

شیمی آلی (جلد دوم)

مجموعه شیمی

دکتر سعید جعفری

مؤسسه آموزش عالی آزاد پارسه

پارسه

۲۷۱	ترکیبات آروماتیک	فصل نهم
۲۷۹	بنزن	
۲۹۴	آلکیل آریل ها	
۳۰۳	سوالات پایان فصل نهم	
	فصل دهم	
۳۰۷	ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای	
۳۱۲	آنتراسن	
۳۱۳	آزولن	
۳۱۴	سوالات فصل دهم	
	فصل یازدهم	
۳۱۶	فنل ها	
۳۲۷	سوالات پایان فصل یازدهم	
	فصل دوازدهم	
۳۳۱	آمین ها	
۳۴۶	سوالات پایان فصل دوازدهم	
	فصل سیزدهم	
۳۵۰	هتروسیکل ها	
۳۶۷	سوالات پایان فصل سیزدهم	
	فصل چهاردهم	
۳۷۴	کربوهیدرات ها	
۳۸۳	سوالات پایان فصل چهاردهم	
	فصل پانزدهم	
۳۸۶	پروتئین ها	

فصل شانزدهم

۳۹۲..... شیمی فیزیک آلی

۴۴۰..... سوالات پایان فصل شانزدهم

فصل هفدهم

۴۵۳..... کاربرد طیفسنجی

۴۸۵..... سوالات پایان فصل هفدهم

فصل نهم

ترکیبات آروماتیک

آروماتیک‌ها

ترکیبات آروماتیک ترکیباتی هستند که علیرغم درجه غیراشباعی بالا (منبع غنی از الکترون‌های π) نسبت به واکنش افزایشی مقاومت زیادی انجام می‌دهند و بیشتر واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی را انجام می‌دهند. سیستم‌های آروماتیک سیستم‌های پایداری هستند.

خصلت آروماتیک

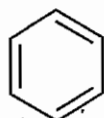
"Hokel"

از نظر قواعد تئوری هوکل یک ترکیب آروماتیک ترکیبی است که ویژگی‌های زیر را داشته باشد:

۱- یک ترکیب پلی‌ان مزدوج حلقوی باشد که مسطح است و پیوندهای دوگانه آن روزنانس کامل دارند.

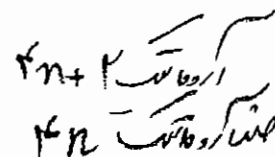
۲- تمام کربنهای آنها هیبرید sp^2 دارد.

۳- تعداد الکترونهای روزنانس کننده از قاعده $4n+2$ پیروی کند که در آن $n=0,1,2,3,\dots$ است. مانند بنزن که 6 الکترون π مزدوج در حال روزنانس دارد.



$$6=4n+2 \rightarrow n=1$$

پس آروماتیک است.



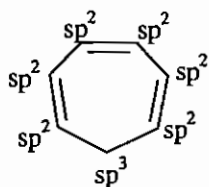
غیر از ترکیبات آروماتیک ترکیبات آنتی آروماتیک و غیر آروماتیک را نیز داریم.

آنتی آروماتیک‌ها تمام شرایط یک ترکیب آروماتیک را دارند ولی تعداد الکترون‌های سیستم π مزدوج آنها از قاعده $4n$ پیروی

می‌کند که در آن $n=1,2,3,\dots$ مانند ترکیب سیکلوتادین \square که دارای 4 الکترون π مزدوج است.

در نتیجه از قاعده $n=1 \Rightarrow 4n=4$ پیروی می‌کند.

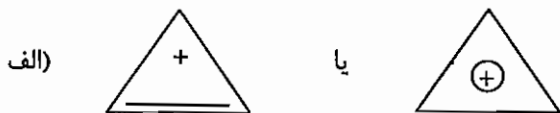
ترکیبات دیگری نیز وجود دارد به نام ترکیبات غیرآروماتیک که ممکن است تعداد الکترون‌های آن از قواعد $4n$ یا $4n+2$ پیروی کند. ولی در مقایسه با آروماتیک‌ها و آنتی آروماتیک‌ها پیوند π مستقر دارد و رزونانس در آن‌ها وجود ندارد و یا این‌که شرط مسطح بودن را ندارند. ترکیبات آروماتیک با افزایش اندازه حلقه به سمت غیرآروماتیک شدن پیش می‌رود و به نمودار زیر دقت کنید. یا این‌که یکی از کربن‌های آن‌ها sp^2 نیست در نتیجه رزونانس برقرار نمی‌شود. مثال:



مثال : بعضی از ترکیب‌های آروماتیک در زیر آمده است.

$4n+2=2$ دو الکترون π دارد.

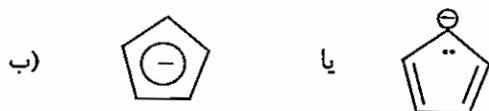
$n=0 \Rightarrow$ آروماتیک



ترکیبات زیر 6 الکترون در حال رزونانس دارند :

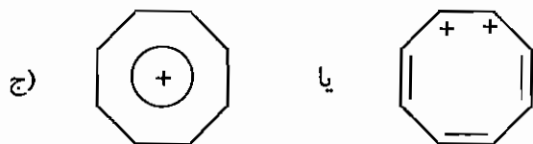
$4n+2=6$

$n=1$ آروماتیک



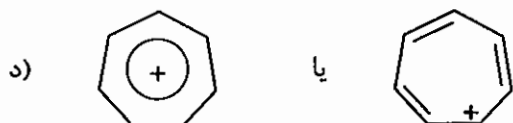
$4n+2=6$

$n=1$ آروماتیک

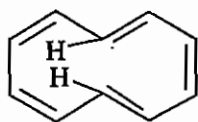


$4n+2=6$

$n=1$ آروماتیک

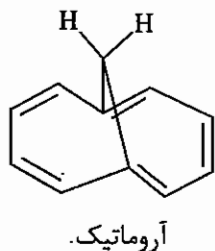


نکته : عدم مسطح بودن باعث می‌شود که رزونانس برقرار نشود و در نتیجه سیستم غیرآروماتیک شود. مثلاً در ترکیب زیر به علت ممانعت فضایی دو هیدروژن با هم و وجود دافعه واندروالسی سیستم از حالت مسطح خارج شده در نتیجه دیگر آروماتیک نیست. یعنی غیرآروماتیک است.



مسطح نیست و غیر آروماتیک است.

اگر این دو هیدروژن را بر داریم ترکیب آروماتیک می‌شود که این کار با قرار دادن پل انجام می‌شود. یعنی:



مثال : ترکیبات زیر ضدآروماتیک هستند :



تعداد الکترون در حال رزونانس = 4

$$4n + 2 = 4 \quad n = 1$$

ضد آروماتیک

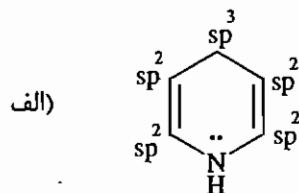


تعداد الکترون در حال رزونانس = 4

$$4n = 4 \quad n = 1$$

ضد آروماتیک

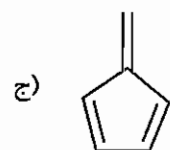
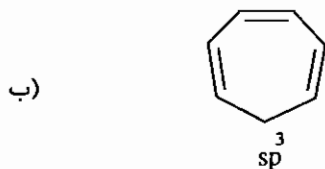
مثال : ترکیبات زیر غیرآروماتیک هستند.



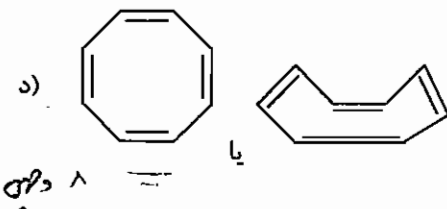
$$4n + 2 = 6$$

مسلح با sp^2

یک کربن sp^3 دارد و غیرآروماتیک است.



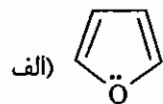
همه کربن‌ها sp^2 هستند ولی پیوندهای دوگانه مزدوج در داخل حلقه قرار ندارند.



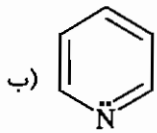
به دلیل فشار زاویه‌ای از حالت مسطح خارج شده و غیرآروماتیک است.

نکته : هتروسیکل‌ها نیز می‌توانند با مشارکت دادن جفت الکترون غیرپیوندی یا اوربیتال خالی در رزونانس حلقه، ترکیب آروماتیک یا

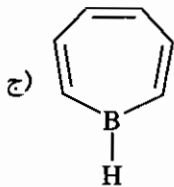
ضد آروماتیک ایجاد کنند. مثال :



جفت الکترون غیرپیوندی اکسیژن در رزونانس حلقه مشارکت دارد.



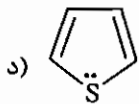
جفت الکترون غیرپیوندی نیتروژن در رزونانس حلقه مشارکت ندارد، ولی 6 الکترون π در سیستم رزونانس حضور دارد.



بور هیبرید sp^2 دارد که یک اوربیتال p خالی بر صفحه مسطح هیبرید sp^2 عمود است و مشارکت آن در رزونانس باعث کامل شدن رزونانس با 6 الکترون می‌شود و ترکیب آروماتیک است.

$$4n + 2 = 6$$

$$n = 1$$



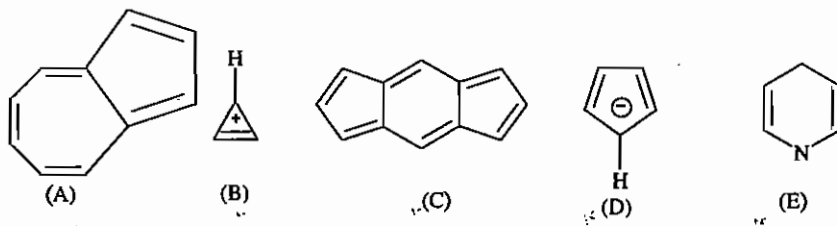
جفت الکترون غیرپیوندی گوگرد در رزونانس مشارکت می‌کند و باعث کامل شدن آن با 6 الکترون می‌شود.

$$4n + 2 = 6$$

$$n = 1$$

(ورودی ۶۹)

تمرین : کدامیک از ترکیبات زیر آروماتیک هستند؟



(۴) A و C و E

(۳) A و C و D و E

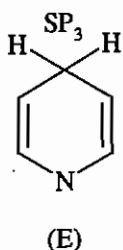
(۲) A و B و D

(۱) A و B و C و D و E

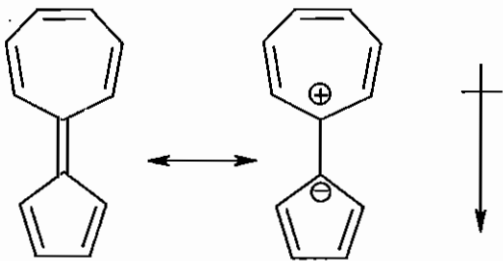
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

ترکیب A با داشتن 10 الکترون از قاعده $(4n + 2)$ و سایر شرطها پیروی می‌کند پس آروماتیک است. ترکیب B با داشتن 2 الکترون و ترکیب D نیز با داشتن 6 الکترون آروماتیک است.

ترکیب C 12 الکترون دارد و ضد آروماتیک است. ترکیب E نیز یک کربن sp^3 دارد و غیر آروماتیک است.



برای ترکیب (ب) نیز با توجه به توضیحات داده شده، فرم رزونانسی وجود دارد که هر دو حلقه آروماتیک است. بنابراین ممان دوقطبی به صورت زیر است:

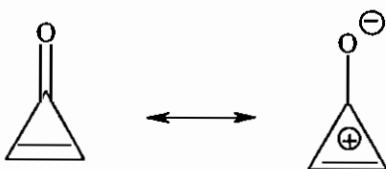


تذکره: در هر دو این ترکیب‌ها به دلیل فرم رزونانسی آروماتیک، پیوند دوگانه متصل کننده دو حلقه تا حدودی خصلت پیوند ساده را دارد.

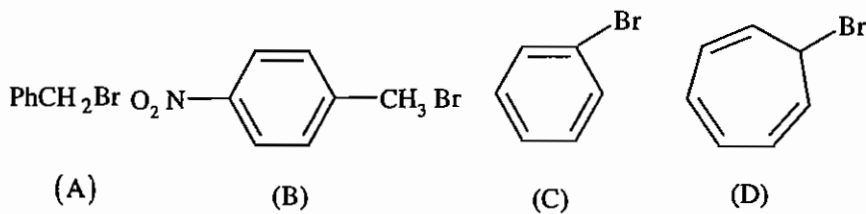
تمرین: در ترکیب زیر پیوند کربونیل تا حد زیادی خصلت پیوند ساده را دارد. ضمن اینکه ممان قطبی گروه کربونیل بیشتر از معمول به سمت اکسیژن است. چرا؟



حل: به دلیل فرم رزونانسی زیر که در این حلقه به صورت آروماتیک در می‌آید:



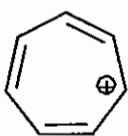
تمرین: کدام ترکیب در آب حل می‌شود و جریان الکتریسیته در آب را افزایش می‌دهد؟ (ورودی ۷۴)



(A) ۲ (B) ۴ (C) ۱ (D) ۳

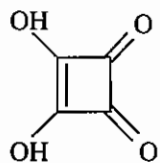
حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

این ترکیب با از دست دادن Br^{\ominus} کاتیون تریپیلیموم را تولید می‌کند که با داشتن $6e^{-}$ آروماتیک است.

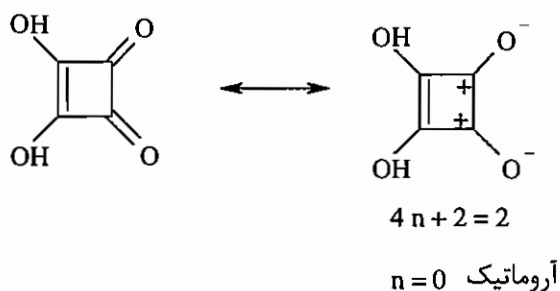


آروماتیک $4n + 2 = 6$
 $n = 1$

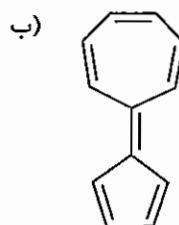
تمرین : قدرت اسیدی ترکیب زیر قابل مقایسه با سولفوریک اسید است. چرا؟
 H_2SO_4



حل : زیرا این ترکیب دارای فرم رزونانسی است که در آن حلقه آروماتیک می‌شود و سبب تبادل H^+ بین اکسیژن‌ها و در نتیجه قدرت اسیدی بالای این ترکیب می‌شود.

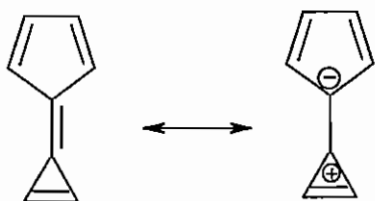


تمرین : در دو ترکیب زیر جهت ممان دو قطبی به کدام سمت است؟

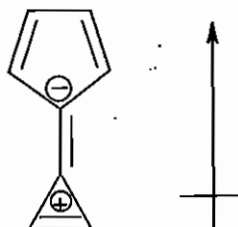


حل : هر یک از این دو ترکیب فرم رزونانسی دارد که در آن هر دو حلقه ترکیب آروماتیک می‌شود.

این فرم رزونانسی برای ترکیب الف به صورت:

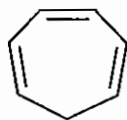


است که حلقه بالایی با 6 الکترون و حلقه پایینی با 2 الکترون آروماتیک است. پس ممان دو قطبی به صورت زیر می‌باشد.



(ورودی ۷۸)

تمرین: از ترکیبات زیر کدام یک با پتاسیم (k) در C_6H_6 واکنش می‌دهد؟



(۲)



(۱)



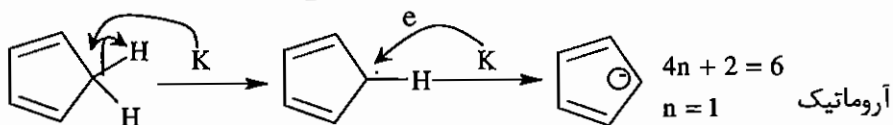
(۴)



(۳)

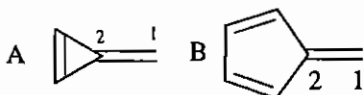
حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

این ترکیب در اثر واکنش با پتاسیم آنیون سیکلوپنتادی‌انیل که آروماتیک و پایدار است را تولید می‌کند.



(ورودی ۸۵)

تمرین: محل افزایش H^+ در دو ترکیب A و B کدام است؟



(۱) در ترکیب A به محل ۲ و در ترکیب B به محل ۱

(۲) در هر دو ترکیب A و B به محل ۲

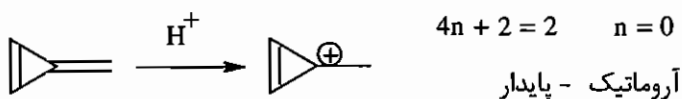
(۳) در هر دو ترکیب A و B به محل ۱

(۴) در ترکیب A به محل ۱ و در ترکیب B به محل ۲

همه محرومان کشور بار + به جزیف دسر افتخاری نمود.

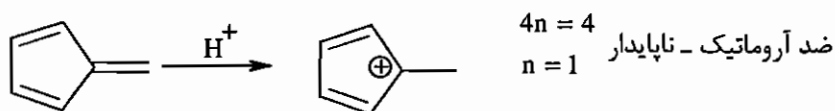
حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

برای ترکیب A به محل ۱ افزوده می‌شود زیرا کربوکاتیون پایدار حاصل می‌شود.

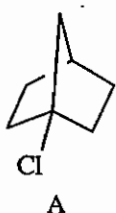


ولی برای ترکیب B اگر به محل ۱ افزوده شود کربوکاتیون ناپایدار حاصل می‌شود پس به این محل افزوده نمی‌شود. (به محل ۲

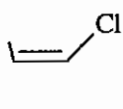
اضافه می‌شود).



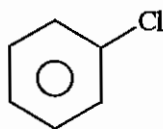
تمرین: از ترکیب‌های زیر کدام یک به تست نیترات نقره جواب مثبت می‌دهد؟



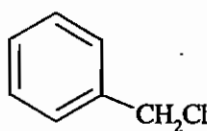
A



B



C



D

D (۴)

C (۳)

B (۲)

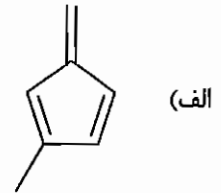
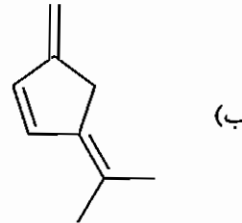
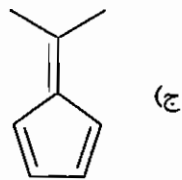
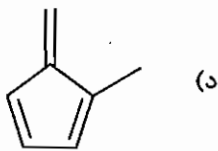
A (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

باز است Cl، کاتیون تریپلیون را تولید می‌کند که با $6e^-$ آروماتیک است.

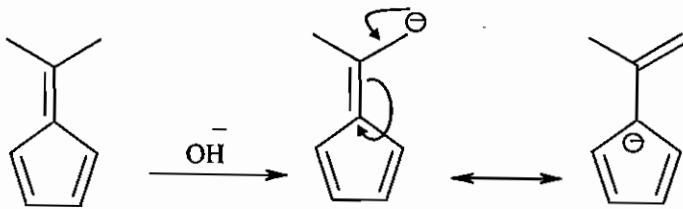
تمرین : کدام ترکیب زیر خاصیت اسیدی بیشتر دارد؟

(ورودی ۷۵ و ۷۷)

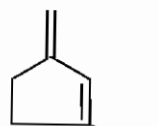
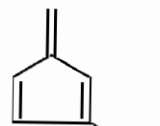
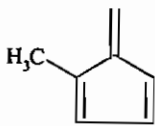
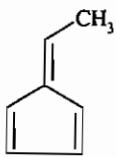


حل : گزینه ج صحیح می‌باشد.

زیرا در این ترکیب بعد از جدا شدن H^+ فرم رزونانسی آروماتیک حاصل می‌شود.



تمرین : اسیدی‌ترین هیدروژن در کدام ترکیب است؟



D (۴)

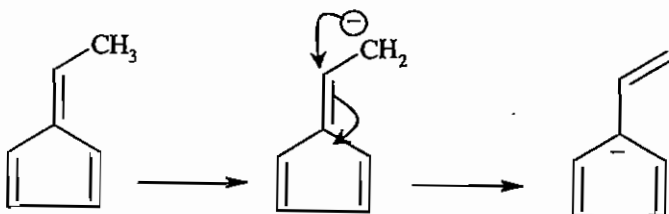
C (۳)

A (۲)

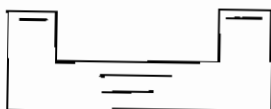
B (۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

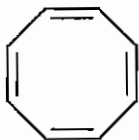
زیرا پس از جدا شدن H^+ از CH_3 ، محصول آن آروماتیک است.



نکته : به ترکیبات تک حلقه‌ای که در آن‌ها پیوند دوگانه در درون حلقه به صورت مزدوج است، آنولن گفته می‌شود. وقتی که اندازه حلقه کوچک است سیستم آروماتیک یا ضدآروماتیک می‌شود. با بزرگتر شدن اندازه حلقه، به دلیل آنتروپی، حلقه از حالت مسطح خارج شده و به سمت غیرآروماتیک بودن متمایل می‌شود. مثلاً سیکلواکتاتران در فرم زیر غیرآروماتیک است، چون امکان رزونانس وجود ندارد.



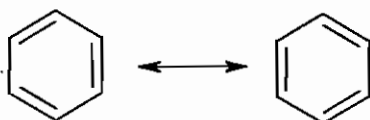
ولی در حالت مسطح به دلیل امکان رزونانس ضدآروماتیک است.




حلقه‌های کوچک‌تر مثل بنزن کاملاً آروماتیک است. سیکلوهگسایدین کاملاً ضدآروماتیک است ولی حلقه‌های بسیار بزرگتر به سمت غیرآروماتیک شدن میل می‌کنند.

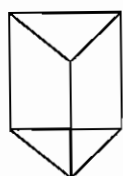
بنزن

مهم‌ترین ترکیب آروماتیک است که دو فرم رزونانسی آن توسط ککوله پیشنهاد شد:

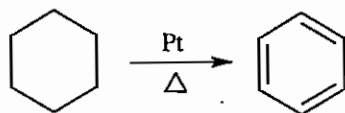


هم‌چنین برای بنزن فرم دوار بنزن نیز پیشنهاد شده بود که به صورت  است. هم‌چنین ساختار منشوری نیز برای بنزن

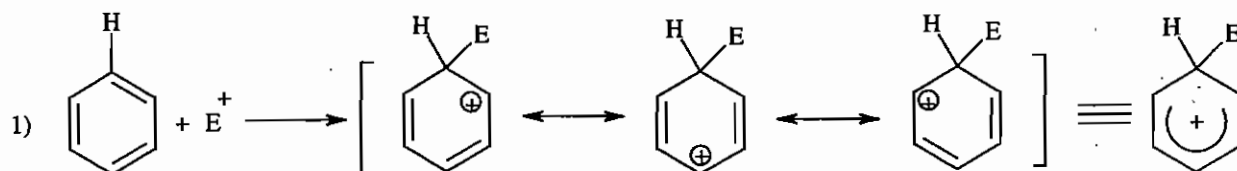
پیشنهاد شده بود:



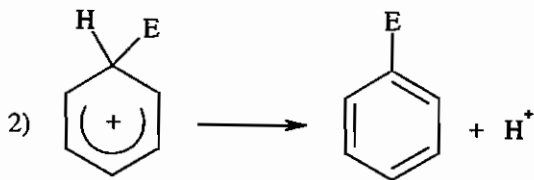
مهم‌ترین منبع تهیه بنزن نفت خام است. می‌توان بنزن را از هیدروژن‌گیری از سیکلوهگزان، در حضور کاتالیزورهای Pt، Pd یا Ni تهیه کرد.



بنزن ترکیبی است که علیرغم غیر اشباع بودن، در مقابل واکنش‌های افزایش مقاومت می‌کند. ولی واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی را انجام می‌دهد. یعنی اینکه یک الکتروفیل به جای هیدروژن‌های حلقه قرار می‌گیرد. این واکنش شامل دو مرحله است: در مرحله اول که یک مرحله آهسته است الکتروفیل به حلقه بنزن به عنوان منبع غنی از الکترون حمله می‌کند و آروماتیسیته حلقه به هم می‌خورد.



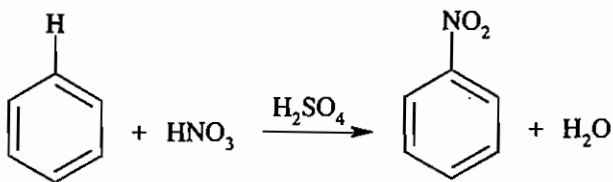
مرحله دوم، یک مرحله سریع است زیر H^+ جدا می‌شود و آروماتیسسته حلقه دوباره برمی‌گردد.



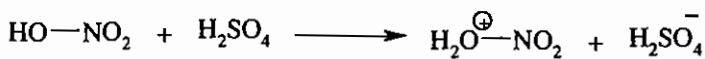
نکته : با توجه به این که در مرحله آهسته که مرحله تعیین کننده و مهم واکنش است بار (+) در روی حلقه حاصل می‌شود، گروه‌های دهنده الکترون حد واسط را پایدار و گروه‌های کشنده الکترون آن را ناپایدار می‌کنند. در نتیجه روی سرعت واکنش موثر هستند.

واکنشهای بنزن :

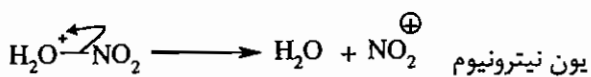
الف) نیتراسیون حلقه بنزن



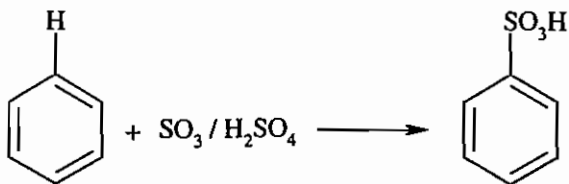
در این واکنش اسیدنیتریک در حضور کاتالیزور اسیدی سولفوریک اسیدیون نیترونیم NO_2^+ تولید می‌کند که یک الکتروفیل است.



اسید برونشترد باز برونشترد

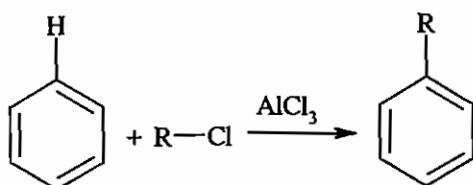


ب) سولفوناسیون

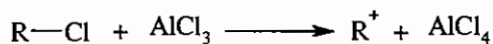


از حل کردن گاز SO_3 در H_2SO_4 ، اسید سولفوریک دودکننده یا اولئوم حاصل می‌شود.

ج) آلکیلاسیون فریدل کرافتس :



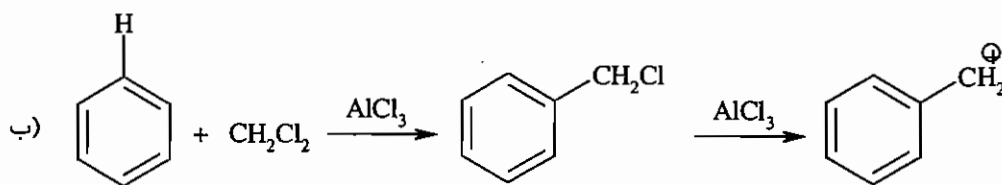
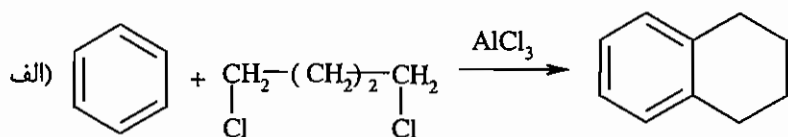
مکانیسم این واکنش در مرحله تولید الکتروفیل به صورت زیر است :



با توجه به ایجاد کربوکاتیون امکان نوآرایی وجود دارد.

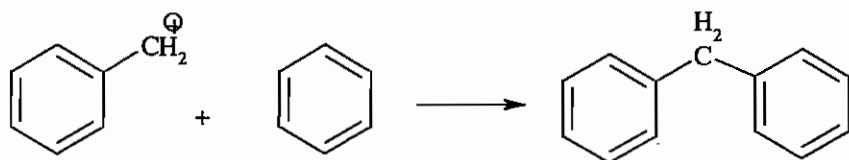
نکته : از هر روشی که کربوکاتیون حاصل شود، واکنش جانشینی الکتروفیلی فریدل کرافتس صورت می‌گیرد.

مثال :

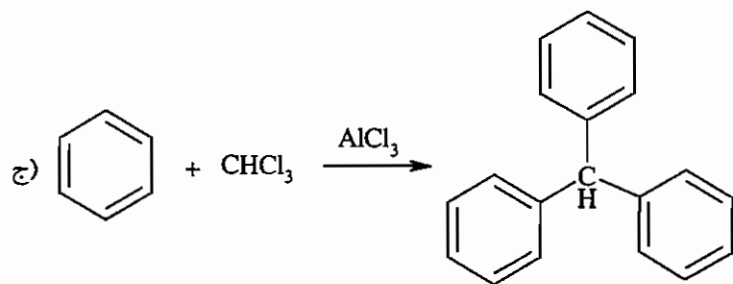


تذکر : کربوکاتیون حاصل در مرحله دوم یک کربوکاتیون بنزیلی پایدار است که بسیار سریع‌تر از کربوکاتیون اولیه تشکیل

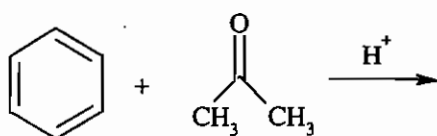
می‌شود. در نتیجه



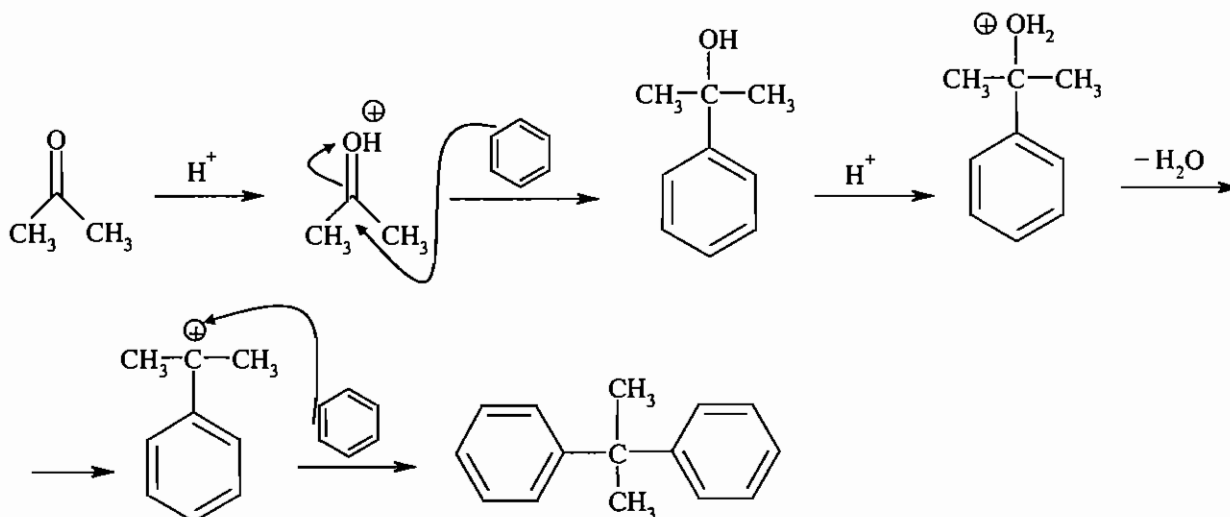
محصول انتهایی و اصلی



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



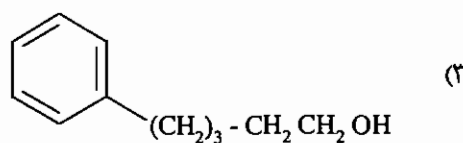
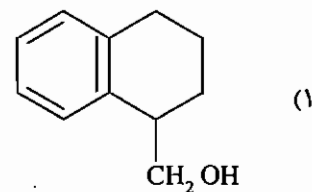
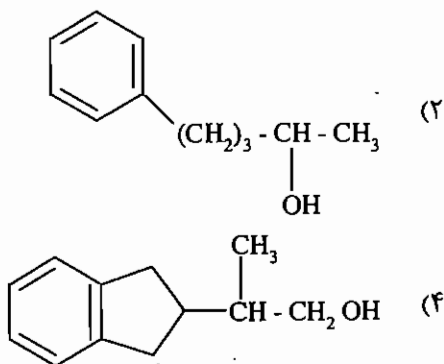
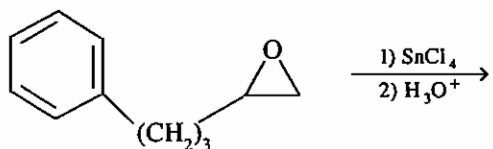
حل :



کربوکاتیون پایدار بنزیلی

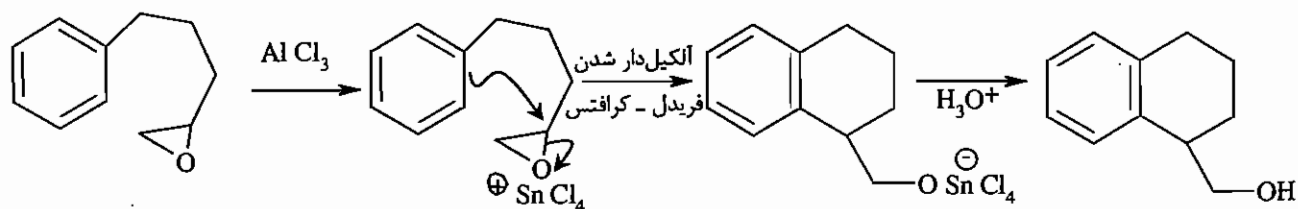
(ورودی ۷۷)

تمرین : محصول اصلی واکنش‌های زیر چیست؟

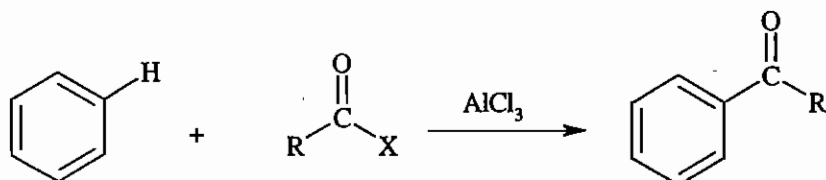


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

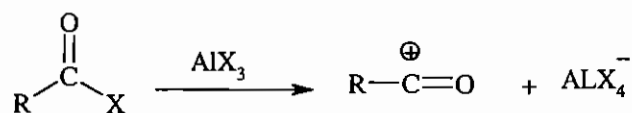
SnCl₄ یک اسید لوئیس است پس واکنش فریدل کرافتس روی می‌دهد.



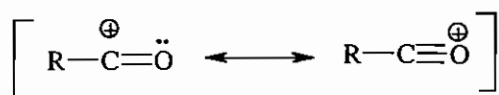
(د) آسیل‌دار شدن فریدل کرافتس :



در مکانیسم این واکنش یون آسیلونیوم به عنوان الکتروفیل در مرحله اول تولید می‌شود.

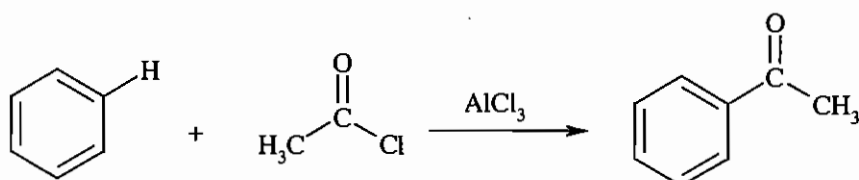


نکته: یون آسیلونیوم به دلیل داشتن فرم رزونانسی زیر پایدار است. زیرا در این فرم رزونانسی تمام اتم‌ها دارای آرایش الکترونی هشت‌تایی در لایه آخر خود هستند و پایدار می‌باشند.



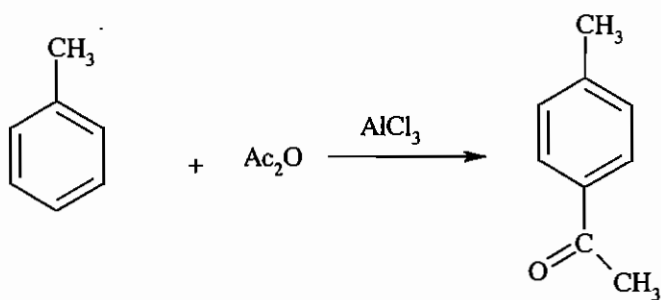
تمام اتم‌ها در لایه ظرفیت خود هشت الکترون دارند.

مثال:

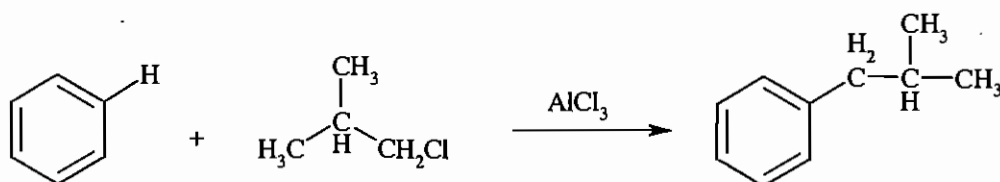


نکته: انیدرید اسیدها R-C(=O)-O-C(=O)-R نیز مانند R-C(=O)-Cl در واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی شرکت می‌کنند و یون آسیلونیوم را به عنوان الکتروفیل ایجاد می‌کنند. به طور کلی خصوصیات رفتاری انیدرید اسیدها مانند R-C(=O)-Cl است.

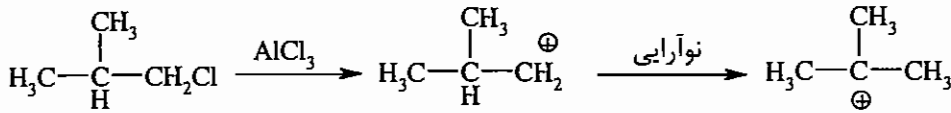
مثال:



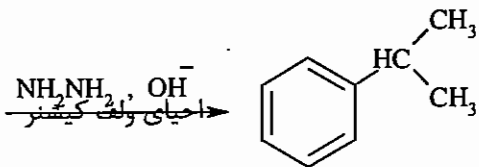
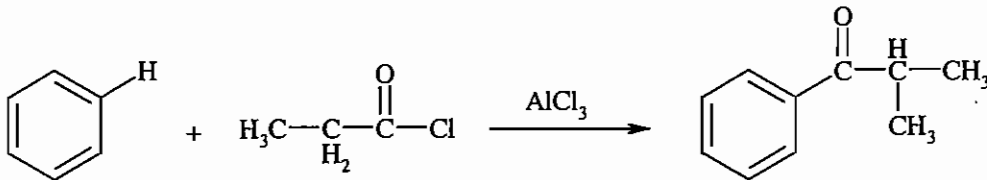
نکته: در مواقعی که می‌خواهیم گروه آلکیلی را به حلقه بنزن متصل کنیم ولی امکان نوآرایی کربوکاتیون حاصل وجود دارد، از روش آلکیلاسیون فریدل کرافتس نمی‌توان استفاده کرد. بلکه از روش آسیلاسیون فریدل کرافتس و سپس احیای کلمنسن یا ولف کیشنر استفاده می‌شود. مثلاً نمی‌توان ترکیب زیر را از روش آلکیل دار شدن فریدل کرافتس تهیه کرد.



زیرا کربوکاتیون نوع اول حاصل سریعاً به نوع سوم نوآرایی می‌کند.

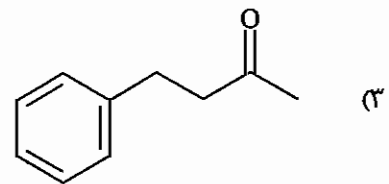
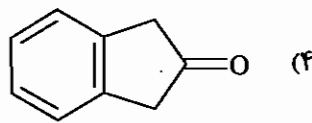
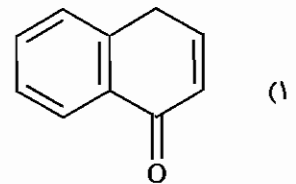
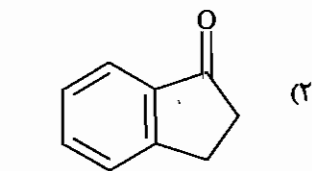
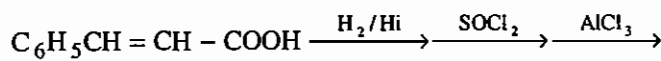


بنابراین از روش زیر عمل می‌کنیم:

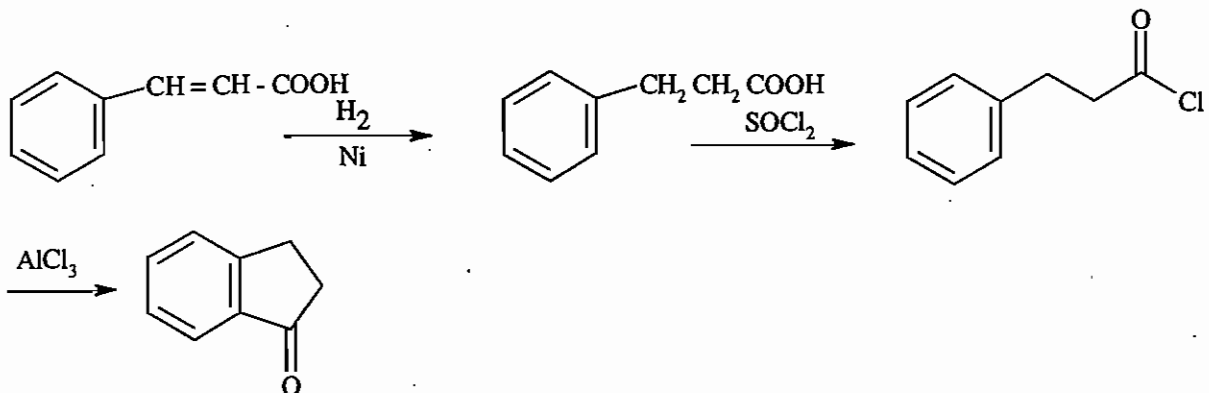


(ورودی ۶۹)

تمرین : محصول واکنش زیر کدام محصول است؟

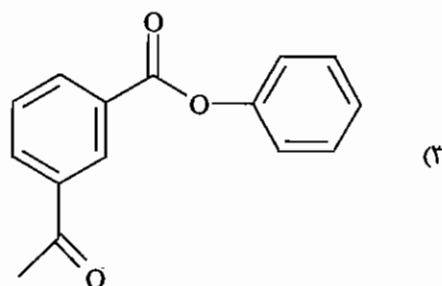
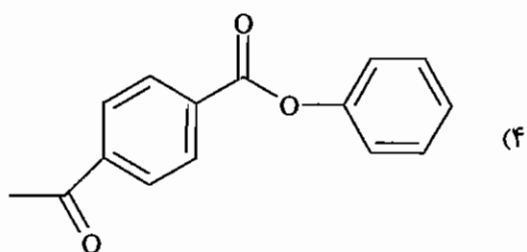
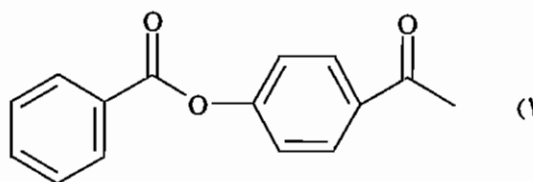
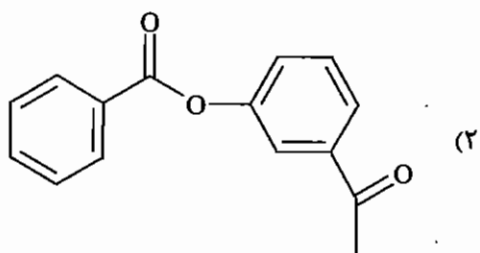
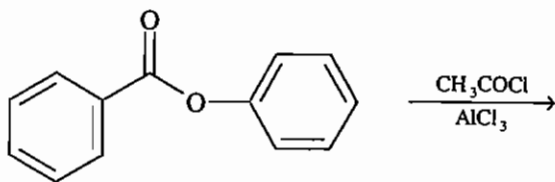


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۷۰)

تمرین: محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

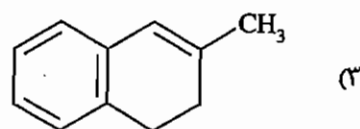
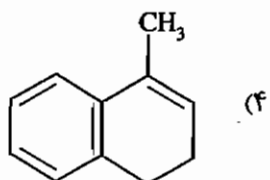
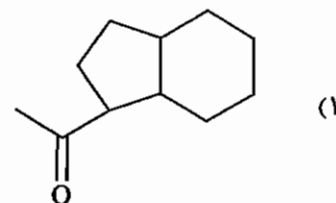
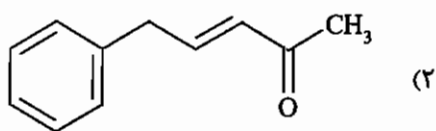
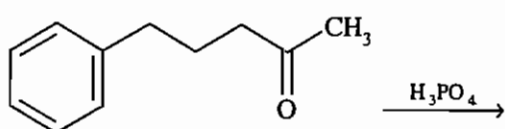


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

آسیلاسیون فریدل کرافتش روی حلقه فعال تر صورت می گیرد (یعنی حلقه متصل به اکسیژن استری) در این حلقه اکسیژن متصل به آن هدایت کننده ارتووپاراست که به دلیل ممانعت فضایی موقعیت پارا ترجیح داده می شود.

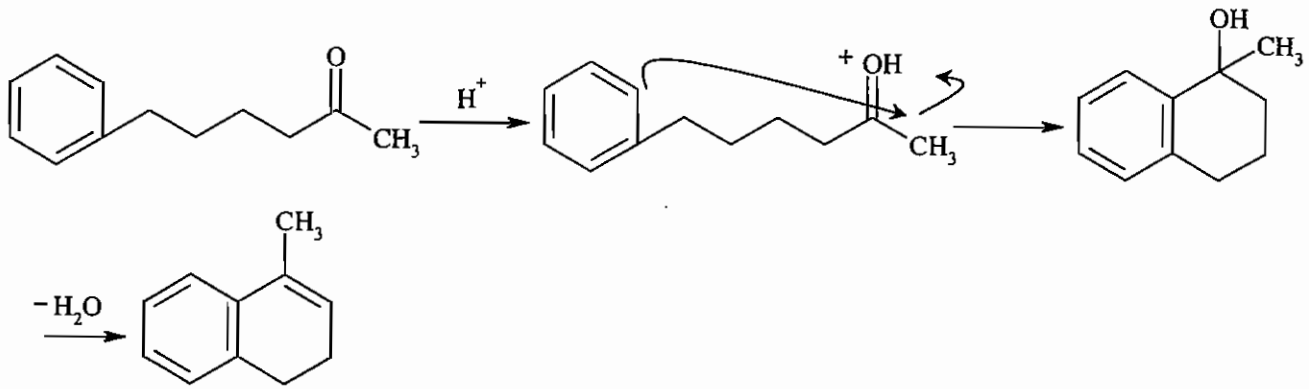
(ورودی ۷۲)

تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟

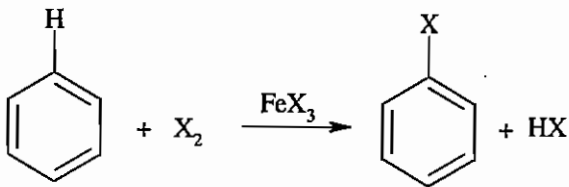


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

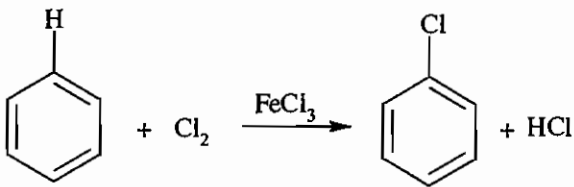
واکنش افزایش الکتروفیلی درون مولکولی را نشان می دهد.



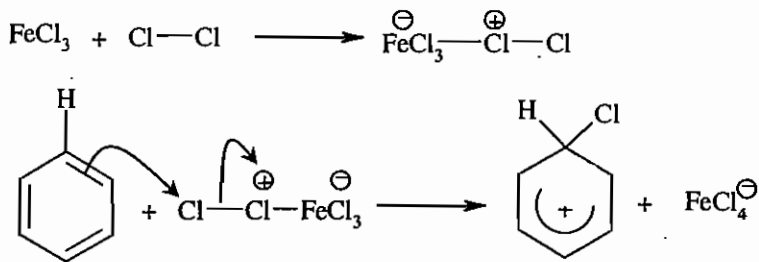
هـ) هالوژندار شدن حلقه بنزن :



مثال :



مکانیسم این واکنش در دو مرحله اول، به صورت زیر است :

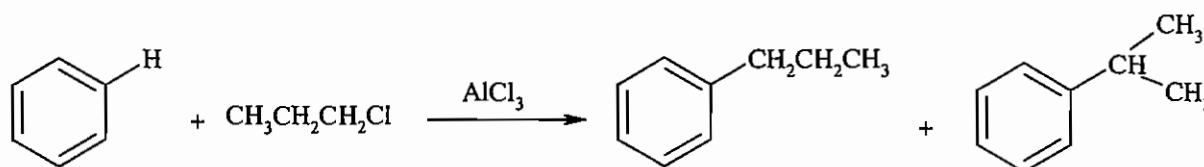


نکته : انواع اسیدهای لوئیس مانند $AlCl_3$ ، $FeCl_3$ ، $AlBr_3$ ، $FeBr_3$ ، BCl_3 ، H^+ ، ... می‌توانند در این واکنش‌های آلکیل دار

شدن فریدل کرافتس و هالوژندار شدن حلقه بنزن به عنوان کاتالیزور به کار روند.

محدودیت‌های واکنش فریدل کرافتس

۱- همان‌طور که گفته شد امکان نوآرایی در کربوکاتیون واسط وجود دارد. پس نمی‌توان بعضی از محصولات مورد نظر را از این روش تهیه کرد. مثلاً:

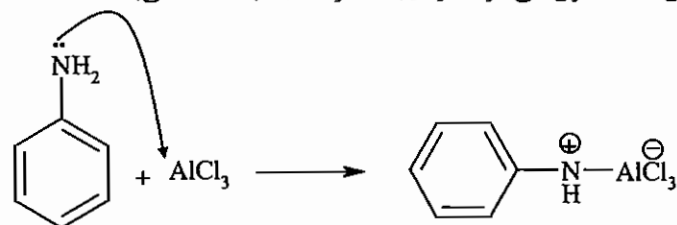


این محصول تشکیل می‌شود این محصول تشکیل نمی‌شود.

محصول اول را باید از آسیل دار شدن فریدل کرافتس و سپس احیای کلنسن یا ولف کیشتر تهیه کرد.

۲- اگر روی حلقه بنزن گروه‌های کشنده الکترون حضور داشته باشد، دانسیته الکترونی حلقه بنزن کم می‌شود. در نتیجه قادر به جذب الکتروفیل‌های ضعیفی مثل R^{\oplus} و یا یون آسیلونیم $R - C^{\oplus} = O$ نیست و آلکیل دار شدن و آسیل دار شدن فریدل کرافتس انجام نمی‌شود.

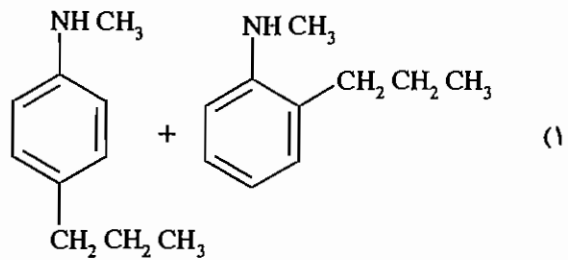
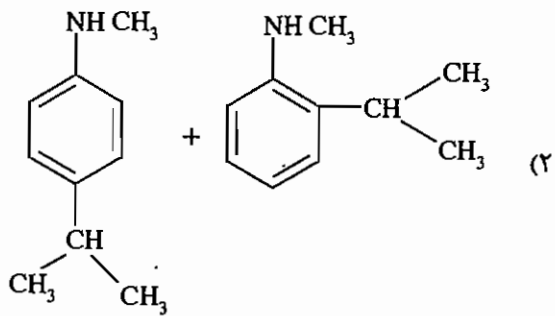
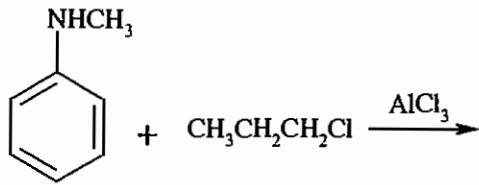
۳- اگر در روی حلقه بنزن گروه‌های NH_2 یا NHR یا NR_2 وجود داشته باشد، واکنش فریدل کرافتس انجام نمی‌شود زیرا این گروه‌ها با دادن جفت الکترون خود به اوربیتال خالی اسید لوئیس آنرا غیرفعال کرده و از بین می‌برند. به علاوه در نتیجه این واکنش در کنار حلقه بنزن بار مثبت تشکیل می‌گردد که سبب غیرفعال شدن حلقه بنزن می‌شود. در نتیجه قادر به جذب R^{\oplus} نمی‌باشد.



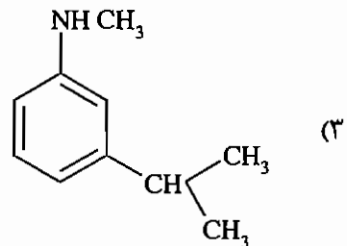
اسید لوئیس باز لوئیس

۴- محصولات حاصل از آلکیل دار شدن فریدل کرافتس، به دلیل حضور گروه دهنده آلکیل، دانسیته الکترونی بیشتری از بنزن داشته، در نتیجه در جذب الکتروفیل R^{\oplus} با حلقه بنزن رقابت می‌کنند و محصولاتی را می‌دهند که دو یا چند گروه آلکیل در روی حلقه بنزن جانشین شده است.

تمرین : در واکنش آلکیلاسیون فریدل - کرافتس مقابل در حضور کاتالیزور $AlCl_3$ نتیجه چه محصولی خواهد بود؟ (ورودی ۷۳)



(۴) هیچ محصولی حاصل نمی‌شود.



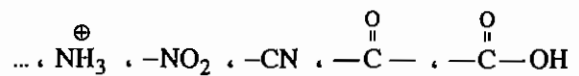
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

اثر استخلاف روی واکنش‌پذیری حلقه بنزن و جهت‌دهی آنها در واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی

۱- استخلافات الکترون دهنده که فعالیت حلقه بنزنی را در مقابل الکتروفیل افزایش می‌دهند، هدایت کننده ارتو و پارا هستند.

مانند $-OH$ ، $-NH_2$ و $-NHR$ و $-NR_2$ و $-OR$ و $-R$ و ...

۲- استخلاف الکترون کشنده که فعالیت حلقه بنزنی را در مقابل الکتروفیل کاهش می‌دهند، هدایت کننده متا هستند. مثل

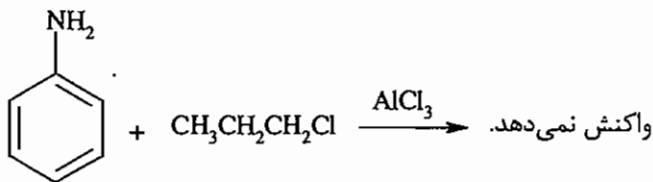
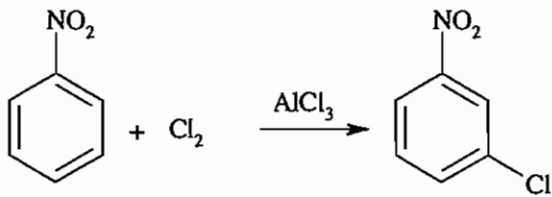
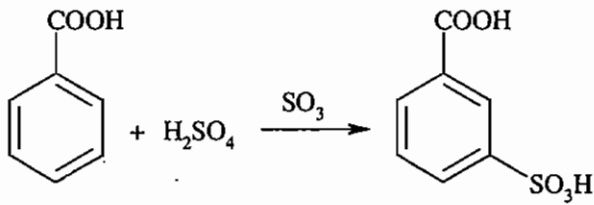


۳- هالوژن‌ها فعالیت حلقه بنزنی را در مقابل الکتروفیل کاهش می‌دهند، ولی هدایت کننده ارتو و پارا هستند.

نکته : غیر از اثرات جهت‌دهی اثرات فضایی نیز موثر است. وقتی که اندازه استخلاف و الکتروفیل بزرگ می‌شود، بیشتر محصول در

موقعیت پارا است.

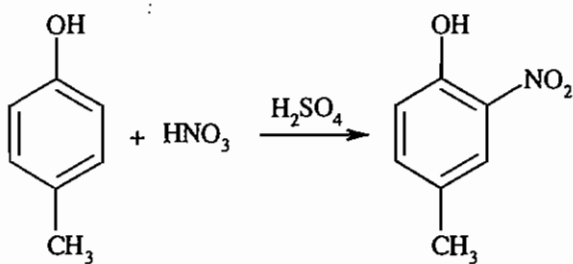
مثال :



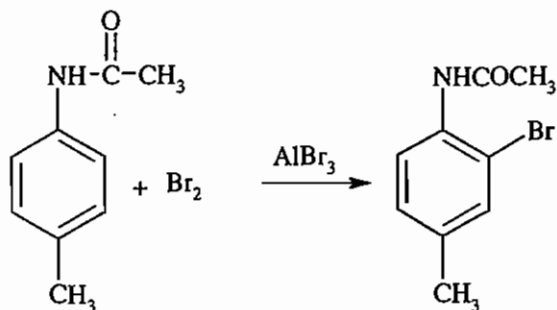
جهت افزایش الکتروفیلی روی حلقه در صورتی که دو یا چند استخلاف روی حلقه باشد:

- (۱) اگر هر دو گروه دهنده الکترون باشند، جهت‌دهی با گروه دهنده قویتر است.
- (۲) اگر هر دو گروه کشنده الکترون باشند، جهت‌دهی با گروه کشنده قویتر است.
- (۳) اگر یک گروه دهنده الکترون و یک گروه کشنده الکترون باشد، جهت‌دهی با گروه دهنده است.
- (۴) اگر گروه دهنده و هالوژن در روی حلقه باشند جهت‌دهی با گروه دهنده است.
- (۵) اگر گروه کشنده و هالوژن در روی حلقه باشند جهت‌دهی با هالوژن است.

مثال :

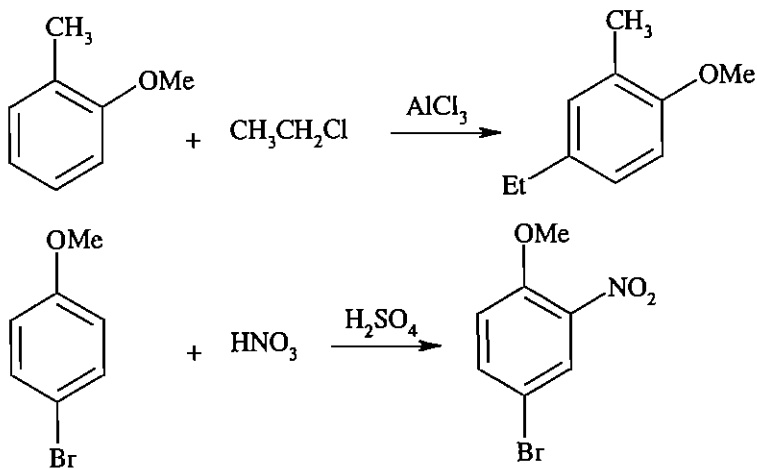


OH: دهنده قویتر

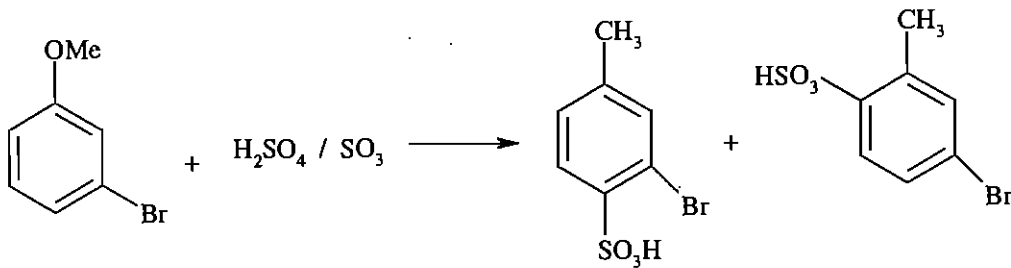


دهنده متوسط : NHCOCH_3

دهنده ضعیف : CH_3

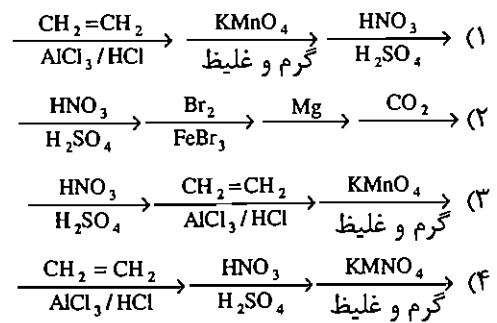
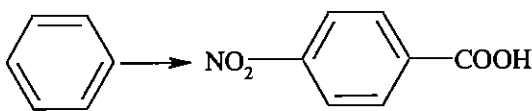


نکته : در موقعیت بین دو گروه استخلافی معمولاً محصول کمتر تشکیل می‌شود. مثال :



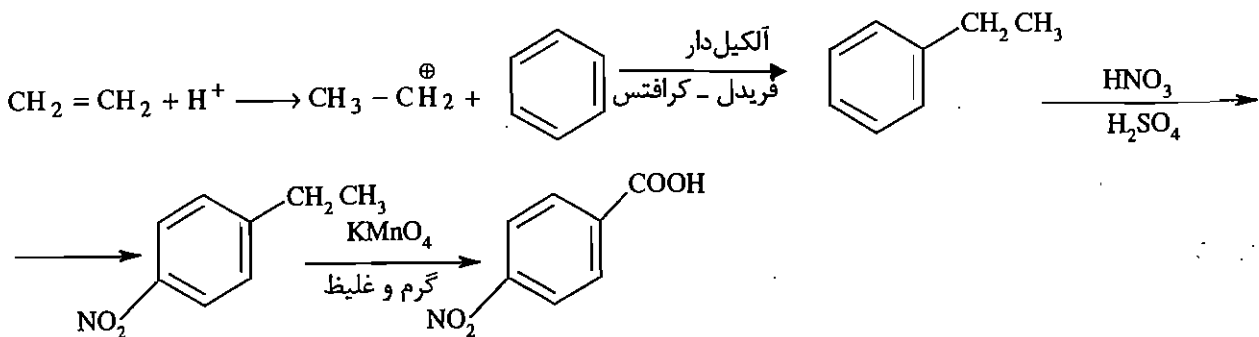
(ورودی ۷۰)

تمرین : واکنش زیر را از کدام مسیر می‌توان انجام داد؟

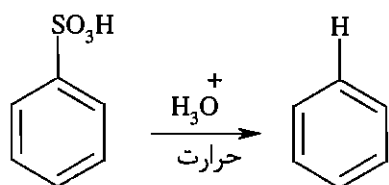


حل :

مسیر 1 و 2 و 3 منجر به محصول متا می‌شود. ولی مسیر 4 منجر به محصول ارتوپارا می‌شود.

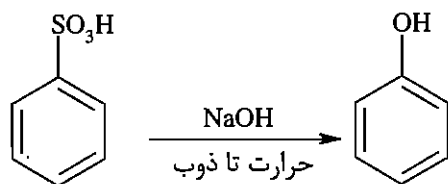


واکنش سولفون زدایی - دسولفوناسیون :

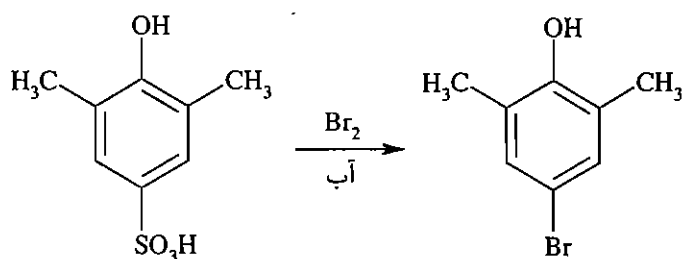


اگر بنزن سولفونیک اسید را در حضور اسید با آب حرارت دهیم، گروه SO_3H از روی حلقه خارج می‌شود. قرار دادن گروه SO_3H یک واکنش مهم در میان واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی است. زیرا واکنش‌های زیر در روی آن قابل انجام شدن می‌باشد:

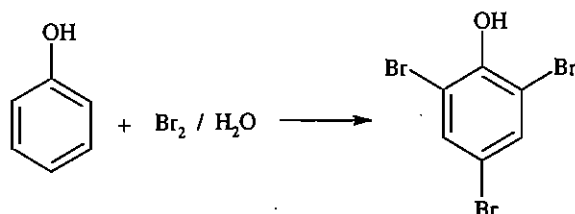
۱- اگر با سود شدیداً حرارت دهیم به جای SO_3H عامل OH قرار می‌گیرد.



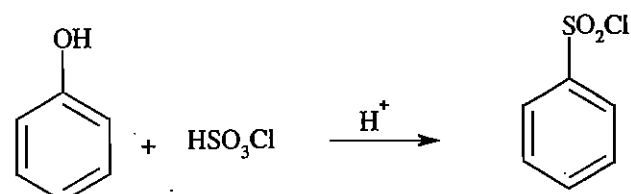
۲- اگر با هالوژن در حضور اسید لوئیس حرارت دهیم، در صورتی که هالوژن موقعیت دیگری برای جانشین نداشته باشد، هالوژن به جای SO_3H قرار می‌گیرد.



نکته : فنل در محیط آبی به صورت یون فنوکسید است که در آن حلقه بنزن غنی از الکترون بوده و به راحتی Br^\oplus را جذب می‌کند و نیازی به اسید لوئیس نیست. حلال قطبی مانند آب به یونیزه شدن فنل به یون فنوکسید کمک می‌کند.



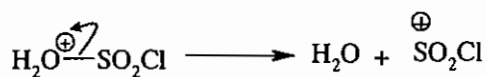
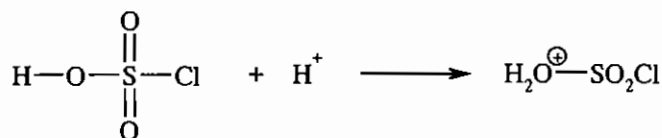
واکنش با کلروسولفونیک اسید:



کلروسولفونیک اسید

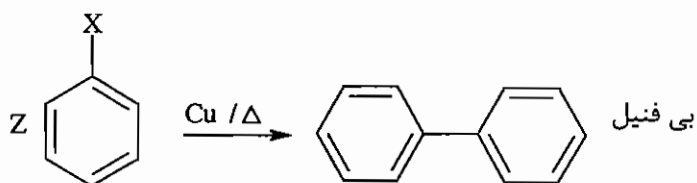
بنزن سولونیل کلراید

مکانیسم این واکنش در مرحله اول به صورت زیر است:

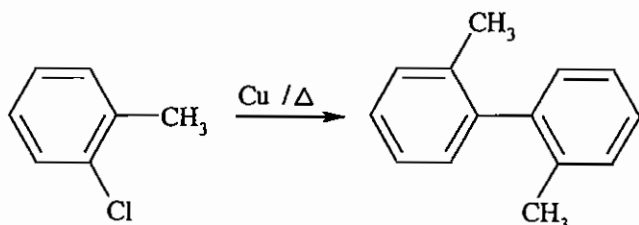


واکنش اولمن :

در این واکنش دو مولکول آریل هالید در حضور کاتالیزور مس با هم جفت شده و بی‌فنیل‌ها را تولید می‌کنند.



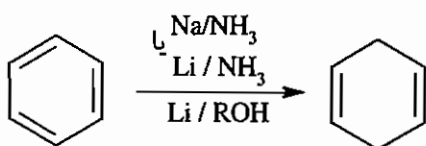
یادآوری : در بی‌فنیل‌ها دو حلقه بنزن نسبت به هم، عمود هستند.



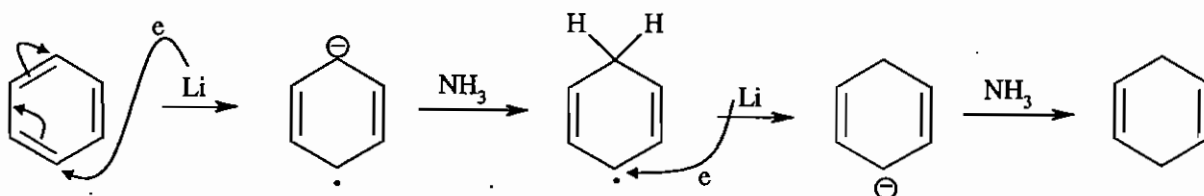
احیای بیرج حلقه بنزنی :

اگر بنزن را با فلزات گروه اول در آمونیاک مایع یا الکل قرار دهیم، ترکیب زیر حاصل می‌شود. محصول در واقع نتیجه یک افزایش

1 و 4 است.



مکانیسم این واکنش شامل انتقال الکترون از فلز به حلقه بنزن است.

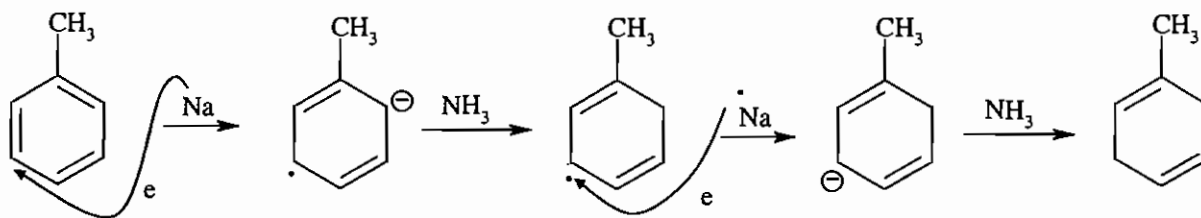


نکات :

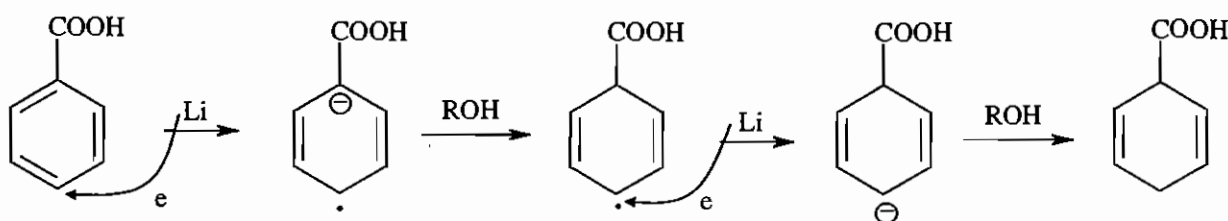
۱- در اثر رزونانس بین آنیون و رادیکال بیشترین فاصله ایجاد می‌شود تا بیشترین پایداری حاصل شود و کمترین دافعه را داشته

باشند.

۲- اگر گروه الکترون دهنده‌ای روی حلقه باشد، در مرحله اول بار منفی در روی کربن حامل استخلاف ایجاد نمی‌شود و در روی کربن کناری آن تشکیل می‌شود تا پایداری بیشتری حاصل شود.

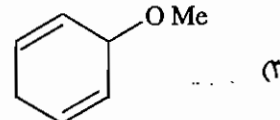
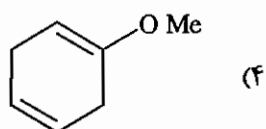
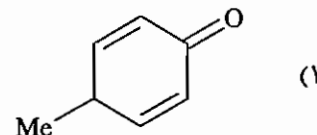
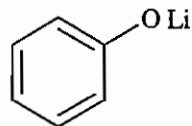
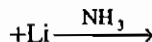
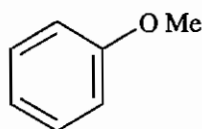


۳- اگر گروه کشنده الکترون در روی حلقه باشد، بار منفی در مرحله اول در روی کربن حامل استخلاف تشکیل می‌شود تا پایدار شود.

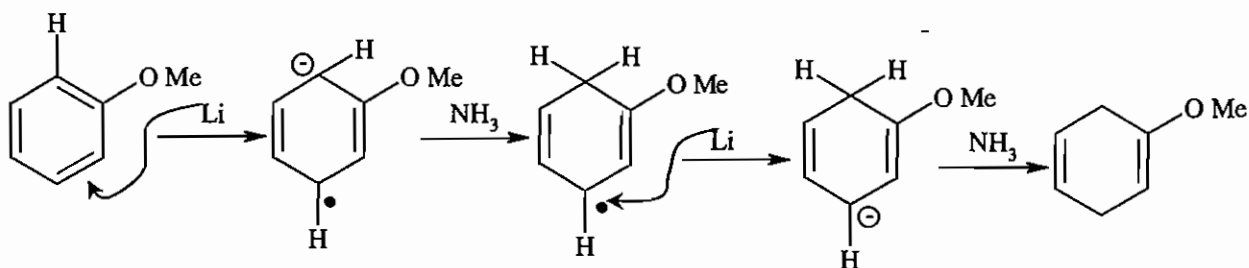


(ورودی ۸۱)

تمرین : حاصل واکنش زیر چیست؟

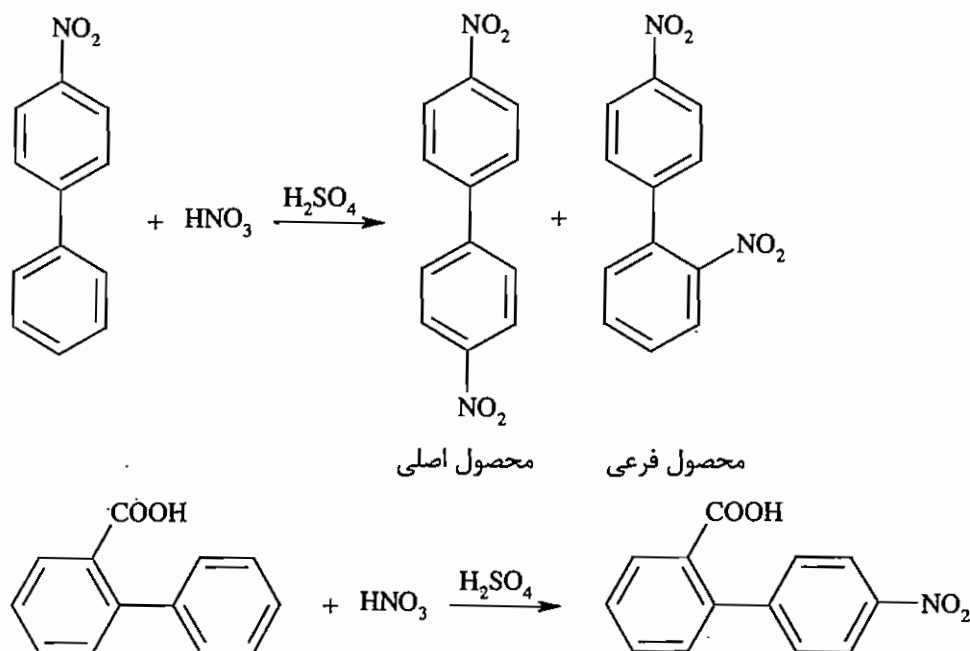


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



واکنش‌های الکتروفیلی در بی‌فنیل‌ها:

در این ترکیبات الکتروفیل به حلقه‌ای حمله می‌کند که دانسیته الکترون بیشتری (فعالیت بیشتری) دارد. حلقه فنیل دیگر به عنوان استخلاف هدایت کننده ارتو پارا در نظر گرفته می‌شود، که با توجه به ممانعت فضایی هدایت کننده پارا است. به عنوان مثال :



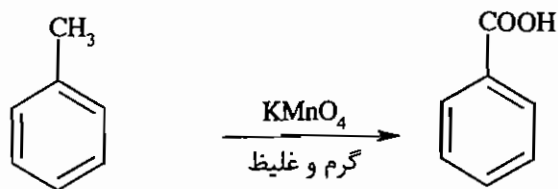
آلکیل آریل ها :

روش های تهیه این ترکیبات :

- ۱- آلکیل دار شدن فریدل کرافتس که دارای محدودیت های گفته شده نیز است.
- ۲- واکنش آسیلاسیون فریدل کرافتس و سپس احیای گروه کربونیل به $-\text{CH}_2-$

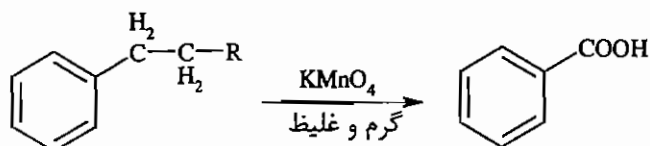
واکنش های آلکیل آریل ها :

- ۱- اکسایش زنجیر جانبی حلقه های آروماتیک : زنجیر جانبی آلکیل، در ترکیبات آروماتیک در حضور واکنش گرهای اکسید کننده نظیر KMnO_4 گرم و غلیظ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ، اکسیژن در حضور پنتاکسیدوانادیم V_2O_5 و اکسیژن در حضور پنتاکسید فسفر P_2O_5 به گروه اسید کربوکسیلیک، اکسید می شود. مثال :

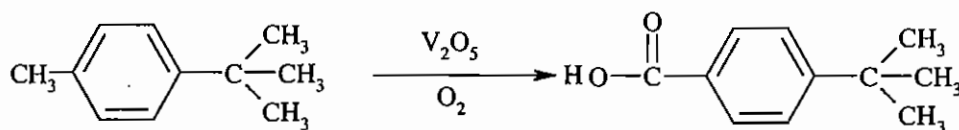


نکات :

- ۱- هر شاخه آلکیلی که به حلقه بنزن متصل باشد، عمل اکسایش و شکستن آن از کربن بنزین صورت می گیرد. مثال :

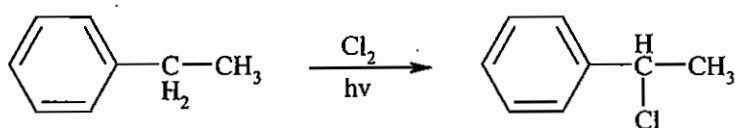


۲- شاخه جانبی آلکیل در صورتی اکسید می‌شود که حداقل یک هیدروژن بنزلی داشته باشد. مثال :

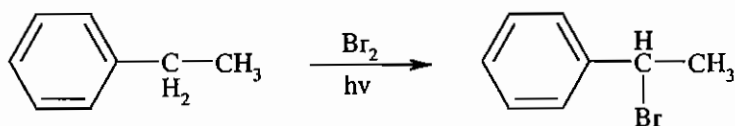


۲- واکنش جانشینی رادیکالی در روی شاخه جانبی :

رادیکال، کربانیون و کربوکاتیون بنزلی به دلیل رزونانس با حلقه آروماتیک یک حد واسط فعال است. بنابراین واکنش‌های جانشینی رادیکالی در روی زنجیر جانبی آلکیل به طور عمده در موقعیت بنزلی محصول می‌دهند.



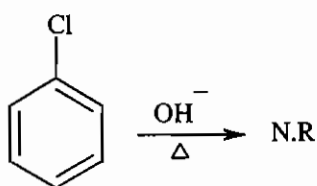
محصول عمده



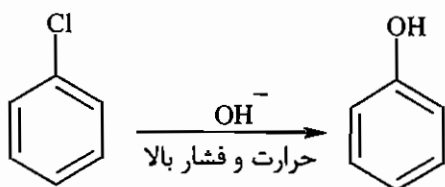
تنها محصول

واکنش‌های جایگزینی نوکلئوفیلی روی حلقه آروماتیک :

همان‌طور که می‌دانیم واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی روی آریل‌ها انجام‌پذیر نیست. به همین دلیل از روش‌های معمولی ویلیامسون نمی‌توان دی‌آریل‌ها را تهیه کرد. به عنوان مثال واکنش زیر در شرایط معمولی انجام‌پذیر نیست.



اما وقتی که واکنش را در شرایط بسیار سخت انجام می‌دهیم، کلر با OH^\ominus جایگزین می‌شود.

