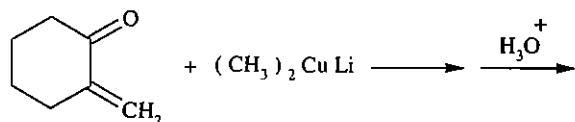
۲- حد واسط افزایش مایکل پایدارتر از حد واسط افزایش مستقیم روی کربن کربونیل است. زیرا در افزایش مایکل دو فرم رزونانسی وجود دارد که کربانیون حاصل را پایدار می‌کند ولی در افزایش مستقیم روی کربن کربونیل بار منفی روی اکسیژن متمرکز است و ناپایدار است. بنابراین بیشتر نوکلئوفیل‌ها افزایش مایکل را در این سیستم انجام می‌دهند.



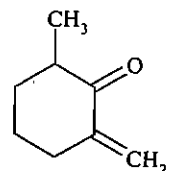


(ورودی ۶۹)

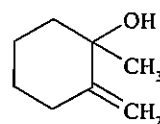
تمرین : ترکیب حاصل از واکنش زیر کدام است؟



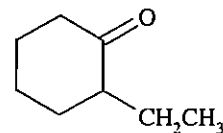
(۴)



(۳)

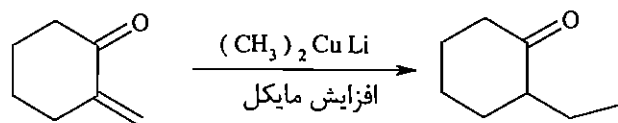


(۲)



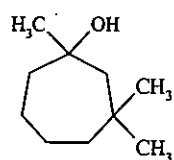
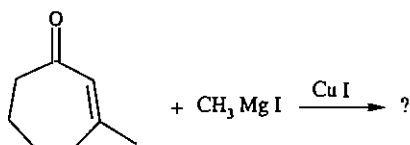
(۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

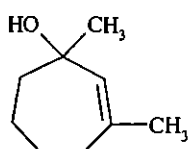


(ورودی ۷۶)

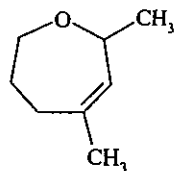
تمرین : محصول واکنش زیر کدام است؟



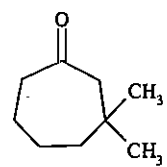
(۴)



(۳)



(۲)

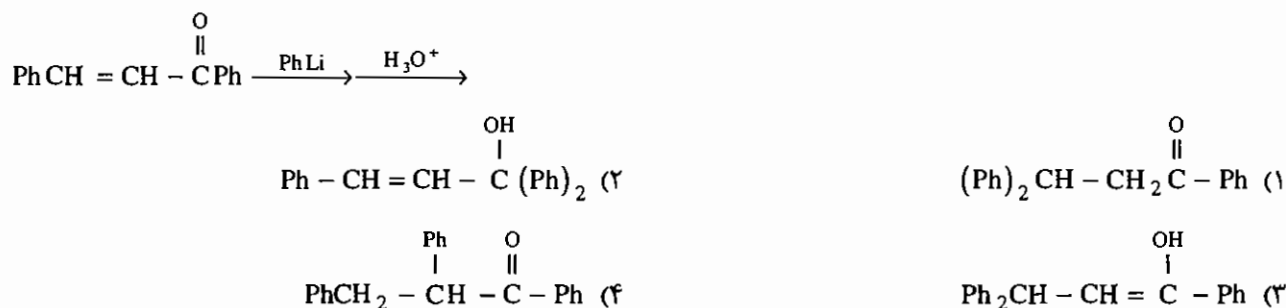


(۱)

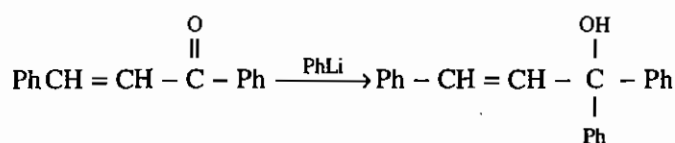
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

تمرین: محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

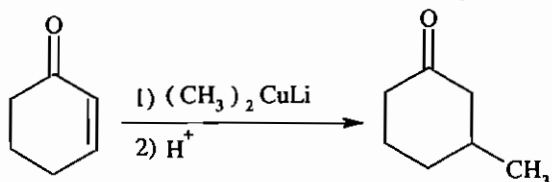
(ورودی ۷۷)



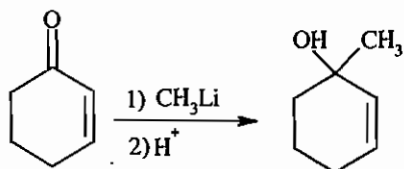
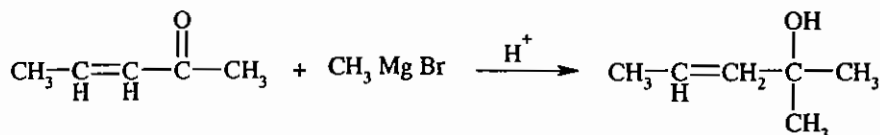
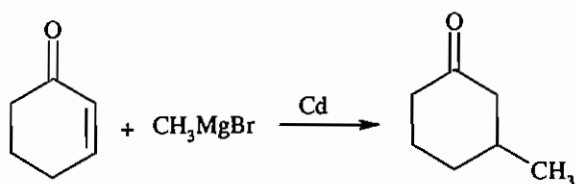
حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



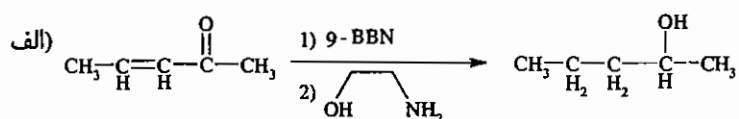
۳- ترکیبات آلی فلزی مس R_2CuLi و کادمیم R_2Cd افزایش مایکل را انجام می‌دهند. زیرا فعالیت R^\ominus در کنار فلز واسطه کم می‌شود ولی ترکیبات آلی فلزی لیتیم (RLi) و واکنش‌گر گرینیارد (RMgX) به کربن کربونیل اضافه می‌شوند. مثال:

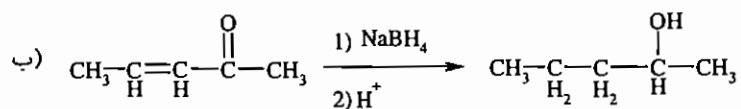


تذکر: CH_3MgBr با فلز Cd تبدیل به ترکیب آلی فلزی کادمیم می‌شود.



۴- ترکیبات احیا کننده LiAlH_4 ، NaBH_4 ، AlHR_2 ، 9-BBN ، B_2H_6 ، $\text{LiAlH}(\text{OR})_3$ افزایش به گروه کربونیل را انجام می‌دهند. مثال:

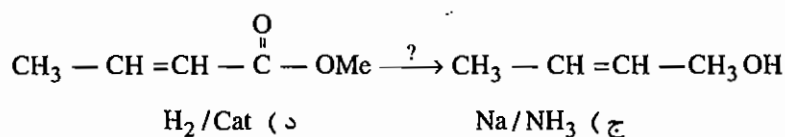




تذکر ۱: فلزات گروه اول یا ملغمه آنها در حلال پروتیک مثل الکل پیوند دوگانه مزدوج با گروه کربونیل را به طور انتخابی احیا می‌کنند ولی قادر به احیای پیوند دوگانه غیر مزدوج نیستند.

تذکر ۲: H_2 در حضور کاتالیزور هم پیوند دوگانه و هم گروه کربونیل را اشباع می‌کند.

