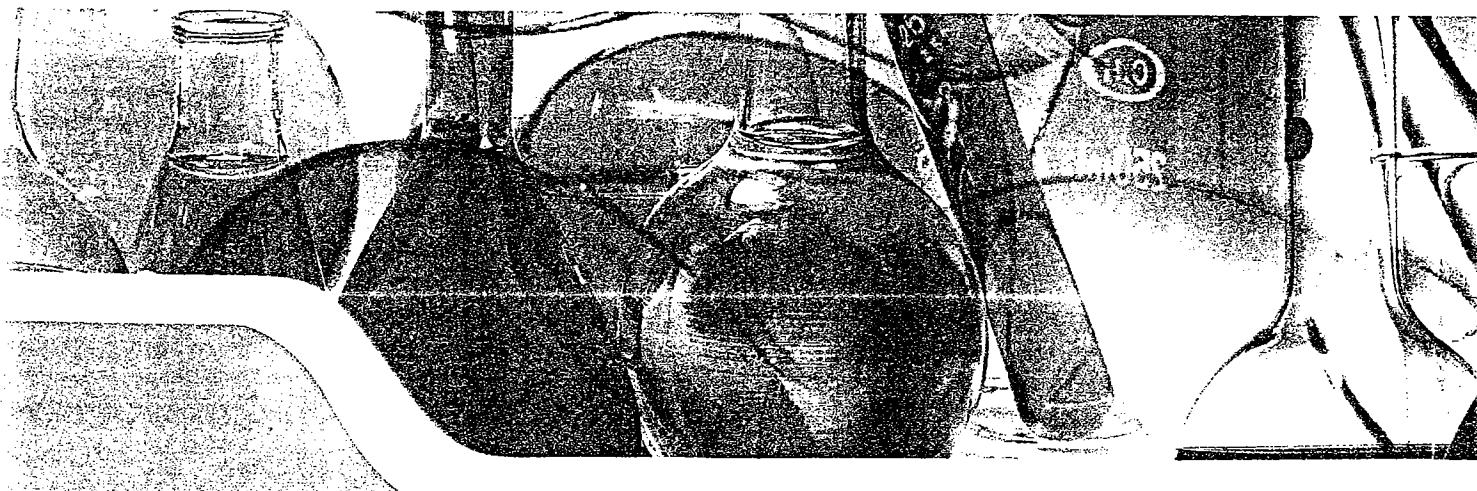


مجموعه شیعی

شیعی آلی (جلد اول)
تألیف دکتر سعید جعفری

گارانتی ارتقاء



پیر

کتابخانه ملی اسلام

www.ShimiPedia.ir

فصل اول

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

فصل دوم

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

فصل سوم

۴۲	آلکیل هالیدها.....
۴۲	واکنشهای آلکیل هالید

فصل چهارم

۵۹	آلکن‌ها.....
۶۰	روش‌های تهیه الکن‌ها.....
۸۲	واکنش‌های آلکن‌ها.....

فصل پنجم

۱۳۴	آلکین‌ها
۱۳۴	روش‌های تهیه آلکین‌ها
۱۳۵	واکنش‌های آلکین‌ها

فصل ششم

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

فصل هفتم

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

فصل هشتم

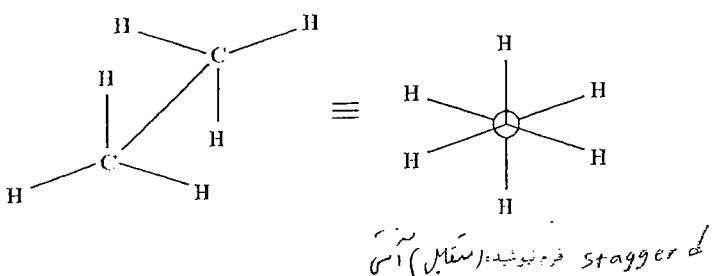
۲۲۳	اسیدهای کربوکسیلیک
۲۲۹	واکنش‌های اسیدها
۲۳۵	اسید کلراید
۲۳۷	استرها
۲۴۹	امیدها
۲۵۹	سوالات پایان فصل

فصل اول

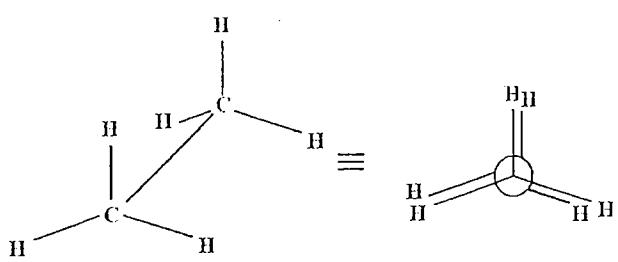
شیمی فضایی

ایزومرها کنفورماتیونی

در آلکان‌ها و سیکلواکان‌ها از چرخش حول پیونده ساده C – C یک دسته از ایزومرها به نام ایزومرها کنفورماتیونی حاصل می‌شود. برای نشان دادن ایزومرها کنفورماتیونی از نمایش نیومن استفاده می‌کنیم. در این نمایش کربن پشتی را به صورت یک دایره تو خالی و کربن جلویی را به صورت یک نقطه نشان می‌دهیم. به عنوان مثال مولکول اتان را در نظر می‌گیریم.



یکی از کربن‌های را ثابت نگه می‌داریم و کربن دیگر را به اندازه 60 درجه می‌چرخانیم. یعنی به صورت:

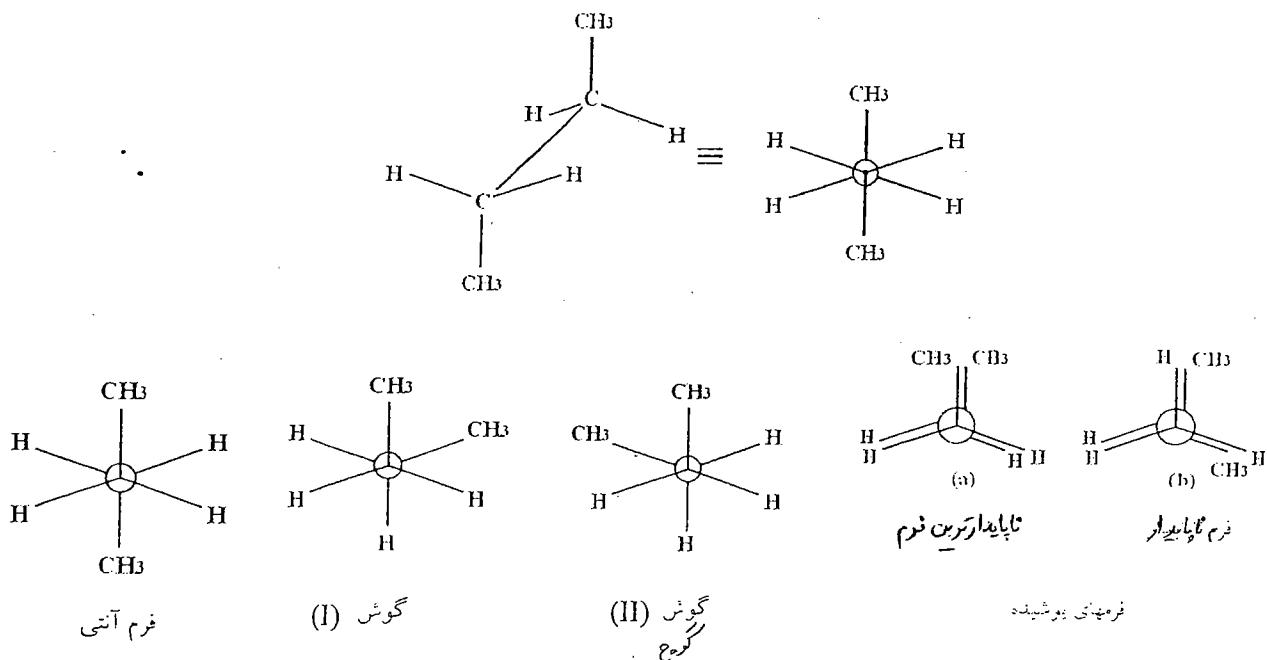


فرم پرشیند
eclipsed

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

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

بررسی مولکول بوتان

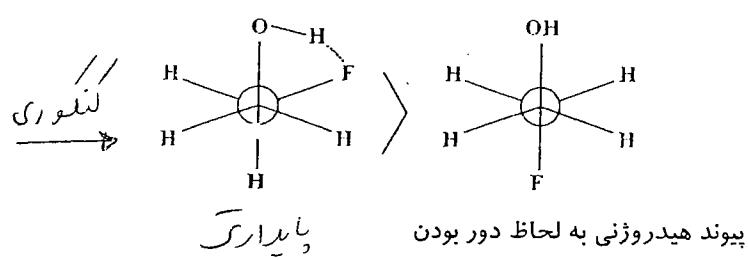


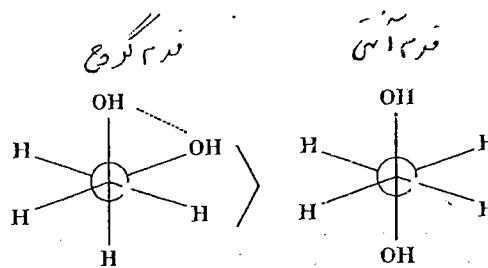
از لحاظ ترتیب پایداری

فرم گوش > فرم آنتی > a

نکات

- دو فرم گوش (I) و (II) تصویر آینه‌ای هم هستند. بنابراین نسبت به هم انانتیومر می‌باشند. در اثر چرخش به یکدیگر تبدیل می‌شوند و قابل جداسازی نیستند. بنابراین انانتیومر کنفورماتیونی هستند.
- در مواردی که پیوند هیدروژن در درون مولکولی برقرار باشد کنفورمر گوش از آنتی پایدارتر است. همان‌طور که می‌دانیم پیوند هیدروژنی هنگامی برقرار می‌شود که هیدروژن بر روی اتم‌های الکترونگاتیو $\text{O}, \text{N}, \text{F}$ قرار بگیرد. به عنوان مثال ترتیب زیر از لحاظ پایداری وجود دارد:



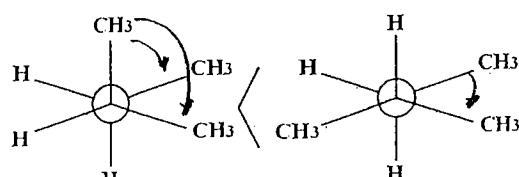


پیوند هیدروژنی به لحاظ دور بودن

دو گروه OH برقرار نمی‌شود.

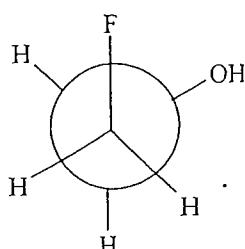
۳- برای محاسبه پایداری یک کنفورمر نپوشیده باید تمام حالت‌های گوش آن را در نظر گرفت. به عنوان مثال از لحاظ پایداری

هر چهار گوش بزرگتر است
و در هر دو گوش که همین‌طور هیدروژنی
برون سرسی نداشته باشند نزدیک
لیکوئیدیست، نهایتاً ارتراست.



یک برهمن کنش گوش دارد

تمرین: پایدارترین فرم ۲ - فلوئورواتانول ($\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) در زیر نشان داده شده است. علت این پایداری:

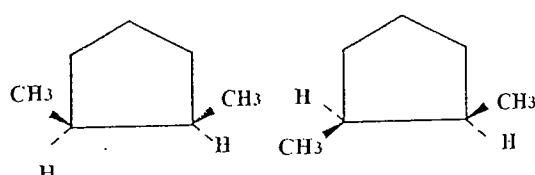


- (۱) ممان دوقطبی بزرگ‌تر است.
- (۲) امکان پیوند هیدروژنی درون مولکولی است.
- (۳) امکان پیوند هیدروژنی بین مولکولی است.
- (۴) عموماً فرم گوش از فرم آنتی پایدارتر است.

