

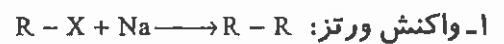
فصل سوم

آلکیل هالیدها

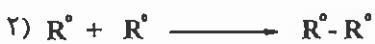
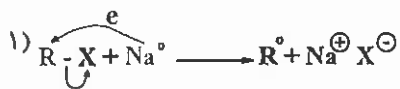
آلکیل هالیدها

این ترکیبات شامل هالوژن و آلکیل هستند.

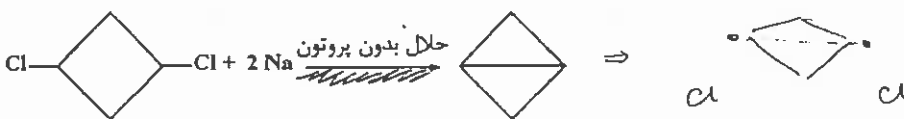
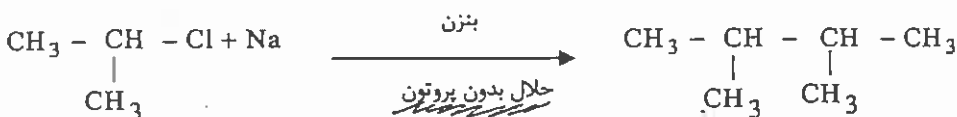
مهمترین واکنش‌های آنها عبارتند از:



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

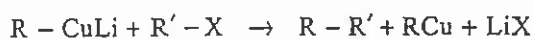
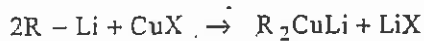


مثال:

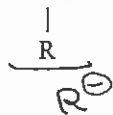


اشکال واکنش ورتز در این است که، آلکان‌های نامتقارن در این روش قابل تهیه نیستند.

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



واکنش آن با آلکیل هالیدها



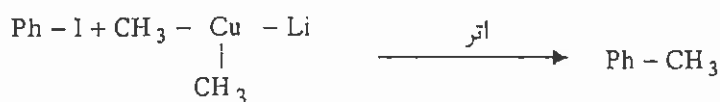
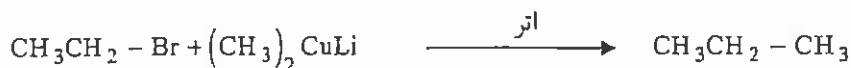
نکات: *Aprotic*

۱- حلال این واکنش از نوع اپروتیک است.

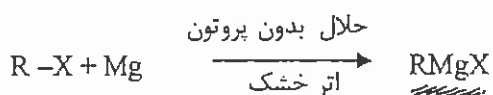
۲- ترکیبات آروماتیک نیز می توانند در این واکنش شرکت کنند. یعنی $R'-X$ می تواند آروماتیک نیز باشد ($Ar-X$).

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

مثال:



۳- تهیه واکنشگر گرینیار:

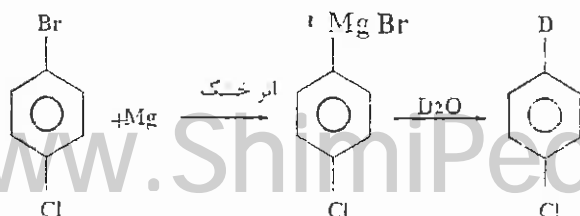


در تهیه واکنشگر گرینیار حلال باید اپروتیک و خشک باشد. آب یا محیط پروتیک به دلیل این که هیدروژن اسیدی دارند، واکنشگر گرینیار را از بین می برند و در نهایت $R-H$ تولید می کنند.

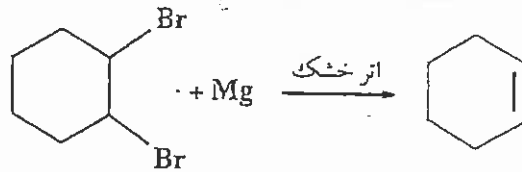
نکات: حضور پروتون

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

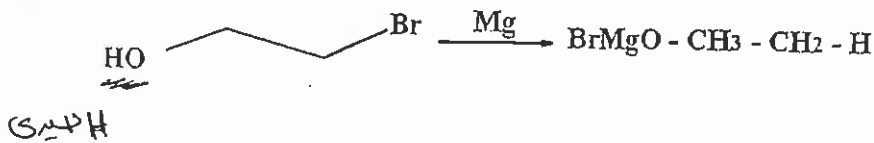
۲- اگر کلر متصل به حلقه آروماتیک باشد واکنشگر گرینیار تشکیل نمی دهد.



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

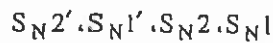


۴- اگر در قسمتی از مولکول هیدروژن اسیدی وجود داشته باشد واکنشگر سریعاً واکنشگر گرینارد حاصل را از بین می‌برد.



واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی:

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



نوکلئوفیل: اتم یا گروهی از اتم‌ها که دارای زوج الکترون آزاد باشند و قادر به حمله به نقطه‌ای از مولکول باشند که گروه ترک کننده در آنجا قرار دارد و گروه ترک را از آنجا خارج کنند نوکلئوفیل نامیده می‌شوند. بعضی از ترکیبات همواره نوکلئوفیل هستند مانند



بعضی از ترکیبات نیز خاصیت دوگانه نوکلئوفیلی و بازی دارند. یعنی هم باز و هم نوکلئوفیل هستند. مثل OH^-, NH_3, RO^-, H^+ و R^+ .