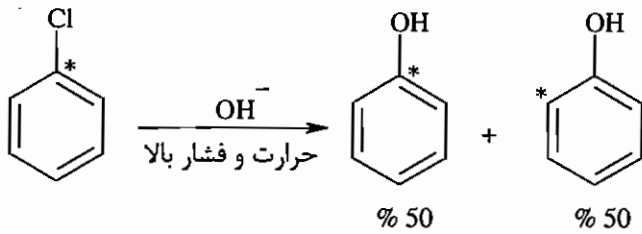


واکنش‌های جایگزینی نوکلئوفیلی در روی آریل‌ها از طریق دو مکانیسم امکان‌پذیر است.

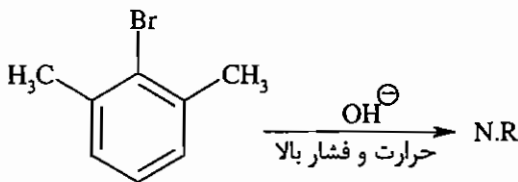
الف - مکانیسم بنزاین : در ابتدا تصور می‌شد که واکنش بالا شامل حمله نوکلئوفیلی مستقیم روی کربن حامل هالوژن و بیرون

انداختن آن است. ولی بعدها با شواهد زیر مشخص شد واکنش از مکانیسم دیگری پیروی می‌کند.

۱- با نشانگذاری کلروبنزن مشخص شد که واکنش یک جایگزینی نوکلئوفیلی مستقیم نیست.

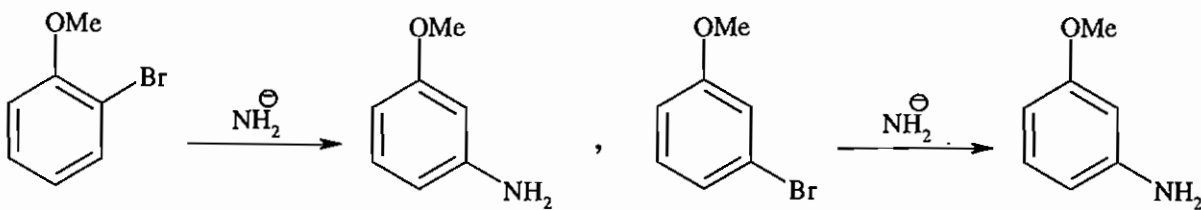


۲- مشاهده شد که وقتی در موقعیت‌های ارتو نسبت به هالوژن گروه دیگری غیر از هیدروژن قرار دارد واکنش انجام نمی‌شود.

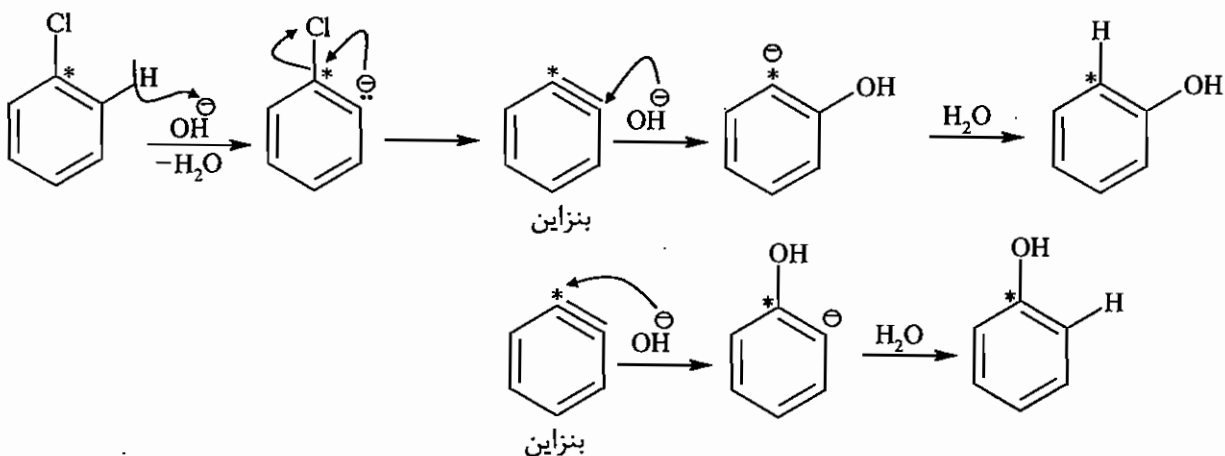


۳- همچنین مشاهده شد که وقتی از بازهای قوی مثل NH_2^- یا RMgX یا RLi استفاده می‌کنیم واکنش در شرایط ساده‌تر انجام می‌شود.

۴- به علاوه شاهد زیر نیز بررسی شد.

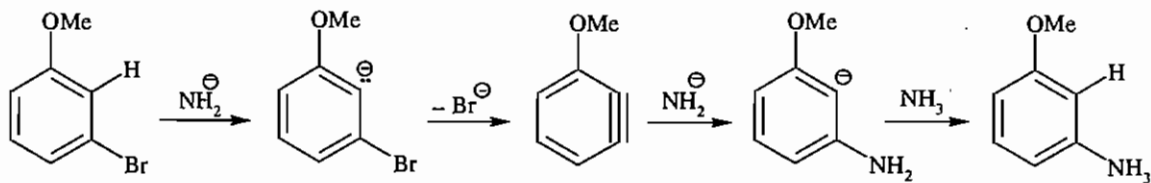


با توجه به شواهد گفته شده مکانیسم زیر را می‌توان پیشنهاد کرد:



این مکانیسم تغییر محل نوکلئوفیل و متصل نشدن آن به کربن نشاندار را تأیید کرد. همچنین می‌توان گفت که وقتی استخلاف OCH_3 روی حلقه وجود دارد، بار منفی در موقعیت کناری این استخلاف تشکیل می‌شود. زیرا OCH_3 به واسطه الکترون‌گاتیوی بیشتر

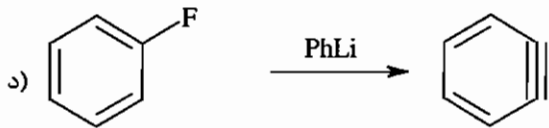
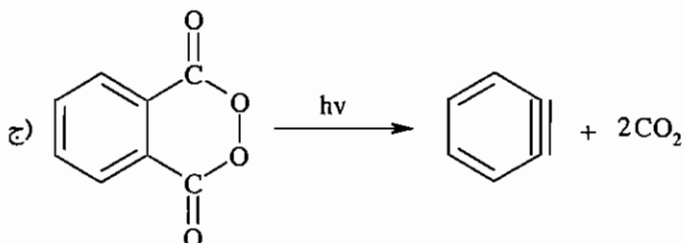
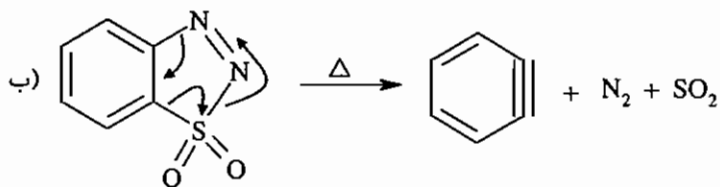
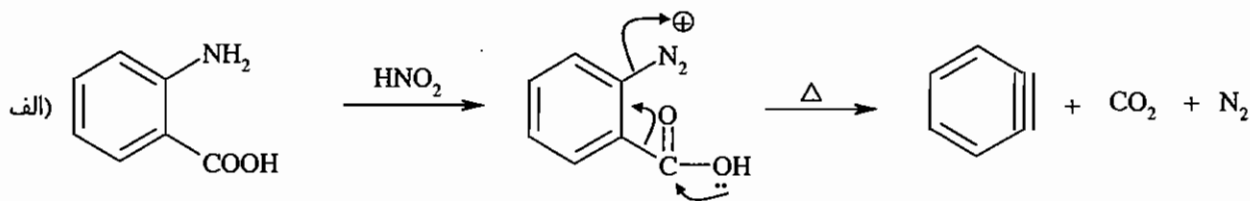
اکسیژن نسبت به کربن، از طریق پیوند σ کشنده الکترون است و بار منفی ترجیح می‌دهد در کنار آن تشکیل شود.



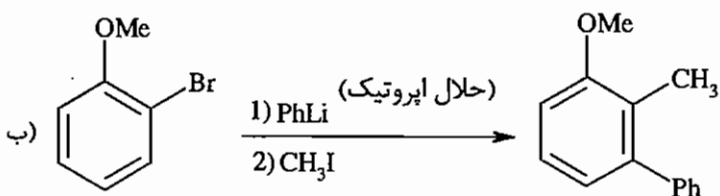
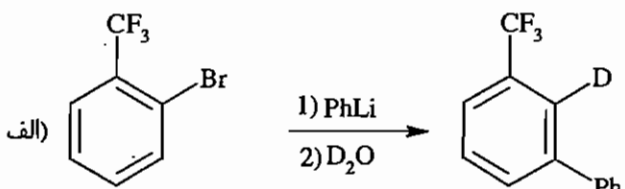
بار منفی در کنار OCH₃ تشکیل می‌شود. بار منفی در کنار OCH₃ تشکیل می‌شود.

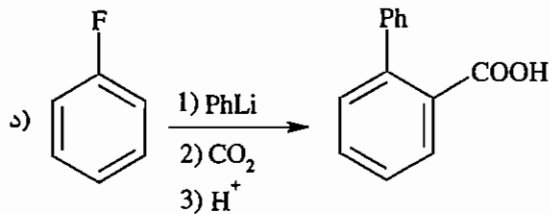
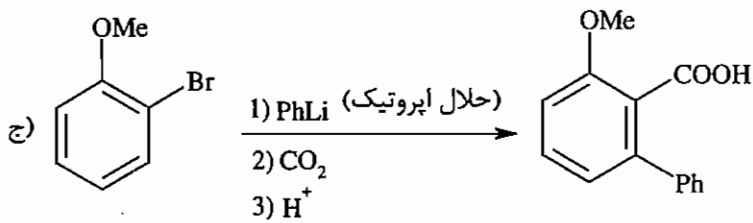
تذکر : به دلیل این‌که اکسیژن با جفت الکترون‌هایش در رزونانس مشارکت می‌کند، OCH₃ از طریق پیوند π دهنده الکترون است. ولی از طریق پیوند σ کشنده الکترون است زیرا اکسیژن الکترونگاتیوی بیشتری از کربن دارد و کشنده الکترون است.

حد واسط بنزاین را می‌توان از روشهای دیگر نیز تهیه کرد. مهم‌ترین راههای تهیه بنزاین در آزمایشگاه عبارتند از :

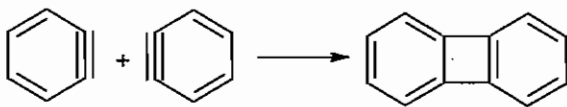


مثال :

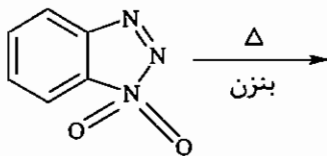




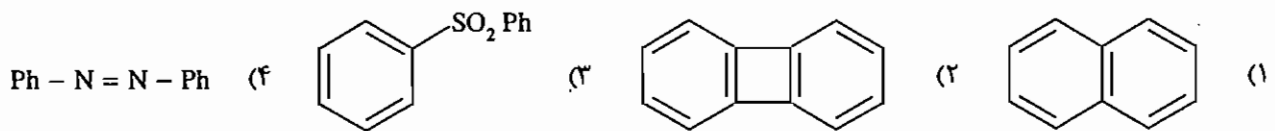
واکنش جفت شدن بنزاین : وقتی که نوکلئوفیل در محیط نباشد دو مولکول بنزاین با هم جفت می شوند و دایمر تولید می کنند.



(ورودی ۶۹)

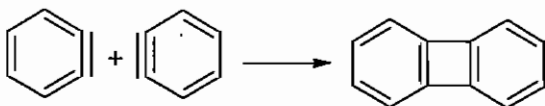
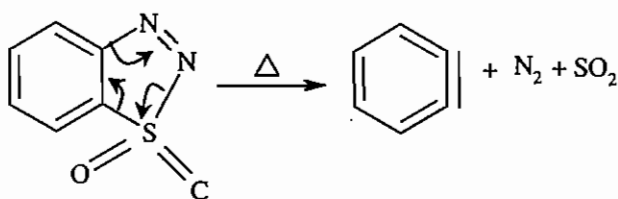


تمرین : محصول عمده واکنش زیر کدام است؟

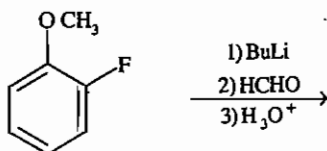


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

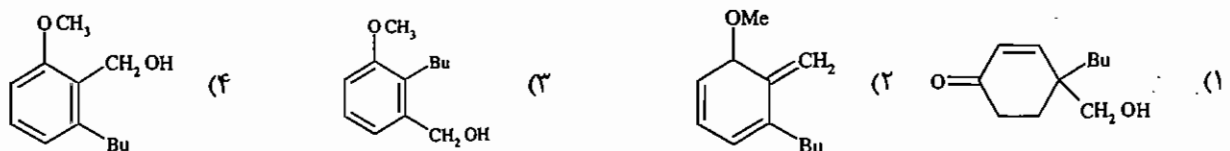
در غیاب نوکلئوفیل بنزاین ها دایمر می شوند.



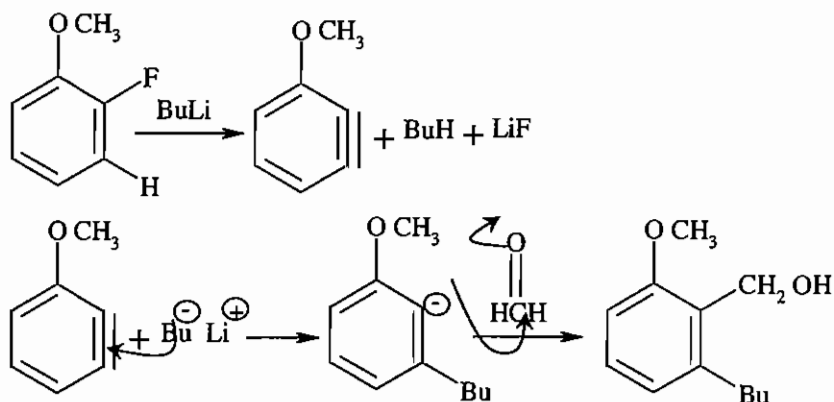
(ورودی ۷۲)



تمرین : محصول اصلی واکنش زیر عبارت است از:



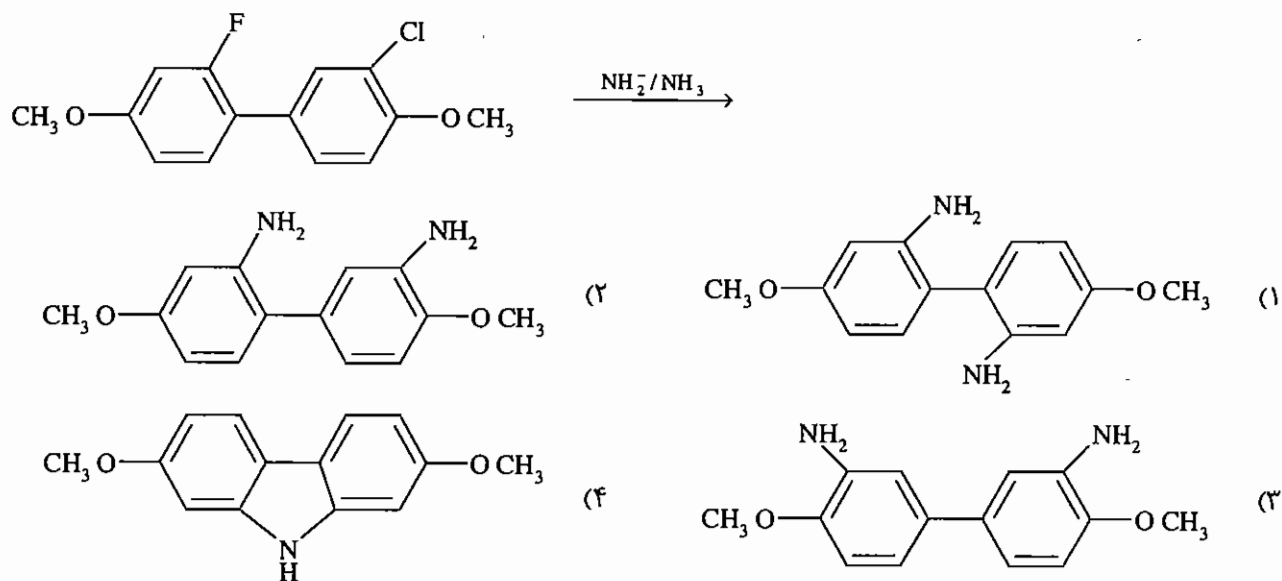
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



بارمنفی به OCH₃ نزدیک تر - پایدارتر

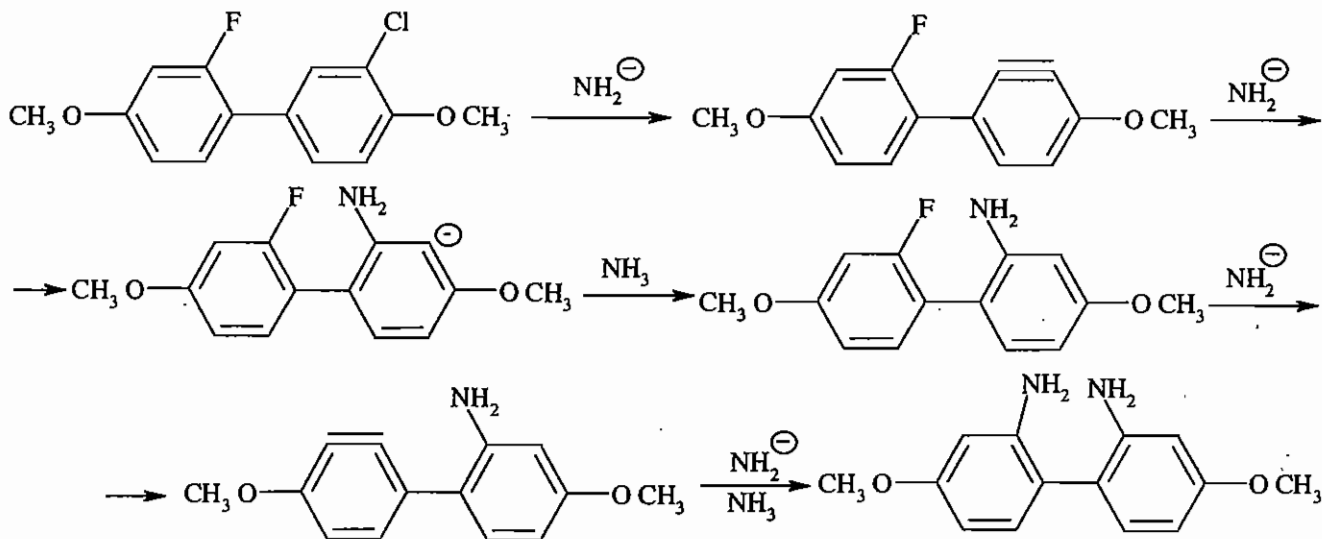
(ورودی ۸۰)

تمرین: محصول واکنش مقابل عبارتست از:



حل :

در هر دو حلقه بنزاین تشکیل می شود.

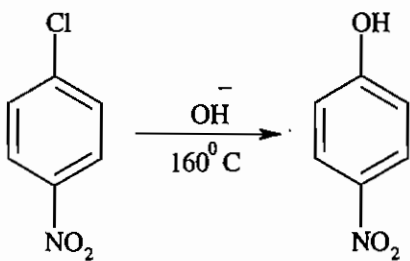
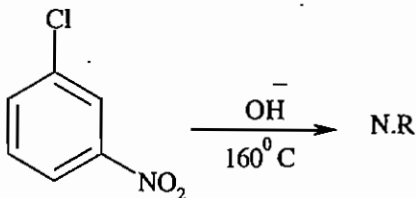
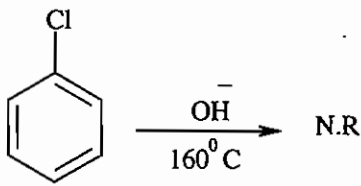


توجه: بار منفی بعد از حمله نوکثوفیلی NH_2^\ominus کنار OCH_3 قرار می‌گیرد تا بر اثر کشندگی اکسیژن گروه متوکسی پایدار شود.

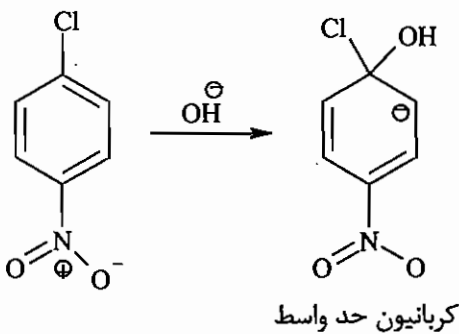
ب - مکانیسم جایگزینی نوکثوفیلی دو مولکولی :

این مکانیسم شامل جایگزینی نوکثوفیلی به جای گروه ترک کننده هالوژن متصل به حلقه آروماتیک است. برای انجام این واکنش باید در موقعیت ارتو یا پارا نسبت به گروه ترک کننده، گروه کشنده رزونانسی وجود داشته باشد.

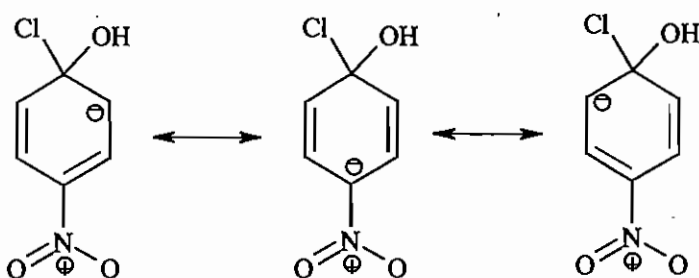
تذکر : گروه‌هایی مثل NO_2 ، CN ، $\text{C}=\text{O}$ و ... کشنده رزونانسی هستند. ولی گروه‌هایی مثل CF_3 با همه توانایی در کشندگی، جزء کشنده‌های رزونانسی نیستند و در انجام جایگزینی نوکثوفیلی دو مولکولی مفید نیستند.



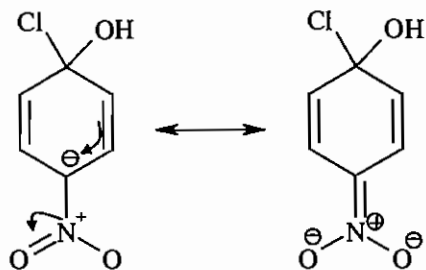
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



این کربانیون حد واسط دارای فرمهای رزونانسی زیر است:



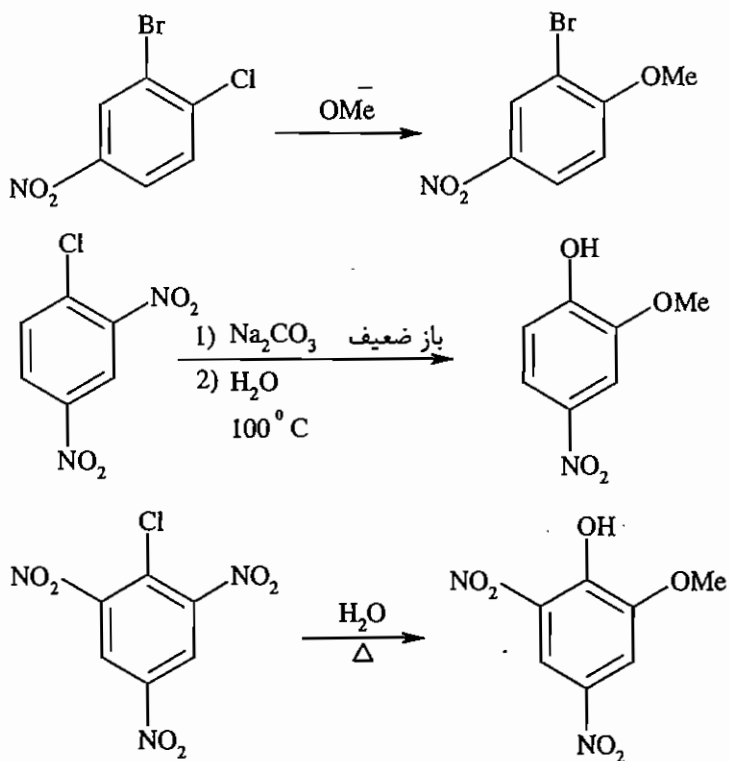
مشاهده می‌شود که در یکی از فرم‌های رزونانسی، بار منفی در کنار گروه NO_2 قرار گرفته است که هم با کشیدن الکترون و هم به طور مهم‌تر با مشارکت گروه NO_2 در رزونانس آن را پایدار می‌کند.



فرم پایدار - بار منفی بر روی عنصر الکترونگاتیو اکسیژن قرار گرفته است.

ولی CF_3 توانایی ایجاد رزونانس و پایدار کردن بار منفی را ندارد.

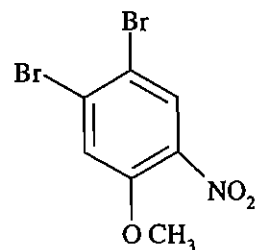
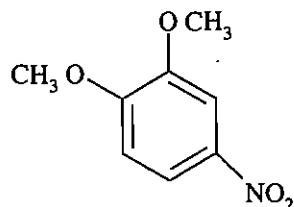
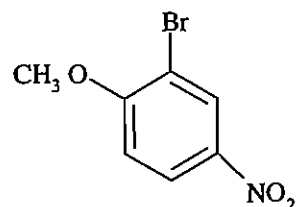
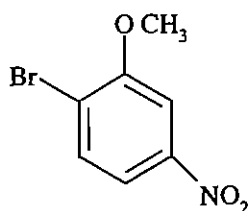
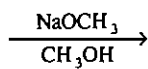
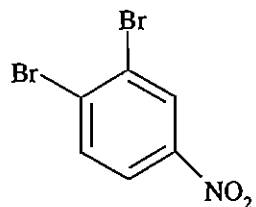
مثال :



در مثال‌های بالا مشاهده می‌شود که وقتی تعداد گروه‌های NO_2 را موقعیت ارتو و پارا زیاد می‌شود، واکنش راحت‌تر انجام می‌شود.

تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۷)



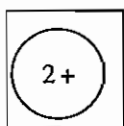
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

در واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی روی حلقه آروماتیک نوکلئوفیل به جای گروه ترک کننده ای قرار می گیرد که در موقعیت ارتو یا پارای آن گروه کشنده رزونانسی حضور دارد.

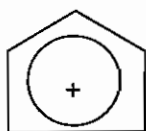
سؤالات پایان فصل نهم

(ورودی ۶۸)

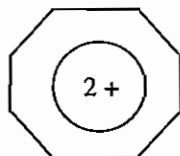
۱ - ترکیبات آروماتیک و ضدآروماتیک را مشخص کنید.



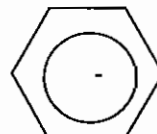
(A)



(B)



(C)



(D)

(۱) A و C آروماتیک، B و D ضد آروماتیک

(۲) A و D آروماتیک، B و C ضد آروماتیک

(۳) هر چهار مولکول آروماتیک هستند.

(۴) هر چهار مولکول ضدآروماتیک هستند.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در ترکیبات حلقوی که در آنها تمام اتم‌های تشکیل‌دهنده حلقه کربن است و تمام کربن‌ها هیبرید sp^2 همراه با رزونانس کامل دارند تعداد الکترون‌های سیستم π از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

(بار الکتریکی) - تعداد کربن‌های تشکیل‌دهنده حلقه = تعداد الکترون‌های سیستم π در حال رزونانس

بنابراین:

$$A \Rightarrow 4 - (+2) = 2 \quad 4n + 2 = 2 \quad n = 0 \text{ آروماتیک}$$

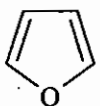
$$B \Rightarrow 5 - (+1) = 4 \quad 4n = 4 \quad n = 1 \text{ ضدآروماتیک}$$

$$C \Rightarrow 8 - (+2) = 6 \quad 4n + 2 = 6 \quad n = 1 \text{ آروماتیک}$$

$$D \Rightarrow 7 - (-1) = 9 \quad 4n = 8 \quad n = 2 \text{ ضدآروماتیک}$$

(ورودی ۷۹)

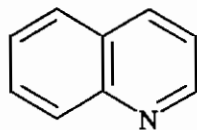
۲ - کدام یک از ترکیب‌های زیر آروماتیک هستند؟



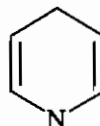
(4)



(3)



(2)



(1)

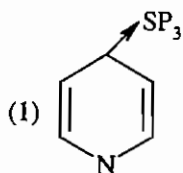
(۱) 1 و 2 و 3 و 4

(۲) 2 و 4

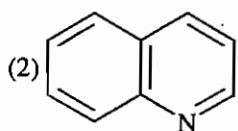
(۳) 1 و 2 و 3

(۴) 1 و 3

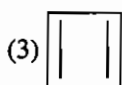
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



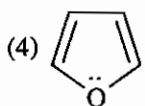
غیرآروماتیک



$4n + 2 = 10$
 $n = 2 \Rightarrow$ سیستم π ده الکترون مزدوج دارد. آروماتیک



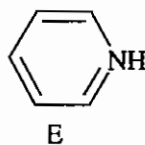
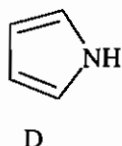
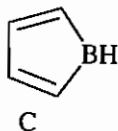
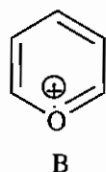
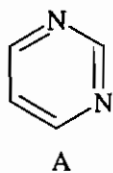
$4n = 4$
 $n = 1 \Rightarrow$ سیستم π 4 الکترون مزدوج دارد. ضدآروماتیک



$4n + 2 = 6$
 $n = 1 \Rightarrow$ سیستم π 6 الکترون مزدوج دارد. آروماتیک

(ورودی ۸۰)

۳- ترکیب های آروماتیک کدامند؟



(۲) A و D و E و C

(۱) A و B و C و E

(۴) A و B و E و C

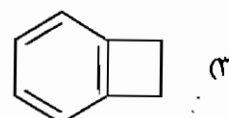
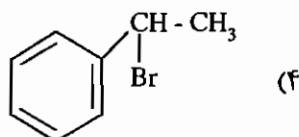
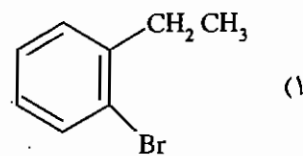
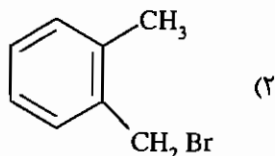
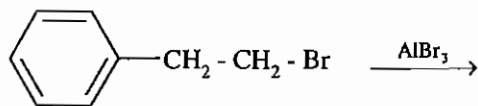
(۳) A و D و B و E

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

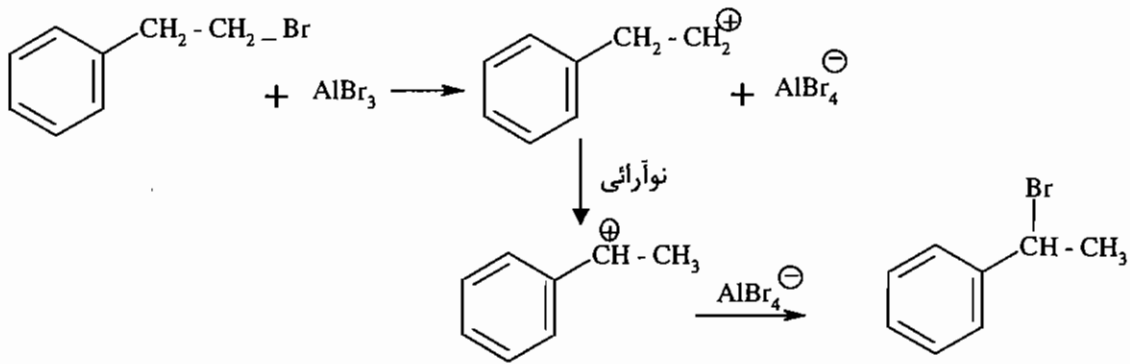
ترکیبات A و B و D با شش الکترون و پیروی از قاعده $4n + 2$ آروماتیک هستند. در ترکیب C بوراوریتال خالی دارد پس ابرالکترون غیرمستقر با 4 الکترون دارد که ضد آروماتیک است. در ترکیب E پیریدین پروتون دار شده و هم چنان آروماتیک است.

(ورودی ۷۴)

۲- محصول عمده واکنش مقابل کدام است؟

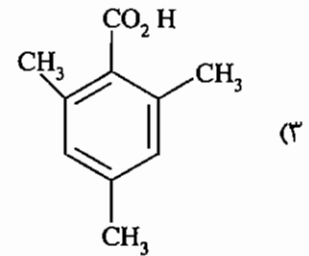
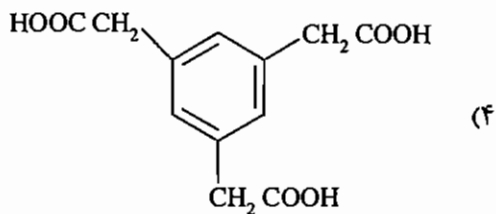
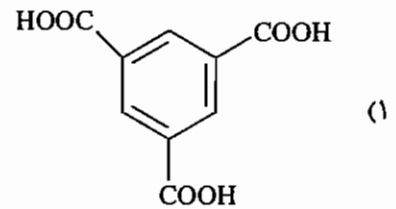
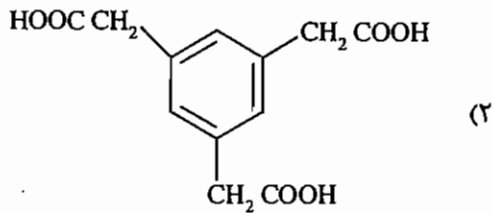
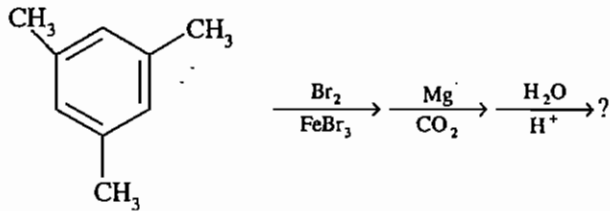


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

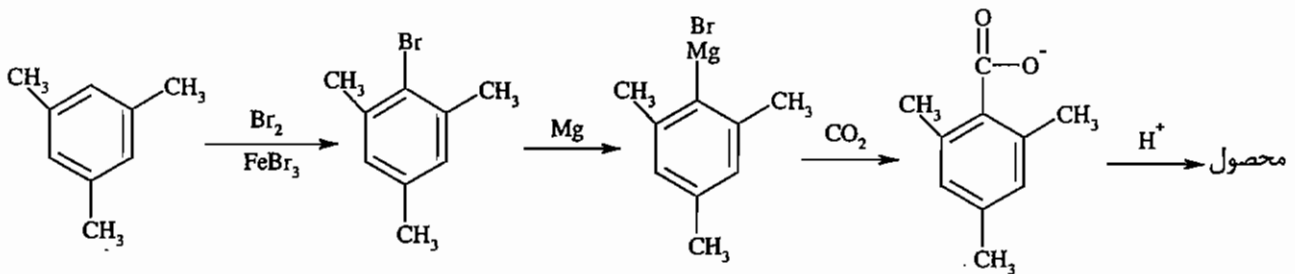


۵ - محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۶۸)

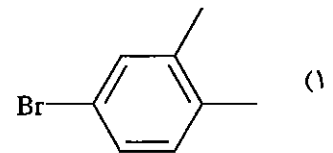
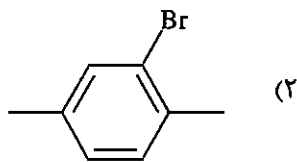
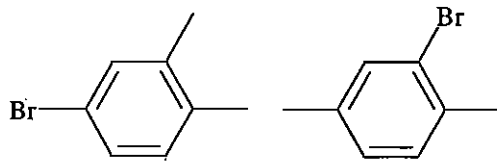
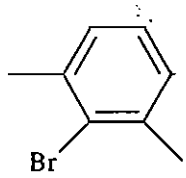


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

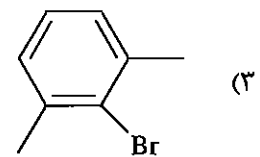


(ورودی ۷۵)

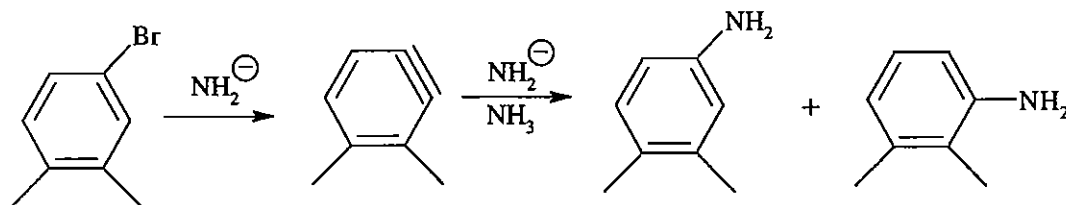
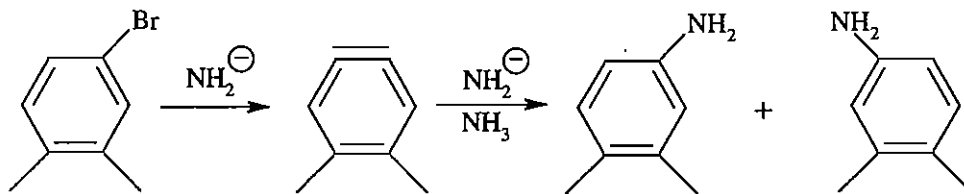
۶- کدام ترکیب در اثر واکنش با KNH_2 بیش از یک محصول تولید می‌کند؟



(۴) هر سه



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



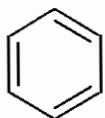
فصل دهم

ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای

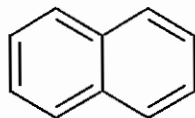
سیستم‌های آروماتیک چند حلقه‌ای

(نفتالین - آنتراسن - فنانترن)

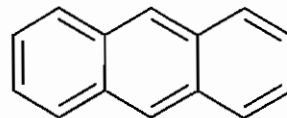
تمامی این ترکیبات دارای حلقه بنزنی هستند و آروماتیک می‌باشند.



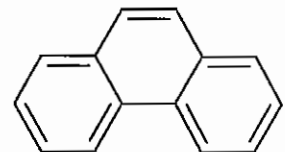
بنزن



نفتالین



آنتراسن



فنانترن

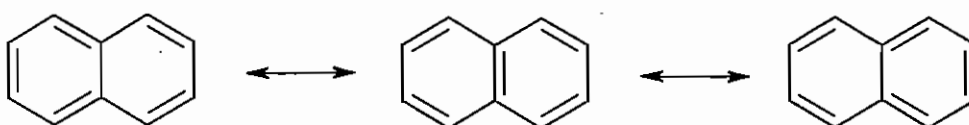
از لحاظ مقایسه پایداری

نفتالین > آنتراسن > فنانترن

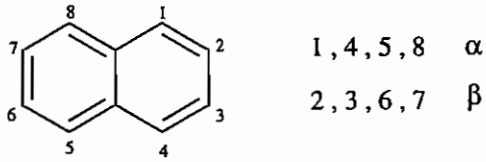
زیرا نفتالین سه فرم رزونانسی - آنتراسن چهار فرم رزونانسی و فنانترن پنج فرم رزونانسی دارد.

نفتالین :

این ترکیب با داشتن ده الکترون π رزونانسی از قاعده $4n+2$ پیروی می‌کند و آروماتیک است و سه فرم رزونانسی دارد.

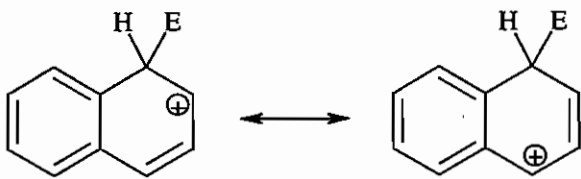


برای شماره گذاری موقعیت‌های نفتالین به کربن‌هایی نگاه می‌کنیم که هیدروژن دارد.

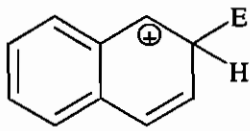


واکنش‌های نفتالین :

۱- واکنش‌های جانبی الکترونی در روی حلقه نفتالین : نفتالین این واکنش‌ها را در موقعیت α یا 1 انجام می‌دهد. زیرا کربوکاتیون حاصل از افزایش الکتروفیل به موقعیت α پایداری بیشتری دارد.

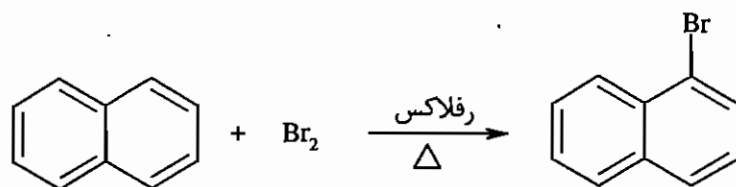
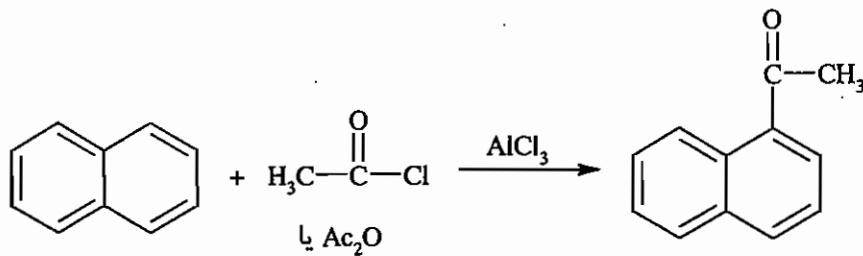
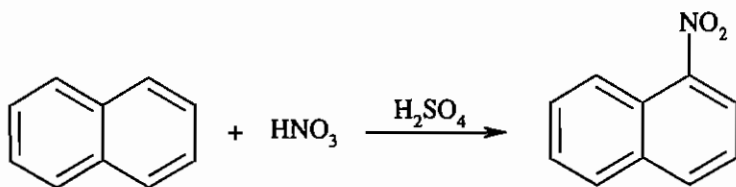


دو فرم رزونانسی دارد که در آن حلقه کناری کاملاً آروماتیک است.

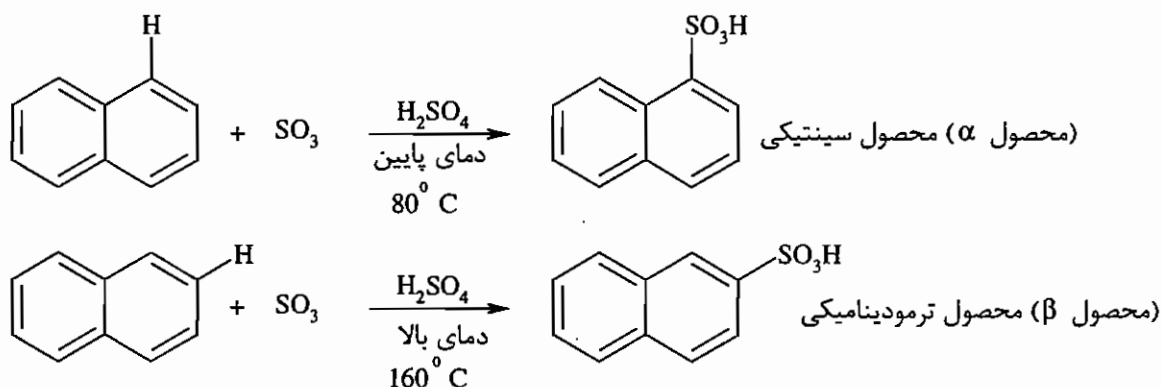


یک فرم رزونانسی دارد که در آن حلقه کناری کاملاً آروماتیک است.

مثال :



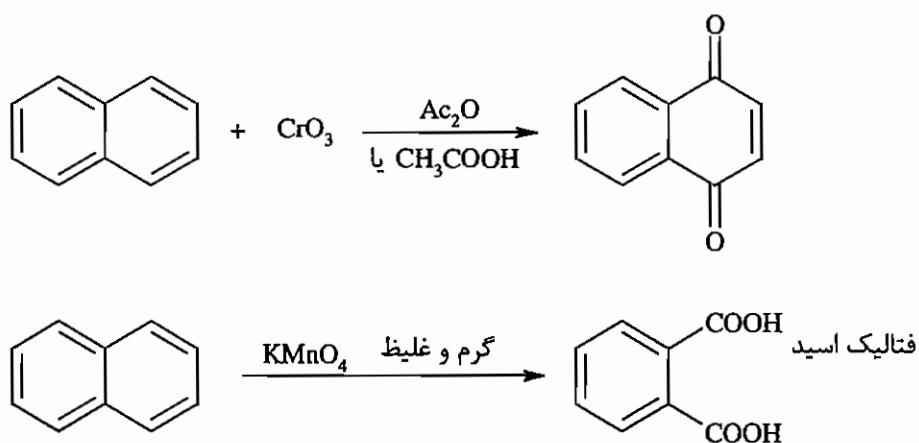
نکته : واکنش سولفوناسیون حلقه نفتالین دارای دو محصول ترمودینامیکی و سینتیکی است.



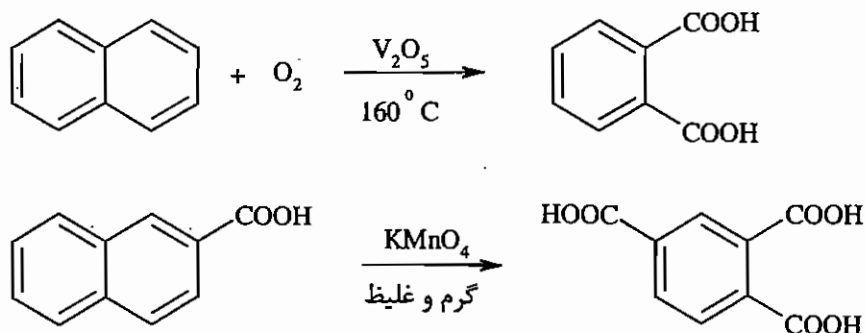
یادآوری : محصول سینتیکی در اثر حرارت به محصول پایدارتر ترمودینامیکی تبدیل می‌شود.

۲- اکسایش نفتالین :

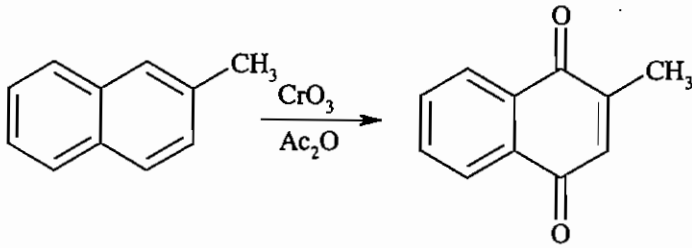
نگاه دقیق‌تر به نفتالین نشان می‌دهد که در ساختار این ترکیب یک حلقه بنزنی و یک حلقه به صورت دی آن مزدوج حضور دارد. بنابراین نفتالین در اغلب واکنش‌هایش دوست دارد که آروماتیسسته حلقه بنزنی را حفظ کند و بیشتر شبیه دی‌ان‌های مزدوج عمل می‌کند. در اکسایش نیز به همین صورت عمل می‌کند.



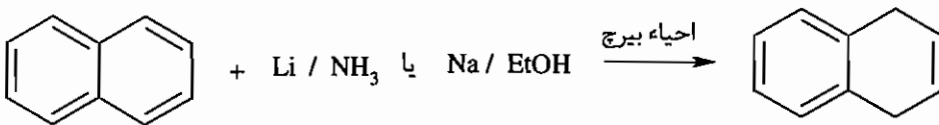
نکته : در صنعت فتالیک اسید را از اکسایش نفتالین با اکسیژن هوا در حضور پنتاکسیدوانادیم تهیه می‌کنند.



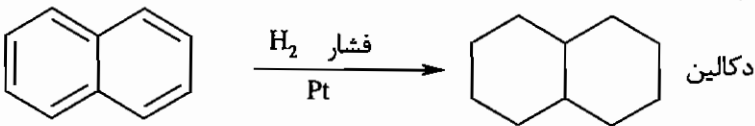
تذکر : حلقه با فعالیت الکترونی بیشتر، سریع تر اکسید می شود.



۳- احیای نفتالین :



نفتالین در حضور گاز هیدروژن در فشار بالا و کاتالیزور کاملاً احیاء می شود.

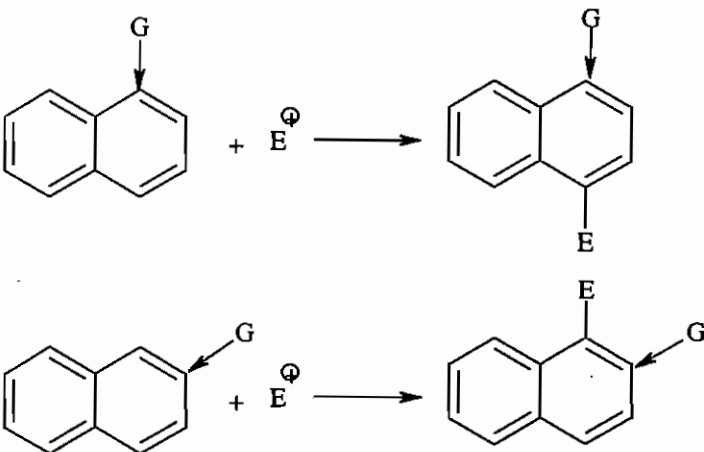


بررسی نفتالین های استخلاف دار :

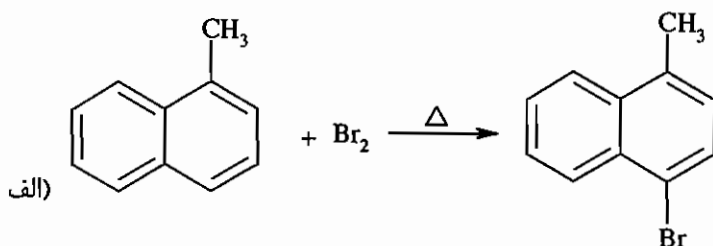
به طور کلی در نفتالین هر کدام از حلقه ها که غنی تر از الکترون باشد واکنش را انجام می دهد.

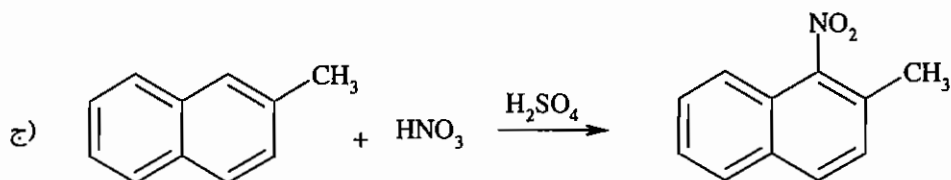
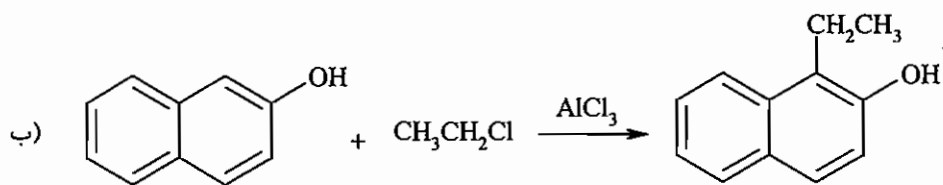
الف - اگر استخلاف الکترون دهنده باشد و در موقعیت (1) باشد، جانشینی در موقعیت 4 روی می دهد و اگر استخلاف الکترون دهنده

در موقعیت 2 باشد، جانشینی الکتروفیلی در موقعیت 1 روی می دهد.

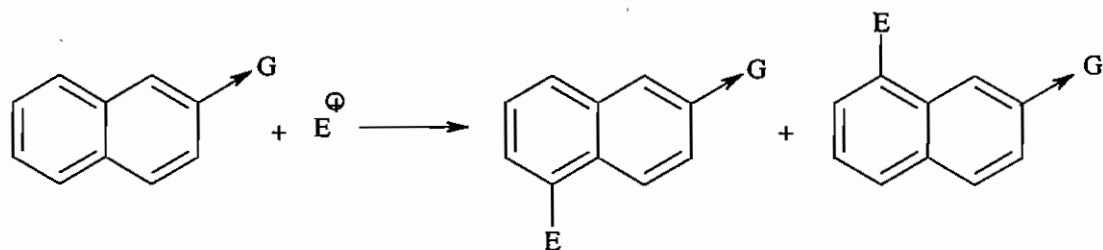
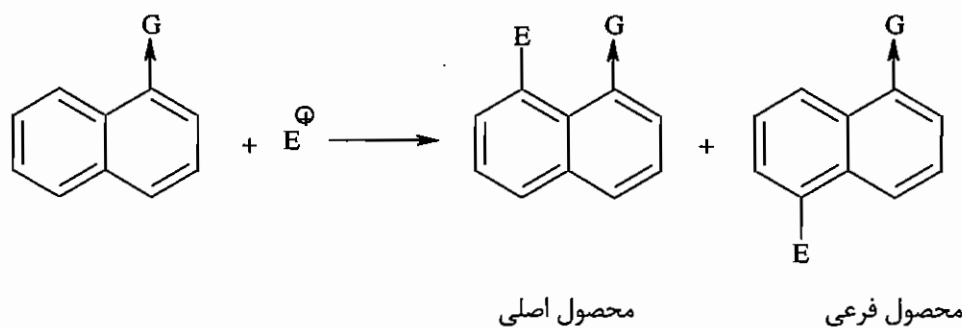


مثال :

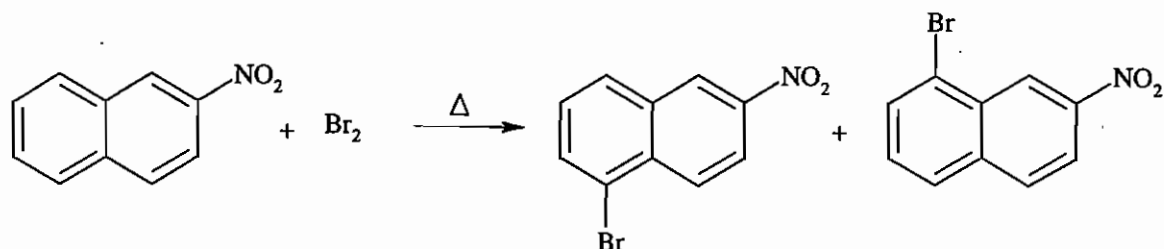
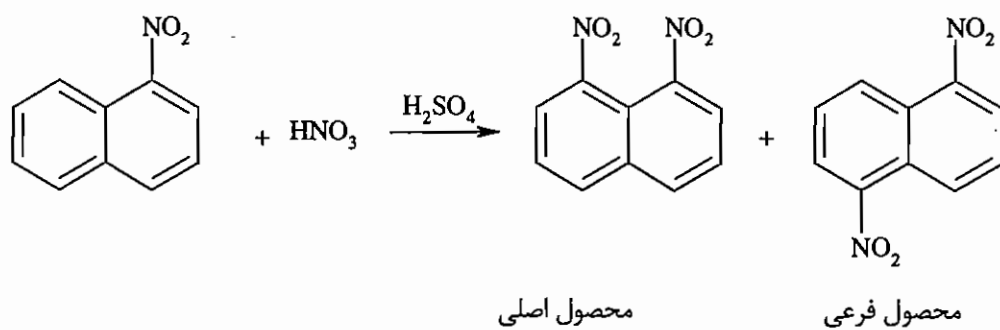




ب - اگر استخلاف الکترون کشنده در موقعیت (1) باشد، جانشینی در روی حلقه دیگر یعنی در موقعیت 5 و 8 (به طور عمده در 8) انجام می‌شود و اگر گروه کشنده در موقعیت 2 باشد جانشینی الکتروفیلی در موقعیت 5 و 8 به میزان برابر انجام می‌شود.

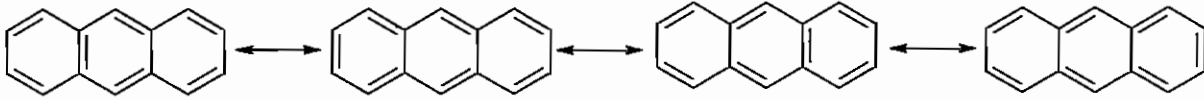


مثال :

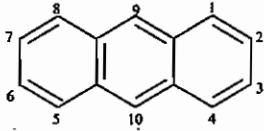


آنتراسن :

ترکیبی که دارای چهار ساختار رزونانسی زیر است:

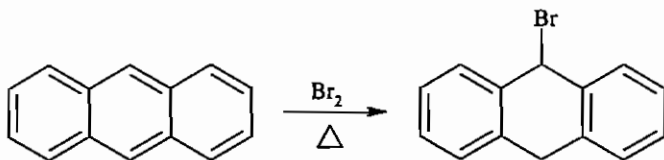
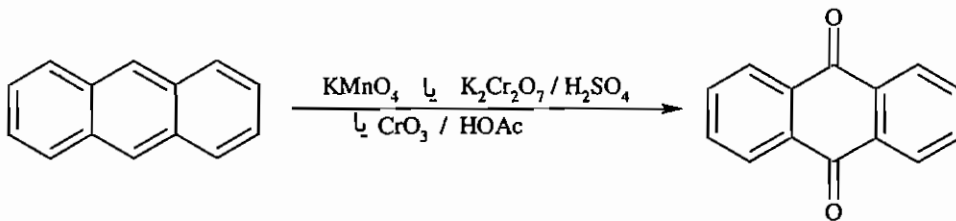
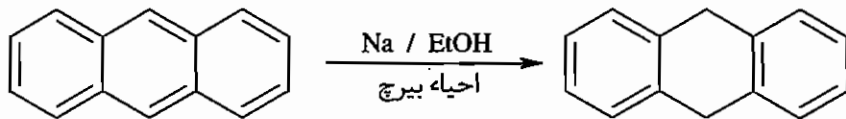


این ترکیب با داشتن 14e از قاعده $4n+2$ پیروی می‌کند و آروماتیک است. شماره‌گذاری این ترکیب نیز مانند نفتالین است.



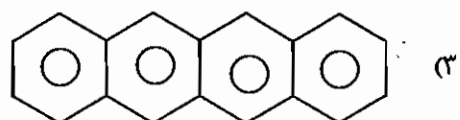
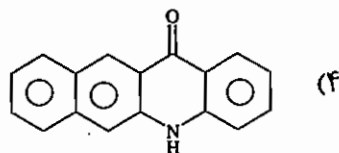
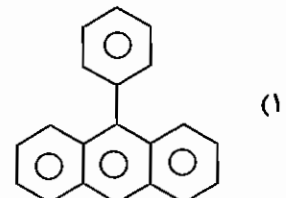
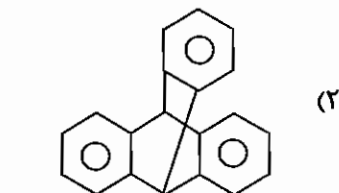
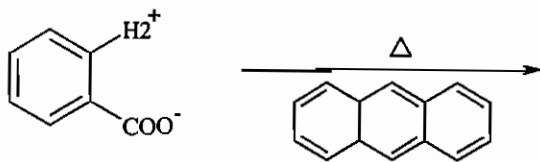
نکته مهم : تمام واکنش‌های آنتراسن (جانشینی الکتروفیلی، جایگزین نوکلئوفیلی، افزایشی، کاهش و اکسایش) در موقعیت 9 و 10 انجام می‌شود. زیرا در این صورت در حد واسط کربوکاتیونی، دو حلقه به صورت بنزنی است.

مثال :



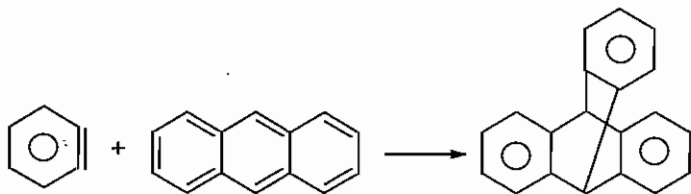
تمرین : حاصل واکنش زیر چیست؟

(ورودی ۷۹)



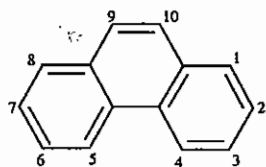
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

ابتدا بنزاین تشکیل می‌شود که با موقعیت 9 و 10 آنتراسن واکنش می‌دهد.

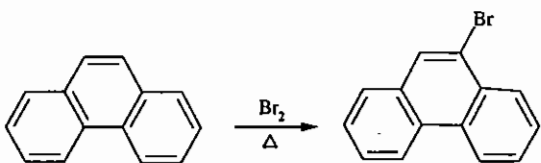
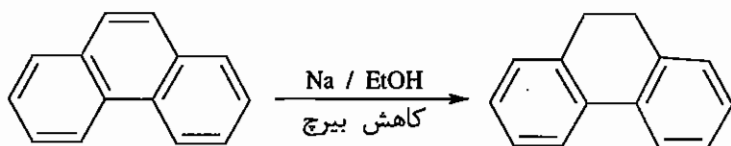
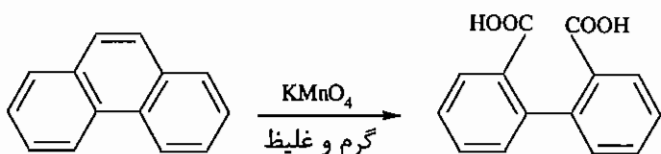
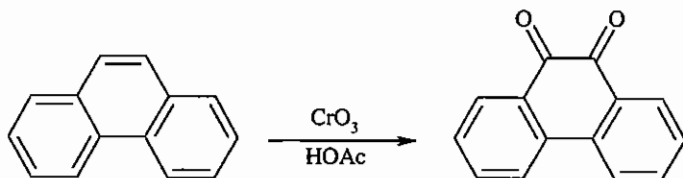


فناترن :

فناترن دارای پنج فرم رزونانسی است، بنابراین از آنتراسن پایدارتر است. این ترکیب نیز همانند آنتراسن کلیه واکنشهایش را در موقعیت 9 و 10 انجام می‌دهد.

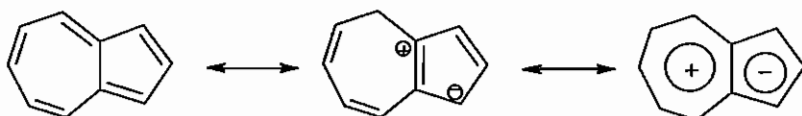


این ترکیب با داشتن 14 e الکترون آروماتیک است و از قاعده $4n+2$ پیروی می‌کند.



آزولن :

این ترکیب دارای فرم‌های رزونانسی زیر است:



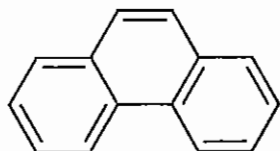
این ترکیب با داشتن 10 e و پیروی از قاعده $4n+2$ آروماتیک است.

پایداری آزلون به دلیل حضور بار الکتریکی (+) و (-) در فرم رزونانسی‌اش از نفتالین کمتر است.

سوالات پایان فصل دهم

۱ - تعداد فرم‌های رزونانسی فناترن؟

(ورودی ۶۸)



(۱) 3 تا است.

(۲) 4 تا است.

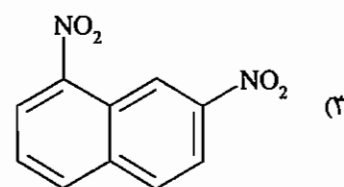
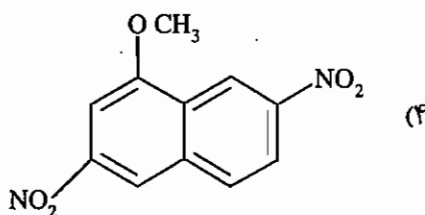
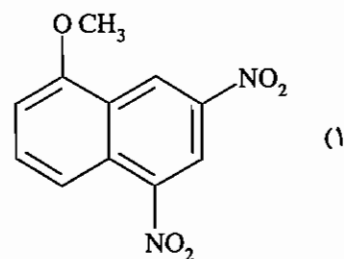
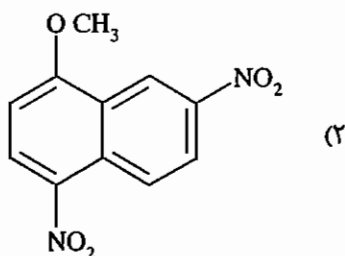
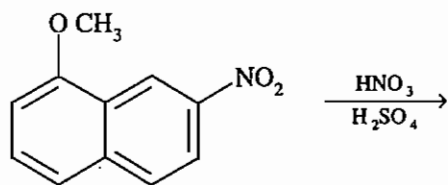
(۳) 5 تا است.

(۴) 6 تا است.

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۲ - محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۶۹)

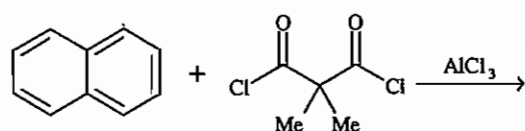


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

گروه NO₂ کشنده و غیر فعال کننده است. گروه متوکسی دهنده و فعال کننده است که الکتروفیل را به موقعیت پارای خودش هدایت می‌کند.

۳ - واکنش مقابل چند محصول تولید می‌کند؟

(ورودی ۷۵)



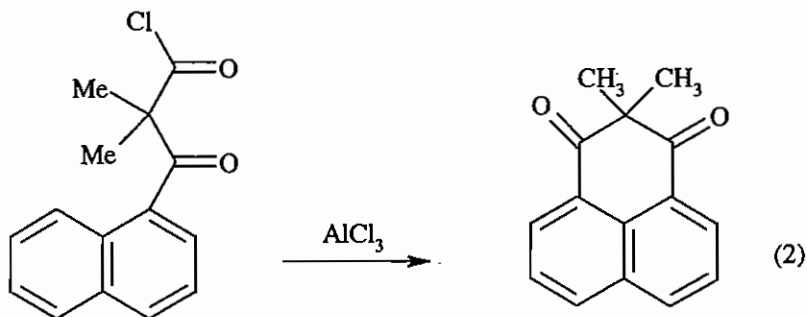
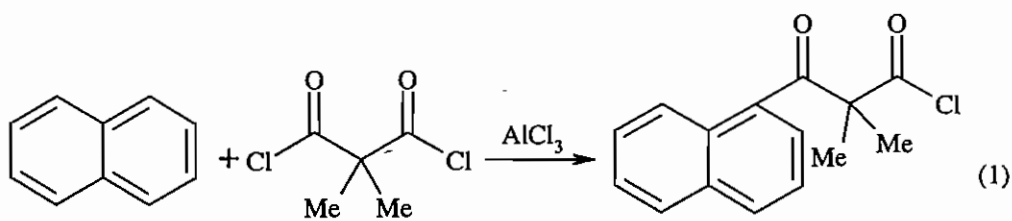
4 (۴)

3 (۳)

2 (۲)

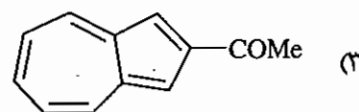
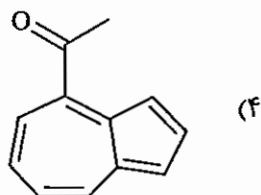
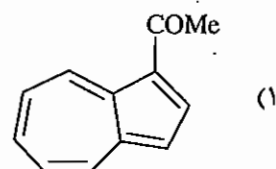
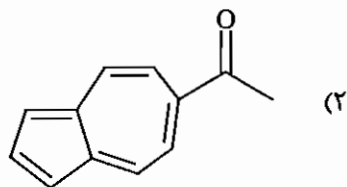
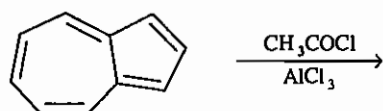
1 (۱)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.
دو محصول تولید می‌شود.



(ورودی (۱))

۴ - محصول واکنش زیر کدام است؟



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

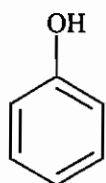
در آزلن واکنش‌های افزایش الکتروفیلی روی حلقه پنج ضلعی در موقعیت α و واکنش‌های افزایش نوکثوفیلی روی حلقه 7 ضلعی صورت می‌گیرد.

فصل یازدهم

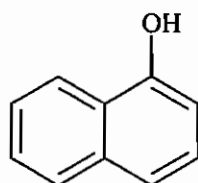
فنل‌ها

فنل‌ها

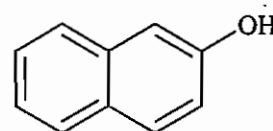
ترکیباتی هستند که در آن‌ها OH متصل به حلقه آروماتیک است. مانند:



فنول



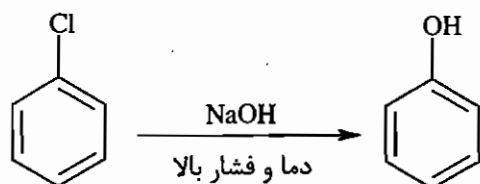
α - نفتول



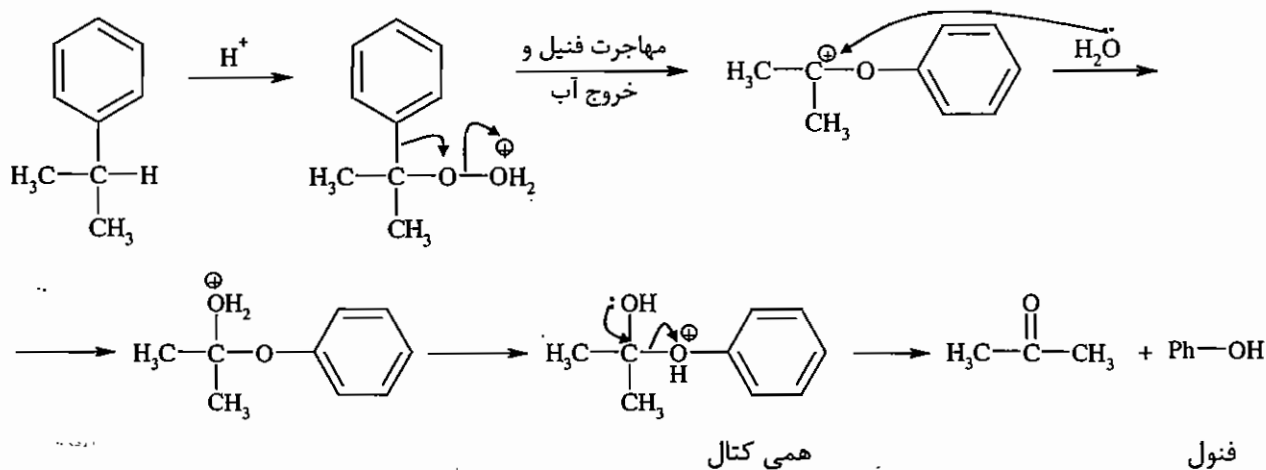
β - نفتول

روش‌های تهیه صنعتی فنل عبارتند از :

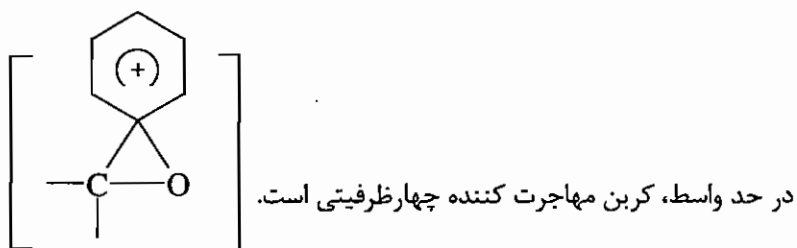
۱- واکنش کلروبنزن با سود در دما و فشار بالا که روش صنعتی تهیه فنل است.



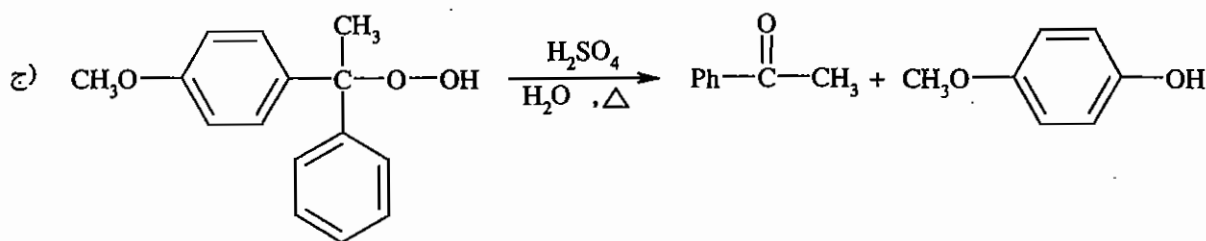
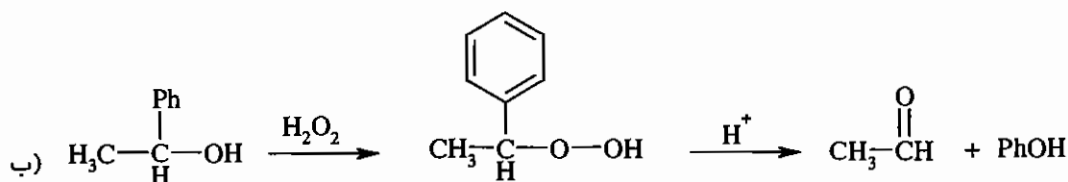
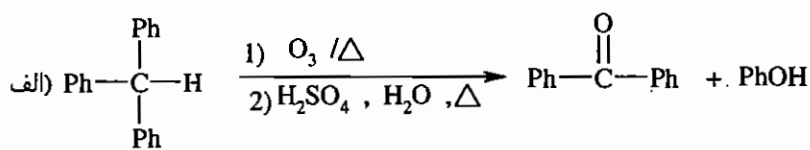
۲- نوآرایی کیومن پراکسید حاصل از کیومن (ایزوپروپیل بنزن) روش دیگر صنعتی برای تهیه فنل است. در این روش علاوه بر فنل استون نیز تولید می‌شود.



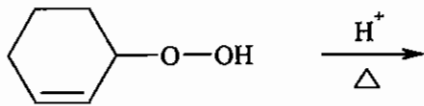
نکته : به دلیل این که اتم کربن حلقه فنیل در حد واسط مهاجرت چهار ظرفیتی است، به راحتی مهاجرت می‌کند. ولی در گروه آلکیل کربن در حد واسط پنج ظرفیتی است و به راحتی مهاجرت نمی‌کند. همچنین اگر در روی حلقه فنیل گروه‌های الکترون دهنده وجود داشته باشد، سرعت مهاجرت افزایش می‌یابد.



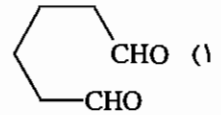
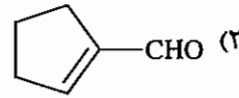
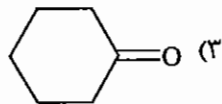
مثال :



تمرین : محصول ارجح واکنش زیر چیست؟



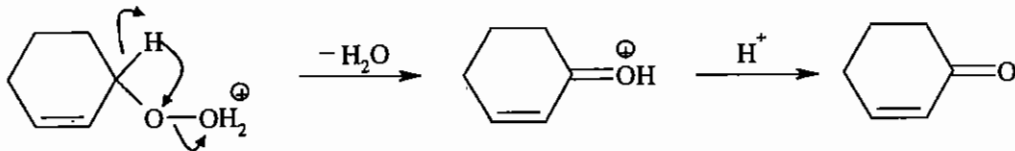
(۴) گزینه ۱ و ۲



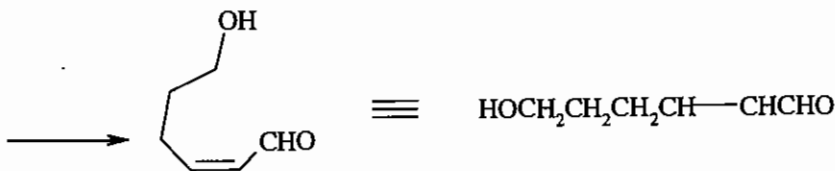
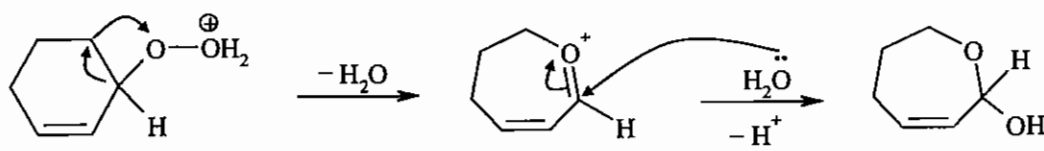
حل : گزینه ۴ صحیح است.

احتمال سه جابه‌جایی به اتم اکسیژن با کمبود الکترون وجود دارد.

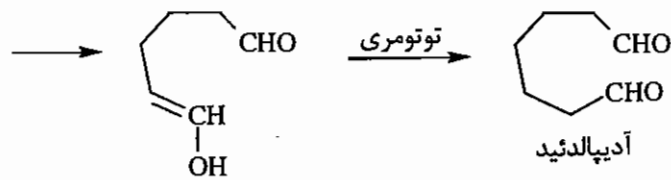
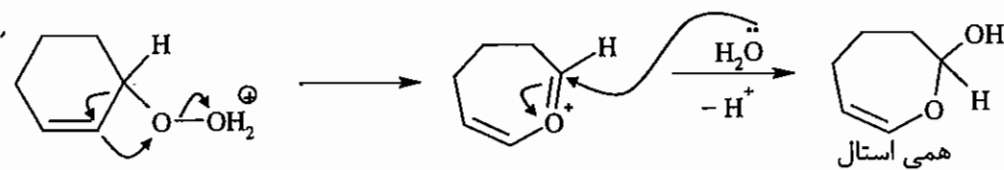
الف) مهاجرت هیدروژن:



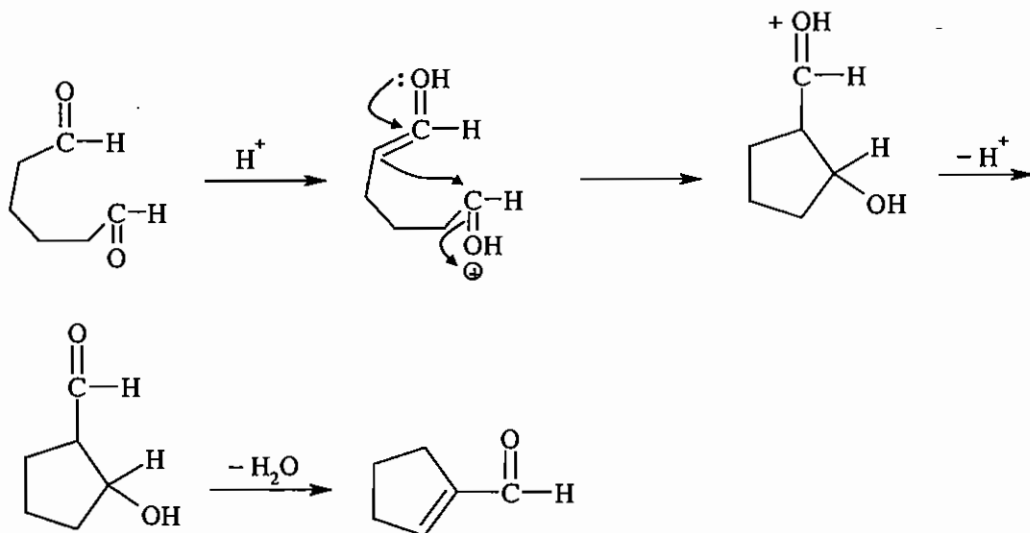
ب) مهاجرت گروه آلکیل، -CH₂- :



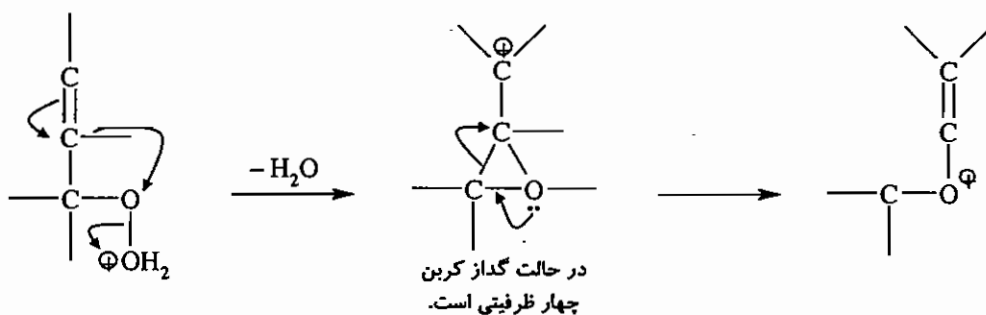
ج) مهاجرت یک گروه وینیل، -CH=CH₂ :



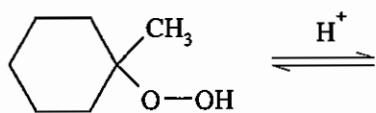
آدیپالدئید حاصل در محیط اسیدی به فرم انول تبدیل می‌شود و تراکم آلدولی درون مولکولی انجام می‌دهد.