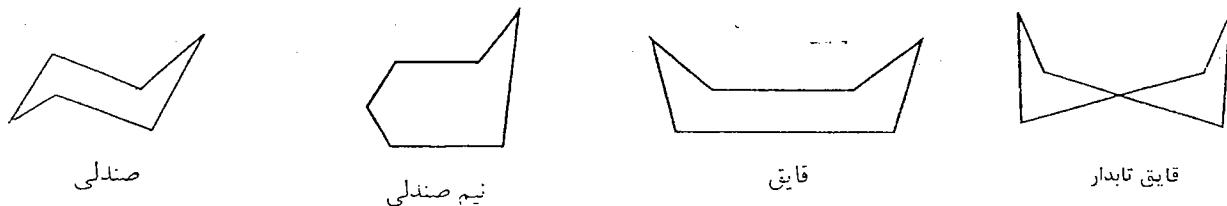
حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

سیکلوآلکان‌ها:

در مورد سیکلوآلکان‌هایی مانند سیکلوبروپان، سیکلوبوتان و سیکلوبپتان، ایزومرسیس و ترانس از روی شکل مسطح آن‌ها مشخص می‌شود. به عنوان مثال:



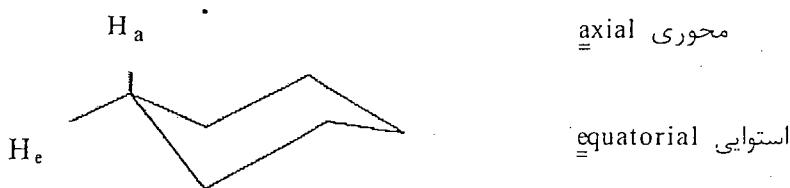
ولیکن در مورد سیکلوهگزان باید به پایدارترین کنفورمر صندلی توجه شود. سیکلوهگزان دارای کنفورمر صندلی، قایق، قایق تابدار، نیم صندلی است:



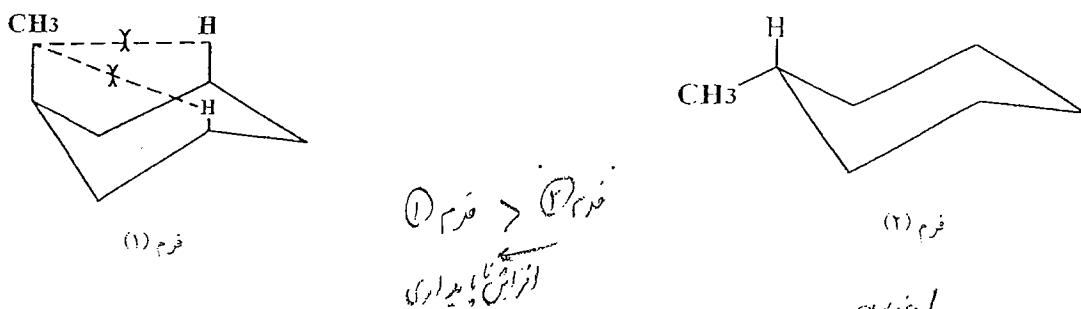
از لحاظ ترتیب پایداری:

نیم صندلی < قایق < قایق تابدار < صندلی

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



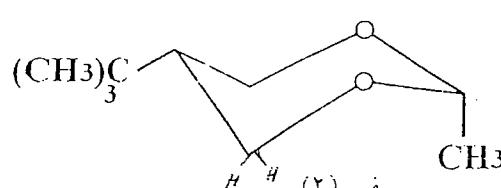
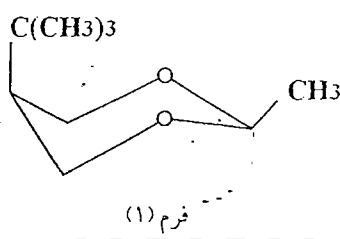
هنگامی که سیکلوهگزان دارای استخلافی حجم باشد این استخلافی ترجیح می‌دهد که در موقعیت استوایی قرار گیرد، زیرا در موقعیت محوری دو بر هم کنش ۱ و ۳ با هیدروژن‌های محوری ایجاد می‌کند و باعث ناپایداری می‌شود. به عنوان مثال متیل سیکلوهگزان به صورت دو کنفورمر زیر است:



در فرم (۱) متیل در موقعیت محوری قرار دارد و همان‌طور که نشان داده شده دو برهم کنش ۱ و ۳- دو محوری با دو هیدروژن دارد. هر دفعه ۱ و ۳ متیل با هیدروژن $\frac{0.9 \text{ Kcal}}{\text{mol}}$ ناپایداری ایجاد می‌کند. بنابراین در اینجا $1.8 \times 0.9 = 1.62 \text{ Kcal}$ سطح انرژی افزایش یافته است. ولی در فرم (۲) دفعه ۱ و ۳ دو محوری را نداریم.

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

تمرین: از بین دو فرم زیر کدامیک پایدارتر است.

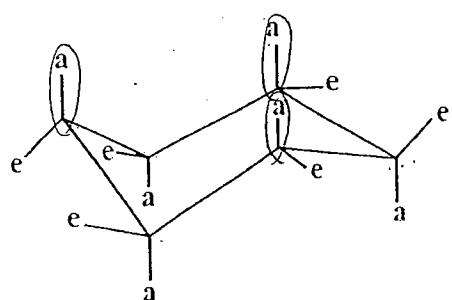


حل : فرم (۱)

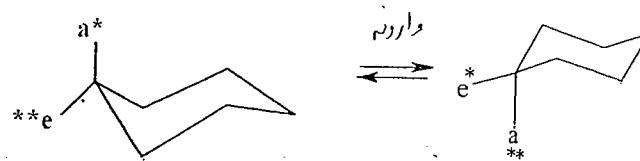
اکسیژن‌ها استخلافی برای ایجاد برهمنش ۱ و ۳ ندارند ولی در فرم (۲) برهمنش ۱ و ۳ متیل با هیدروژن‌ها وجود دارد.

تعیین Anti , Syn در حلقه‌های سیکلوهگزان

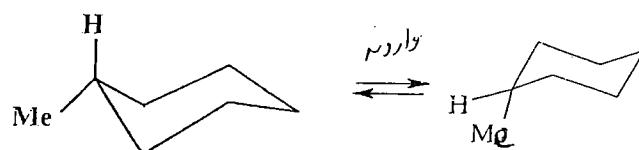
محل اختلاف روی حلقة	موقعیت استخلاف	شكل	
۱ و ۲	هر دو محوری aa		Anti
۱ و ۲	هر دو استوایی ee		Anti
۱ و ۲	استوایی محوری ae		Syn
۱ و ۳	هر دو محوری aa		Syn
۱ و ۳	هر دو استوایی ee		Syn
۱ و ۳	استوایی محوری ae		Anti
۱ و ۴	هر دو محوری aa		Anti
۱ و ۴	هر دو استوایی ee		Anti
۱ و ۴	استوایی محوری ae		Syn



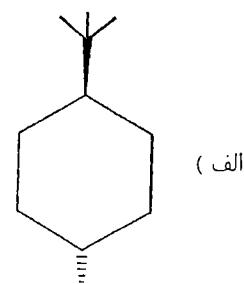
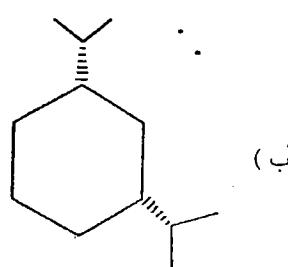
نکته : اگر حلقة سیکلوهگزان وارونه شود کلیه استخلافهای محوری (a) به استوایی (e) و کلیه استخلافهای (e) به (a) تبدیل می‌شوند.

$\alpha X \xrightarrow{\text{دارد}} eq$ $eq \xrightarrow{\text{دارد}} \alpha e$ 

مثال :

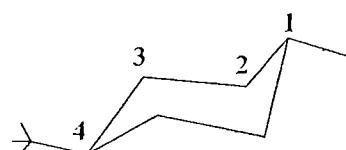


تمرین : پایدارترین فرم کنفورمر ترکیبات زیر را رسم کنید.

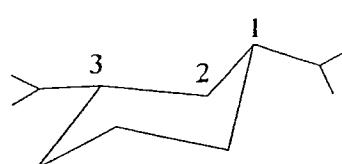


حل :

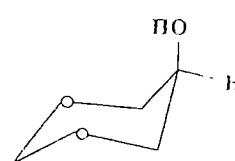
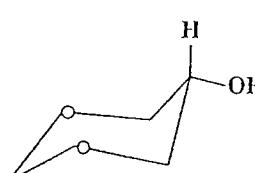
الف - دو استخلاف در موقعیت 1 و 4 نسبت به هم Anti هستند، در نتیجه باید به صورت ee یا aa باشند و از آنجایی که اگر در موقعیت استوایی باشند دافعه برهم کنش 1 و 3 کمتری ایجاد می کنند، فرم مربوطه پایداری بیشتری دارد. یعنی:

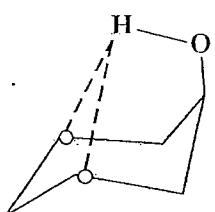


ب - در استخلاف 1 و 3 نسبت به هم Syn هستند. در نتیجه باید به صورت ee یا aa باشند و چون وقتی هر دو استخلاف در موقعیت استوایی هستند دافعه برهم کنش 1 و 3 کمتری را ایجاد می کنند فرم مربوطه پایداری بیشتری دارد. یعنی:



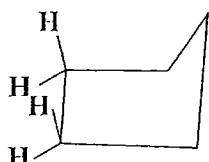
تمرین کدام کنفورمر پایدارتر است.



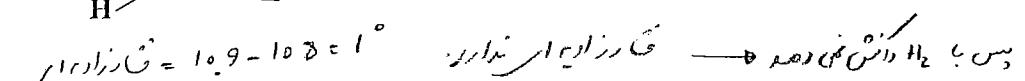


حل : فرم ۲ پایدارتر است زیرا قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکول است. یعنی:

ایجاد پیوند هیدروژنی باعث پایداری می‌شود ولی در فرم (۱) چنین امکانی وجود ندارد.

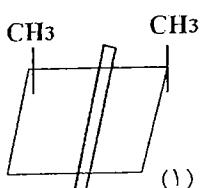


نکته : پایدارترین فرم سیکلوپنتان، فرم پاکتی است. در این فرم هیدروژن‌های نشان داده شده به صورت پوشیده هستند و باعث ناپایداری شوند.

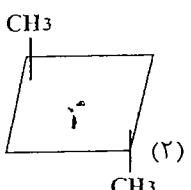


شیمی فضایی (ایزومرنوری - فعالیت نوری - کایرال - اکایرال (achiral - chiral - achiral)

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



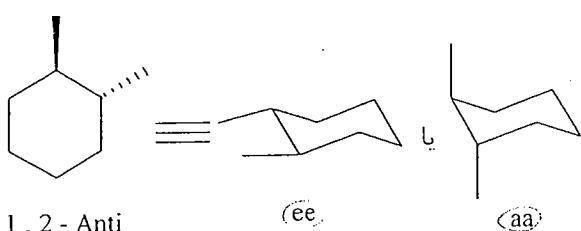
(۱) صفحه تقارن دارد در نتیجه فعال نوری نیست.



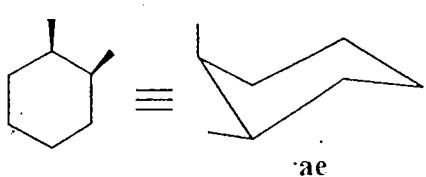
(۲) صفحه تقارن و مرکز تقارن دارد در نتیجه اکایرال است و فعالیت نوری ندارد.