تمرین: ترتیب نوکلئوفیلیسی برای اجزای $(CH_3)_2S^-, F^-, (CH_3CH_2)_3P^-, OH^-$ چگونه است؟ (ورودی ۷۲)



حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

به طور کلی نوکلئوفیل‌های با بار منفی قوی‌تر از نوکلئوفیل‌های خنثی هستند. هم‌چنین در جدول تناوبی از چپ به راست و از



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



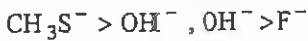
۱- از چپ به راست کاهش

قدرت نوکلئوفیلی

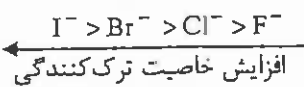
۲- بالا به پایین افزایش

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

قدرت نوکلئوفیلی از چپ به راست جدول تناوب کاهش و از بالا به پایین افزایش می یابد. یعنی:



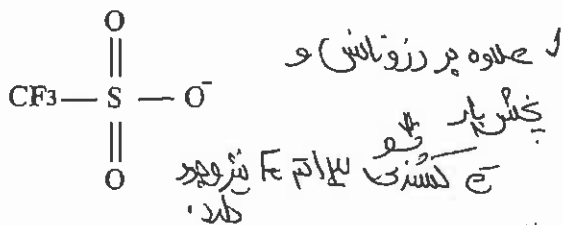
گروه های ترک کننده: یکی از مهم ترین دسته ترکیبات ترک کننده هالوژن ها هستند. در شرایط یکسان ید ترک کنندگی بهتری از بروم دارد. یعنی:



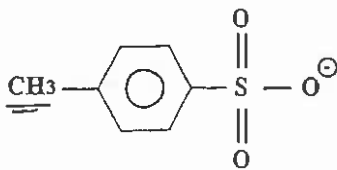
نکته : F^\ominus ترک کننده ضعیفی است.

ترک کننده های دیگر عبارتند از:

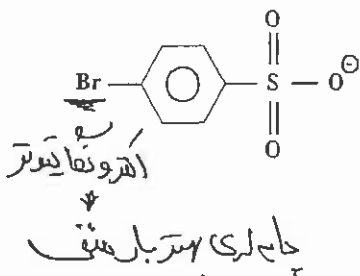
۱- تری فلورو متان سولفونات یا OTf^\ominus یا آنیون تریفلات که یکی از قوی ترین ترک کننده ها است. ترک کنندگی فوق العاده آن نتیجه توانایی اش در بایدار کردن بار منفی است که به دلیل رزونانس و پخش بار منفی روی سه اکسیژن و هم چنین الکترون کشندگی سه اتم فلور CF_3 می باشد.



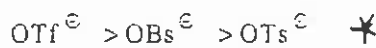
۲- پاراتولون سولفونات یا توسیلات یا OTs^\ominus که ترک کنندگی قوی می باشد.



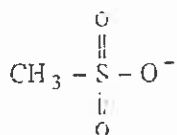
۳- پارابرومبنزن سولفونات یا بروسیلات یا OBs^\ominus که ترک کنندگی قوی است.



✓ از لحاظ قدرت ترک کنندگی:



نکته : ترک کننده دیگری به نام مزایلات وجود دارد.



گروه

$\text{S}_\text{N}2$

کننده

مانند

NH

(۷۳)

و از

OH

(۷۵)

واکنش جانشینی نوکلئوفیلی دو مولکولی (S_N2)

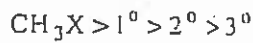
۱- سینتیک مرتبه دوم دارند. یعنی سرعت واکنش هم به غلظت سابستریت (آلکیل هالید) و هم غلظت نوکلئوفیل بستگی دارد. یعنی در مرحله تعیین کننده سرعت هم سابستریت و هم نوکلئوفیل دخالت دارند.

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

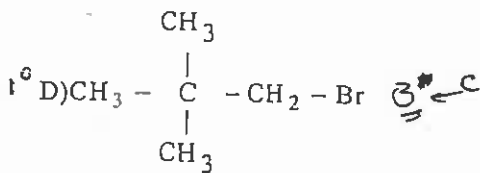
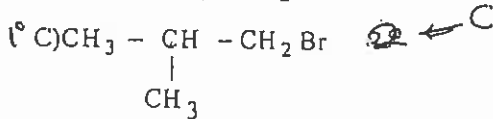
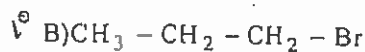
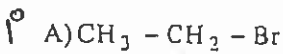
Inversion

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

۳- ترتیب شرکت آلکیل هالیدها در واکنش S_N2 تابع ازدحام فضایی سابستریت (آلکیل هالید) است. یعنی به صورت:



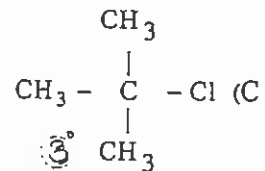
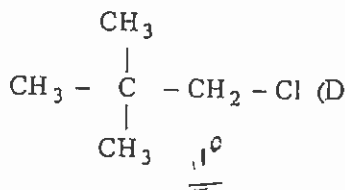
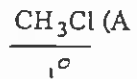
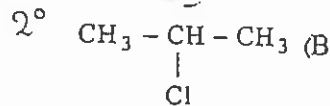
تمرین : ترکیبات زیر را از نظر سرعت واکنش پذیری در S_N2 مرتب کنید.