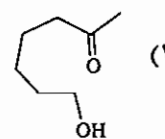
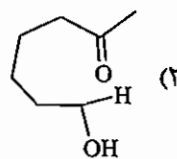
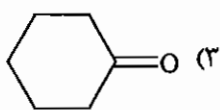
از سه مهاجرت گفته شده، فقط مهاجرت گروه وینیل اتفاق می‌افتد. زیرا در حالت گذار مهاجرت، کربن مهاجرت کننده چهار ظرفیتی است. در صورتی که برای مهاجرت آلکیل کربن مهاجرت کننده در حالت گذار مهاجرت پنج ظرفیتی است.



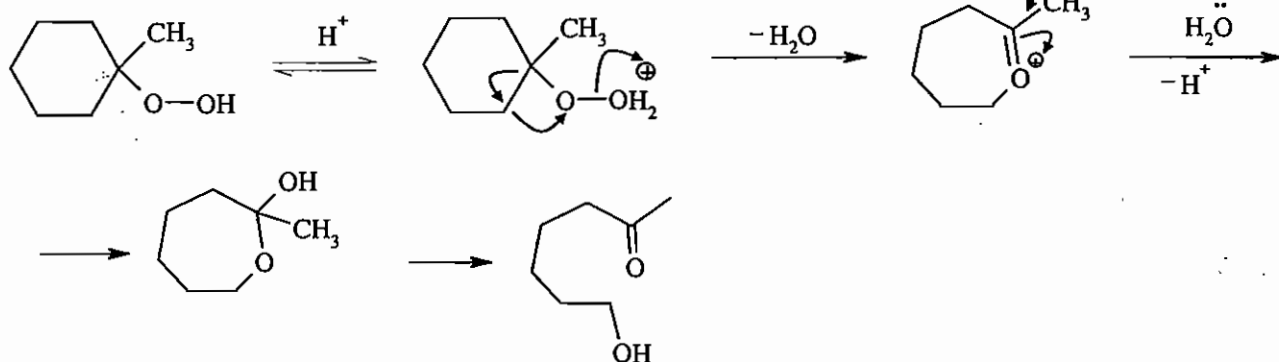
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



(۴) گزینه ۱ و ۲

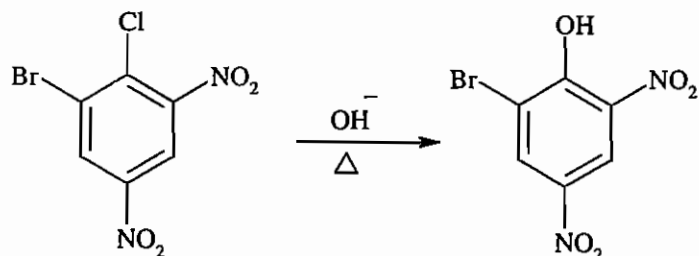


حل : گزینه ۱ صحیح است.

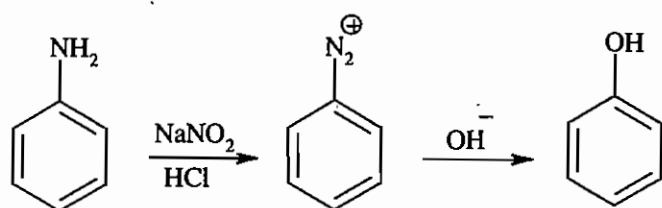


روش‌های آزمایشگاهی تهیه فنل :

۱- واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی روی حلقه بنزن



۲- استفاده از نمک‌های دی آزونیم



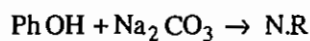
واکنش‌های فنل :

۱- بررسی خاصیت اسیدی فنل :

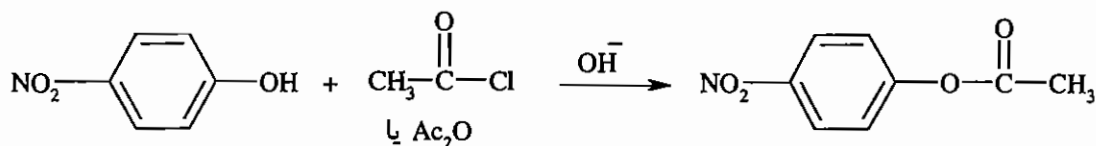
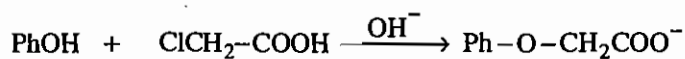
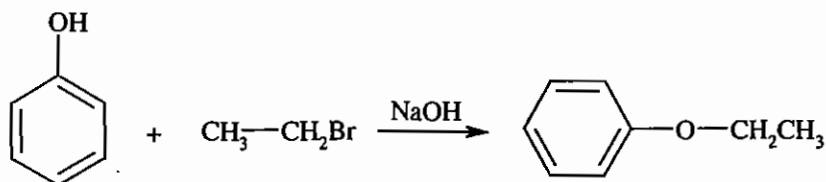
فنل اسید ضعیفی است که با سود واکنش می‌دهد ولی بر کربنات سدیم بی‌اثر است. از این خاصیت می‌توان در جدا کردن فنل‌ها از اسیدهای آلی استفاده کرد. به طوری که اسید با کربنات سدیم واکنش داده و تشکیل نمک کربوکسیلات محلول در آب می‌دهد ولی فنل واکنش نداده و در آب نامحلول است.

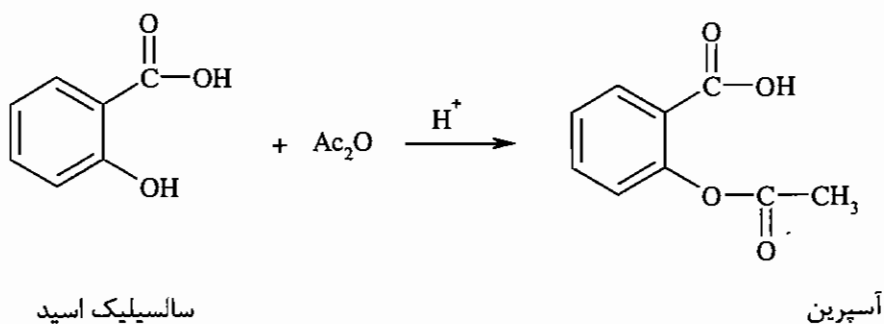


کربوکسیلیک اسید نمک سدیم کربوکسیلات

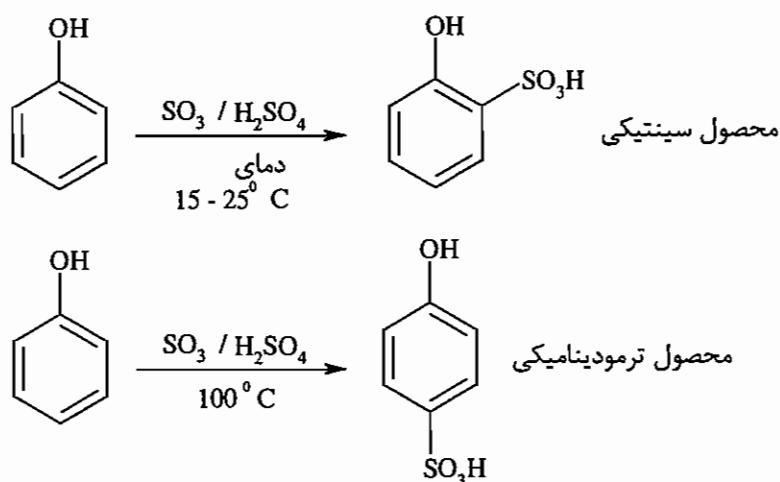


۲- استفاده از فنل‌ها در سنتز اترها به روش ویلیامسون:





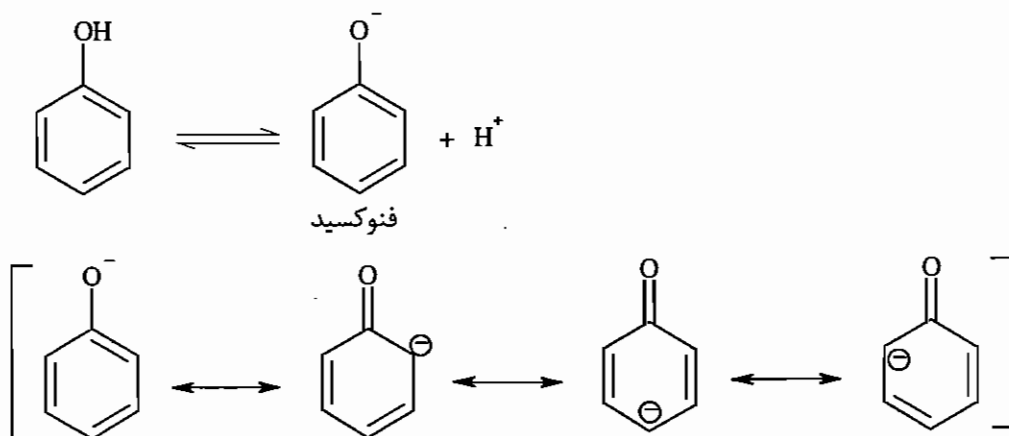
۳- واکنش سولفوندار شدن فنل‌ها:



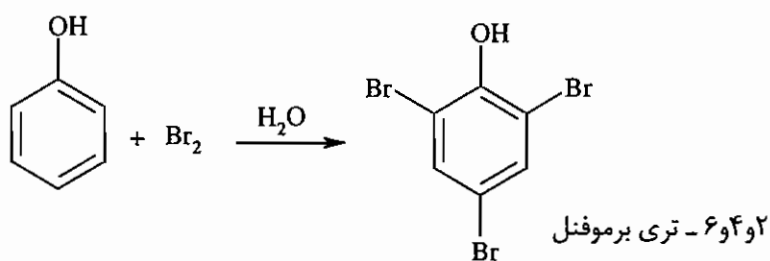
اگر محصول سینتیکی را با H_2SO_4 حرارت دهیم محصول ترمودینامیکی حاصل می‌شود.

۴- واکنش فنل با برم (Br_2):

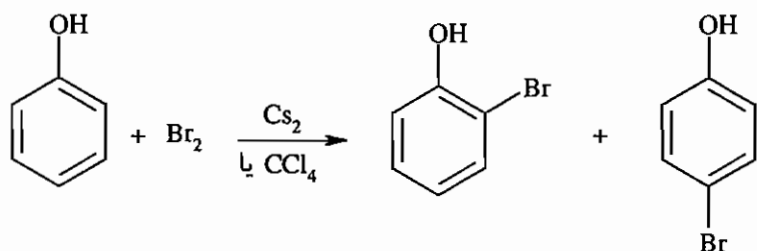
در حضور آب مقداری از فنل به فنوکسید تبدیل می‌شود که باعث غنی شدن حلقه از الکترون می‌گردد و فعالیت حلقه شدیداً افزایش می‌یابد.



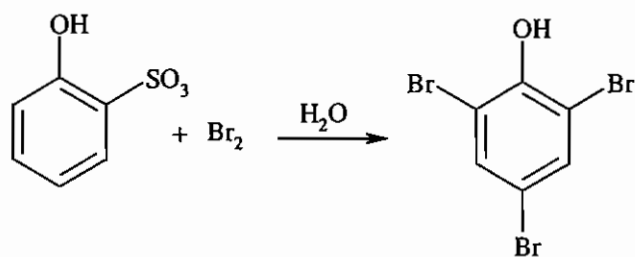
بنابراین واکنش فنل با برم به حلال واکنش بستگی دارد. در حلال‌های پروتیک که فنل به صورت یون فنوکسید نیز در محیط حضور دارد، دانسیته الکترونی روی حلقه بالا است و هر سه موقعیت فنل برمه می‌شود و رسوب سفید رنگ 2 و 4 و 6- تری برموفنل حاصل می‌شود. این واکنش یکی از روش‌های شناسایی فنل است.



اما در حلال غیرقطبی CS₂ یا CCl₄ واکنش فقط تا مرحله یک برمه پیش می‌رود. زیرا در این حلال آنیون فنوکسید حضور ندارد.

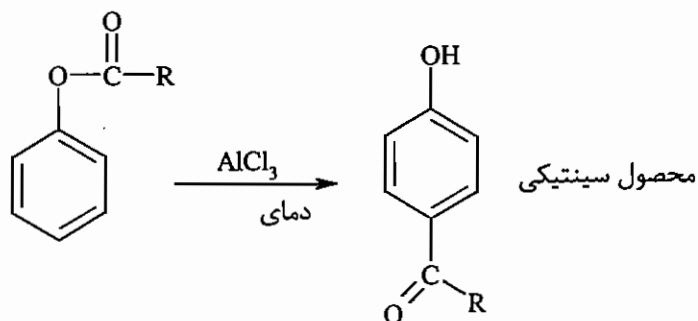
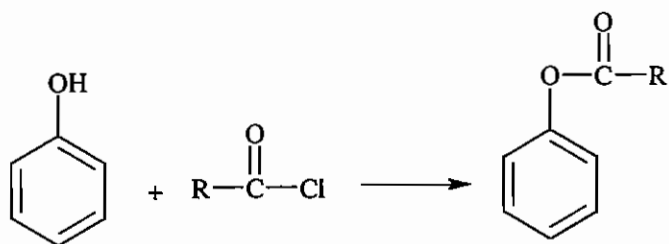


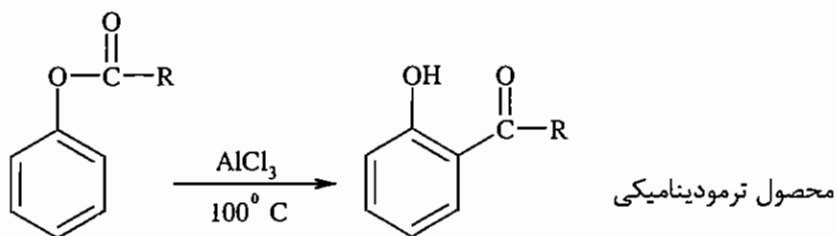
یادآوری: برم می‌تواند جایگزین SO₃H نیز شود.



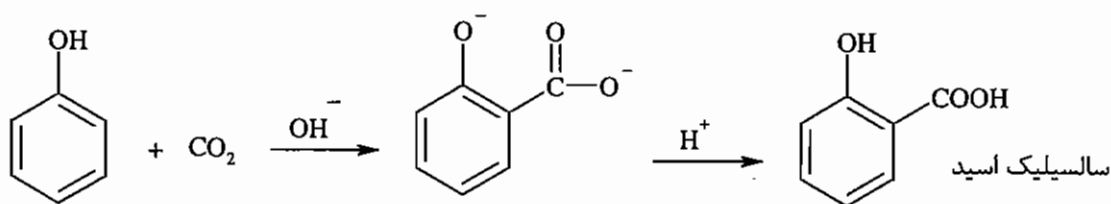
یعنی اگر گروه SO₃H در موقعیت ارتو یا پارا باشد در اثر واکنش با آب برم حذف می‌شود و برم روی حلقه فنل به جای آن می‌نشیند.

هنوآرایی فرایز:



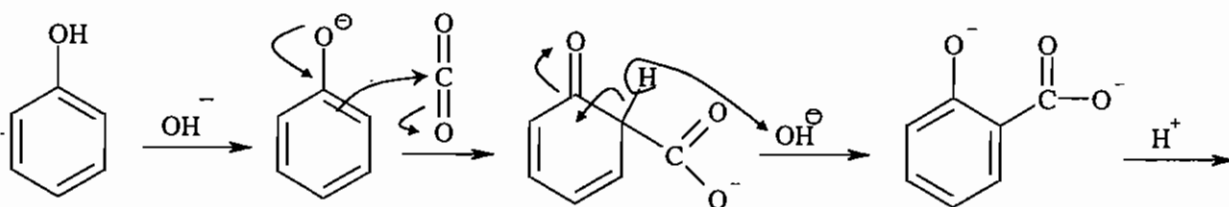


۶- واکنش کلب :



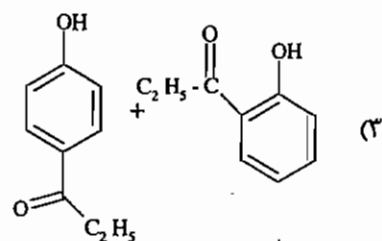
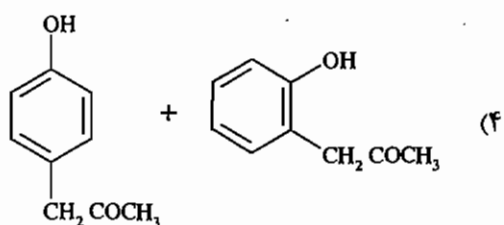
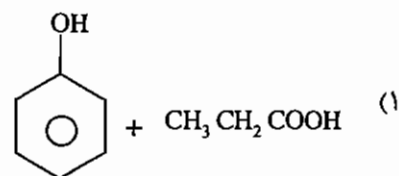
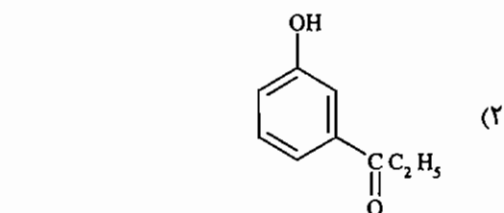
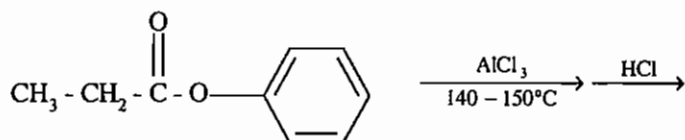
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

محصول



(ورودی ۷۹)

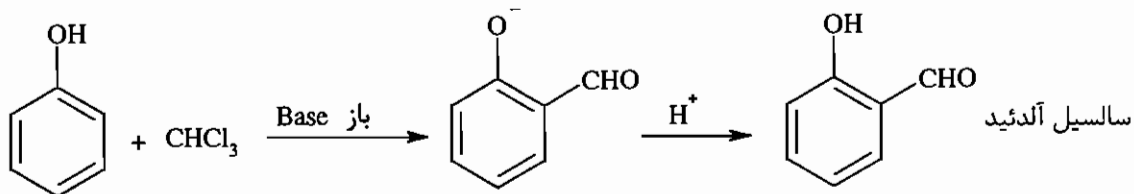
تمرین : محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟



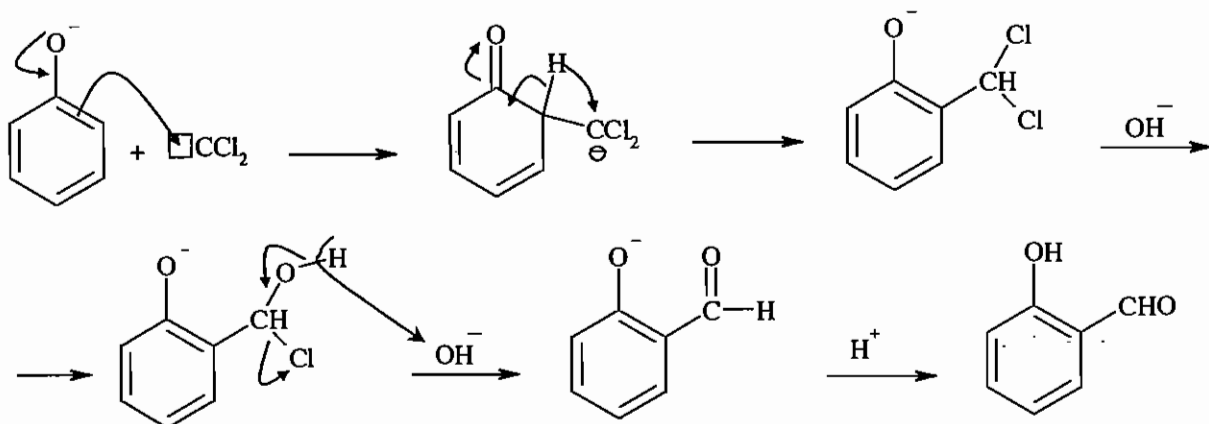
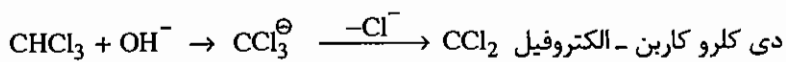
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

نوآرایی فرایز که محصول سینتیکی و ترمودینامیکی داده است.

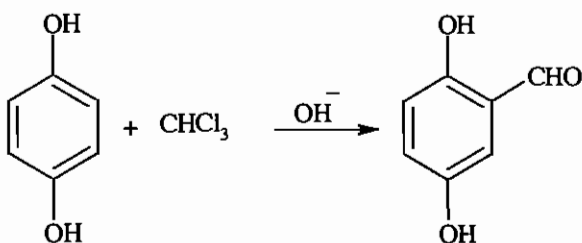
۷- واکنش ریمرتین:



مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



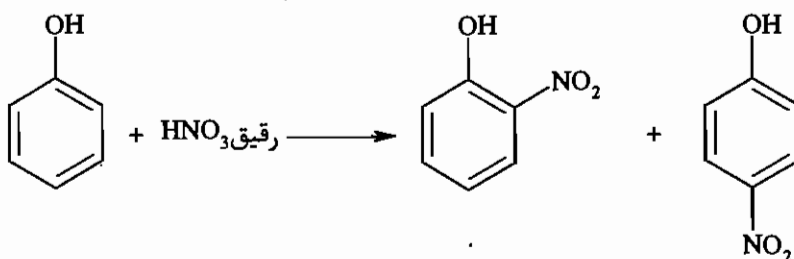
مثال :



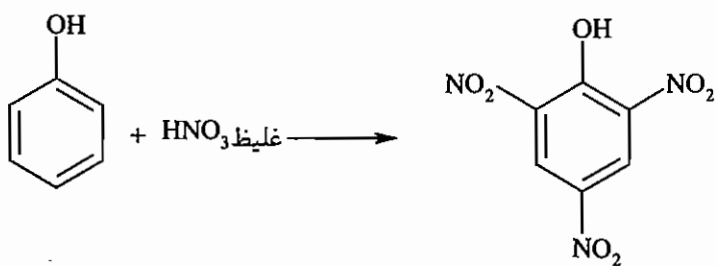
۸- واکنش فنل با نیتریک اسید :

این واکنش به غلظت نیتریک اسید مصرفی بستگی دارد.

الف) در واکنش فنل با نیتریک اسید رقیق دو محصول ارتو یا پارا حاصل می‌شود.

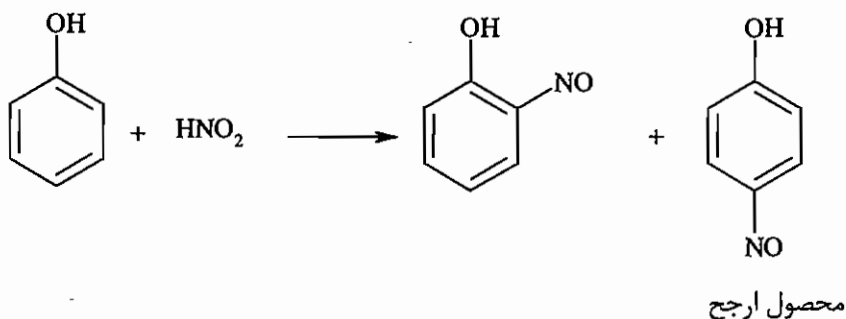


ب) در واکنش فنل با نیتریک اسید غلیظ هم زمان هر سه موقعیت آن نیتره می‌شود.



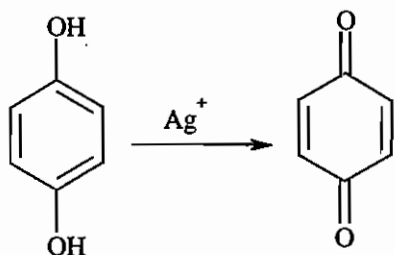
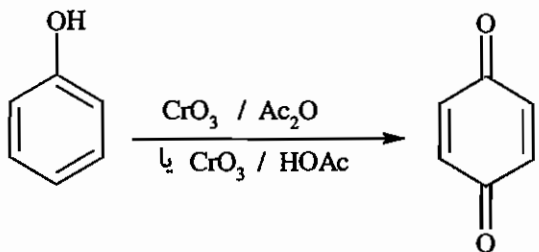
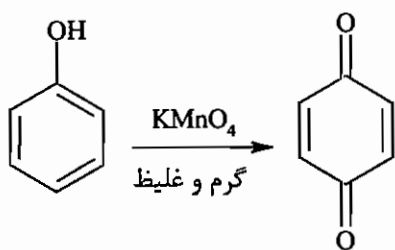
۲ و ۴ و ۶ تری نیتروفنل (پیکریک اسید)

۹- واکنش فنل با اسید نیترو:

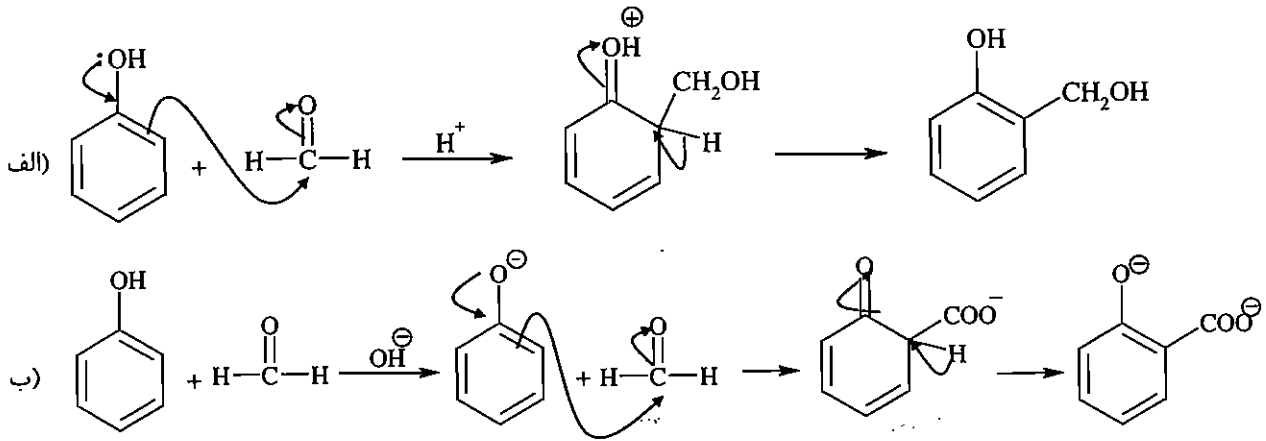


۱۰- اکسایش فنل‌ها:

فنل به دلیل این که OH دهنده‌گی الکترون دارد فعالیت حلقه را زیاد می‌کند و به راحتی اکسید می‌شود.



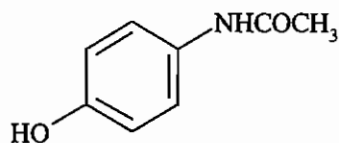
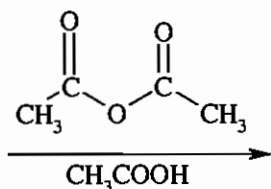
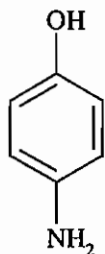
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



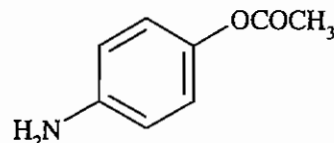
سوالات پایان فصل یازدهم

۱ - محصول واکنش مقابل کدام است؟

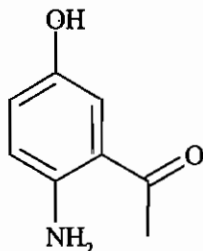
(ورودی ۷۵)



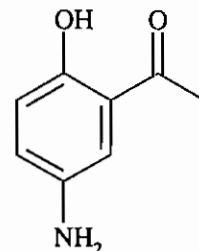
(۲)



(۱)



(۴)



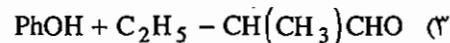
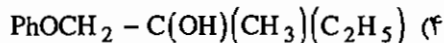
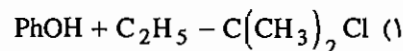
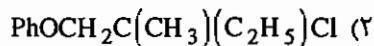
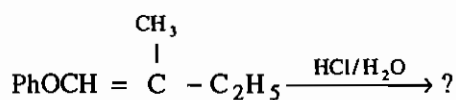
(۳)

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

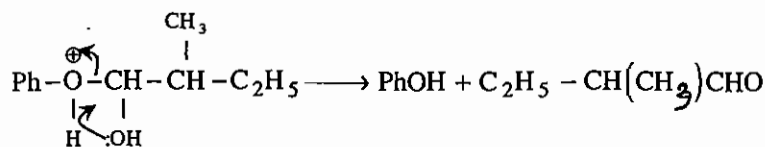
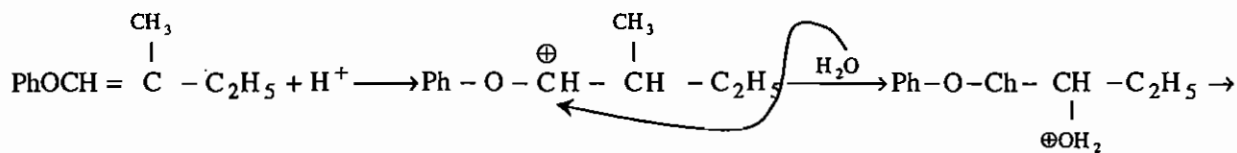
نیتروزن خاصیت نوکثوفیلی قوی تری از اکسیژن دارد. بنابراین به عنوان نوکثوفیل به گروه آسیل انیدریداستیک حمله می کند.

۲ - محصول عمده واکنش مقابل کدام است؟

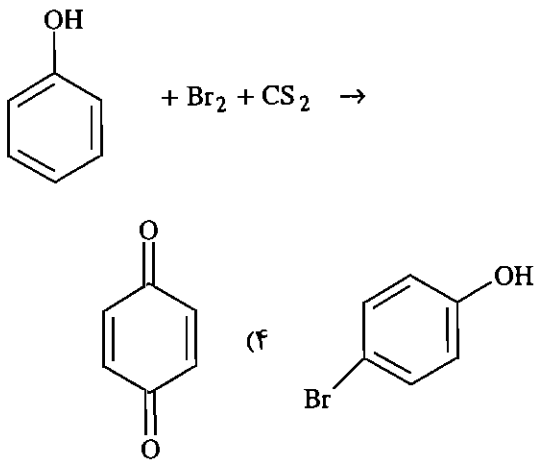
(ورودی ۷۵)



حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



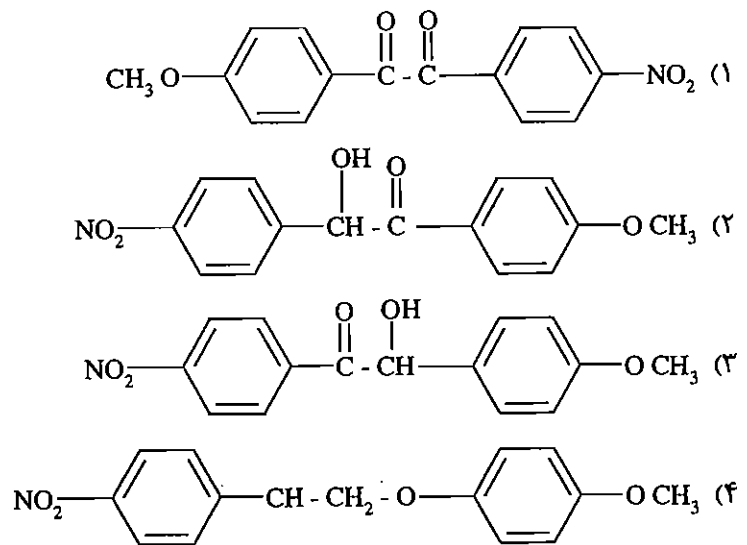
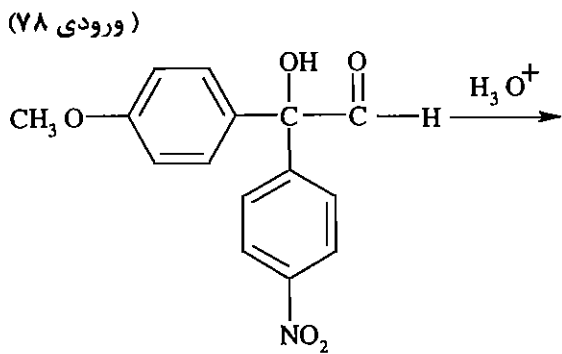
۳ - محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟



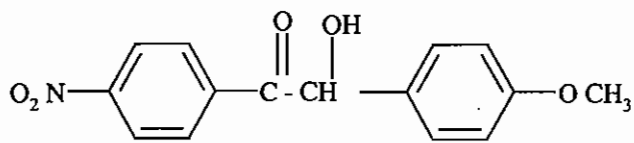
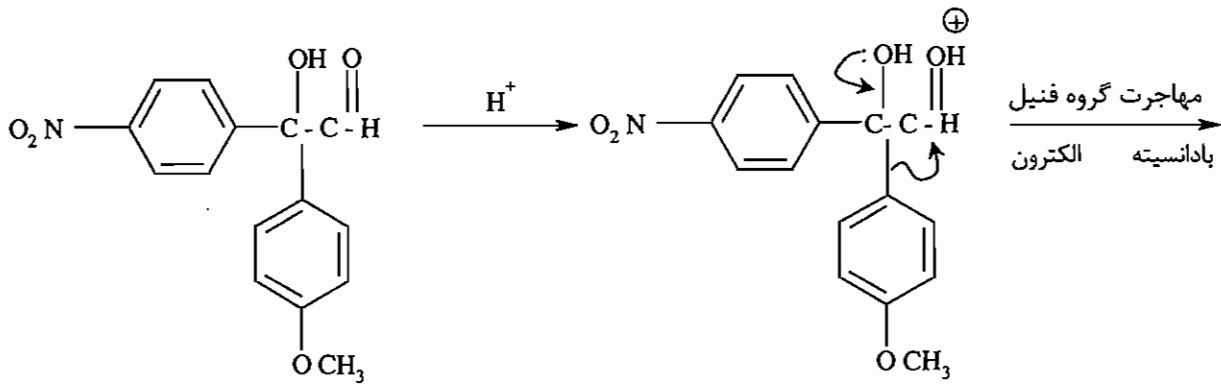
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

در CS₂ محصول تک برمه و در آب محصول تری برمه تشکیل می شود.

۴ - محصول واکنش زیر کدام است؟

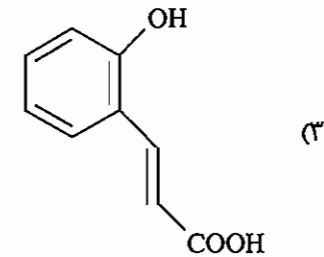
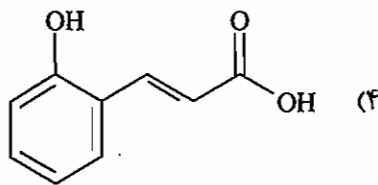
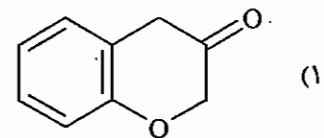
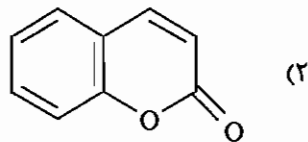
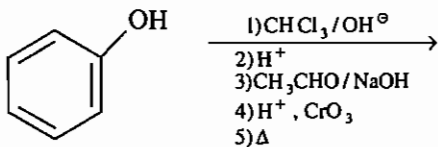


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

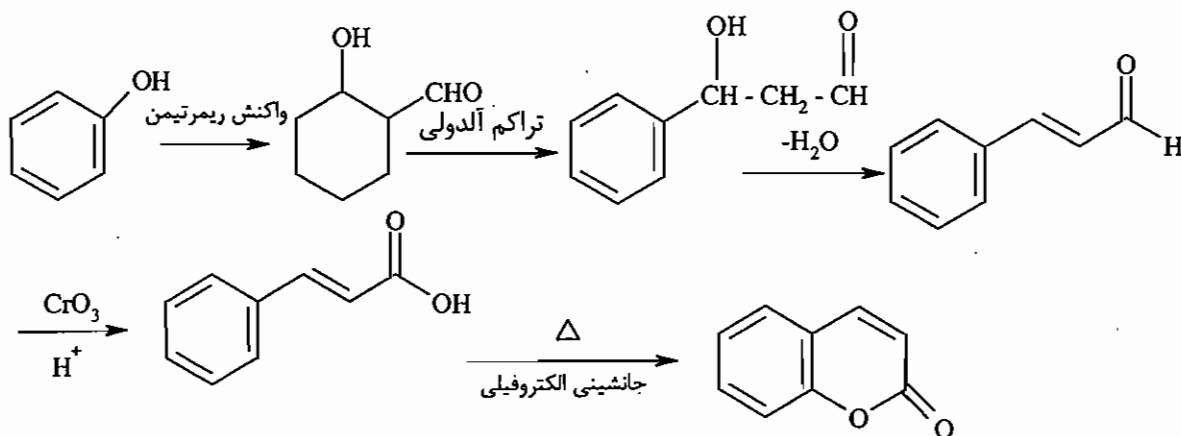


۵ - کدام گزینه محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟

ورودی (۸)

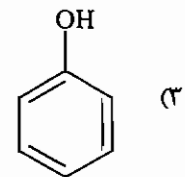
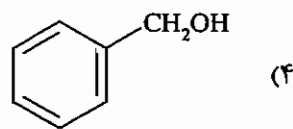
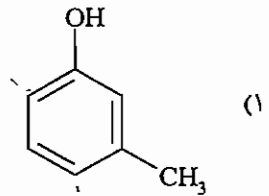
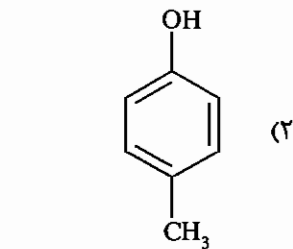


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



۶- ترکیب A با فرمول C_7H_8O در HCl رقیق و $NaHCO_3$ آبی نامحلول است ولی در سود رقیق محلول است. A در واکنش با برم به $C_7H_5OBr_3$ تبدیل شود. ساختار A کدام است؟

(ورودی ۸۱)



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

این ترکیب یک فنل است. زیرا در HCl و جوش شیرین نامحلول ولی در سود محلول است. که با توجه به ۳ برمه شدن باید سه موفقیت فعال برای برم‌دار شدن داشته باشد. ترکیب ۲ فقط دو موفقیت ارتو نسبت به گروه فعال کننده قوی OH دارد.

فصل دوازدهم

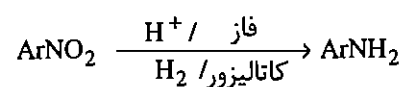
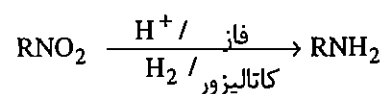
آمین‌ها

آمین‌ها

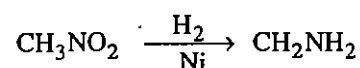
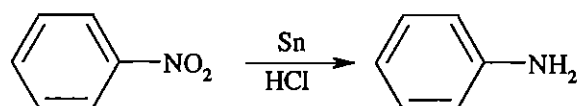
ترکیباتی به فرمول RNH_2 یا RNHR' یا R_3N هستند و در واقع مشتق آمونیاک می‌باشند. بسته به این که چند گروه آلکیل به نیتروژن متصل باشد به آمین نوع اول، دوم و سوم دسته‌بندی می‌شوند.

روش‌های تهیه آمین‌ها :

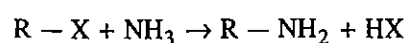
۱- احیای گروه‌های نیترو :



مثال :



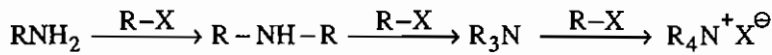
۲- واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی روی آلکیل‌هالیدها توسط آمونیاک و مشتقاتش:



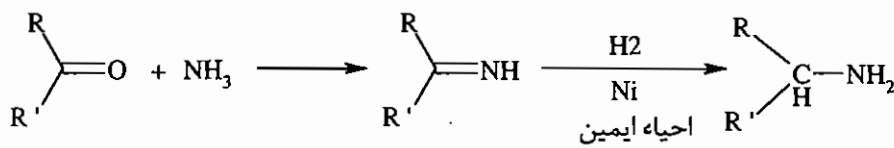
نکات :

۱- R - X باید نوع اول باشد. زیرا اگر نوع دوم و سوم باشد، در اثر واکنش حذفی آلکن تولید می‌شود و از راندمان محصول جایگزینی کاسته می‌شود.

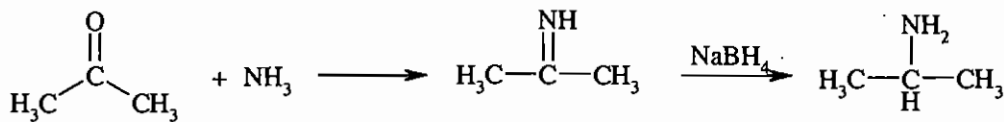
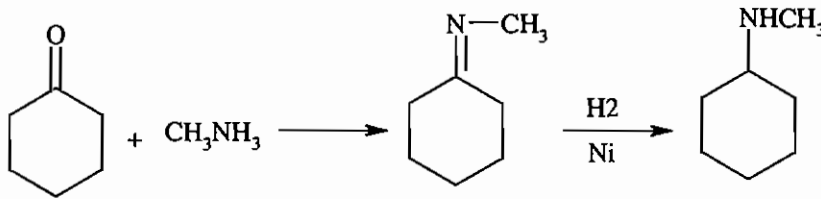
۲- وقتی RNH₂ به عنوان محصول ایجاد می‌گردد. به عنوان نوکلئوفیل عمل می‌کند و در اثر واکنش با آلکیل هالید محصولات بعدی تولید می‌شود.



۳- واکنش آمیناسیون کاهشی:

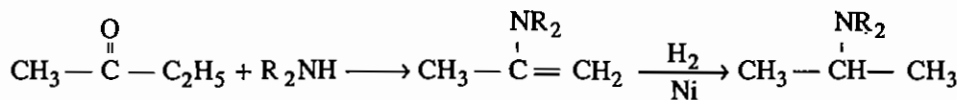
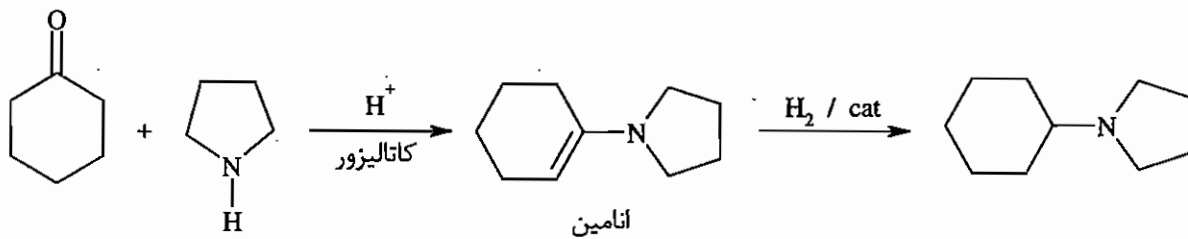


مثال :

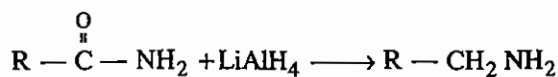


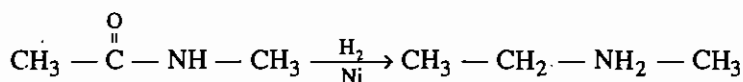
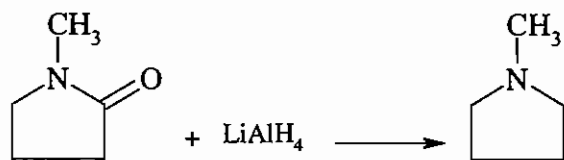
تذکر : محصول این واکنش آمین نوع اول و دوم است. آمین‌های نوع سوم را می‌توان از هیدروژناسیون انامین‌ها تهیه کرد.

مثال :

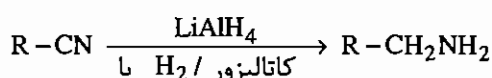
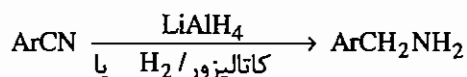


۴- احیای آمیدها در حضور احیا کننده‌های قوی:

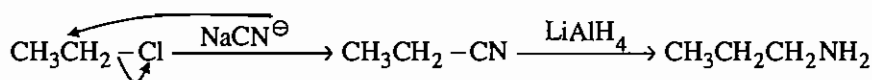




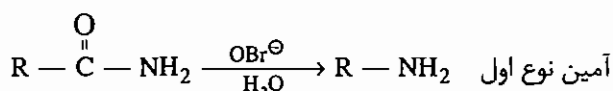
۵- احیای ترکیبات سیانید (نیتریل) در حضوی احیا کننده های قوی:



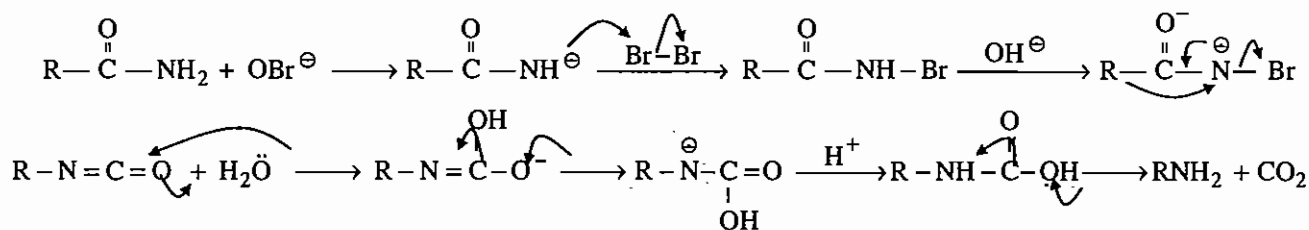
مثال :



۶- نوآرایی هافمن یا تنزل هافمن :



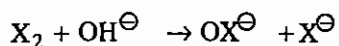
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



نکات :

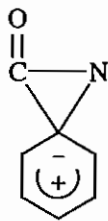
۱- اگر حلال پروتیک باشد (مانند آب یا متانول). محصول تنزل هافمن یک آمین است ولی اگر حلال اپروتیک باشد محصول واکنش ایزوسیانات (R-N=C=O) است.

۲- به طور کلی نوآرایی هافمن در حضور (X₂/OH⁻) و یا (OX[⊖]) انجام می شود.

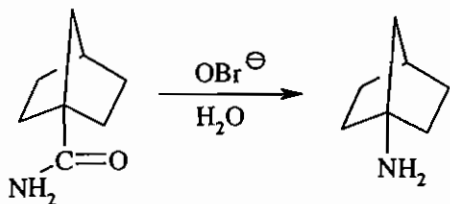
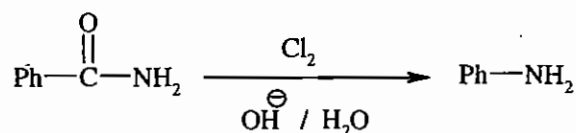
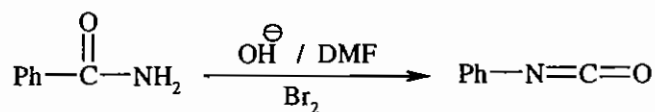


۳- اگر گروه مهاجرت کننده R کایرال باشد، مهاجرت با حفظ کنفیگوراسیون کربن مهاجرت کننده صورت می گیرد. زیرا در فرآیند مهاجرت، جدا شدن R و اتصال آن به نیتروژن همزمان صورت می گیرد و R جدا نمی شود.

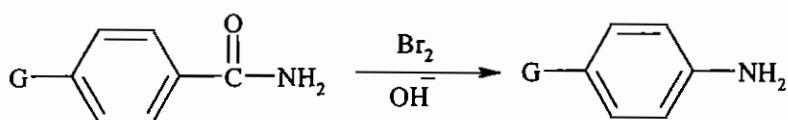
۴- بیشترین سرعت مهاجرت وقتی مشاهده می‌شود که گروه مهاجرت کننده آروماتیک باشد. اگر در موقعیت ارتو یا پارا حلقه آروماتیک گروه دهنده الکترون وجود داشته باشد مهاجرت سریع‌تر صورت می‌گیرد.



مثال :



تمرین : G در ترکیب زیر چه گروهی باشد که بیشترین سرعت در واکنش زیر مشاهده شود؟



OMe (د)

Me (ج)

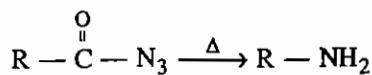
NO₂ (ب)

Cl (الف)

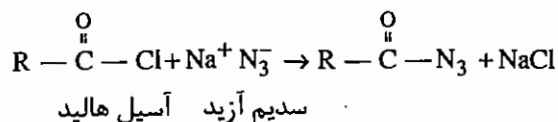
حل : گزینه د صحیح می‌باشد.

۷- نوآرایی کورتیوس:

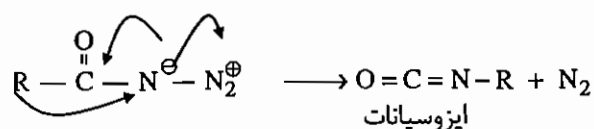
این نوآرایی شبه نوآرایی هافمن است و با حرارت دادن آسیل آزیدها انجام می‌شود.



آسیل آزید را از واکنش آسیل هالید و سدیم آزید تهیه می‌کنند.



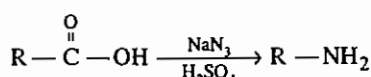
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



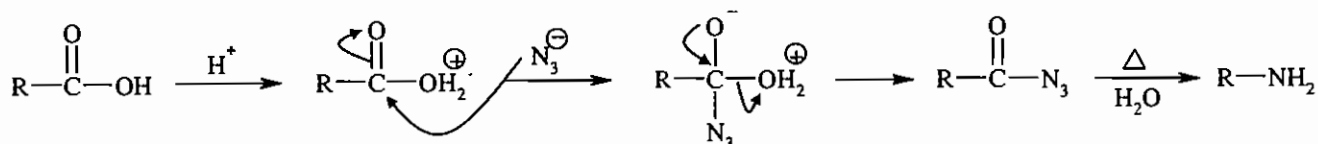
نکات :

- ۱- در حلال اپروتیک محصول واکنش ایزوسیانات است. ولی در حلال پروتیک محصول واکنش آمین است.
- ۲- مهاجرت R با حفظ کنفیگوراسیون صورت می گیرد زیرا جدا شدن R و اتصال آن به نیتروژن همزمان صورت می گیرد.
- ۳- بعد از به دست آمدن ایزوسیانات در صورتی که حلال پروتیک باشد مکانیسم واکنش مشابه با آن چه در تنزل هافمن گفته شد، پیش می رود.

۸- واکنش اشمیت :



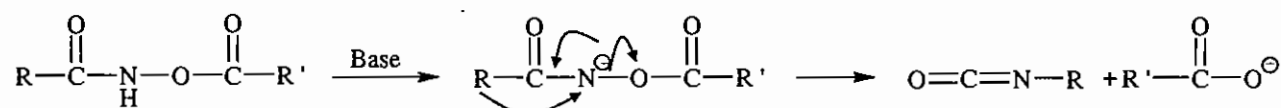
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



نکته : واکنش اشمیت و کورتیوس فقط در نحوه تهیه آسیل آزید متفاوت است.

۹- نوآرایی لوسن:

از واکنش مشتقات آسیل دار هیدروکسامیک اسید در حضور باز صورت می گیرد.

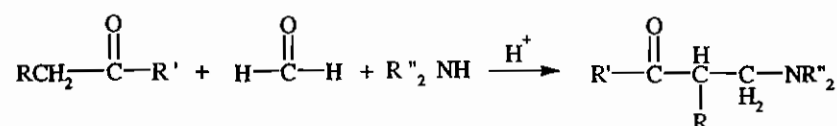


نکات :

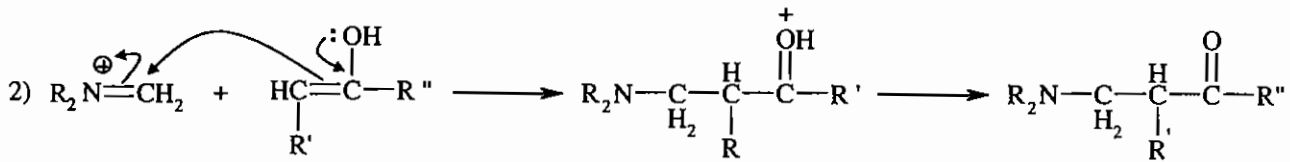
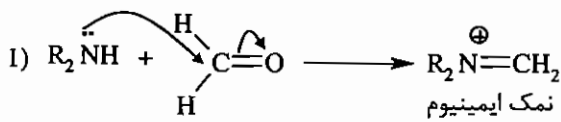
- ۱- در نوآرایی هافمن گروه ترک کننده X^- ، در نوآرایی کورتیوس گروه ترک کننده N_2 و در نوآرایی لوسن گروه ترک کننده آنیون پایدار کربوکسیلات است. وجه مشترک این نوآرایی ها حضور یک گروه ترک کننده خوب است.
- ۲- مهاجرت گروه کایرال R با حفظ کنفیگوراسیون صورت می گیرد.
- ۳- در حلال اپروتیک محصول ایزوسیانات و در حلال پروتیک محصول نهایی آمین است.
- ۴- در تمام این نوآرایی ها گروه های آروماتیک و به خصوص حلقه های آروماتیک با گروه های دهنده الکترون در موقعیت ارتو و پارا سریع تر نوآرایی می کنند.

۱۰- واکنش مانیچ:

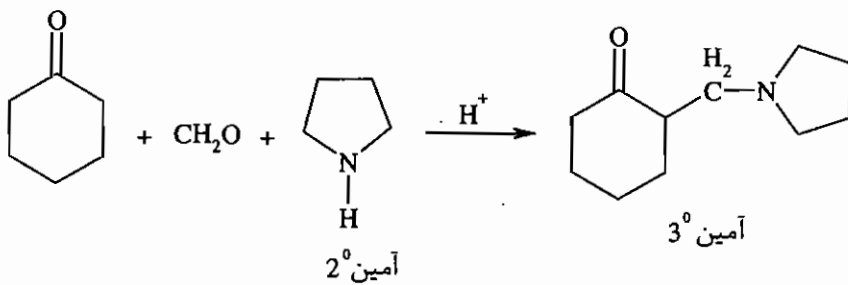
در این واکنش آمین های نوع پایین تر به نوع بالاتر تبدیل می شوند. در این واکنش آلدئید یا کتون که هیدروژن α دارد در حضور فرمالدئید با آمین نوع اول یا دوم واکنش می دهد.



مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

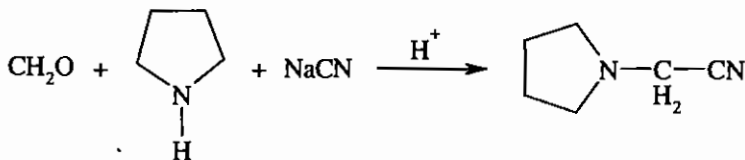


مثال :

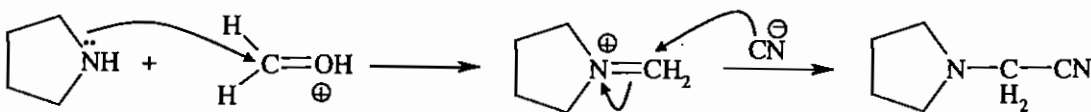


فرمالدئید ممانعت فضایی ندارد. بنابراین به راحتی با آمین واکنش می‌دهد و نمک ایمینیوم تولید می‌شود، که فرم انولی کتون، در محیط اسید به عنوان نوکلئوفیل به این نمک حمله می‌کند.

نکته : نمک ایمینیوم حد واسط واکنش مانع می‌تواند مورد حمله نوکلئوفیل‌های دیگر نیز واقع شود. مثلاً اگر نمک ایمینیوم واکنش بالا را در حضور CN^- قرار دهیم:

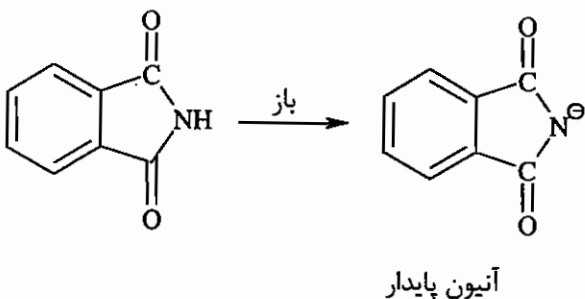


یعنی :

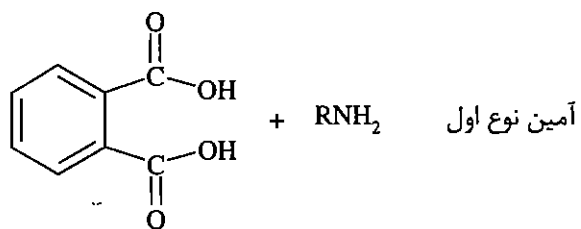
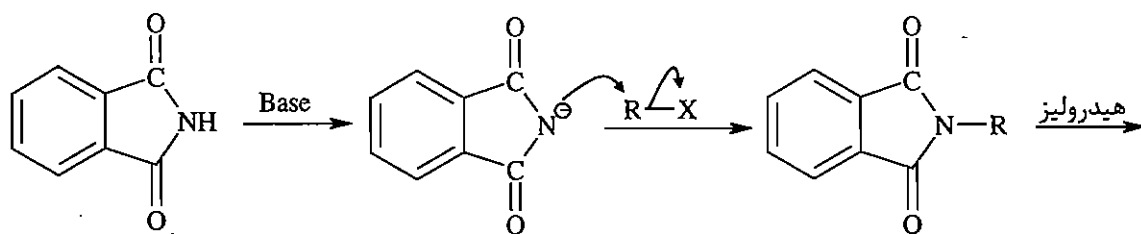


۱۱- سنتز گابریل:

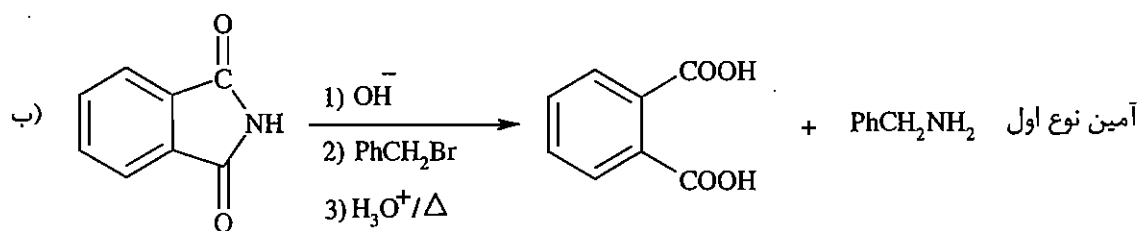
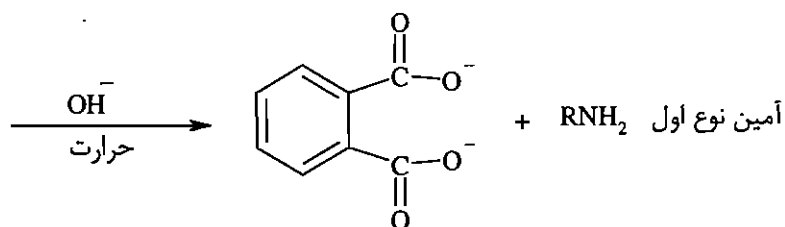
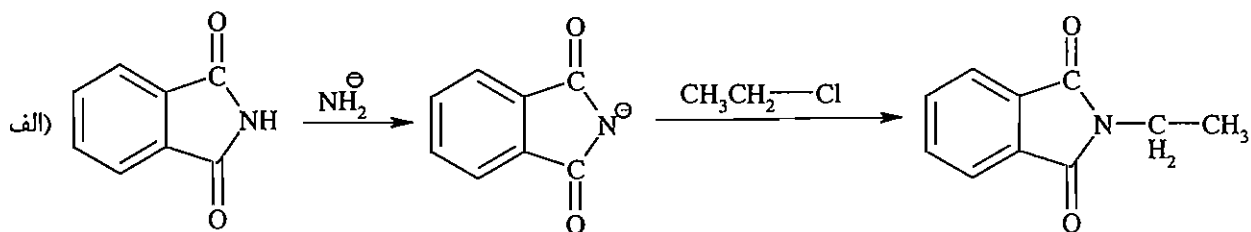
روش مناسبی برای تهیه آمینهای نوع اول است که در آن از خاصیت اسیدی فتالیمید برای واکنش استفاده می‌شود.



مراحل این واکنش به صورت زیر است:



مثال :



واکنش‌های آمین‌ها:

۱- خاصیت بازی آمین‌ها :

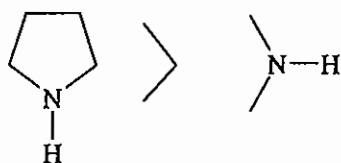
آمین‌ها مانند آمونیاک خاصیت بازی داشته و قادرند با اسیدها واکنش دهند.



نکات :

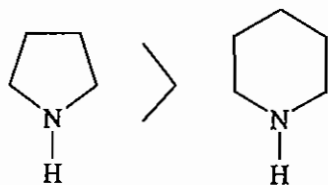
۱- قدرت بازی آمین‌های آلیفاتیک بیشتر از قدرت بازی آمین‌های آروماتیک است. زیرا در آمین‌های آروماتیک جفت الکترون روی نیتروژن در رزونانس با حلقه درگیر است و چندان آزاد نیست و به طور ضعیف‌تر با H^+ واکنش می‌دهد.

۲- در میان آمین‌های آلیفاتیک، آمین‌های نوع دوم از نوع اول و سوم خاصیت بازی قوی‌تری دارد. زیرا تعداد گروه‌های آلکیل در آن بیشتر از نوع اول است، که با دادن الکترون دانسیته الکترونی روی نیتروژن و در نتیجه توانایی آن در جذب H^+ افزایش می‌یابد. ولی در نوع سوم به دلیل ممانعت فضایی سه گروه آلکیل توانایی در جذب H^+ کمتر است. به همین دلیل در دو آمین نوع دوم زیر قدرت بازی به صورت:



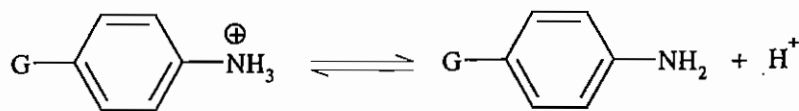
است.

زیرا گروه‌های آلکیل در اولی به هم متصل شده و مزاحمت فضایی کمتری را ایجاد می‌کنند. یا در دو آمین زیر قدرت بازی به این صورت است:



۳- در بین آمین‌های آروماتیک قدرت بازی آنیلین کمترین است. اگر در روی حلقه آروماتیک گروه‌های کشنده الکترون (به‌خصوص در موقعیت ارتو و پارا) قرار بگیرند قدرت بازی کاهش می‌یابد. برعکس گروه‌های دهنده الکترون قدرت بازی را افزایش دهند.

تمرین : کدام گروه باشد تا ترکیب زیر بیشترین قدرت اسیدی را داشته باشد.



Cl (ج)

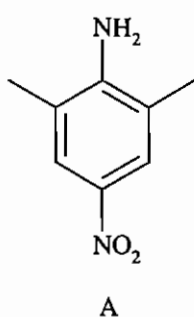
OCH₃ (الف)

H (د)

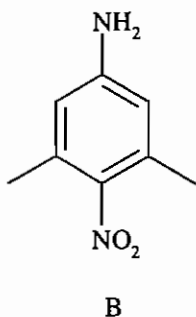
NO₂ (ب)

حل : گزینه ب. گروه‌های کشنده الکترون قدرت بازی را کاهش می‌دهند در نتیجه قدرت اسیدی مزدوج را افزایش می‌دهند.

تمرین : قدرت بازی دو ترکیب زیر را مقایسه کنید.



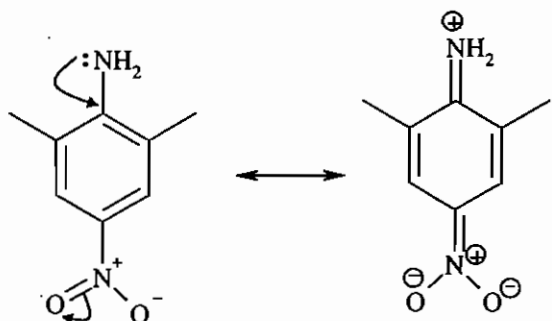
,



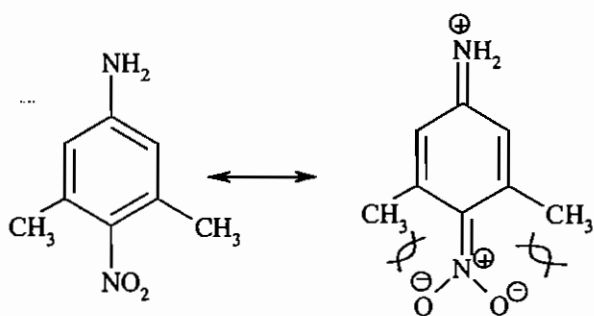
حل : $B > A$

زیرا در ترکیب A امکان برقراری رزونانس زیر وجود دارد که منجر به درگیر شدن جفت الکترون های نیتروژن در رزونانس و کاهش

قدرت بازی می شود.



اما در ترکیب B این فرم رزونانسی وجود ندارد زیرا لازمه برقراری چنین فرم رزونانسی این است که اوریبتال p نیتروژن و حلقه بنزن موازی باشد یعنی NO_2 و حلقه بنزن در یک سطح باشند که در آن صورت با ممانعت فضایی دافعه و اندروالسی دو گروه متیل مواجه می شود.

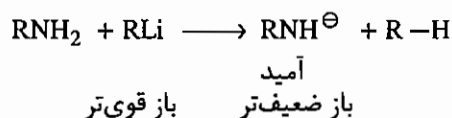


برهم کنش دافعه و اندروالسی

پس نمی تواند هم سطح باشد و رزونانس برقرار نیست.

۲- آمین‌ها به عنوان اسید:

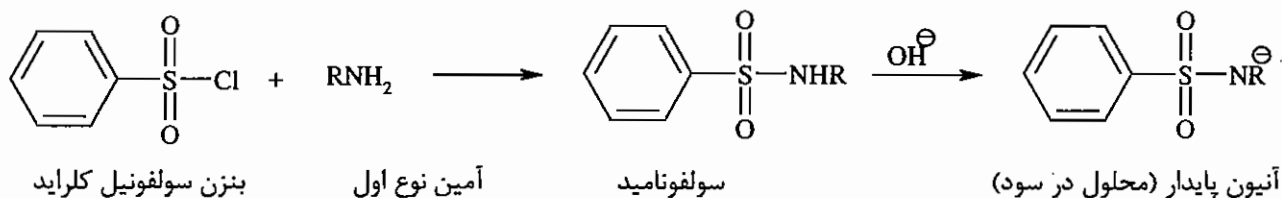
آمین‌های نوع اول و دوم در حضور بازهای قوی‌تر از آمید، به عنوان اسید عمل می‌کنند.



۳- واکنش آمین‌ها با بنزن سولفونیل کلراید به عنوان اساس تست هینزبرگ در شناسایی آمین‌ها:

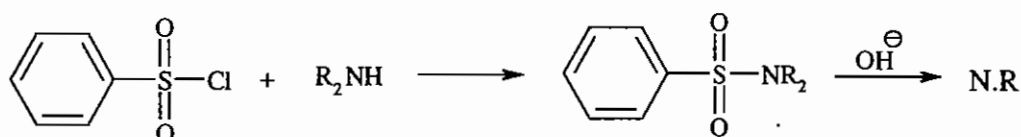
در تست هینزبرگ آمین‌ها را در حضور سود با بنزن سولفونیل کلراید واکنش می‌دهند و بر اساس نتایج حاصله نوع آمین را مشخص می‌نمایند.

برای آمین‌های نوع اول:



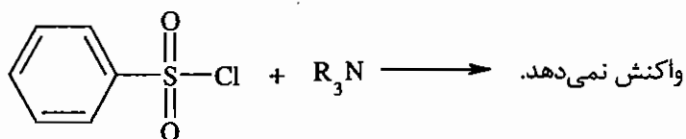
سولفونامید با اسید واکنش نمی‌دهد. زیرا جفت الکترون نیتروژن در رزونانس با $\text{S}=\text{O}$ شرکت دارد پس قادر به جذب H^+ نیست.

برای آمین‌های نوع دوم:



سولفونامید حاصل از آمین نوع دوم در روی نیتروژن H ندارد، پس در سود نامحلول است. هم‌چنین به دلیل گفته شده در بالا در اسید نیز نامحلول است.

برای آمین نوع سوم:



چون این آمین هیدروژن ندارد با بنزن سولفونیل کلراید واکنش نمی‌دهد.

نکات:

۱- وقتی به آمین نوع اول معرف هینزبرگ اضافه می‌کنیم، در محیط قلیایی محلول است ولی در محیط اسیدی نامحلول است.

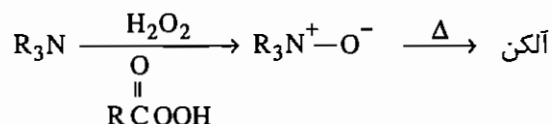
۲- وقتی به آمین نوع دوم معرف هینزبرگ اضافه می‌کنیم در محیط قلیایی و اسیدی نامحلول است.

۳- وقتی به آمین نوع سوم معرف هینزبرگ اضافه می‌کنیم در محیط قلیایی نامحلول است. زیرا اصلاً واکنشی انجام نشده و آمین

نیز در سود نامحلول است. ولی وقتی اسید اضافه می‌کنیم آمین به عنوان باز با اسید واکنش می‌دهد و در آن محلول است.

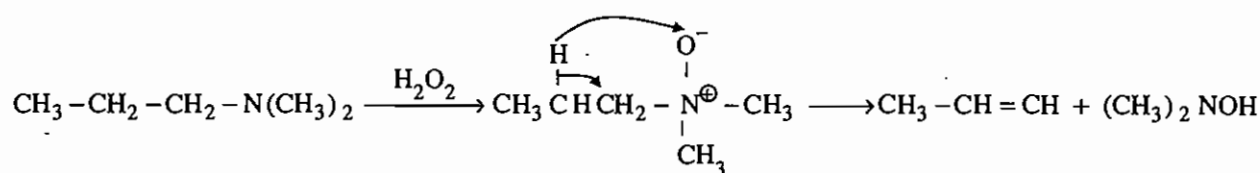
۴- واکنش آمین نوع سوم با آب اکسیژنه یا پراسید:

آمین نوع سوم در حضور آب اکسیژنه یا پراسید اکسید می‌شود.



یادآوری: اکسید آمین با حرارت متحمل حذف سین می‌شود و آلکن تولید می‌کند. (حذف کپ).

مثال:

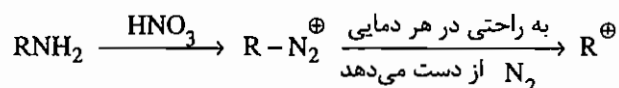


۵- واکنش آمین‌ها با اسیدنیترو:

HNO_2 با آمین‌ها واکنش می‌دهد و بسته به نوع آمین محصولات متفاوتی ایجاد می‌شود.

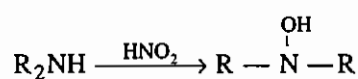
الف - واکنش HNO_2 با آمین‌های آلیفاتیک:

۱- آمین آلیفاتیک نوع اول

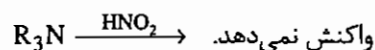


کربوکاتیون حاصل می‌تواند با انجام حذف آلکن بدهد یا با نوکلئوفیل X^- محصول RX یا در اثر واکنش با آب $R-OH$ را بدهد.

۲- آمین آلیفاتیک نوع دوم



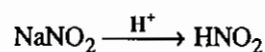
۳- آمین آلیفاتیک نوع سوم



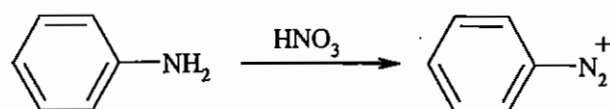
نکات:

۱- نمک دی‌آزونیوم آمین‌های آلیفاتیک، در گرما و سرما ناپایدار بود و N_2 از دست می‌دهد.

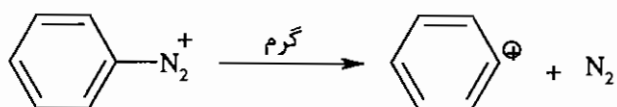
۲- اسید نیترو را در آزمایشگاه از واکنش سدیم نیتريت و اسید معدنی تهیه می‌کنند.

ب - واکنش HNO_2 یا آمین‌های آروماتیک

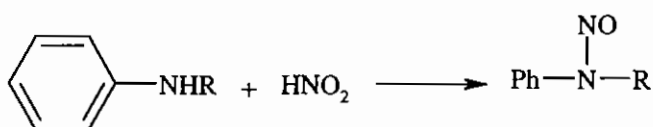
۱- آمین‌های آروماتیک نوع اول



نمک دی آزونیم حاصل از آمینهای آروماتیک نوع اول در سرما ($t < 5^{\circ}\text{C}$) پایدار بوده، ولی در اثر گرما تجزیه می‌شود.



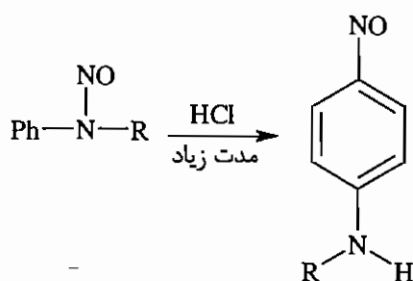
۲- آمینهای آروماتیک نوع دوم



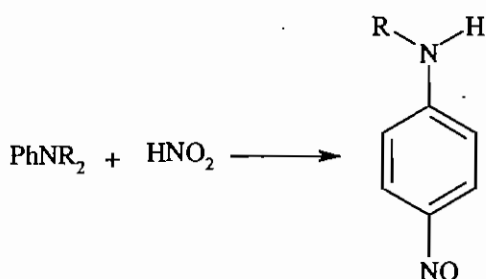
نکات :

۱- HNO_2 تولید کننده الکتروفیل NO^+ است.

۲- محصول حاصل از واکنش آمین آروماتیک نوع دوم و اسید نیترو، در اثر مجاورت با HCl به محصول زیر تبدیل می‌شود.

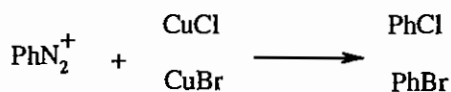


۳- آمینهای آروماتیک نوع سوم



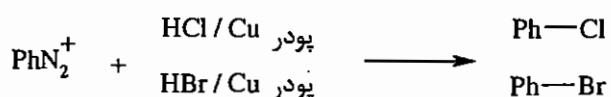
استفاده از نمک دی آزونیم در سنتز ترکیبات دیگر:

۱- واکنش سندمایر:

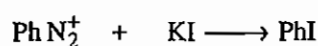


نکات :

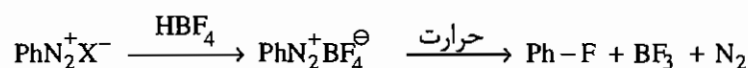
۱- نوع اصلاح شده واکنش سندمایر شامل استفاده از پودر مس در حضور هیدروژن هالید است که واکنش گاترمن نامیده می‌شود.



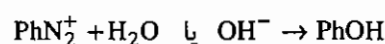
۲- جایگزینی نمک دی آزونیم با I^- به پودر مس نیازی ندارد و فقط کافی است آنرا با نمک I^- مخلوط کنیم.



۳- برای جانشینی گروه دی آزونیم با F از روش متفاوتی استفاده می‌کنیم. یعنی آن را با فلئوروبوریک اسید HBF_4 مخلوط می‌کنیم که رسوب $\text{PhN}_2^+\text{BF}_4^-$ ایجاد می‌شود. بعد از صاف کردن و خشک کردن رسوب آن را حرارت می‌دهند و جانشینی صورت می‌گیرد.

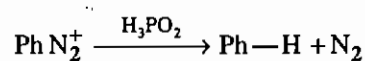


۲- واکنش نمک دی آزونیم با آب و سنتز فنل:



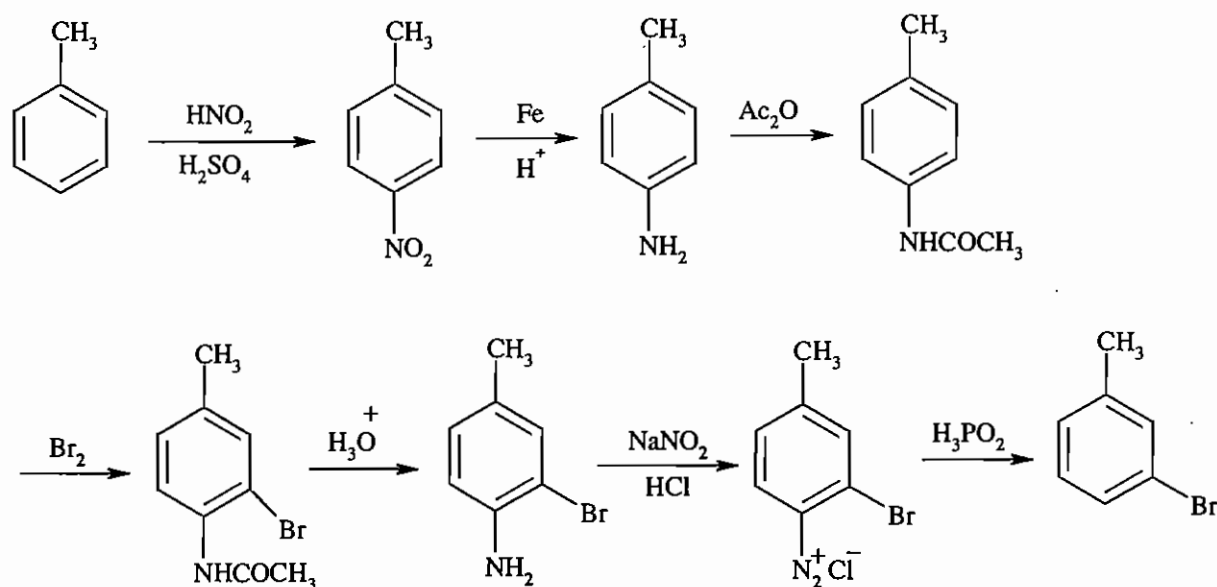
اگر مخلوط نمک دی آزونیم را گرم کنیم نیز همین واکنش صورت می‌گیرد.

۳- واکنش نمک دی آزونیم با اسید هیپوفسفر و (H_3PO_2) :

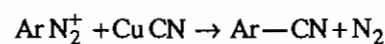


این واکنش روش مناسبی برای حذف گروه‌های NO_2 و NH_2 از روی حلقه بنزن است.

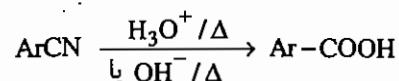
مثال :



۴- واکنش با یون سیانید به عنوان روشی برای سنتز کربوکسیلیک اسیدها:

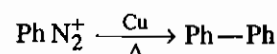


از هیدرولیز ترکیبات نیتریل می‌توان کربوکسیلیک اسید را تهیه کرد.

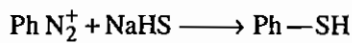


این روش تهیه کربوکسیلیک اسیدها از روش سنتز گرینارد یا اکسایش زنجیر جانبی آریل آلکیل‌ها، مناسب‌تر است.

۵- تهیه بی‌فنیل‌ها:

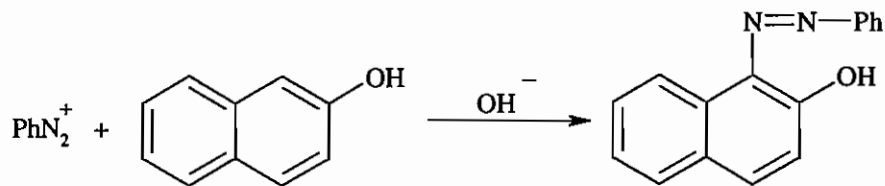


۶- نمک‌های دی آزونیم را می‌توان با نوکلئوفیل‌های دیگر نیز واکنش داد.