نکته : در مورد مشتقات سیکلوهگزان:

الف - مشقات ۱ و ۲ :



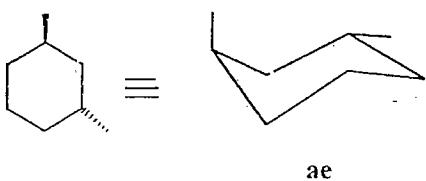
هر دو صفحه تقارن ندارند در نتیجه هر دو کایرالند.



صفحه تقارن دارد در نتیجه اکایرال است.

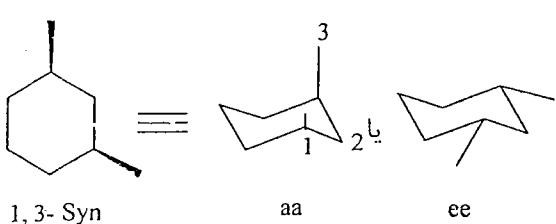
1 , 2 - Syn

ب - مشتقات 1 و 3: $\begin{cases} ax-ax \\ eq-eq \end{cases}$ عرضل



صفحه تقارن ندارد در نتیجه کایرال است.

1, 3 - Anti

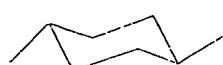


سلوا سنهار $\begin{cases} ax-eq \end{cases}$

صفحه تقارن دارد پس اکایرال است.

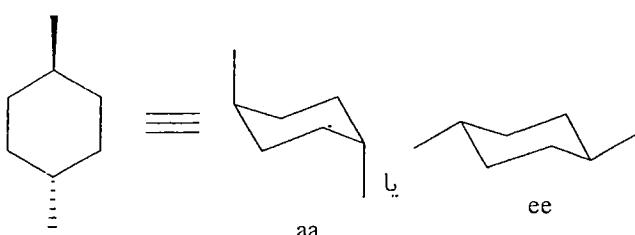
1, 3 - Syn

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

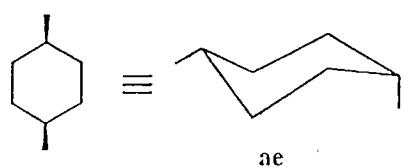


صفحه تقارن دارد پس اکایرال است.

ee



1, 4 - Anti

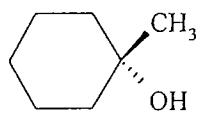
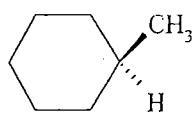


صفحه تقارن دارد پس کایرال نیست. (اکایرال)

1, 4 - Syn

د - مشتقات یک استخلافی و دو استخلافی 1 و 1 سیکلوهگزان با توجه به شکل مسطحشان بررسی می شوند، که هر دو دارای صفحه

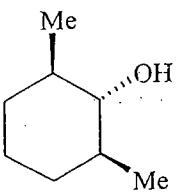
تقارن بوده و اکایرال می باشند. مثال:



مشتق دو استخلافی 1 و 1 مشتق یک استخلافی

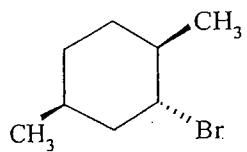
ه - برای مشتقات سه استخلافی و بیشتر سیکلوهگزان، همان شکل مسطح را در نظر می گیریم.

مثال :

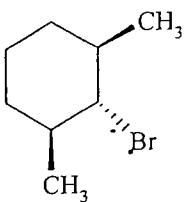


صفحه تقارن دارد (کایرال)

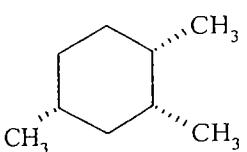
(ورودی ۸۱)



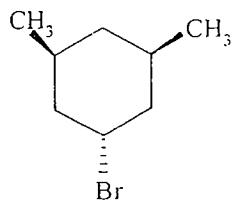
(A)



(B)



(C)



(D)

تمرین : از ترکیب‌های زیر کدام فعال نوری است؟

D , C (۴)

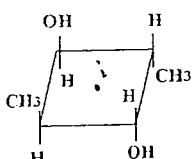
D , A (۳)

C , B (۲)

C , A (۱)

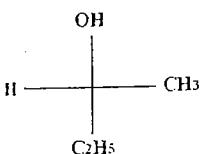
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

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



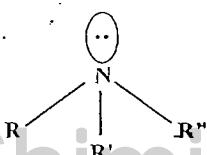
مرکز کایرال:

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

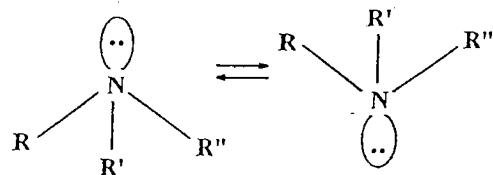


اتم‌های دیگر غیر از کربن نیز می‌توانند مرکز کایرال باشند مانند نیتروژن و فسفر و گوگرد.

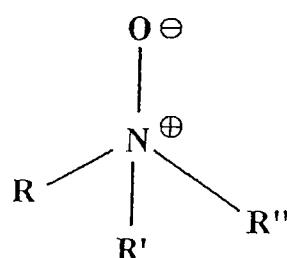
در نیتروژن زوج الکترون به عنوان گروه چهارم در نظر گرفته می‌شود. اگر سه استخلاف دیگر نیز متفاوت باشند نیتروژن با داشتن چهارگروه متفاوت کایرال خواهد بود.



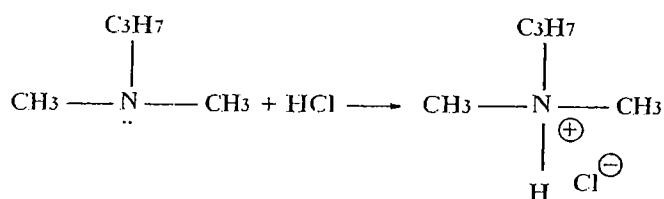
ولی همان طور که می‌دانیم نیتروژن عمل وارونگی (Inversion) انجام می‌دهد و به علت وارونگی نمی‌تواند فعالیت نوری داشته باشد و نور پلاریزه را منحرف کند. در اثر عمل وارونگی انانتیومرها دائماً به هم تبدیل می‌شوند و میزان انانتیومرها یکسان می‌شود. یعنی به مخلوط راسمیک تبدیل می‌شود.



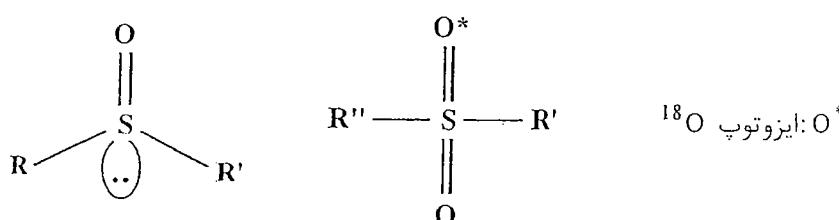
عامل مهم در پدیده وارونگی جفت الکترون‌ها است و اگر به طریقی برداشته شوند دیگر وارونگی وجود نخواهد داشت. به عنوان مثال در آمین اکسید زیر وارونگی وجود ندارد و کایرال است در نتیجه فعالیت نوری دارد.



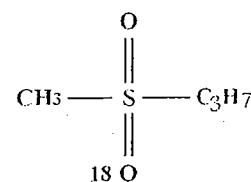
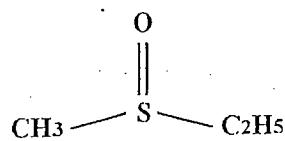
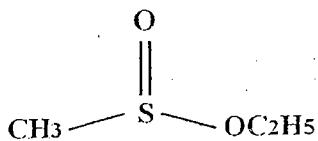
به علاوه اگر آمین را به نمک آمونیم تبدیل کنیم مولکول‌های حاصل کایرال هستند.



محصول این واکنش به دلیل راسمیک بودن ماده اولیه راسمیک است و فعالیت نوری ندارد. فسفر نیز به دلیل هم‌گروه بودن با نیتروژن مانند آن است. با این تفاوت که وارونگی فسفر در دمای محیط صورت نمی‌گیرد و برای وارونگی آن دمای بالاتری لازم است. زیرا فسفر دارای شعاع بزرگتری از نیتروژن است و وارونگی آن مشکل‌تر است. در مورد گوگرد، ترکیبات زیر همگی کایرالند.

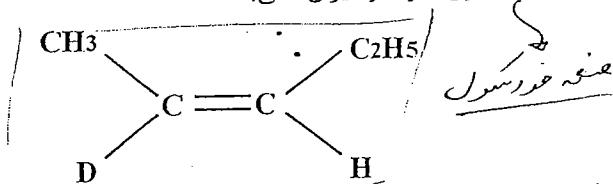


مثال : ترکیبات زیر کایرالند.



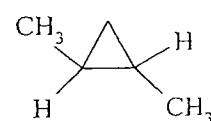
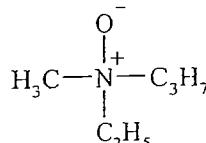
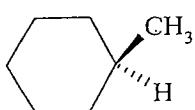
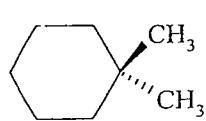
نکته : مولکول $\text{R}' - \text{S} = \text{O}$ به شکل هرمی است و مسطح نیست. پس کایرال می‌باشد.

نکته : آلن‌ها مسطح هستند پس صفحه تقارن دارند و کایرال نمی‌باشند. مانند:



(ورودی ۷۰)

تمرین : کدام ترکیب زیر فعال نوری است؟



(a)

(b)

(c)

(d)

d , c , b (۴)

d , b (۳)

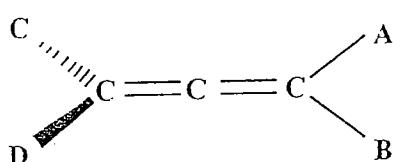
b (۲)

d , c (۱)

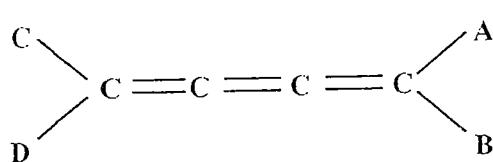
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

ترکیباتی که کایرالند ولی مرکز کایرال ندارند.

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



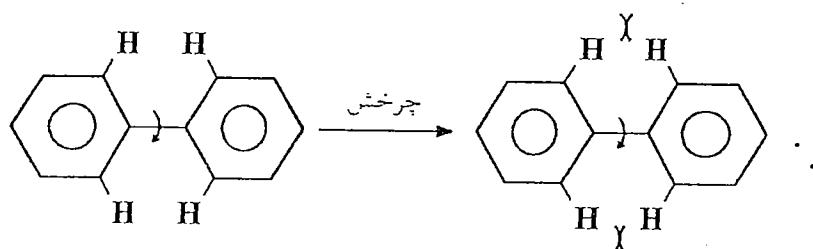
در مولکول زیر اختلافهای انتهایی برهم عمود هستند.



در مولکول زیر اختلافهای انتهایی در یک صفحه هستند.