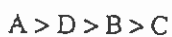
حل :

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

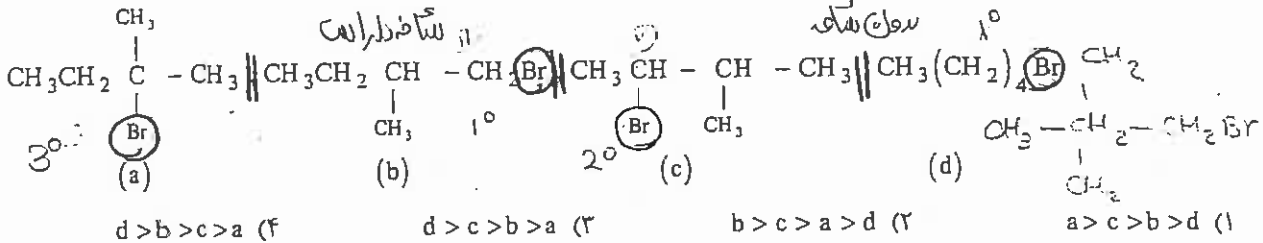
تمرین : ترکیبات زیر را از نظر ترتیب شرکت در واکنش S_N2 مرتب کنید.



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



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



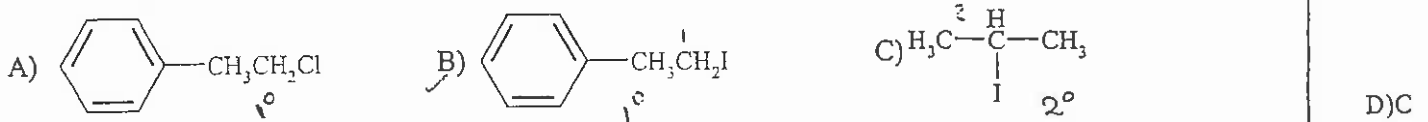
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

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

$d > b > c > a$

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

تمرین : کدام ترکیب در واکنش S_N2 سریع‌تر شرکت می‌کند.

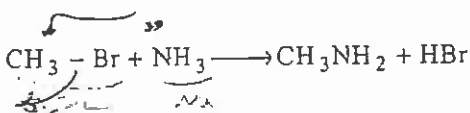


حل : ترکیب A و B هر دو از نوع اولند، ولی C نوع دوم است. در این میان ترکیب B گروه ترک‌بتری دارد. پس از همه سریع‌تر

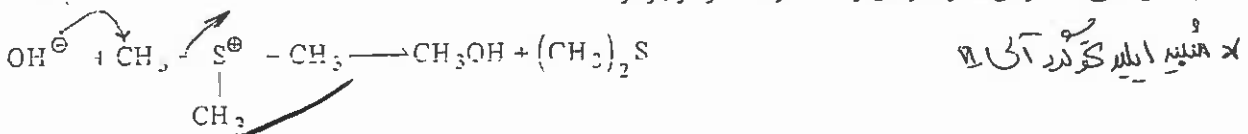
در واکنش S_N2 شرکت می‌کند.
 در واکنش خروج گروه ترک‌کننده I^- و Cl^- کل واکنش‌ها I نسبت به Cl
 طلب بستن بزرگتری است به بار (-) را بهتر بخش می‌دهد ترک‌کننده هر چقدر
 است.

دسته بندی واکنش‌های S_N2

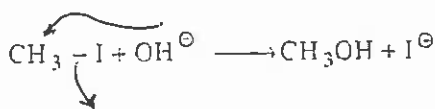
۱- واکنش‌هایی که در آن‌ها نوکلئوفیل و سابتتریت هر دو خنثی هستند.



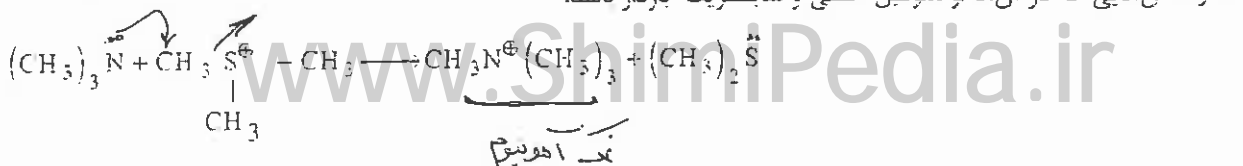
۲- واکنش‌هایی که در آن‌ها نوکلئوفیل و سابتتریت، هر دو باردار هستند.



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



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



یعنی

Rate

CH₃

A)C

B)Cl

C)Cl

D)C

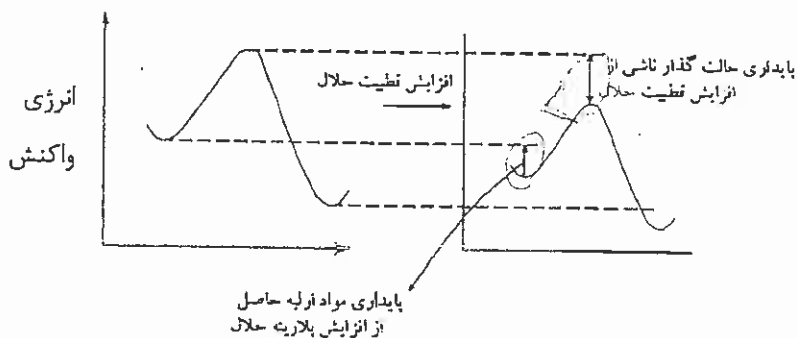
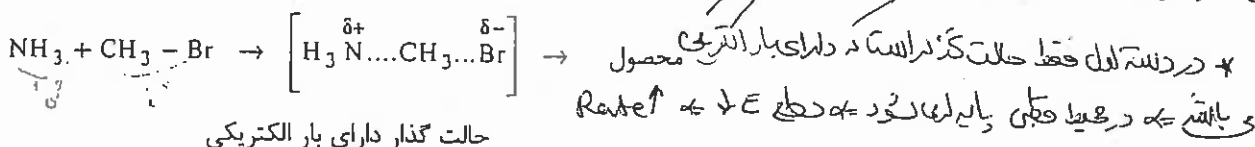
چه به