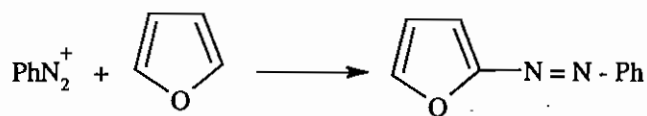
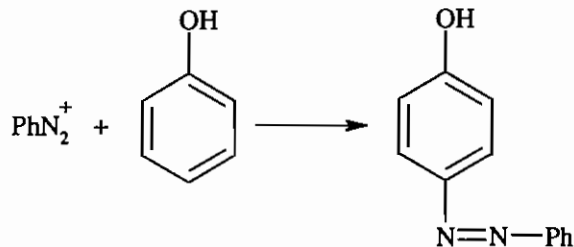
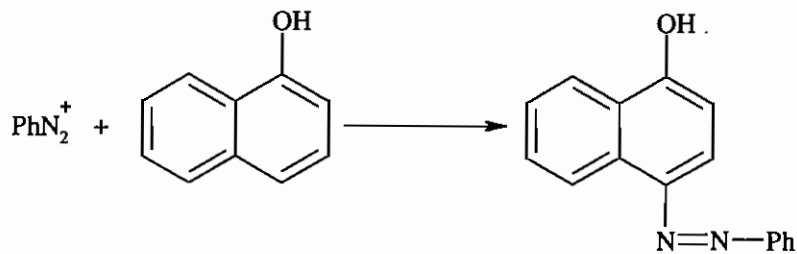


۷- جفت شدن نمک‌های دی آزونیم با حلقه‌های آروماتیک فعال :

نمک‌های دی آزونیم را می‌توان با حلقه‌های آروماتیک با فعالیت بالا کوپل (Couple) کرد. از این روش برای تهیه صنعتی بعضی رنگ‌ها استفاده می‌کنند.



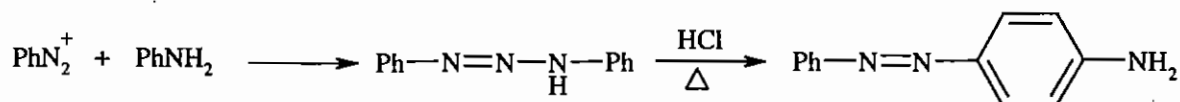
مثال :



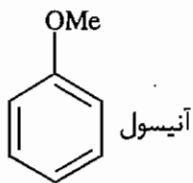
نکات :

۱- هر چه دانسیته الکترونی روی نمک دی آزونیم کمتر باشد الکتروفیل قوی‌تر است. پس گروه‌های کشنده الکترون روی حلقه آروماتیک نمک دی آزونیم، سرعت واکنش جفت شدن را افزایش می‌دهند.

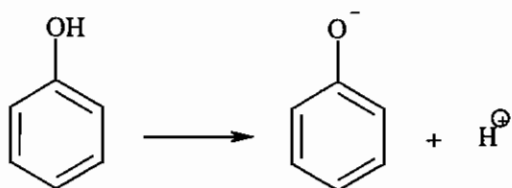
۲- در واکنش نمک دی آزونیم با آنیلین، ابتدا جفت الکترون نیتروژن آنیلین به عنوان نوکلئوفیل عمل می‌کند که در اثر حرارت با HCl مجدداً محصول جفت شدن حاصل می‌گردد.



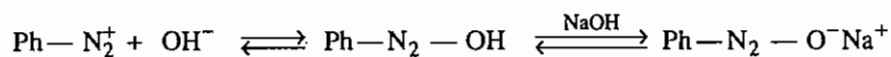
۳- در فرآیند جفت شدن باید دانسیته الکترونی روی حلقه بالا باشد مثلاً آنیسول با نمک دی آزونیم کوپل نمی‌شود.



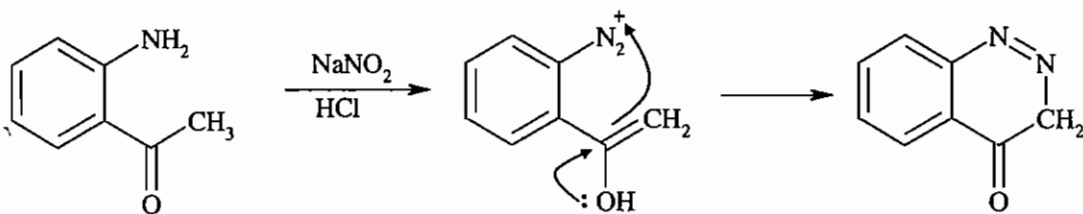
ولی فنل به دلیل این‌که به مقدار کمی در تعادل با یون فنوکسید است دانسیته الکترونی کافی برای جفت شدن دارد.



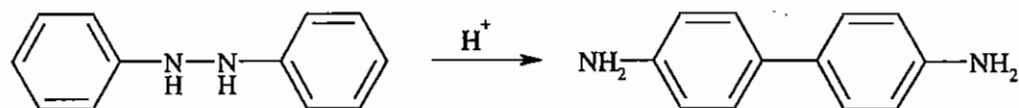
پس باید PH را طوری تنظیم کرد که یون فنوکسید کافی در محیط باشد و آنقدر نیز محیط قلیایی نباشد که نمک دی آزونیم به سمت واکنش زیر برود و واکنش کند شود.



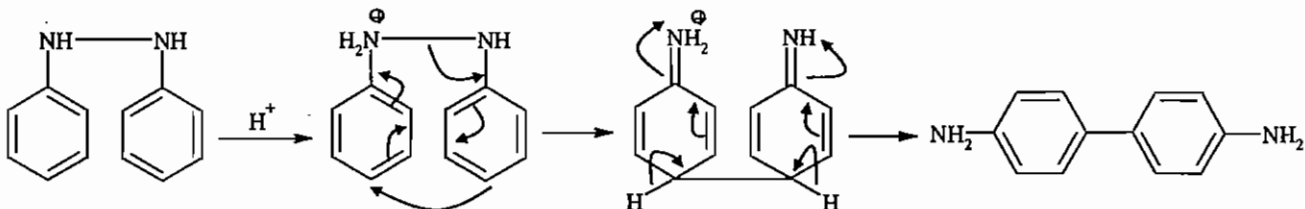
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



۸- نوآرایی بنزیدین:

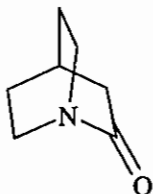


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



سؤالات پایان فصل دوازدهم

(ورودی ۷۱)



۱ - خواص ترکیب زیر به خواص چه ترکیبی شبیه است؟

(۱) آمیدها

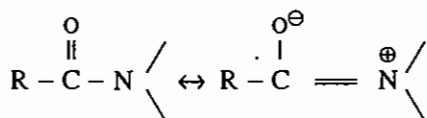
(۲) آمین‌ها

(۳) کتون‌ها

(۴) هم‌آمین‌ها و هم‌کتون‌ها

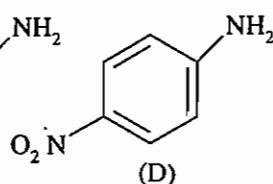
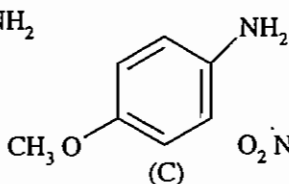
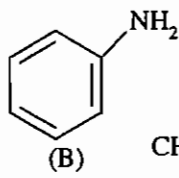
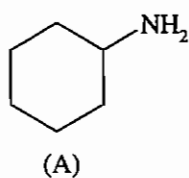
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

در این ترکیب رزونانس نشان داده شده در زیر نمی‌تواند وجود داشته باشد. زیرا در ترکیبات چند حلقه‌ای امکان ایجاد پیوند دوگانه در سر پل (طبق قاعده برت) وجود ندارد، بنابراین آمید نمی‌باشد.



(ورودی ۷۰)

۲ - ترتیب ترکیب‌های زیر برحسب کاهش قدرت بازی کدام است؟

(۱) $D > B > C > A$ (۲) $B > C > A > D$ (۳) $A > C > B > D$ (۴) $A > D > B > C$

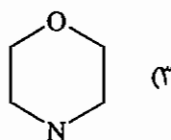
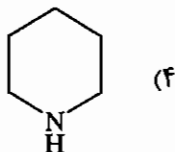
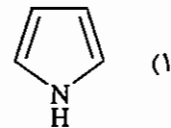
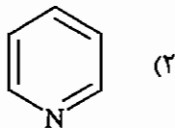
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

ترکیب A یک ترکیب آلیفاتیک است که قدرت بازی بیشتری از آمین‌های آروماتیک دارد. در آمین آروماتیک آنیلین گروه‌های دهنده قدرت بازی را افزایش و گروه‌های کشنده قدرت بازی را کاهش می‌دهد.

 $A > C > B > D$

(ورودی ۷۱)

۳ - قدرت بازی کدام از همه کمتر است؟

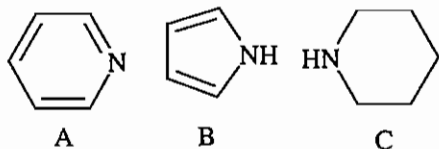


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در پیروپل زوج الکترون آزاد نیتروژن در رزونانس حلقه دخالت دارد و نمی‌تواند با H^+ واکنش دهد.

(ورودی ۸۰)

۴ - ترتیب قدرت بازی کدام است؟

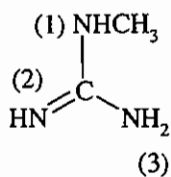


- B > A > C (۲) A > B > C (۱)
C > A > B (۴) C > B > A (۳)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۵)

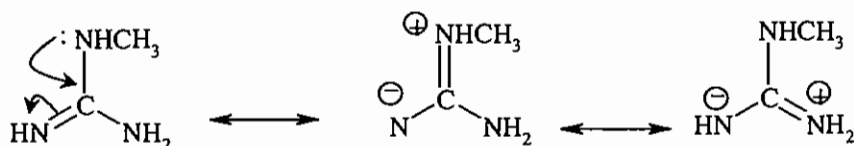
۵ - ترتیب قدرت بازی نیتروژن‌های N-متیل گوانیدین کدام است؟



- 1 > 2 > 3 (۱)
2 > 1 > 3 (۲)
3 > 1 > 2 (۳)
3 > 2 > 1 (۴)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

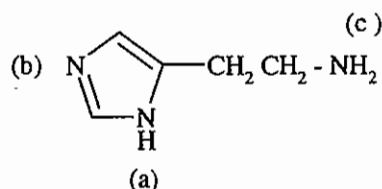
قدرت بازی نیتروژن ۲ به دلیل حضور دو فرم رزونانسی زیر از همه بیشتر است زیرا در این دو فرم بار منفی دارد.



از آنجایی که روی نیتروژن ۱ گروه دهنده الکترون وجود دارد قدرت بازی آن از ۳ بیشتر است.

(ورودی ۷۷)

۶ - ترتیب قدرت بازی نیتروژن‌های (a, b, c) در ترکیب مقابل کدام است؟



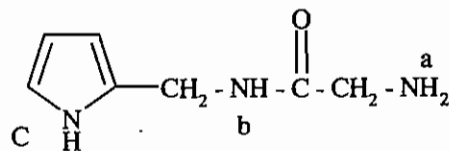
- c > b > a (۲) a > b > c (۱)
c > a > b (۴) b > a > c (۳)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

C یک آمین آلیفاتیک است پس قدرت باز آن از همه بیشتر است. همچنین زوج الکترون غیرپیوندی نیتروژن a در رزونانس حلقه درگیر است و قدرت بازی آن از همه کمتر است.

(ورودی ۷۹)

۷ - ترتیب قدرت بازی نیتروژن‌های (a, b, c) در ترکیب زیر کدام است؟



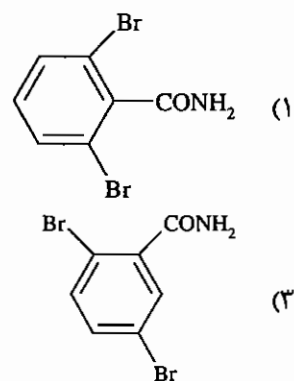
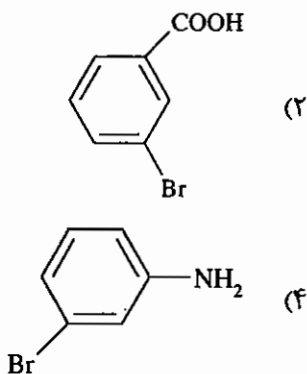
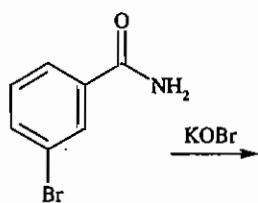
- b > a > c (۲) a > c > b (۱)
b > c > a (۴) a > b > c (۳)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

در نیتروژن b, c جفت الکترون به ترتیب درگیر رزونانس با $\text{C}=\text{O}$ و حلقه است که میزان این رزونانس برای c بیشتر است. زیرا سبب خاصیت آرماتیسیته حلقه می‌گردد.

۸ - محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۶)



حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
نوآرایی هافمن (متن درس)

۹ - گرم کردن آسیل آزیدها (R - C(=O) - N₃) در حلال بدون پروتون اسیدی؟

(ورودی ۶۸)

(۲) نمک دیازونیوم، RN₂[⊕] می‌دهد.

(۱) آمین RNH₂ می‌دهد.

(۴) هیچ کدام از محصولات گفته شده را تولید نمی‌کند.

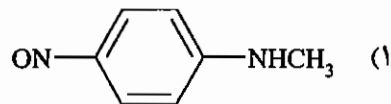
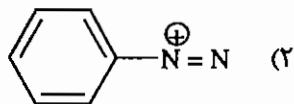
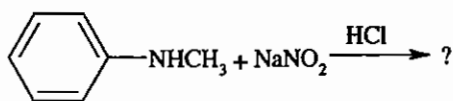
(۳) ایزوسیانات R - N=C=O، می‌دهد.

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

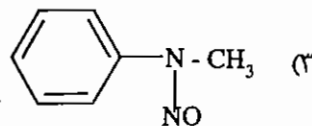
محصول نوآرایی کورتیوس در حلال بدون پروتون اسیدی ایزوسیانات است.

۱۰ - نتیجه واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۶۸)

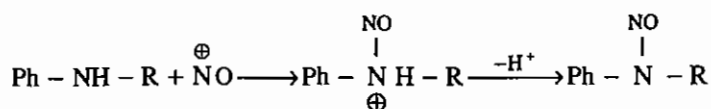


(۴) واکنش نمی‌دهد.



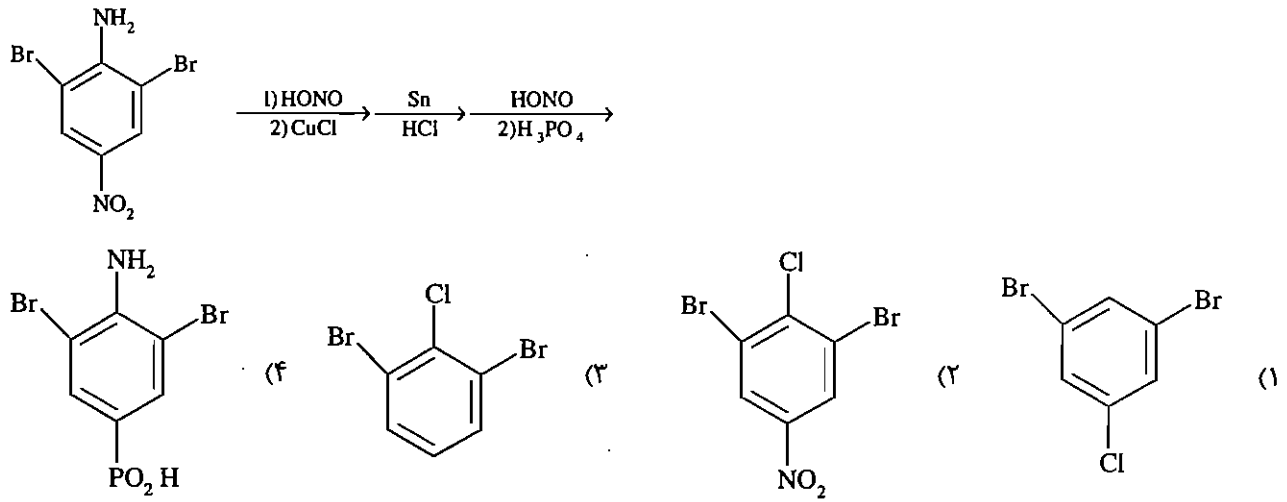
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

آمین‌های نوع دوم آروماتیک با یون NO⁺ واکنش زیر را می‌دهند.

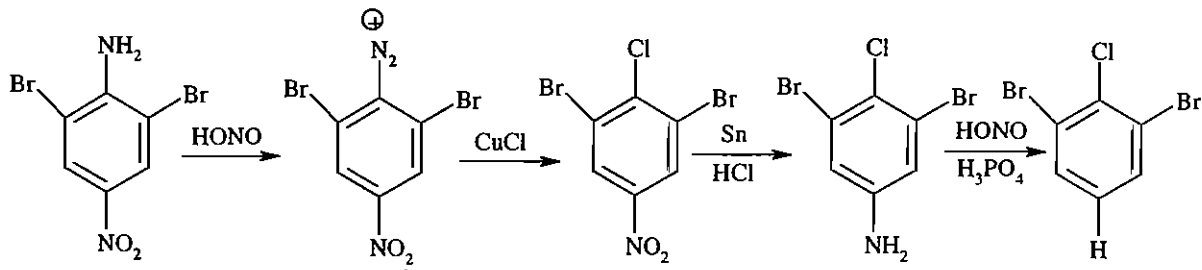


۱۱ - محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۰)

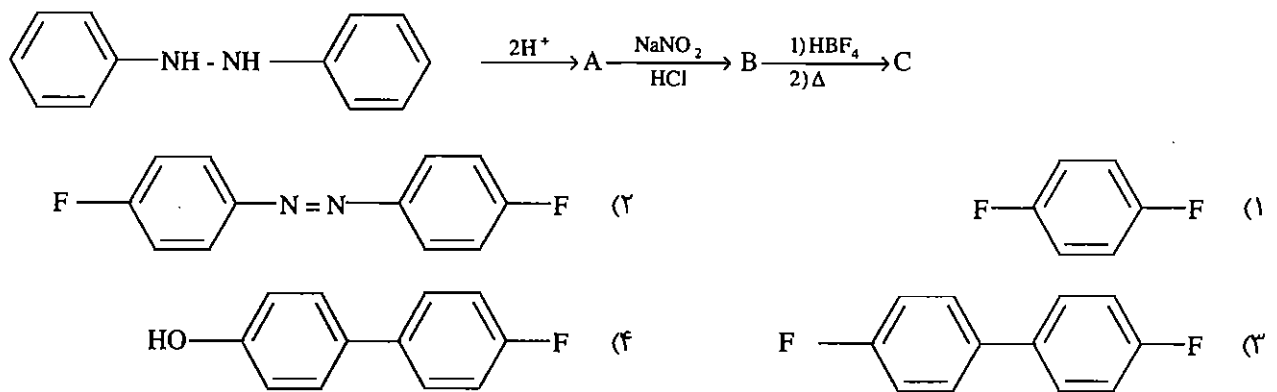


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

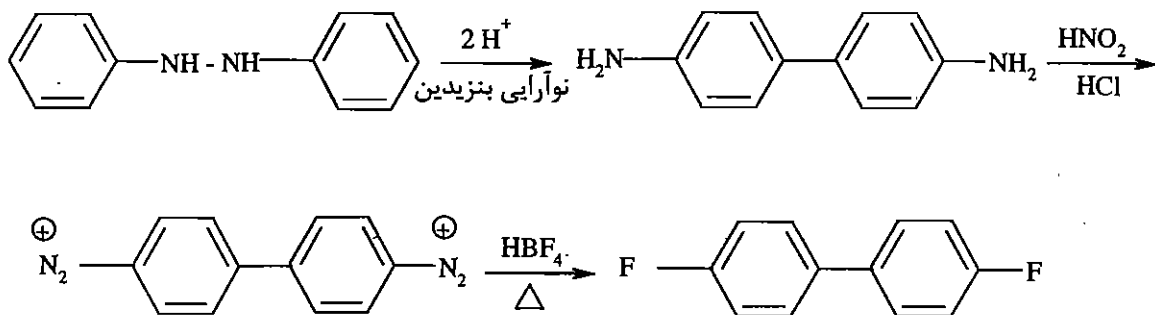


۱۲ - در سنتز زیر محصول C کدام است؟

(ورودی ۶۸)



حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



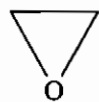
فصل سیزدهم

هتروسیکل‌ها

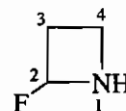
هتروسیکل‌ها

هتروسیکل‌ها ترکیبات حلقوی هستند که در حلقه آن‌ها اتم دیگری غیر از کربن حضور دارد.

نامگذاری هتروسیکل‌ها:



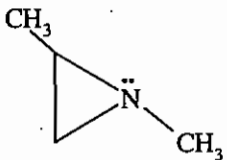
اکساسیکلوپروپان



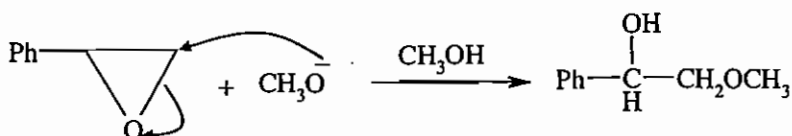
۲-فلوئور آزاسیکلوبوتان

نکات :

۱- در ترکیب زیر نیتروژن به دلیل قرار گرفتن در حلقه سه ضلعی امکان وارونگی ندارد و ترکیب کایرال است.



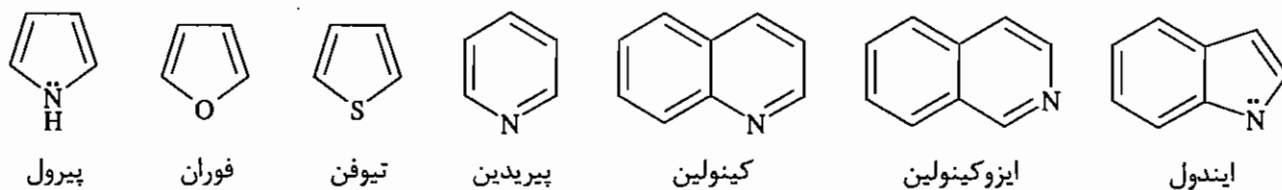
۲- هتروسیکل‌های سه تایی به دلیل کشش حلقه ناپایدارند و در مقابل واکنش‌ها شکسته می‌شوند.



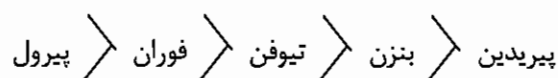
هتروسیکل‌های چهارتایی نیز در اثر کشش حلقه ناپایدارند.

هتروسیکل‌های آروماتیک

بعضی از انواع هتروسیکل‌های آروماتیک عبارتند از:



تمامی این ترکیبات با داشتن 6 یا 10 الکترون از قاعده هوکل پیروی می‌کنند و آروماتیک هستند. این ترکیبات در واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی شرکت می‌کنند. ترتیب واکنش‌پذیری آن‌ها در مواجهه با الکتروفیل‌ها به صورت:



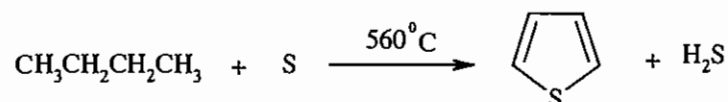
است.

نیترژن کمترین الکترون‌گاتیوی را دارد و مشارکت جفت الکترون آن در رزونانس بیشتر است. بنابراین آروماتیسته پیرول بیشتر است.

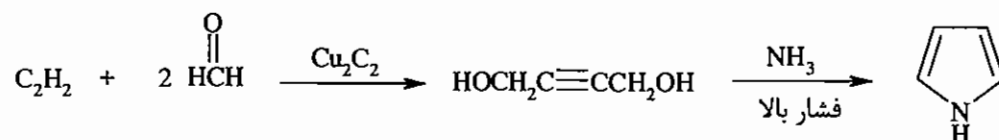
در مورد تیوفن چون گوگرد شعاع بزرگ‌تری از کربن دارد همپوشانی آن با کربن حداکثر نیست. در نتیجه میزان مشارکت جفت الکترون آن، در فرآیند آروماتیسته کمتر است.

منبع پیرول - فوران و تیوفن:

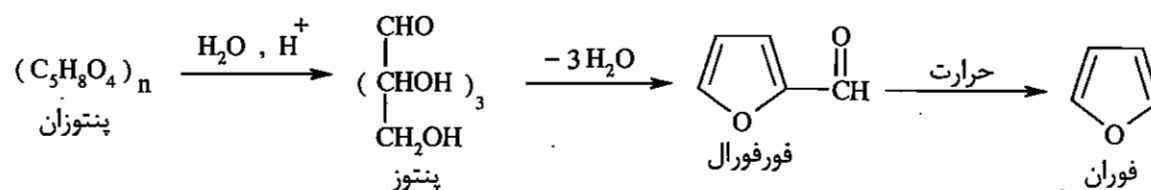
در قطران زغال سنگ پیرول و تیوفن به مقدار کمی وجود دارد. در صنعت تیوفن را از واکنش زیر تهیه می‌کنند.



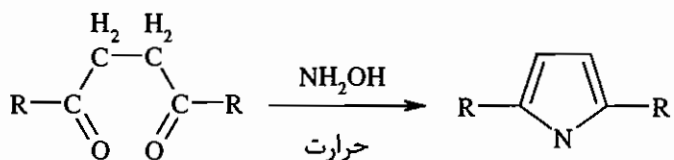
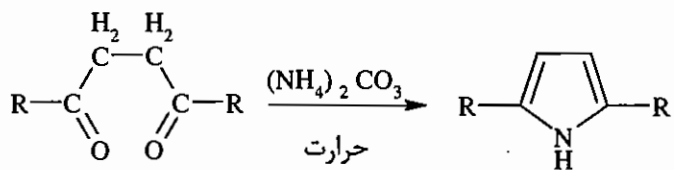
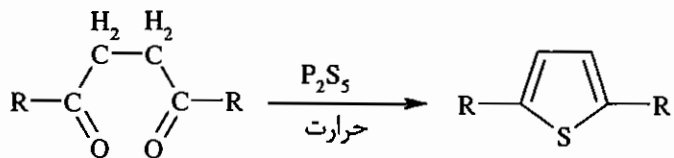
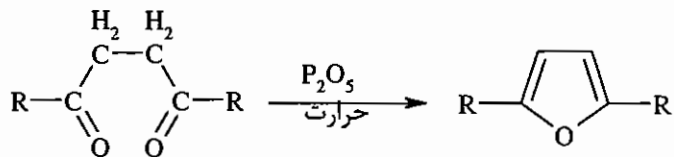
پیرول را نیز می‌توان به روش‌های مختلف تهیه کرد. مثلاً:



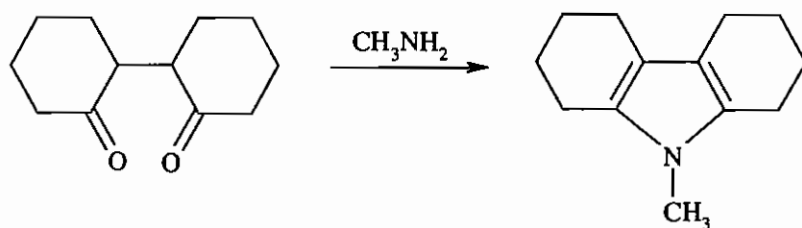
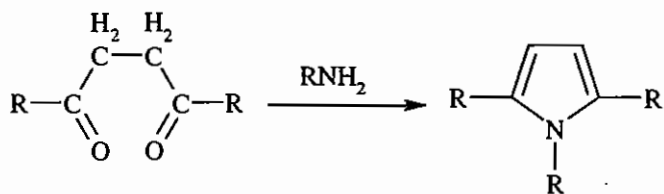
فوران را نیز به سادگی از کربونیل زدایی (حذف CO) از آلدئید فورفورال تهیه می‌کنند.



روش دیگر تهیه این ترکیبات به صورت زیر است:

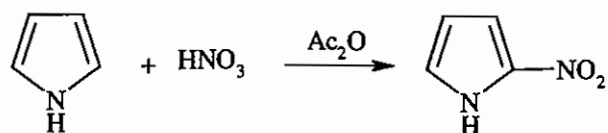


مثال :

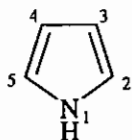


واکنش‌های پیرول - تیوفن - فوران:

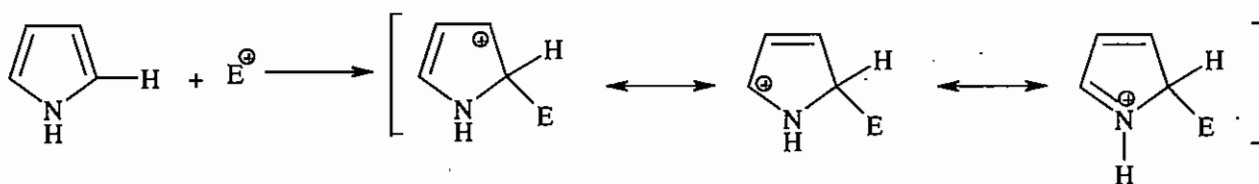
۱- جایگزینی الکتروفیلی: با توجه به واکنش‌پذیری بالای این ترکیبات، در بسیاری از موارد باید واکنشگرهای ملایم‌تری برای واکنش آن‌ها به کار برد. این ترکیبات به محیط‌های اسیدی غلیظ حساس بوده و در این محیط‌ها شکسته می‌شوند. بنابراین در واکنشی مثل نیتراسیون یا سولفوناسیون از HNO_3 یا H_2SO_4 در حضور استیک انیدرید استفاده می‌شود.



نکته: این ترکیبات جانشینی الکتروفیلی را در موقعیت 2 انجام می‌دهند. زیرا جانشینی در این موقعیت حد واسطی را به وجود می‌آورد که سه فرم رزونانسی دارد و پایدارتر از حد واسط جانشینی در موقعیت 3 است. زیرا جانشینی در موقعیت 3 حد واسط با دو فرم رزونانسی ایجاد می‌کند.

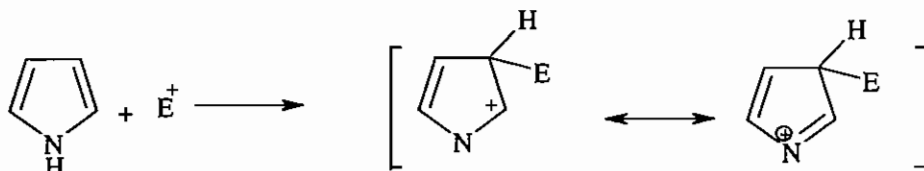


حد واسط جانشینی الکتروفیلی موقعیت 2:



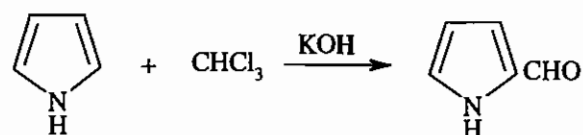
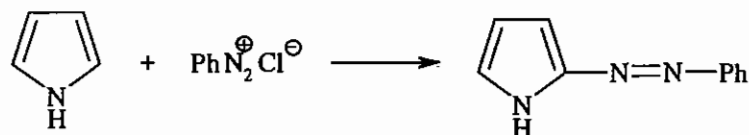
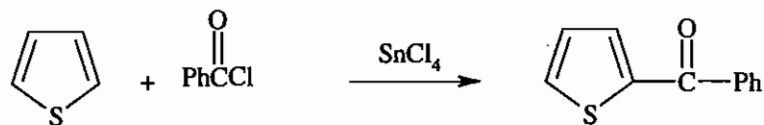
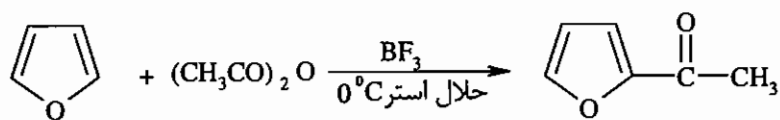
سه فرم رزونانسی

حد واسط جانشینی الکتروفیل در موقعیت 3:



دو فرم رزونانسی

مثال:



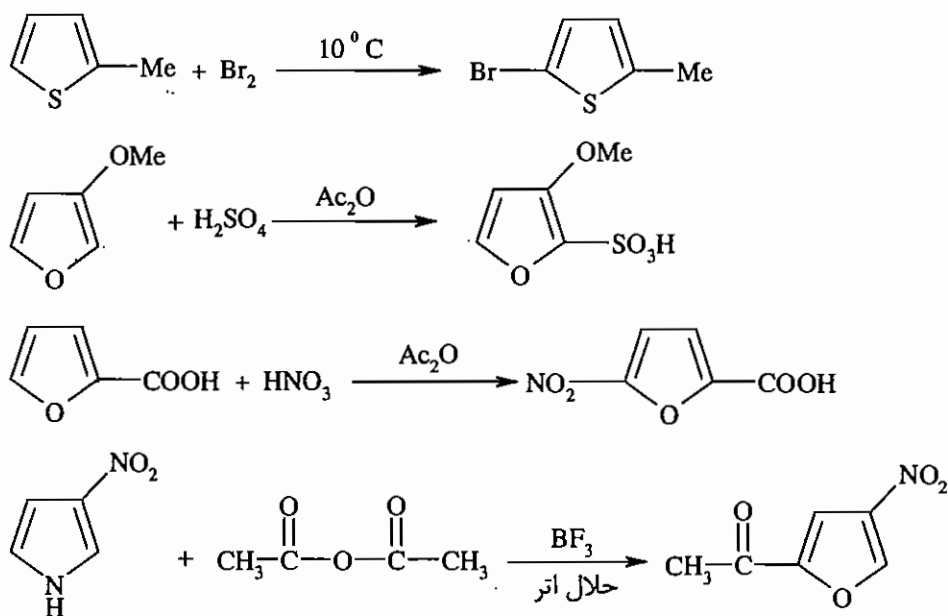
اثر استخلاف روی جهت گیری حمله الکتروفیل در این ترکیبات:

الف - اگر استخلاف الکترون کشنده یا الکترون دهنده در موقعیت 2 باشد، هدایت کننده موقعیت 5 است.

ب - اگر استخلاف الکترون دهنده در موقعیت 3 باشد، هدایت کننده موقعیت 2 است.

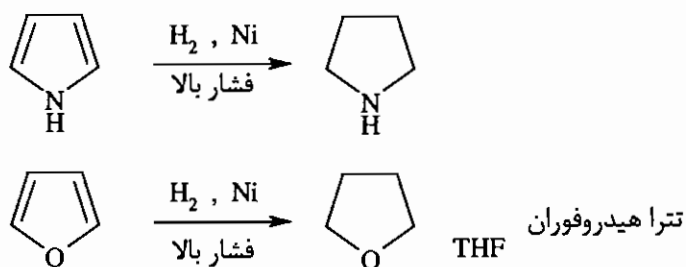
ج - اگر استخلاف الکترون کشنده در موقعیت 3 باشد، هدایت کننده موقعیت 5 است.

مثال :



۲- احیاء این ترکیبات : این ترکیبات در حضور گاز هیدروژن و کاتالیزور Ni به هتروسیکل‌های اشباع شده پنج عضوی تبدیل

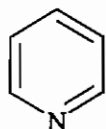
می‌شود.



نکته : تتراهیدروفوران یک حلال اپروتیک مهم در شیمی آلی است.

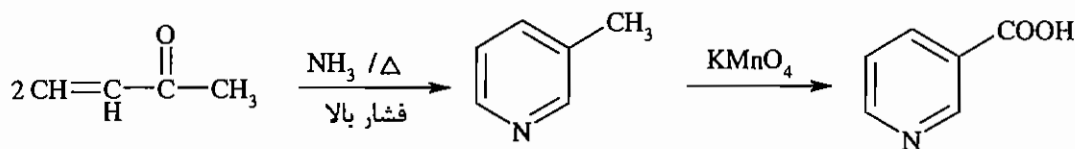
حلقه‌های شش عضوی

مهم‌ترین این هتروسیکل‌های شش عضوی، پیریدین است که با داشتن 6 الکترون آروماتیک است.

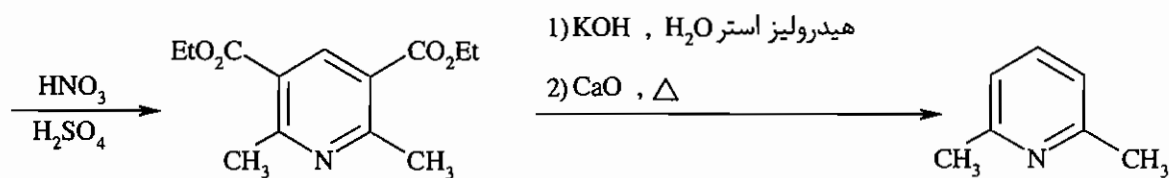
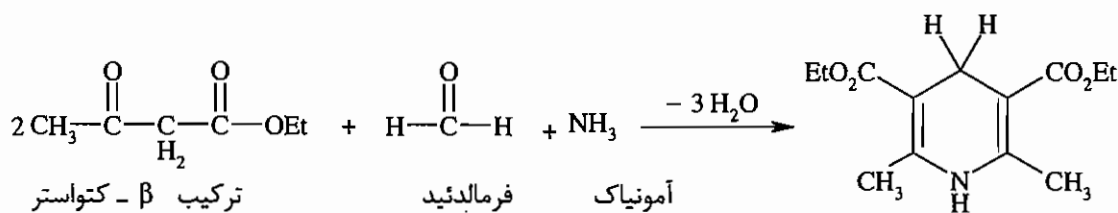


روش تهیه پیریدین:

۱- در روش صنعتی پیریدین را از واکنش زیر تهیه می‌کنند.



۲- در آزمایشگاه می‌توان پیریدین را از روش سنتز هانش - پیریدین تهیه کرد.



نکته: در این مخلوط HNO₃ و H₂SO₄ نقش اکسیدکنندگی (هیدروژن‌گیری) را دارد.

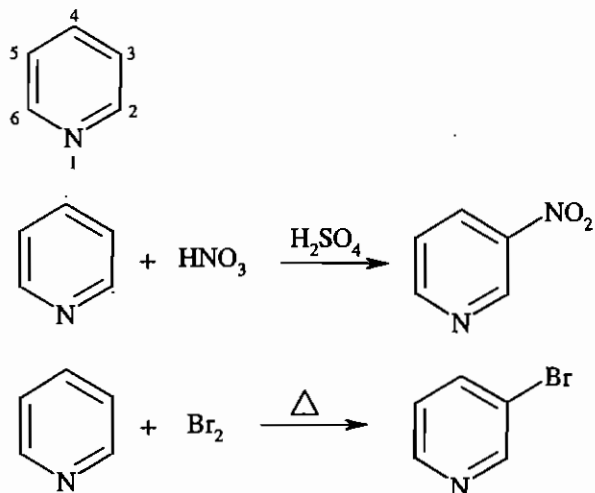
واکنش‌های پیریدین:

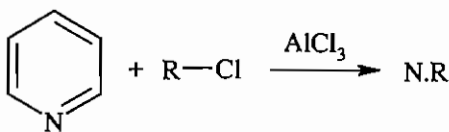
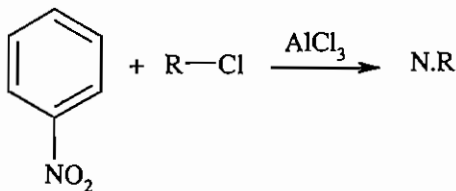
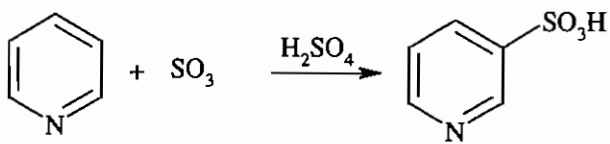
۱- **قدرت بازی:** از آنجایی که جفت الکترون پیریدین مثل پیرول در رزونانس حلقه شرکت نمی‌کند، قدرت بازی آن از پیرول بیشتر

است همچنین بازقوی‌تری از آنیلین است اما از آمین‌های آلیفاتیک قدرت بازی کمتری دارد.

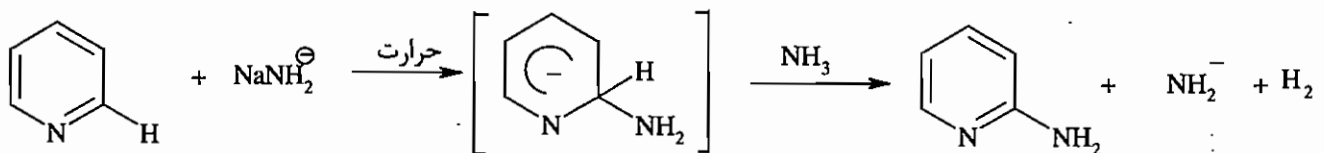
۲- **واکنش جانشینی الکتروفیلی:** پیریدین از نظر تمایل به واکنش جانشینی الکتروفیلی مثل نیتروبنزن عمل می‌کند. پیریدین

واکنش‌های جانشین الکتروفیلی را عموماً در موقعیت 3 انجام می‌دهد.

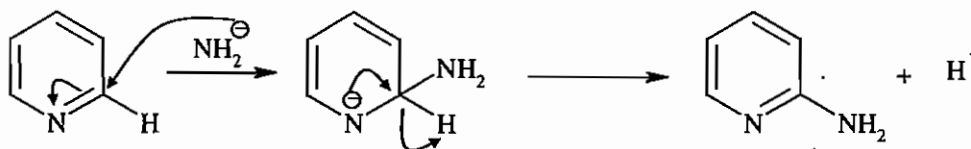




۳- واکنش جانشیننی نوکلئوفیلی پیریدین: برخلاف بنزن پیریدین واکنش‌های جانشیننی نوکلئوفیلی را انجام می‌دهد و مانند حلقه بنزنی دارای گروه‌های الکترون کشنده قوی عمل می‌کند. پیریدین واکنش‌های جایگزین نوکلئوفیلی را به طور عمده در موقعیت 2 و به صورت فرعی در موقعیت 4 انجام می‌دهد.



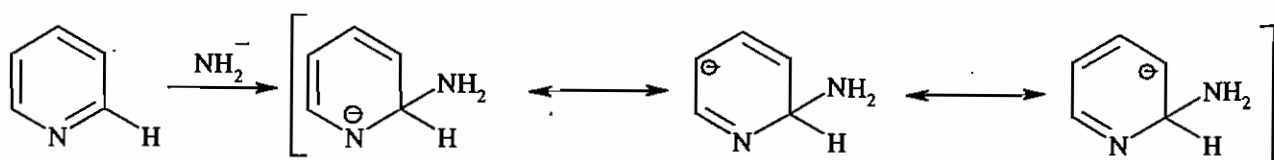
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



مرحله اول که در آن آروماتیسیته حلقه به هم می‌خورد مرحله تعیین‌کننده سرعت است.

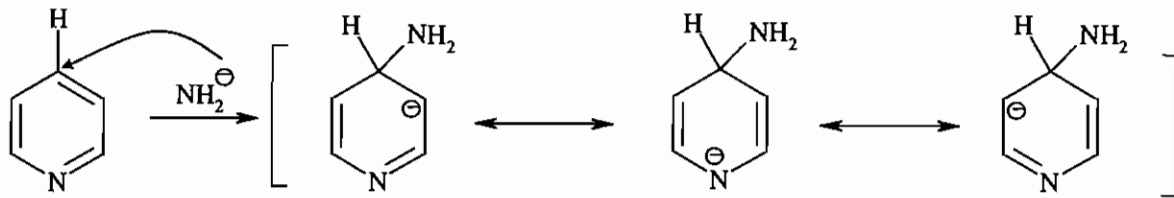
نکته: حد واسط حمله نوکلئوفیل به موقعیت 2 و 4 هیبریدهای رزونانسی دارد که در یکی از آنها بار منفی روی اتم الکترون‌گاتیو نیتروژن است و پایدار است:

حمله به موقعیت 2



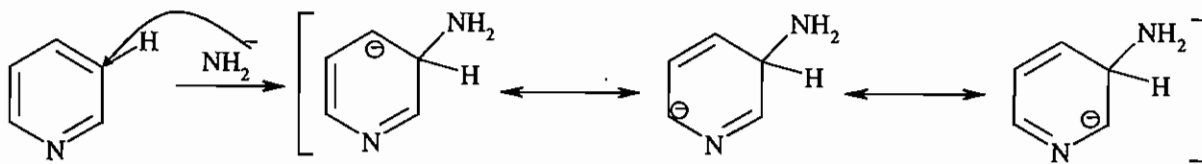
بار منفی روی نیتروژن - پایدار

حمله به موقعیت 4

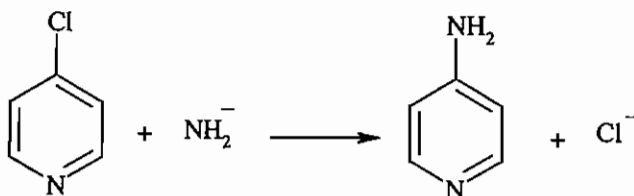
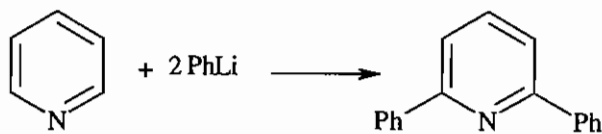
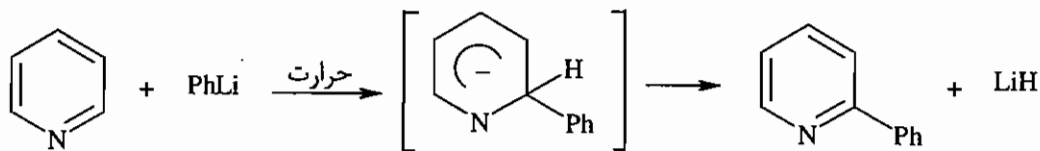


بار منفی روی نیتروژن - پایدار

اما حمله به موقعیت 3 چنین فرم رزونانسی را ایجاد نمی‌کند.

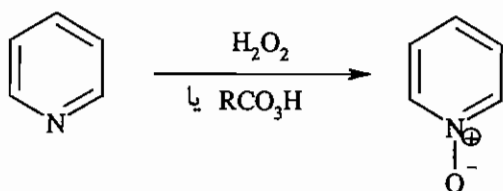


مثال :



نکات:

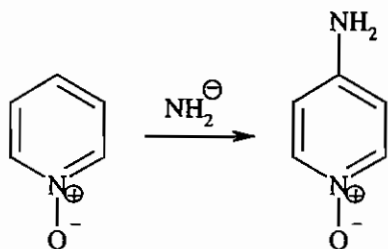
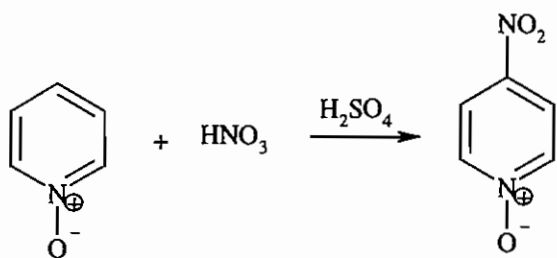
۱- از اکسایش پیریدین در حضور آب اکسیژنه یا پراسید پیریدین اکسید حاصل می‌شود.



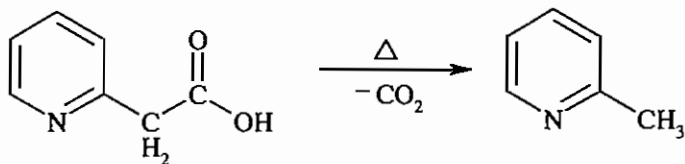
پیریدین اکسید

پیریدین اکسید جانشینی الکتروفیلی و نوکلئوفیلی را هر دو به طور عمده در موقعیت 4 و به طور فرعی در موقعیت 2 انجام

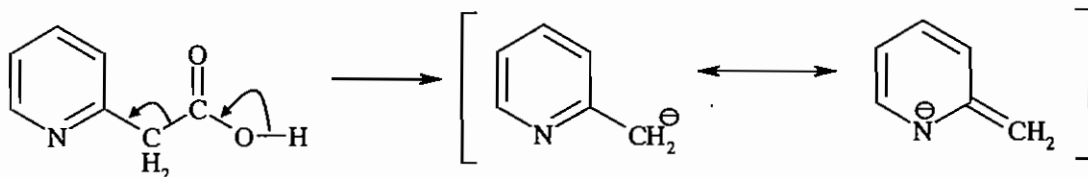
می‌دهد.



۲- ترکیبات زیر در اثر حرارت به راحتی CO₂ از دست می‌دهند. زیرا در اثر رزونانس بارمنفی روی نیتروژن پیریدین قرار می‌گیرد و پایدار می‌شود.

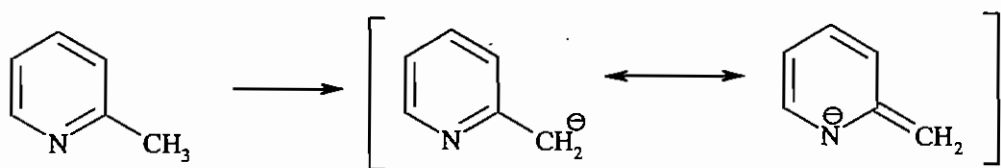


مکانیسم:



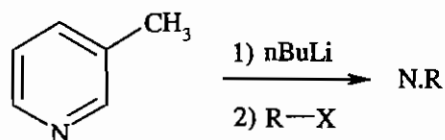
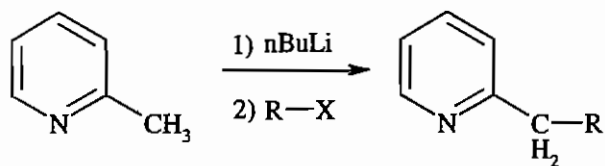
بار منفی روی اتم الکترون‌گاتیو نیتروژن

با توجه به مکانیسم گفته شده، پروتون گروه آلکیل ترکیب زیر می‌تواند خاصیت اسیدی داشته باشد. زیرا آنیون حاصل دارای یک فرم رزونانسی پایدار است.



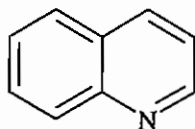
بار منفی روی اتم الکترون‌گاتیو نیتروژن

مثال :



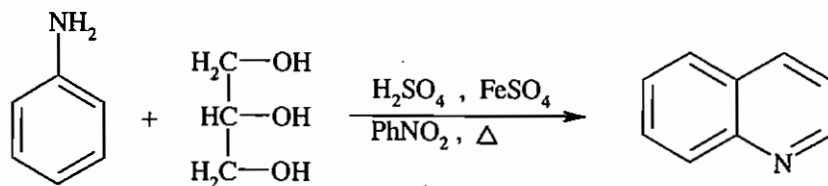
کینولین

این ترکیب با داشتن 10 الکترون π در حال رزونانس آروماتیک است.

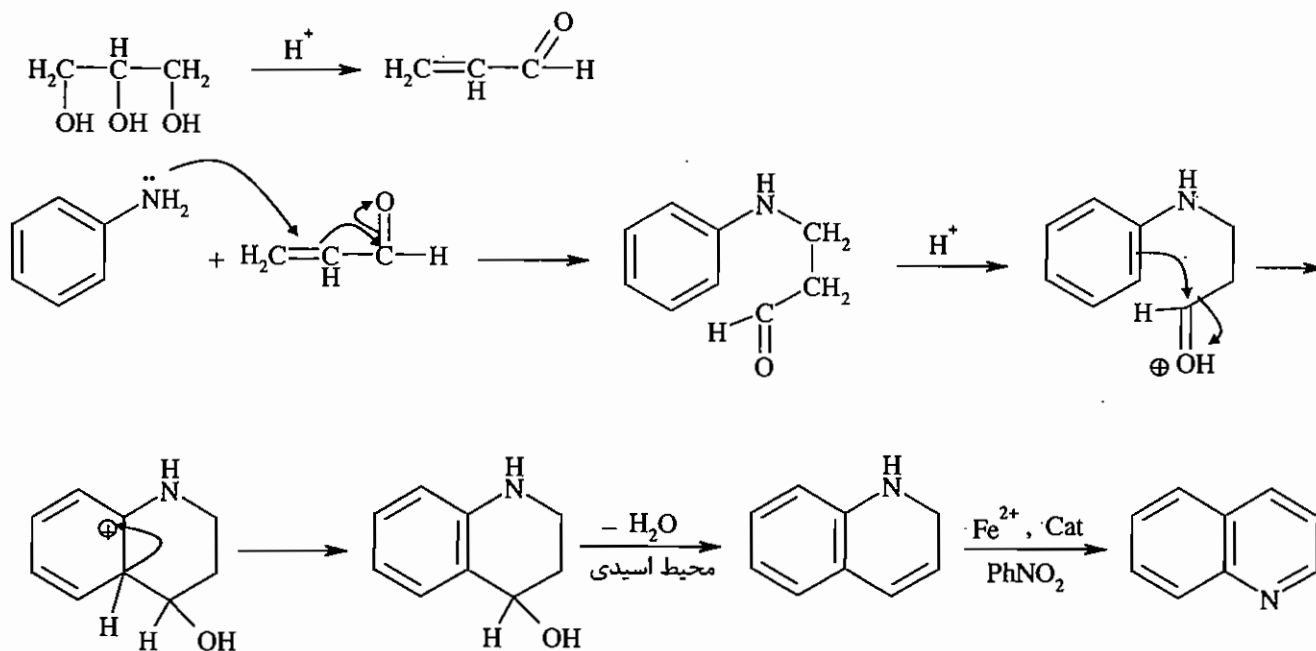


روش تهیه کینولین:

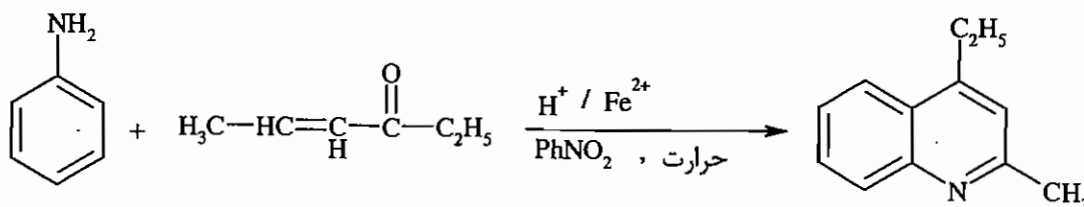
کینولین را می‌توان از واکنش آنیلین با گلیسرین در محیط اسیدی و در حضور سولفات آهن II و نیتروبنزن تهیه کرد.



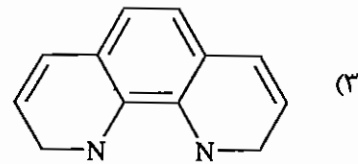
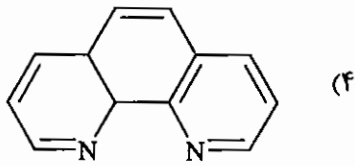
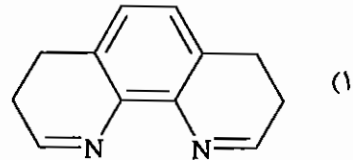
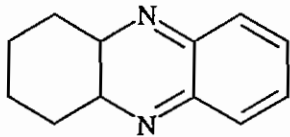
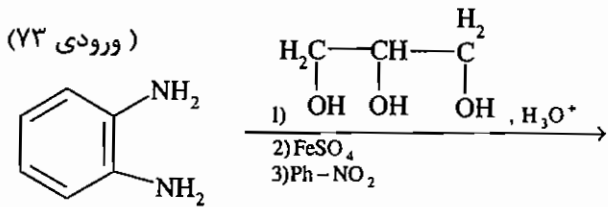
در مکانیسم این واکنش ابتدا گلیسرین در حضور اسید به آلدئید α و β -غیراشباعی تبدیل می‌شود.



مثال :

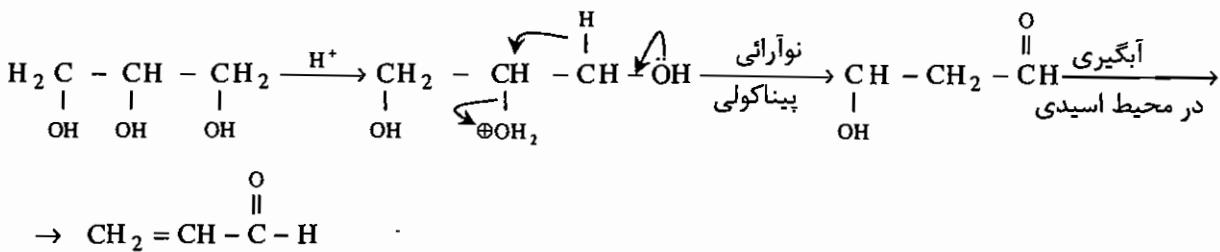


تمرین : محصول حاصل از واکنش مقابل چیست؟

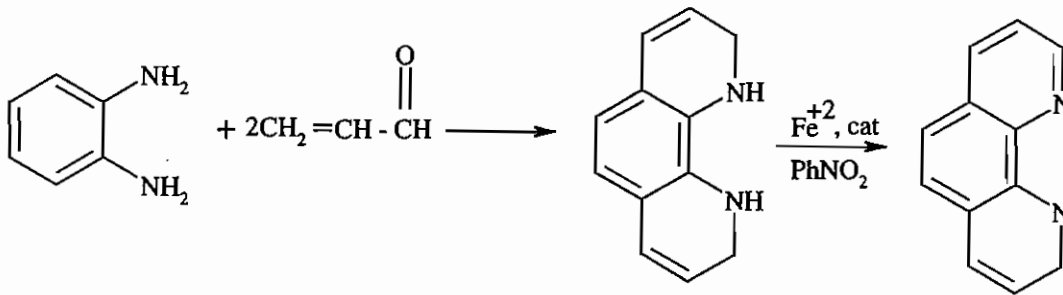


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

ابتدا گلیسرین طبق مکانیسم زیر در حضور اسید به ترکیب α و β غیراشباعی تبدیل می‌شود.



پس کینولین طبق مکانیسم گفته شده تولید می‌شود. در این جا ایجاد کینولین از دو طرف است.



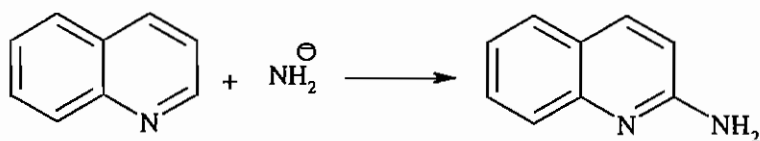
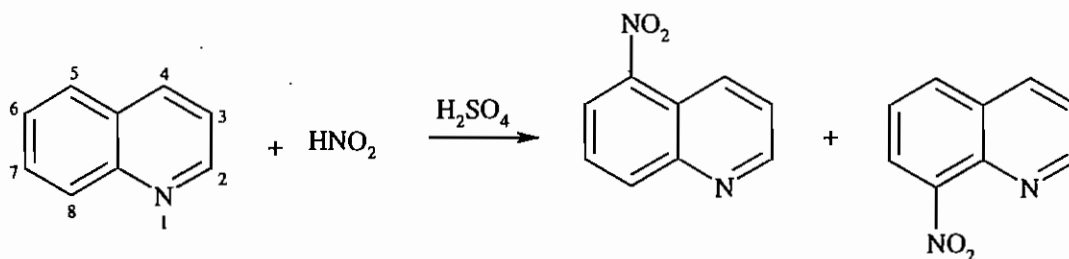
واکنش‌های کینولین:

۱- کینولین یک حلقه بنزنی دارد که واکنش‌های جاننشینی الکتروفیلی را انجام می‌دهد و یک حلقه پیریدینی دارد که واکنش‌های جایگزینی نوکثوفیلی را انجام می‌دهد.

کینولین واکنش‌های جاننشینی الکتروفیلی را در موقعیت 5 و 8 انجام می‌دهد ولی جایگزین نوکثوفیلی را در موقعیت 2 انجام می‌دهد.

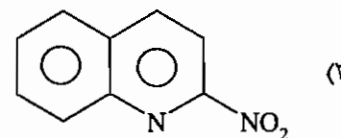
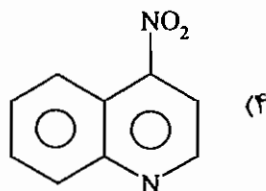
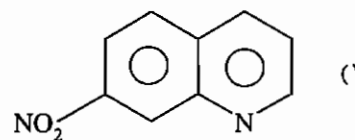
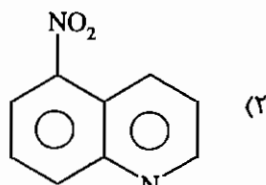
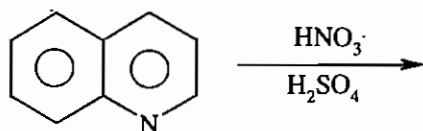
۲- اکسایش شدید کینولین با KMnO_4 : حلقه بنزن که فعالیت بیشتری دارد اکسید می‌شود.

مثال :



(ورودی ۸۶)

تمرین: محصول عمده واکنش زیر کدام است؟

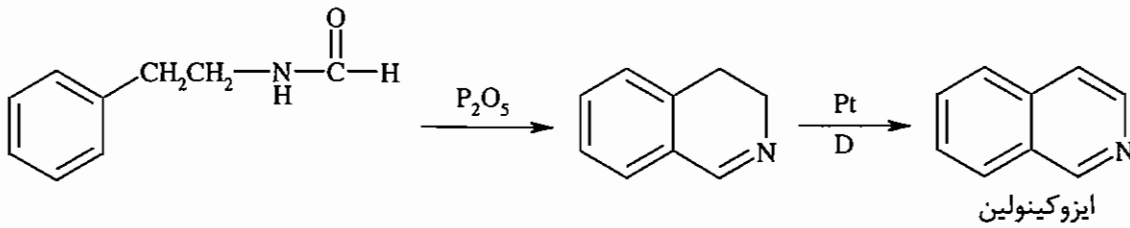
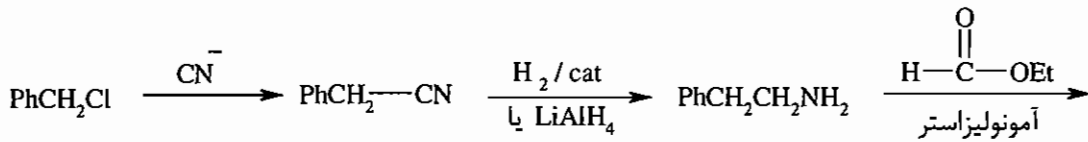


حل: با توجه به این که حلقه پیریدین مانند نیتروبنزن عمل می‌کند و لذا الکتروفیل (NO_2^+) در حلقه مجاور وارد می‌شود لذا محصول گزینه ۲ حاصل می‌شود.

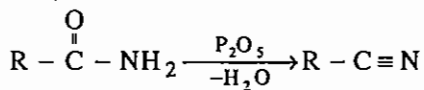
ایزوکینولین:

این ترکیب نیز با داشتن ۱۰ الکترون π در حال رزونانس آروماتیک است.

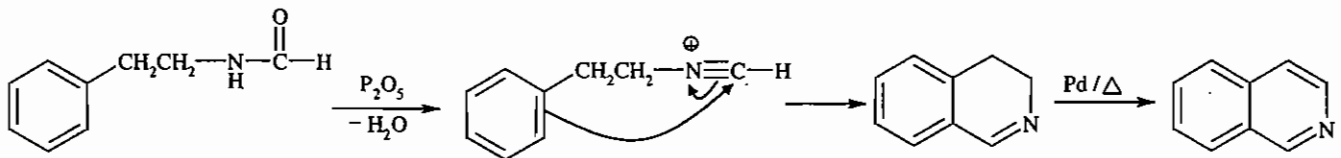
روش تهیه ایزوکینولین:



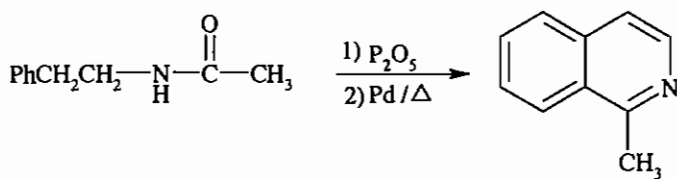
یادآوری:



در مکانیسم تهیه ایزوکینولین نیز وقتی P_2O_5 به کار ببریم آنگیزی صورت می‌گیرد.

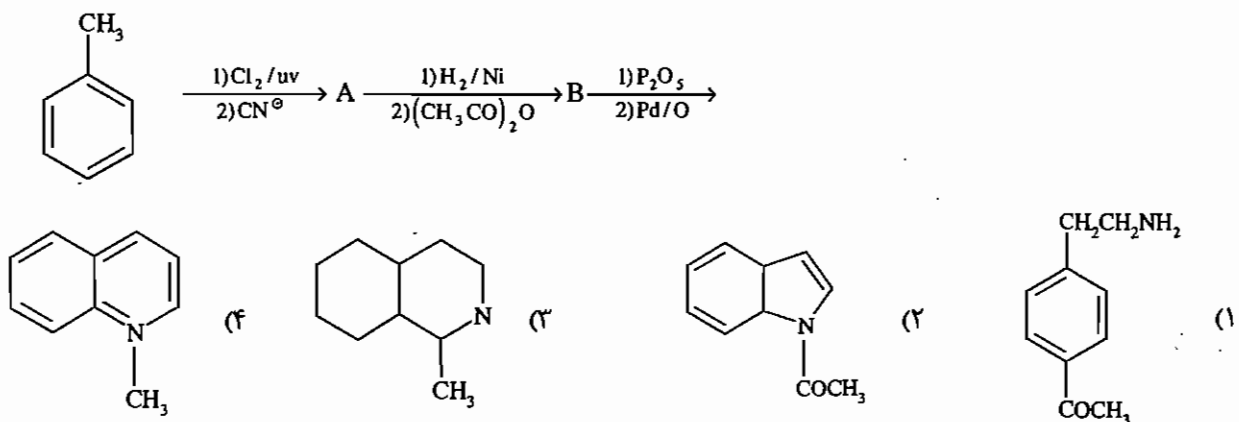


مثال :

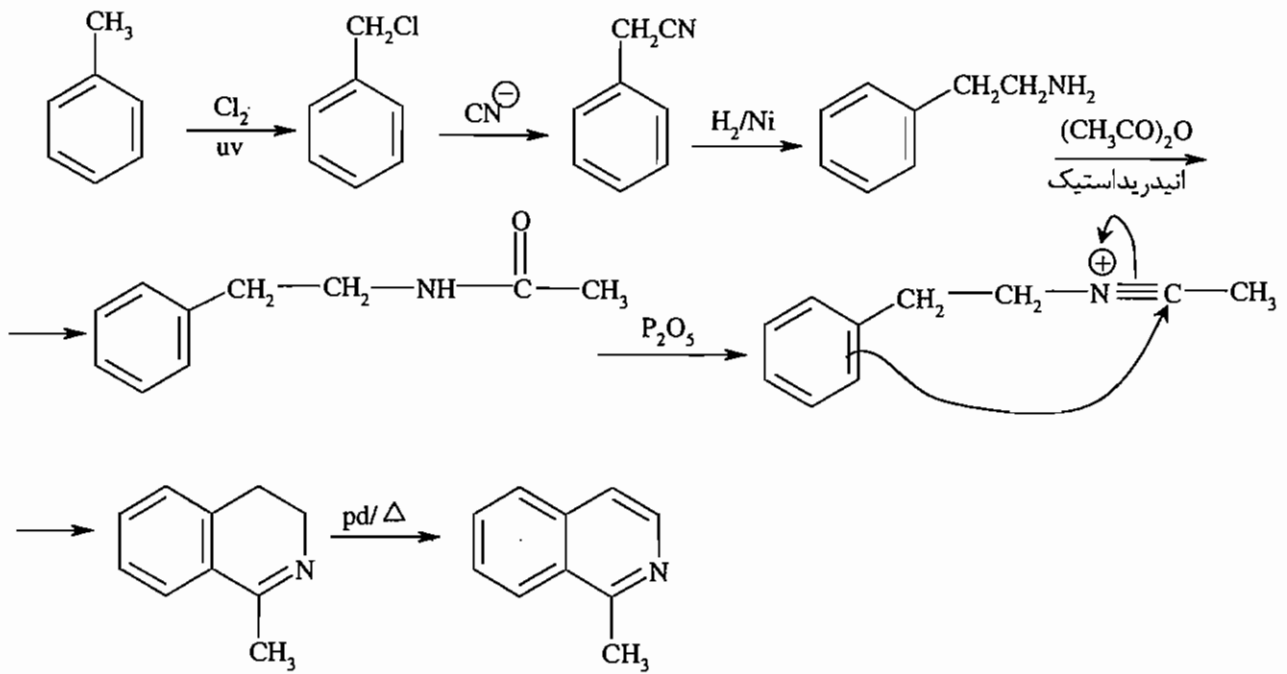


(ورودی ۷۴)

تمرین : در واکنش مقابل محصول C کدام است؟

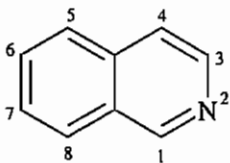


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

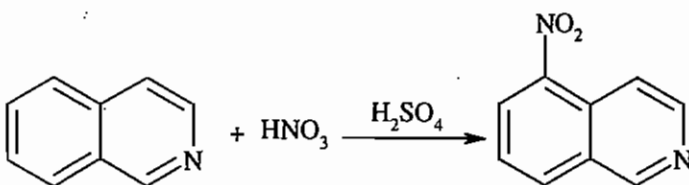
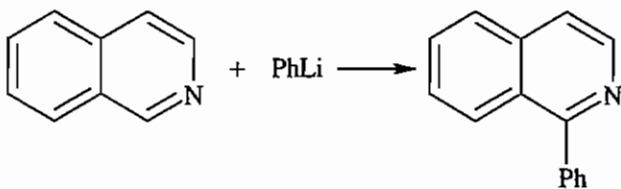


واکنش‌های ایزوکینولین:

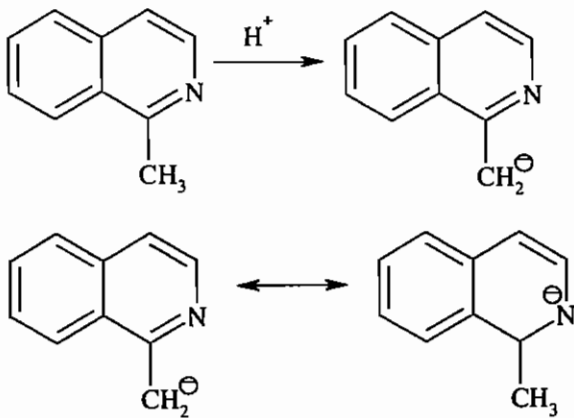
این ترکیب واکنش‌های جاننشینی الکتروفیلی را در موقعیت 5 و واکنش‌های جاننشینی نوکلئوفیلی را در موقعیت 1 انجام می‌دهد.



مثال :

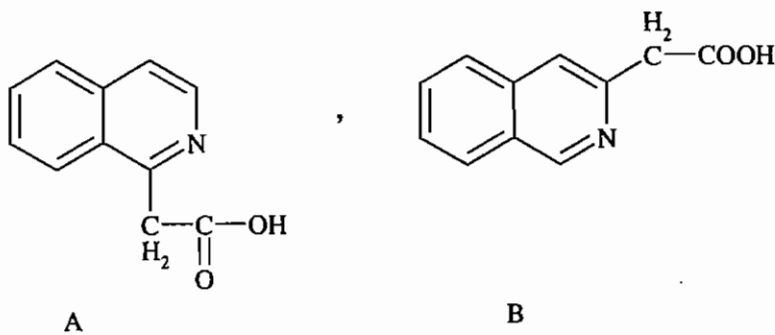


نکته : ترکیب زیر دارای پروتون اسیدی است. زیرا آنیون حاصل پایدار است.

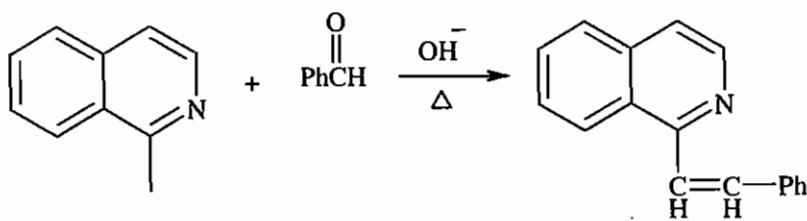


فرم رزونانسی پایدار، بارمنفی روی اتم الکترونگاتیو نیتروژن

به همین علت در مقایسه دو ترکیب زیر، ترکیب A به راحتی CO_2 از دست می‌دهد.

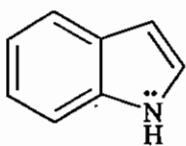


مثال :

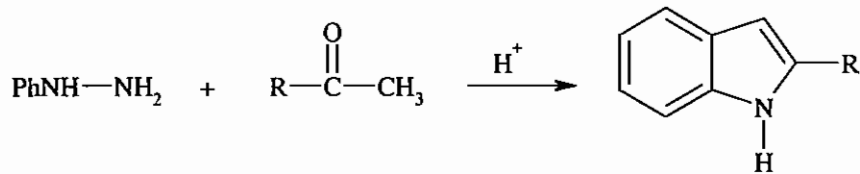


بنزوپیرول یا ایندول:

این ترکیب با داشتن 10 الکترون π در حال رزونانس آروماتیک است.



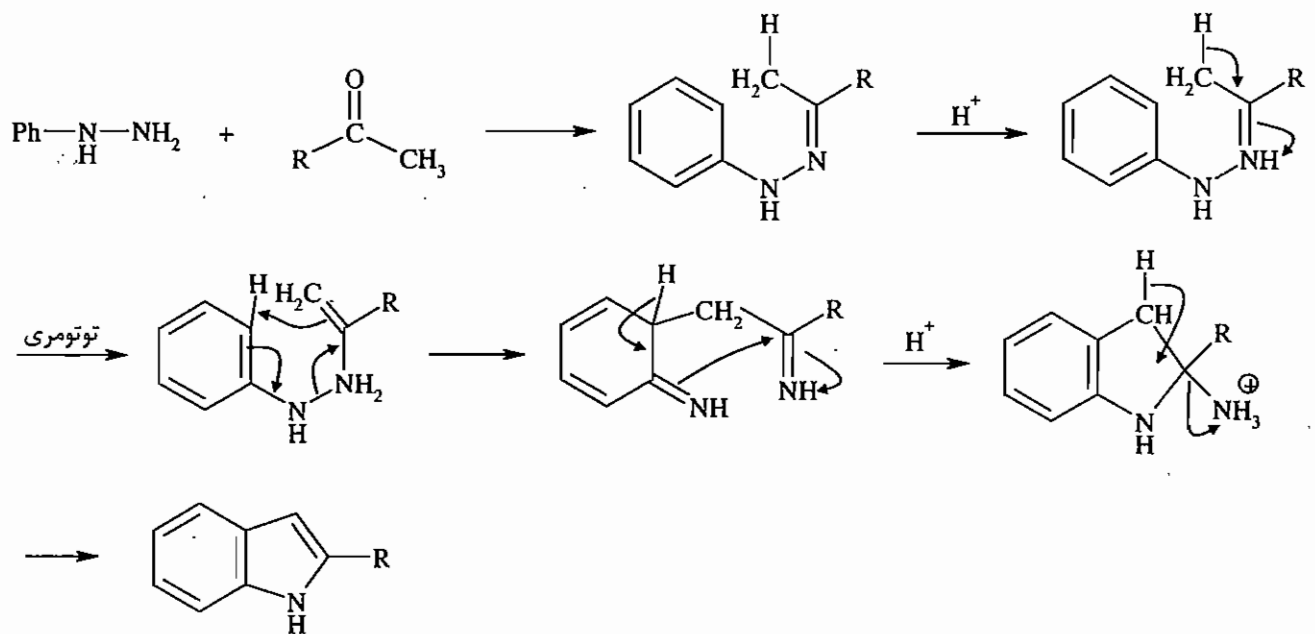
روش تهیه ایندول:



فنیل هیدرازین آلدئید یا کتون با
هیدروژن α

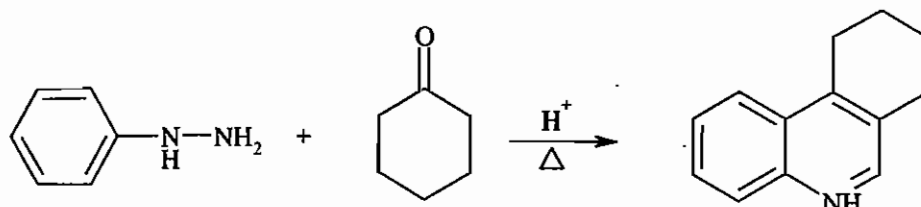
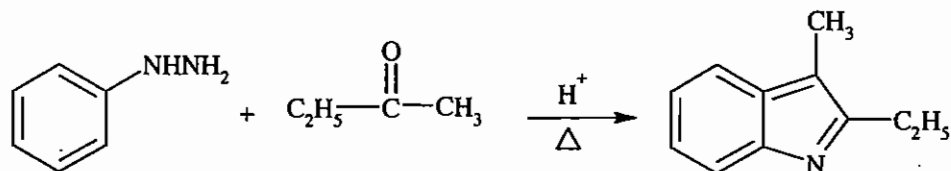
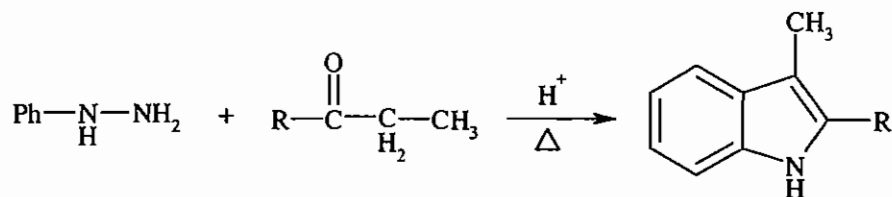
ایندول

مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

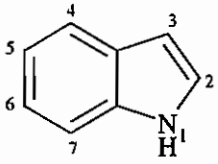


نکته: این مکانیسم در واقع نوآرایی فیشر - ایندول است.

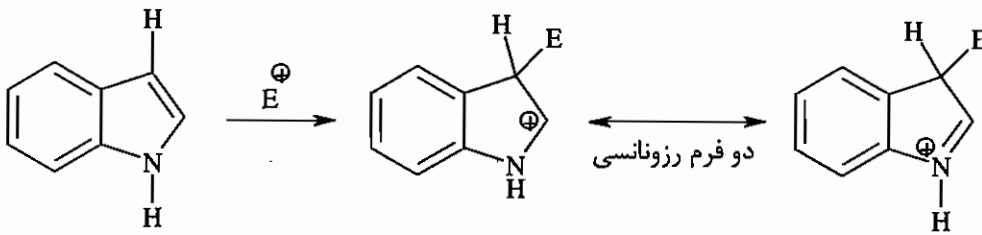
مثال:



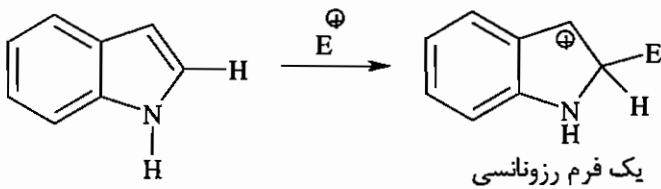
واکنش‌های ایندول:



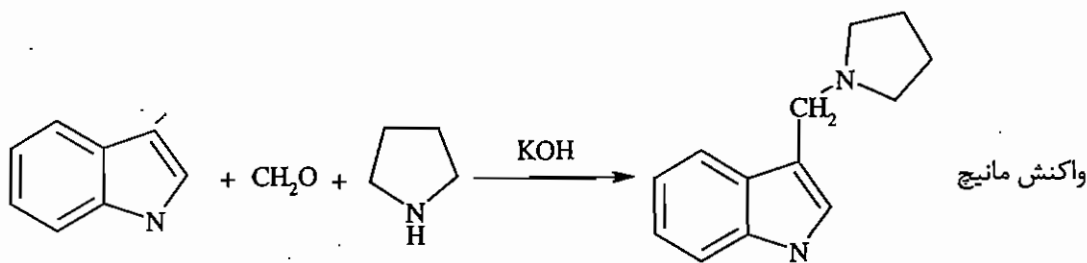
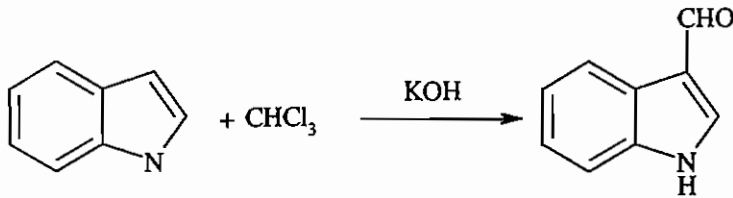
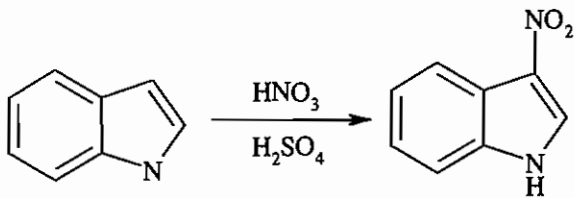
در ایندول یک حلقه بنزنی و یک حلقه پیرولی حضور دارد که حلقه پیرول در واکنش جانشینی الکتروفیلی سریع‌تر شرکت می‌کند. این واکنش‌ها در موقعیت 3 حلقه پیرول انجام می‌شود. زیرا حدواسط جانشینی الکتروفیلی در موقعیت 3 دو فرم رزونانسی دارد که آروماتیسته حلقه کناری نیز حفظ شده است.