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

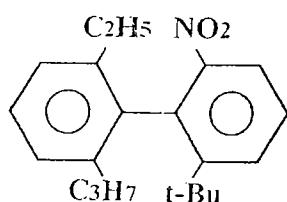
۲- بی‌فنیل‌ها: در بی‌فنیل‌ها دو حلقه فنیل بهم متصل‌اند. به دلیل ممانعت و دافعه فتسایی هیدروژن‌های ارتو دو حلقه برهم عمود هستند. ولیکن دو حلقه حول پیوند ساده C-C متصل‌کننده دو حلقه چرخش دارند و سد انرژی این چرخش در آن‌ها پایین است. اگر دو هیدروژن ارتو را با گروه استخلافی بزرگ‌تری جایه‌جا کنیم چرخش غیرممکن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



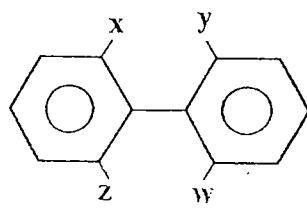
دو حلقه در یک صفحه هستند در نتیجه بین دو هیدروژن برهم‌کنش

فضایی وجود دارد و چرخش با ممانعت همراه است.

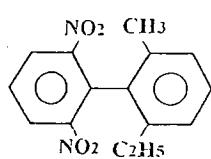
در مورد مولکول زیر به دلیل ممانعت فضایی گروه‌ها، امکان چرخش در دماهای معمولی (دماهی اتاق) وجود ندارد، پس در دماهای معمولی مولکول کایرال است. اما در دماهای بالا انرژی موردنیاز برای چرخش فراهم می‌گردد و فعالیت نوری از دست می‌رود.



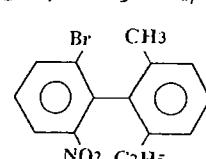
نکته: بی‌فنیل‌ها به شرطی کایرالند که دو استخلاف روی هر حلقه با هم متفاوت باشند. یعنی:



تمرين: از دو ترکیب زیر کدامیک در دماهای پایین فعالیت نوری دارد؟



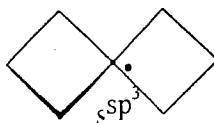
(ب)



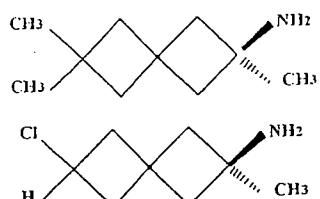
(الف)

حل: ترکیب الف

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



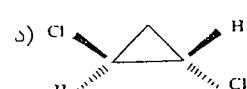
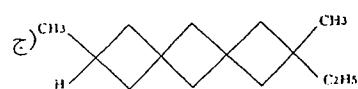
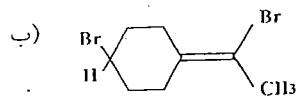
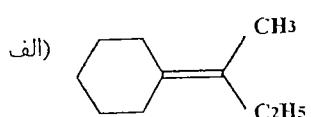
نکته: کربن مشترک هیبرید sp^3 دارد پس آرایش چهاروجهی دارد یعنی دو حلقه تقریباً برهم عمود هستند.



صفحه تقارن دارد پس اکایرال است

صفحه تقارن ندارد پس کایرال است.

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



حل:

الف - صفحه تقارن دارد پس اکایرال است.

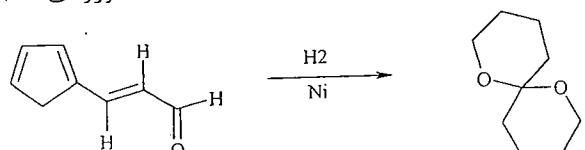
ب - صفحه تقارن ندارد پس کایرال است.

ج - صفحه تقارن دارد اکایرال است.

د - صفحه تقارن ندارد پس کایرال است.

تمرین: واکنش زیر را در نظر بگیرید؟

(ورودی ۶۸)



۲) محصول مزو است.

۴) محصول به صورت مخلوط دیاستئومرها است.

۱) محصول کایرال است.

۳) محصول ناکایرال است.

حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

محصول صفحه تقارن ندارد، بنابراین کایرال است.

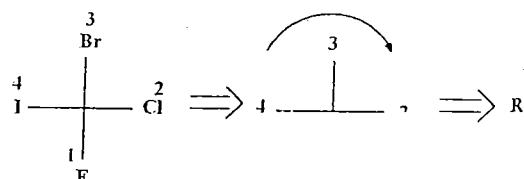
کنفیگوراسیون (پیکربندی):

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

برای تعیین کنفیگوراسیون یک ترکیب:

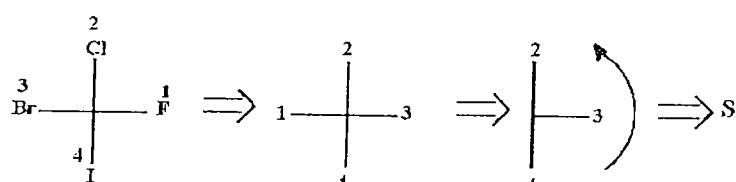
الف - اگر به فرم صلیبی باشد: ابتدا اولویت را بر اساس بیشترین عدد اتم‌های متصل به مرکز کایرال تعیین می‌کنیم. به بالاترین اولویت بالاترین شماره را می‌دهیم. اگر کمترین اولویت یا کمترین شماره در روی خط عمود باشد از کمترین آن چشمپوشی می‌کنیم و سپس ترتیب کاهش اولویت‌ها را در نظر می‌گیریم.

مثال :

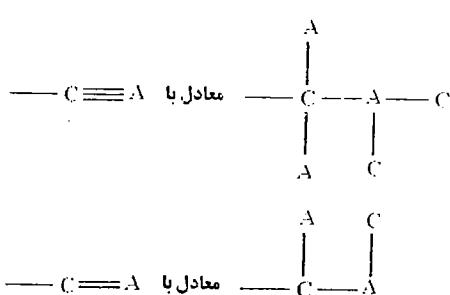


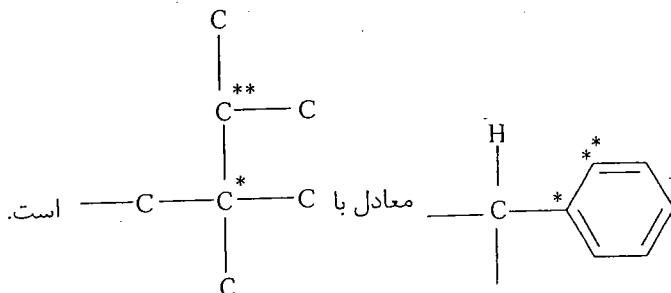
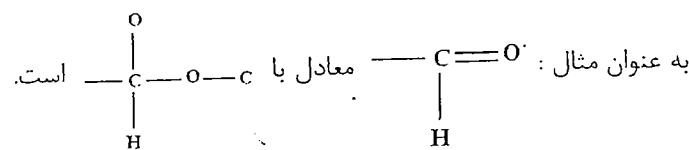
اگر کمترین اولویت در روی خط افقی باشد ابتدا جای آن را با گروه روبه‌رو عوض می‌کنیم و سپس بدون در نظر گرفتن آن ترتیب کاهش اولویت‌ها را تعیین می‌کنیم. اگر ترتیب کاهش اولویت‌ها مطابق جهت عقربه‌های ساعت باشد R و اگر خلاف جهت عقربه‌های ساعت باشد S است.

مثال :

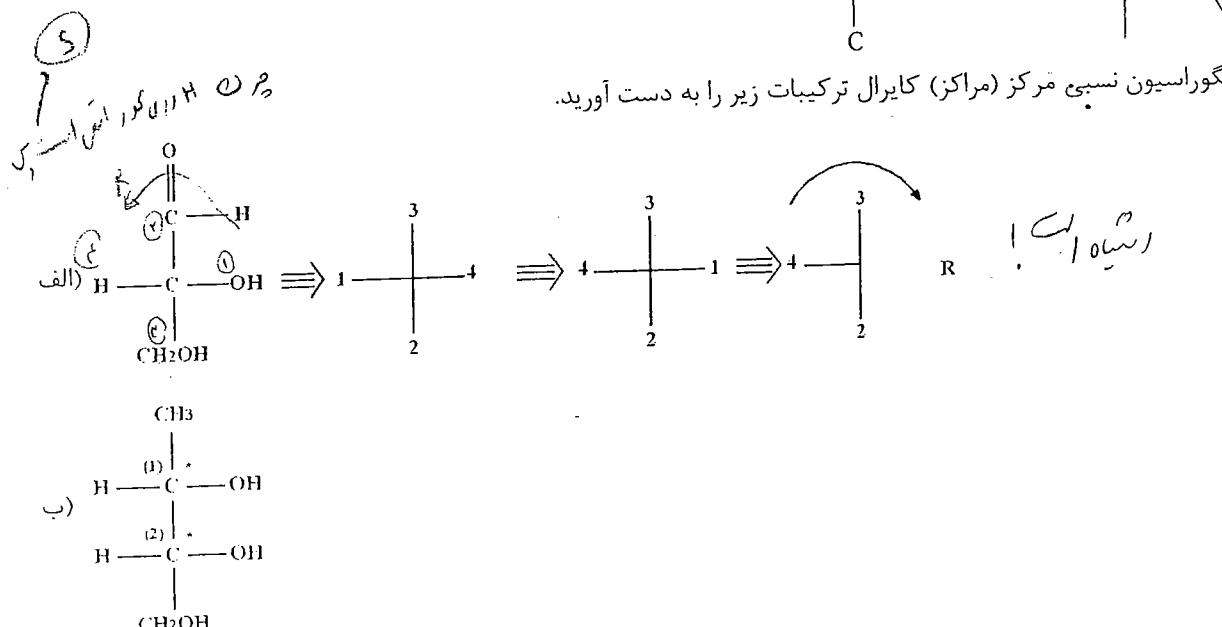


نکته : برای تعیین اولویت، اگر دو اتم متصل به مرکز یکسان باشند باید به سراغ اتم بعدی برویم و ارجحیت را بر اساس آن تعیین کنیم. اگر پیوند دوگانه وجود داشت آن را دو پیوند جدا حساب می‌کنیم و اگر پیوند سه‌گانه وجود داشت آن را سه پیوند جدا حساب می‌کنیم یعنی:



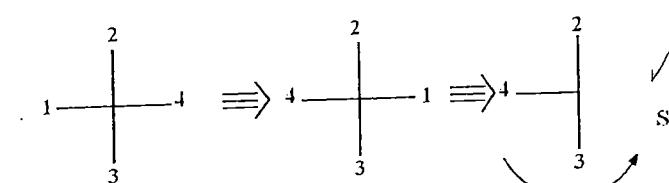


تمرین: کنفیگوراسیون نسبی مرکز (مراکز) کایرال ترکیبات زیر را به دست آورید.

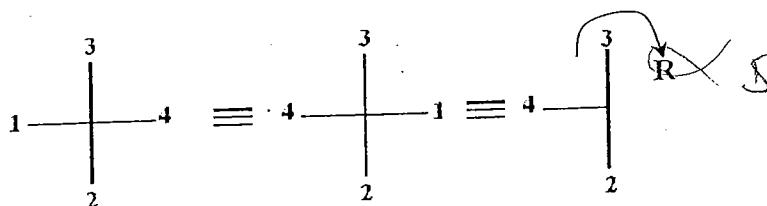


دو مرکز کایرال

برای مرکز کایرال (۱)



برای مرکز کایرال (۲)



یعنی به صورت 2S, 3S است.