A >

چگونگی اثر حلال روی انواع واکنش های S_N2

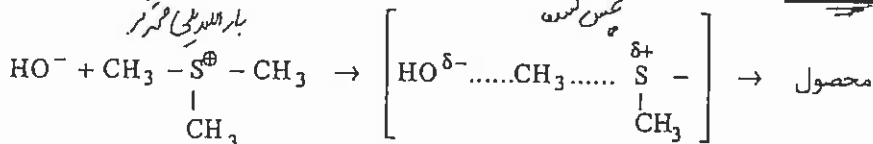
دلیل اول: ν_{C-Br} و ν_{C-N} در حلال خنثی هستند.

وقتی که حلال واکنش از غیر قطبی به قطبی تغییر می کند تغییرات سرعت هر دسته از این واکنش ها به صورت زیر است:
 با تغییر حلال از غیر قطبی به قطبی سرعت واکنش های دسته اول زیاد می شود ولی سرعت (سه) واکنش بعدی کاهش می یابد. دلیل آن نیز مربوط به اثر حلال روی پایداری مواد اولیه و حالت گذار واکنش و چگونگی تغییر انرژی فعال سازی واکنش است.
 در واکنش های دسته اول حالت گذار دارای بار الکتریکی است در حالیکه مواد اولیه از نظر الکتریکی خنثی هستند پس با افزایش قطبیت حلال میزان پایداری حالت گذار از مواد اولیه بیشتر می شود. پس انرژی فعال سازی با افزایش پلاریته (قطبیت) حلال کاهش می یابد و سرعت واکنش افزایش می یابد.

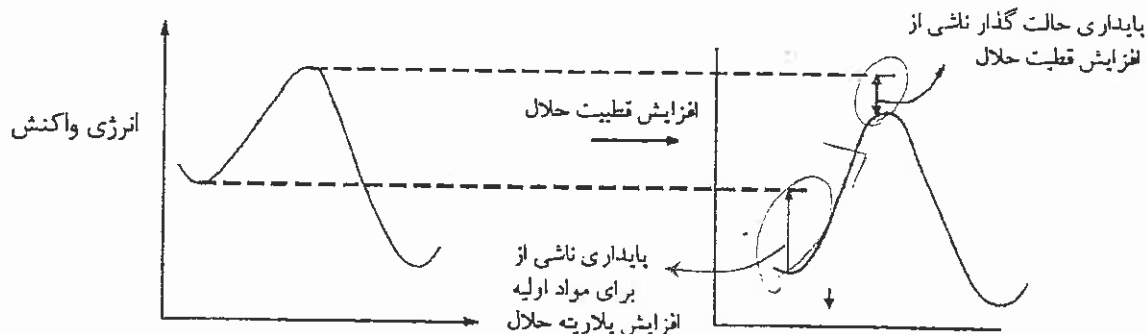


در مورد سه دسته بعدی واکنش مواد اولیه دارای بار الکتریکی متمرکز هستند اما در حالت گذار این بار الکتریکی پخش شده است. در نتیجه اثر افزایش پلاریته روی پایداری مواد اولیه به دلیل تمرکز بار الکتریکی بسیار بیشتر از حالت گذار است. پس انرژی فعال سازی افزایش و سرعت واکنش کاهش می یابد. از آنجایی که در واکنش های دسته (دوم) هر دو جز واکنش دهنده (نوکلئوفیل و

سابستریته) بار دار هستند کاهش سرعت بسیار زیاد است.

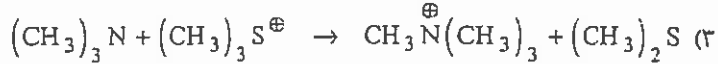
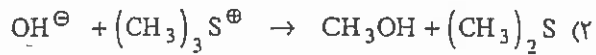
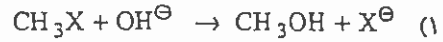


حالت گذار - بار الکتریکی پخش شده مواد اولیه - بار الکتریکی کاملاً متمرکز



۱- کمترین انرژی: زمانی که ν_{C-Br} و ν_{C-N} بدون بار الکتریکی هستند
 ۲- کمترین سرعت: هر دو دارای بار الکتریکی

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

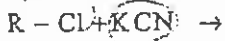


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

در این واکنش مواد اولیه هر دو بار الکتریکی دارند و با افزایش قطبیت حلال شدیداً پایدار می شوند ولی در حالت گذار بار الکتریکی بخش شده است و با افزایش قطبیت حلال پایداری کمتری نسبت به مواد اولیه حاصل می شود. یعنی انرژی فعال سازی واکنش افزایش و سرعت کاهش می یابد.