تمرین: واکنش‌گر مناسب واکنش زیر چیست؟



H_2/Cat (د)

Na/NH_3 (ج)

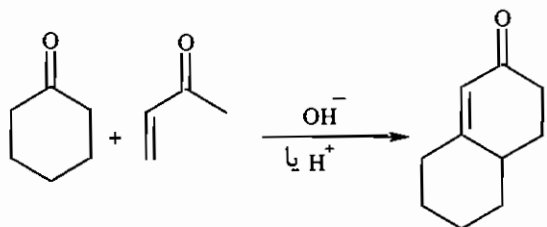
NaBH_4 (ب)

LiAlH_4 (الف)

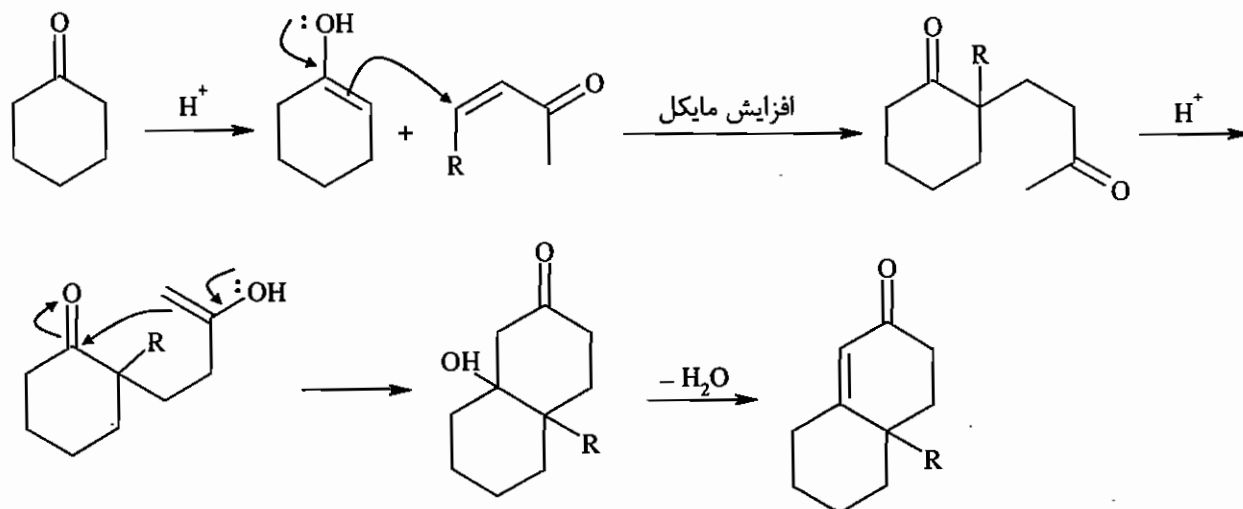
حل: گزینه الف

واکنش حلقه‌زایی رایبِنسون:

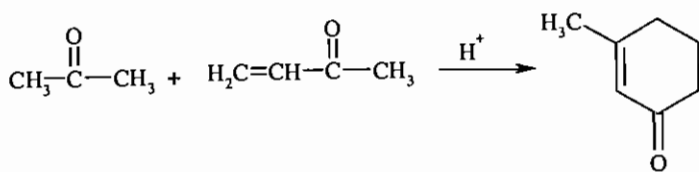
به واکنش متوالی افزایش مایکل و تراکم آلدولی درون مولکولی حاصل از یک انول یا انولات و یک سیستم α و β -غیراشباعی واکنش حلقه‌زایی رایبِنسون گفته می‌شود.



مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

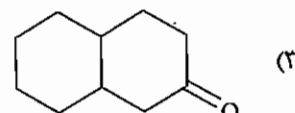
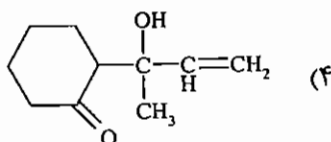
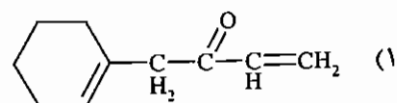
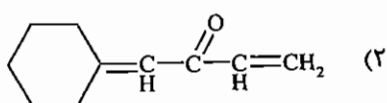
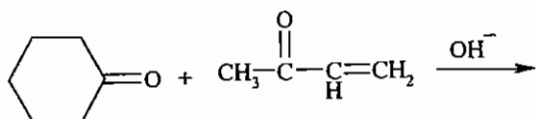


مثال :



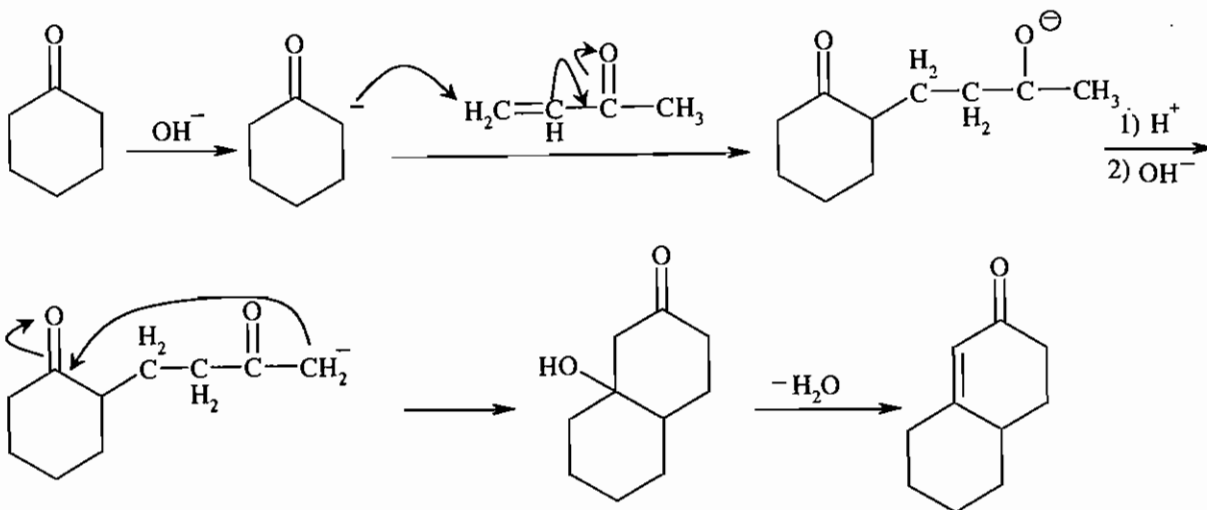
تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۶۹)



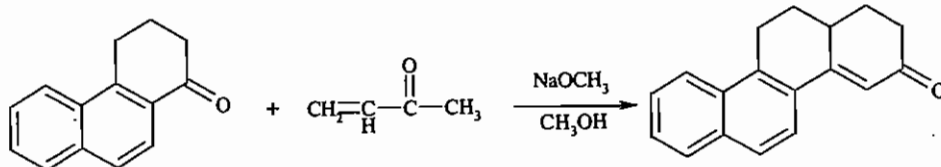
حل :

واکنش حلقه‌زایی رابینسون را نشان می‌دهد.



تمرین : واکنش‌های معرف تبدیل زیر کدام‌اند؟

(ورودی ۷۹)



(۲) افزایش مایکل، آسیل‌دار شدن فریدل - کرافتس

(۱) تراکم آلدولی، افزایش مایکل

(۴) افزایش مایکل، تراکم آلدولی

(۳) تراکم آلدولی، حلقوی شدن رابینسون

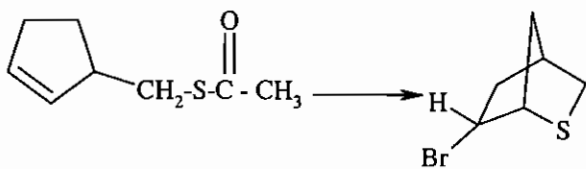
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

مرحله اول شامل افزایش مایکل و مرحله دوم شامل تراکم آلدولی است.