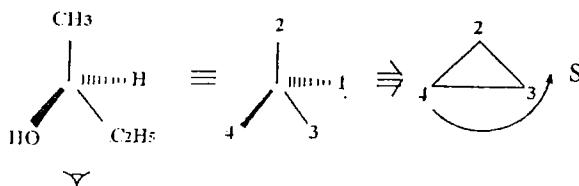
نکته: شماره‌های کتاب علامت کنفیگوراسیون، همان شماره‌های نامگذاری است. برای ترکیب بالا:

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

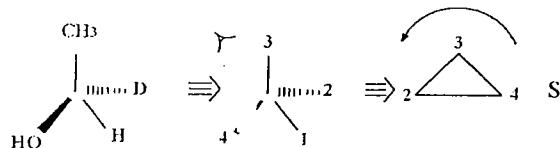
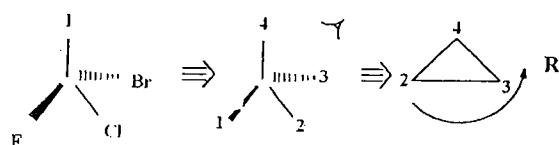
ما دور باشد یعنی در پشت مولکول قرار بگیرد. سپس یک مثلث رسم می‌کنیم و به همان صورت که به مولکول نگاه می‌کنیم سه گروه

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

مثال :

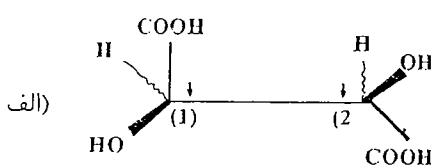


نگاه از رو به رو

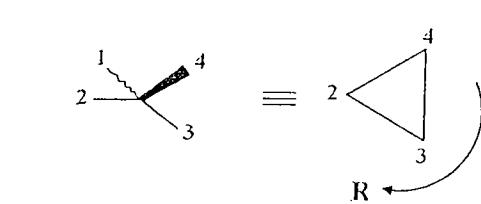


تمرین : کنفیگوراسیون مرکز کایرال ترکیبات زیر را به دست آورید.

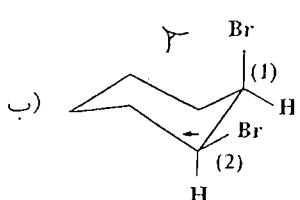
مرکز کایرال (۱)



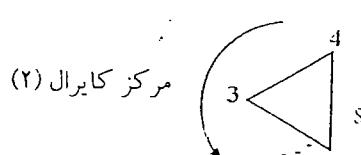
مرکز کایرال (۲)



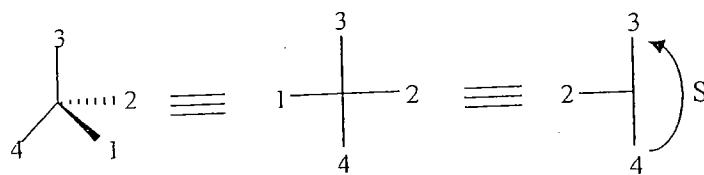
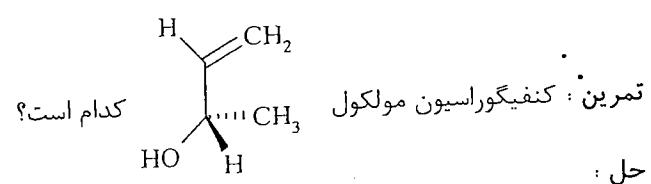
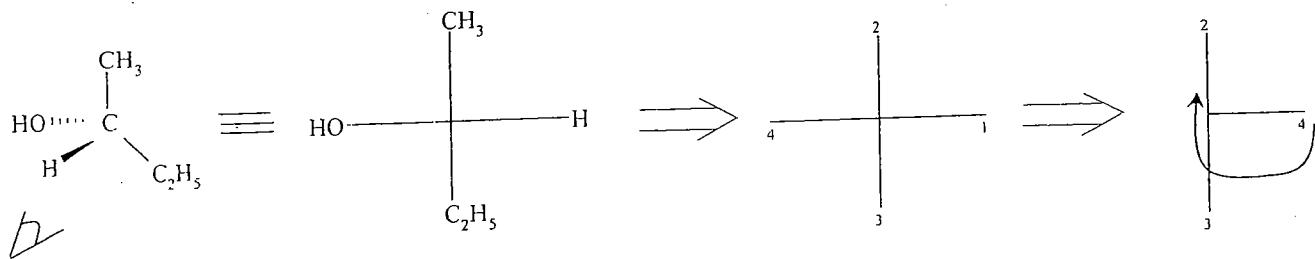
مرکز کایرال (۱)



مرکز کایرال (۲)

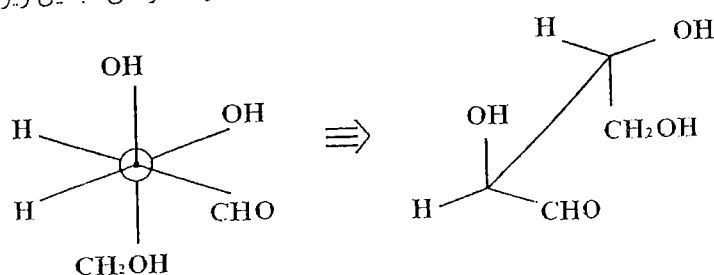


نکته: می‌توان برای به دست آوردن کنفیگوراسیون نسبی R و S فرم چهار وجهی را ابتدا به صلیبی تبدیل کرد و سپس R و S را به دست آورد؛ برای این منظور از بین دو پیوند توپر و نقطه چین به مرکز کایرال نگاه می‌کنیم و این دو پیوند را روی خط افقی قرار می‌دهیم. مثال:

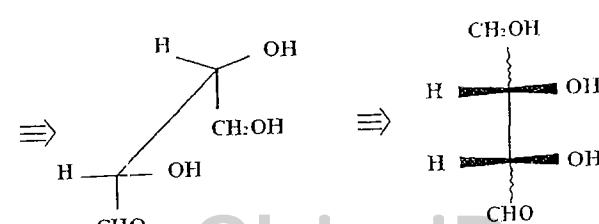


نکات:

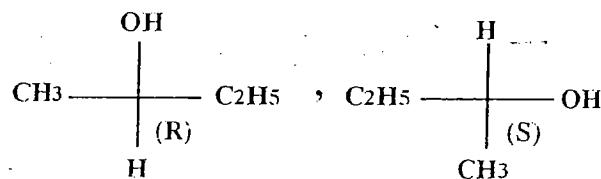
۱- اگر شکل بر اساس فرم نیومن بود ابتدا آن را به فرم ساوهورس و صلیبی تبدیل می‌کنیم. همان‌طور که می‌دانیم در فرم صلیبی خط افقی یعنی گروه‌هایی که به ما نزدیک می‌شود و خط عمودی یعنی گروه‌هایی که از ما دور می‌شود. در فرم صلیبی معمولاً اتم کربن با عدد اکسایش بالاتر و یا گروه‌های آلکیل بزرگ‌تر در روی خط عمود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



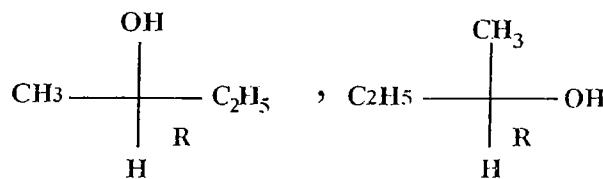
چرخش حول پیوند ساده متصل کننده دو کربن در هر جهتی امکان‌بذیراست. اتم‌های کربن را طوری می‌چرخانیم که وقتی از بالا به مولکول نگاه می‌کنیم کربن‌های با عدد اکسایش بالاتر یا گروه‌های آلکیل بزرگ‌تر از ما دور باشد. زیرا در فرم صلیبی پیوندهای روی خط عمود از ما دور می‌شوند. پس:



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

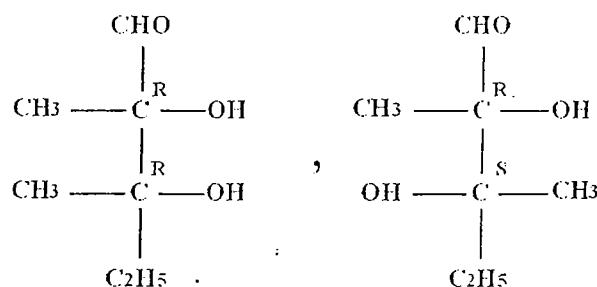


۳- اگر کنفیگوراسیون نسبی هر دو ترکیب ایزومر فضایی نیستند. بلکه یک ترکیب هستند. یعنی دو فرم نمایشی یکسان هستند.



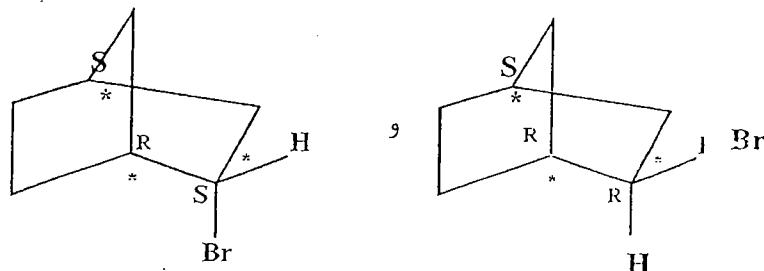
هر دو کنفیگوراسیون R دارند پس یکسانند.

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



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

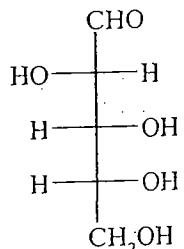
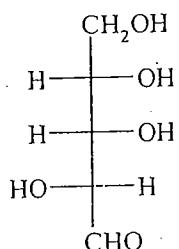
تمرین: دو ترکیب زیر چه نسبتی با هم دارند.



این ترکیب سه مرکز کایرال دارد و همان طور که گفته شد دیاسترئomer هستند.

تمرین : رابطه ترکیبات داده شده زیر:

(وروودی ۶۹)



۴) آنومرند

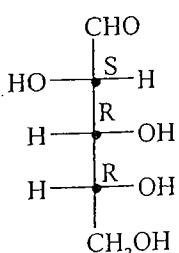
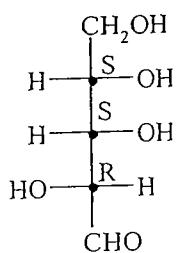
۳) دیاسترئومر

۲) انانتیومرند

۱) یکسانند

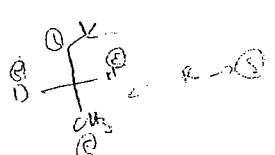
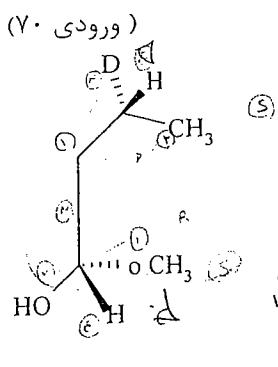
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

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



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

تمرین : آرایش فضایی ترکیب زیر کدام است؟



(1R , 3R) (۱)

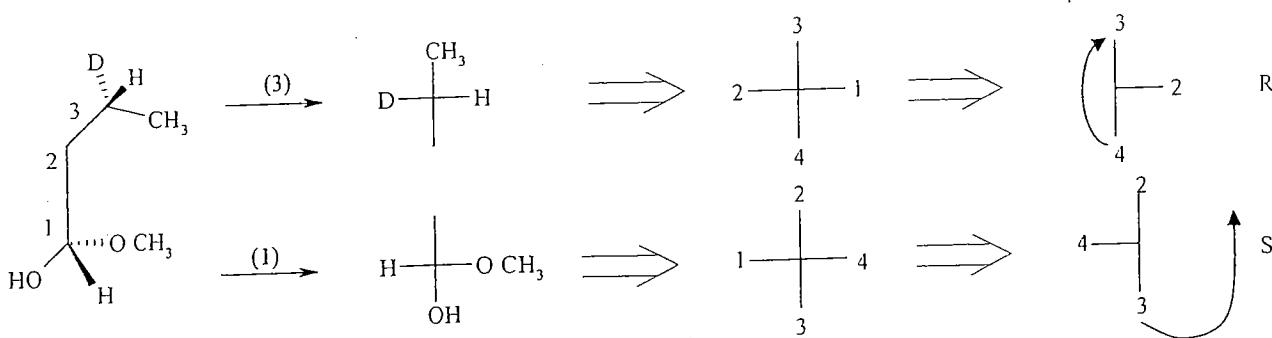
(1R , 3S) (۲)