کاتالیزور انتقال فاز

واکنش زیر را در نظر بگیرید:



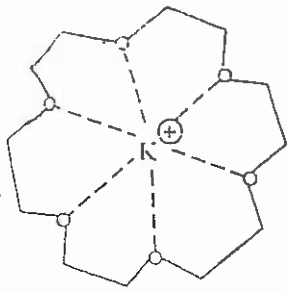
یتاسیم سیانید در آب و آلکیل هالید در حلال غیرقطبی حل می شود. اگر آن ها را مخلوط کنیم و مدت هادر مجاورت هم حتی در حضور گرما به هم زنییم واکنشی انجام نمی شود. زیرا حلال های دو ماده در هم غیرقابل اختلاط هستند و ایجاد دولایه یا دوفاز می کنند. برای غلبه بر این مشکل از کاتالیزورهای انتقال فاز استفاده می کنیم. دو دسته کاتالیزور انتقال فاز داریم:

۱- نمک های آمونیوم چهارتایی $R_4N^{\oplus}X^{\ominus}$: این نمکها دارای چهار گروه آلکیل هستند که چربی دوست (لیپوفیل) می باشند، بنابراین در حلال های غیرقطبی حل می شوند. آن ها هم چنین به دلیل داشتن بخش یونی در حلال های قطبی نیز حل می شوند، پس در حلال آلی و آبی (محلول) هستند. ابتدا در فاز آبی تبادل صورت می گیرد و CN^{\ominus} جانشین X^{\ominus} می شود. سپس $R_4N^{\oplus}CN^{\ominus}$ وارد حلال آلی می شود و در آنجا CN^{\ominus} همراه شده با نمک آمونیوم چهارتایی وظیفه حمله نوکلئوفیلی روی آلکیل هالید را انجام

می دهد. **Crown**

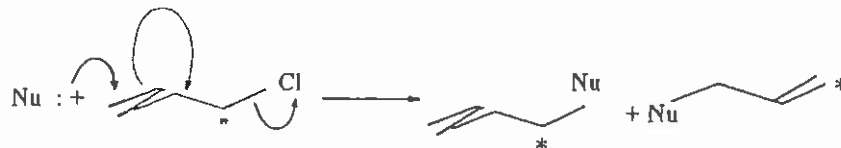
۲- اترهای تاجی شکل (کراون اترها): در اترهای تاجی شکل، بخش داخلی به دلیل حضور اتم های اکسیژن آبدوست (هیدروفیل) است. بخش خارجی این اترهای تاجی شکل به دلیل حضور گروه های آلکیل لیپوفیل است. حفره داخلی کراون اترها محل مناسبی برای قرار گرفتن کاتیون فلزات است و عر کراون اتری بسته به اندازه حفره داخله برای کاتیون خاصی مناسب است. مثلاً وقتی یتاسیم داخل حفره کراوان اتر $18-Crown-6-ether$ قرار می گیرد توسط اکسیژن ها احاطه می شود. ولی CN^{\ominus} آزاد است و در اطراف کراوان

اتر آزادانه حرکت می کند و به راحتی می تواند در حمله نوکلئوفیلی مشارکت کند.



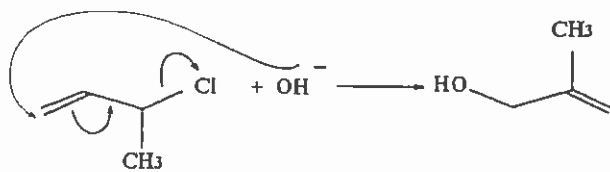
18-Crown-6-ether

واکنش جانشین نوکلئوفیلی S_N2'



حاصل از واکنش S_N2' حاصل از واکنش S_N2

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



محصول حاصل از S_N2'

واکنش جانشینی نوکلئوفیلی یک مولکولی (S_N1)

ویژگی‌های این واکنش عبارتند از:

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

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

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

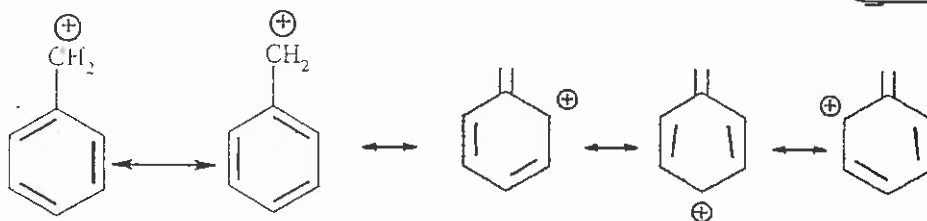
۳- انجام واکنش S_N1 روی مرکز کایرال ترکیبات فعال نوری باعث راسمیزاسیون می‌گردد.

مکان
و
است
عوا
نو
است
داشت
هرچه
بیشتر
9 فر
6 فر

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

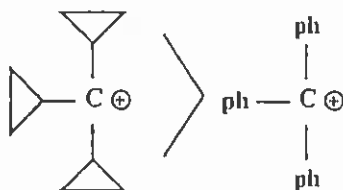


یا مثلاً در مورد کاتیون بنزیل (5) فرم رزونانسی وجود دارد.



نکات

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

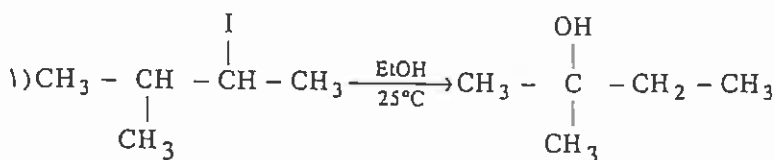


important

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

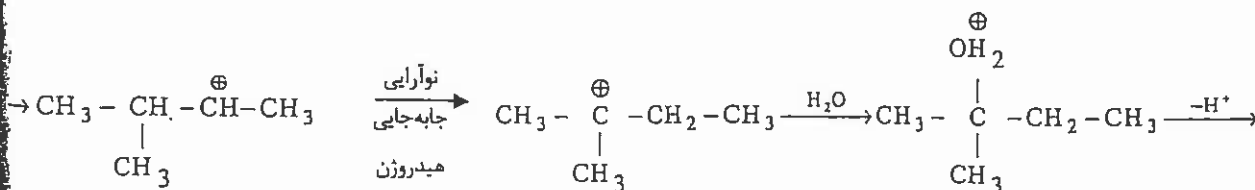
۳- برای کربوکاتیون‌ها همیشه امکان نوآرایی وجود دارد. ولی کربانیون‌ها و رادیکال‌ها نوآرایی نمی‌کنند.