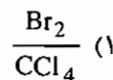
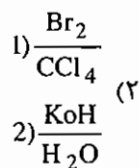
سوالات پایان فصل هشتم

۱ - چگونه می توان تبدیل مقابل را انجام داد؟

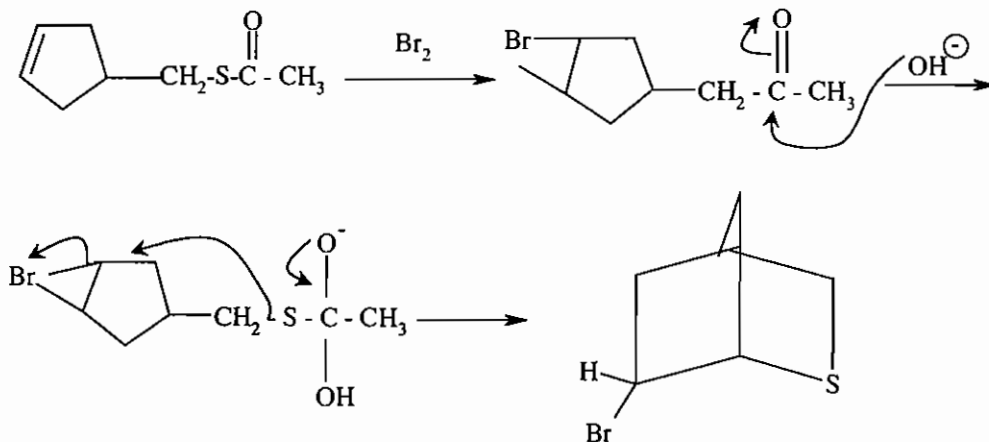
(ورودی ۷۳)



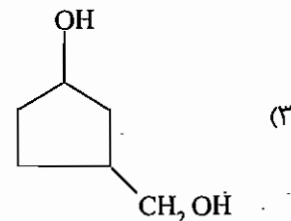
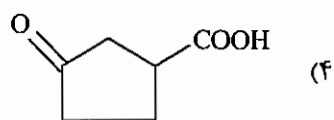
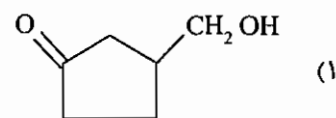
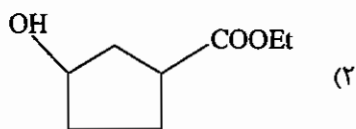
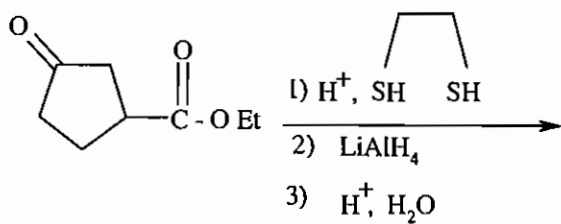
NBs (۳)



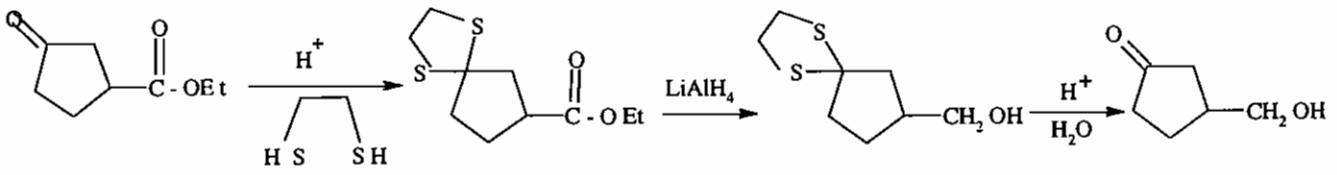
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



۲ - محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

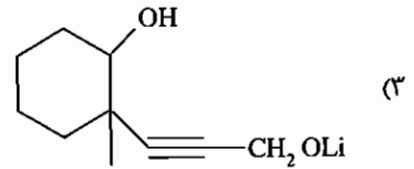
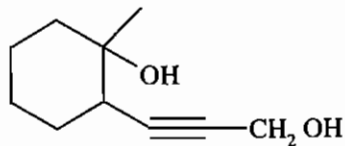
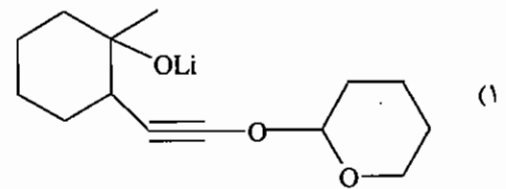
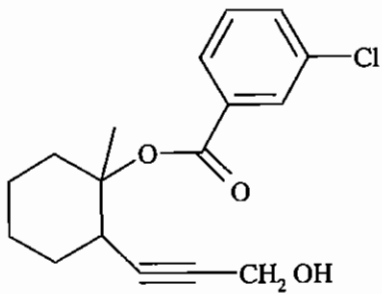
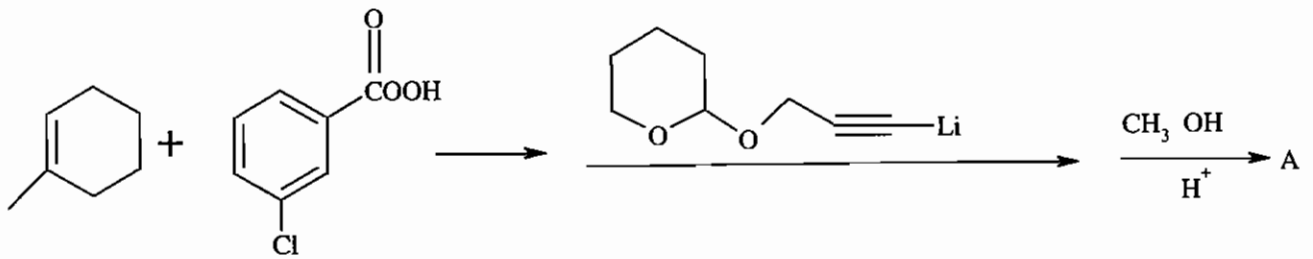


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

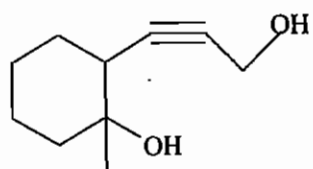
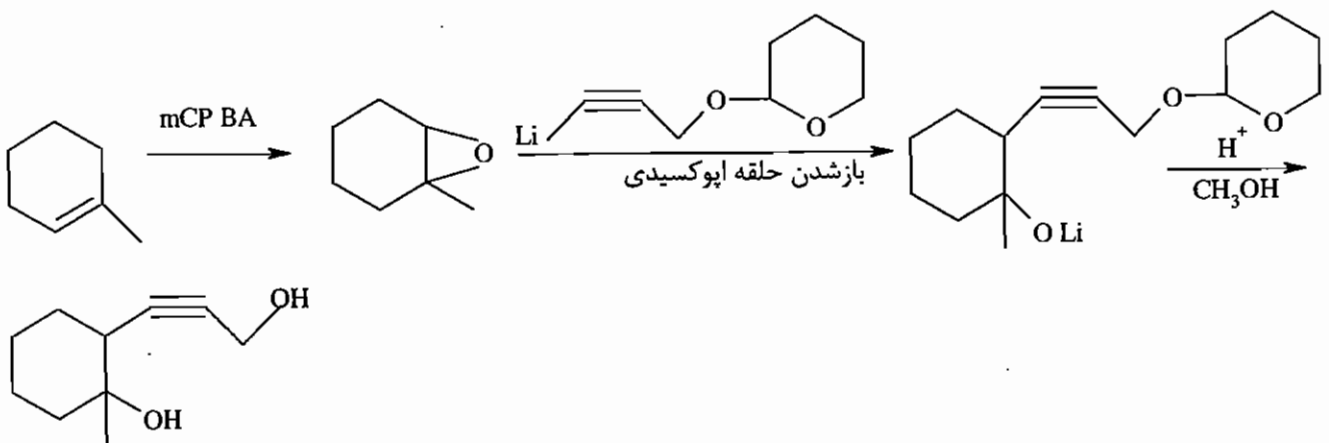