(1S , 3S) (۳)

(1S , 3R) (۴)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

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



انانتیومرها

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

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

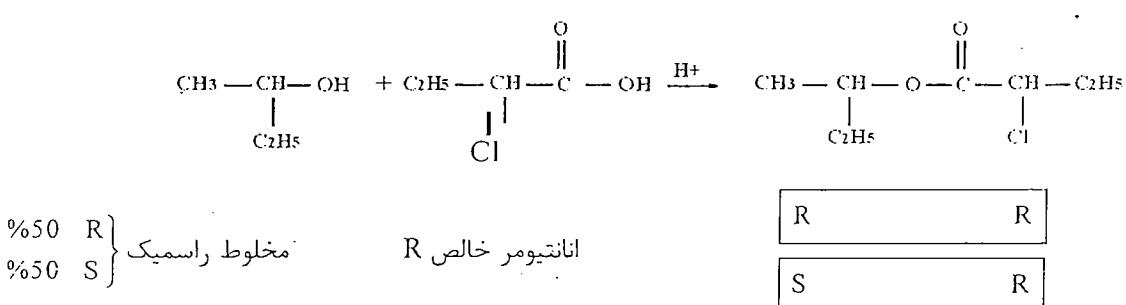
انانتیومرها خصوصیات شیمیایی یکسان دارند. به جز وقتی که با یک واکنشگر کایرال واکنش می‌دهند یا در محیط کایرالی قرار می‌گیرند. انانتیومرها در واکنش با واکنشگر کایرال با سرعت متفاوتی واکنش می‌دهند یا یکی از آن‌ها اصولاً واکنش نمی‌دهند.

دیاسترئومرها

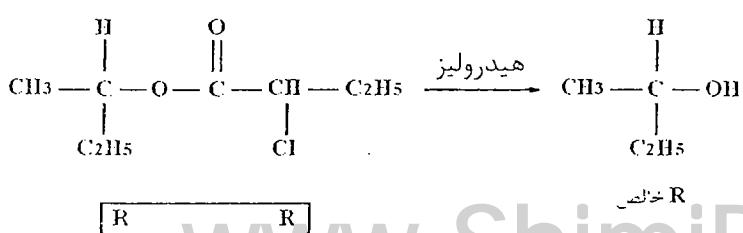
ایزومرهای نوری (فضایی) که تصویر آینه‌ای هم نیستند. خصوصیات فیزیکی کاملاً متفاوتی دارند. پس با روش‌های معمولی مثل تقطیر قابل جداسازی هستند. خصوصیت شیمیایی مشابه دارند ولی یکسان نیستند و با سرعت‌های متفاوت واکنش می‌دهند. دیاسترئومرها طیف NMR متفاوت دارند ولی انانتیومرها طیف NMR کاملاً یکسان دارند.

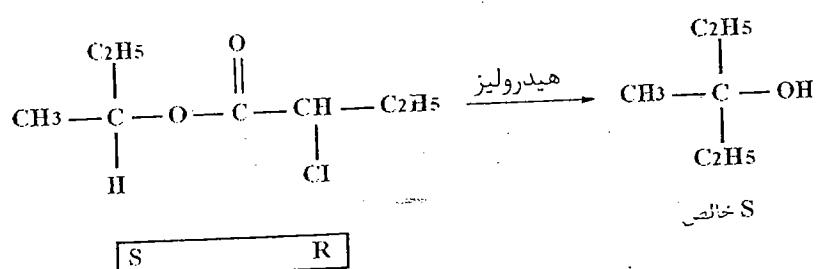
نکته: وقتی انانتیومری با واکنشگر کایرال واکنش می‌دهد. حالت گذار آن با حالت گذار واکنش انانتیومر دیگر، تصویر آینه‌ای هم نیستند پس حالت‌های گذار دیاسترئومری دارند. دیاسترئومرها نیز از لحاظ خواص فیزیکی متفاوت هستند. پس این حالت‌های گذار دیاسترئومری انرژی متفاوت دارند. یعنی انرژی‌های اکتیواسیون متفاوت و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

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



دو دیاسترئومر با خواص فیزیکی متفاوت و قابل جداسازی حاصل شده است که با استفاده از خواص فیزیکی متفاوت جدا می‌شوند. سپس استرهای حاصل را به مواد اولیه هیدرولیز می‌کنند:

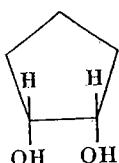




مخلوط راسمیک: مخلوطی که شامل نسبت‌های مساوی از دو انانتیومر تصویر آینه‌ای باشد. یعنی مثلاً ۵۰% انانتیومر S و ۵۰% انانتیومر R داشته باشد.

ترکیب مزو:

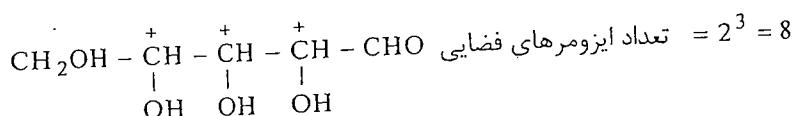
ترکیباتی که علی‌رغم داشتن مرکز کایرال بر تصویر آینه‌ای خود منطبق هستند. ترکیبات مزو دارای صفحه تقارن هستند. مانند:



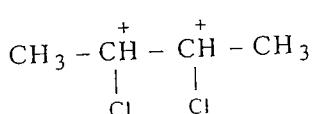
نکته: تعداد ایزومرهای فضایی ترکیبی که n مرکز کایرال دارد از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$n = 2^n = \text{تعداد ایزومرهای فضایی}$$

مثال:

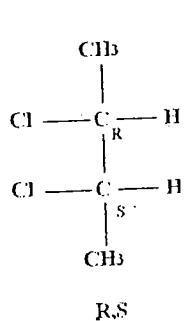


اگر در مولکولی فرم مزو وجود داشته باشد یکی از تعداد ایزومرهایش کم می‌شود. مثال:

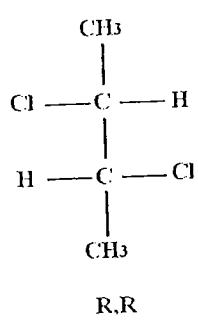


$$2^n = 2^2 = 4$$

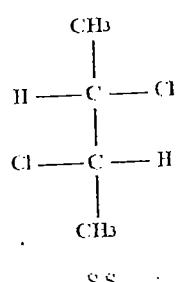
یک فرم مزو دارد پس $3 - 1 = 2$ ایزومر فضایی دارد که به صورت زیر هستند:



(۱)



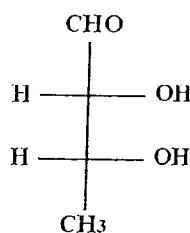
(۲)



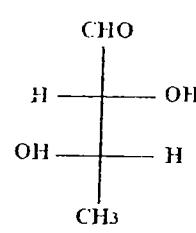
(۳)

فرم(۱) فرم مزد است، فرم‌های (۲) و (۳) با هم انانیتومرنند.

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



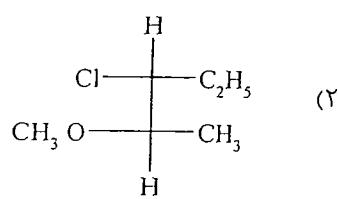
اریترو



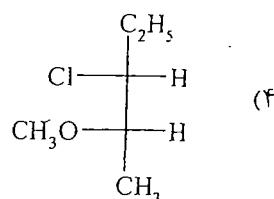
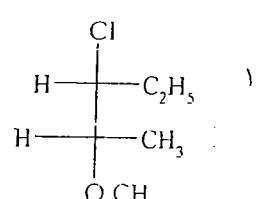
ترئو

(ورودی ۸)

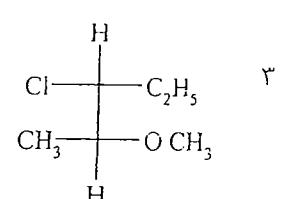
تمرین: ساختار ترئو - ۳ - کلرو - ۲ - متوكسی پنتان کدام است؟



(۲)



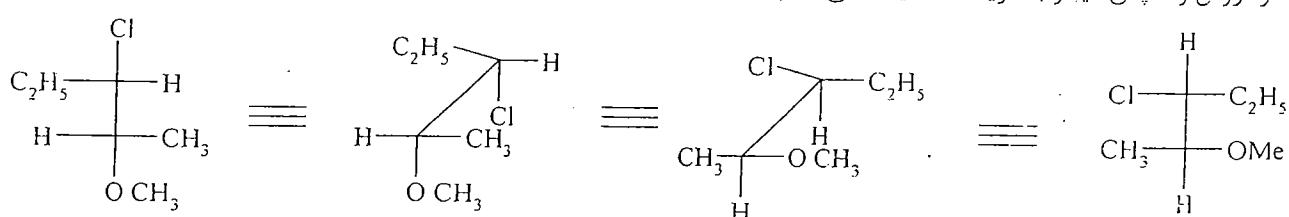
(۴)



حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

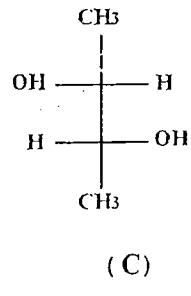
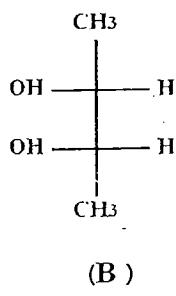
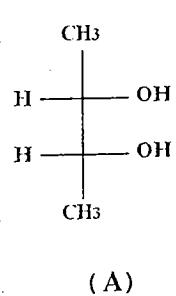
ساختمان ترکیب را طوری رسم می‌کنیم که گروه‌های حجمی در بالا و پایین باشند و دو هیدروژن دو طرف باشند و با تبدیل به

فرم ساوهورس و سپس فیشر با گزینه‌ها مقایسه می‌کنیم.



ترئو - ۳ - کلرو - ۲ - متوكسی پنتان

تمرین : ترکیبات زیر چه نسبتی با هم دارند؟



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

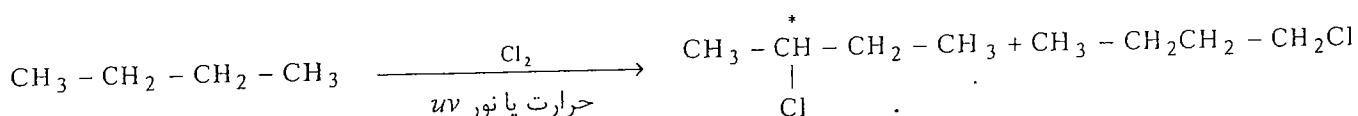
A (1S, 2R)

B (1S, 2R)

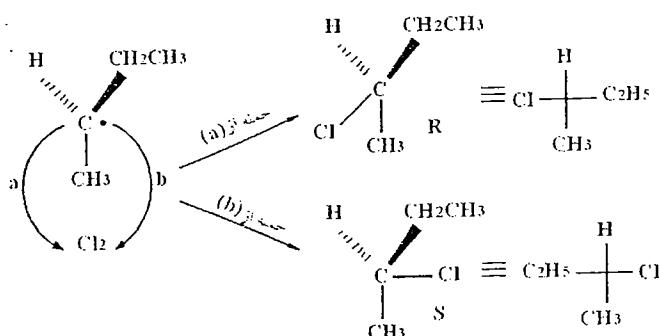
C (1R, 2R)

واکنش‌های ترکیبات فعال نوری

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



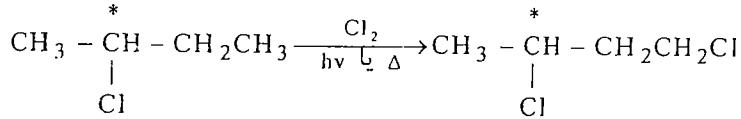
اگر مکانیسم واکنش را در نظر بگیریم می‌بینیم که در مرحله‌ای از واکنش رادیکال آزاد تشکیل می‌شود. رادیکال آزاد به دلیل داشتن هیبرید sp^2 مسطح است. به دلیل همین مسطح بودن، وقتی به مولکول کلر حمله می‌کند احتمال حمله از دو سطح کاملاً یکسان است، بنابراین دو اننتیومر به میزان مساوی تشکیل می‌شود و مخلوط راسمیک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



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

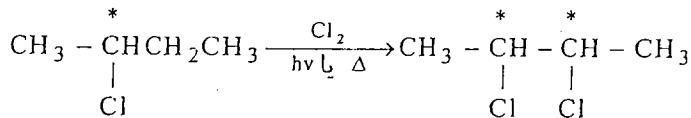
نکته : می‌توان با اعمال روش‌هایی خاص از یک ماده اکایرال محصول کایرال خالص تهیه کرد.