ولی با جانشینی در موقعیت 2 فقط یک فرم رزونانسی دارد که آروماتیسته حلقه کناری در آن حفظ شده است.



مثال :

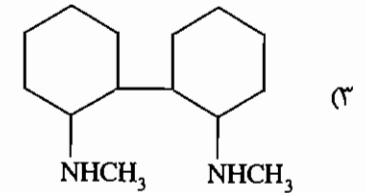
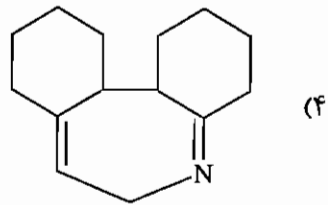
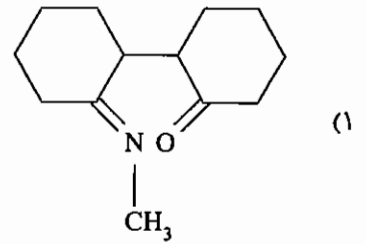
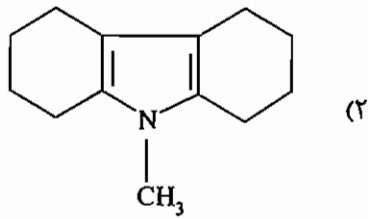
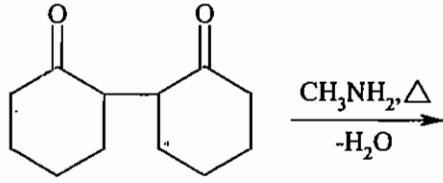


واکنش مانیچ

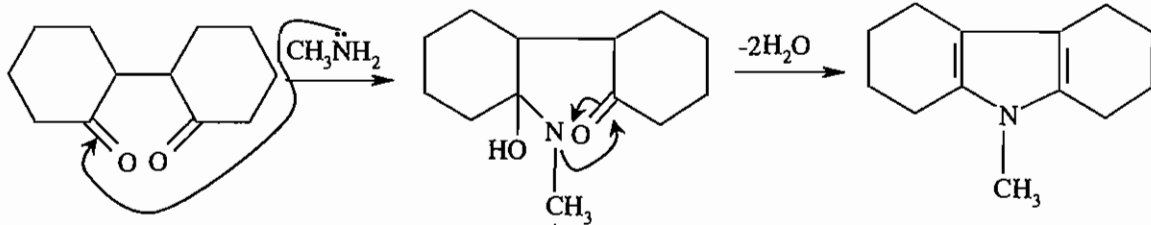
سوالات پایان فصل سیزدهم

۱ - محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۰)

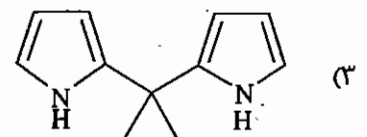
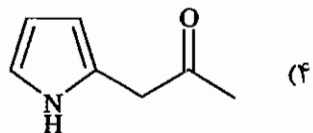
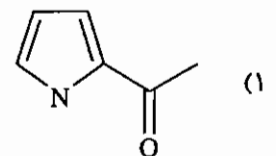
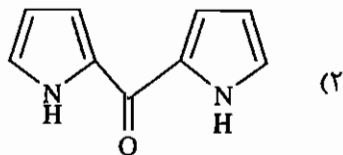
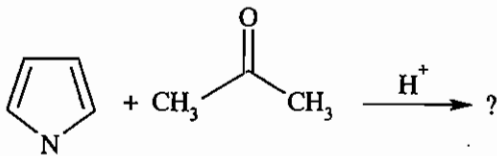


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



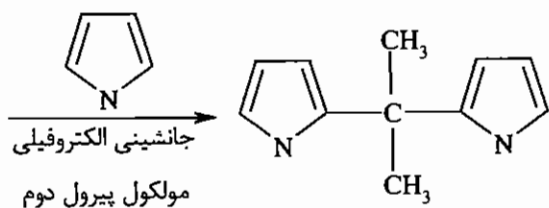
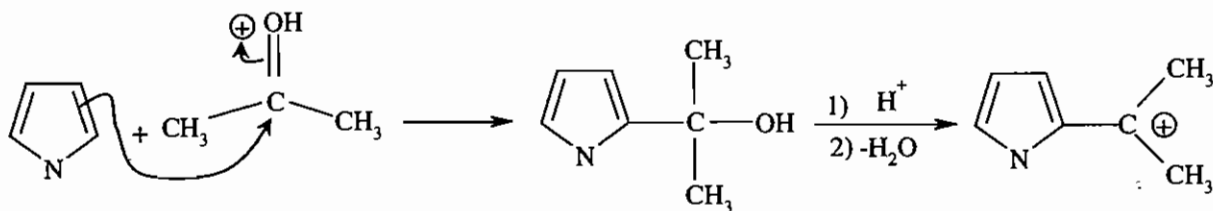
(ورودی ۶۸)

۲ - محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



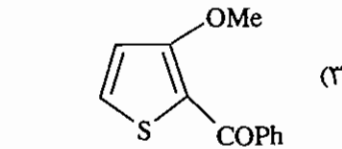
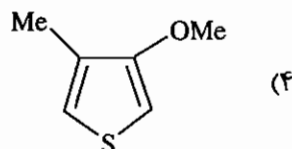
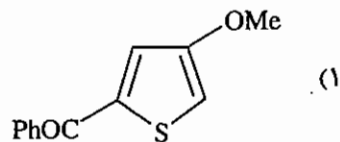
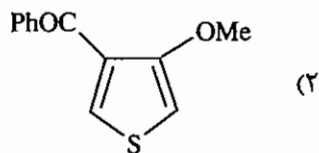
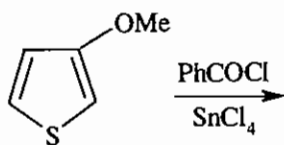
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

پیرول واکنش جانشینی الکتروفیلی را روی موقعیت ۲ انجام می دهد.



۳ - محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۱)



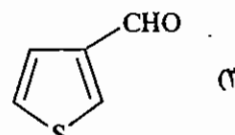
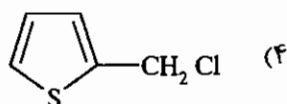
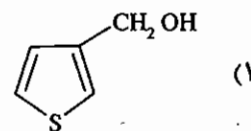
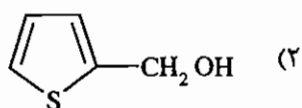
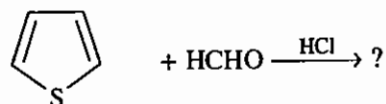
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

اگر استحلاف الکترون دهنده روی موقعیت ۳ تیوفن باشد واکنش جانشینی الکتروفیلی (مانند آسیلاسیون فریدل کرافتس) در

موقعیت ۲ صورت می گیرد.

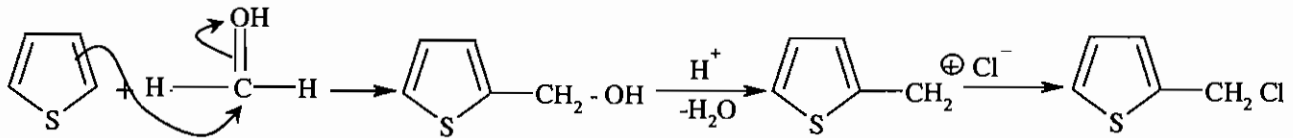
۴ - عمده محصول واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۴)



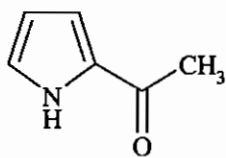
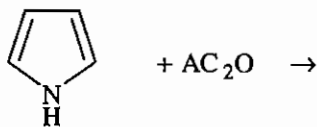
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

جاننشینی الکتروفیلی روی تیوفن در موفقیت ۲ صورت می‌گیرد.

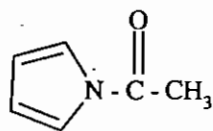


(ورودی ۷۶)

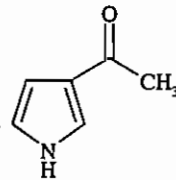
۵- محصول واکنش زیر چیست؟



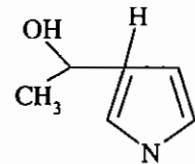
(۴)



(۳)



(۲)

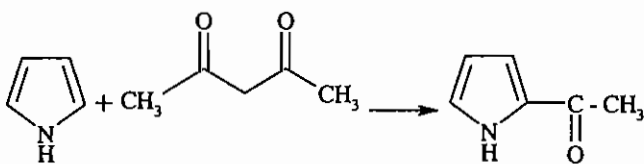


(۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

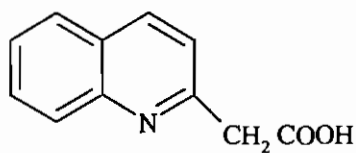
واکنش جاننشینی الکتروفیلی روی پیرول در موقعیت ۲ صورت می‌گیرد. (آسیلاسیون فریدل - کرافتس روی حلقه آروماتیک فعال

پیرول با استفاده از انیدریداستیک اسید).

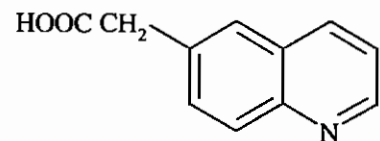


(ورودی ۷۵)

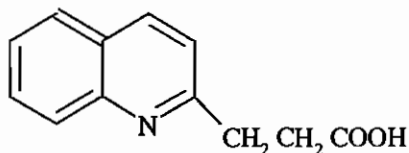
۶- کدام ترکیب گاز CO₂ را آسان‌تر آزاد می‌کند؟



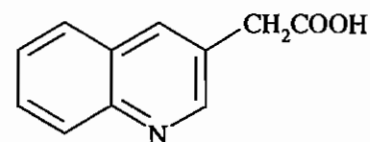
(۲)



(۱)

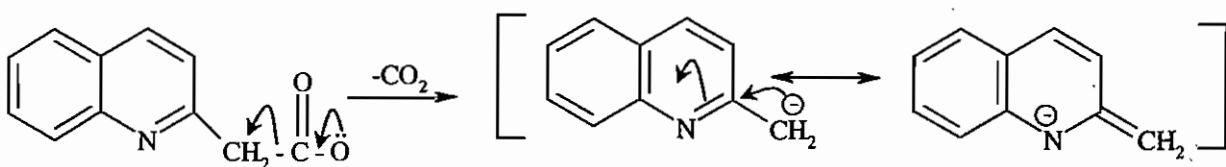


(۴)



(۳)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

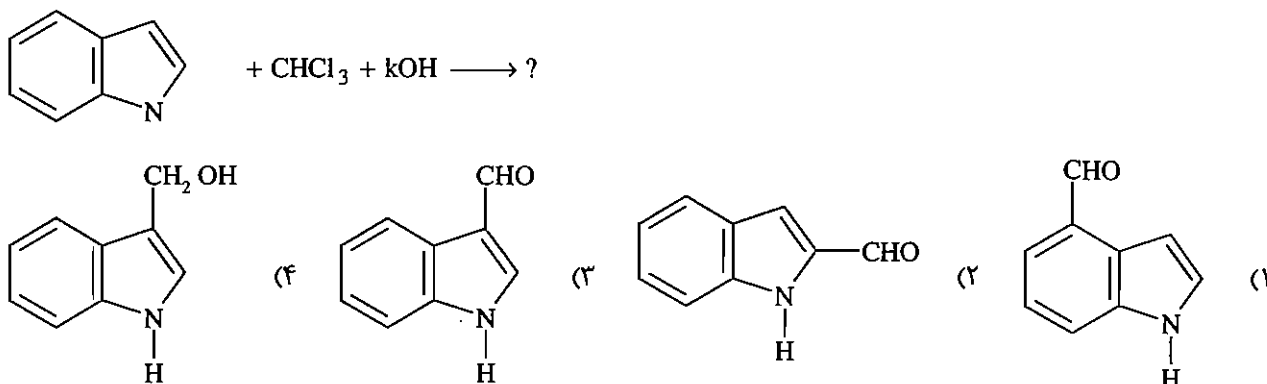


بار منفی روی اتم الکترون‌گاتیو - پایدار

در این ترکیب با خروج گاز CO₂ انیونی حاصل می‌شود که یکی از فرم‌های آن پایدار است.

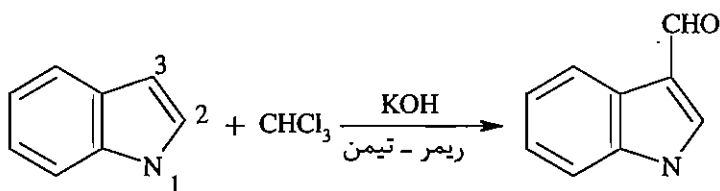
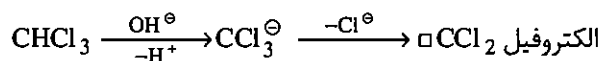
(ورودی ۶۸)

۷- نتیجه واکنش زیر کدام یک از ترکیبات داده شده است؟



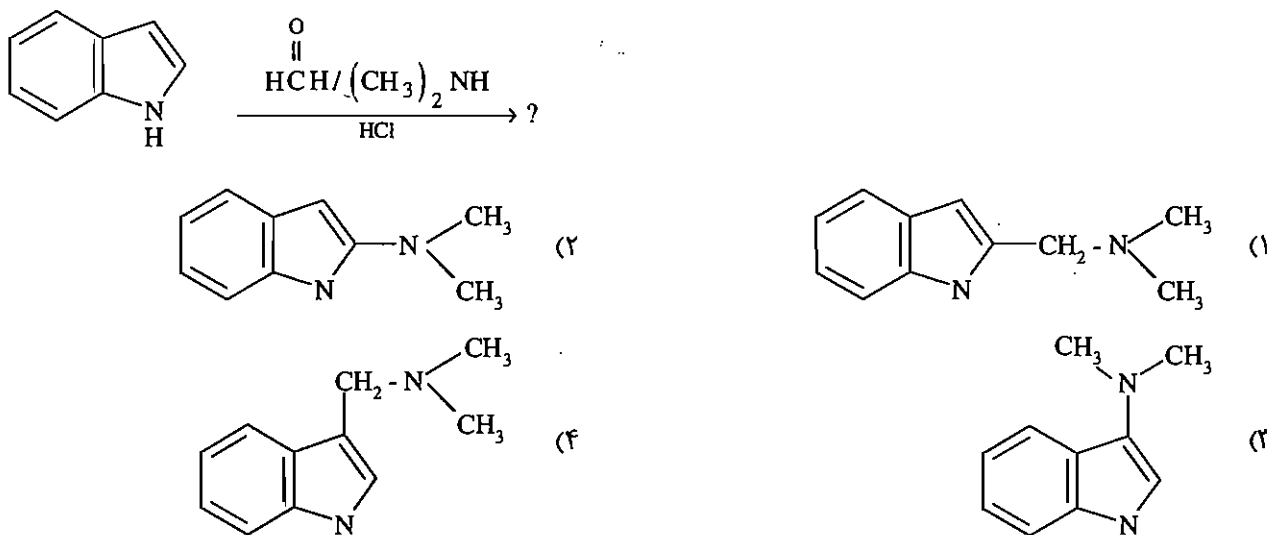
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

واکنش ریمر - تیمن یک واکنش جانشینی الکتروفیلی است که برای ایندول در موقعیت 3 حلقه پیرولی روی می دهد.



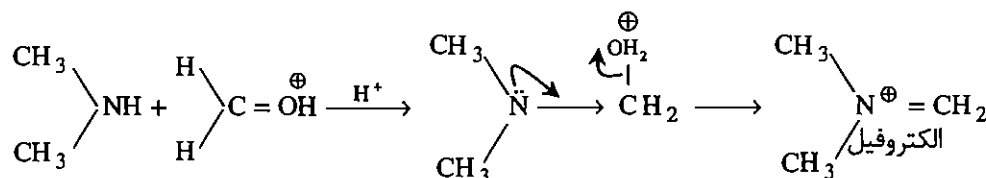
(ورودی ۶۹ و ۷۸ و ۸۵)

۸- محصول واکنش مقابل کدام است؟

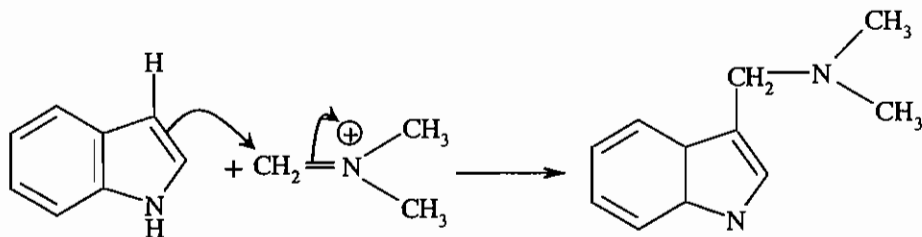


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

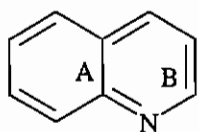
واکنش مانیچ روی ایندول صورت می گیرد. در واکنش مانیچ نمک ایمینیوم حد واسط به عنوان الکتروفیل عمل می کند.



می‌دانیم که واکنش‌های جاننشینی الکتروفیل روی ایندول در موقعیت 3 حلقه پیرول روی می‌دهد.



۹- در واکنش جاننشینی الکتروفیلی روی کینولین الکتروفیل روی کدام حلقه در کدام موقعیت قرار می‌گیرد؟ (ورودی ۷۱)



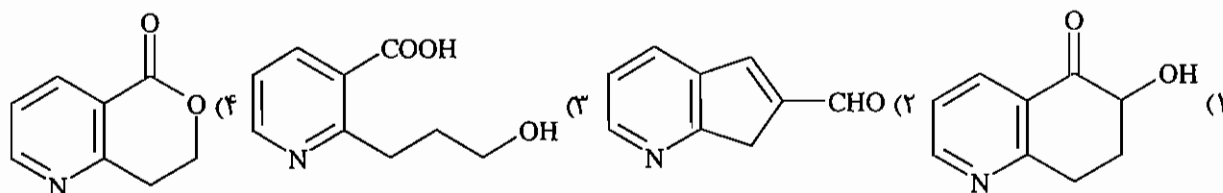
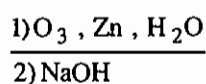
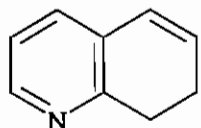
(۱) حلقه B - موقعیت 3 (۲) حلقه A - موقعیت 5 (۳) حلقه A - موقعیت 8 (۴) حلقه A - موقعیت 5 و 8

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

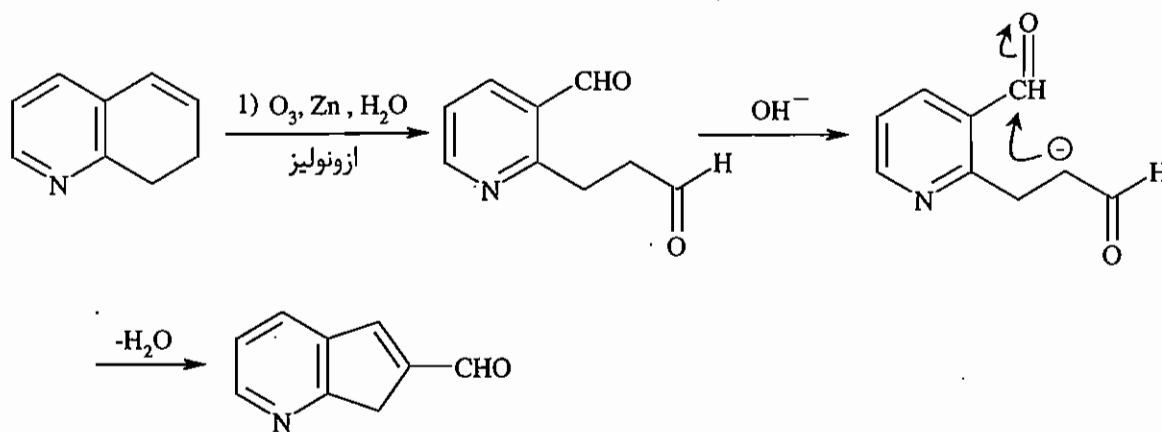
واکنش‌های جاننشینی الکتروفیل کینولین روی حلقه بنزنی و در موقعیت 5 و 8 انجام می‌شود.

(ورودی ۸۱)

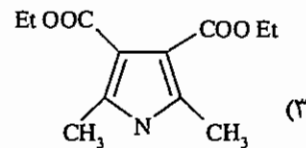
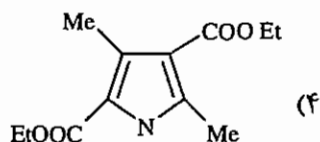
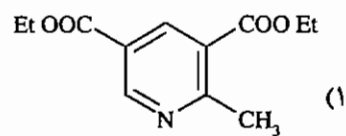
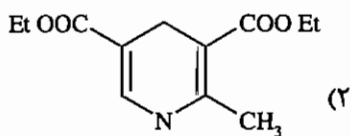
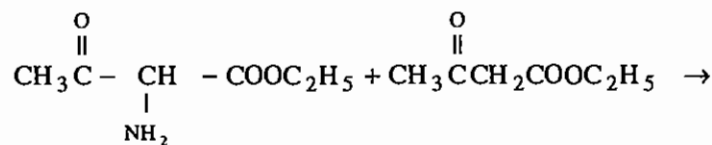
۱۰- محصول واکنش مقابل چیست؟



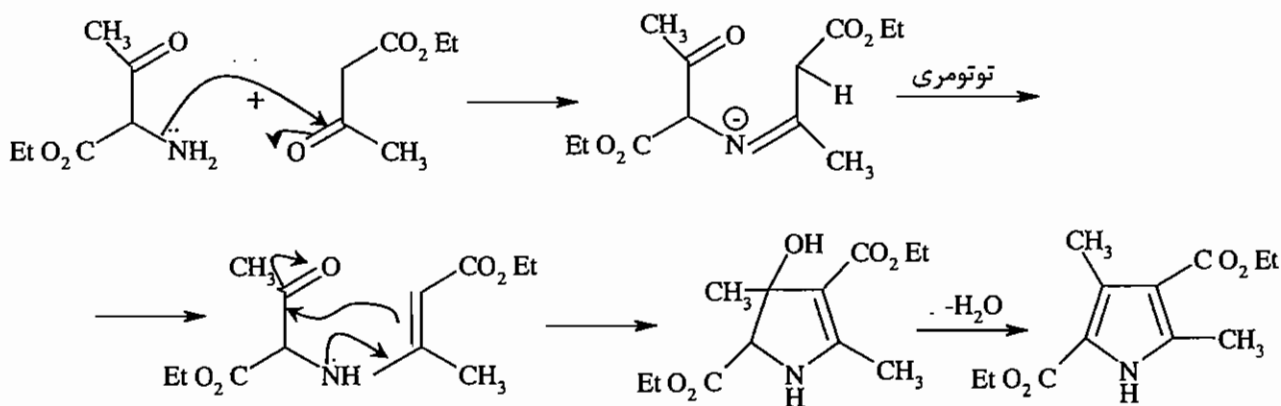
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



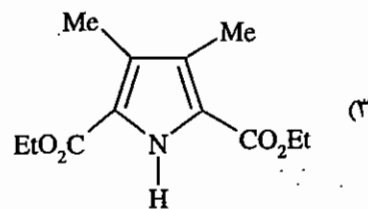
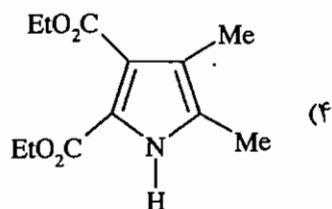
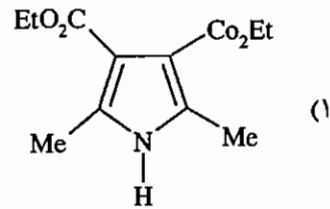
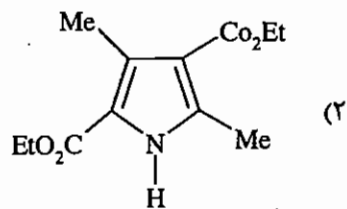
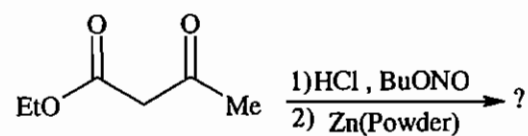
(ورودی ۸۱)



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

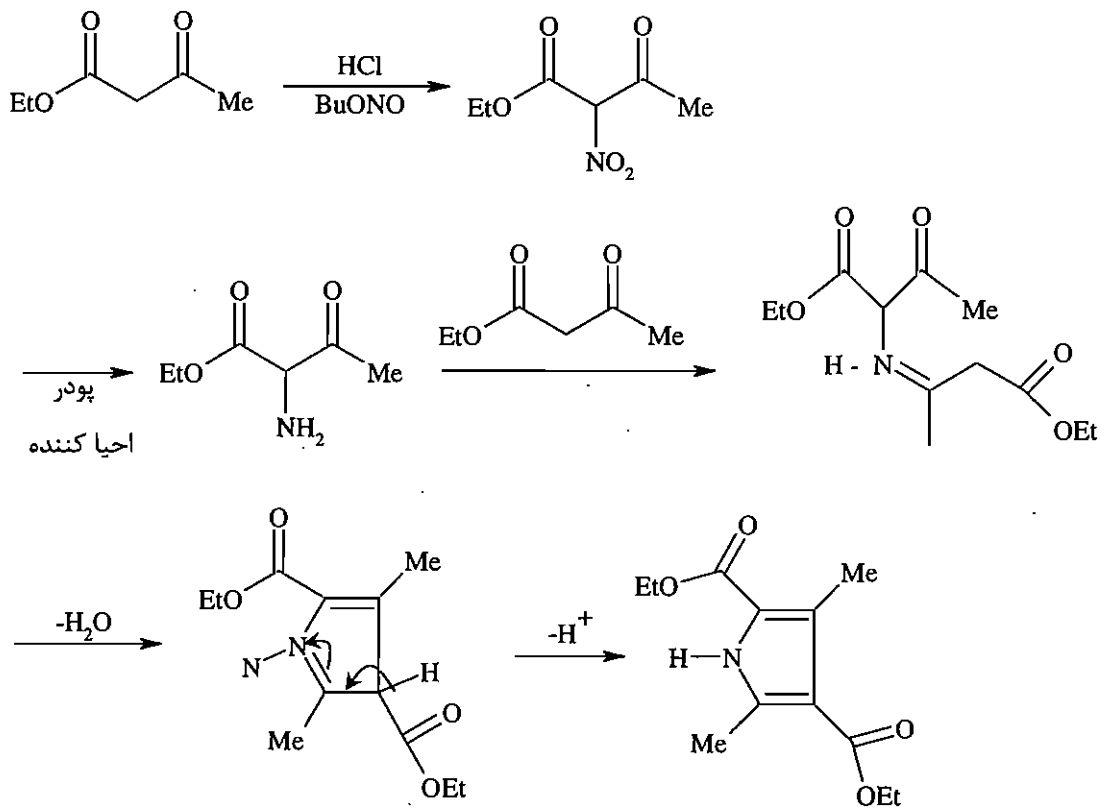


(ورودی ۸۶)



۱۲ - محصول واکنش زیر کدام است؟

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.
مکانیسم:



فصل چهاردهم

کربوهیدرات‌ها

کربوهیدرات‌ها

قندها شامل سه دسته مونوساکاریدها، دی‌ساکاریدها و پلی‌ساکاریدها هستند. مونوساکاریدها به دو دسته آلدوز و کتوز تقسیم می‌شوند:

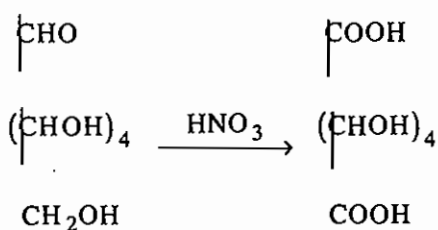
آلدوز: قندهایی هستند که دارای عامل آلدئیدی هستند. مثل گلوکز (آلدوهگروز)

کتوز: قندهایی هستند که دارای عامل کتونی هستند. مثل فروکتوز (۲- کتوهگروز)

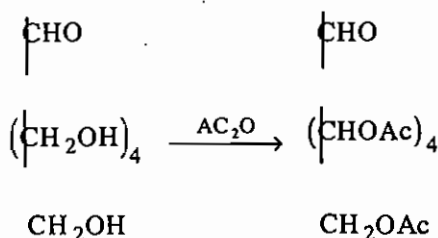
نکته : به قندهای با 5 کربن پنتوز و به قندهای با شش کربن هگروز گفته می‌شود.

واکنش‌های قندها

۱- اثر نیتریک اسید: نیتریک اسید عامل آلدئیدی و الکل نوع اول قندها را اکسید می‌کند.

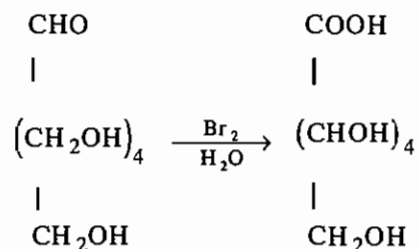


۲- افزایش استیک انیدرید : با افزایش انیدرید استیک تمام OH های قند آسید دار می‌شوند.



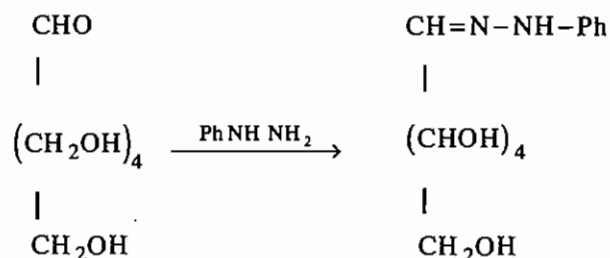
۳- اثر آب برم: آب برم آلدوزها را به اسید اکسید می‌کند ولی برکتوزها بی‌اثر است. با این روش می‌توان آلدوزها را از کتوزها

تشخیص داد.



۴- واکنش با فنیل هیدرازین:

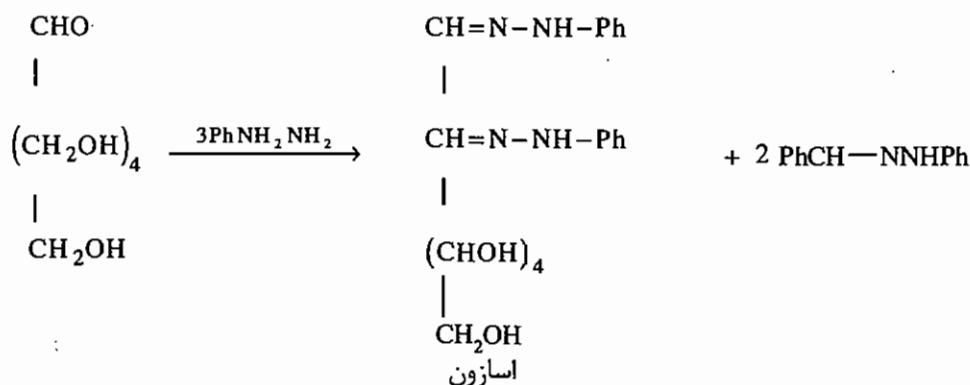
اگر از یک مول فنیل هیدرازین استفاده کنیم فقط با عامل آلدئیدی و واکنش داده و فنیل هیدرازون مربوطه را می‌دهد.



مثال :

فنیل هیدرازون

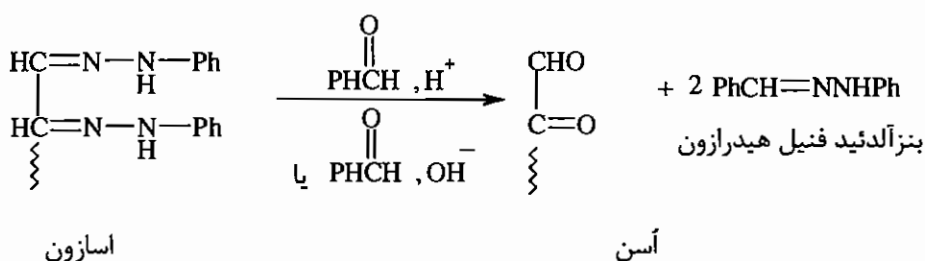
ولی اگر از فنیل هیدرازین اضافی استفاده شود، واکنش مرحله دیگر نیز پیش رفته و اسازون را تولید می‌کند.



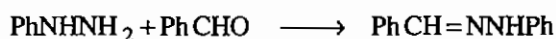
در واقع دومین مول فنیل هیدرازین عامل الکلی کنار عامل آلدئید را به‌طور نامعلومی اکسید می‌کند و سومین مول فنیل هیدرازین

با گروه کربونیل حاصله و واکنش می‌دهد.

با خارج کردن گروه‌های فنیل هیدرازین در محیط اسیدی یا بازی در حضور بنز آلدئید ترکیبی به نام آسن حاصل می‌شود.



در اثر هیدرولیز اسازون، فنیل هیدرازین تولید می‌شود که با بنزآلدئید واکنش می‌دهد.

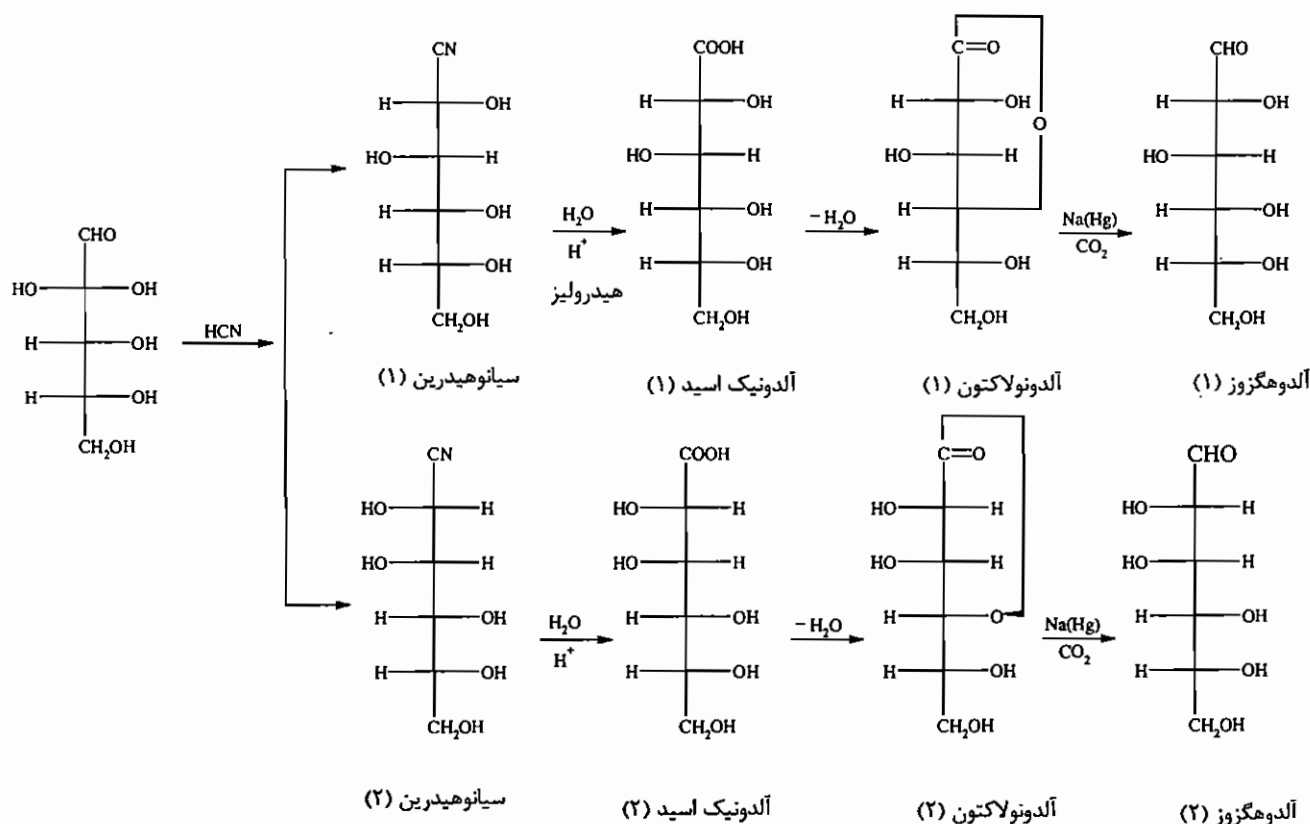


در نتیجه واکنش کاملاً به سمت راست پیش می‌رود. زیرا فنیل هیدرازین تولید شده مصرف می‌شود.

۵- طول کردن زنجیر کربنی قندهای آلدوز، سنتز کلیانی - فیشر:

در این روش یک آلدوز به آلدوز دیگری تبدیل می‌شود که در زنجیر کربنی یک کربن بیشتر دارد. این واکنش با افزایش HCN و

هیدرولیز سیانو هیدرین ایجاد شده به اسید و سپس کاهش اسیدها به آلدوز مربوطه، انجام می‌شود.



نکات :

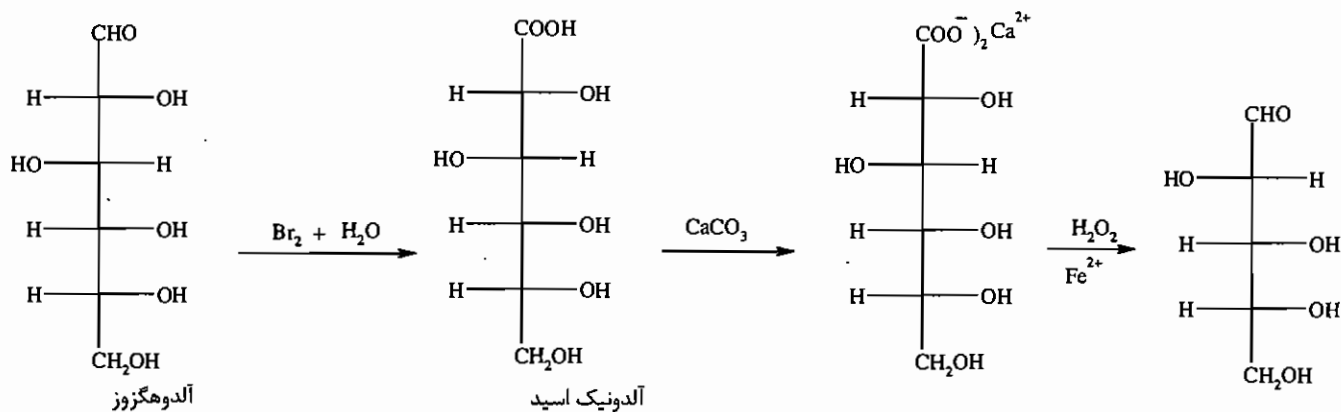
۱- سیانو هیدرین (۱) و (۲) و همچنین آلدوهگروز (۱) و (۲) نسبت به هم دیاسترئومر هستند. این دیاسترئومرها اختلافشان در کنفیگوراسیون کربن شماره ۲ است و کنفیگوراسیون بقیه کربن‌های کایرال یکسان است. به دیاسترئومرهایی که اختلافشان در کنفیگوراسیون کربن شماره ۲ باشد اپیمر می‌گویند. یعنی آلدوز (۱) و (۲) با هم اپیمر هستند.

۲- فیشر از ملغمه سدیم و جیوه برای کاهش لاکتون‌ها به آلدوز استفاده می‌کرد. امروزه از افزودن NaBH_4 به محلول آبی، آن‌ها را به آلدوز کاهش می‌دهند.

۳- قندهای به دست آمده دیاسترئومر (اپیمر) هستند. پس خصوصیات فیزیکی متفاوتی دارند و قابل جداسازی هستند.

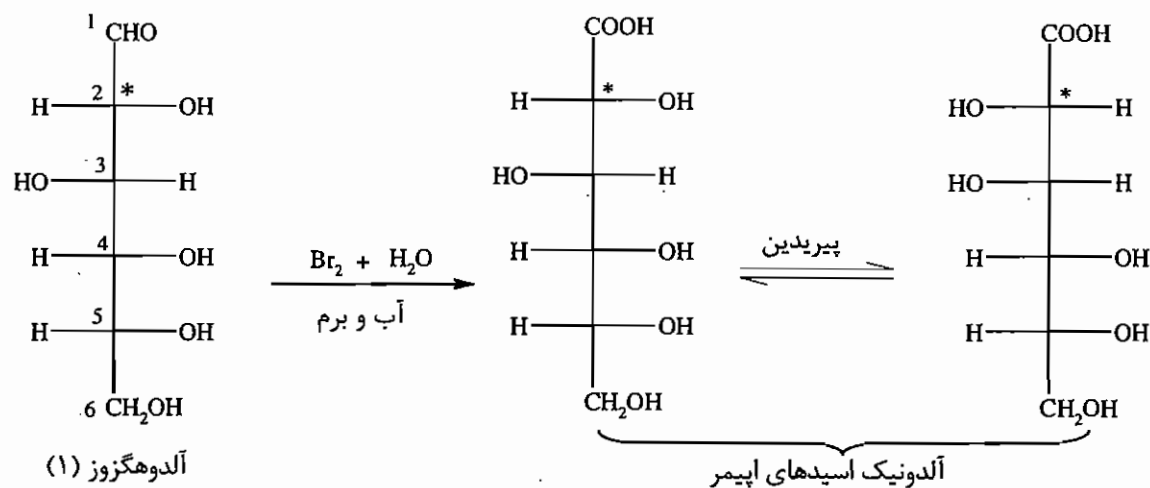
۶- کوتاه کردن زنجیر کربنی آلدوزها - تنزل راف:

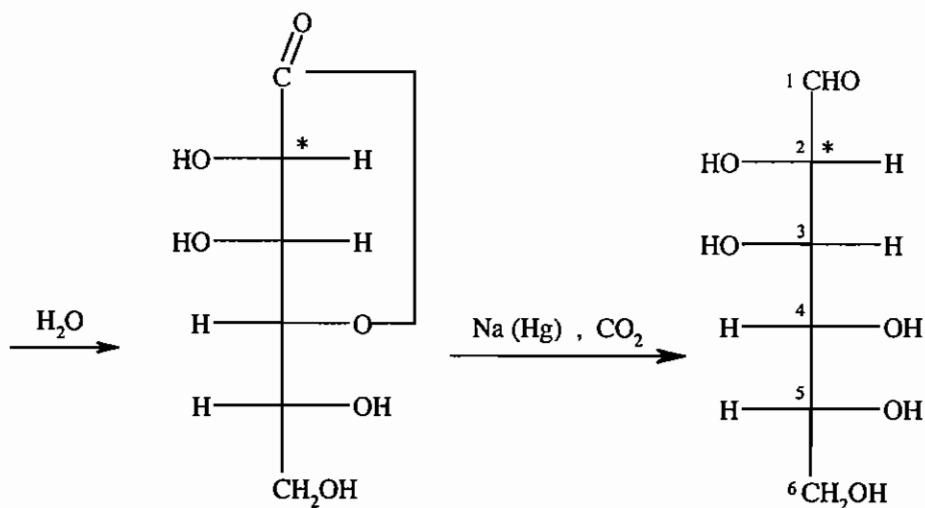
در این روش ابتدا آلدوز را با استفاده از آب برم به اسید مربوطه اکسید می‌کنند و سپس نمک کلسیم این اسید را توسط آب اکسیژنه در حضور Fe^{+3} به آلدوز با یک کربن کمتر تبدیل می‌کنند.



۷- تبدیل یک آلدوز به اپیمرش:

در حضور یک آمین نوع سوم به ویژه پیریدین، بین یک آلدونیک اسید و اپیمرش با هم تعادل برقرار می‌شود و یک آلدوز به اپیمرش تبدیل می‌شود. زیرا تنها کنفیگوراسیون C_2 تحت تأثیر قرار می‌گیرد.





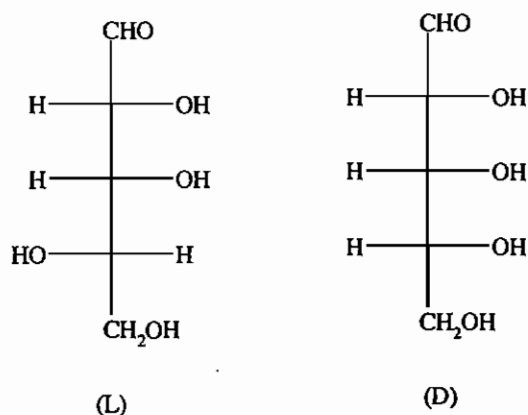
آلدونولاکتون

آلدوهگوز (۲)

نکته: آلدوهگوز (۱) و (۲) تنها در کنفیگوراسیون کربن شماره ۲ با هم اختلاف دارند یعنی اپیمرند.

خانواده‌های نوری D و L:

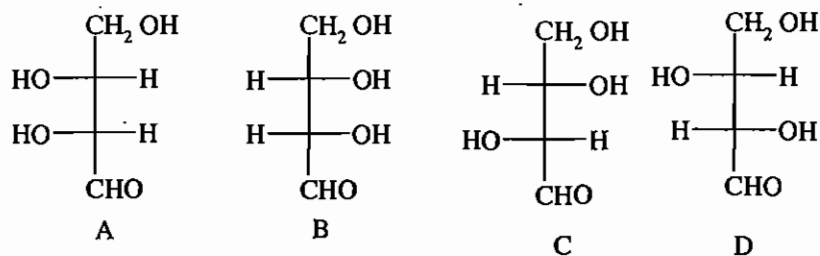
استفاده از علائم D, L روشی برای تعیین کنفیگوراسیون قندها است. هرگاه فرم فیشری را برای قندها در نظر بگیریم که CHO به سمت بالا باشد. اگر گروه عاملی آخرین مرکز کایرال در سمت راست باشد به آن D و اگر در سمت چپ باشد به آن L می‌گوئیم.



نکته: روش آسان‌تر این است که اگر کنفیگوراسیون آخرین مرکز کایرال R بود به آن D و اگر S بود به آن L نسبت می‌دهیم.

(ورودی ۸)

تمرین: از ترکیب‌های زیر کدام پیکربندی D دارند؟



C و A (۴)

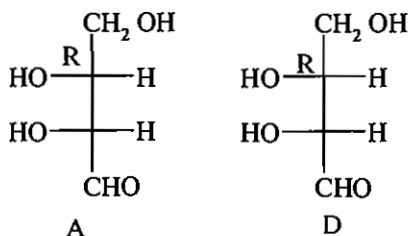
D و A (۳)

C و B (۲)

D و B (۱)

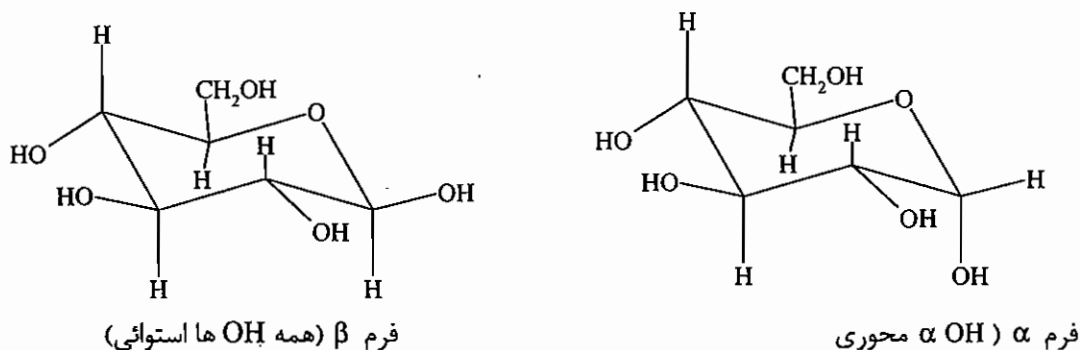
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

اگر فرم فیشر برای مولکول قند را در نظر بگیریم و سپس از طرف عامل آلدئیدی مراکز کایرال را در نظر بگیریم اگر آخرین مرکز کایرال R به آن D و اگر S بود به آن L می‌گوئیم.



ساختمان حلقوی قندها:

شواهدی وجوددارند که برخلاف تصورات اولیه قندها ملکول‌های راست زنجیر نیستند. زیرا که گلوکز به تمام معرف‌هایی که آلدئیدها به آنها جواب مثبت می‌دهند جواب نمی‌دهد. مثلاً به معرف شیف و بندیکت جواب مثبت نمی‌دهد یا با بی‌سولفیت سدیم واکنش افزایشی نمی‌دهد، ولی به معرف تالتر جواب مثبت می‌دهد. نتیجه این‌که گلوکز و قندها سیستم زنجیری ندارند، بلکه باید به صورت ساختار حلقوی باشند. این ترکیبات به صورت حلقه‌های همی استال و همی کتال قراردارند، گلوکز به صورت دو فرم همی استال زیر قرار دارد.

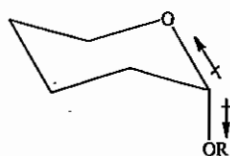


نکات :

۱- فرم β, α تنها در کنفیگوراسیون یک مرکز با هم اختلاف دارند، یعنی دیاسترنومر هستند. زیرا اختلافشان در کنفیگوراسیون کربن شماره (۱) است. به دیاسترنومرهایی که اختلافشان در کنفیگوراسیون کربن شماره (۱) باشد **آنومر** می‌گویند. آنومرها α و β هستند.

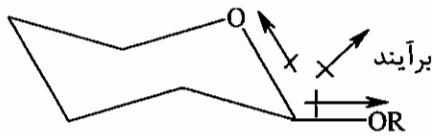
۲- در گلوکز فرم β غالب است.

۳- در حلال‌های غیرقطبی یا با قطبیت کم یا در حالت بلوری آنومر α فرم عمده است. زیرا کمترین ممان دوقطبی را دارد که مناسب حلال‌های غیرقطبی است.



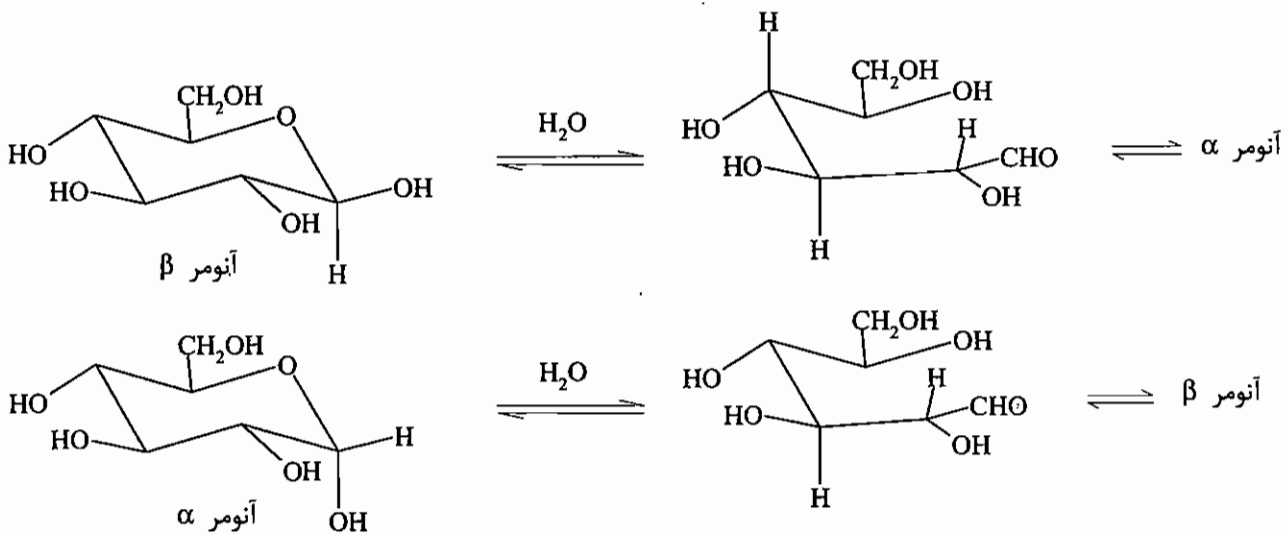
جهت ممان‌های دوقطبی همدیگر را خنثی می‌کنند.

اما در حلال‌های قطبی به خصوص حلال‌های پروتیک آنومر β ، آنومر عمده است. زیرا قطبیت این آنومر بیشتر است.

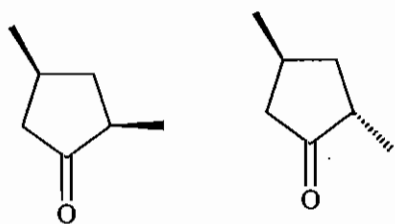


۴- وقتی قندها در آب حل می‌شود مقداری از حالت حلقوی همی‌استال خارج شده به فرم زنجیر باز تبدیل می‌شوند. پس به بعضی از تست‌های آلدئیدها مثل تست تالنز که حساسیت بالایی دارند، پاسخ مثبت می‌دهند.

۵- اگر یکی از آنومرهای گلوکز را در آب حل کنیم مقدار از آن به زنجیر باز تبدیل می‌شود که با فرم آنومری دیگرش در تعادل می‌باشد. به این عمل موتاروتاسیون گفته می‌شود.



تمرین : دو ترکیب زیر چه نسبتی باهم دارند؟



۳ و ۱ (۴)

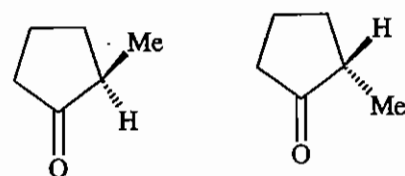
۳) دیاسترئومرند.

۲) آنانتیومرند.

۱) اپی‌مرند.

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد. در کنفیگوراسیون کربن شماره ۲ متفاوتند.

تمرین : در ترکیب زیر چه نسبتی با هم دارند؟



۱) آنانتیومرند.

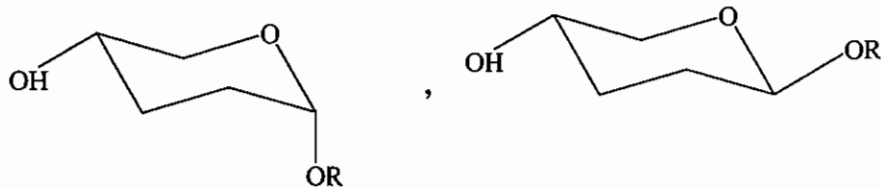
۲) اپی‌مرند.

۳) دیاسترئومرند.

۴) آنومرند.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

تمرین : دو ترکیب زیر چه نسبتی با هم دارند؟



(۲) دیاسترئومرند.

(۴) ۱ و ۲

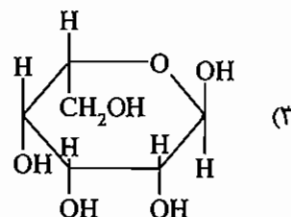
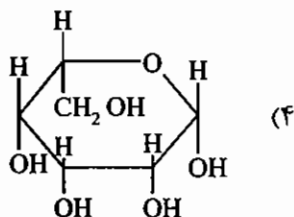
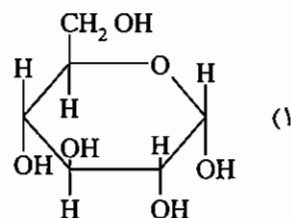
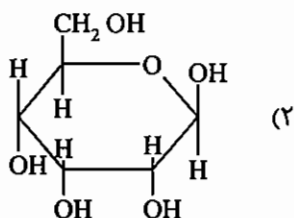
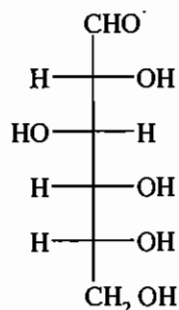
(۱) آنومرند.

(۳) اپیمرند.

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد. در کنفیگوراسیون کربن ۱ اختلاف دارند در نتیجه آنومر و دیاسترئومر هستند.

تمرین : ساختمان هاورث α - D - گلوکز کدام است؟

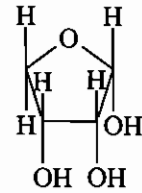
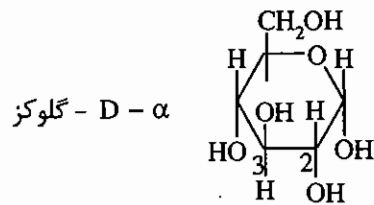
(ورودی ۷۳)



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در طرح هاورث ساختار سه بعدی واقعی مولکول قند نشان داده می‌شود. در این طرح اتر حلقوی با رسم خطوط به صورت یک پنج یا شش ضلعی رسم می‌شود. کربن آنومری در سمت راست و اکسیژن اتری در بالا قرار می‌گیرد. استخلاف‌های بالا و پایین حلقه به خطوط افقی متصل می‌شوند. برای نسبت دادن طرح هاورث به یک ساختار سه بعدی، پیوند حلقه در پایین (بین C_2 و C_3) در جلوی صفحه قرار داده می‌شود، در حالی که پیوندهای حاوی اکسیژن در پشت در نظر گرفته می‌شوند. در یک طرح هاورث برای آنومر

α ، گروه OH در کربن آنومری به سمت پایین متمایل است، در حالی که در آنومر β در سمت بالا است. همچنین در طرح هاورث گروه CH_2OH به سمت بالا است.

آنومر α 

گروه CH_2OH به سمت بالا است.

(ورودی ۷۳)

تمرین : ساختار سلولز با کدام مورد مطابقت دارد؟

(۲) پلی گلوکز با پیوندهای 1 و 4 - گلیکوزیدی β

(۱) پلی گالاکتوز با پیوندهای 1 و 4 - گلیکوزیدی β

(۴) پلی مانوز با پیوندهای 1 و 4 - گلیکوزیدی β

(۳) پلی فروکتوز با پیوندهای 1 و 4 - گلیکوزیدی β

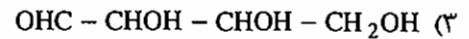
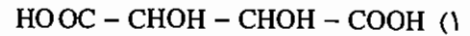
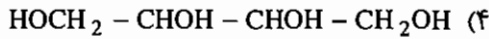
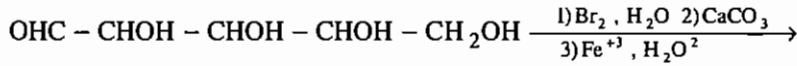
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

سلولز یک پلی ساکارید است که از مولکولهای گلوکز با پیوندهای 1 و 4 - گلیکوزیدی β تشکیل شده است.

سؤال‌های پایان فصل چهاردهم

۱ - محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۸)

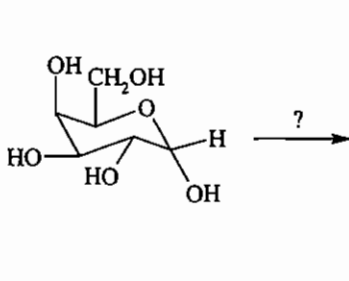


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

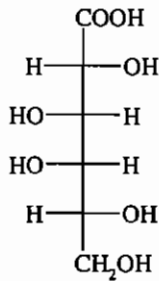
تنزل راف را نشان می‌دهد که آلدوزها را به آلدوزی با یک کربن کمتر تبدیل می‌کند.

۲ - واکنش‌گر مناسب تبدیل زیر چیست؟

(ورودی ۸۵)



CvO₃ (۴)



KMnO₄ (۳)

HNO₃ (۲)

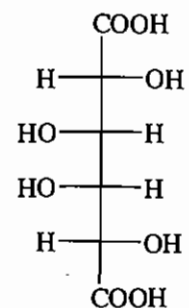
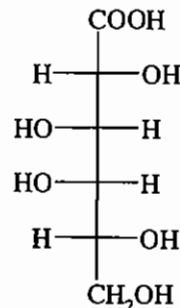
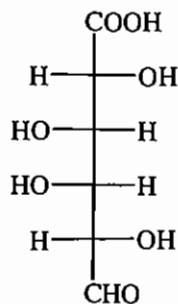
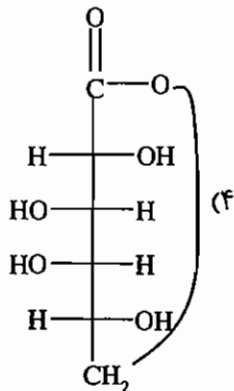
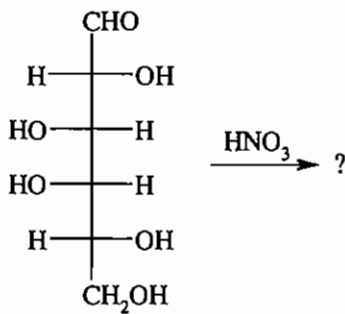
Br₂/H₂O (۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

متن درس

۳ - محصول واکنش کدام است؟

(ورودی ۸۴)

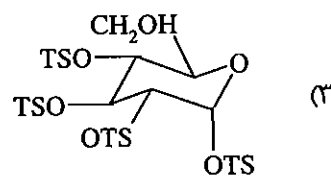
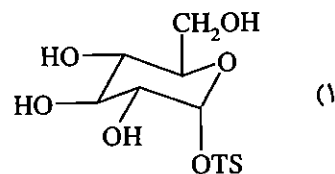
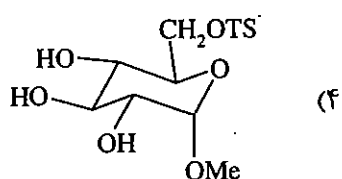
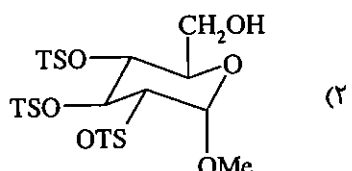
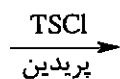
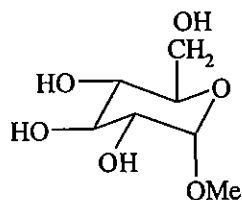


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

متن درس

۴ - محصول واکنش قند زیر با $TsCl$ کدام است؟

(ورودی ۸۵)

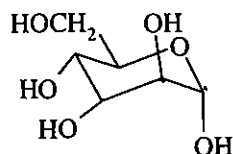
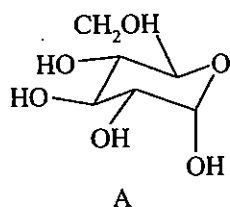


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

گروه الکل با کمترین مزاحمت فضایی راحت تر توسط توسیل دار می شود.

۵ - دو مولکول قند زیر نسبت به هم؟

(ورودی ۶۸ و ۷۰)



(۲) دیاستریومرند.

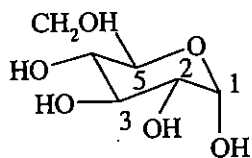
(۱) آنانتیومرند.

(۴) گزینه ۲ و ۳

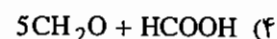
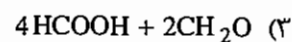
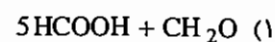
(۳) اپی مرند.

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

اختلاف دو قند در کنفیگوراسیون کربن شماره ۲ است که اپی مر و دیاسترئومرند.

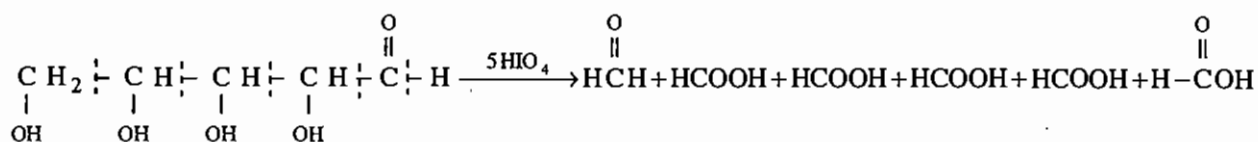


۶- محصولات حاصل از اکسیداسیون D-گلوکز در محلول آبی HIO_4 کدامند؟



حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

از محل‌های نشان داده شده می‌شکنیم و به جای هر پیوند شکسته شده یک HO قرار می‌دهیم. اگر روی یک کربن ۲ یا ۳ گروه OH باشد ناپایدار است و به علت ناپایداری آب حذف می‌شود. (فصل الکل‌ها)



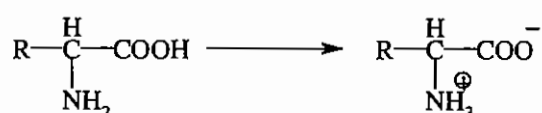
فصل پانزدهم

پروتئین‌ها و نوکلئیک اسیدها

پروتئین‌ها و نوکلئیک اسیدها

ساختمان آمینواسیدها:

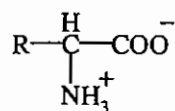
آمینواسیدها ترکیباتی با دو عامل اسیدی و آمینی هستند.



آمینو اسیدها توانایی ساختن زنجیرهای پلی آمیدی سازنده پروتئین‌ها را دارند.

نکات :

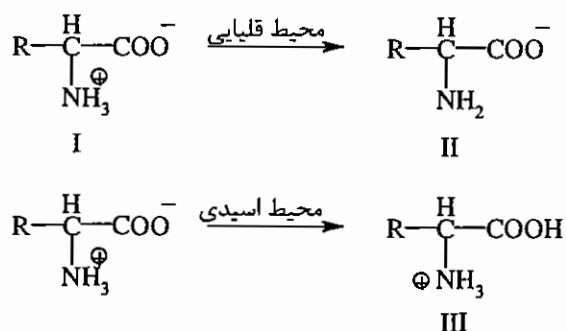
- ۱- باتوجه به این‌که آمینواسیدها به فرم نمک هستند، دمای ذوب بالایی دارند و معمولاً در این دمای بالا تجزیه می‌شوند.
- ۲- باتوجه به فرم نمک بودنشان در حلال‌های غیرقطبی نامحلول هستند ولی به مقدار قابل ملاحظه در آب حل می‌شوند.
- ۳- محلول‌های آن‌ها مانند محلول‌های آبی اجسام با ممان دوقطبی بالا عمل می‌کند. زیرا به صورت:



هستند.

نقطه ایزوالکتریک آمینواسیدها

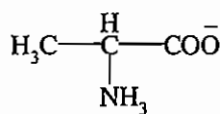
یک آمینواسیدها در محیط قلیایی یا اسیدی به فرم‌های زیر است:



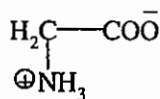
چنانچه محلول یک آمینواسید در میدان الکتریکی قرار گیرد، در محلول اسیدی کاتیون III مناسب است و آمینواسیدها به سمت کاتد (قطب منفی) می‌روند. ولی در محیط قلیایی آنیون II مناسب است و آمینواسیدها به سمت آنود (قطب مثبت) می‌روند. اگر II و III در توازن باشند، مهاجرتی روی نمی‌دهد. در چنین شرایطی هر مولکول در فواصل زمانی کاملاً یکسان به صورت یک یون مثبت و نیز یک یون منفی وجود دارد و هرگونه حرکتی در جهت یک الکترود متعاقباً با حرکت مخالف در جهت الکترود دیگر خنثی می‌شود. در نتیجه هیچ مهاجرتی به هیچکدام از قطب‌ها صورت نمی‌گیرد. به غلظت پروتون (pH) محلولی که در آن یک آمینواسید تحت تأثیر میدان الکتریکی مهاجرت نمی‌کند نقطه ایزوالکتریک آن آمینواسید می‌گویند. در نقطه ایزوالکتریک، یک آمینواسید حداقل انحلال‌پذیری را در محلول دارد.

آمینواسیدهای ساده:

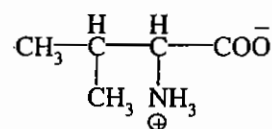
ساده‌ترین آمینواسیدها عبارتند از:



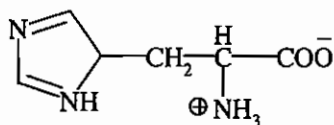
آلانین



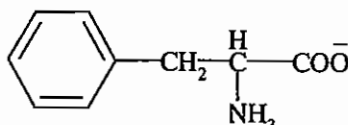
گلیسین



والین



هیستیدین



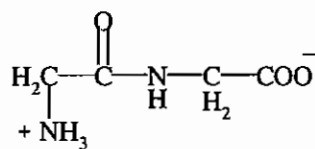
فنیل آلانین

پپتیدها: پپتیدها آمیدهایی هستند که از اثر متقابل گروه‌های آمینو و کربوکسیل آمینواسید تشکیل می‌شوند. در چنین ترکیباتی

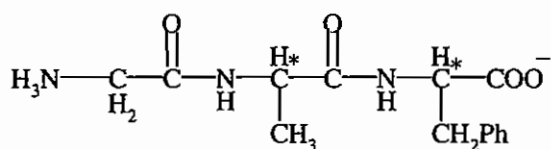
گروه آمیدی $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ به نام اتصال پپتیدی وجود دارد.

مثال:

دی پپتید گلیسین - گلیسین (گلیسیل گلیسین) Gly—Gly



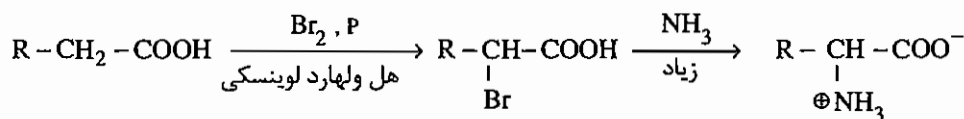
تری پپتید گلیسین - آلانین - فنیل آلانین (گلیسیل آلانیل فنیل آلانین) Gly—Ala—Pha



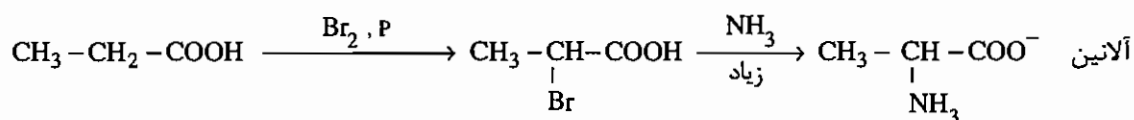
دو مرکز کایرال دارد

روش‌های سنتز آمینواسیدها:

۱- آمونولیز مستقیم α - هالواسیدها:

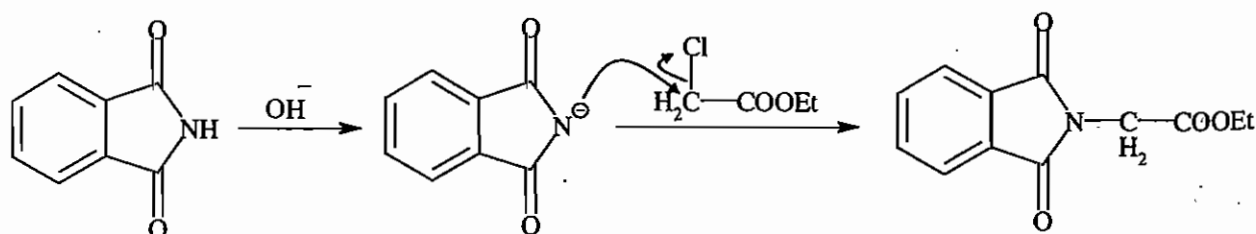
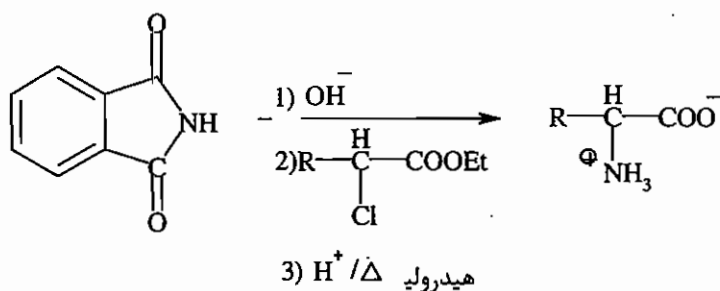


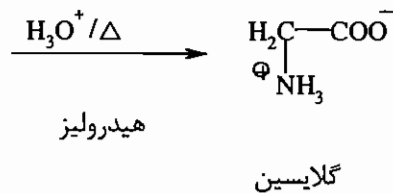
مثال :



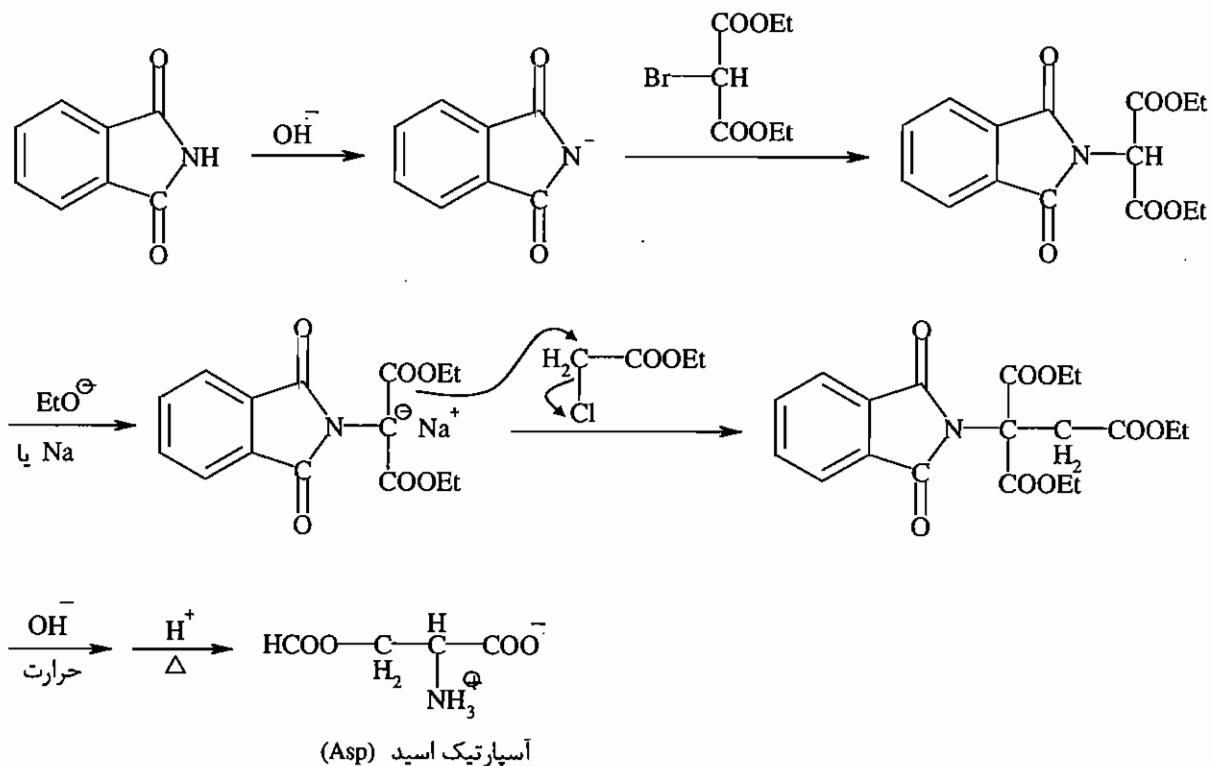
۲- سنتز به روش گابریل:

در این روش از فنالیمید استفاده می‌شود:

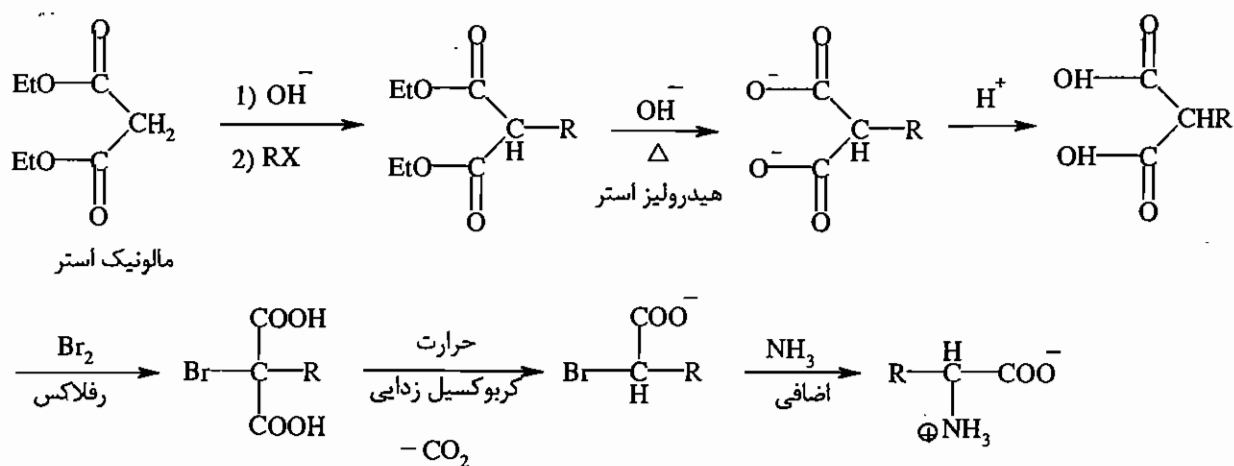




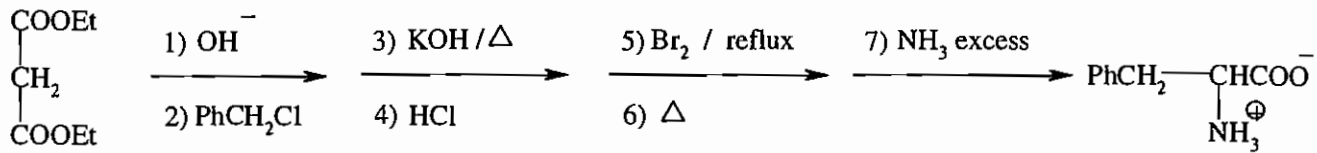
مثال :



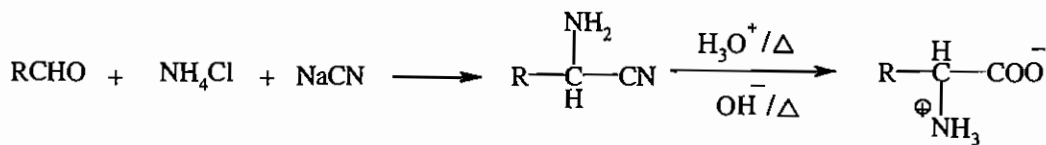
۳- استفاده از مالونیک استر:



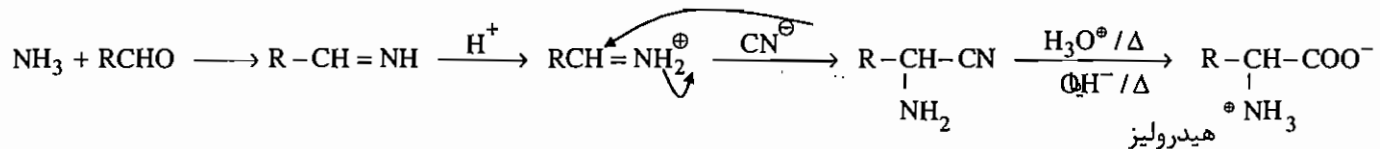
مثال :



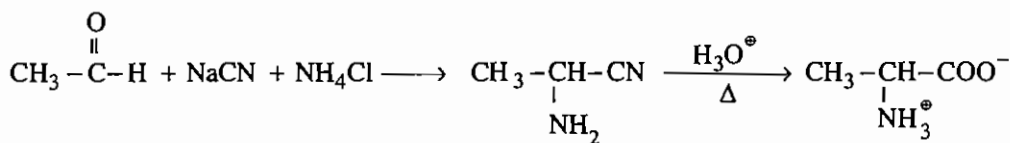
۴- روش استرکر:



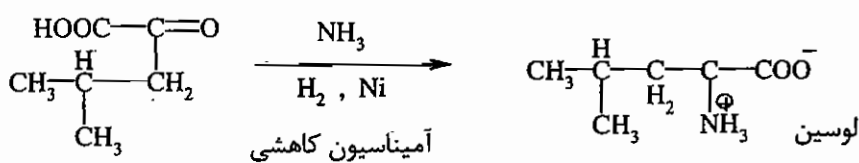
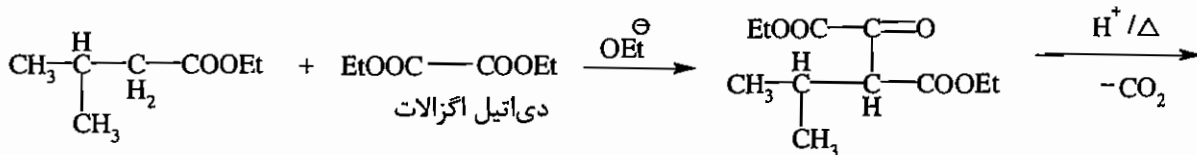
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



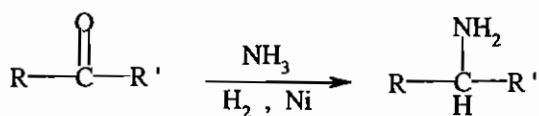
مثال :



۵- آمیناسیون کاهشی در سنتز لوسین:



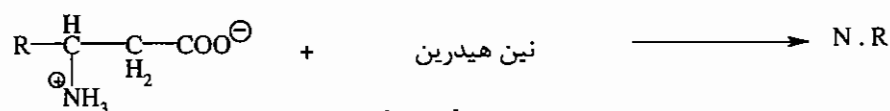
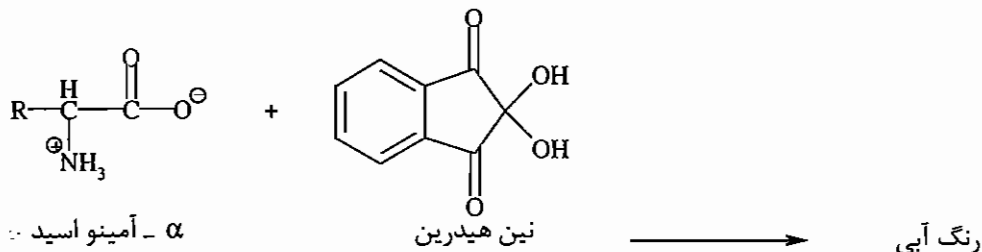
یادآوری: آمیناسیون کاهشی



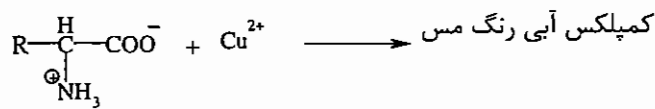
شناسایی آمینواسیدها:

برای شناسایی آمینواسیدها از دو روش زیر استفاده می‌شود.