۳ - A کدام است؟

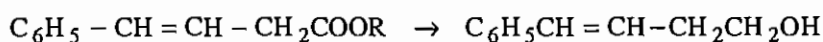
(ورودی ۸۴)



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



(ورودی ۶۹)



LiAlH₄ (۴)

Na, NH₃ (۳)

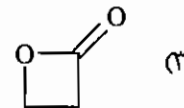
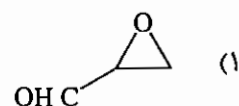
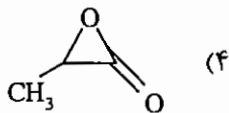
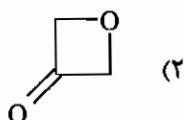
$\frac{H_2}{Ni}$ (۲)

$\frac{H_2}{Pt}$ (۱)

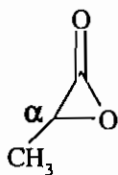
۴ - شرایط تبدیل زیر کدام است؟

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

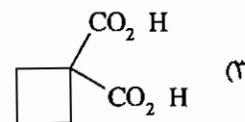
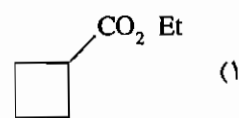
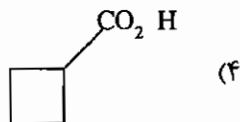
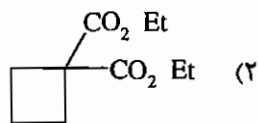
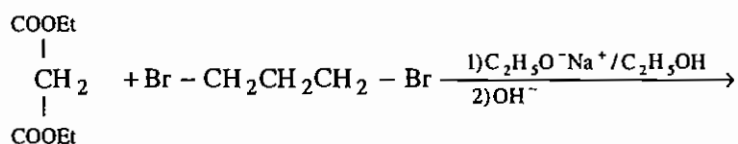
(ورودی ۷۳)



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

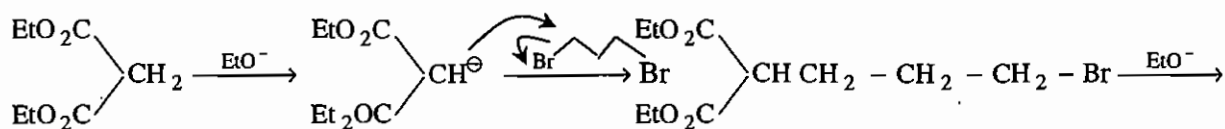


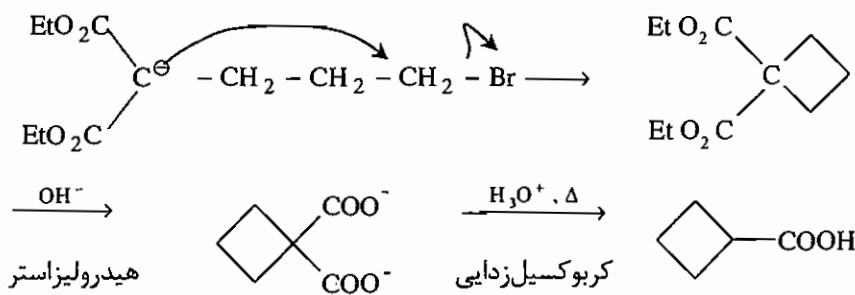
(ورودی ۶۸)



۶ - محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟

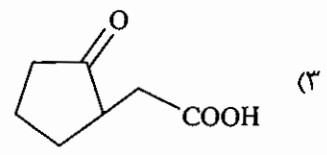
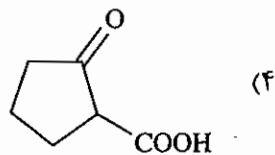
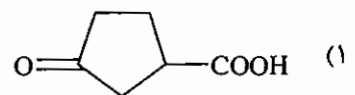
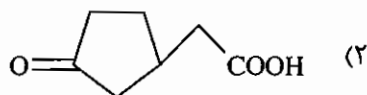
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.





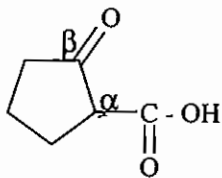
(ورودی ۸۰)

۷- کدام ترکیب در اثر حرارت سریع تر CO_2 از دست می‌دهد؟



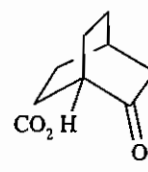
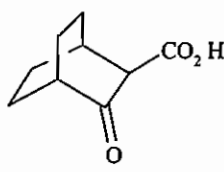
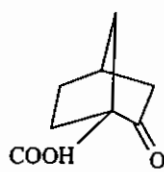
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

اگر روی کربن β نسبت به گروه اسیدی گروه کشنده رزونانسی مثل $-\text{NO}_2$ و $\text{C}=\text{O}$ باشد به راحتی CO_2 از دست می‌دهد.



(ورودی ۸۴)

۸- ترتیب سرعت حذف گروه کربوکسیل (COOH) در ترکیب‌های زیر کدام است؟



(۴) $c > a > b$

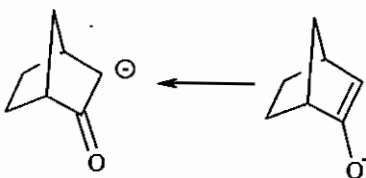
(۳) $b > c > a$

(۲) $b > a > c$

(۱) $a > c > b$

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

هر کدام بتواند بار منفی حاصل از گروه کربوکسیل را بهتر مستقر و پایدار کند راحت تر CO_2 از دست می‌دهد.

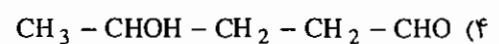
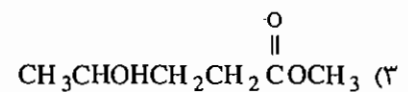
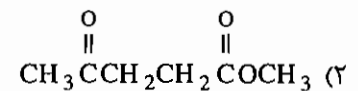
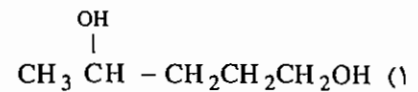
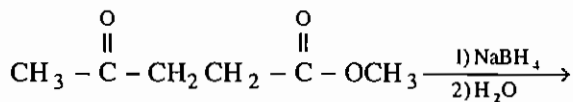


در مورد ترکیب a و c امکان فرم رزونانسی نشان داده شده وجود ندارد زیرا روی پل نمی‌تواند باند دوگانه قرار بگیرد. این امکان

برای ترکیب a به دلیل کوچکتر بودن پل، کمتر است.