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

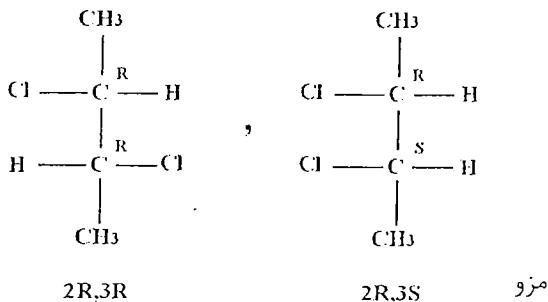


در این واکنش پیوند متصل بر مرکز کایرال شکسته نشده پس با حفظ کنفیگوراسیون همراه است.

در این واکنش محصول دیگری نیز تشکیل می‌شود. یعنی:



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



این واکنش با حفظ کنفیگوراسیون مرکز کایرال اولیه همراه است. چون ماده اولیه مرکز کایرال دارد پس دو سطح رادیکال $\text{CH}_3\text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3$ با هم متفاوت است. یکی از سطوح ازدحام فضایی بیشتری دارد که از نزدیک شدن کلر جلوگیری می‌کند و کلر بیشتر از سطح با ازدحام کمتر اضافه می‌شود.

اندازه‌گیری فعالیت نوری

فعالیت نوری را با دستگاه پلاریمتر اندازه‌گیری می‌کنند. وقتی که ترکیبی خالص نوری باشد میزان چرخش نوری آن حداقل است، که اگر در دمای خاصی و با طول موج خاصی از نور اندازه‌گیری شود، چرخش نوری ویژه نام دارد و با $[\alpha]_D^l$ نشان داده می‌شود.

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

d : دانسیته بر حسب $\frac{g}{m\ell}$

α : چرخش اندازه‌گیری شده

D : طول موج نور استفاده شده

L : دما

L : طول سل اندازه‌گیری بر حسب دسیمتر

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

$$[\alpha]_{D}^{25^{\circ}\text{C}} = +20^{\circ}$$

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

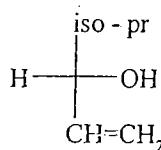
درجه چرخش نوری خلوص انانتیومری

$$\begin{array}{ccc} 100 & 20^{\circ} \\ x & 5^{\circ} \end{array} \Rightarrow x = 25\%$$

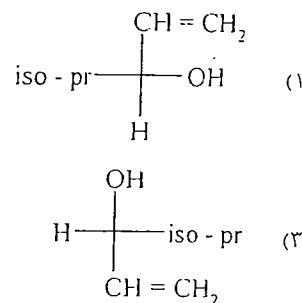
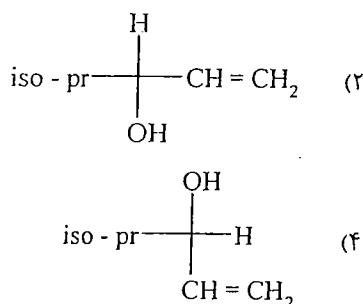
چون علامت منفی دارد پس 25% خلوص انانتیومر از انانتیومری چپگردان دارد و بقیه 75% مخلوط راسمیک است که شامل $\frac{75}{2} = 37.5\%$ از انانتیومر چپگردان و 37.5% از انانتیومر راستگردان است. پس مجموع چپگردانها $37.5 + 25 = 62.5\%$ می‌شود و مجموع راستگردانها 37.5% می‌شود.

سوالات پایان فصل اول

(ورودی ۸۱)

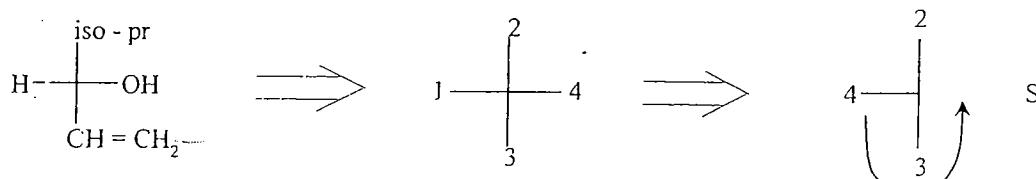


۱ - انانتیومر ترکیب مقابل کدام است؟ (ایزوپروپیل iso-pr)



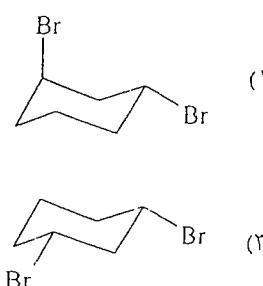
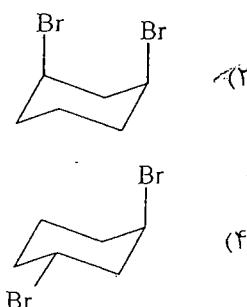
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

ابتدا کنفیگوراسیون ترکیب را به دست می‌آوریم.



سپس با کنفیگوراسیون ترکیب‌های گزینه‌ها مقایسه می‌کنیم، ترکیب گزینه (۳) کنفیگوراسیون R و بقیه ترکیب‌ها کنفیگوراسیون S دارند.

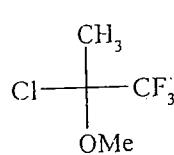
۲ - پایدارترین کنفورمیرسیس ۱ و ۳ - دیبروسیلکوهگزان کدام است؟



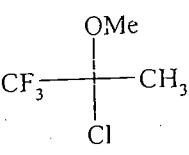
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۱ و ۳ - محوری - محوری یا ۱ و ۳ - استوایی - استوایی سیس هستند که با توجه به حجم Br بهتر است هر دو در موقعیت استوایی (e) باشند تا دافعه فضایی کمتر باشد.

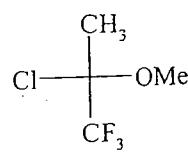
(ورودی ۷۵)



(A)



(B)



(C)

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

(۱) و A بیکسان، B و C تصویر آینه‌ای

(۲) و B تصویر آینه‌ای، C و A بیکسان

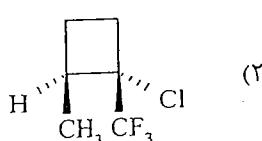
(۳) و C تصویر آینه‌ای، B و A تصویر آینه‌ای

(۴) و C و B و A بیکسان

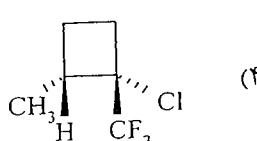
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

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

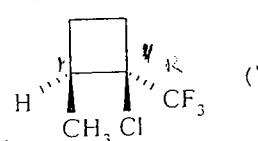
۴ - کدام شکل مولکول (2S, 1R)-1-کلرو-1-تریفلوئورومتیل-2-متیل سیکلو بوتان است؟ (ورودی ۷۵)



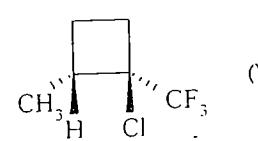
(۱)



(۲)



(۳)

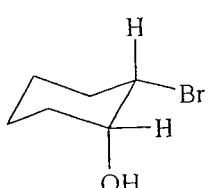


(۴)

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

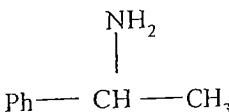
۵ - کدام ساختار از خودفعالیت نوری نشان نمی‌دهد؟

(ورودی ۷۴)



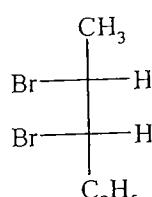
(E)

B , A (۱)

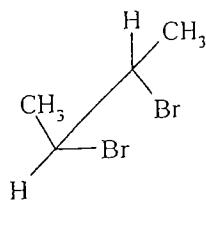


(D)

E , D (۲)



(C)



(B)

D , C (۲)

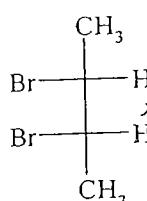
(A)

D , B (۱)

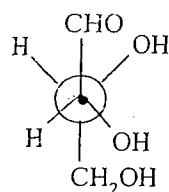
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

است که به دلیل داشتن صفحه تقارن اکایرال است.

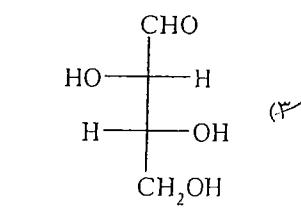
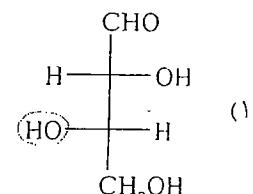
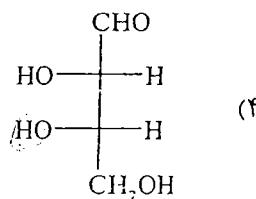
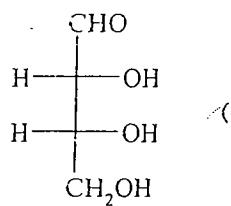
ترکیب A صفحه تقارن دارد و اکایرال است. ترکیب B نیز دارای فرم فیشر اکایرال است. بقیه ترکیبات فعل نوری هستند.



(ورودی ۷۴)

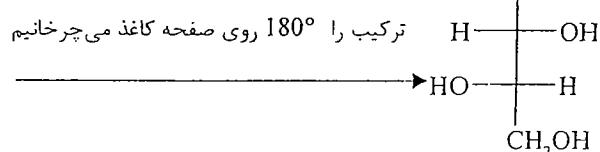
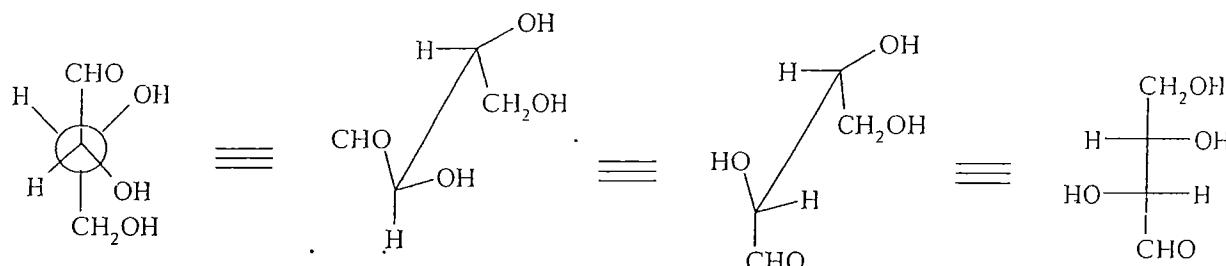


۶- کدام فرمول تصویر فیشر نمایانگر تصویر نیومن مقابل است؟



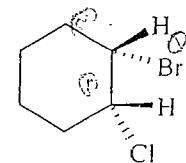
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

ابتدا فرم نیومن را به فیشر تبدیل می کیم.