مثال :



این نوآرایی به صورت زیر اتفاق می‌افتد:

محصول



تذکر

H₃[⊕]

تمرین

۱)

حل :

۲

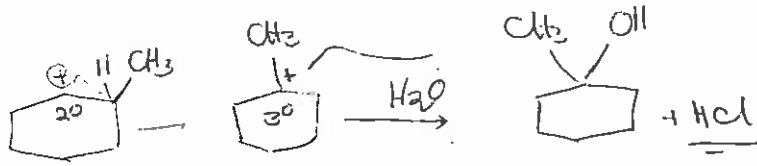
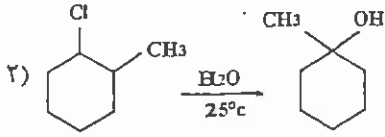
پایداری :

تمرین

۱)

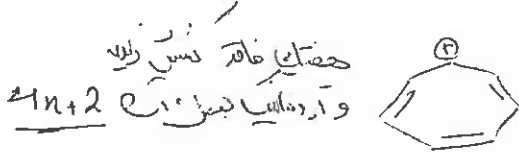
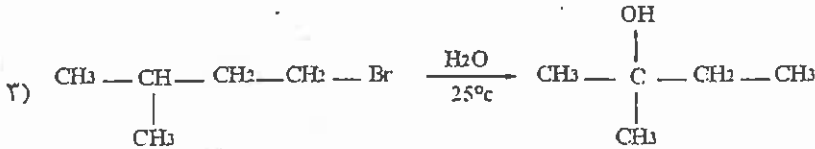
۲

حل :

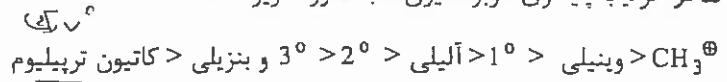


د. مثلاً

CH₂

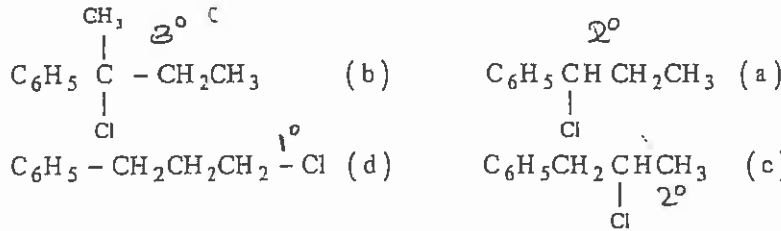


تذکره: ترتیب پایداری کربوکاتیون‌ها به صورت زیر است.



تمرین: ترتیب شرکت ترکیب‌های زیر در واکنش S_N1 چگونه است؟

(ورودی ۷۰)



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

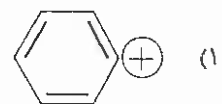
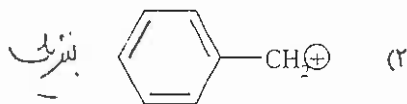
حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

سرعت واکنش S_N1 به پایداری کربوکاتیون حاصل از سولولیز در مرحله اول واکنش بستگی دارد. هر چه کربوکاتیون حاصل

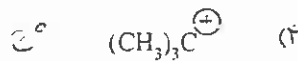
پایدارتر باشد سرعت واکنش بیشتر است.

(ورودی ۷۶)

تمرین: پایدارترین کربوکاتیون کدام است؟



۱) C

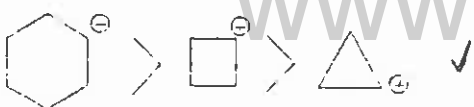


حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

این کربوکاتیون، کاتیون تریپلیوم می‌باشد.

→ CH₂

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



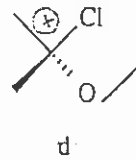
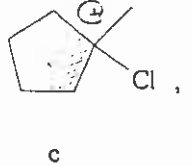
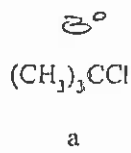
Handwritten note: *بنزیلی* (benzylic), *کربوکاتیون تریپلیوم* (triplym carbocation).

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

بنابراین در سیکلوپروپان اوربیتال های خارجی خصالت s بیشتر دارد پس الکترونگاتیوی کربن در این اوربیتال ها بیشتر است. یعنی با کشندگی الکترون بار (+) را ناپایدار می کند و کربوکاتیون ناپایدار می شود. از طرف دیگر وقتی کربوکاتیون تشکیل می شود سطح است و هیبرید sp^2 و زوایای 120° دارد. هر چه اختلاف از زاویه مذکور بیشتر باشد فشار زاویه های بیشتر و ناپایداری بیشتر است.

(ورودی ۸۴)

تمرین: ترتیب سرعت هیدرولیز ترکیب های زیر کدام است؟



$b > c > a > d$ (۲)

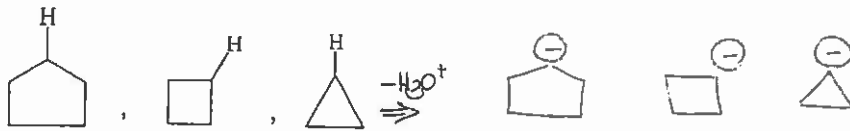
$c > d > a > b$ (۴)

$a > d > c > b$ (۱)

$d > a > c > b$ (۳)

حل: گزینه ۳ صحیح می باشد.