۹ - محصول واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۹)

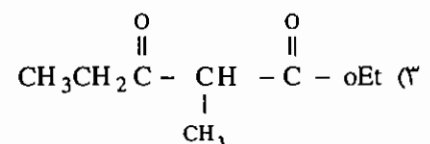
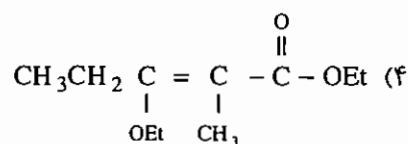
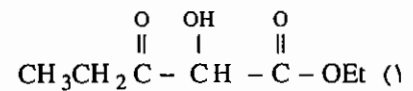
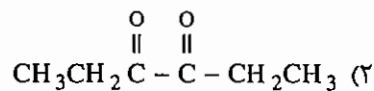


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

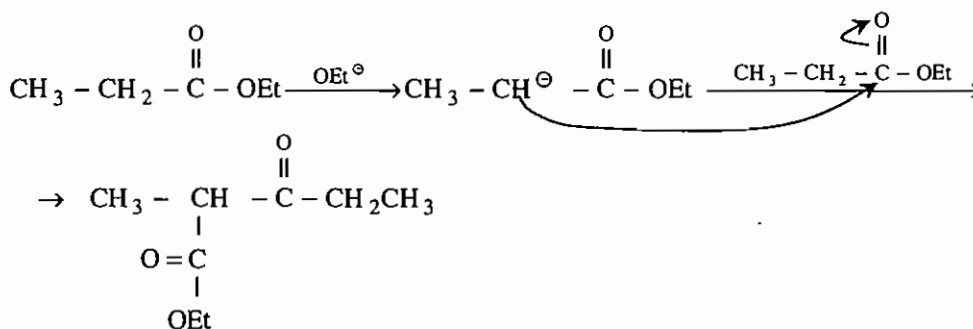
سدیم بورهیدرید آلدهیدها و کتون‌ها را به طور انتخابی در حضور استرها احیاء می کند.

۱۰ - محصول اصلی واکنش تراکمی کلایزن ترکیب اتیل پروپیونات در مجاورت سدیم اتوکسید کدام است؟

(ورودی ۶۹)

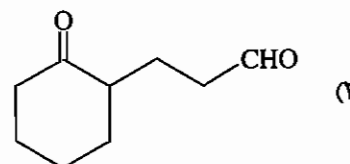
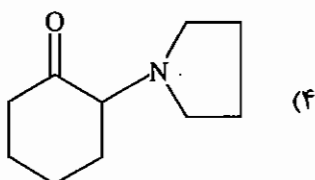
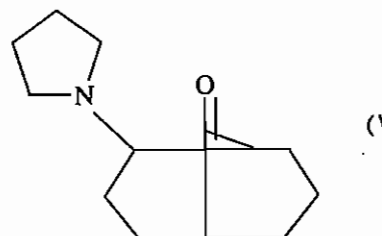
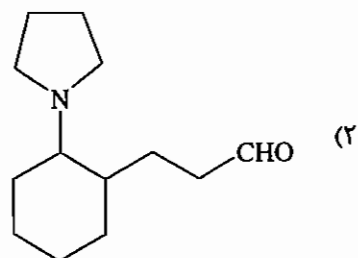
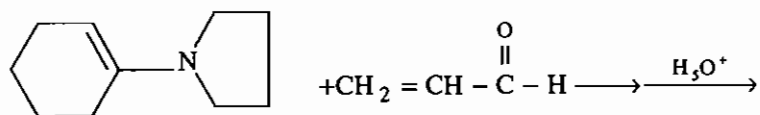


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

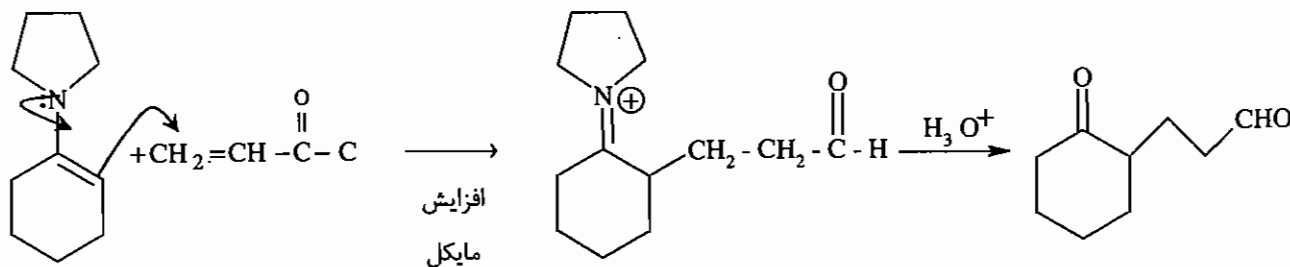


۱۱ - کدام یک از ترکیب‌های زیر است؟

(ورودی ۷۰)

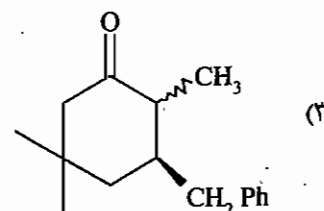
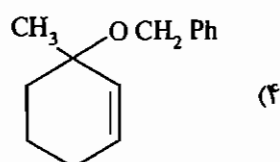
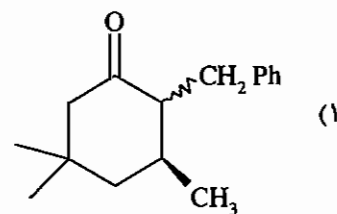
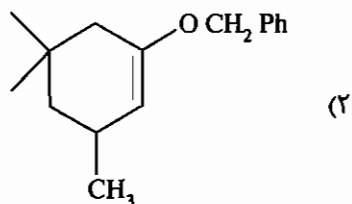
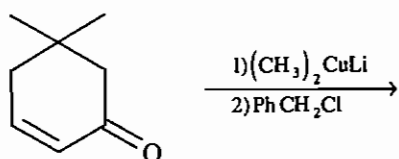


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

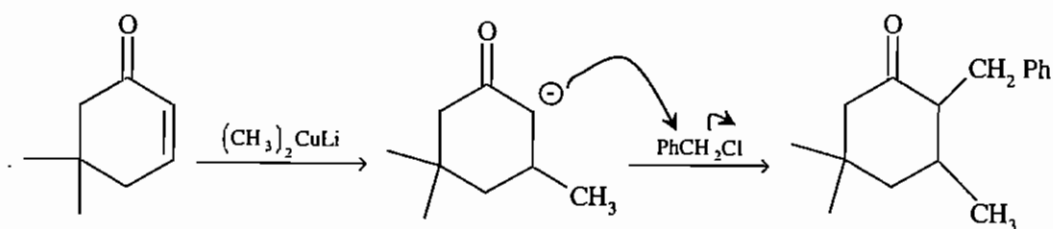


۱۲ - محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۲)

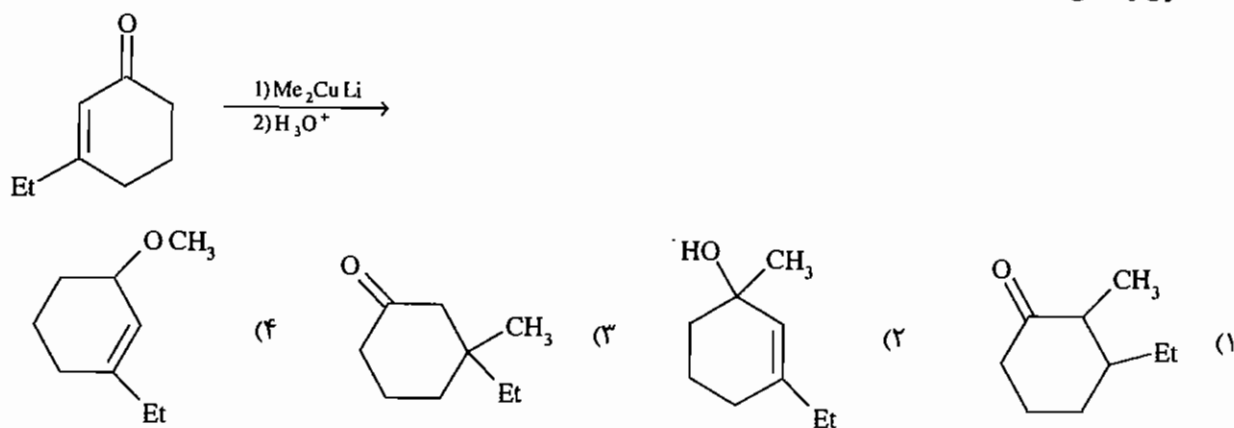


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



(ورودی ۷۵)