۱- تست نین هیدرین: α - آمینواسیدها و β - آمینواسیدها با نین هیدرین واکنش داده و یک رنگ آبی را تولید می‌کنند.

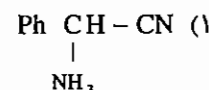
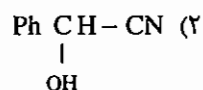
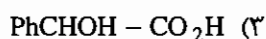
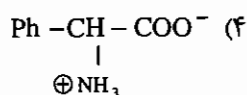
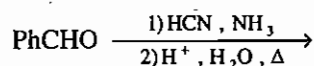


۲- α - آمینواسیدها هم‌چنین با سولفات مس II واکنش داده و کمپلکس مس با رنگ آبی تند را ایجاد می‌کنند.



تمرین: محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۷)



حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

سنتز اسیدهای آمینه به روش استرکر

تمرین: تری‌پتیدی به ساختار Gly - Ala - Pha چند ایزومر فضایی دارد؟

۱ (۴)

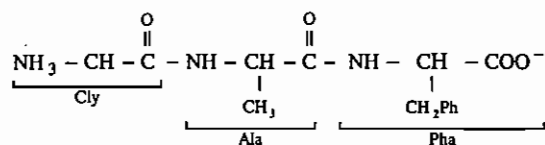
۴ (۳)

۳ (۲)

۲ (۱)

حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

این تری‌پتید دارای ساختار



است که با داشتن دو مرکز کایرال $2^2 = 4$ ایزومر دارد.

(ورودی ۸۶)

تمرین: در پپتید ساده گلیسین آلانین چند مرکز فضایی وجود دارد؟

سه (۴)

دو (۳)

یک (۲)

صفر (۱)

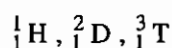
حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

فصل شانزدهم

شیمی فیزیک آلی

اثرات ایزوتوپی (Isotopic effect)

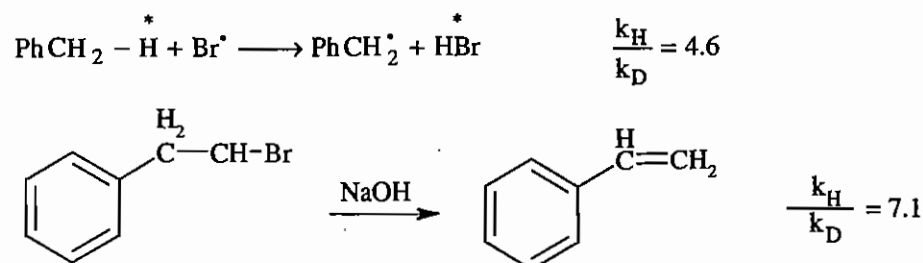
هیدروژن تنها عنصری است که جرم ایزوتوپ‌هایش یعنی دوتریم و تریتیم به ترتیب دو برابر و سه برابرش است.



بنابراین مقایسه سه پیوند C-H و C-D و C-T نشان می‌دهد که انرژی پیوند C-D و C-T بسیار بیشتر از C-H است. برای بقیه عناصر چون نسبت جرم ایزوتوپ به جرم خود عنصر بالا نیست، تفاوت چندانی نیز در انرژی پیوند مشاهده نمی‌شود. بنابراین در شیمی آلی منظور از اثرات ایزوتوپی بررسی اثر جابه‌جا شدن هیدروژن با دوتریم است. یعنی اگر در واکنشی به جای هیدروژن، دوتریم قرار دهیم و سرعت واکنش تغییر کند به این اثر، اثر ایزوتوپی می‌گوئیم. به طور کلی دو نوع اثر ایزوتوپی نوع اول و نوع دوم داریم.

اثر ایزوتوپی نوع اول: اگر در مرحله تعیین کننده سرعت واکنش، پیوند بین هیدروژن و مرکز واکنش شکسته شود اثر ایزوتوپی نوع اول مشاهده می‌شود. یعنی این که اگر به جای هیدروژن، D قرار دهیم سرعت واکنش زیادی پیدا می‌کند.

مثال :



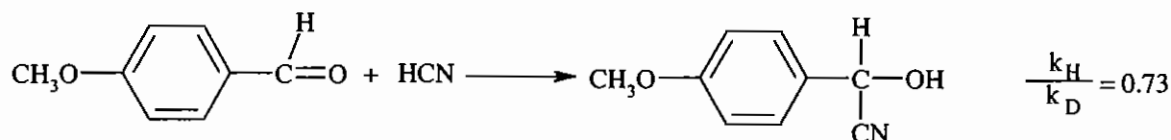
یعنی که ثابت سرعت واکنش دوم، وقتی که به کربن کنار حلقه H وصل باشد، در مقایسه با ثابت سرعت وقتی که به کربن کنار حلقه فنیل دوتریم متصل است 7.1 برابر می‌باشد.

به‌طور کلی وقتی که $\frac{k_H}{k_D} \geq 2$ باشد اثر ایزوتوپی نوع اول است. یعنی که پیوند C-H در مرحله تعیین کننده سرعت شکسته می‌شود.

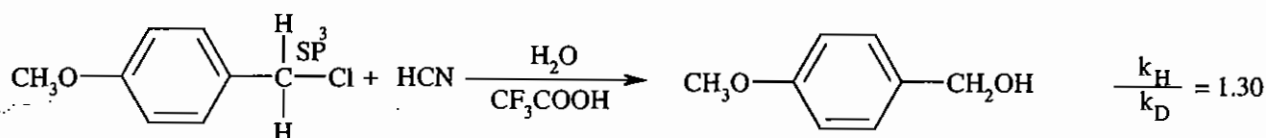
اثر ایزوتوپی نوع دوم: هرگاه مرکز واکنش جای دیگری باشد اما عوض کردن هیدروژن با دوتریم روی سرعت واکنش تأثیر بگذارد به آن اثر ایزوتوپی نوع دوم می‌گوئیم. به علاوه هنگامی که پیوند C-H در واکنشی در مرحله تعیین کننده سرعت شکسته نشود اثر ایزوتوپی نوع دوم است. در اثر ایزوتوپی نوع دوم معمولاً هیبریداسیون مرکز واکنش تغییر می‌کند.

به‌طور کلی وقتی که $0 < \frac{k_H}{k_D} < 2$ باشد اثر ایزوتوپی نوع دوم است.

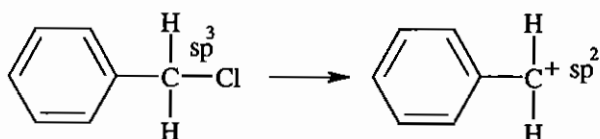
و هنگامی که در حالت گذار کربن sp^3 به sp^2 تبدیل شود اثر ایزوتوپی نوع دوم بین 1 و 2 خواهد بود و اگر در حالت گذار کربن sp^2 به sp^3 تبدیل شود اثر ایزوتوپی کوچک‌تر از 1 خواهد بود. مثلاً در واکنش زیر، درجه پیوندی کربن در حالت گذار افزایش یافته است. یعنی از sp^2 به sp^3 تبدیل شده است، پس $\frac{k_H}{k_D} = 0.73$ است.



نکته: اثر ایزوتوپی در تعیین مکانیسم واکنش به ما کمک می‌کند مثلاً واکنش زیر را در نظر بگیرید:



برای این واکنش دو مکانیسم S_N1 و S_N2 قابل تصور است. در مکانیسم S_N1 ابتدا کربوکاتیون بنزیلی تشکیل می‌شود. پس در حالت گذار مرحله تعیین کننده سرعت هیبریداسیون کربن مرکز واکنش از sp^3 به sp^2 تغییر کرده است.



که با اثر ایزوتوپی نشان داده شده مطابقت دارد.

معادله هامت:

یک استخلاف می‌تواند بر روی سرعت یک واکنش شیمیایی مؤثر باشد. مثلاً نیتروبنزن واکنش جانشینی الکتروفیلی را بسیار آهسته‌تر از بنزن انجام می‌دهد. یک استخلاف اثراتش را از سه طریق زیر اعمال می‌کند:

۱- اثرات القایی که دادن یا گرفتن الکترون از طریق پیوند σ است.

۲- اثر رزونانسی که دادن یا گرفتن الکترون از طریق پیوند π است.

۳- اثر میدانی که تابع اندازه و شکل استخلاف است و از طریق فضا اعمال می‌شود.

هدف اصلی معادله هامت روشن ساختن سهم اثرات القایی و رزونانسی در تغییرات انرژی آزاد (ΔG) یک واکنش و هم چنین

برقرار کردن یک رابطه کمی در واکنش شیمیایی است.

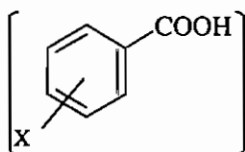
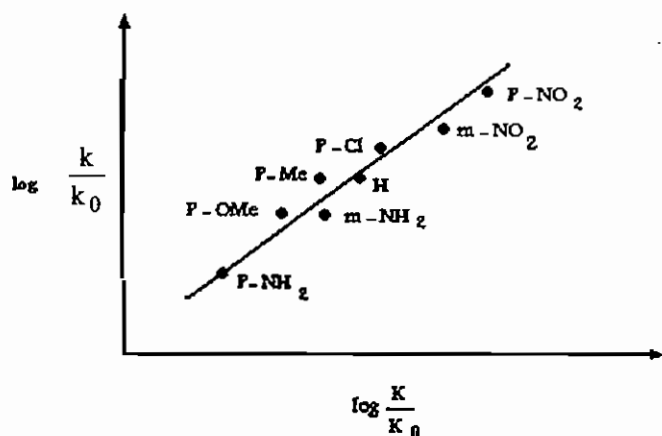
می‌توانیم اثرات القایی را بر روی قدرت اسیدی بنزوئیک اسید بررسی کنیم. می‌بینیم که قرار دادن گروه‌های کشنده الکترون، به

خصوص در موقعیت ارتو و پارا قدرت اسیدی بنزوئیک اسید افزایش می‌دهد و گروه‌های الکترون دهنده آن را کاهش می‌دهند. بنابراین

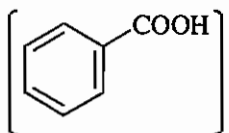
می‌توان با اندازه‌گیری اثر استخلاف روی کمیتی نظیر PK_a به مقیاس کمی از توانایی نسبی الکترون دهنده‌گی یا کشنده‌گی پی‌برد.

هامت برای اولین بار که در سال ۱۹۳۰ به بررسی این مسئله پرداخت. او نشان داد که وقتی $\log \frac{k}{k_0}$ را در مقابل $\log \frac{K}{K_0}$ برای

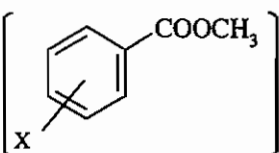
انواع استخلاف‌ها رسم می‌شود یک منحنی خطی حاصل می‌شود.



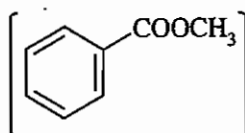
$K_X =$ ثابت تعادل برای مشتقات بنزوئیک اسید



$K_H =$ ثابت تعادل برای بنزوئیک اسید

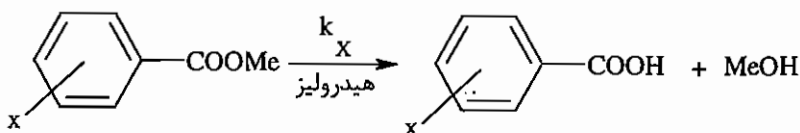
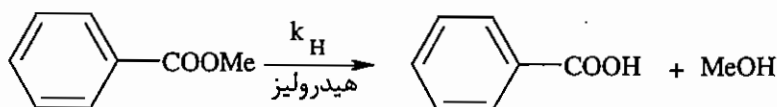
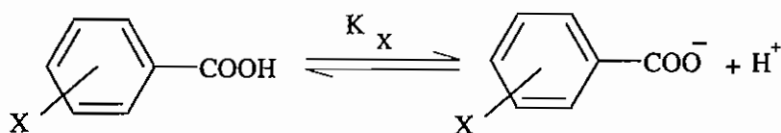
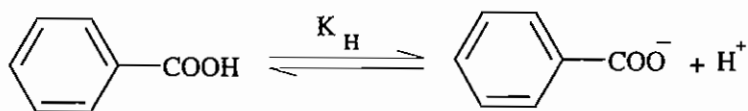


$k_X =$ ثابت سرعت هیدرولیز مشتقات متیل بنزوات



$k_H =$ ثابت سرعت هیدرولیز متیل بنزوات

یعنی:



از منحنی نتیجه گرفته می‌شود که به میزان تأثیری که یک استخلاف روی قدرت اسیدی بنزوئیک اسید دارد، به همان میزان روی سرعت واکنش هیدرولیز متیل بنزوات نیز اثر دارد. یعنی:

$$\log \frac{K_X}{K_H} \propto \log \frac{k_X}{k_H}$$

از منحنی دیده می‌شود.

$$\Rightarrow \rho \log \frac{K_X}{K_H} = \log \frac{k_X}{k_H}$$

همیشه اثر استخلافها بر روی انواع واکنشها را با اثر همان استخلاف در روی قدرت اسیدی بنزوئیک اسید می‌سنجیم. یعنی محور X در نمودار هامت همیشه ثابت است. پس

$$\log \frac{k_X}{k_H} = \rho \sigma_X \quad \text{معادله هامت}$$

ثابت σ : این ثابت در واقع مقیاس از توانایی استخلاف برای دادن یا گرفتن الکترون است. یک گروه کشنده قدرت اسیدی بنزوئیک را افزایش می‌دهد پس $\log \frac{K_X}{K_H}$ مثبت می‌شود. یعنی σ مثبت می‌شود. و یک گروه دهنده σ منفی دارد زیرا قدرت اسیدی اسید بنزوئیک را کاهش می‌دهد و مقدار $\log \frac{K_X}{K_H}$ منفی می‌شود. پس σ می‌تواند معیاری از دهنده‌گی یا گیرنده‌گی الکترون برای استخلاف باشد.

نکته: وقتی که $X = H$ باشد σ برابر صفر است.

جدول زیر اثر استخلافها را در موقعیت پارا و متا نشان می‌دهد و از اثر استخلاف در موقعیت ارتو خبری نیست. زیرا وقتی استخلاف در موقعیت ارتو باشد اثرات میدانی نیز مطرح می‌شوند و مسئله پیچیده می‌گردد. بنابراین برای سادگی از آن صرف نظر می‌کنند.

استخلاف	σ_{meta}	σ_{para}	استخلاف	$-\sigma_{meta}$	σ_{para}
$(CH_3)_2 N -$	- 0.21	- 0.83			
$NH_2 -$	- 0.16	0.66	Cl	0.37	+ 0.23
$(CH_3)_3 C -$	- 0.1	- 0.2	CN	+ 0.56	+ 0.66
$CH_3 -$	- 0.07	- 0.17	NO_2	+ 0.71	+ 0.78
H -	0.00	0.00	N_2^+	0.107	+ 1.8

اثرات رزونانسی و القائی قابل پیش‌بینی است اما اثرات میدانی قابل پیش‌بینی نیست.

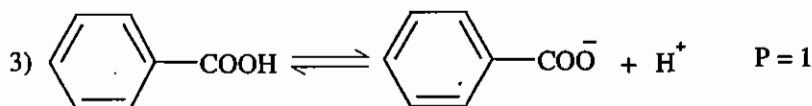
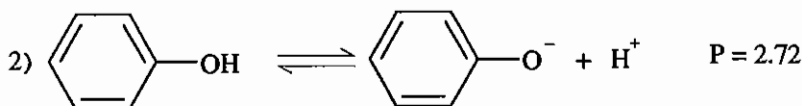
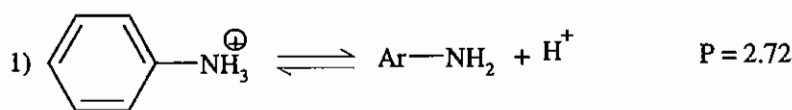
مقادیر ρ

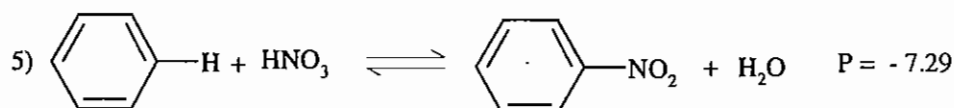
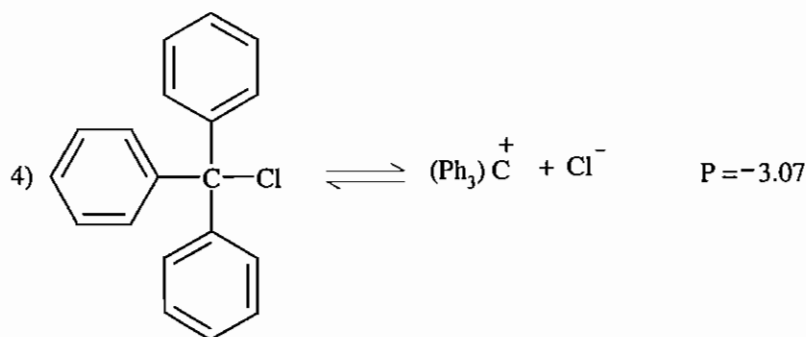
مقدار ρ میزان حساسیت واکنش به دهندگی یا کشندگی الکترون را نشان می‌دهد. اگر قدرمطلق ρ بزرگتر از یک باشد حساسیت واکنش نسبت به گروه‌های استخلافی از حساسیت بنزوئیک اسید به آن گروه‌ها بیشتر است و اگر قدر مطلق ρ کوچکتر از یک باشد حساسیت واکنش نسبت به استخلاف از بنزوئیک اسید کمتر است. اگر $\rho = 1$ باشد یعنی این‌که واکنش همان حساسیتی به استخلاف دارد که بنزوئیک اسید دارد.

کمک دیگری که ρ به ما در تفسیر واکنش می‌کند علامت ρ است: اگر ρ مثبت باشد یعنی این‌که استخلافی که ثابت یونیزاسیون (قدرت اسیدی) اسید بنزوئیک را افزایش می‌دهد (استخلافات الکترون کشنده) ثابت سرعت واکنش مورد نظر ما را نیز افزایش می‌دهند. پس اگر ρ مثبت باشد یعنی استخلافات الکترون کشنده سرعت واکنش را افزایش می‌دهد و استخلاف الکترون دهنده سرعت واکنش را کاهش می‌دهد. یعنی در مرکز واکنش بار منفی در حال تشکیل است.

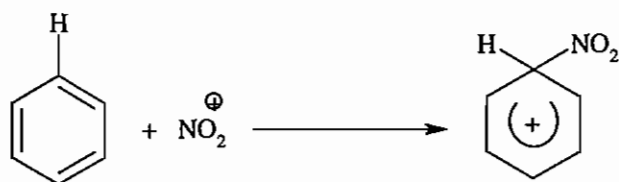
نکته: اگر $\rho = 0$ باشد یعنی واکنش به استخلاف حساسیتی ندارد.

مثال: واکنش‌های زیر را در نظر بگیرید.



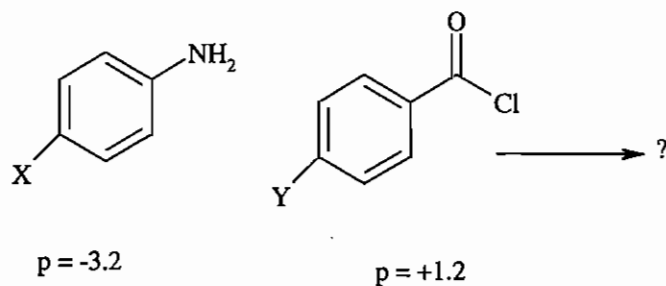


واکنش اول و دوم مقادیر ρ مثبت دارند یعنی استخلافات الکترون کشنده سرعت واکنش را افزایش می‌دهند. ولی در واکنش 4 و 5 مقادیر ρ منفی است یعنی در مرحله تعیین کننده سرعت در مرکز واکنش بار مثبت در حال تشکیل است و استخلافات الکترون کشنده بار (+) را تشدید می‌کنند و سرعت واکنش را کند می‌کنند. مثلاً در واکنش 5



(وزودی ۸۴)

تمرین : با توجه به داده‌های زیر کدام گزینه صحیح است؟



- ۱) اگر X گروه الکترون‌دهنده و Y گروه الکترون کشنده باشند سرعت واکنش افزایش می‌یابد.
- ۲) اگر X گروه الکترون کشنده و Y گروه الکترون دهنده باشند سرعت واکنش افزایش می‌یابد.
- ۳) اگر X و Y هر دو گروه الکترون‌دهنده باشند تأثیری در سرعت واکنش ندارد.
- ۴) اگر X و Y هر دو گروه الکترون کشنده باشند سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

تمرین : اگر مقدار ρ برای واکنش صابونی شدن استرمتیل بنزوات 2.38 و ثابت سرعت برای واکنش صابونی شدن متیل بنزوات برابر $2 \times 10^{-4} \text{ mol/s}$ باشد ثابت سرعت برای هیدرولیز متیل متا نیترو بنزوات را حساب کنید.

حل : از جدول مقدار σ متانیترو را به دست می آوریم.

$$\sigma_{m-NO_2} = 0.71$$

$$\log \frac{k_{mNO_2}}{k_H} = \rho \sigma \Rightarrow \log \frac{k_{mNO_2}}{k_H} = 0.71 \times 2.38 = 1.64$$

$$\Rightarrow \frac{k_{mNO_2}}{k_H} = 44 \Rightarrow k_{mNO_2} = 44 \times 2 \times 10^{-4} = 88 \times 10^{-4}$$

اوربیتال های مولکولی:

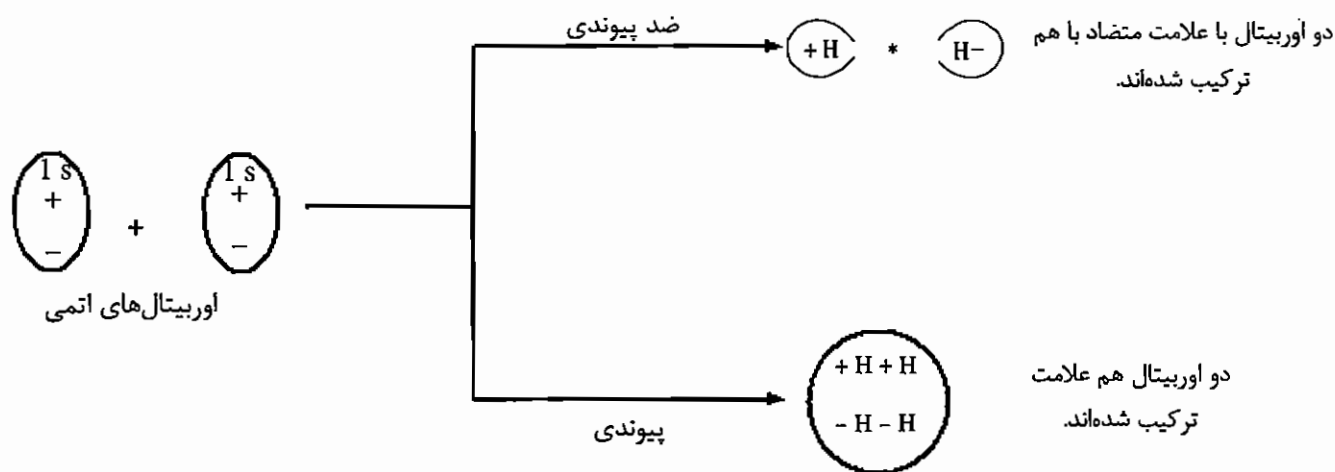
فضایی در اطراف اتم که بیشترین احتمال حضور الکترون در آن وجود دارد، اوربیتال های اتمی نامیده می شود. از ترکیب اوربیتال های اتمی همان تعداد اوربیتال های مولکولی حاصل می شود. دو مشخصه ویژه برای یافتن اوربیتال های مولکولی، شکل اوربیتال و انرژی اوربیتال است. برای بنا نمودن اوربیتال های مولکولی دو روش داریم:

۱- روش کیفی

۲- روش کمی

۱- روش کیفی

به عنوان ساده ترین مثال اوربیتال مولکولی هیدروژن را در نظر بگیرید. دو اوربیتال اتمی s با هم ترکیب می شوند و دو اوربیتال مولکولی هیدروژن را می سازند یک اوربیتال سطح انرژی بالاتر و دیگری سطح انرژی پایین تر دارد.



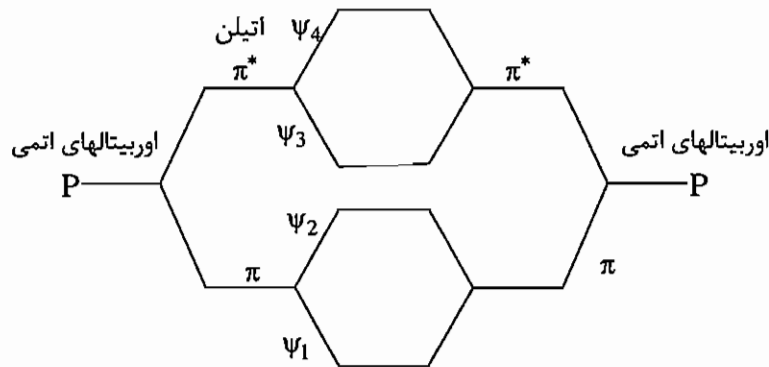
نکات :

۱- علامت (+) و (-) علامت تابع موج است و هیچ ربطی به الکترون ندارد.

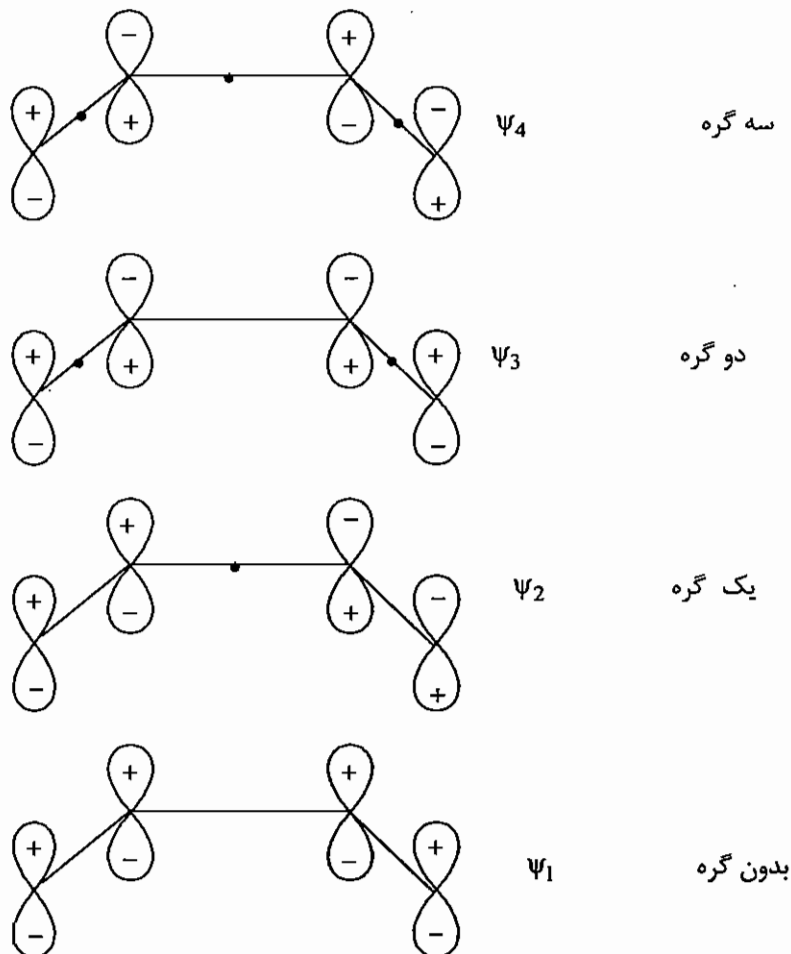
۲- دو اوربیتال هم علامت، اوربیتال با سطح انرژی پائین تر می دهند که گره (node) ندارد. دو اوربیتال با علامت متضاد با هم ترکیب می شوند و اوربیتال مولکولی با سطح انرژی بالاتر را با یک گره می دهند.

۳- در اوربیتال با سطح انرژی بیشتر گره داریم. بنابراین گره می تواند شاخصی از انرژی باشد. هرچه تعداد گره بیشتر باشد، سطح انرژی بالاتر و اوربیتال مولکولی ناپایدارتر است.

۴- هم چنانکه ترکیب دو اوربیتال اتمی اوربیتال مولکولی را نتیجه می‌دهد، ترکیب دو اوربیتال مولکولی ساده‌تر دو اوربیتال مولکولی پیچیده‌تر را ایجاد می‌کند. مثلاً برای بوتادین می‌توانیم تصور کنیم که از ترکیب دو اوربیتال اتیلنی حاصل می‌شود.



نمایش چگونگی همپوشانی اوربیتال‌ها اتیلن و پیدایش اوربیتال اتمی بوتادین به صورت زیر است:



مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد گره‌ها سطح انرژی افزایش می‌یابد. به طور کلی ψ_n تعداد $(n - 1)$ گره دارد. ولی این نمایش فقط کیفی است. زیرا سطح انرژی اوربیتال‌ها به صورت کمی مشخص نیست و هم چنین مشخص نیست که میزان مشارکت هر اوربیتال اتمی در اوربیتال مولکولی چه مقدار است.

۲- روش کمی:

برای به دست آوردن اوربیتال‌های مولکولی به طور کمی از روش هوکل (HMO) استفاده می‌شود. هوکل توانست با وارد کردن یک سری تخمین در محاسبات شرودینگر معادلات موج اوربیتال مولکولی را حل کند و اوربیتال‌های مولکولی را به طور کیفی تعیین کند. در معادله شرودینگر دو پارامتر شکل و انرژی اوربیتال مولکولی وجود دارد.

$$H\psi = E\psi$$

E : انرژی

ψ : تابع موج که شکل اوربیتال را به ما می‌دهد.

هوکل بیان کرد که اوربیتال‌های مولکولی از ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی حاصل می‌شوند.

$$\psi = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 + a_3 \phi_3 + \dots$$

ψ : اوربیتال مولکولی

ϕ : اوربیتال اتمی

a : میزان مشارکت اوربیتال اتمی مربوطه در اوربیتال مولکولی

همچنین در روابط هوکل بحث بر روی اوربیتال‌های اتمی π متمرکز است و پیوند σ در نظر گرفته نمی‌شود. برای بدست آوردن پارامتر انرژی دترمینان سکولار را برای ترکیب مربوطه رسم می‌کنیم. تعداد عناصر سطر و ستون این دترمینان بستگی به تعداد اوربیتال‌های اتمی دارد و با آن‌ها برابر است. به عنوان مثال اتیلن دو اوربیتال اتمی در پیوند π دارد. پس دترمینان آن 2×2 است و آن را به صورت زیر می‌نویسیم و مساوی صفر قرار می‌دهیم. برای نوشتن این دترمینان عناصر سطر را در عناصر ستون ضرب می‌کنیم که در آن:

$$\phi_i \times \phi_i = x \quad (\text{الف})$$

(ب) اگر i و j همسایه باشند. $\phi_i \times \phi_j = 1$ (یعنی i و j دو اتمی هستند که با هم پیوند دارند).

(ج) اگر i و j همسایه نباشند. $\phi_i \times \phi_j = 0$ (یعنی i و j دو اتمی هستند که با هم پیوند ندارند).

$$\begin{vmatrix} \phi_1 & \phi_2 \\ \phi_1 | x & 1 \\ \phi_2 | 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

از حل این دترمینان:

$$x_2 - 1 = 0 \rightarrow x = \pm 1$$

می‌شود، که در آن مقدار x به صورت $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ است.

نکات:

۱- α انتگرال کولمب است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\alpha = H_{ii} = \int \phi_i H \phi_i d\tau$$

۲- β انتگرال رزونانس است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\beta = H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j d\tau$$

۳- انتگرال همپوشانی نیز وجود دارد که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\int \varphi_i \varphi_j d\tau = S_{ij}$$

تذکر ۱: اگر $i = j$ در آن صورت $S_{ij} = 1$

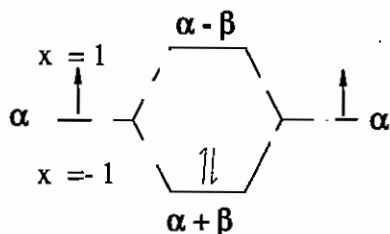
تذکر ۲: اگر $i \neq j$ در آن صورت $S_{ij} = 0$

با قرار دادن مقادیر x بدست آمده انرژی را برحسب α و β به دست می‌آوریم. α و β ماهیت منفی دارند. یعنی از نظر انرژی پایدار هستند یعنی اگر قبل از α یا β علامت مثبت باشد پایدارتر است.

$$x = 1 \Rightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} = 1 \Rightarrow \alpha - E = \beta \Rightarrow E = \alpha - \beta$$

$$x = -1 \Rightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} = -1 \Rightarrow \alpha - E = -\beta \Rightarrow E = \alpha + \beta$$

دو اوربیتال مولکولی حاصل شده است که از لحاظ انرژی به صورت زیر است.



نکته: هرچه مقدار x منفی‌تر باشد سطح انرژی پایین‌تر و پایدارتر است.

انرژی کل اتیلن با در نظر گرفتن دو الکترون در اوربیتال با سطح انرژی پایین‌تر یعنی $(\alpha + \beta)$ به دست می‌آید.

$$E = 2(\alpha + \beta) \Rightarrow E = 2\alpha + 2\beta$$

نکته: دترمینان مولکول و یک اتم کربن تنها که دارای اوربیتال اتمی p به صورت زیر می‌باشد:

$$\varphi_1 = \frac{\varphi_1}{|x|} = 0 \Rightarrow x = 0 \Rightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} = 0 \Rightarrow E = \alpha$$

می‌توان انرژی حاصل از عدم استقرار الکترون‌ها را در مولکول اتیلن محاسبه کرد. فرض کنید اگر در بین دو اتم تشکیل دهنده پیوند در اتیلن یک صفحه عایق قرار دهیم، پیوند π شکسته می‌شود و پایداری حاصل از آن، از تفاوت دو حالت (حالتی که صفحه عایق قرار ندارد و حالتی که صفحه عایق قرار دارد) به دست می‌آید.

حالتی که صفحه عایق قرار ندارد $E = 2\alpha + 2\beta$

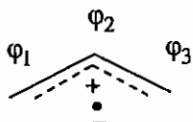
در حالتی که صفحه قرار دارد دو الکترون در دو اوربیتال جداگانه p قرار دارد انرژی برابر

$$E = \alpha + \alpha = 2\alpha$$

پس انرژی رزونانس (Delocalization Energy)

$$DE = (2\alpha + 2\beta) - 2\alpha = 2\beta$$

یعنی با برقراری پیوند π ، سیستم به اندازه 2β پایدار شده است.



بررسی کاتیون - آنیون و رادیکال آلیل:

دترمینان مربوطه 3×3 است که مساوی صفر قرار می‌دهیم.

$$\begin{vmatrix} \varphi_1 & \varphi_2 & \varphi_3 \\ \varphi_1 & x & 1 & 0 \\ \varphi_2 & 1 & x & 1 \\ \varphi_3 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

از حل این دترمینان 3×3 داریم:

$$x = +\sqrt{2}$$

$$x = 0$$

$$x = -\sqrt{2}$$

با قرار دادن در رابطه $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ داریم:

$$x = +\sqrt{2} \Rightarrow E = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$x = 0 \Rightarrow E = \alpha$$

$$x = -\sqrt{2} \Rightarrow E = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

سه اوربیتال مولکولی با سه سطح انرژی به دست آمده است. در کاتیون آلیل دو الکترون، در رادیکال سه الکترون و در آنیون چهار الکترون در سیستم مزدوج حضور دارد.

	کاتیون آلیل	رادیکال آلیل	آنیون آلیل
$\frac{\alpha - \sqrt{2}\beta}{\alpha}$	_____	_____	_____
$\frac{\alpha}{\alpha + \sqrt{2}\beta}$	_____	_____	_____
$\frac{\alpha + \sqrt{2}\beta}{\alpha}$			

محاسبه انرژی برای سیستم آلیل به صورت زیر است.

$$\text{آنیون } E = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$\text{رادیکال } E = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$\text{کاتیون } E = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

برای محاسبه انرژی رزونانس یا عدم استقرار DE سیستم آلیل یک صفحه عایق قرار می‌دهیم تا رزونانس قطع شود. در نتیجه یک کربن تنها با انرژی α و یک سیستم اتیلنی با انرژی $2\alpha + 2\beta$ حاصل می‌شود پس:

$$DE = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta - (2\alpha + 2\beta) = \sqrt{2}\beta$$





$$DE = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta - (2\alpha + 2\beta + \alpha) = \sqrt{2}\beta$$

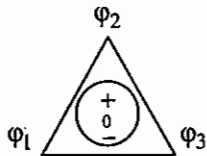


$$DE = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta - (-2\alpha + 2\beta + 2\alpha) = \sqrt{2}\beta$$

آلیل

مشاهده می‌شود که انرژی عدم استقرار برای هر سه سیستم یکسان است پس پایداری آنیون - رادیکال و کاتیون آلیل یکسان است.

بررسی سیستم سیکلوپروپنیل:



می‌دانیم که کاتیون سیکلوپروپنیل با داشتن دو الکترون و پیروی از قاعده $4n + 2$ آروماتیک، پایدار است. رادیکال آلیل غیر آروماتیک و آنیون آن ضد آروماتیک و ناپایدارترین سیستم سیکلوپروپنیل است.

$$\begin{matrix} \phi_1 & \phi_2 & \phi_3 \\ \phi_1 & \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 & \Rightarrow & \begin{matrix} x = +1 & x = +1 \\ x = -2 \end{matrix} \end{matrix}$$

کاتیون سیکلو پروپنیل

رادیکال سیکلوپروپنیل

آنیون سیکلوپروپنیل

$$x = +1 \quad \frac{\quad}{\alpha - \beta} \quad \frac{\quad}{\alpha - \beta} \quad \underline{\quad} \quad \underline{1} \quad \underline{\quad} \quad \underline{1} \quad \underline{1}$$

$$x = -2 \quad \frac{\quad}{\alpha + 2\beta} \quad \underline{\parallel} \quad \underline{\parallel} \quad \underline{\parallel}$$

کاتیون سیکلوپروپنیل $E = 2\alpha + 4\beta$

رادیکال سیکلو پروپنیل $E = 2\alpha + 2\beta + \alpha - \beta \Rightarrow E = 3\alpha + \beta$

آنیون سیکلوپروپنیل $E = 2\alpha + 2\beta + \alpha - \beta + \alpha - \beta = 4\alpha$

برای به دست آوردن انرژی عدم استقرار DE، صفحه عایق را به صورت زیر اعمال می‌کنیم:

انرژی عدم استقرار DE برای کاتیون:



$$DE = (2\alpha + 4\beta) - (2\alpha + 2\beta) = 2\beta$$

انرژی عدم استقرار DE برای رادیکال:

$$DE = (3\alpha + 3\beta) - (3\alpha + 2\beta) = \beta$$

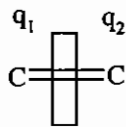
انرژی عدم استقرار DE برای آنیون:

$$DE = (4\alpha + 2\beta) - (4\alpha + 2\beta) = 0$$

مقایسه انرژی عدم استقرار نشان می‌دهد که کاتیون سیکلوپروپنیل در اثر رزونانس پایدار می‌شود زیرا آروماتیک است. در حالی که آنیون آن در اثر رزونانس ناپایدار می‌شود چون سیستم ضدآروماتیک است.

بکارگیری صفحه تقارن در به دست آوردن سطوح انرژی و شکل اوربیتال‌های مولکولی:

در مورد سیستم سیکلوپروپنیل مشاهده شد که دو اوربیتال مولکولی دارای سطوح انرژی یکسان $x = +1$ هستند به چنین اوربیتال‌هایی همتراز یا (degenerate) می‌گوئیم. این اوربیتال‌ها از نظر سطح انرژی یکسانند ولی از نظر تقارن متفاوتند. پس با اعمال عنصر تقارن صفحه می‌توان بین آن‌ها تمایز ایجاد کرد. در کلیه سیستم‌ها می‌توان با به کار بردن صفحه تقارن محاسبات را ساده نمود. به عنوان مثال مولکول اتیلن را در نظر بگیرید.



دارای صفحه تقارن σ است. دو امکان وجود دارد: ۱- دو اوربیتال φ_1 و φ_2 نسبت به صفحه تقارن باشند که:

$$\varphi_1 + \varphi_2 \text{ نتیجه می‌شود.}$$

این که نسبت به صفحه تقارن، ضد تقارن باشند که $\varphi_1 - \varphi_2$ نتیجه می‌شود. دترمینان مولکول را با توجه به حالت‌های تقارن و ضدتقارن می‌نویسیم:

$$\begin{vmatrix} \varphi_1 + \varphi_2 & \varphi_1 - \varphi_2 \\ \varphi_1 + \varphi_2 & \varphi_1 - \varphi_2 \end{vmatrix} = 0$$

برای پر کردن دترمینان مانند ضرب جبری زیر عمل می‌کنیم:

$$(a + b)(c + d) = ac + ad + bc + bd$$

در نتیجه

$$\begin{vmatrix} \varphi_1 + \varphi_2 & \varphi_1 - \varphi_2 \\ \varphi_1 + \varphi_2 | 2x + 2 & 0 \\ \varphi_1 - \varphi_2 | 0 & 2x - 2 \end{vmatrix} = 0$$

می‌توانیم این دترمینان را به دو دسته دترمینان تقارن و ضد تقارن بشکنیم:

$$\varphi_1 + \varphi_2 | 2x + 2 = 0 \Rightarrow x = -1$$

دسته دترمینان $\varphi_1 + \varphi_2$ یک دسته اوربیتال مولکولی است که نیاز به نرمالیزه کردن دارد. پس اعمال ضرایب به کل دسته

$$\Psi_{x=-1} = a(\varphi_1 + \varphi_2) \text{ یعنی}$$

با نرمالیزه کردن (یعنی مجموع مجذور در ضرایب برابر یک باشد $\sum a_i^2 = 1$) داریم:

$$a^2 + a^2 = 1 \Rightarrow a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\Rightarrow \Psi_{x=-1} = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2$$

هم چنین

$$\varphi_1 - \varphi_2 |2x - 2| = 0$$

$$2x - 2 = 0 \Rightarrow x = 1 \Rightarrow \Psi_{x=1} = a(\varphi_1 - \varphi_2)$$

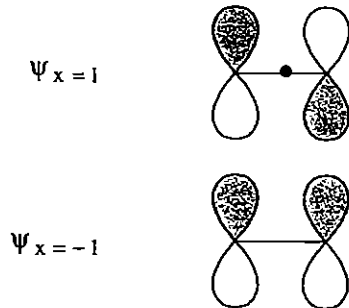
$$a^2 + (-a)^2 = 1 \Rightarrow a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

با نرمالیزه کردن

$$a^2 + a^2 = 1$$

$$\Psi_{x=1} = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2$$

پس شکل اوربیتال مولکولی به صورت



یعنی میزان مشارکت هر دو اوربیتال اتمی در اوربیتال مولکولی یکسان است.

بررسی سیستم آلیل با استفاده از صفحه تقارن:

صفحه تقارن را در سیستم آلیل به صورت زیر اعمال می‌کنیم. اعمال صفحه تقارن اوربیتال‌های مولکولی متقارن را می‌دهد.

$$\varphi_1 + \varphi_3, \varphi_2$$

اعمال صفحه تقارن اوربیتال‌های مولکولی ضد متقارن زیر را نیز می‌دهد.

$$\varphi_1 - \varphi_3$$

دترمینان سکولارهای زیر را رسم می‌کنیم.

$$\begin{vmatrix} \varphi_1 + \varphi_3 & \varphi_2 & \varphi_1 - \varphi_3 \\ \varphi_1 + \varphi_3 | 2x + 2 & 2 & 0 \\ \varphi_2 & 2 & x & 0 \\ \varphi_1 - \varphi_3 & 0 & 0 & 2x - 2 \end{vmatrix} = 0$$

این دترمینان به دو دترمینان متقارن و ضد متقارن شکسته می‌شود. یعنی به صورت:

الف) دسته اوربیتالهای متقارن:

$$2x^2 + 2x - 4 = 0$$

$$x^2 + x - 2 = 0$$

$$(x+2)(x-1) = 0 \Rightarrow \begin{matrix} x = -2 \\ x = +1 \end{matrix}$$

اوربیتال‌های مولکولی آن به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\begin{matrix} \varphi_1 + \varphi_3 & \varphi_2 \\ \varphi_1 + \varphi_3 & 2x + 2 & 2 \\ \varphi_2 & 2 & x \end{matrix} \Bigg| = 0$$

$$\Psi = a_1(\varphi_1 + \varphi_3) + a_2 \varphi_2$$

برای به دست آوردن a_1 و a_2 از روش هم فاکتور (cofactor) استفاده می‌کنیم. یعنی نسبت ضرایب را نسبت هم فاکتورها تعیین می‌کنند.

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{-2}{x}$$

$$x = -2 \Rightarrow \frac{a_2}{a_1} = \frac{-2}{-2} \Rightarrow \boxed{a_2 = +a_1}$$

با اعمال شرط نرمالیزاسیون داریم:

$$a_1^2 + a_1^2 + a_2^2 = 1$$

$$a_1^2 + a_1^2 + (+a_1)^2 = 1 \Rightarrow a_1 = +\frac{\sqrt{3}}{3}, a_2 = +\frac{\sqrt{3}}{3}$$

$$\Psi_{x=2} = \frac{\sqrt{3}}{3} \varphi_1 + \frac{\sqrt{3}}{3} \varphi_2 + \frac{\sqrt{3}}{3} \varphi_3$$

برای $x = 1$ نیز داریم:

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{-2}{1} \rightarrow a_2 = -2a_1$$

$$a_1^2 + a_1^2 + a_2^2 = 1$$

$$a_1^2 + a_1^2 + (-2a_1)^2 = 1 \Rightarrow 6a_1^2 = 1 \rightarrow a_1 = \frac{\sqrt{6}}{6}, a_2 = -\frac{2\sqrt{6}}{6}$$

$$\Psi_{x=1} = \frac{\sqrt{6}}{6} \varphi_1 - \frac{2\sqrt{6}}{6} \varphi_2 + \frac{\sqrt{6}}{6} \varphi_3$$

ب) دسته اوربیتالهای ضد متقارن:

دسته اوربیتال مولکولی دیگر نیز به صورت زیر است.

$$\begin{matrix} \varphi_1 - \varphi_3 \\ \varphi_1 - \varphi_3 & 2x - 2 \end{matrix} \Bigg| = 0 \Rightarrow x = 1$$

$$\Psi_{x=1} = a(\varphi_1 - \varphi_3)$$

$$\Psi_{x=1} = a\varphi_1 + a\varphi_3$$

$$a^2 + a^2 = 1 \rightarrow a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\Psi_{x=1} = \frac{\sqrt{2}}{2}\varphi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\varphi_3$$

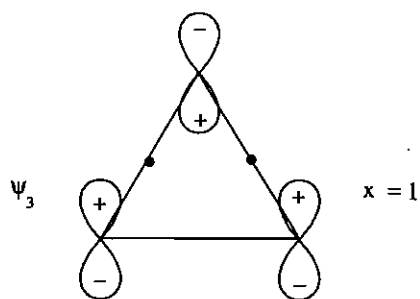
با نرمالیزه کردن داریم:

$$\Psi_{x=1} = \frac{\sqrt{2}}{2}\varphi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\varphi_2$$

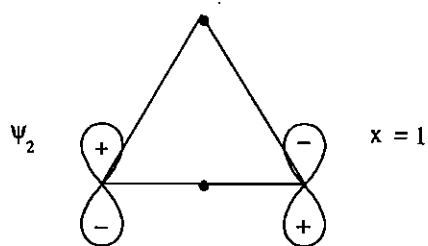
$$\Psi_{x=1} = \frac{\sqrt{6}}{6}\varphi_1 - 2\frac{\sqrt{6}}{6}\varphi_2 + \frac{\sqrt{6}}{6}\varphi_3$$

$$\Psi_{x=-2} = \frac{\sqrt{3}}{3}\varphi_1 + \frac{\sqrt{3}}{3}\varphi_2 + \frac{\sqrt{3}}{3}\varphi_3$$

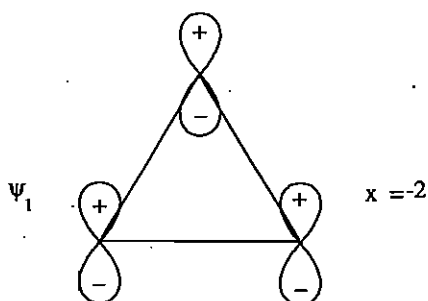
بنابراین سه شکل اوربیتال مولکولی حاصل می‌شود:



دو گره

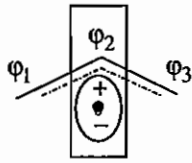


دو گره



بدون گره

بررسی سیستم آلیل با اعمال صفحه تقارن:



$$\varphi_1 + \varphi_3, \varphi_2$$

اگر اوربیتال‌ها نسبت به σ نشان داده شده متقارن باشند:

$$\varphi_1 - \varphi_3$$

اگر اوربیتال‌ها نسبت به σ نشان داده شده متقارن ضدمتقارن باشند:

با نوشتن دترمینان سکولار

$$\begin{array}{ccc|c} \varphi_1 + \varphi_3 & \varphi_2 & \varphi_1 - \varphi_3 & \\ \hline \varphi_1 + \varphi_3 & 2x & 2 & 0 \\ \varphi_2 & 2 & x & 0 \\ \varphi_1 - \varphi_3 & 0 & 0 & 2x \end{array} = 0$$

به دو دسته اوربیتال شکسته می‌شود.

الف) دسته اوربیتال‌های متقارن:

$$\begin{array}{cc|c} \varphi_1 + \varphi_3 & \varphi_2 & \\ \hline \varphi_1 + \varphi_3 & 2x & 2 \\ \varphi_2 & 2 & x \end{array} = 0 \Rightarrow 2x^2 - 4 = 0 \Rightarrow x = +\sqrt{2}, -\sqrt{2}$$

ب) دسته اوربیتال‌های ضدمتقارن:

$$\begin{array}{c|c} \varphi_1 - \varphi_3 & \\ \hline \varphi_1 - \varphi_3 & 2x \end{array} = 0 \Rightarrow x = 0$$

اوربیتال مولکولی دسته اوربیتال‌های متقارن به صورت $\psi = a_1(\varphi_1 + \varphi_3) + a_2 \varphi_2$ است.

نسبت ضرایب را نسبت هم فاکتورها تعیین می‌کند:

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{-2}{x}$$

برای $x = \sqrt{2}$ داریم:

$$x = \sqrt{2} \Rightarrow \frac{a_2}{a_1} = -\frac{2}{\sqrt{2}} \rightarrow \sqrt{2} a_2 = -2a_1 \rightarrow a_2 = -\sqrt{2} a_1$$

با اعمال شرط نرمالیزاسیون داریم:

$$a_1^2 + a_1^2 + a_2^2 = 1$$

با جایگزینی در رابطه نرمالیزاسیون داریم:

$$a_1^2 + a_1^2 + (-\sqrt{2} a_1)^2 = 1 \rightarrow a_1^2 + a_1^2 + 2a_1^2 = 1 \rightarrow 4a_1^2 = 1 \rightarrow a_1 = \frac{1}{2}$$

$$a_2 = -\frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\psi_{x=\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

همچنین با قرار دادن $x = -\sqrt{2}$ داریم:

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{-2}{x} \rightarrow \frac{a_2}{a_1} = \frac{-2}{-\sqrt{2}} \rightarrow \sqrt{2}a_2 = 2a_1$$

$$a_2 = \sqrt{2}a_1$$

با اعمال نرمالیزاسیون داریم:

$$\psi = a_1(\phi_1 + \phi_3) + a_2\phi_2$$

$$a_1^2 + a_1^2 + a_2^2 = 1 \rightarrow a_1^2 + a_1^2 + (\sqrt{2}a_1)^2 = 1$$

$$a_1^2 + a_1^2 + a_1^2 = 1 \rightarrow 4a_1^2 = 1$$

$$a_1 = \frac{1}{2}$$

$$a_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\psi_{x=-\sqrt{2}} = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

در مورد دسته اوربیتال‌های ضد متقارن نیز داریم:

$$\psi = a(\phi_1 - \phi_3) \Rightarrow \psi = a\phi_1 - a\phi_3$$

با اعمال شرط نرمالیزه شدن داریم:

$$a^2 + a^2 = 1 \rightarrow a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

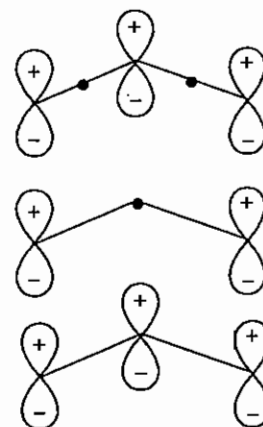
$$\psi_{x=0} = \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_3$$

مشکل اوربیتال‌های مولکولی سیستم آلیل به صورت زیر است:

$$\psi_{x=\sqrt{2}} = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

$$\psi_{x=0} = \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_3$$

$$\psi_{x=-\sqrt{2}} = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$



چگونگی محاسبه انرژی اوربیتال‌های مولکولی با فرمول:

$$E = \alpha + m_j \beta$$

α : به دو عامل بستگی دارد:

۱- الکترون پیوندی در یک اوربیتال $2p$

۲- الکترون‌گاتیوی عنصر: برای عنصر با الکترون‌گاتیوی بیشتر قدرمطلق α عدد بزرگ‌تر است.

β : به دو عامل بستگی دارد:

- ۱- چگونه اثر هسته‌های دیگر بر انرژی الکترون داخل اوربیتال
 - ۲- میزان همپوشانی اوربیتال‌های اتمی با یکدیگر. یعنی هرچه میزان همپوشانی دو اوربیتال بیشتر باشد قدر مطلق β بیشتر است.
- m_j برای سیستم‌های زنجیری به صورت زیر محاسبه می‌شود:
- j : شماره اوربیتال مولکولی است.

$$m_j = 2 \cos \frac{j\pi}{n+1} \quad j = 1, 2, 3, \dots$$

n : تعداد اتم کربن در سیستم پلی‌ان مزدوج است.

مثال: اتیلن

$$j=1, 2$$

در مورد اوربیتال مولکولی اول

$$j=1 \Rightarrow m_1 = 2 \cos \frac{1 \times \pi}{2+1} \Rightarrow m_1 = 1$$

در مورد اوربیتال مولکولی دوم

$$j=2 \Rightarrow m_2 = 2 \cos \frac{2 \times \pi}{3} = -1 \Rightarrow m_2 = -1$$

$$m_1 = 1 \Rightarrow E = \alpha + \beta$$

$$m_2 = -1 \Rightarrow E = \alpha - \beta$$

مشاهده می‌شود که انرژی‌های به دست آمده از روش قبل در این جا نیز به دست آمده است.

سیستم آلیل:



$$j = 1, 2, 3$$

$$m_1 = 2 \cos \frac{\pi}{4} = \sqrt{2} \Rightarrow m_1 = \sqrt{2} \Rightarrow E = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$m_2 = 2 \cos \frac{2\pi}{4} = 0 \Rightarrow m_2 = 0 \Rightarrow E = \alpha$$


$$m_3 = 2 \cos \frac{3\pi}{4} = -\sqrt{2} \Rightarrow m_3 = -\sqrt{2} \Rightarrow E = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

نکته: m_j برای سیستم‌های حلقوی تک حلقه‌ای که رزونانس کامل در درون حلقه دارند:

$$m_j = 2 \cos \frac{2j\pi}{n}$$

تذکره ۱: اگر حلقه فرد باشد $j = \pm \left(\frac{n-1}{2} \right)$

تذکر ۲: اگر حلقه زوج باشد $\bar{j} = \pm \frac{n}{2}$

مثال: محاسبه سطوح انرژی برای مولکول  با استفاده از فرمول

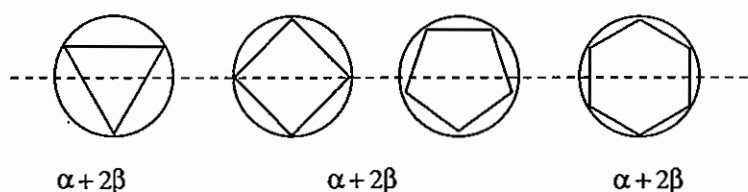
$$j = \pm \left(\frac{3-1}{2} \right) = \pm 1 \Rightarrow -1, 0, +1$$

$$j = -1 \Rightarrow m_{-1} = 2 \cos \frac{-2\pi}{3} = -1 \Rightarrow E = \alpha - \beta$$

$$j = 0 \Rightarrow m_0 = 2 \cos \frac{2 \times 0 \times \pi}{3} = 2 \Rightarrow E = \alpha + 2\beta$$

$$j = +1 \Rightarrow m_{+1} = 2 \cos \frac{2\pi}{3} = -1 \Rightarrow E = \alpha - \beta$$

نکته: سطوح انرژی برای یک سیستم تک حلقوی کاملاً مزدوج را می‌توان به صورت دایره فراست نیز تعیین کرد. در این سیستم ابتدا دایره‌ای به شعاع 2β را طوری رسم می‌کنیم که مرکز دایره روی خط با سطح انرژی α باشد. سپس چندضلعی مورد نظر را طوری داخل دایره محاط می‌کنیم که یک رأس چند ضلعی در پایین‌ترین قسمت دایره قرار گیرد و بقیه سطوح انرژی را براساس آن تعیین کنیم:



محاسبه سطوح انرژی برای مولکول سیکلوهگزان:

$$j = \pm \frac{4}{2} = \pm 2 \Rightarrow -2, -1, 0, -1, +1, +2$$

$$m_{-2} = 2 \cos \frac{-4\pi}{4} = -2$$

$$m_{-1} = 2 \cos \frac{-2\pi}{4} = 0$$

$$m_0 = 2 \cos \frac{0 \times 2\pi}{4} = 2$$

$$m_{+1} = 2 \cos \frac{2\pi}{4} = 0$$

$$m_{+2} = 2 \cos \frac{4\pi}{4} = -2$$

همان‌طور که مشاهده می‌شود پنج تا m_j وجود دارد در حالی که چهار اوربیتال مولکولی حاصل از چهار اوربیتال p وجود دارد از شکل دایره فراست مشخص می‌شود که یکی از m_j ها اضافی است که مربوط به $m_j = -2$ است. پس می‌توان سطوح انرژی را رسم کرد:

$$m_0 = 2 \Rightarrow E = \alpha + 2\beta$$

$$m_{-1} = 0 \Rightarrow E = \alpha$$

$$m_{+1} = 0 \Rightarrow E = \alpha$$

$$m_{-2} = -2 \Rightarrow E = \alpha - 2\beta$$

نکته: محاسبه از طریق فرمول را برای سیستم‌هایی که حلقوی هستند ولی رزونانس کامل درون حلقه ندارند نمی‌توان به کار برد. مثلاً:



برای این سیستم‌ها باید از همان روش هوکل HMO استفاده کرد.

کاربرد ضرایب اوربیتال مولکولی:

۱- به دست آوردن دانسیته الکترون روی اتم‌های مختلف مولکول (q_i)

$$q_i = \sum_u n_u a_{ui}^2$$

n_u : تعداد الکترون در اوربیتال مولکولی ψ_u

a_{ui} : ضریب اوربیتال اتمی i ام در اوربیتال مولکولی ψ_u

بررسی اتیلن

$$\psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_2$$

$$\psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_2$$

دو الکترون در پایدارترین حالت یعنی در ψ_1 است:

$$q_1 = 2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 0 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 = 1$$

$$q_2 = 2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 0 \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 = 1$$

بررسی سیستم آلیل

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_2 + \frac{1}{2} \phi_3$$

$$\psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_3$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \phi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_2 + \frac{1}{2} \phi_3$$

الف) کاتیون آلیل: دارای دو الکترون است که در پایدارترین حالت Ψ_1 است.

$$\Psi_3 \text{ —————}$$

$$\Psi_2 \text{ —————}$$

$$\Psi_1 \text{ ————— } \uparrow\downarrow$$

$$q_1 = 2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 + 0 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 0 \left(\frac{1}{2} \right)^2 = \frac{1}{2}$$

$$q_2 = 2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 0(0)^2 + 0 \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 = 1$$

$$q_3 = 2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 + 0 \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 0 \left(\frac{1}{2} \right)^2 = \frac{1}{2}$$

ب) رادیکال آلیل: دارای 3 الکترون است.

$$\Psi_3 \text{ —————}$$

$$\Psi_2 \text{ ————— } 1$$

$$\Psi_1 \text{ ————— } \uparrow\downarrow$$

$$q_1 = 2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 + 1 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 0 \left(\frac{1}{2} \right)^2 = 1$$

$$q_2 = 2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 1(0)^2 + 0 \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 = 1$$

$$q_3 = 2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 + 1 \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 0 \left(\frac{1}{2} \right)^2 = 1$$

ج) آنیون آلیل: دارای 4 الکترون است.

$$\Psi_3 \text{ —————}$$

$$\Psi_2 \text{ ————— } 1$$

$$\Psi_1 \text{ ————— } \uparrow\downarrow$$

$$q_1 = 2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 + 2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 0 \left(\frac{1}{2} \right)^2 = 1 \frac{1}{2}$$

$$q_2 = 2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 1(0)^2 + 0 \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 = 1$$

$$q_3 = 2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 + 1 \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 0 \left(\frac{1}{2} \right)^2 = 1 \frac{1}{2}$$

۲- به دست آوردن دانسیته بار روی اتم‌های مختلف مولکول ()

$$\delta_i = 1 - q_i$$

$$\delta_1 = 1 - 1 = 0$$

$$\delta_2 = 1 - 1 = 0$$

$$\delta_1 = \delta_2$$

اتیلن

سیستم آلیل

الف) کاتیون آلیل:

$$\delta_1 = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

$$\delta_2 = 1 - 1 = 0$$

$$\delta_3 = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

ب) رادیکال آلیل:

$$\delta_1 = 1 - 1 = 0$$

$$\delta_2 = 1 - 1 = 0 \quad \delta_1 = \delta_2 = \delta_3$$

$$\delta_3 = 1 - 1 = 0$$

ج) آنیون آلیل:

$$\delta_1 = 1 - 1.5 = -0.5$$

$$\delta_2 = 1 - 1 = 0$$

$$\delta_3 = 1 - 1.5 = -0.5$$

۳- به دست آوردن درجه پیوندی بین دو اتم مختلف مولکول (P_{ij})

$$P_{ij} = \sum_u n_u a_{uj} a_{ui}$$

نکته: i و j همسایه هستند. a_{ui} : ضریب اوربیتال اتمی i ام در اوربیتال مولکولی u ام a_{uj} : ضریب اوربیتال اتمی j ام در اوربیتال مولکولی u ام

اتیلن

درجه پیوندی بین کربن 1 و 2

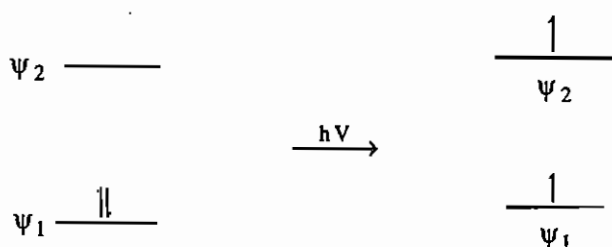
$$C = \begin{matrix} 1 & 2 \\ C & C \end{matrix}$$

$$P_{12} = 2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) + 0 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right) = 1$$

نکته: مطالب گفته شده مربوط به حالتی بود که الکترون‌ها در حالت پایه و پایدارترین فرم مربوطه هستند یعنی در حالت حرارتی

هستند. اما وقتی که به مولکول نور بتابانیم یکی از الکترون‌ها از سطح انرژی پایین‌تر به سطح انرژی بالاتر منتقل می‌شود یعنی

به حالت برانگیخته می‌رسد.



در این حالت درجه پیوندی بین کربن 1 و 2 در شرایط نوری:

$$P_{12} = 1 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) + 1 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right) = 0$$

حالت برانگیخته

نکته: به همین دلیل تبدیل ایزومر سیس به ترانس در اتیلن در شرایط نوری راحت‌تر از شرایط حرارتی صورت می‌گیرد.

سیستم آلیل:

الف) کاتیون آلیل:

$$P_{12} = 2 \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) + 0 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) (0) + 0 \left(\frac{1}{2} \right) \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right) = 0.7$$

$$P_{23} = 2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \right) + 0 (0) \left(\frac{1}{2} \right) + 0 \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \right) = 0.7$$

ب) رادیکال آلیل:

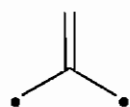
$$P_{12} = 2 \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) + 1 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) (0) + 0 \left(\frac{1}{2} \right) \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right) = 0.7$$

$$P_{23} = 2 \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \right) + 1 (0) \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right) + 0 \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \right) = 0.7$$

۴- محاسبه ظرفیت آزاد یا میزان واکنش‌پذیری یک کربن (F_i):

$$F_i = 1.732 - \sum_i P_{ij}$$

نکته: واکنش‌پذیری کربن‌های ترکیب زیر را برابر 1.732 در نظر گرفتند.



دی رادیکال تری متیلن

مثال: اتیلن:

$$F_1 = F_2 = 1.732 - 1 = 0.732$$

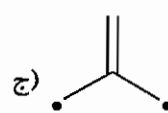
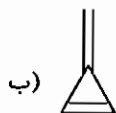
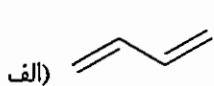
$$F_1 = F_3 = 1.732 - 0.7 = 1.032$$

$$F_2 = 1.732 - (0.7 + 0.7) = 0.332$$

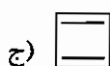
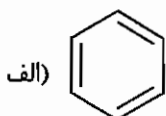
آلیل

تمرین: P_{12} و P_{23} را برای آنیون آلیل محاسبه کنید.

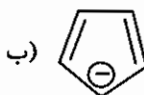
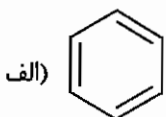
تمرین : دترمینان سکولار ترکیبات را رسم کنید.



تمرین : دترمینان ترکیبات زیر را با روش تقارن رسم کنید.



تمرین : سطوح انرژی مولکول‌های زیر را با استفاده از فرمول و دایره فراست به دست آورید.

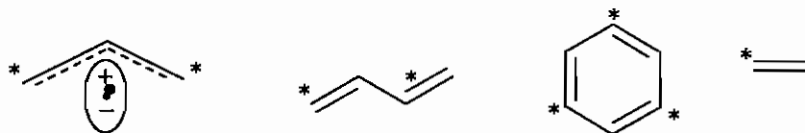


روش اغتشاش اوربیتال مولکولی (PMO)

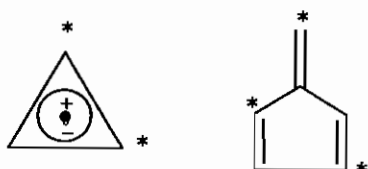
اگر بخواهیم دو مولکول متفاوت را از لحاظ انرژی و پایداری مقایسه کنیم باید دترمینان سکولار هر یک را بنویسیم و سپس با به دست آوردن انرژی هر کدام مقایسه را انجام دهیم که کار مشکلی است. در حالی که در روش PMO با یک اغتشاش یا تخریب سریعاً می‌توان این مقایسه را انجام داد. اما روش PMO فقط یک روش نسبی و مقایسه‌ای است و به اندازه HMO دقت ندارد.

مثلاً اگر بخواهیم در روش HMO پایداری بنزن و سیکلوهگزامتریان را مقایسه کنیم باید برای هر کدام دترمینان سکولار 6×6 نوشته و از حل آن سطوح انرژی را به دست آوریم و مقایسه را انجام دهیم. با روش PMO می‌توان به سادگی پایداری بنزن را نسبت به سیکلوهگزامتریان اثبات کرد.

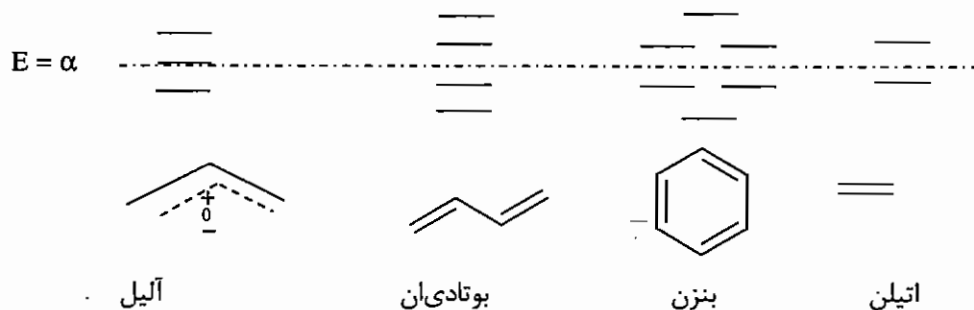
قبل از شروع PMO لازم است هیدروکربن‌های متناوب را بشناسیم. یک هیدروکربن متناوب هیدروکربن مسطح مزدوجی است که بتوان اتمهای کربن آن را به طور یک در میان ستاره‌دار کرد به صورتی که دو کربن ستاره دار یا بدون ستاره در کنار هم قرار نگیرند. مثلاً ترکیبات زیر همگی متناوب هستند.



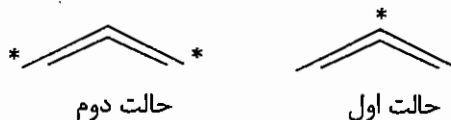
ولی ترکیبات زیر متناوب نیستند.



از ویژگی‌های هیدروکربن‌های متناوب این است که سطوح انرژی آن‌ها به طور متقارن در اطراف خط $E = \alpha$ پخش شده‌اند.



دو دسته هیدروکربن متناوب وجود دارد که عبارت از هیدروکربن‌های متناوب فرد و هیدروکربن‌های متناوب زوج است. در هیدروکربن‌های متناوب فرد تعداد فرد از کربن وجود دارد. در این هیدروکربن‌ها ستاره‌دار کردن باید طوری صورت گیرد که همواره تعداد کربن‌های ستاره‌دار از کربن‌های بی‌ستاره بیشتر باشد. مثلاً برای سیستم آلیل باید حالت دوم را در نظر بگیریم:



همگی هیدروکربن‌های متناوب فرد دارای اوربیتال مولکولی غیرپیوندی (NBMO) در روی سطح انرژی $E = \alpha$ هستند. در واقع خواص یک هیدروکربن متناوب فرد توسط همین اوربیتال مولکولی غیرپیوندی کنترل می‌شود. در روش PMO بدست آوردن NBMO اهمیت دارد. برای بدست آوردن NBMO باید به موارد زیر توجه شود:

الف) اوربیتال مولکولی غیرپیوندی به صورت زیر است:

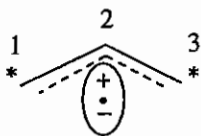
$$\Psi_{NBMO} = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 + a_3 \phi_3 + \dots$$

ب) ضرایب اوربیتال‌های اتمی بدون ستاره برابر صفر است.

ج) مجموع ضرایب اطراف کربن‌های بی‌ستاره برابر صفر است.

د) ضرایب اوربیتال اتمی غیرپیوندی (NBMO) باید نرمالیزه باشد. یعنی مجموع مجذور ضرایب برابر یک باشد.

مثال : سیستم آلیل:



$$\Psi_{NBMO} = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2 + a_3 \phi_3$$

$$a_2 = 0$$

$$a_1 + a_3 = 0 \Rightarrow a_1 = -a_3$$

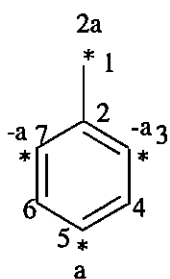
اگر $a_1 = a$ در نظر گرفته شود آنگاه $a_3 = -a$ است. با اعمال شرط نرمالیزه کردن داریم:

$$\Psi_{NBMO} = a_1 \phi_1 + a_3 \phi_3$$

$$a^2 + a^2 = 1 \rightarrow a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\Psi_{NBMO} = \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \phi_3$$

مثال : سیستم بنزیل:



با اعمال شرط نرمالیزاسیون داریم

$$(2a)^2 + (-a)^2 + (-a)^2 + a^2 = 1$$

$$7a^2 = 1 \rightarrow a = \frac{\sqrt{7}}{7}$$

$$\Psi_{NBMO} = 2 \frac{\sqrt{7}}{7} \phi_1 - \frac{\sqrt{7}}{7} \phi_3 + \frac{\sqrt{7}}{7} \phi_5 - \frac{\sqrt{7}}{7} \phi_7$$

کاربرد ضرایب NBMO:

از مشخصات یک هیدروکربن متناوب زوج دانسیته الکترونی است:

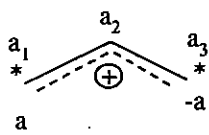
الف) در یک هیدروکربن متناوب زوج دانسیته الکترونی برای تمام اتم‌های ستاره دار و بدون ستاره برابر یک است

ب) در یک هیدروکربن متناوب فرد رادیکال دانسیته الکترونی تمام کربن‌ها برابر یک است.

ج) دانسیته الکترونی روی هر اتم ستاره دار در آنیون برابر $1 - a_{O_i}^2$ و در کاتیون برابر $1 + a_{O_i}^2$ و دانسیته الکترون تمام

کربن‌های بی‌ستاره برابر یک است.

مثال : دانسیته الکترون در کاتیون اتیل:



$$a_2 = 0$$

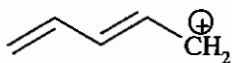
$$a^2 + (-a^2) = 1 \rightarrow a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$q_1 = 1 - \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 0.5$$

$$q_3 = 1 - \left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 0.5$$

$$q_2 = 1$$

(ورودی ۸۶)



تمرین : تابع موج اوربیتال مولکولی Ψ_3 در سیستم زیر کدام است؟

$$\Psi_3 = -a_1\phi_1 + a_2\phi_2 - a_3\phi_3 + a_4\phi_4 - a_5\phi_5 \quad (۱)$$

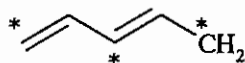
$$\Psi_3 = a_1\phi_1 + a_3\phi_3 + a_5\phi_5 \quad (۲)$$

$$\Psi_3 = a_1\phi_1 - a_2\phi_2 + a_3\phi_3 - a_4\phi_4 + a_5\phi_5 \quad (۳)$$

$$\Psi_3 = a_1\phi_1 - a_3\phi_3 + a_5\phi_5 \quad (۴)$$

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

با توجه به این که مولکول آلترناتیو متناوب است:



انواع روش‌های اختلال اوربیتالی (PMO)

الف) روش درون مولکولی:

در اثر اختلال تغییر انرژی صورت می‌گیرد که از رابطه زیر حاصل می‌شود.

$$\delta E = 2P_{rs} \beta$$

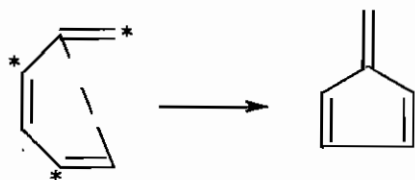
اگر در اثر اختلال تغییر انرژی صورت نگیرد یعنی برابر صفر باشد، تفاوتی بین دو سیستم مشاهده نمی‌شود. و اگر اختلال صورت بگیرد و مقدار انرژی برحسب β افزایش یابد یعنی این که مولکول حاصل پایدارتر از مولکول مختل شونده است. در این رابطه P_{rs} درجه پیوند π بین دو اتم مختل شونده است.

نکات :

۱- P_{rs} بین دو اتم ستاره‌دار یا بدون ستاره در یک هیدروکربن متناوب زوج یا یک هیدروکربن متناوب فرد رادیکال برابر صفر است.

۲- درجه پیوندی در یک هیدروکربن متناوب فرد آنیون برابر a_{os} or a_{or} و در یک هیدروکربن متناوب فرد کاتیون برابر a_{os} or a_{or} است.

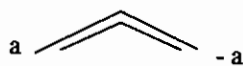
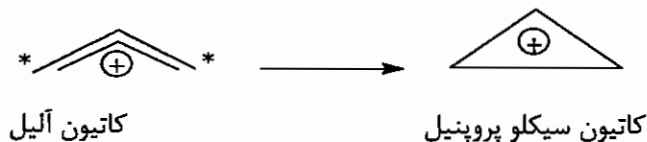
مثال : تبدیل ترکیب زیر به محصول نشان داده شده تغییر انرژی به همراه ندارد. پس از لحاظ پایداری، بین دو سیستم تفاوتی وجود ندارد.



$$P_{os} = 0 \Rightarrow \delta E = 0$$

زیرا

مثال : بررسی پایداری سیستم آلیل نسبت به کاتیون سیکلوپروپنیل



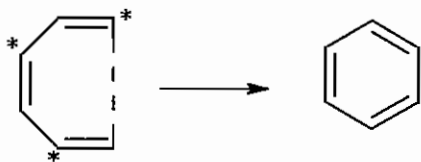
$$P_{rs} = -\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) \times \left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\right) = \frac{1}{2}$$

$$a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\delta E = 2 \times \frac{1}{2} \beta = \beta$$

چون ضریب β مثبت است پس ماده حاصل پایدارتر از ماده اولیه قبل از اختلال است. یعنی کاتیون سیکلوپروپنیل پایدارتر از کاتیون آلیل است.

مثال : بررسی پایداری هگزاتریان نسبت به بنزن:



مشاهده می‌شود که اختلال بین یک کربن ستاره‌دار و بی‌ستاره صورت گرفته است پس نمی‌تواند راجع به تغییرات انرژی پاسخگو باشد.

ب - اختلال اوربیتال‌ها بین مولکولی (PMO بین مولکولی)

این اختلال، بین اوربیتال‌های دو مولکول صورت می‌گیرد. تغییرات انرژی حاصل از این اختلال از رابطه

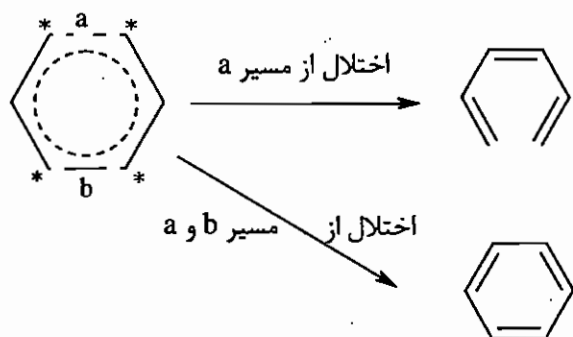
$$\delta E = 2 \sum a_{or} b_{ps} \beta$$

بدست می‌آید که در آن a_{or} و b_{ps} ضرایب اتم‌هایی هستند که با هم مختل می‌شوند و در اوربیتال حاصل از اختلال دو الکترون قرار می‌گیرد.