تمرین: قدرت اسیدی ترکیبات زیر را مقایسه کنید.

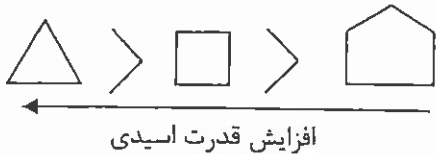


حل: با کنده شدن پروتون (H^+) بار منفی در روی کربن قرار می گیرد.

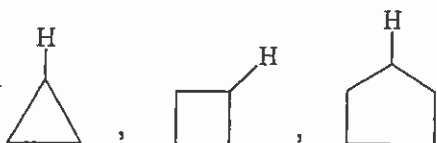
در سیکلوپروپان سهم s اوربیتال های خارج حلقه بیشتر است. در نتیجه الکترونگاتیوی بیشتری دارد و بار منفی را بهتر استقرار می دهد. پس قدرت اسیدی بیشتری دارد.

✓ طالعش لذت از حلقه به خصالت اوربیتال s دارد

در حلقه کوچکتر بار منفی بیشتر است و در حلقه بزرگتر بار مثبت بیشتر است و رانگال



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



در تمام حلقه ها کربن هیبرید sp^3 دارد.

هر چه اندازه حلقه کوچکتر شود، سهم P در اوربیتال‌های پیوندهای هیبریدی تشکیل دهنده حلقه بیشتر می‌شود. زیرا در سری

هیبریدی sp^3 باید سهم S در اوربیتال‌های پیوندی خارج حلقه افزایش یابد. در نتیجه قدرت پیوند افزایش می‌یابد و شکستن آن توسط رادیکال سخت‌تر است. یعنی:



افزایش سرعت در واکنش جانشینی رادیکالی

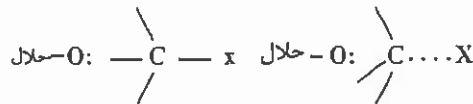
important ✓

نقش حلال در واکنش‌های S_N1 (Protic)

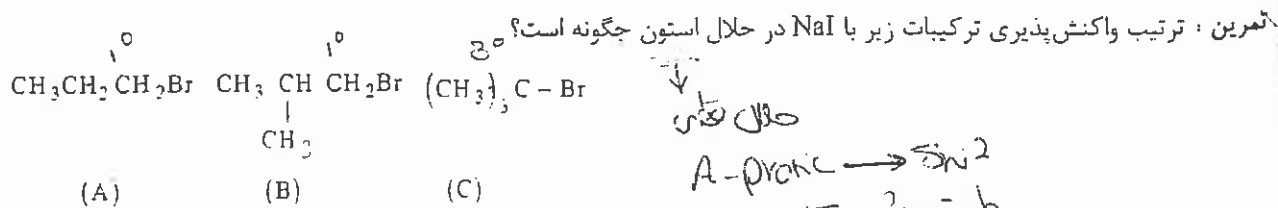
در واکنش S_N1 آنیون و کاتیون داریم. پس حلالی که هر دو را سولواته کند حلال مناسب‌تری است و سرعت واکنش را افزایش می‌دهد.



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



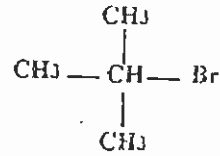
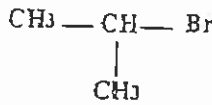
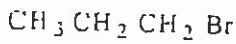
پس حلال مناسب واکنش S_N1 ، حلال پروتیک است. اما در واکنش S_N2 حلال مناسب حلالی است که فقط کاتیون را سولواته کند و آنیون آزاد باشد. یعنی حلال مناسب این واکنش حلال اپروتیک است.



$A > B > C$
 $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

قوی - protic - S_N1 در برتری دارد.

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



1°

2°

3°

تمرین

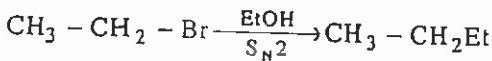
حل :

تمرین

حل : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

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

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

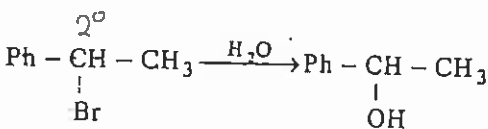


نکته : هر جایی که کربوکاتیون سریع تر تشکیل شود (کربوکاتیون حاصل پایدارتر باشد) واکنش S_N1 سریعتر انجام می شود.

حل :

تمرین

تمرین : کنفیگوراسیون محصول واکنش زیر چیست؟



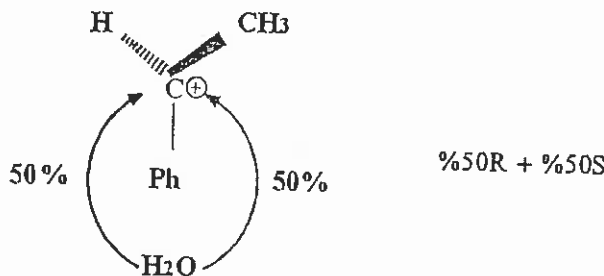
۱

۲

حل :

حل : واکنش S_N1 است. در نتیجه ابتدا کربوکاتیون $Ph-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$ مسطح تشکیل می شود و محصول راسمیک می گردد. زیرا احتمال حمله از دو طرف به یک میزان وجود دارد.