۱۳ - محصول واکنش مقابل کدام است؟

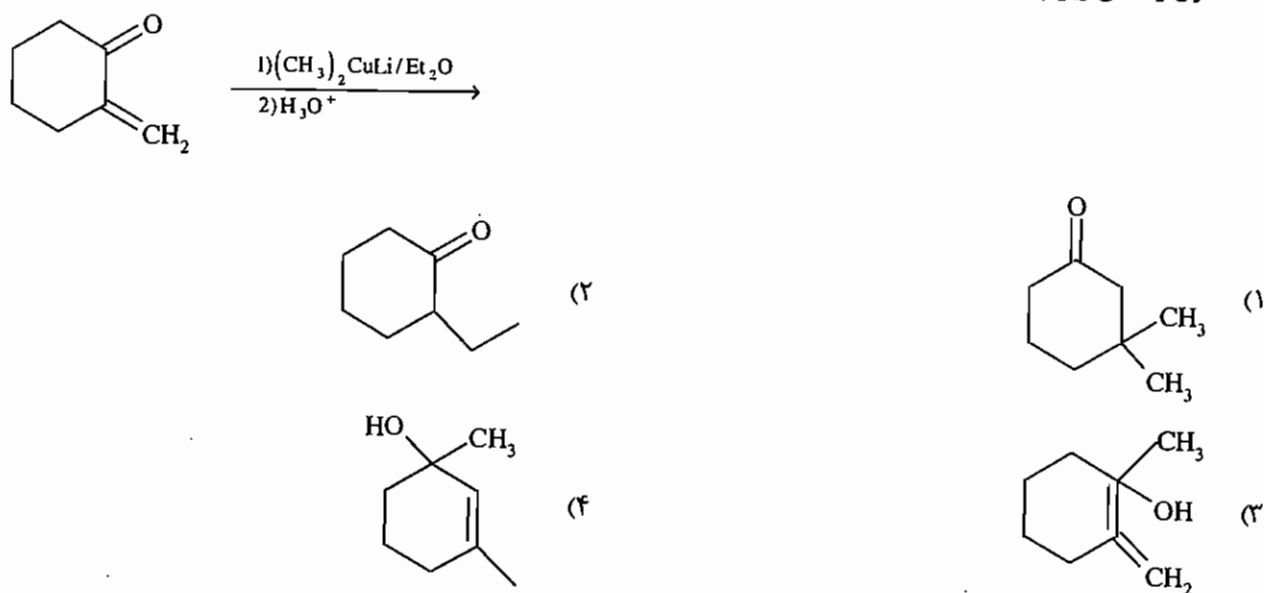


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

افزایش مایکل انجام شده است.

۱۴ - محصول واکنش زیر چیست؟

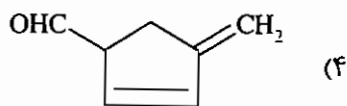
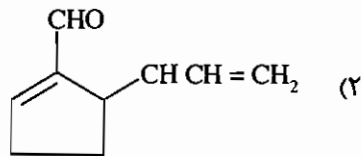
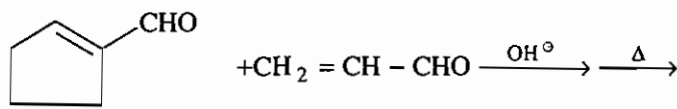
(ورودی ۷۸)



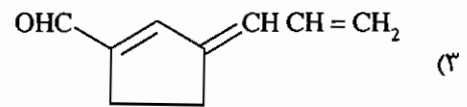
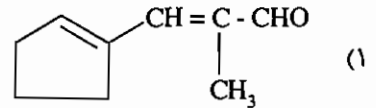
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

افزایش مایکل انجام شده است.

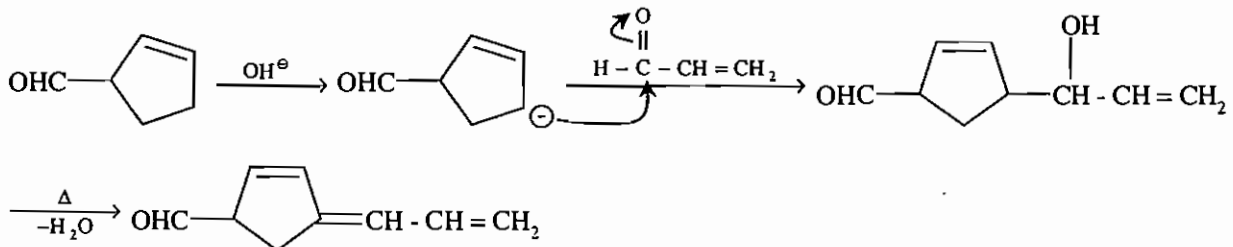
(ورودی ۷۴)



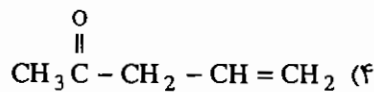
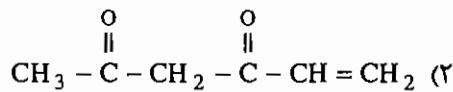
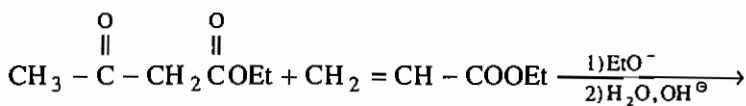
۱۵ - محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟



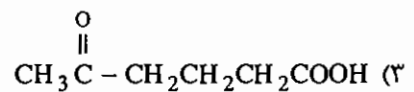
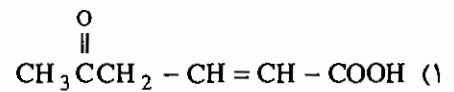
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



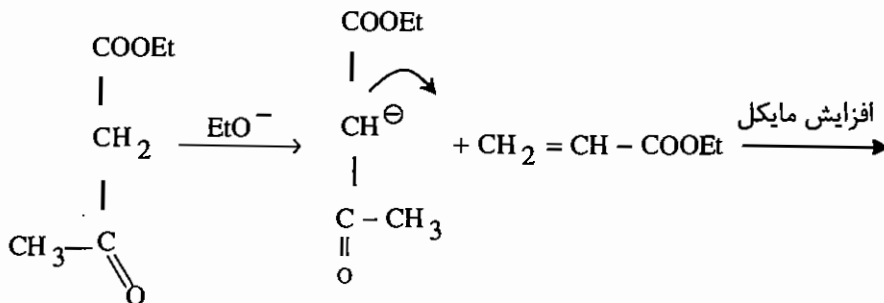
(ورودی ۷۷)