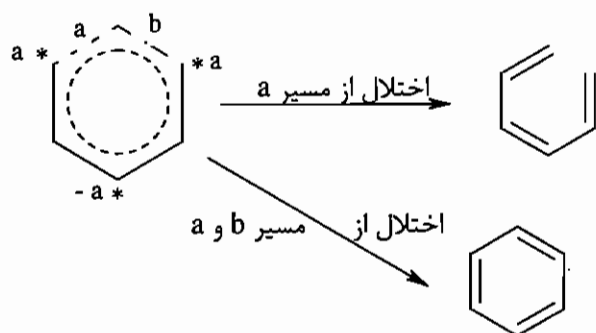
مثال : بررسی پایداری بنزن و هگزاتریان:

می‌توانیم از سیستم ساده‌تری در اثر اختلال به بنزن یا هگزاتریان برسیم و سپس تغییرات انرژی را در هر مورد مقایسه کنیم:

الف) روش اول این است که دو سیستم آلیل را با هم مختل کنیم:



(ب) روش دیگر این است که سیستم پنتادی‌انیل را با یک کربن مختل کنیم:



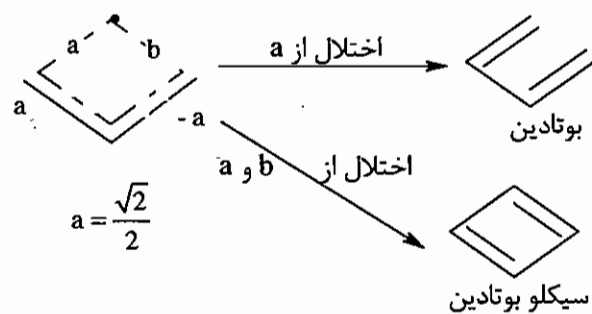
نکته: یک کربن تنها یک هیدروکربن متناوب فرد است که ضریب آن برابر 1 است. روش (ب) روش ساده‌تری است و از آن استفاده می‌شود.

$$\text{اختلال از مسیر a} \quad \delta E = 2 \left(\sum a_{\text{or } b_{ps}} \right) \beta = 2 \times \frac{\sqrt{3}}{3} \times 1 \times \beta = \frac{2\sqrt{3}}{3} \beta$$

$$\text{اختلال از مسیر a و b} \quad \delta E = \left(2 \times \frac{\sqrt{3}}{3} \times 1 \right) \beta + \left(2 \times \frac{\sqrt{3}}{3} \times 1 \right) \beta = 4 \frac{\sqrt{3}}{3} \beta$$

مشاهده می‌شود اختلال از مسیر a و b که منجر به بنزن می‌شود پایداری بیشتری را ایجاد می‌کند.

مثال: بررسی پایداری بوتادی‌ان نسبت به سیکلوبوتادین:



$$\text{اختلال از مسیر a} \Rightarrow \delta E = \left(2 \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times 1 \right) \beta = \sqrt{2} \beta$$

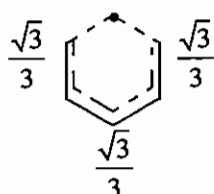
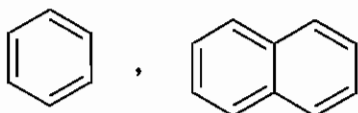
$$\text{اختلال از مسیر a و b} \Rightarrow \delta E = \left(2 \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times 1 \right) \beta + \left(2 \times -\frac{\sqrt{2}}{2} \times 1 \right) \beta = 0$$

نتیجه این که بوتادین مولکول پایدارتری از سیکلوبوتادین (ضد آروماتیک و ناپایدار) است.

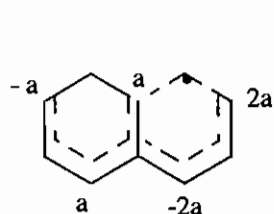
استفاده از PMO در پیش‌بینی واکنش جانشینی الکتروفیلی روی سیستم‌های آروماتیک:

با استفاده از روش (ب) PMO بین مولکولی می‌توان پیش‌بینی کرد که کدام ترکیب آروماتیک سریع‌تر در واکنش جانشینی الکتروفیلی شرکت می‌کند و کدام موقعیت آن سریع‌تر این کار را انجام می‌دهد. برای این کار تغییرات انرژی (δE) را محاسبه کرده و برای هر کدام که کمتر بود، واکنش جانشینی در آن موقعیت انرژی کمتری نیاز دارد. پس E_{act} کمتر دارد و واکنش سریع‌تر است.

مثال: مقایسه سرعت شرکت بنزن و موقعیت‌های α و β نفتالین در واکنش جانشینی الکتروفیلی:



$$\delta E = \left(2 \times \frac{\sqrt{3}}{3} \times 1 \right) \beta + \left(2 \times \frac{\sqrt{3}}{3} \times 1 \right) \beta = 4 \frac{\sqrt{3}}{3} \beta = 2.3 \beta$$



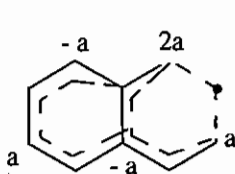
$$a = \frac{\sqrt{11}}{11}$$

موقعیت

α

نفتالین

$$\delta E = \left(2 \times \frac{\sqrt{11}}{11} \times 1 \right) \beta + \left(2 \times \frac{2\sqrt{11}}{11} \times 1 \right) \beta = \frac{6\sqrt{11}}{11} \beta = 1.8 \beta$$



$$a = \frac{\sqrt{8}}{8}$$

موقعیت

نفتالین

$$\delta E = \left(2 \times \frac{2\sqrt{8}}{8} \times 1 \right) \beta + \left(2 \times \frac{\sqrt{8}}{8} \times 1 \right) \beta = \frac{6\sqrt{8}}{8} \beta = 2.212 \beta$$

مشاهده می‌شود از لحاظ واکنش‌پذیری ابتدا واکنش جانشینی الکتروفیلی در موقعیت α نفتالین سپس موقعیت β نفتالین و

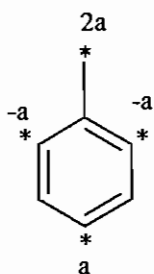
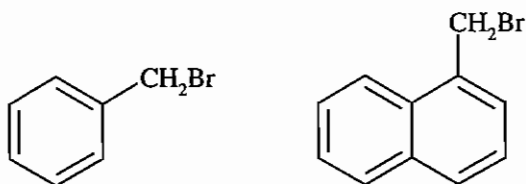
سپس در روی بنزن صورت می‌گیرد.

استفاده از ضرایب NBMO در تعیین سرعت شرکت بنزین هالیدها در واکنش S_N1 :

ضریب NBMO کربن‌هایی که گروه ترک‌کننده دارند را به دست می‌آوریم، هر کدام که ضریب کمتری داشت، سریع‌تر در واکنش

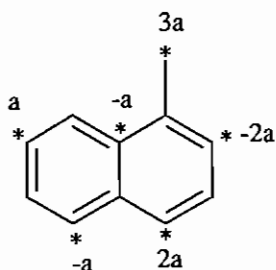
شرکت می‌کند.

مثال : مقایسه سرعت ترکیبات زیر در S_N1 :



$$a = \frac{\sqrt{7}}{7}$$

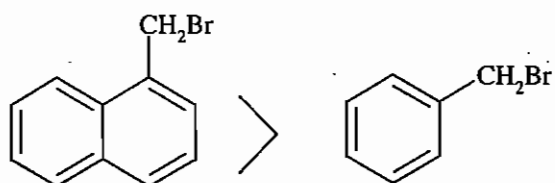
$$\text{NBMO در کربن بنزیلی در } = 2 \times \frac{\sqrt{7}}{7} = 0.76$$



$$a = \frac{\sqrt{20}}{20}$$

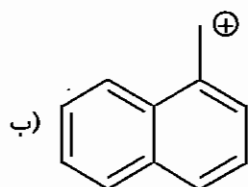
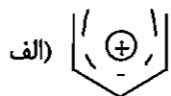
$$\text{NBMO در مورد نظر در } = 3 \times \frac{\sqrt{20}}{20} = \frac{3\sqrt{20}}{20} = 0.67$$

پس ترتیب شرکت پذیری در S_N1 به صورت

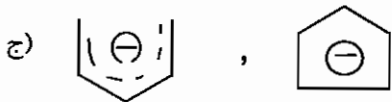
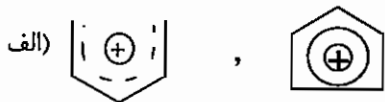


است.

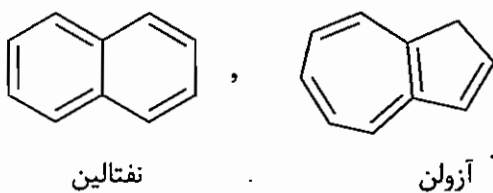
تمرین : اوربیتال مولکولی غیر پیوندی NBMO را برای ترکیبات زیر به دست آورید.



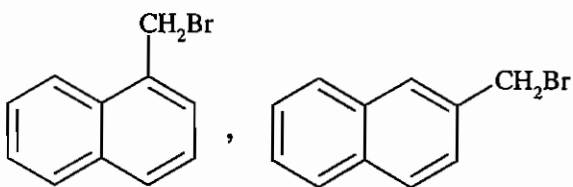
تمرین : سیستم‌های زیر از لحاظ انرژی مقایسه کنید.



تمرین : ثابت کنید که نفتالین پایدارتر از آزولن است.



تمرین : کدام ترکیب زیر در واکنش S_N1 سریع‌تر شرکت می‌کند.

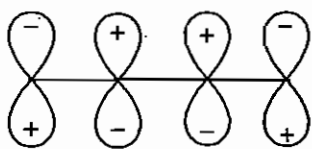


واکنش‌های هم‌زمان (پری سایکلک)

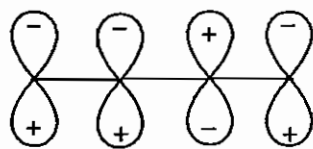
این واکنش‌ها به صورت هم‌زمان یا concerted صورت می‌گیرند. یعنی باز و بسته شدن پیوندها در آن‌ها هم‌زمان است. بنابراین انرژی فعال‌سازی چندان بالایی ندارند و به راحتی انجام می‌شوند. در این واکنش‌ها الکتروفیل و نوکلئوفیل حضور ندارد. بنابراین به شرط این‌که مواد واکنش‌دهنده یونی نباشد تغییر حلال و قطبیت حلال در روی آن تأثیر ندارد. در این واکنش‌ها با شکسته شدن یا تشکیل پیوندهای π سروکار داریم.

یادآوری: همان‌طور که گفته شده بین انرژی یک اوربیتال مولکولی و گره در آن اوربیتال ارتباط وجود دارد. هرچه تعداد گره بیشتر باشد سطح انرژی اوربیتال مولکولی بیشتر است. در رسم اوربیتال‌های مولکولی، اوربیتال‌های اتمی به نحوی قرار می‌گیرند که همگی نسبت به عامل تقارنی صفحه تقارن یا ضد متقارن باشند.

مثال :

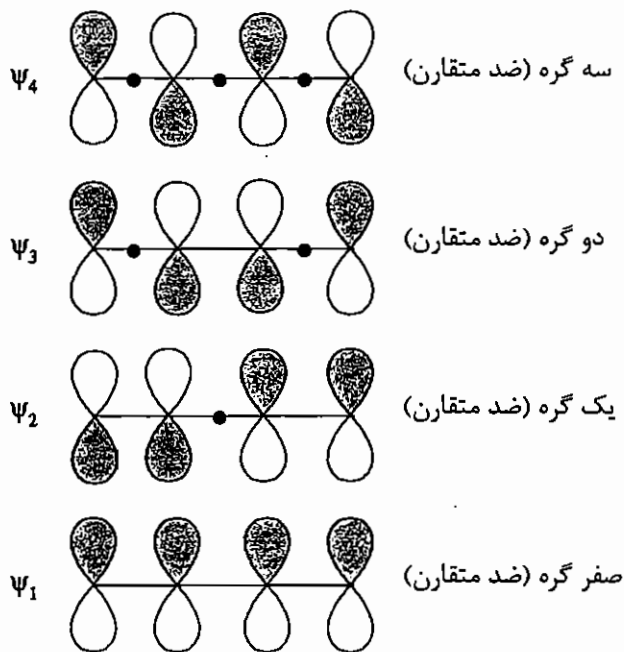


صحیح

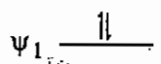
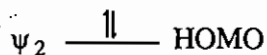
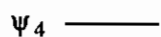


غلط

به عنوان مثال مولکول بوتادین را در نظر بگیرید: چهار اوربیتال مولکولی و سه گره دارد.



بوتادین چهار الکترون دارد که در ψ_2 و ψ_1 قرار می‌گیرند.



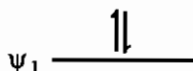
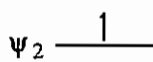
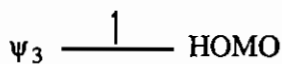
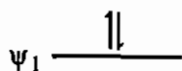
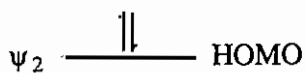
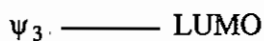
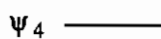
HOMO: بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده

Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده

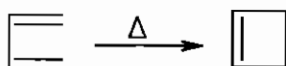
Lowest Unoccupied Molecular Orbital

نکته: در شرایط نوری ($h\nu$) یک الکترون از تراز پائین به تراز بالاتر برانگیخته می‌شود مثلاً در مورد بوتادین

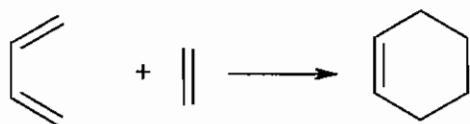


واکنش‌های پری‌سایکلیک به چهار دسته زیر تقسیم می‌شود:

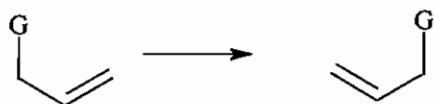
۱- واکنش‌های الکتروسایکلیک (حلقه‌زایی)



۲- واکنش‌های حلقه‌افزایی (cycloaddition):



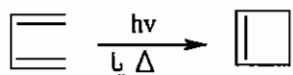
۳- واکنش‌های سیگماتروپیک



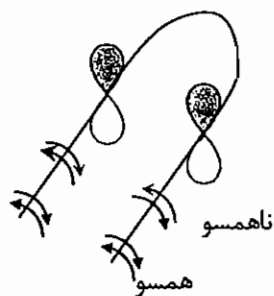
۴- واکنش‌های چله‌تروپیک

۱- واکنش‌های الکتروسایکلیک:

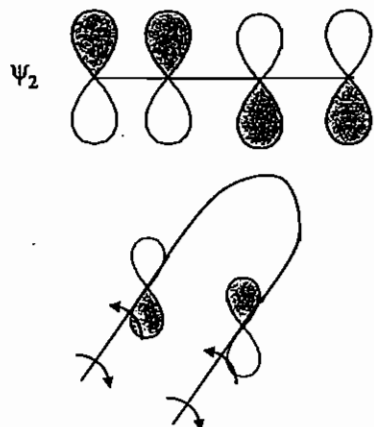
در این واکنش یک پلی‌ان خطی در اثر حرارت یا نور فرابنفش به آلکن حلقوی تبدیل می‌شود. به واکنش برعکس آن نیز یک واکنش الکتروسایکلیک گفته می‌شود.



در واکنش‌های الکتروسایکلیک بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) شرکت می‌کند. همیشه ابتدای یک پلی‌ان به انتهای آن متصل می‌شود، پس همیشه اوربیتال‌های دو کربن انتهایی را نمایش می‌دهیم. اوربیتال‌های انتهایی موازی هستند بنابراین برای تشکیل پیوند باید 90 درجه بچرخند تا همپوشانی صورت بگیرد. چرخش باید طوری صورت بگیرد تا دو فاز یکسان همپوشانی کنند. این چرخش می‌تواند هم‌جهت صورت بگیرد، یعنی همسو باشد و یا این‌که ناهمسو باشد.

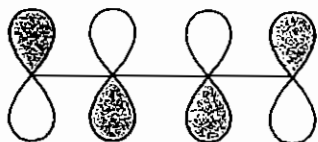


در بوتادین در شرایط حرارتی اوربیتال HOMO اوربیتال ψ_2 است که به شکل زیر است:

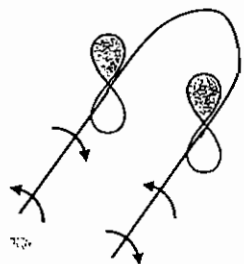


برای ایجاد همپوشانی مناسب باید چرخش همسو باشد.

حال اگر به بوتادین نور فرابنفش بتابانیم یک الکترون از Ψ_2 به تراز بالاتر یعنی Ψ_3 منتقل می‌شود یعنی اوربیتال Ψ_3 HOMO می‌شود که به شکل زیر است.

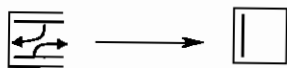


برای همپوشانی مناسب چرخش اوربیتال‌های انتهایی باید ناهمسو باشد.

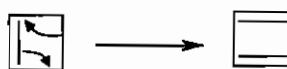


نکات :

۱- در فرآیند حلقه‌زایی زیر 4 الکترون دخالت دارد.



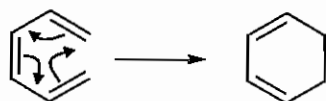
و یا



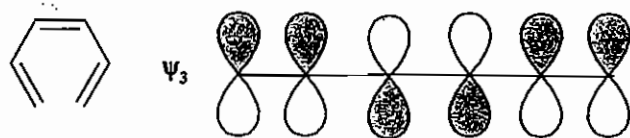
۲- عامل تقارن در حرکت ناهمسو صفحه تقارن و عامل تقارن در حرکت همسو محور تقارن C_2 است.

۳- در شرایط حرارتی الکترون‌ها در حالت پایه هستند ولی در حالت نوری برانگیخته هستند.

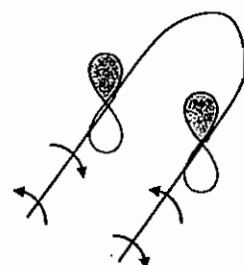
مثال : واکنش زیر را بررسی می‌کنیم:



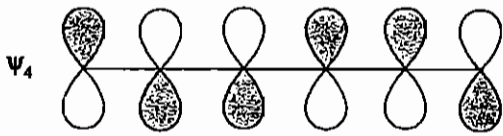
در شرایط حرارتی Ψ_3 هگزاتری‌ان HOMO است:



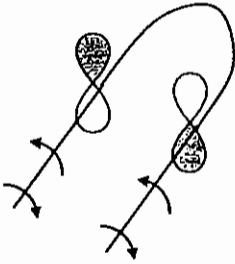
با در نظر گرفتن حرکت اوربیتال‌ها مشاهده می‌شود که در این واکنش حرکت باید ناهمسو باشد تا فازهای یکسان با هم همپوشانی کنند.



تحت شرایط نوری ψ_4 هگزاتریان HOMO است:



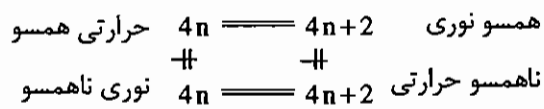
با در نظر گرفتن حرکت اوربیتال‌های انتهایی مشاهده می‌شود که در این واکنش حرکت باید همسو باشد تا فازهای یکسان با هم همپوشانی کنند.



بنابراین به عنوان نتیجه کلی:

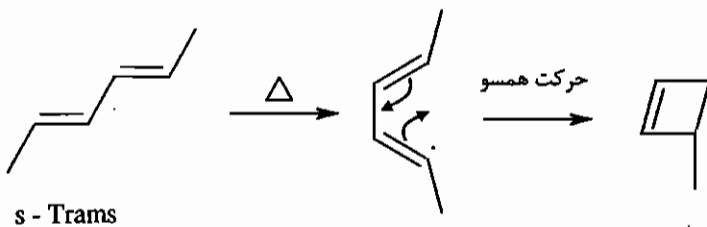
نوع سیستم	شرایط	حرکت مجاز
$4n$	حرارتی Δ	همسو Con
$4n$	نوری $h\nu$	ناهمسو Dis
$4n + 2$	حرارتی Δ	ناهمسو Dis
$4n + 2$	نوری $h\nu$	همسو Con

خلاصه برای یادگیری



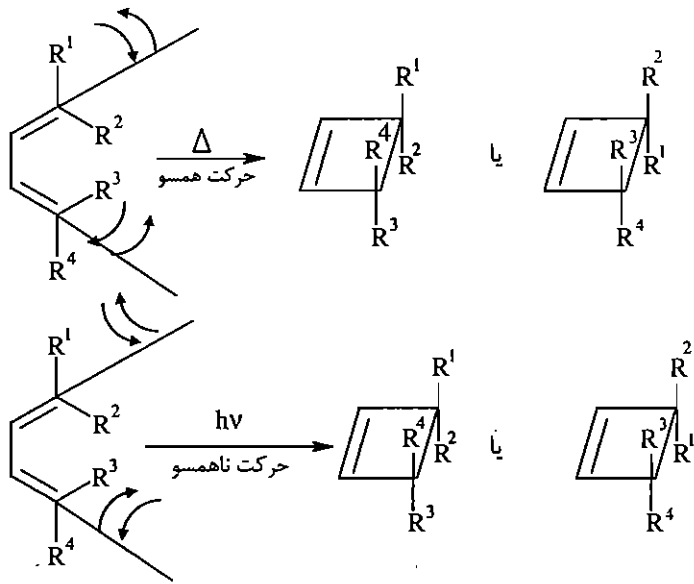
نکات :

۱- برای این که یک پلی‌ان بخواهد واکنش الکتروسایکلیک دهد باید به صورت s - Ci s باشد. بنابراین اگر به فرم s - Trans باشد باید مقدار انرژی صرف شود تا به s - Ci s تبدیل شود. زیرا فرم s - Trans واکنش نمی‌دهد.

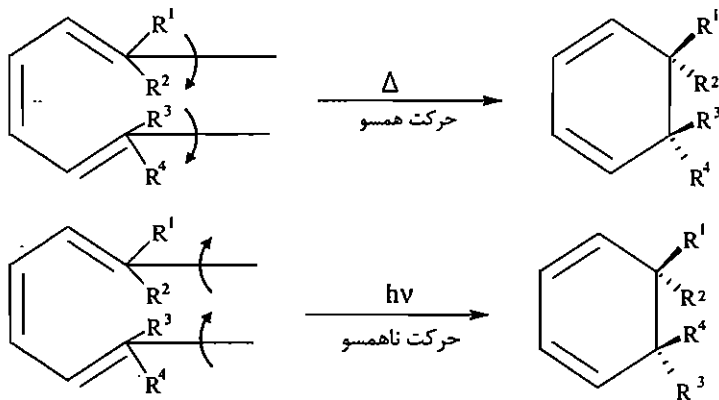


۲- واکنش الکتروسایکلیک یک واکنش فضا ویژه است.

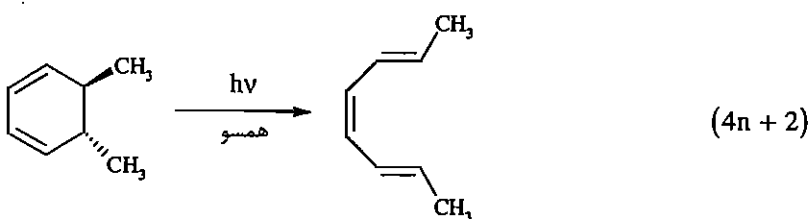
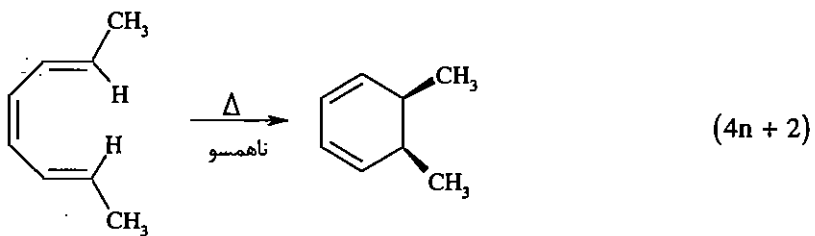
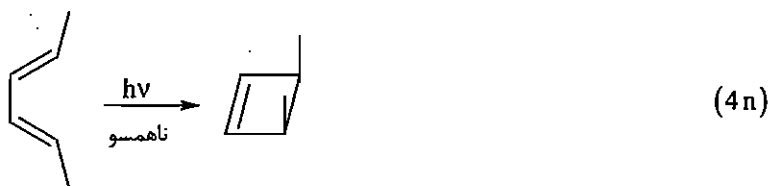
در مورد بوتادین

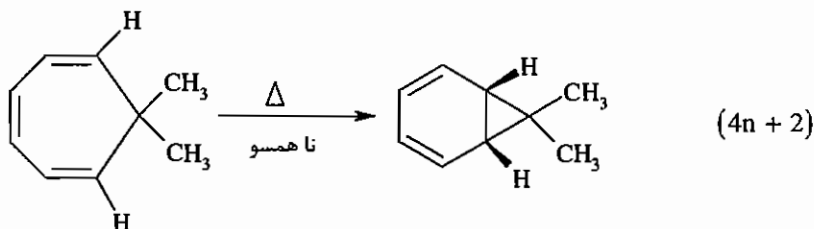
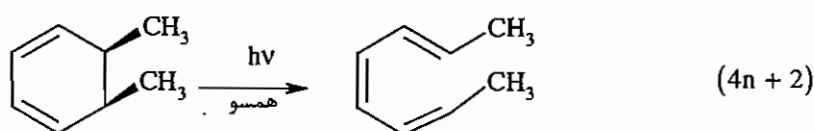


یا در مورد هگزاتریان



مثال :

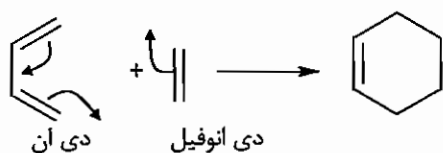




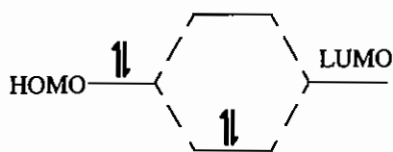
حالت‌های گذار موبیوس و هوکل: از نظر موبیوس سیستم $4n$ الکترون با تعداد گره فرد حالت‌گذار آروماتیک است، در غیر این صورت ضد آروماتیک است و از نظر هوکل تعداد $4n + 2$ الکترون با تعداد گره زوج حالت‌گذار آروماتیک است و در غیر این صورت ضد آروماتیک است.

۲- واکنش‌های حلقه‌افزائی (cycloaddition)

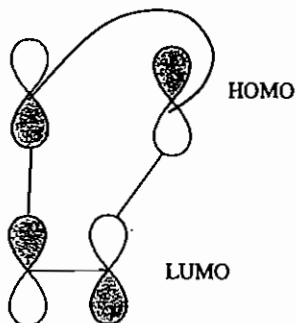
ساده‌ترین این واکنش‌ها واکنش دیلز آلدِر است. در این واکنش یک دی‌ان و یک دی‌انوفیل (دی‌ان‌دوست) شرکت می‌کنند و تولید یک حلقه می‌کنند که مجموعاً $4n + 2$ الکترون در واکنش شرکت می‌کند.



برای توجیه این واکنش از اوربیتال‌های مرزی HOMO و LUMO کمک می‌گیریم. یعنی در این واکنش HOMO از یک ترکیب و LUMO از ترکیب دیگر با هم ترکیب می‌شوند. فرقی نمی‌کند HOMO از کدام مولکول و LUMO از کدام مولکول باشد.

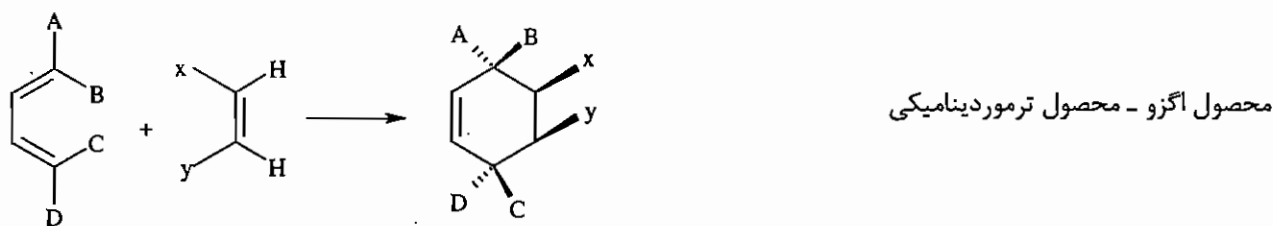
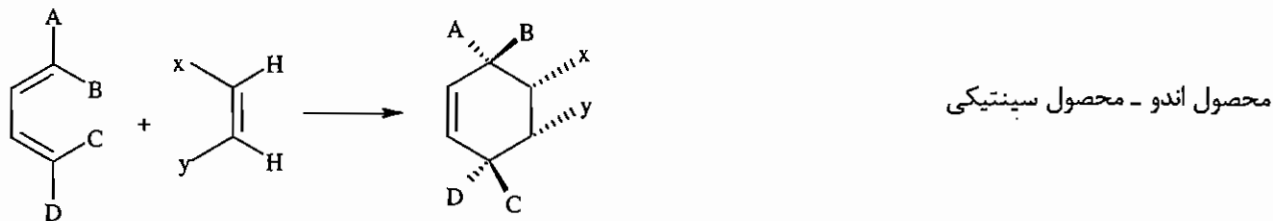


واکنش دیلز آلدِر HOMO بوتادین (ψ_2) و LUMO اتیلن (ψ_2) را در نظر بگیرید.



چون لپ‌های هم‌فاز همپوشانی کرده‌اند از لحاظ تقارنی مجاز است. به این افزایش تکرخ یا *supra - supra addition* می‌گویند. یعنی این‌که هر دو اوربیتال از یک طرف اضافه شده‌اند.

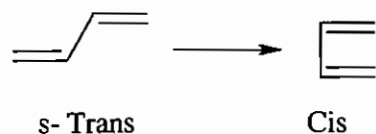
حال آن که اگر یکی از اوربیتال‌ها از بالا و دیگری از پایین اضافه شوند افزایش دورخ یا supra - antra نام دارد. واکنش دیلز آلدِر به صورت تک رخ در شرایط حرارتی و به صورت دورخ در شرایط نوری مجاز است. فرمول کلی واکنش دیلز آلدِر به صورت زیر است:



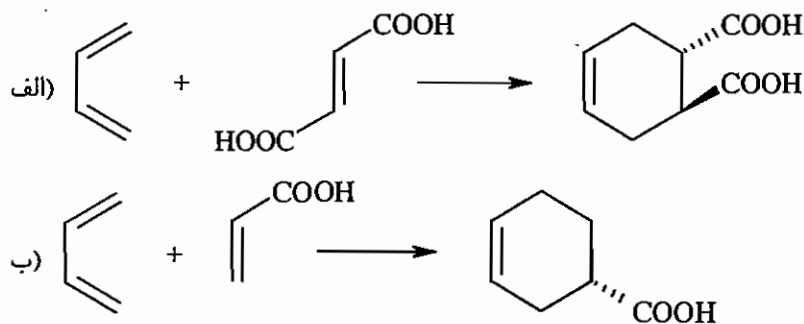
نکته : در اثر حرارت محصول سینتیکی (endo) به محصول ترمودینامیکی (exo) تبدیل می‌شود.

ویژگی‌های واکنش دیلز آلدِر:

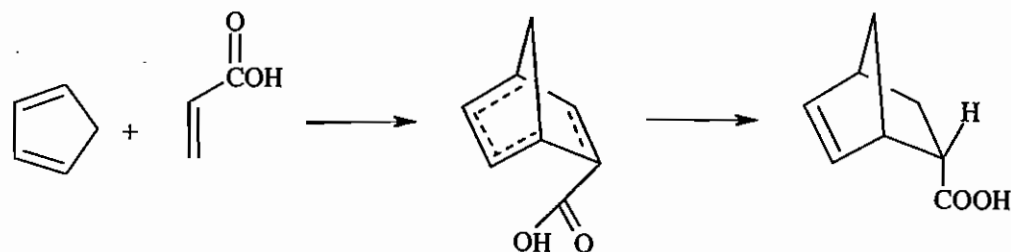
۱- دیان باید به فرم s - Ci s باشد. فرم s - Trans واکنش نمی‌دهد.

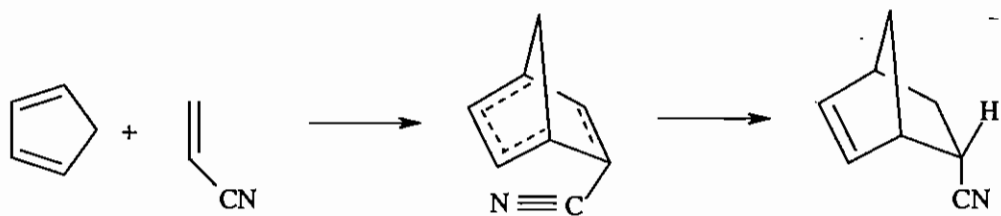


۲- هرچه دیان پرالکترون‌تر و دی‌انوفیل کم الکترون‌تر باشد سرعت واکنش دیلز آلدِر بهتر انجام می‌شود. مثلاً در میان واکنش‌های زیر، واکنش (الف) سریع‌تر است.

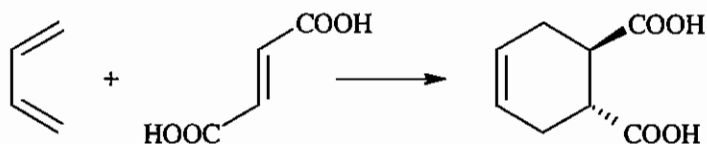
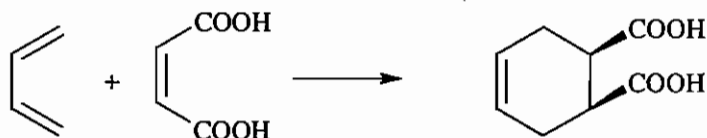


۳- در واکنش دیلز آلدِر محصول عمده اندو است. علت این پدیده با قاعده آلدِر پیش‌بینی می‌شود. یعنی در واکنش دیلز آلدِر محصول عمده محصولی است که حداکثر تجمع و انباشتگی غیراشباعی در حالت گذار منتهی به آن محصول، ایجاد شود.

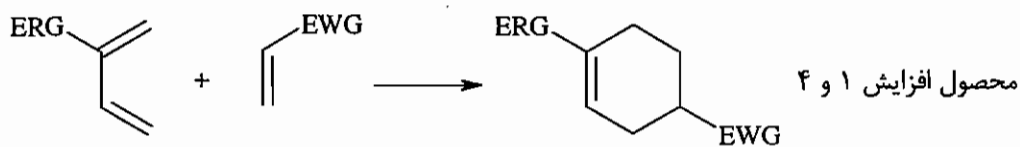
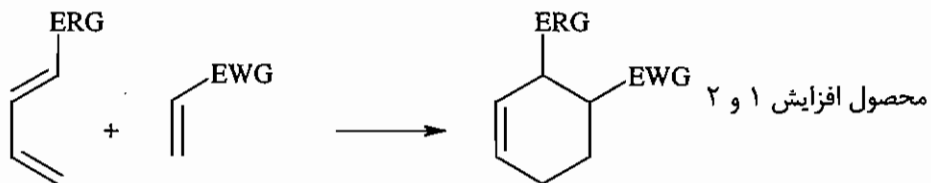




۴- واکنش دیلز آلدِر به صورت supra - supra انجام می‌شود و محصول افزایش syn است.



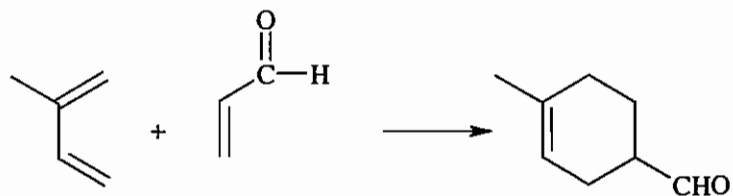
۵ - جهت‌گزینی (regioselectivity) در واکنش دیلز آلدِر به صورت زیر است.



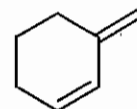
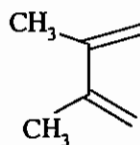
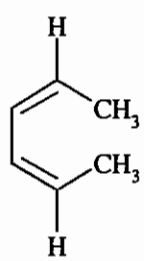
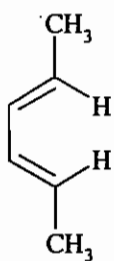
ERG: گروه الکترون دهنده

EWG: گروه الکترون کشنده

مثال:



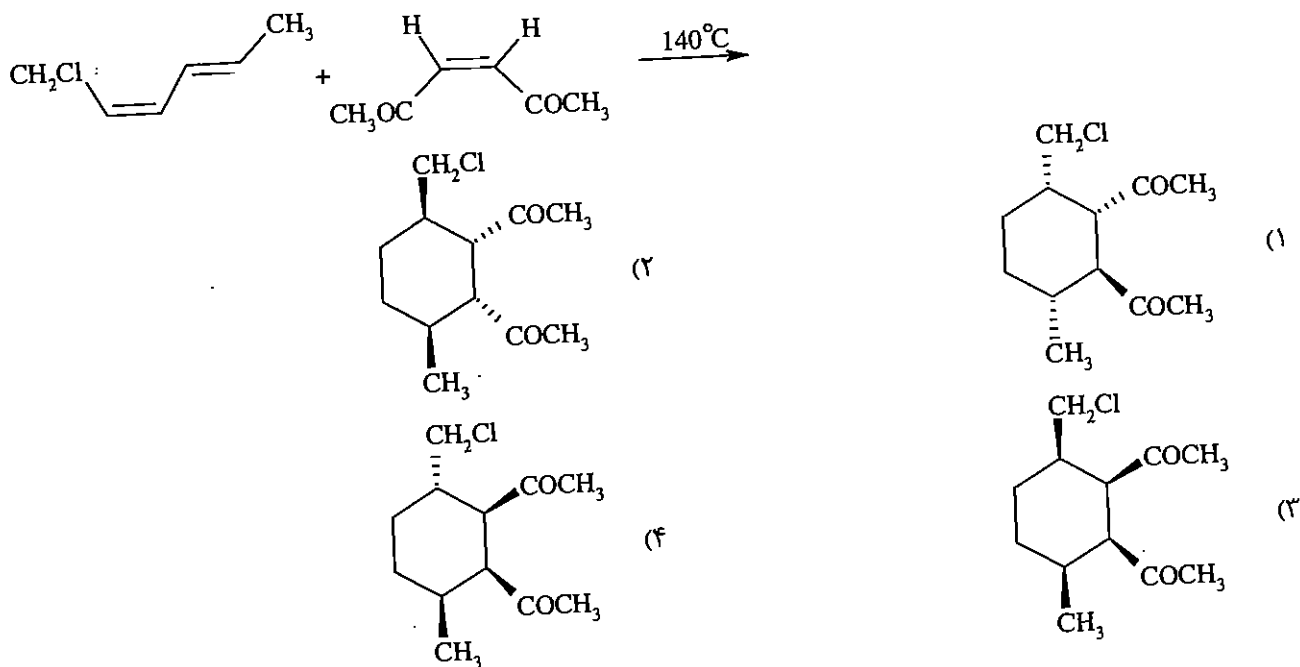
تمرین: سرعت واکنش دیلز آلدِر در کدامیک از دی‌ان‌های زیر بیشتر است؟



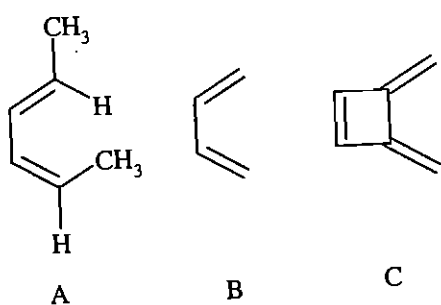
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

دی‌ان‌های Cis و با مزاحمت فضایی کمتر بهتر واکنش می‌دهند (البته دی‌ان‌هایی که گروه‌دهنده دارند).

تمرین : محصول واکنش زیر کدام است؟



تمرین : براساس افزایش سرعت در واکنش دیلز آلد مرتب کنید؟



B > A > C (۴)

C > A > B (۳)

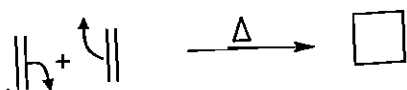
A > C > B (۲)

A > B > C (۱)

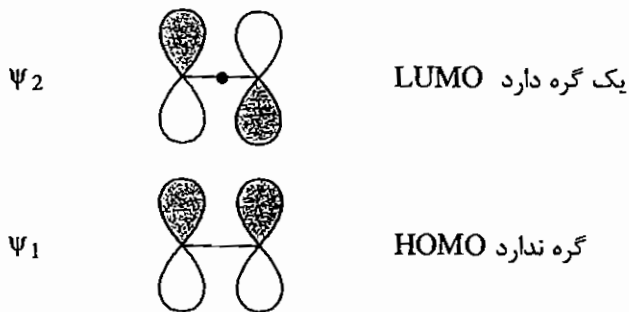
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

واکنش سیکلواادیشن 4n :

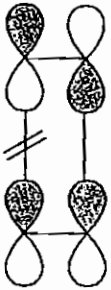
واکنش زیر را در شرایط حرارتی در نظر بگیرید.



اگر دو اتیلن بخواهند در شرایط حرارتی واکنش بدهند HOMO (ψ_1) از یکی و LUMO (ψ_2) از دیگری واکنش می‌دهد.

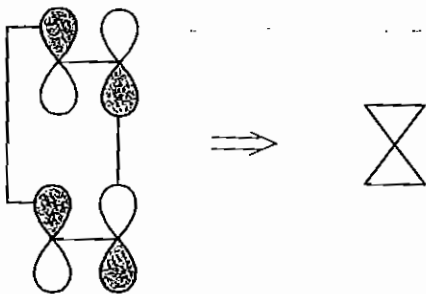


این افزایش به صورت supra - supra (تک‌رخ) مجاز نیست چون لپ‌های هم‌فاز با هم همپوشانی نمی‌کنند.



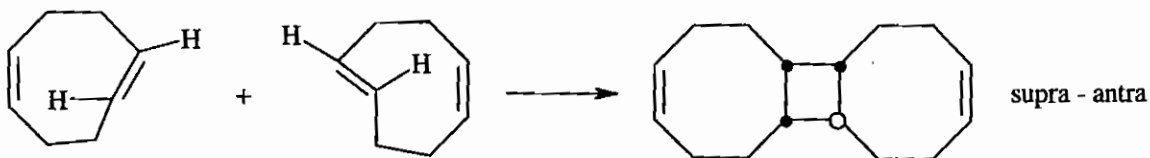
برای افزایش به صورت supra - antra (دورخ) شکل هندسی تابخورده حاصل می‌شود که ناپایدار است. زیرا از لحاظ هندسی

کشش و ناپایداری زیادی ایجاد می‌کند و مجاز نیست.



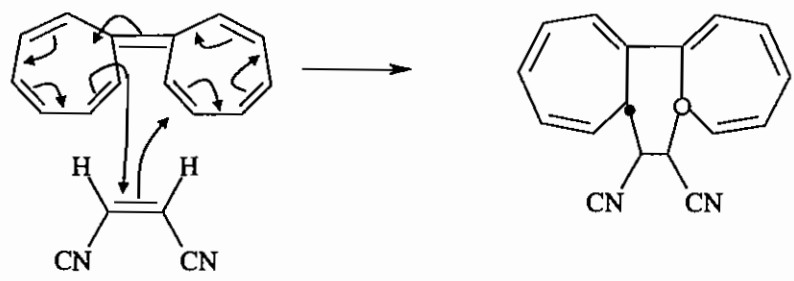
پس به طور کلی واکنش $[2 + 2]$ یا $4n$ حرارتی مجاز نیست، به استثنای موارد زیر:

۱- اگر در مولکولی پیوند دو گانه ناپایداری وجود داشته باشد در شرایط حرارتی واکنش $4n$ انجام می‌گیرد.



این ترکیب پیوند دو گانه ترانس درون مولکولی دارد که سبب ناپایداری مولکول و انجام واکنش حلقه‌زایی $4n$ می‌شود.

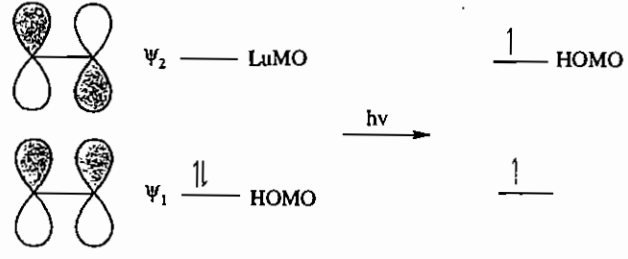
۲- در صورتی که واکنش سیکلو ایدیشن $4n$ به حلقه‌های بزرگ‌تر منجر شود انجام‌پذیر است.



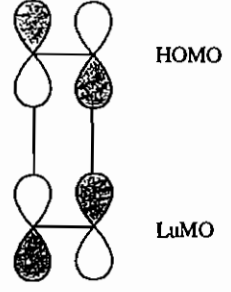
(نقطه توپر هیدروژن‌های رو به ما هستند و نقطه توخالی هیدروژن‌هایی هستند که از ما دور می‌شوند)

بررسی واکنش $4n$ در شرایط نوری

در شرایط نوری الکترون ψ_1 اتیلن به ψ_2 برانگیخته می‌شود.



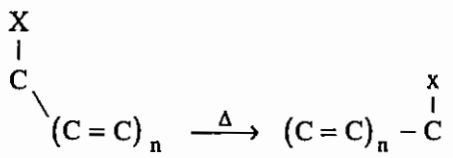
که HOMO حاضر را با LUMO دیگری همپوشانی می‌کند و این همپوشانی از لحاظ تقارنی مجاز است.



یعنی واکنش سیکلوایدیشن $4n$ در شرایط نوری به صورت supra - supra (تک‌رخ) مجاز است.

۳- واکنش سیگماتروپیک:

شکل کلی این واکنش‌ها به صورت زیر است:



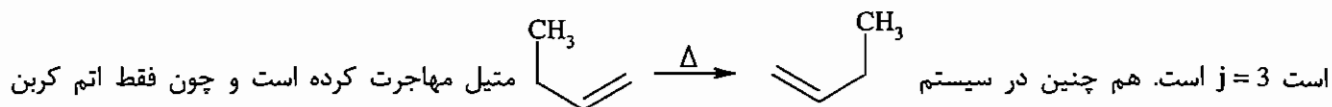
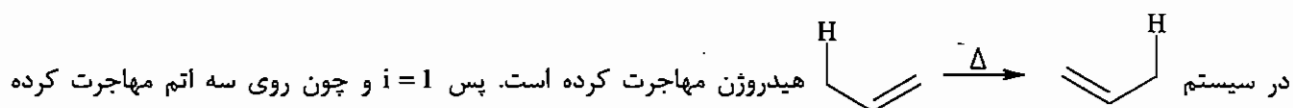
$[i, j]$ X shift

این واکنش‌ها را به صورت زیر نمایش می‌دهیم.

i: تعداد اتم‌های درگیر در مهاجرت

j: تعداد کربن آلیلی سیستم پلی‌ان که X مهاجرت می‌کند.

X: اتم یا دسته‌ای از اتم‌ها که مهاجرت می‌کنند.



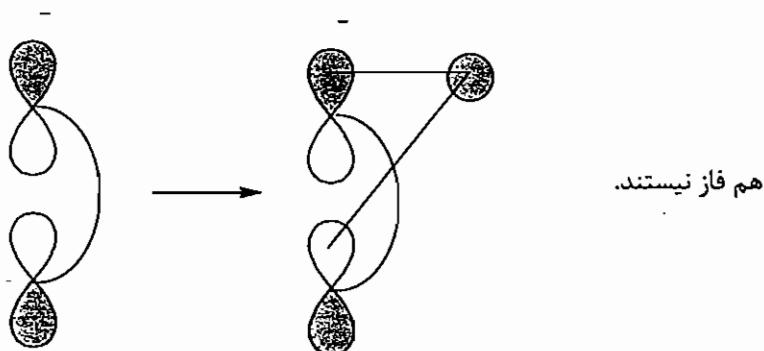
درگیر مهاجرت است $i=1$ و $j=3$ است. مهم‌ترین جابه‌جایی‌ها عبارتند از:

[1, 7] H shift (3)	[1, 5] H shift (2)	[1, 3] H shift (1)
[1, 7] R shift (6)	[1, 5] R shift (5)	[1, 3] R shift (4)

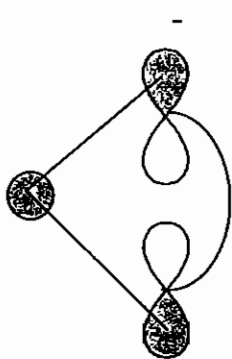
(7) نوآرایی [3, 3] کپ و کلایزن

(1) [1, 3] H shift : این نوآرایی از نظر یک واکنش هم‌زمان Concerted امکان‌پذیر نیست. زیرا اگر از سمت بالا باز شود و در همان

جهت بسته شود، از لحاظ تقارنی مجاز نیست.



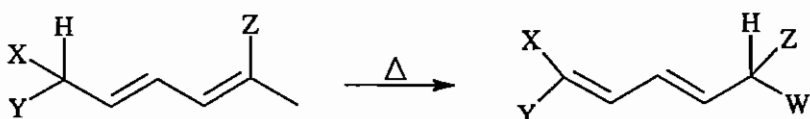
و اگر بخواهد از سمت پایین بسته شود فشار زاویه‌ای زیادی ایجاد می‌شود که از نظر هندسی مجاز نیست. پس [1, 3] H در شرایط حرارتی به صورت Concerted مجاز نیست.



فشار هندسی بالایی را ایجاد می‌کند.

۲- [1, 5] H shift : این جابه‌جایی به صورت supra facial مجاز است. یعنی پیوند هیدروژن از هر سمتی شکسته شود از همان

سمت نیز بسته می‌شود.



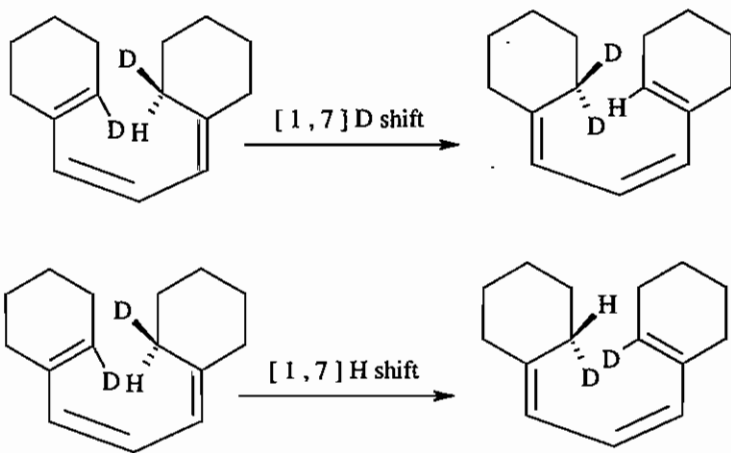
۳- $[1, 7] \text{ H shift}$: این جابجایی به صورت *antra facial* مجاز است. یعنی پیوند هیدروژن از هر سمتی شکسته شود از سمت دیگر

مث

بسته می‌شود.



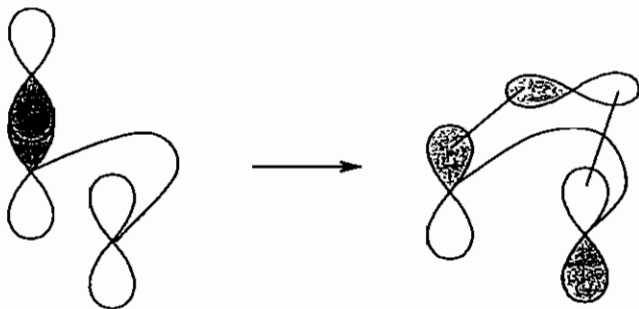
مثال :



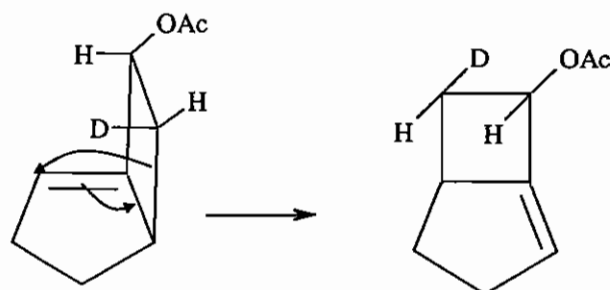
۷

۴- $[1, 3] \text{ Alkyl shift}$: این جابجایی با وارونه شدن کنفیگوراسیون کربن مهاجرت کننده همراه است.

۴



مثال :



در ماده اولیه

در محصول

H و OAc با هم سین هستند.

OAc و D با هم سین هستند.

سؤالات پایان فصل شانزدهم

۱ - سطوح انرژی اوربیتال‌های مولکولی اتیلن بر اساس α و β چه مقادیری است؟

(ورودی)

$\alpha + \beta, \alpha$ (۴)

$\alpha - \beta, \alpha$ (۳)

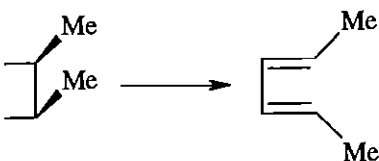
$\alpha - \beta, \alpha + \beta$ (۲)

α, β (۱)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۲ - برای واکنش زیر کدام شرایط مناسب است؟

(ورودی)



(۱) فتولیز - باز شدن با حرکت ناهمسو

(۲) فتولیز - باز شدن با حرکت همسو

(۳) باز شدن گرمایی با حرکت ناهمسو

(۴) باز شدن گرمایی با حرکت همسو

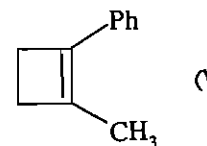
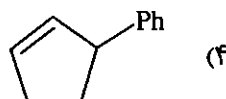
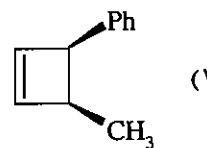
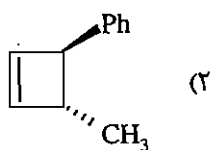
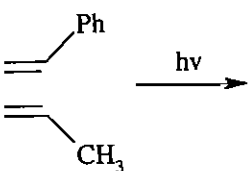
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

نوری حرارتی

ناهمسو همسو 4π

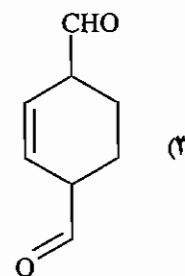
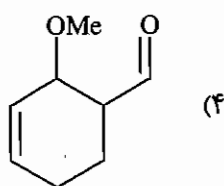
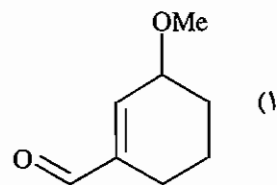
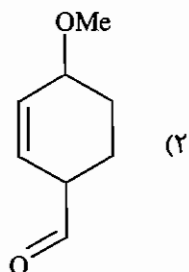
۳ - محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی)

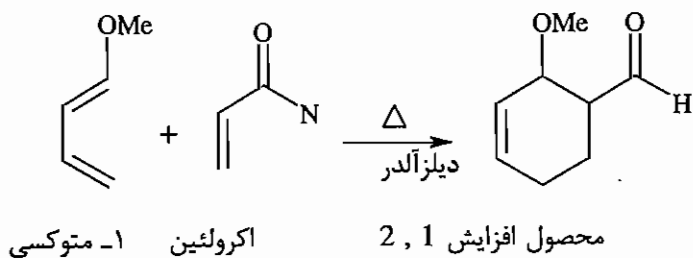


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۴ - از گرم نمودن ۱ - متوکسی بوتادین با اکروئین منحصراً در اثر حرارت کدام محصول تولید می شود؟ (ورودی ۷۳)



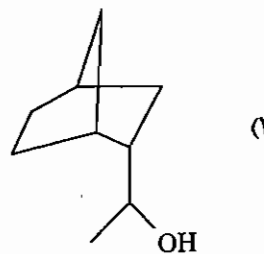
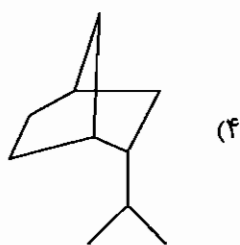
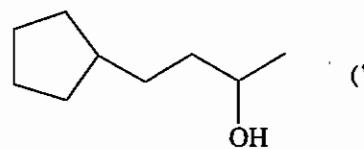
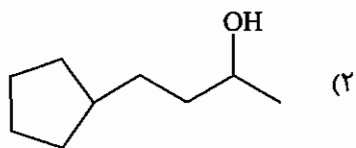
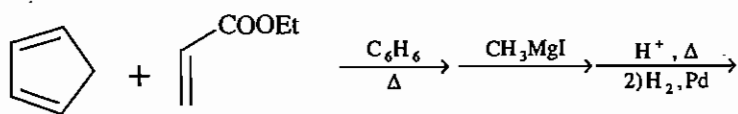
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



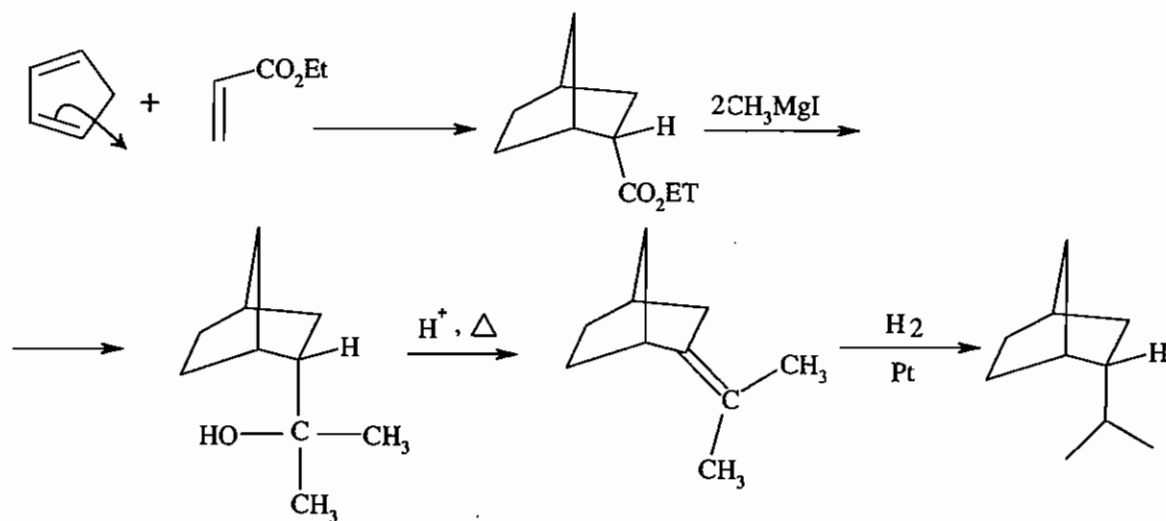
بوتادین

۵ - محصول واکنش زیر چیست؟

(ورودی ۷۱)

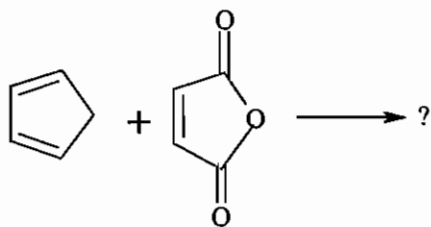


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



۶ - محصول واکنش زیر در حرارت اتاق عبارت است از:

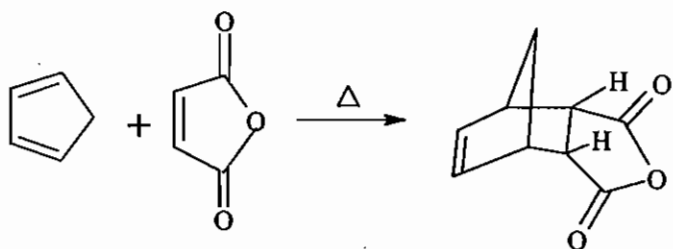
(ورودی ۷۲)



- (۲) محصول کنترل سینتیکی و Exo است.
 (۴) محصول کنترل ترمودینامیکی و Endo است.

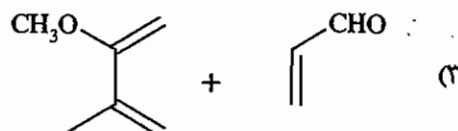
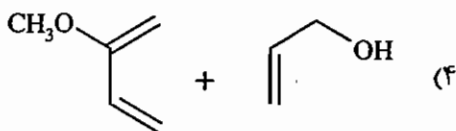
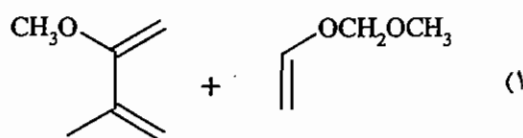
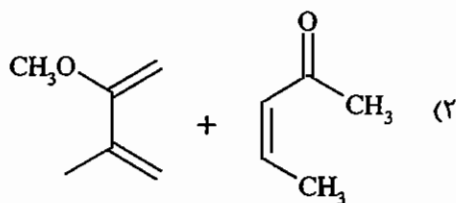
- (۱) محصول کنترل ترمودینامیکی و Exo است.
 (۳) محصول کنترل سینتیکی و Endo است.

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
 قاعده آلدِر (متن درس)



۷ - کدام واکنش سریع‌تر انجام می‌شود؟

(ورودی ۸۰)

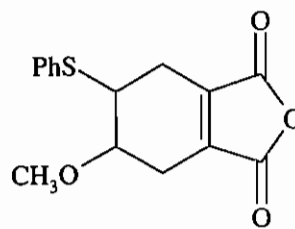
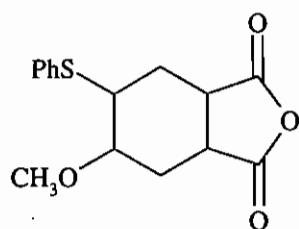
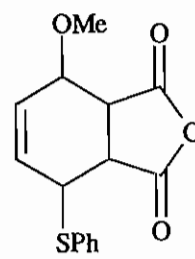
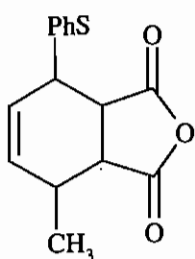
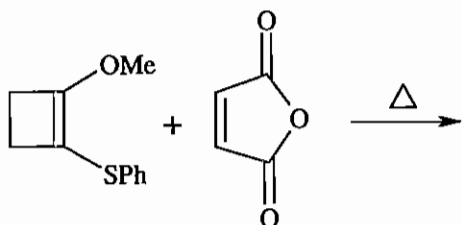


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

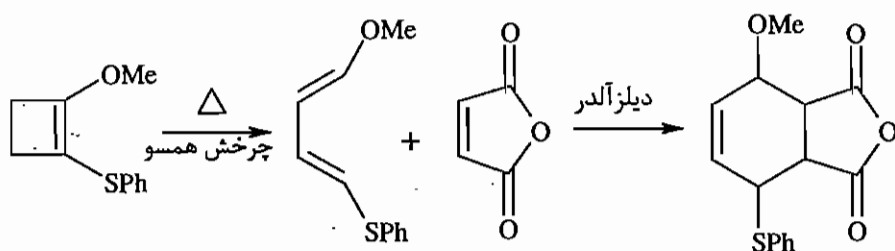
اگر در واکنش دیلزآلدر روی آلکن گروه کشنده و روی دی آن گروه دهنده باشد واکنش سریع تر است.

۸ - محصول اصلی واکنش زیر چیست؟

(ورودی ۷۹)

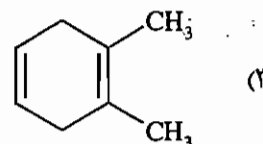
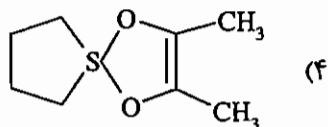
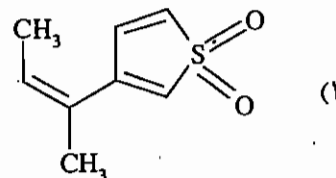
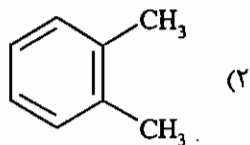
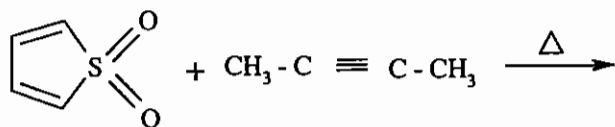


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

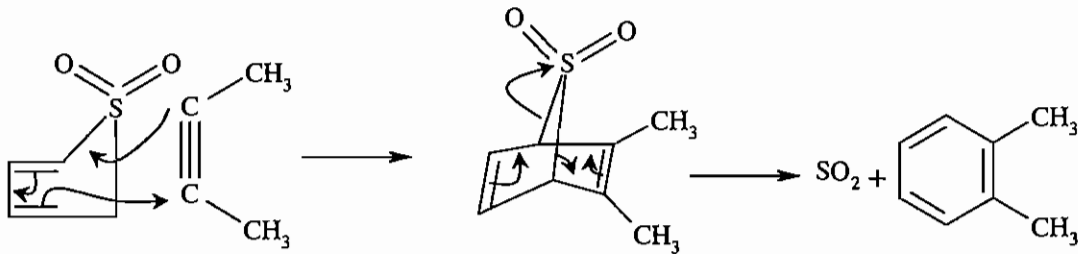


(ورودی ۷۸)

۹ - محصول واکنش زیر چیست؟

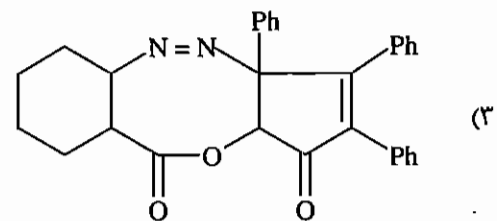
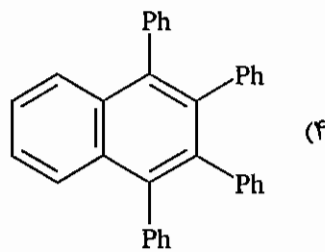
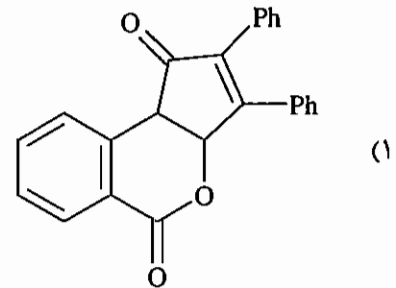
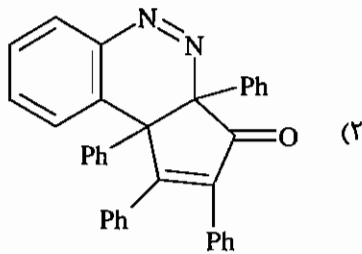
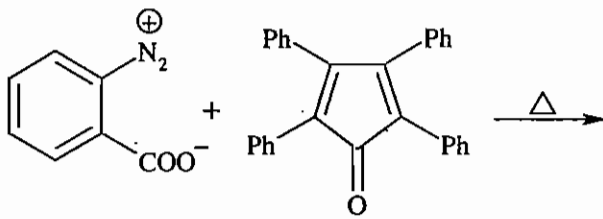


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

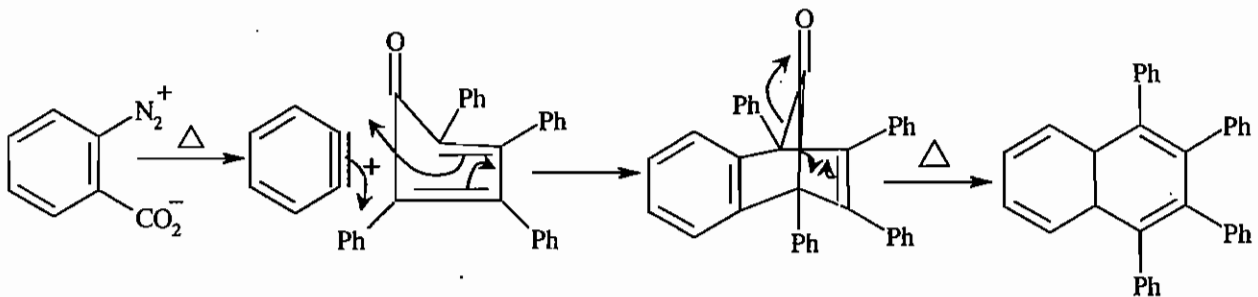


(وزودی ۷۷)

۱۰ - محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

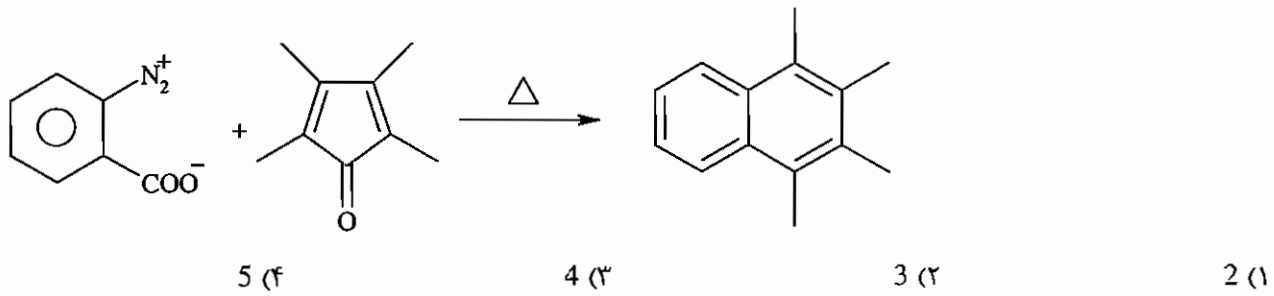


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

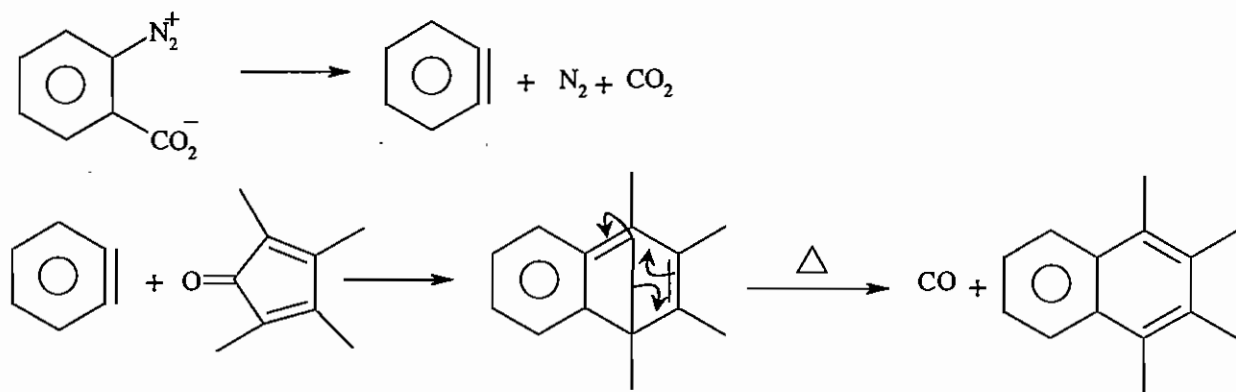


۱۱ - در واکنش زیر چند نوع گاز آزاد می‌شود؟

(ورودی ۸۶)



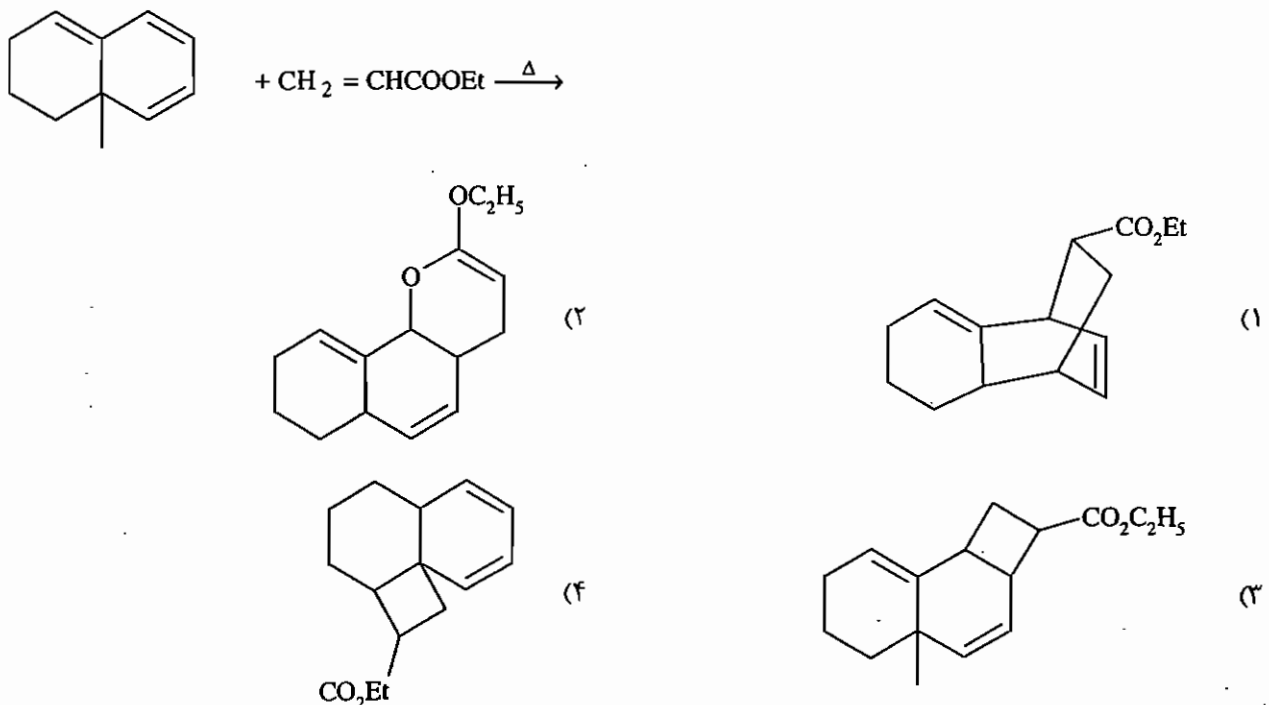
حل : با توجه به این‌که واکنش از مسیر تولید بنزاین عبور می‌کند و سپس یک واکنش [4 + 2] انجام می‌شود.



لذا سه نوع گاز N_2 ، CO_2 ، CO آزاد می‌شود. گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

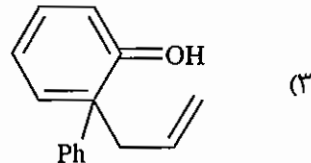
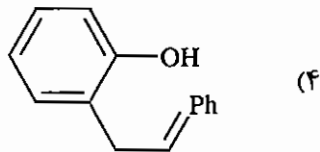
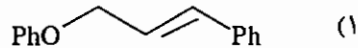
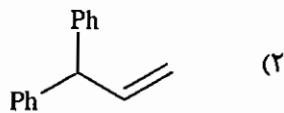
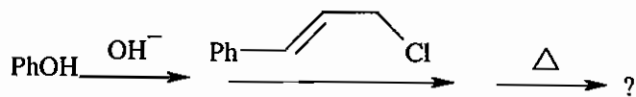
۱۲ - محصول واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۴)

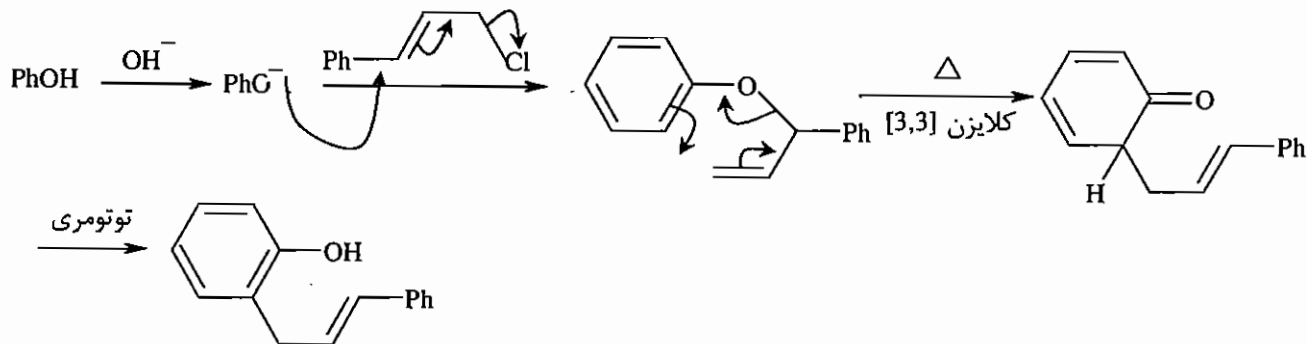


(ورودی ۸۰)

۱۷ - محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



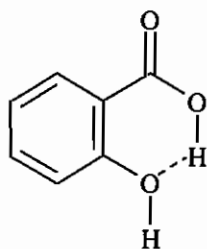
۱۸ - با وجود خاصیت دهندگی الکترون توسط OH خاصیت اسیدی از توهیدروکسی بنزواتیک اسید از بنزواتیک اسید بیشتر است، زیرا:

(ورودی ۶۹)

- (۱) ممانعت فضایی خاصیت دهندگی OH را تضعیف می کند.
- (۲) پیوند هیدروژنی درون مولکولی باعث افزایش خاصیت اسیدی می شود.
- (۳) عامل OH همواره از طریق رزونانس الکترون می دهد و از طریق القای الکترون می گیرد و القای همواره مهم تر است.
- (۴) افزایش قدرت اسیدی با نامتقارن شدن مولکول رابطه دارد.

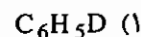
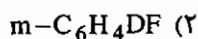
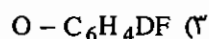
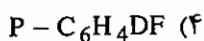
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

پیوند هیدروژن درون مولکولی زیر باعث افزایش قدرت اسیدی و آزاد شدن بهتر H^+ اسیدی می شود.

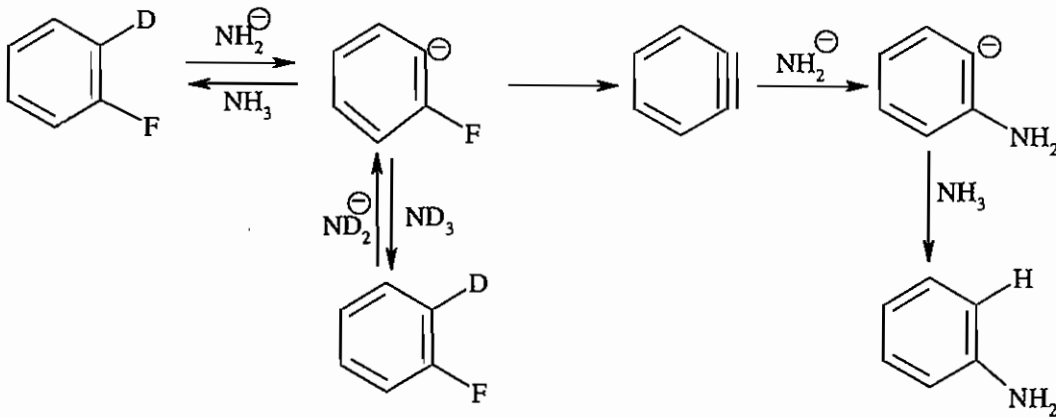


(ورودی ۷۸)

۱۹ - سرعت تعویض هیدروژن - دوتریم در حضور $K^+NH_2^- / NH_3$ در کدام ترکیب بیشتر است؟



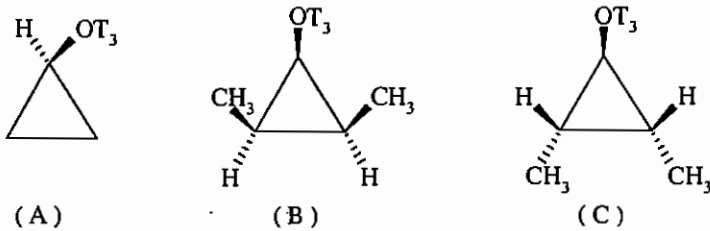
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



در بقیه گزینه‌ها برای تشکیل بنزاین دو تریم کننده نمی‌شود.