تمرین



راه تشخیص S_N1 :

فلت - ↓

۱- واکنش S_N1 در محیط اسیدی، خنثی و بازی بسیار رقیق اتفاق می افتد (در محیط باز نداریم).

۲- دمای واکنش زیاد (بالا) نیست.

۳- اگر نوکلئوفیل قوی باشد واکنش S_N2 روی می دهد. یعنی در واکنش S_N1 نوکلئوفیل قوی نداریم.

نوکلئوفیل های ضعیفی مانند آب - الکل - اسید که در مرحله تعیین کننده سرعت نقشی ندارند، خاص واکنش های S_N1 هستند.

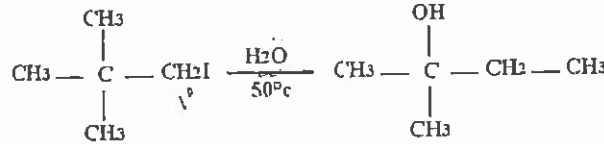
H₂O

P. Et

trans
cis
ac
ac

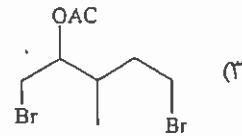
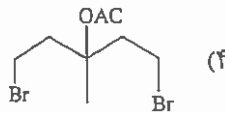
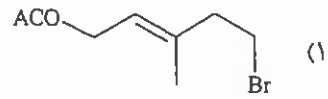
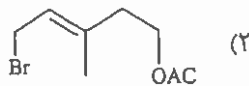
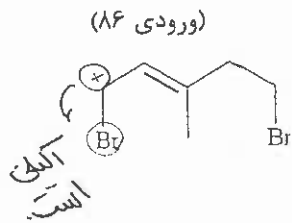
(۱,۲) / (۱,۲)
سند در دسترس نیست

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



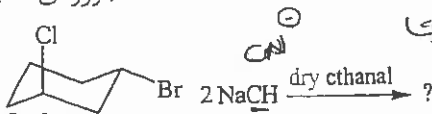
حل : نوکلئوفیل قوی در محیط نیست پس واکنش (S_N1) است و با نوآرایی کربوکاتیون واسطه همراه است.

تمرین : محصول نهایی واکنش‌های زیر کدام است؟



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

(ورودی ۸۶)



2 NaCN ⇒ نوکلئوفیل قوی

(۲) سیس - 1, 3-سیانو سیکلوهگزان

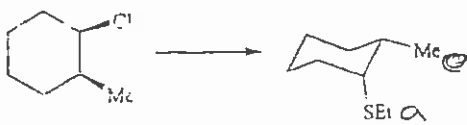
(۱) ترانس - 1, 3-دی سیانو سیکلوهگزان

(۴) (3S, 1R) - 1 و 3-سیانو سیکلوهگزان

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

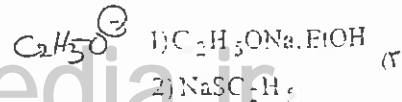
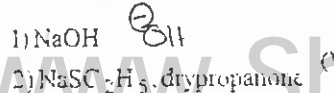
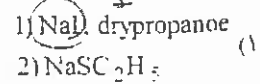
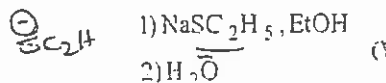
حل : با توجه به این که واکنش S_N2 است لذا اگر ترک‌کننده در موقعیت استوایی باشد CN در موقعیت محوری، قرار می‌گیرد. به این ترتیب گزینه ۱ صحیح است.

(ورودی ۸۶)



⇒ (۱,۲) ⇒ ac ⇒ کن

کن ⇒ Nu ⇒ کن



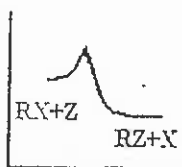
حل : با توجه به این که Cl, Me در ماده اولیه cis بوده و SET محصول Cis هستند لذا دوبار واکنش روی مرکز کایرال

صورت گرفته است و ابتدا I⁻ جایگزین شده سپس SET جانشین شده و گزینه ۱ صحیح است

تمرینات پایان فصل سوم

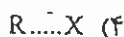
(ورودی ۷۱)

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



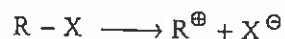
(ورودی ۷۱)

محتمل‌ترین حالت گذار برای این واکنش عبارتست از:



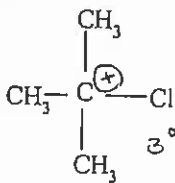
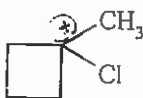
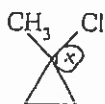
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

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



(ورودی ۷۸)

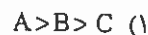
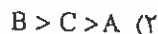
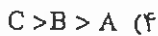
۲ - ترتیب سرعت حلال کافت (سولولیز) ترکیبات زیر کدام است؟



(A)

(B)

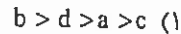
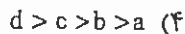
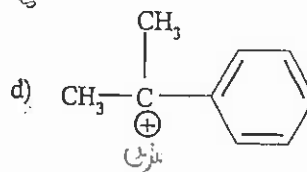
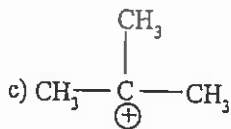
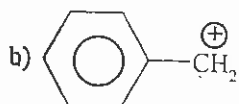
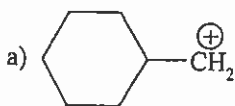
(C)



حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۹)

۳ - کاتیون‌های زیر را برحسب پایداری مرتب کنید؟



حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

فد
آ
دلیل
ن
ا
ار
اگر
به جا