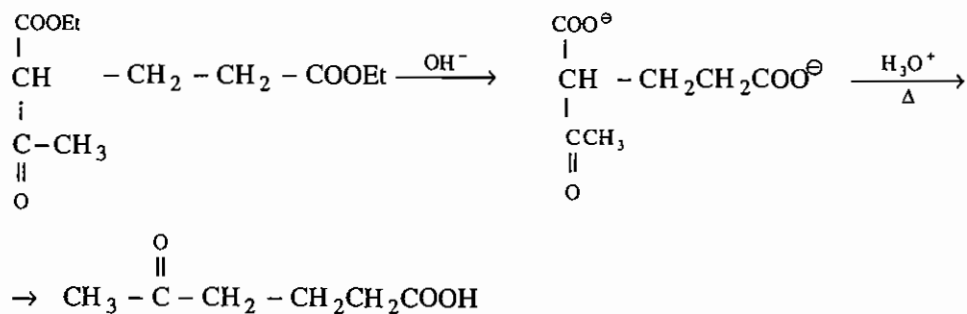


۱۶ - محصول واکنش های مقابل کدام است؟



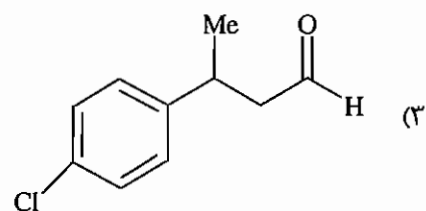
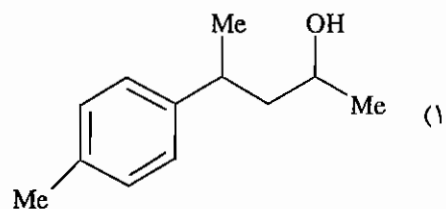
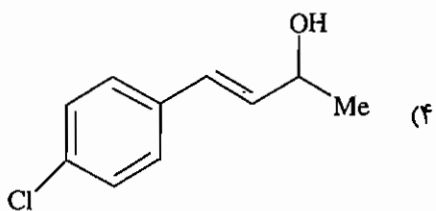
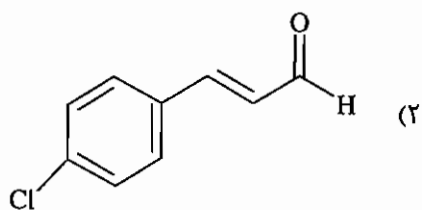
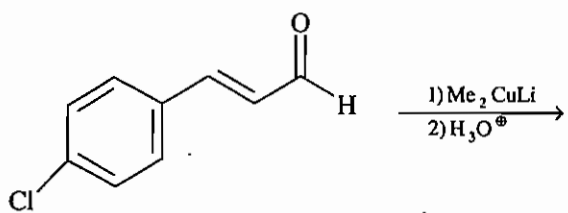
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.





(ورودی ۸۴)

۱۷ - محصول اصلی واکنش‌ها کدام است؟ (Me = متیل)

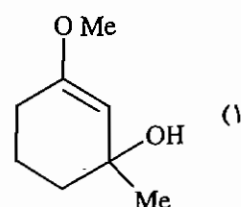
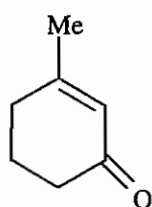
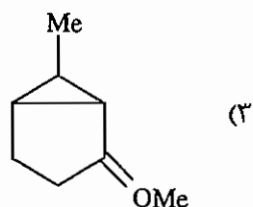
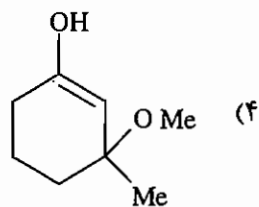
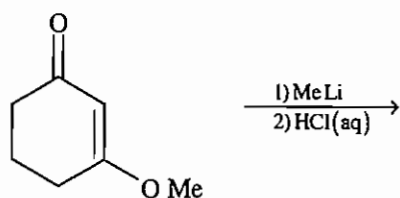


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

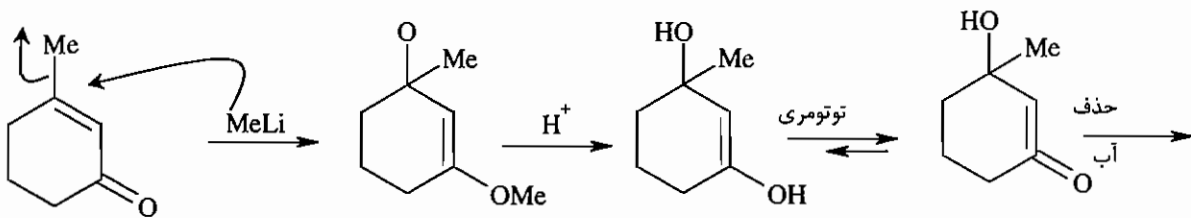
افزایش مایکل انجام شده است.

۱۸ - محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۸۴)

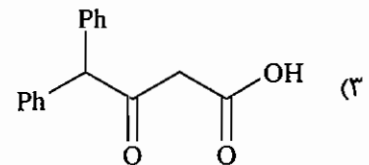
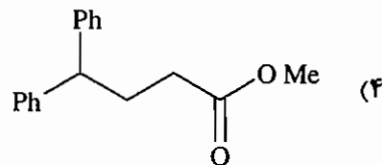
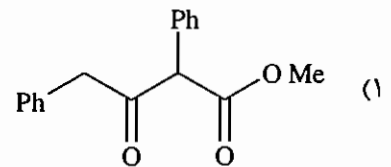
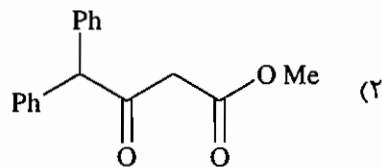
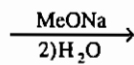
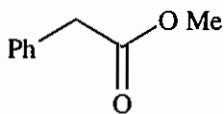


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

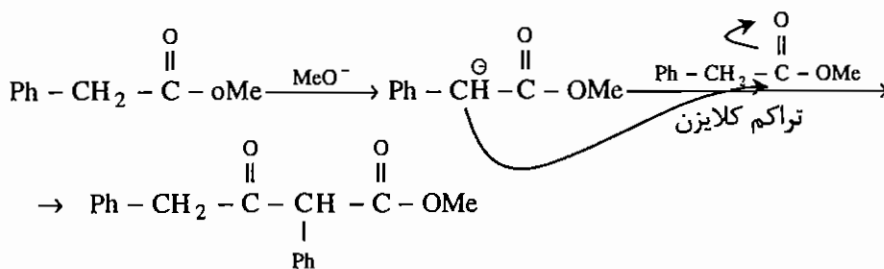


(ورودی ۸۴)

۱۹ - محصول واکنش زیر کدام است؟ (فنیل = Ph و متیل = Me)

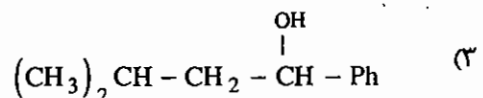
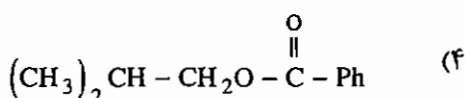
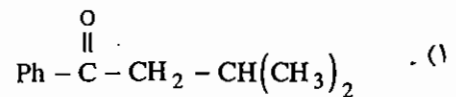
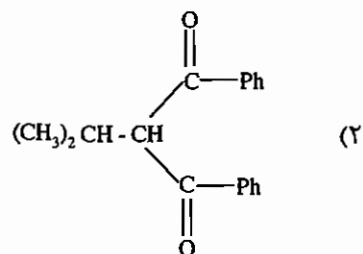
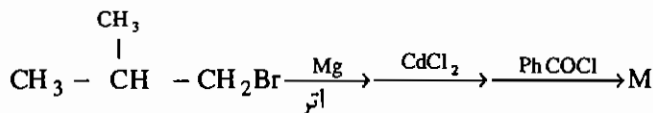