۲۰ - ترکیبات زیر را بر حسب سرعت سولولیز در استیک اسید مرتب کنید.

(ورودی ۸۵)



A > B > C (۱)

B > C > A (۲)

C > B > A (۳)

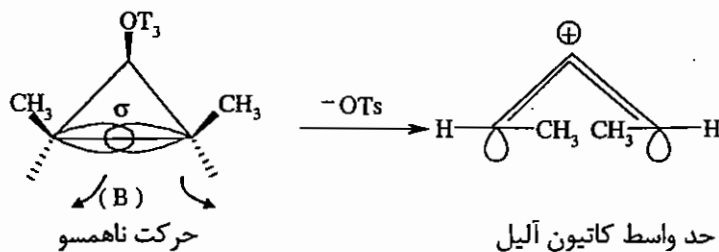
B > A > C (۴)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

در اثر سولولیز کربوکاتیون تشکیل می‌شود که گروه‌های دهنده متیل آن را پایدار می‌کنند پس $B > A$ است. اما در مورد مقایسه ترکیب B و C در نگاه اول به نظر می‌رسد که به واسطه مزاحمت فضایی متیل‌ها در B خروج OTs سریع‌تر باشد. ولی مشاهدات تجربی نشان می‌دهد که ترتیب سرعت‌ها به صورت زیر است:

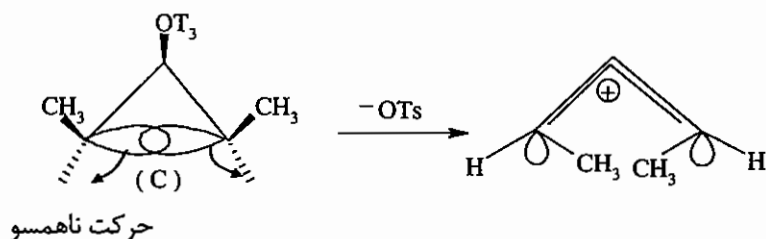
ترکیب	A	B	C
سرعت نسبی	1	4	420000

زیرا در این جا یک واکنش $4n + 2$ که شامل شکسته شدن پیوند σ با دو الکترون است، صورت می‌گیرد. چرخش اوربیتال‌های پیوند σ باید طوری باشد که در سمت آنتی نسبت به OTs قرار بگیرد و به خروج یون توسیلات کمک کند. و چون واکنش در شرایط حرارتی اتفاق می‌افتد چرخش به صورت ناهمسو است.



حد واسط کاتیون آلیل

در این جا حد واسطه گروه آلیل- به دلیل مزاحمت فضایی دومتیل به راحتی تشکیل نمی‌شود و ناپایداری ایجاد می‌کند. پس حالت گذار منتهی به آن انرژی زیادی دارد. برای ترکیب C:

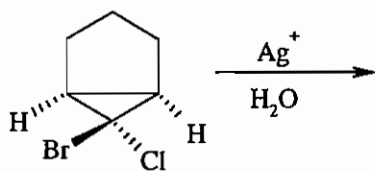


اوربیتال σ به خروج OTs کمک می‌کند، زیرا چرخش آن‌ها برای این که در جهت آنتی نسبت به OTs قرار گیرد بدون مزاحمت فضایی است.

C > B > A

بنابراین

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



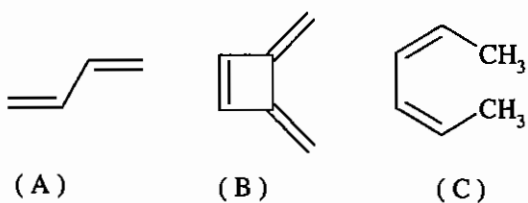
Ag Br (۱)

Ag Cl (۲)

Ag Br + Ag Cl (۳)

(۴) به دلیل ناپایداری کربوکاتیون حاصل واکنش نمی‌دهد.

تمرین : ترتیب واکنش پذیری ترکیبات زیر در واکنش دیلز آلدِر چگونه است؟



C > B > A (۱)

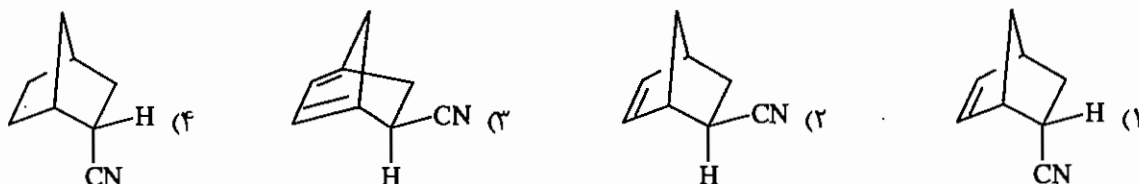
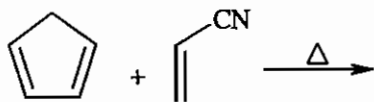
C > A > B (۲)

B > A > C (۳)

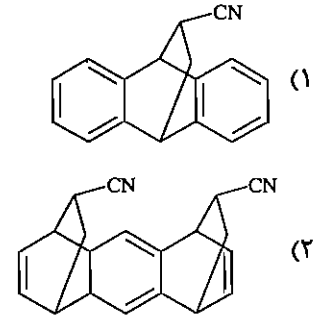
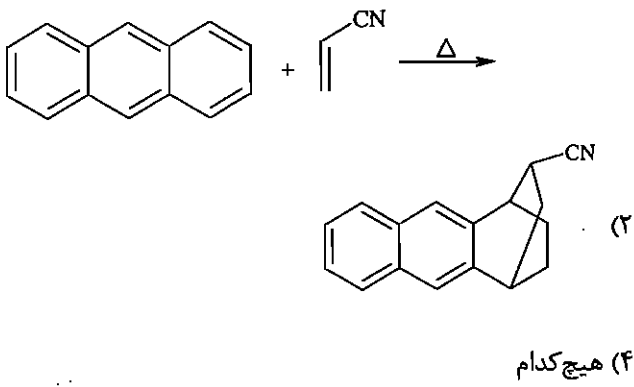
A > B > C (۴)

(ورودی ۷۶)

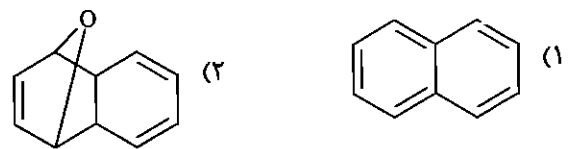
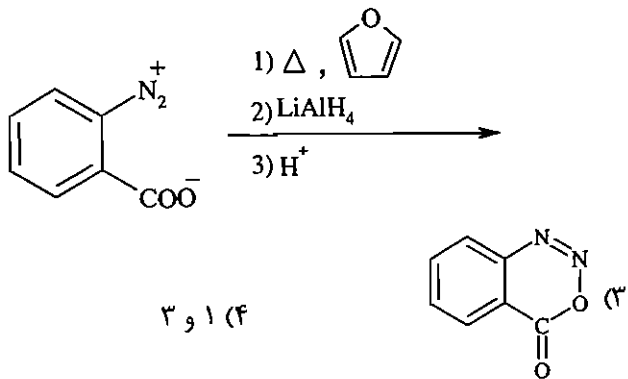
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



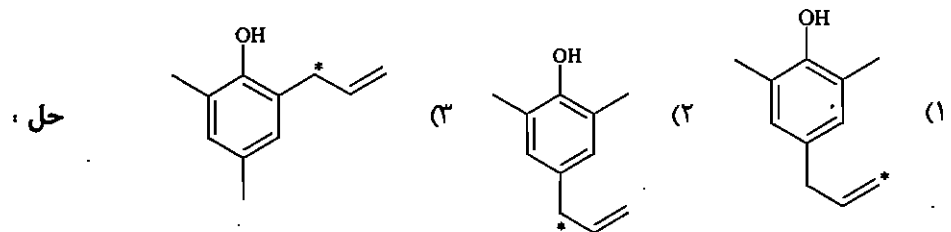
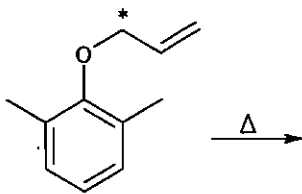
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



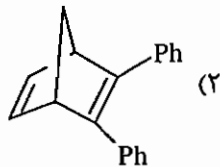
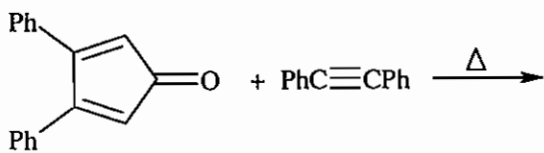
تمرین : محصول نهایی واکنش زیر چیست؟



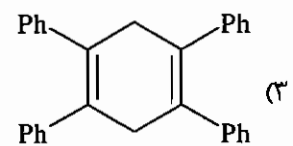
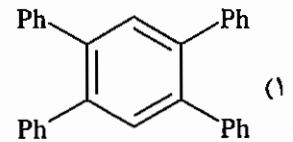
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



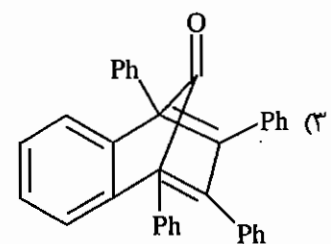
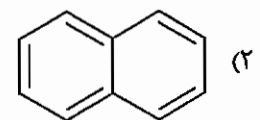
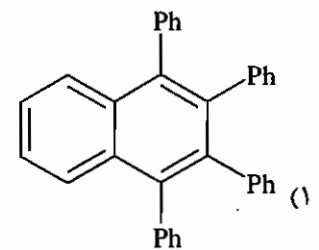
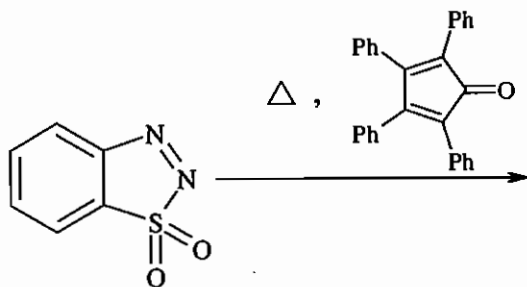
تمرین : محصول نهایی واکنش زیر چیست؟



(۴) هیچکدام

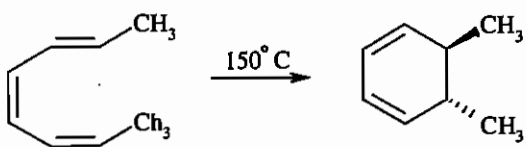


تمرین : محصول نهایی واکنش زیر چیست؟



(۴) هیچ کدام

(ورودی ۸۶)



Sigmatropic rearrangement (۲)

ene reaction (۴)

تمرین : تبدیل زیر جزو کدام دسته از واکنش‌های زیر است؟

electrocyclic reaction (۱)

Cycloaddition reaction (۳)

حل : گزینه ۱ صحیح است.

فصل هفدهم

کاربرد طیف سنجی

طیف سنجی

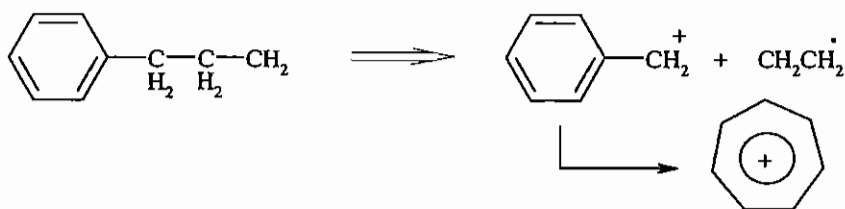
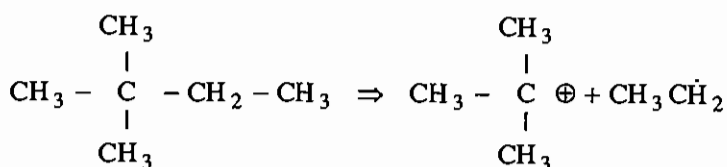
برای شناسایی ترکیبات، معمولاً از روش‌های طیف‌سنجی (اسپکتروسکوپی) زیر استفاده می‌شود:

- ۱- طیف سنجی جرمی (Mass)
- ۲- طیف سنجی مادون قرمز (IR)
- ۳- طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته (NMR)
- ۴- طیف سنجی فرابنفش (UV)

طیف سنجی جرمی (Mass)

طیف جرمی به صورت نموداری از درصد فراوانی یون بر حسب نسبت M/e نشان داده می‌شود. در نمودار طیف جرمی پیک‌های مختلفی مشاهده می‌شود.

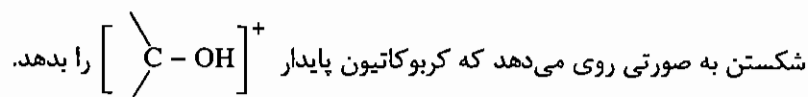
- ۱- پیک M^+ یا Molecularion که جرم مولکولی ترکیب را نشان می‌دهد.
 - ۲- پیک $M + 1$ و $M + 2$
 - ۳- پیک پایه (Base Peak) که پیک با بیشترین درصد فراوانی است.
 - ۴- پیک یون پایدارنما Meta stable ion Peak
- هر یک از پیک‌های ایجاد شده در طیف جرمی حاصل شکسته شدن مولکول به اجزای کوچک‌تر با بار الکتریکی است. جزء به جزء شدن در طیف سنج جرمی به گونه‌ای است که کاتیون‌های پایدار را ایجاد کند. مثلاً:



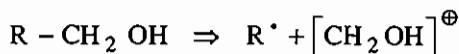
کاتیون $M/e = 91$

بررسی طرح‌های شکستگی جزبه‌جز شدن در ترکیبات مختلف:

۱- الکل‌ها:



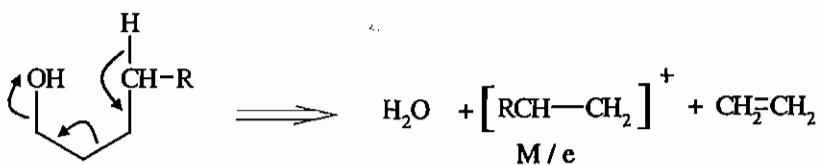
مثلاً در مورد الکل نوع اول



$$M/e = 31$$

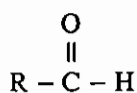
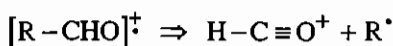
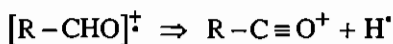
در مورد الکل‌ها نوع دوم و سوم نیز کربوکاتیون پایدار نشان داده شده حاصل می‌گردد.

نکته: اگر الکی بیش از چهار کربن داشته باشد هم‌زمان آب و اتیلن از دست می‌دهد. هر چه قدر طول زنجیر الکل بیشتر شود، اهمیت آگیری نیز بیشتر می‌شود.



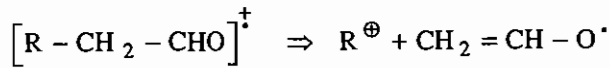
۲- ترکیبات کربونیل:

الف - آلدئیدها: در این ترکیبات شکسته شدن از دو طرف گروه کربونیل روی می‌دهد:

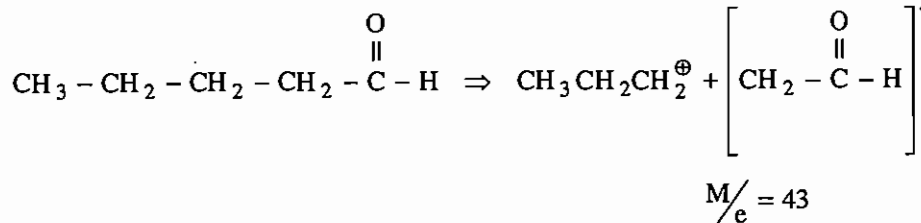


که شکستن آلفا نامیده می‌شود. در این ترکیبات وقتی هیدروژن جدا می‌شود $M - 1$ نیز مشاهده می‌شود.

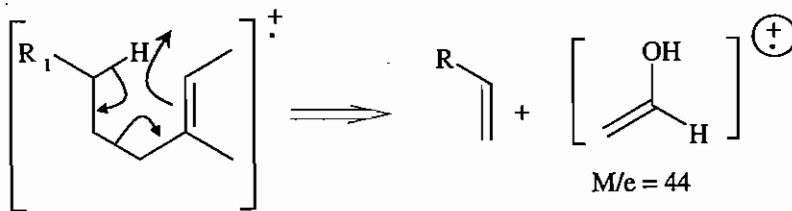
علاوه بر شکست آلفا، شکست بتا هم روی می‌دهد:



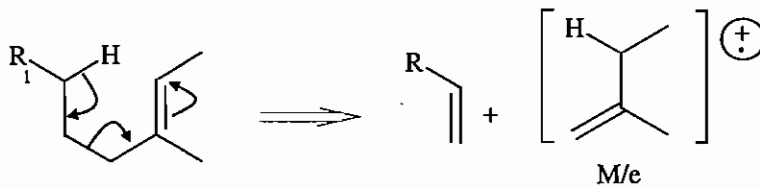
مثال :



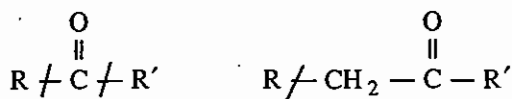
نکته مهم: در آلدئید وقتی هیدروژن γ وجود داشته باشد نوآرایی مک لافرتی روی می‌دهد.



به طور کلی در ترکیبات با شکل ساختاری زیر نوآرایی مک لافرتی روی می‌دهد.



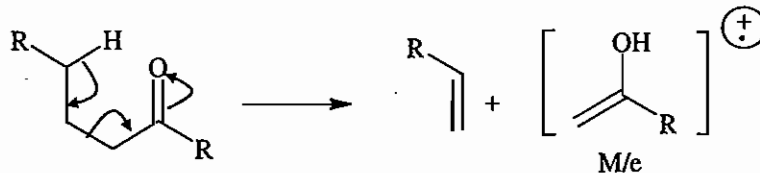
ب - کتون‌ها: طرح شکسته شدن کتون‌ها نیز شبیه آلدئیدها است.



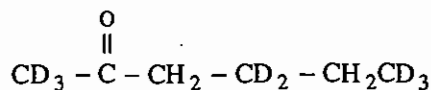
شکست α

شکست β

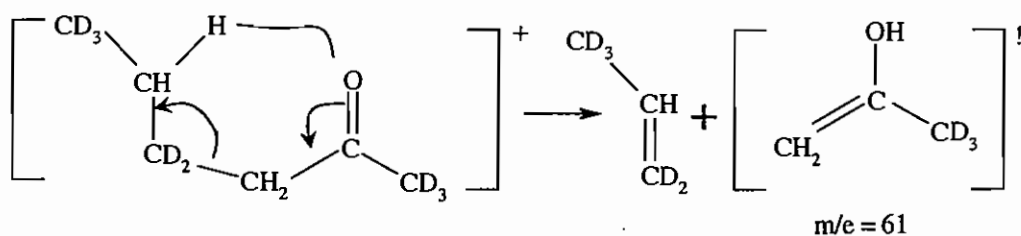
در کتون‌های با هیدروژن γ نیز نوآرایی مک لافرتی مطابق با الگوی گفته شده وجود دارد.



تمرین: چنانچه نوآرایی مک لافرتی در طیف جرمی مولکول زیر رخ دهد جزء یونی مربوط به کدام یک از جرم‌های زیر ظاهر می‌شود؟ (ورودی ۷۷)

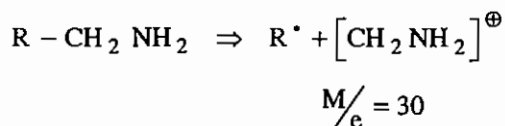


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



۳- آمین ها:

آمین ها نیز از نظر شکست و ایجاد کربوکاتیون پایدار شبیه الکل ها هستند. یعنی طور شکسته می شوند که کربوکاتیون پایدار بدهند.

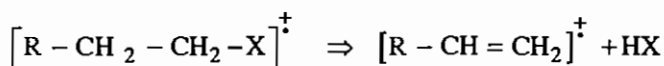


به طور کلی همیشه در آمین ها کربوکاتیون پایدار $[C-N]^{\oplus}$ تشکیل می شود.

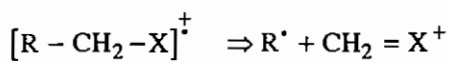
نکته مهم: اگر جرم مولکولی ترکیبی فرد باشد، ترکیب حتماً نیتروژن با تعداد فرد دارد و اگر جرم مولکولی ترکیبی زوج باشد، یا نیتروژن ندارد و یا نیتروژن با تعداد زوج دارد.

۴- ترکیبات هالوژن دار:

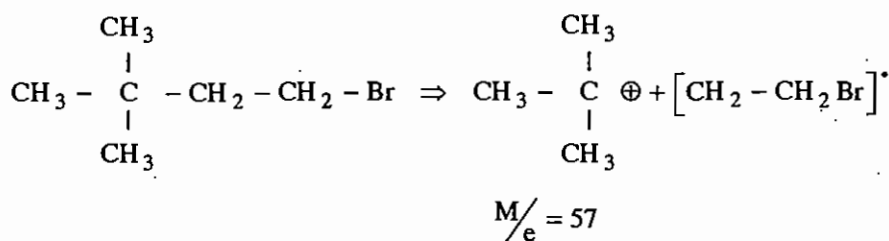
هالوژن دارهای آلکیلی ممکن است که یک مولکول هیدروژن هالید را از دست بدهند.



این ترکیبات شکسته شدن آلفا را نیز نشان می دهند.



همچنین اگر ترکیبی در اثر شکستن، کربوکاتیون پایدار (مثلاً کربوکاتیون نوع سوم) بدهد، بیک مربوط به آن کربوکاتیون شدید خواهد بود.



نکته : ترکیبات هالوژن دار معمولاً پیک هایی در نواحی بالاتر از جرم مولکولی ترکیب نشان می دهند. این پیک ها مربوط به ایزوتوپ های هالوژن ها است. مثلاً برم دارای دو ایزومر ^{79}Br , ^{81}Br با فراوانی تقریباً برابر در طبیعت است. یا کلر دارای دو ایزوتوپ است که

فراوانی ^{35}Cl سه برابر فراوانی ^{37}Cl است. بنابراین یعنی درصد فراوانی ^{79}Br و ^{81}Br به ترتیب 100 و 98 و درصد فراوانی ^{35}Cl و ^{37}Cl به ترتیب 100 و 33 است.

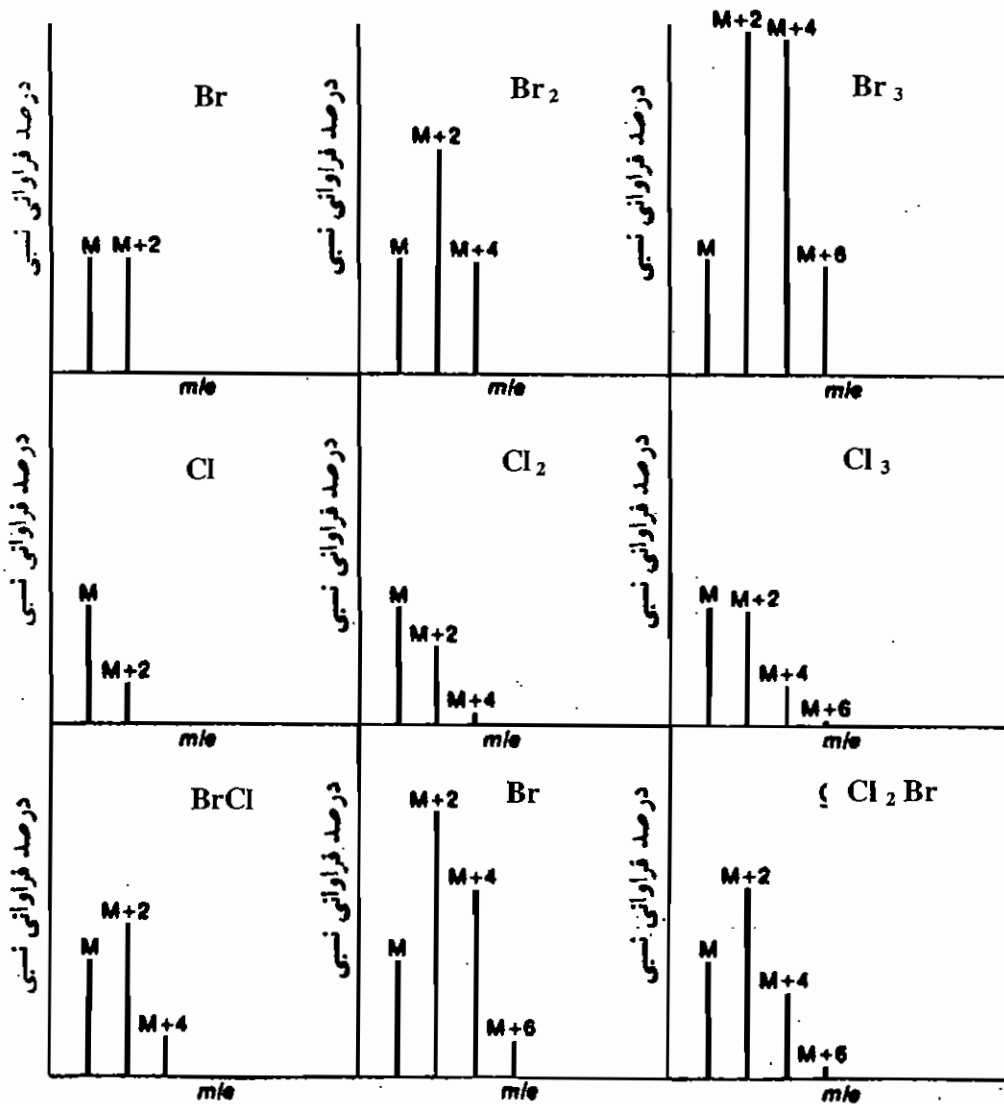
۱- اگر ترکیب Br داشته باشد، شدت پیک $M + 2$ با M^+ تقریباً برابر است و بنابراین دو پیک یکسان دیده می‌شود.

۲- اگر ترکیب Cl داشته باشد شدت پیک $M + 2$ برابر $\frac{1}{3}$ شدت پیک M^+ می‌باشد.

۳- در صورتی که بیش از یک کلر یا یک برم در ترکیب باشد در آن صورت پیک‌های $M + 2$ و $M + 4$ مشاهده می‌شود که برای

محاسبه فراوانی آن‌ها از رابطه $(c + d)^m (a + b)^n$ استفاده می‌شود.

در این رابطه a : درصد فراوانی ^{35}Cl و b : درصد فراوانی ^{37}Cl و n : تعداد کلرها در ترکیب است. c : درصد فراوانی ^{79}Br و d : درصد فراوانی ^{81}Br و m نیز تعداد برم‌ها است.



مثال : محاسبه درصد فراوانی $(M + 2)$ در ترکیب CH_2Cl_2 :

$$(a + b)^n \Rightarrow (100 + 33)^2 \Rightarrow \frac{100^2}{M} + 2 \times \frac{100 \times 33}{M+2} + \frac{33^2}{M+4}$$

$$\Rightarrow 10000 \quad 6600 \quad 1089$$

اگر اعداد حاصل برابر 100 تقسیم کنیم به ترتیب

$$\begin{matrix} \%100 & \%66 & \%10 \\ M & M+2 & M+4 \end{matrix}$$

خواهد بود.

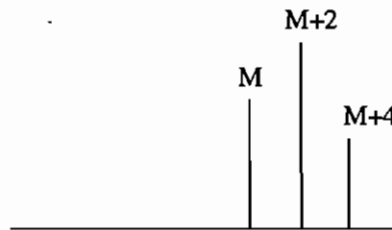
مثال : محاسبه درصد فراوانی $M + 4$ و $M + 2$ در $CHBrCl$.

$$(100 + 33)^1 (100 + 98)^1 \Rightarrow \frac{^{35}Cl \times ^{79}Br}{100 \times 100} + \frac{^{35}Cl \times ^{81}Br}{100 \times 98} + \frac{^{37}Cl \times ^{79}Br}{33 \times 100} + \frac{^{37}Cl \times ^{81}Br}{100 \times 98}$$

$$\begin{matrix} & & M & & M+2 & & M+2 & & M+4 \end{matrix}$$

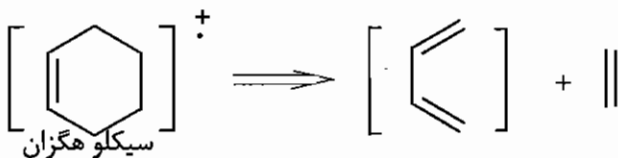
همه را بر 100 تقسیم

$$\xrightarrow{\text{می کنیم}} \frac{100}{M} + \frac{98 + 33}{M+2} + \frac{98}{M+4} \Rightarrow \frac{100}{M} + \frac{131}{M+2} + \frac{98}{M+4}$$

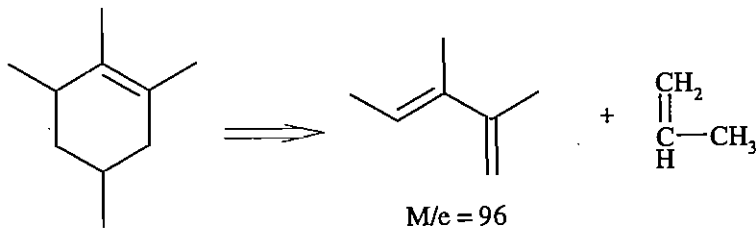


۵ - اسید - استرها و سایر مشتقات کربوکسیلیک اسیدها مانند کتون‌ها شکسته می شوند.

نکته : طرح شکسته شدن سیکلوهگزان‌ها عکس واکنش دیلز آلدراست.



مثال : ترکیب زیر در $M/e = 96$ پیک می‌دهد.



(ورودی ۶۸)

تمرین ۱، $\frac{m}{e}$ و فراوانی نسبی آن‌ها در طیف جرمی جسمی به صورت زیر است، این جسم.

m/e	29	43	57	58	71	86
%	16	100	46	9	9	25

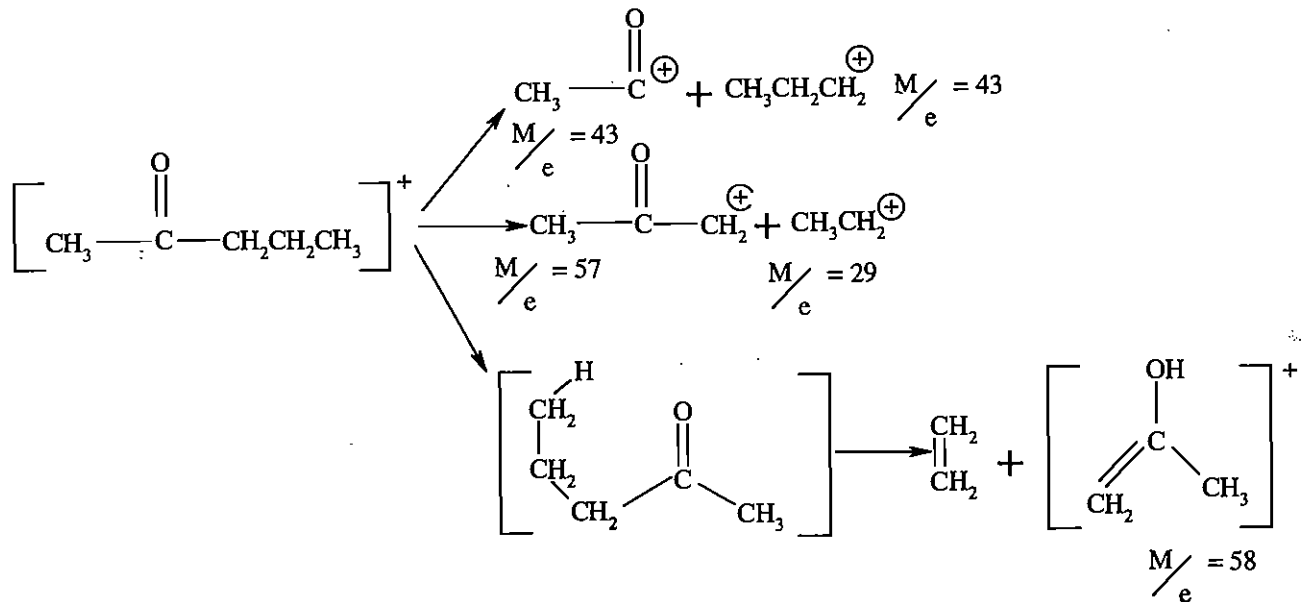
(۲) 3 - پنتانون است.

(۱) 2 - پنتانون است.

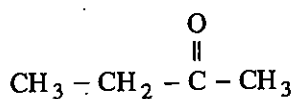
(۴) بوتانامید است.

(۳) بوتانال است.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



تمرین ۱ پیک پایه ترکیب زیر چند است؟



$M/e = 29$ (۲)

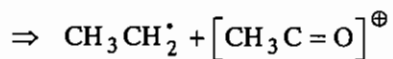
$M/e = 43$ (۱)

(۴) هیچ کدام

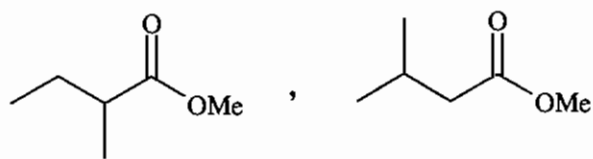
$M/e = 15$ (۳)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

زیرا در اثر شکستن کربوکاتیون پایدار زیر تشکیل می شود.



تمرین : بیک پایه ترکیبات A و B کدامند؟



(A)

(B)

B=74 , A=88 (۴)

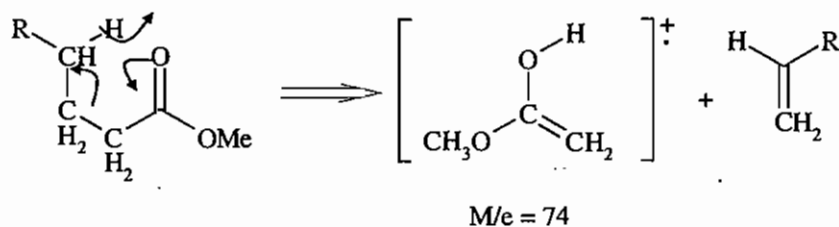
B=88 , A=74 (۳)

B=42 , A=28 (۲)

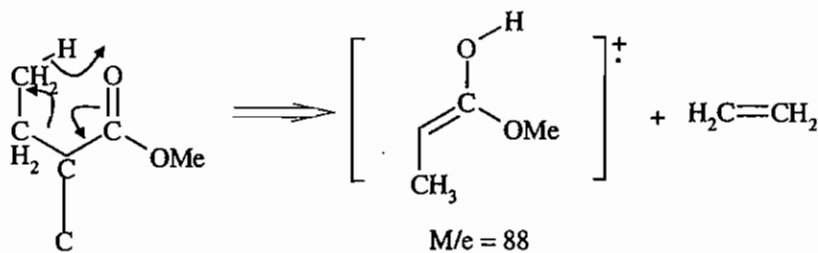
B=28 , A=42 (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

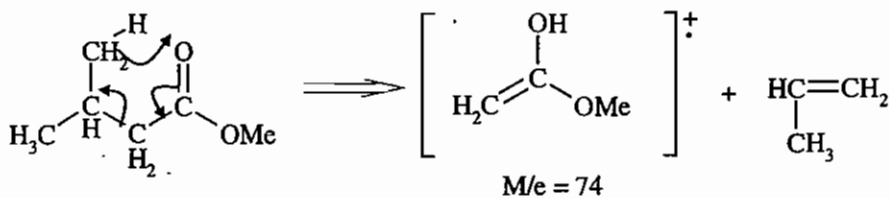
باتوجه به نوآرایی مک لافرتی داریم:



برای ترکیب A:



برای ترکیب B:



تمرین : بیک پایه بوتیریک اسید در کجا ظاهر می شود؟

$M/e = 28$ (۲)

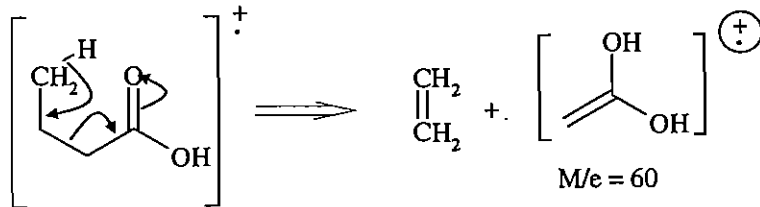
$M/e = 60$ (۱)

$M/e = 15$ (۴)

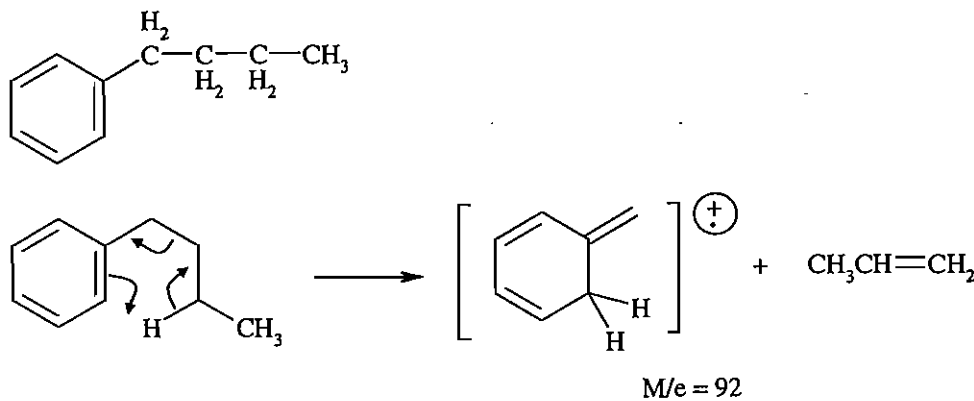
$M/e = 17$ (۳)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

باتوجه به نوآرایی مک لافرتی در $M/e = 60$ ظاهر می‌شود.

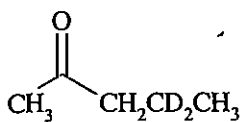


تمرین : بیک پایه ترکیب زیر چند است؟



(ورودی ۸۶)

تمرین : حاصل از بازآرایی مک لافرتی ترکیب زیر در طیف‌سنجی جرمی کدام است؟



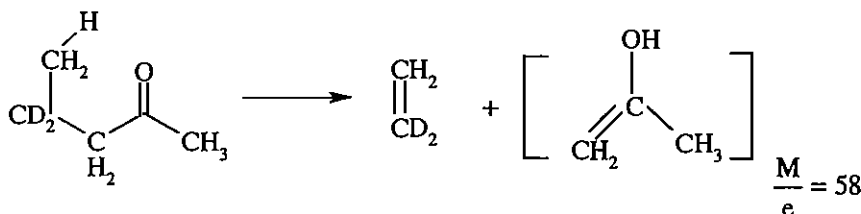
73 (۴)

60 (۳)

59 (۲)

58 (۱)

حل :



گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

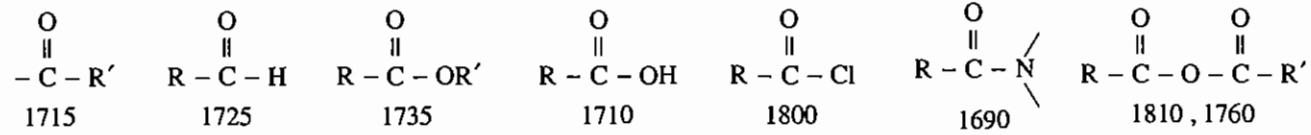
طیف سنجی مادون قرمز (IR)

در طیف سنجی IR گروه‌های عاملی موجود در ترکیب شناخته می‌شود. طیف IR از جذب انرژی به وسیله مولکول که سبب ارتعاش در مولکول می‌گردد، حاصل می‌شود. دو نوع ارتعاش در مولکول وجود دارد.

۱- ارتعاش کششی: در این ارتعاش با جذب انرژی طول پیوند تغییر می‌کند.

۶- ترکیبات کربونیل دار:

جذب‌های C=O ترکیبات متفاوت در زیر نمایش داده شده است:



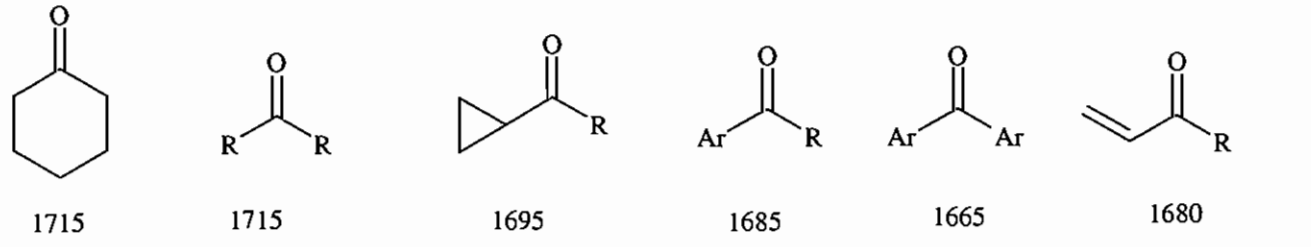
الف) آلدئیدها: مهم‌ترین جذب‌های آلدئیدها به صورت زیر است: ارتعاشات کششی C-H آلدئیدی به صورت دو نوار جذبی ضعیف

در 2750 cm^{-1} و 2850 cm^{-1} ظاهر می‌شود. ارتعاشی کششی $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ آلدئید در 1725 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

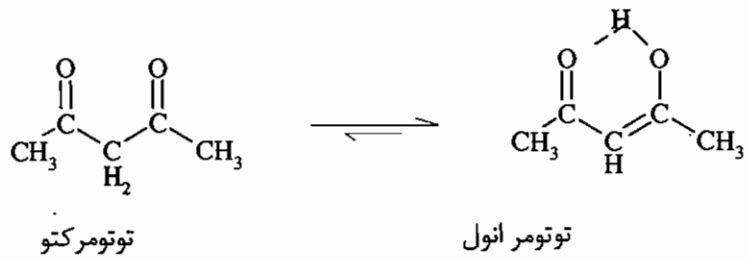
ب) کتون‌ها: ارتعاش کششی $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ کتون‌ها در 1715 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

نکات:

۱- مزدوج شدن گروه کربونیل باعث کاهش فرکانس جذبی آن‌ها می‌شود.



۲- β - دی کتون‌ها (۱ و ۳ - دی کتون‌ها) اغلب به صورت فرم انول و کتو هستند، که درصد فرم انول در آن‌ها بیشتر است. پسر بیک کربونیل آن‌ها برای هر دو توتومر انول و کتو مشاهده می‌شود.



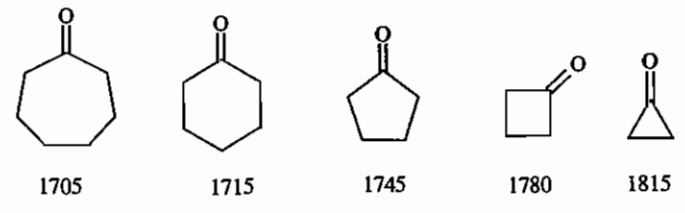
C=O (با پیوند هیدروژنی): 1622 cm^{-1}

O-H (با پیوند هیدروژنی): $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$

C=O دو شاخه: 1723 cm^{-1} (کششی متقارن)

1706 cm^{-1} (کششی نامتقارن)

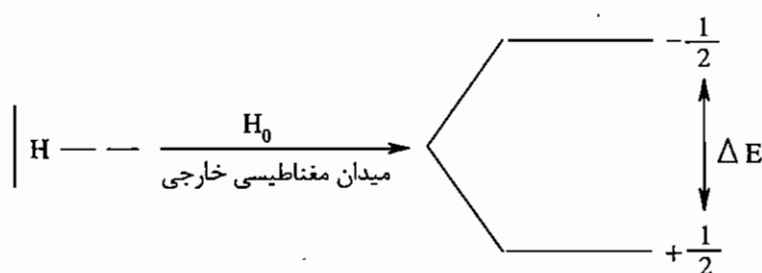
۳- در مورد ترکیبات کربونیل آگروسیکلیک با کاهش اندازه حلقه فرکانس جذب به دلیل افزایش خصلت s در پیوند آگروسیکلیک کاهش می‌یابد.



چگونگی ایجاد طیف NMR

هسته‌های دارای عدد اسپین (I) به تعداد (2 I + 1) حالت اسپینی مجاز دارند که کوانتایی یعنی جدا از هم هستند. درغیاب میدان مغناطیسی این حالت‌های اسپینی از لحاظ انرژی هم‌ترازند. در حالی که تحت اثر میدان مغناطیسی خارجی از لحاظ انرژی شکافته می‌شوند.

مثال :



$+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$ در واقع جهت‌گیری هسته‌های هیدروژن در میدان مغناطیسی خارجی است.

چند نمونه از اتم‌ها و اسپین هسته و تعداد حالات اسپینی آن‌ها در زیر آمده است.

اتم	^1_1H	^2_1H	$^{13}_6\text{C}$	$^{19}_9\text{F}$	$^{14}_7\text{N}$
اسپین هسته	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
تعداد حالات اسپینی	2	3	2	2	3

ΔE تفاوت انرژی بین دو سطح کوانتایی مجاز است که تابع حساسیت هسته γ و میدان خارجی H_0 است.

$$\Delta E = \gamma \left(\frac{h}{2\pi} \right) H_0 = h\nu$$

در طیف NMR یک ترکیب جابه‌جایی شیمیایی، ثابت کوپلاژ و انتگرالسیون نهفته است.

جابه‌جایی شیمیایی

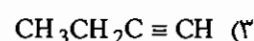
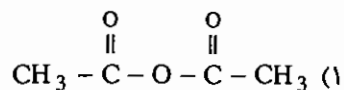
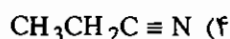
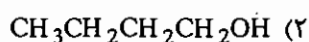
جابه‌جایی شیمیایی وقتی برحسب هرتز بیان شود به قدرت دستگاه بستگی دارد. اما وقتی برحسب دلتا (δ) بیان شود به قدرت دستگاه بستگی ندارد. مثلاً پروتون‌های CH_3Br در دستگاه 60MHz در 162Hz ظاهر می‌شود. در حالی که در دستگاه 100 MHz در 270 Hz ظاهر می‌شود. اما وقتی برحسب δ بیان می‌شود در همه دستگاه‌ها یکسان است و در $\delta = 2.7 \text{ ppm}$ ظاهر می‌شود. زیرا:

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\text{جابه‌جایی شیمیایی بر حسب Hz}}{\text{فرکانس دستگاه NMR بر حسب MHz}}$$

پس:

$$\delta = \frac{162}{60} = \frac{270}{100} = 2.7 \text{ ppm}$$

(ورودی ۷۴)

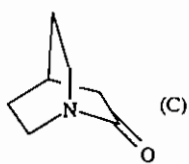
تمرین : کدامیک از ترکیبات زیر در طیف IR خود نوار جذبی در حدود $1700 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ می‌دهد؟

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

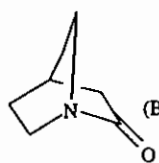
ایندریدها در این ناحیه دو باند جذبی می‌دهند.

(ورودی ۸۴)

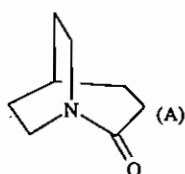
تمرین : ترتیب افزایش فرکانس کششی گروه کربونیل در ترکیب‌های زیر کدام است؟



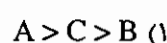
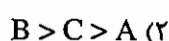
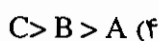
(C)



(B)



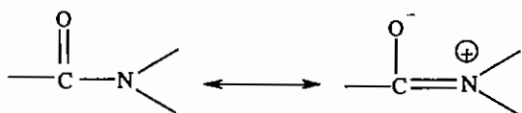
(A)



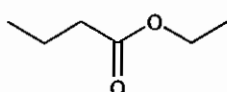
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

هرچه اندازه حلقه‌های کوچک‌تر باشد امکان رزونانس نیتروژن با گروه کربونیل کمتر است. زیرا طبق قاعده برت امکان تشکیل پیوند

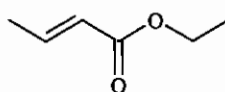
دوگانه در سر پل ممنوع می‌باشد، پس رزونانس زیر اتفاق نمی‌افتد. در نتیجه فرکانس کششی گروه کربونیلی بیشتر است.



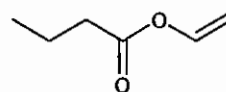
(ورودی ۸۶)

تمرین : ترتیب افزایش فرکانس ارتعاش کششی گروه کربونیلی $\text{C}=\text{O}$ در ترکیبات زیر کدام است؟

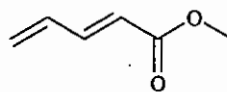
(a)



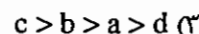
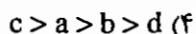
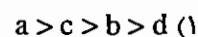
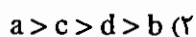
(b)



(c)



(d)

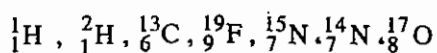


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته یک روش طیف‌سنجی مهم برای شناسایی شیمی‌دان‌های آلی است.

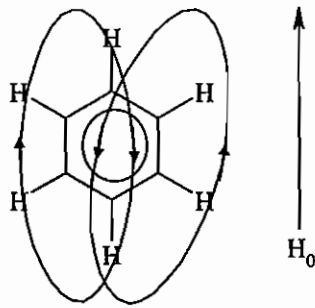
اگر اتمی دارای عدد اتمی فرد یا عدد جرمی فرد یا هر دو فرد باشد عدد اسپین مخالف صفر دارد و در NMR جذب دارد. مانند:



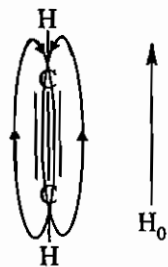
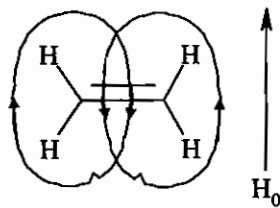
در صورتی که عدد اتمی و عدد جرمی، هر دو زوج باشد هسته طیف NMR ندارد.

مانند: $^{12}_6\text{C}$

این اثر به صورت زیر است:

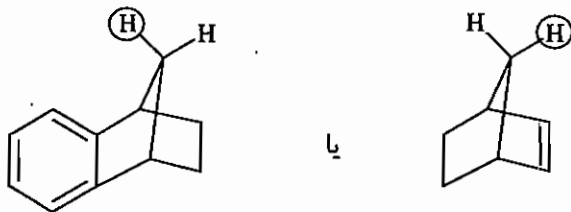


H_0 میدان خارجی است.



نکات:

۱- پروتون‌های روی حلقه بنزن یا حلقه صفحه آلکنی در اثر جریان آنیزوتروپی shield می‌شوند مثال:



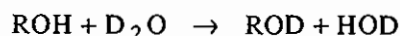
۲- اثر آنیزوتروپی حلقه آروماتیکی شدید تراز پیوند دوگانه است.

۳ - عامل موثر بعدی در جابه‌جایی شیمیایی پروتون‌های قابل تبادل می‌باشند. این پروتون‌ها به هترو اتم‌های با زوج الکترون غیرپیوندی متصل هستند مانند الکل‌ها، آمین‌ها، اسیدها، فنیل‌ها و آمیدها.

در این ترکیبات پیوند هیدروژنی برقرار است که باعث deshield شدن پروتون و ظاهر شدن آن در δ بالا می‌شود. مثلاً در کربوکسیلیک اسید پروتون در $10 - 12 \text{ ppm}$ ظاهر می‌شود.

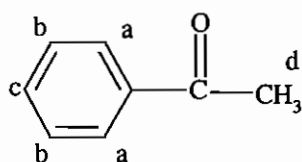
نکته: اگر از پیوند هیدروژنی جلوگیری کنیم، می‌بینیم که اثر آن در جابه‌جایی شیمیایی نیز ظاهر می‌شود. مثلاً اگر الکل با حلال بی‌اثر بسیار رقیق شود، هیدروژن OH در δ بین 1.5 تا 1 ppm ظاهر می‌گردد. ولی در محلول غلیظ الکل که پیوند هیدروژنی برقرار است در δ حدود 4 - 5 ppm ظاهر می‌شود.

تذکر: اگر به ظرف محتوی الکل یا کربوکسیلیک اسید D_2O اضافه شود، پیک مربوط به هیدروژن آن حذف می‌گردد.



زیرا دو تریپل در NMR جذب نمی‌دهد.

تمرین: کدامیک از پروتون‌های ترکیب مقابل در طیف HNMR در میدان پایین‌تر (δ بالاتر) مشاهده می‌شود؟ (ورودی ۷۴)



a (۱) b (۲) a, c (۳) d (۴)

حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

پروتون‌های a تحت اثر آنیزوتروپی دو میدان حلقه آروماتیک و گروه کربونیل قرار دارند و به میدان پایین منتقل می‌شوند.

انتگراسیون:

انتگرال مساحت زیر پیک می‌باشد که نسبت تعداد هسته‌ها را نشان می‌دهد. انتگراسیون در صورتی معنا دارد که بیش از یک نوع هسته در ترکیب باشد. مثلاً برای متان یا اتان انتگرال طیف HNMR مفهومی ندارد. اما در مولکول پروپان معنا پیدا می‌کند که نسبت 3 به 1 را نشان می‌دهد.

ثابت کوپلاژ (Coupling Constant)

در یک پیک چند شاخه‌ای به فاصله بین قله‌ها ثابت کوپلاژ می‌گویند که بر حسب Hz اندازه‌گیری می‌شود. مولکول اتانول را در نظر بگیرید. قسمت اتیل آن به صورت زیر شکافتگی دارد.



یعنی پروتون‌های CH_2 و CH_3 در اتیل همدیگر را می‌شکافتند. ثابت کوپلاژ را با J نشان می‌دهند. هسته‌هایی که یکدیگر را شکافته می‌کنند ثابت کوپلاژ برابر دارند. پس از روی ثابت کوپلاژ می‌توان تشخیص داد که کدام هسته با هسته دیگر جفت شده است. تعداد پیک‌های حاصل از شکافتگی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{چندگانگی پیک} = 2nI + 1$$

n : تعداد هسته‌ای است که با هسته موردنظر جفت می‌شود. I اسپین هسته کوپلاژ کننده است. برای هسته هیدروژن که $I = \frac{1}{2}$

دارد رابطه به صورت زیر خلاصه می‌شود:

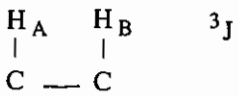
$$2nI + 1 = 2 \times n \times \frac{1}{2} + 1 \Rightarrow n + 1$$

نکات:

۱- در صورتی شکافتگی مشاهده می‌شود که هسته‌هایی که با هم کوپلاژ می‌کنند کاملاً متفاوت باشند. مثلاً در اتان فقط یک پیک مشاهده می‌شود ولی در پروپان دو پیک که یکی سه‌تایی و دیگری هفت‌تایی است مشاهده می‌شود.

۲- به پیک‌های شکافته شده اختصاراً چهارتایی quartel و سه‌تایی triplet و دوتایی doublet و یکتایی singlet و بیشتر از پنج‌تایی multiplet نامیده می‌شود.

۳- J را به صورت زیر نمایش می‌دهند.



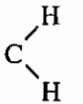
یعنی این که هسته هیدروژن A، هیدروژن B را از طریق سه پیوند شکافته می‌کند.

۴- بعضی از انواع کوپلاژ معروف در زیر آمده است.

الف - 3J : کوپلاژ مجاور (vicinal Coupling)



ب - 2J : کوپلاژ زمینه یا دو قلو (geminal coupling)



ج (1J): کوپلاژ مستقیم



طیف‌های مرتبه اول

در طیف $^1\text{HNMR}$ طیفی مرتبه اول است که از قاعده $n + 1$ پیروی می‌کند. یعنی با این قاعده قابل توجیه باشد، مثلاً مولکول

$\text{CHCl}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ طیف $^1\text{HNMR}$ مرتبه اول می‌دهد زیرا پیک دوتایی در ناحیه 4 ppm با انتگرال دو و یک پیک سه‌تایی در

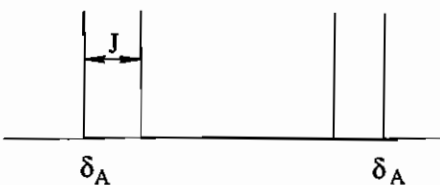
ناحیه

5.6 ppm با انتگرال یک می‌دهد.

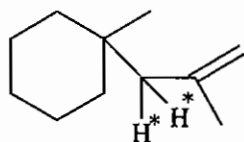


نکته: اگر $\frac{\Delta\nu}{J} \geq 10$ باشد طیف مرتبه اول است.

$$\Delta\nu = \delta_A - \delta_B$$



تمرین : در طیف HNMR ترکیب زیر هیدروژن‌های علامت‌گذاری شده (*) به کدام یک از صورت‌های زیر ظاهر می‌شوند؟ (ورودی ۷۷)



(۲) یک تایی (s)

(۱) یک جفت دوتایی

(۴) چهارتایی (q)

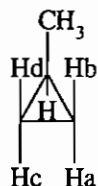
(۳) دوتایی (d)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

چون در کنار مرکز کایرال هستند پس دیاسترئوتاپیک بوده و همدیگر را می‌شکافند. یعنی هر کدام به صورت d (دوتایی) ظاهر می‌شوند.

(ورودی ۸۰)

تمرین : کدام گزینه در مورد ترکیب مقابل صحیح است؟



(۱) H_c و H_a دیاسترئوتاپیک و H_d و H_b انانتیوتاپیک هستند.

(۲) H_c و H_a انانتیوتاپیک و H_d و H_b دیاسترئوتاپیک هستند.

(۳) H_b و H_a دیاسترئوتاپیک و H_d و H_c انانتیوتاپیک هستند.

(۴) H_c و H_a انانتیوتاپیک و H_d و H_c دیاسترئوتاپیک هستند.

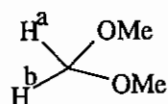
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

H_d و H_b و هم چنین H_a و H_c با صفحه تقارن به هم تبدیل می‌شوند و نسبت به هم پس انانتیوتاپیک هستند. H_b و H_a و

هم چنین H_c و H_d نسبت به هم دیاسترئوتاپیک هستند.

(ورودی ۸۶)

تمرین : رابطه H_b و H_a در ترکیب زیر کدام است؟



(۴) هستروتاپیک

(۳) دیاسترئوتاپیک

(۲) انانتیوتاپیک

(۱) هموتاپیک

حل : با توجه به این که اگر H_a یا H_b را با D دوتریم جایگزین کنیم. مرکز کایرال حاصل نمی‌شود لذا هموتاپیک هستند. لذا گزینه

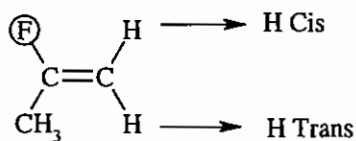
۱ صحیح است.

معادل بودن مغناطیسی

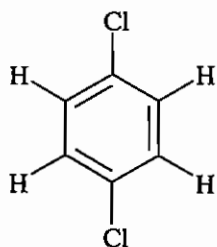
برای معادل بودن مغناطیسی هسته دو شرایط لازم است:

۱- معادل شیمیایی باشند.

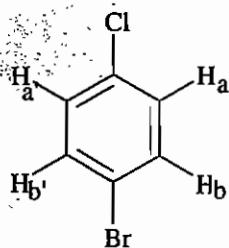
۲- در صورت معادل شیمیایی بودن معادل مغناطیسی نیز باشند. یعنی اینکه ثابت کوپلاژ هسته‌های مورد بررسی با یک هسته شاهد یکسان باشد. مثال: دو هیدروژن ترکیب زیر معادل شیمیایی هستند ولی معادل مغناطیسی نیستند. زیرا به فلوئور نشان داده شده با یک اندازه کوپلاژ نمی‌کنند.



در ترکیب زیر نیز 4 هیدروژن با هم معادل مغناطیسی هستند. زیرا مولکول کاملاً متقارن است.



ولی در ترکیب زیر پروتون‌ها H_a و H_a' با هم و H_b و H_b' با هم معادل شیمیایی هستند ولی معادل مغناطیسی نیستند.



تعیین سیستم اسپینی

برای تعیین نوع سیستم اسپینی به هر هسته یک حرف لاتین اختصاص می‌دهیم وقتی طیف مرتبه اول باشد. از حروف A و M و X و اگر طیف مرتبه دوم باشد از حروف A و B استفاده می‌کنیم.

نکات:

۱- اگر هسته‌ها معادل شیمیایی و مغناطیسی باشند از یک حرف استفاده می‌کنیم و تعداد هسته‌های معادل را با اندیس نشان می‌دهیم.

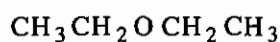
۲- اگر هسته‌ها معادل شیمیایی باشند ولی معادل مغناطیسی نباشند مثلاً از A و A' استفاده می‌کنیم.

حل : همه این مولکول‌ها 5H دارند، $\sigma_{3,8}$ با 3H و o-CH₃ singlet را نشان می‌دهد و با توجه به $J = 7\text{Hz}$ نشان‌دهنده cis بودن مولکول است. لذا گزینه ۴ صحیح است.

طیف ¹³CNMR

به دلیل اینکه فراوانی ایزوتوپ ¹³C در طبیعت کم است، رزونانس کربن ¹³C بسیار ضعیف‌تر از پروتون است و به سادگی دیده نمی‌شود. در طیف کربن ¹³C هر کربن به وسیله هیدروژن‌های متصل به خودش طبق رابطه $n + 1$ شکافته می‌شود. مثلاً در CH₃ کربن به چهارتایی شکافته می‌شود. برای ساده کردن طیف ¹³CNMR اثر کوپلاژ هیدروژن با کربن را از بین می‌برند تا یکتایی دیده شود.

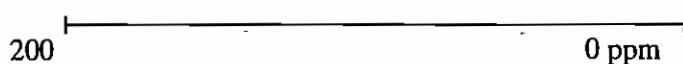
در طیف ¹³CNMR اتم‌های کربن معادل یک پیک می‌دهند. مثلاً ترکیب زیر در ¹³CNMR فقط دو کربن نشان می‌دهد.



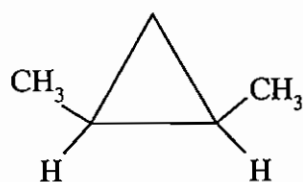
نکات:

۱- در ¹³CNMR اگر به کربن هیدروژن متصل نباشد پیک مربوط به آن کربن کوتاه می‌شود پس انتگراسیون در ¹³CNMR اهمیتی ندارد.

۲- جایگاهی شیمیایی در ¹HNMR دامنه کمی دارد ولی در ¹³CNMR دامنه وسیعی دارد.



تمرین : در ترکیب زیر چند پیک در ¹³CNMR مشاهده می‌شود؟

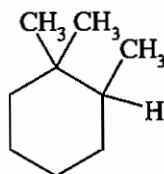


1 (۱)

2 (۲)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

تمرین : در ترکیب زیر چند پیک در ¹³CNMR ظاهر می‌شود؟



7 (۱)

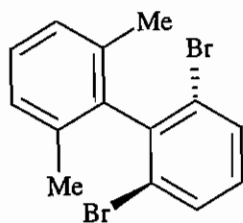
8 (۲)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

وقتی ترکیب مرکز کایرال داشته باشد تمام کربن‌ها متفاوت ظاهر می‌شوند.

تمرین : طیف ^{13}C NMR ترکیب زیر چند پیام (پیک) دارد؟

(ورودی ۸)



14 (۴)

10 (۳)

7 (۲)

5 (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

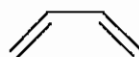
ترکیب کایرال است پس تمام کربن‌های آن در ^{13}C NMR متفاوتند.

طیف‌بینی فرابنفش UV

طیف‌سنجی UV در دستگاه اسپکتروفتومتر UV انجام می‌شود و با انتقالات الکترونی سروکار دارد.

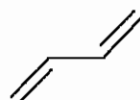
قواعد و وداوارد - فایزر در محاسبه λ_{max}

λ پایه برای S-Cis (سیسوئید)



$\lambda = 258\text{nm}$

و λ پایه برای S-Trans (ترانسوئید)



$\lambda = 214\text{nm}$

اثرات استخلاف بر روی طول موج دی‌ان‌ها به صورت زیر است:

۱- پیوند دوگانه اضافی 30 nm

۲- استخلاف‌های آلکیل در مسیر سیستم

5 nm

مزدوج

5 nm

۳- پیوند دوگانه اگزوسیکلی

0 nm

۴- گروه‌های قطبی $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$

6 nm

OR

5 nm

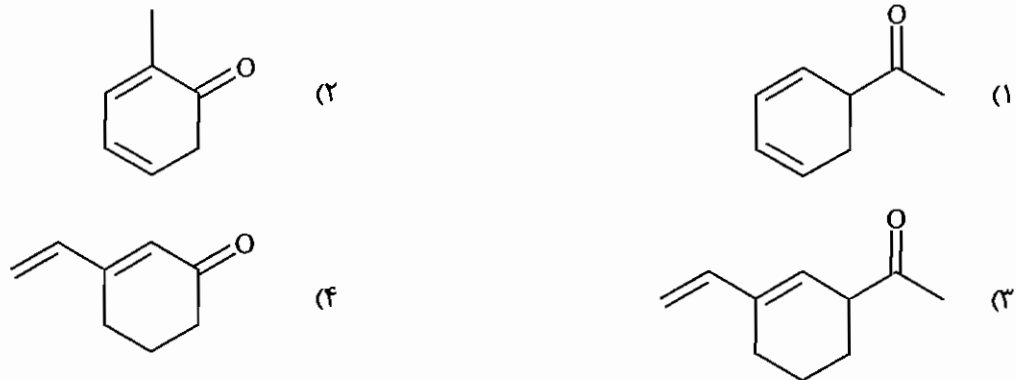
Cl, Br

60 nm

NR_2

(ورودی ۷۰)

تمرین : کدامیک از ترکیب‌های زیر بلندترین طول موج جذب (λ_{max}) را دارد؟



حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در آنونها جذب 2.5 nm به ازاء پیوند دوگانه اضافی 30 و دی‌ان هموسیقلی (درون حلقه‌ای) 39 نانومتر اضافه می‌شود که از این لحاظ گزینه 1 و 2 بیشترین مقدار را دارند. در گزینه 2 به علت گروه آلکیل اضافی 5 واحد اضافه می‌شود. یعنی:

$$215 + 30 + 39 + 5 = 279 \text{ nm}$$

(ورودی ۷۶)

تمرین : کدامیک از ایزومرهای زیر بیشترین مقدار را دارا می‌باشد؟

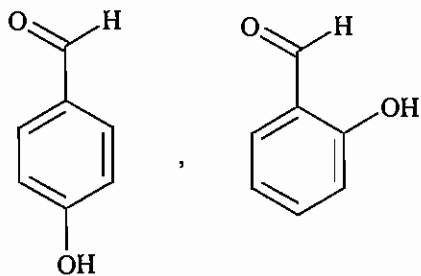


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

سوالات پایان فصل هفدهم

۱ - برای تشخیص بین دو مولکول زیر کدام یک از روش‌های زیر مناسب‌ترین روش است؟

(ورودی ۶۹)



IR (۴)

MS (۳)

uv (۲)

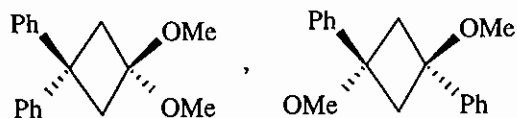
¹³CNMR (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

در این جا رقیق کردن در روی ایزومر ارتو تغییری در طیف IR حاصل نمی‌کند زیرا پیوند هیدروژنی درون مولکولی دارد.

۲ - مناسب‌ترین وسیله برای تشخیص دو ترکیب زیر چیست؟

(ورودی ۷۷)



¹³CNMR (۴)

uv (۳)

¹HNMR (۲)

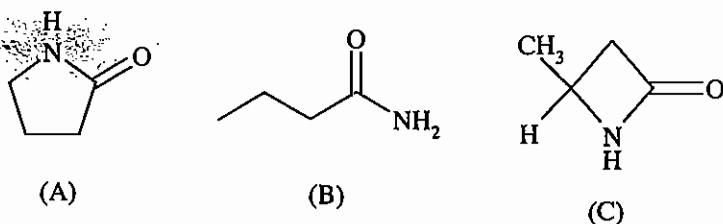
IR (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

چون گروه‌های متفاوتی روی کربن‌ها هستند. در دو ترکیب کربن‌ها، جابه‌جایی‌های شیمیایی کاملاً متفاوتی دارند.

۳ - ترتیب فرکانس جذب گروه کربونیل ترکیب‌های زیر کدام است؟

(ورودی ۷۷)



C > B > A (۴)

C > A > B (۳)

B > C > A (۲)

A > C > B (۱)

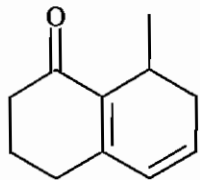
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

آمیدها فرکانس جذب کمتری از لاکتام‌ها دارند، در لاکتام‌ها (آمیدهای حلقوی) با افزایش اندازه حلقه فرکانس جذب کاهش

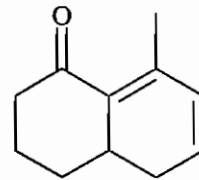
می‌یابد.

۱۵ - در طیف UV - VIS ، λ_{max} کدام ترکیب بزرگ‌ترین است؟

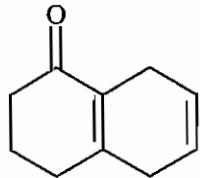
(ورودی ۸۰)



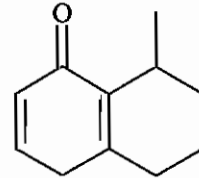
(۲)



(۱)



(۴)



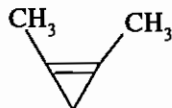
(۳)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

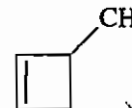
در انون‌های مزدوج پیوند دوگانه مزدوج اضافی به مقدار 30 nm به طول موج جذب پایه می‌افزاید و اگر به صورت cis باشند مقدار 39 واحد دیگر می‌افزاید. و چون ترکیب گزینه ۱ گروه آلکیل بیشتری دارد λ_{max} آن نیز بیشتر است.

۱۶ - طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیبی به فرمول C_5H_8 دو دسته پیک در ناحیه 1.04 ppm و 2.22 ppm می‌دهد ساختار آن کدام است؟

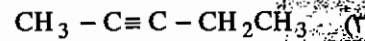
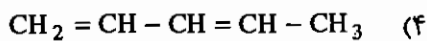
(ورودی ۷۹)



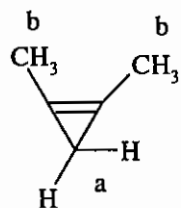
(۲)



(۱)



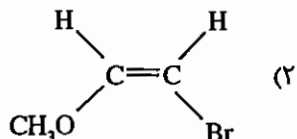
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



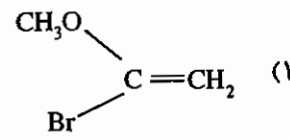
(ورودی ۸۰)

۱۷ - طیف $^1\text{HNMR}$ با فرمول $\text{C}_3\text{H}_7\text{BrO}$ مربوط به کدام ترکیب می‌باشد؟

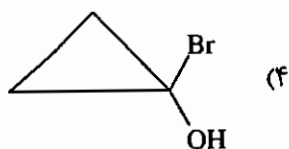
$\delta 3.7(\text{s}, 3\text{H})$, $\delta 5.1(\text{d}, 1\text{H}, J = 2\text{Hz})$, $\delta 5.3(\text{d}, 1\text{H}, J = 2\text{Hz})$



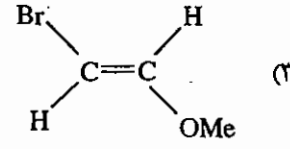
(۲)



(۱)



(۴)



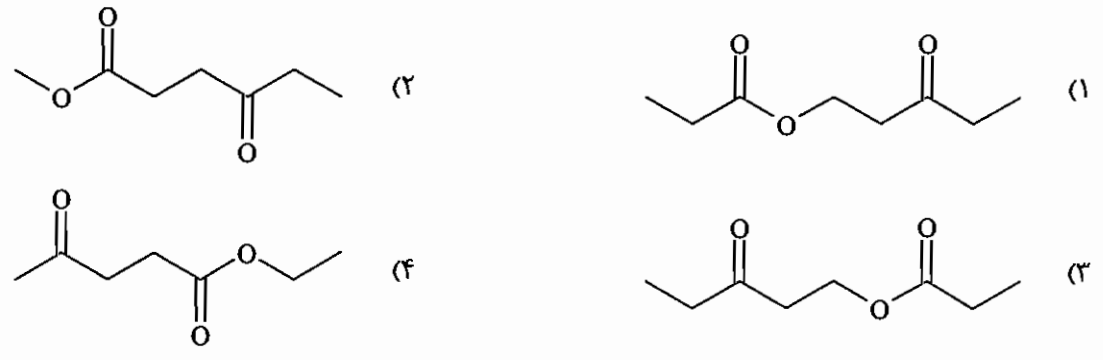
(۳)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$J = 2\text{Hz}$ نشان دهنده هیدروژن‌های ژمینه است. ضمن این که یک CH_3 به صورت یکتایی نشان داده شده است.

۱۸ - ساختار ترکیبی با فرمول $C_7H_{13}O_3$ با طیف 1H NMR زیر کدام است؟ (ورودی ۸۴)

$\delta 1.3(t, 3H), 2.2(s, 3H), 2.5(t, 2H), 2.7(t, 2H), 4.1(q, 2H)$



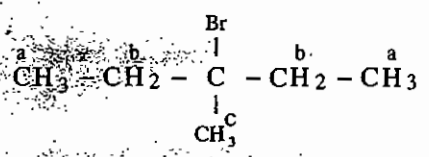
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۱۹ - ترکیبی به فرمول مولکولی $C_6H_{13}Br$ دارای طیف 1H NMR زیر است ساختار آن کدام است؟ (ورودی ۷۰)

$0.9(t, 6H); 1.6(quarterd, 4H); 1.2(s, 3H)$

- (۱) ۲-اتیل - ۱-برمواتان (۲) ۳-برمو - ۳-متیل پنتان (۳) ۳- (برمومتیل) - پنتان (۴) ۱-برمو - ۳-متیل پنتان
- پنتان

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



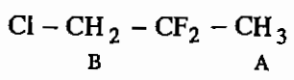
- a(t, 6H)
b(q, 4H)
c(s, 3H)

۲۰ - ترکیبی به فرمول $C_3H_5ClF_2$ دارای دو جذب سه تایی A (triplet) , B در طیف 1H NMR است. شدت جذب A که در

میدان بالاتر ظاهر می‌شود، ۱.۵ برابر شدت جذب B است. کدام یک از ساختارهای زیر مربوط به این ترکیب است؟ (ورودی ۶۹)

- (۱) $FCH_2CFCICH_3$ (۲) $ClCH_2CF_2CH_3$ (۳) $ClCH_2CHFCH_2F$ (۴) $ClFCHCH_2CH_2F$

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



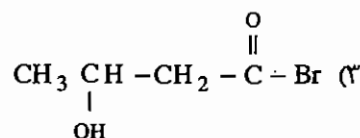
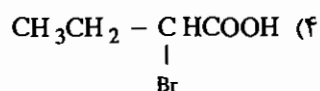
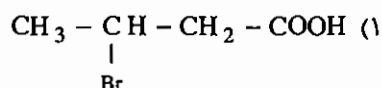
- A(t, 3H)
B(t, 2H)

A و B توسط فلئورهای روی کربن مجاور به اندازه $n + 1$ شکافته می‌شوند زیرا F عدد اسپینی $\frac{1}{2}$ دارد و هسته‌های کربن مجاور را به صورت $n + 1$ شکافته می‌کند.

۲۱ - مشخصات طیفی زیر مربوط به کدام یک از ترکیب‌های زیر با فرمول C_4H_7OBr است؟ (ورودی ۶۹)

IR: پیک قوی در 1715 cm^{-1} و پیک پهن در $2500 - 3500\text{ cm}^{-1}$

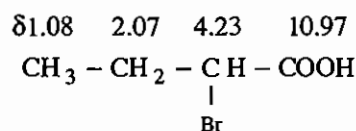
$^1\text{HNMR}$: $\delta 1.08$ (t, 3H), 2.07 (m, 2H), 4.23 (t, 1H), 10.97 (s, 1H)



حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

از طیف IR مشخص می‌شود ترکیب دارای گروه $\overset{\text{O}}{\parallel} \text{COH}$ است. همچنین از $^1\text{HNMR}$ مشخص می‌شود که ترکیب ساختار زیر را

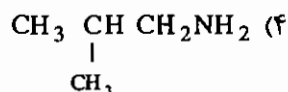
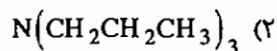
دارد.



۲۲ - طیف $^{13}\text{CNMR}$ و IR ترکیب A به صورت زیر است جذب نسبتاً قوی 3208 cm^{-1} (ورودی ۷۱)

$^{13}\text{CNMR}$: $\delta 12.6$ (q), 23.9 (t), 52.3 (t)ppm

ساختار آن کدام است؟

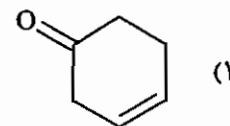
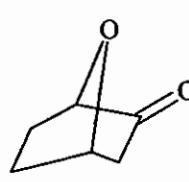
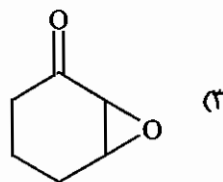
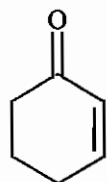


حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

از IR مشخص می‌شود آمین نوع دوم داریم که با توجه به شکافتگی‌های روی کربن‌ها در $^{13}\text{CNMR}$ تعداد هیدروژن‌های روی کربن‌ها نیز مشخص می‌شود.

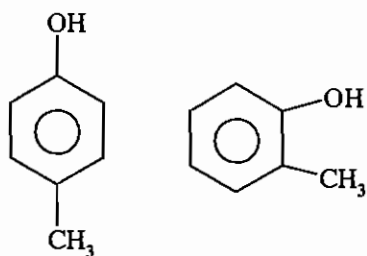
۲۳ - طیف $^{13}\text{CNMR}$ زیر مربوط به کدام ترکیب است؟

$\delta 24$ (t), 26 (t), 38 (t), 125 (d), 151 (d), 200 (s)ppm



حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۸۶)



۲۴ - بهترین روش طیف‌سنجی برای تشخیص دو ترکیب زیر کدام است؟

- | | |
|----------|---------|
| uv (۲) | IR (۱) |
| Mass (۴) | NMR (۳) |

حل : با توجه به این که هر دو OH، و جرم یکسان دارند لذا با IR و Mass نمی‌توان تشخیص داد و دستگاه مناسب NMR است.

(ورودی ۸۶)

۲۵ - سیگنال مربوط به NH_4Cl در $^1\text{HNMR}$ چند شاخه ظاهر می‌شود؟

- | | |
|----------|--------------|
| ۲ تا (۲) | ۱ یکتایی (۱) |
| ۵ تا (۴) | ۳ تا (۳) |

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

منابع:

۱- شیمی آلی او او III

نوشته: موریسون و بوید - ویرایش ششم
ترجمه: دکتر محمد رحیمی زاده ، دکتر مهدی بکاوی ، دکتر مجید هروی
نشر مشهد

۲- شیمی آلی جلد اول - جلد دوم - جلد سوم

نوشته: ک. پیترسی، ولهارد - نیل ای . شور، ویرایش دوم
ترجمه: دکتر مجید میرمحمد صادقی - دکتر محمدرضا سعیدی، دکتر مجید هروی
انتشارات دانشگاه اصفهان

۳- شیمی آلی

نوشته آلینجر

۴- شناسایی سیستماتیک ترکیبات آلی

ر. ل. شراینر ویرایش هفتم
ترجمه: دکتر مهران غیائی
مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان

۵- نگرشی بر طیف سنجی

نوشته: دونالد پاولیا ویرایش دوم
ترجمه: دکتر برهمن موثق

۶- شناسایی ترکیبات آلی به روش طیف سنجی

نوشته: سیلور اشتین ویرایش پنجم
ترجمه: دکتر مجید میرمحمدصادقی، دکتر محمد رضا سعیدی
انتشارات دانشگاه اصفهان

۷- مکانیک کوانتوم در شیمی آلی

تألیف: هواردا. زیمرمان
ترجمه: دکتر جعفر عسگریان دماوندی
انتشارات دانشگاه تربیت معلم

۸- شیمی فیزیک آلی

ترجمه و تألیف: دکتر برهمن موثق
انتشارات علمی فنی

یادداشت

A series of horizontal dotted lines for writing notes.