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

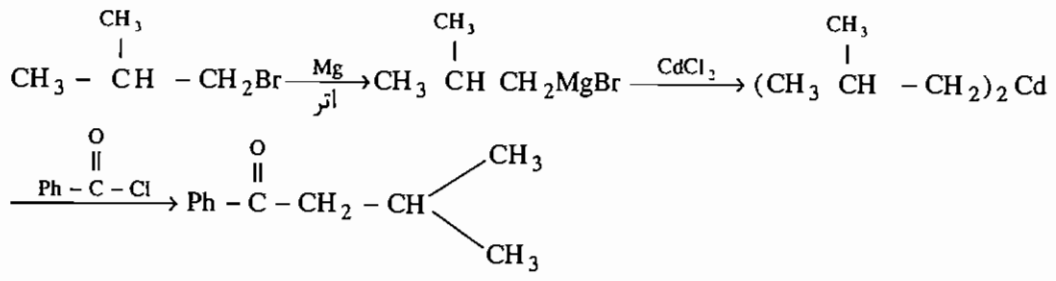


(ورودی ۷۳)

۲۰ - محصول نهایی M در سری واکنش های مقابل کدام است؟

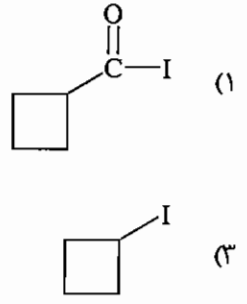
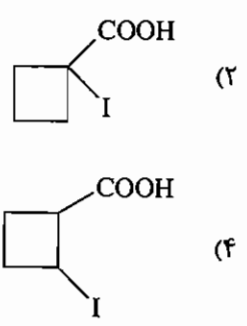
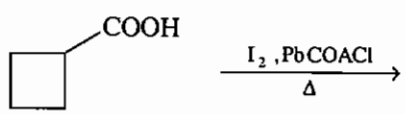


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



۲۱ - محصول اصلی واکنش مقابل عبارت از:

(ورودی ۷۲)

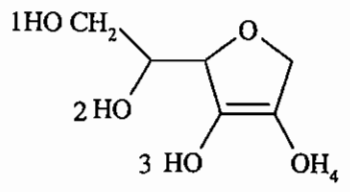


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

واکنش هانزدیکر (متن درس)

۲۲ - اسیدی‌ترین هیدروژن نشان داده شده در ترکیب زیر کدام است؟

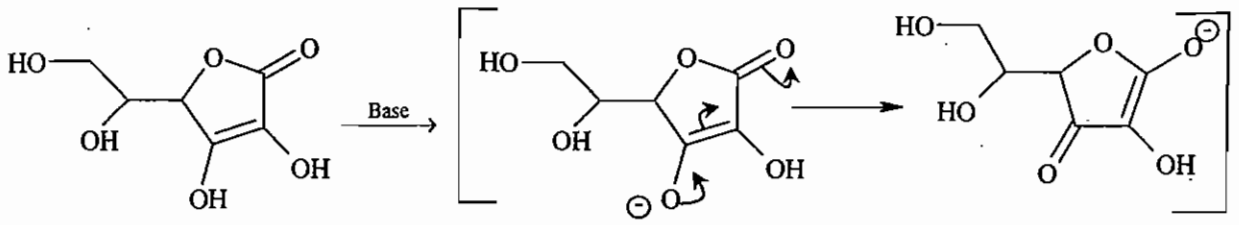
(ورودی ۸۵)



- 4 (۴) 3 (۳) 2 (۲) 1 (۱)

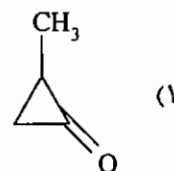
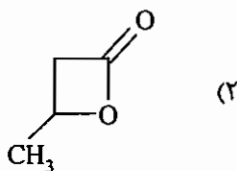
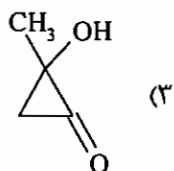
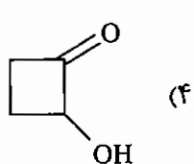
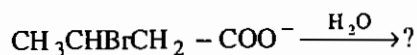
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

بار منفی حاصل از خروج H⁺ (هیدروژن 3) به راحتی با فرم‌های رزونانسی نمایش داده شده در زیر پایدار می‌شود.

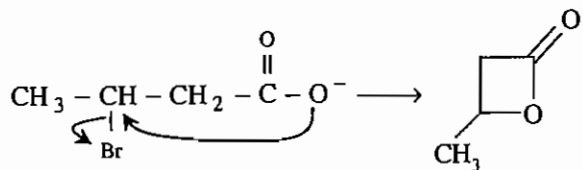


۲۳ - محصول عمده واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۳)

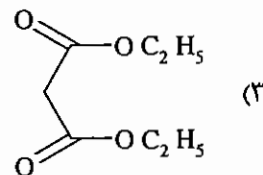
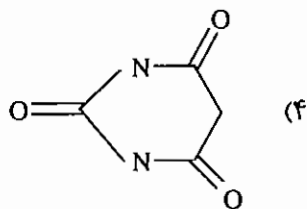
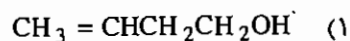
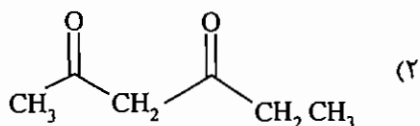


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



۲۴ - کدام یک از ترکیبات زیر خاصیت توتومری نشان نمی دهند؟

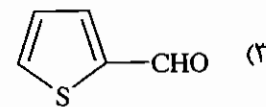
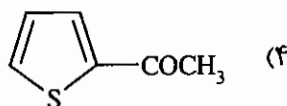
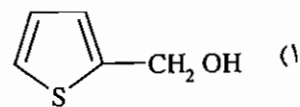
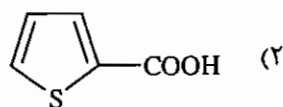
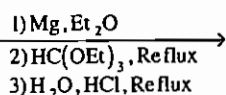
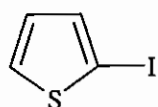
(ورودی ۶۹)



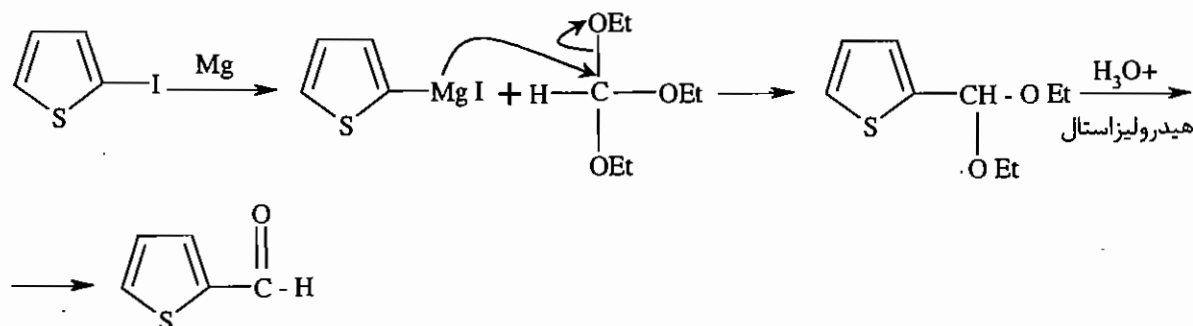
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۵ - محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۶۹)



حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



یادداشت

سید علی دلپازر
شهری فرهنگ لوس
مدرس آکادمی پرست