(ورودی ۷۴)

باید بنویسیم ۱- بromo، ۲- کلرو، سیکلوهگزان



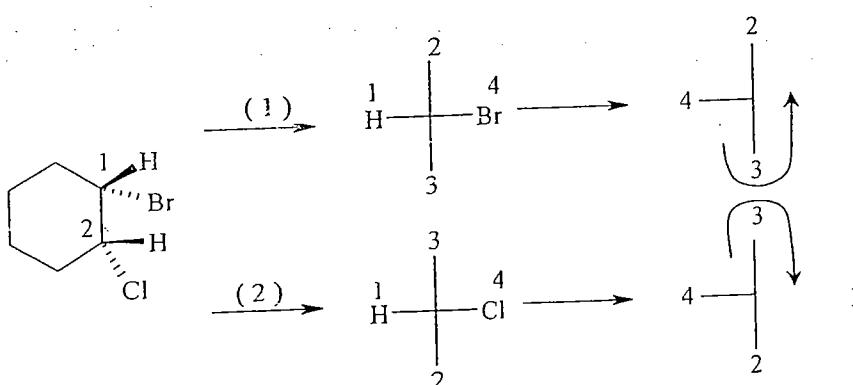
- (2R, 1R) (۱)

- (2S, 1R) (۲)

- (2S, 1S) (۳)

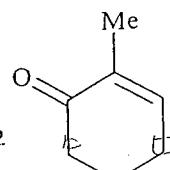
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

ابتدا کنفیگوراسیون مرکز کایرال را به دست می آوریم.

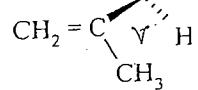
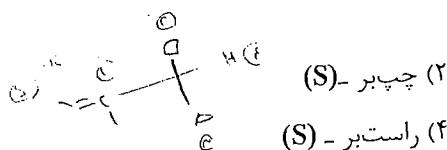


(ورودی ۷۴)

یک ترکیب با آرایش فضایی است.



۸ - ترکیب (-) - کارون

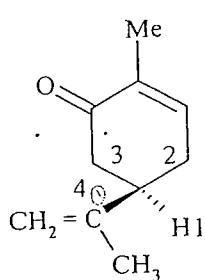


(۱) چپبر - (R)

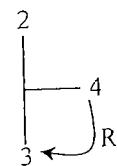
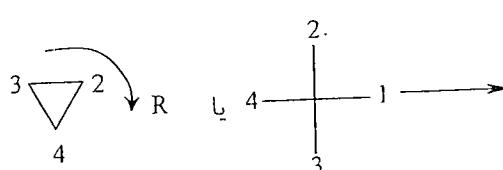
(۳) راست بر - (R)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

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



(ورودی ۸۴)



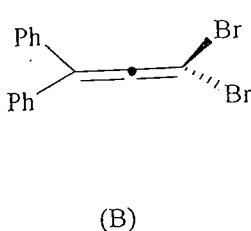
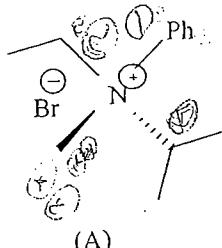
۹ - با توجه به ساختارهای A و B کدام گزینه صحیح است؟

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

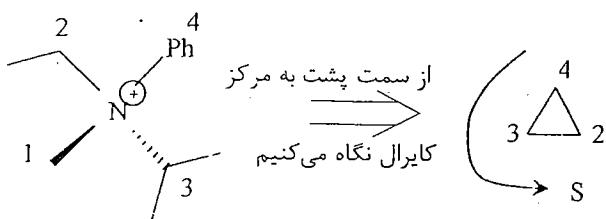
(۲) پیکربندی R دارد و B فعال نوری است.

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

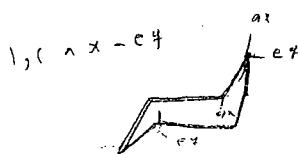
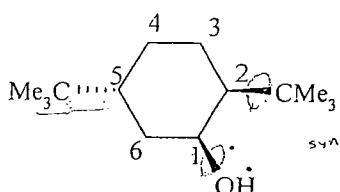
(۴) پیکربندی R دارد و B غیرفعال نوری است.



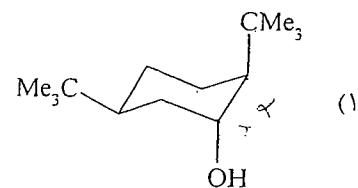
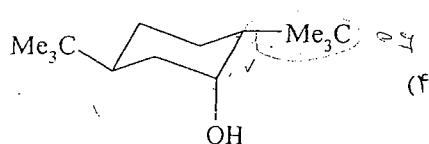
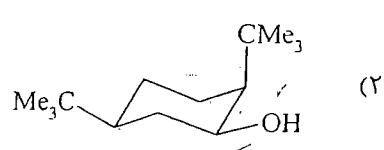
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



(ورودی ۸۵)

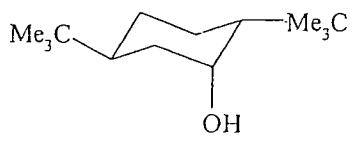


۱۰ - پایدارترین ساختار ترکیب مقابل کدام است؟

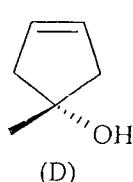
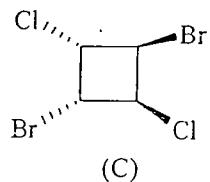
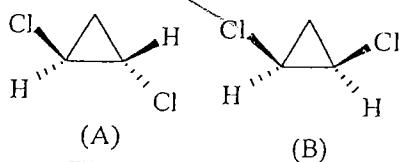


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

موقعیت ۱ و ۵ نسبت به هم ترانس هستند که گروه روی کربن ۵ به علت حجمی بودن به صورت استوایی قرار می گیرد. همچنین وقتی دو گروه در موقعیت ۱ و ۲ و سیس باشند و یکی از گروهها در موقعیت استوایی باشد دیگری در موقعیت محوری است و چون حجم کمتری نسبت به OMe_3 دارد در موقعیت محوری واقع می شود.



(ورودی ۸۶)



۱۱ - از ترکیبات زیر کدام فعالیت نوری دارند؟

C و A (۱)

D (۳)

B و A (۲)

B (۴)

حل : با توجه به این که مولکول های دارای صفحه تقارن غیرفعال نوری هستند لذا گزینه ۴ صحیح است که مولکول ها صفحه تقارن ندارند.

فصل دوم

الکان‌ها

ترکیبات پلی‌سیکلیکی

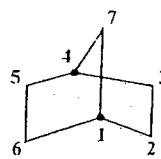
این ترکیبات از چند حلقه تشکیل شده‌اند. در این ترکیبات دو یا چند حلقه، کربن مشترک دارند. برای نام‌گذاری آن‌ها از محل کربن‌های مشترک شروع می‌کنیم و مسیرهایی که به کربن مشترک دیگر می‌رسیم را در نظر می‌گیریم. به این مسیرها پل گفته می‌شود. بنابراین ابتدا پل‌ها را پیدا می‌کنیم.

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

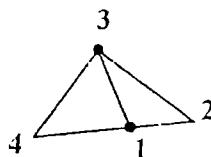
نکته: می‌توان فرمول مولکولی ترکیب را با فرمول زنجیری باز آن مقایسه کرد و به ازای هر H_2 یک حلقه منظور نمود.
برای نام‌گذاری در قدم‌های بعدی:

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

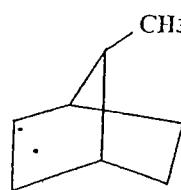
مثال :



بی‌سیکلو [۲, ۲, ۱] هپتان

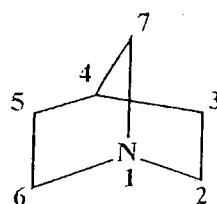


بی‌سیکلو [۱, ۱, ۰] بوتان

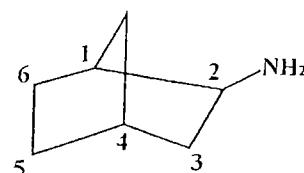


۷- متیل - بی سیکلو [۲, ۲, ۱] هپтан

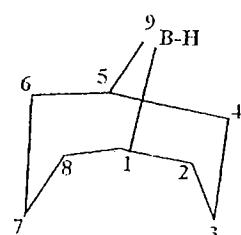
۵- اگر هترواوم نیز وجود داشته باشد آن را به عنوان اتم کربن در نظر می‌گیریم.



۶- آزا بی‌سیکلو [۲, ۲, ۱] هپтан



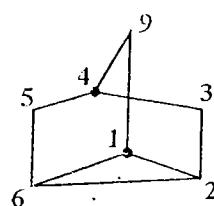
۷- آمینوبی‌سیکلو [۲, ۲, ۱] هپтан



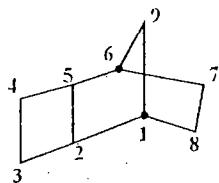
۸- بورا بی‌سیکلو [۳, ۳, ۱] نونان

9 - BBN

نکته : اگر دو پل با کمترین تعداد کربن وجود داشته باشد، یکی که تعداد کربن بیشتری در مقایسه با دیگری دارد را به عنوان پل اصلی و پل دیگر که کربن کمتری در مقایسه، دارد را به عنوان پل فرعی در نظر می‌گیریم. پل فرعی را بعد از پل اصلی می‌نویسیم و مشخص می‌کنیم که چه کربن‌های را به هم مرتبط کرده است.

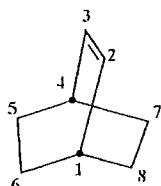


تربی‌سیکلو [۶, ۲, ۰, ۱, ۲, ۲] هپтан



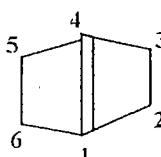
تری‌سیکلو [۵.۲.۰.۱^۲.۴] نونان

نکته: اگر پیوند دوگانه در داخل حلقه باشد شماره‌گذاری از طرف پیوند دوگانه صورت می‌گیرد.



بی‌سیکلو [۲.۲.۲]-۲-اکтан

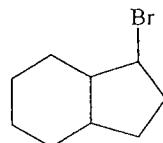
و اگر پیوند دوگانه پل باشد اصلی در نظر می‌شود و محل آن را با Δ مشخص می‌کنند.



بی‌سیکلو [۰.۲.۲]^۴-هگزان

(ورودی ۷۳)

تمرین: فرمول ساختمانی با کدام نام مطابقت دارد؟



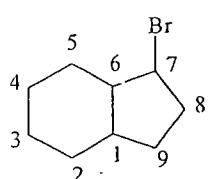
۱) ۹-برموسیکلو [۴.۳.۰] نونان

۱) ۹-برموسیکلو [۴.۳.۰] نونان

۲) ۷-برموسیکلو [۳.۴.۰] نونان

۲) ۷-برموسیکلو [۳.۴.۰] نونان

حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۷۶)

تمرین: نام ترکیب مقابل کدام است؟



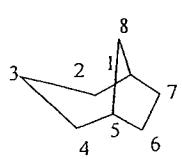
۱) بی‌سیکلو [۳.۲.۱] اکتان

۱) بی‌سیکلو [۳.۲.۱] اکتان

۲) بی‌سیکلو [۲.۱.۳] اکتان

۲) بی‌سیکلو [۲.۱.۳] اکتان

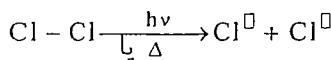
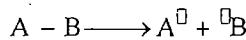
حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



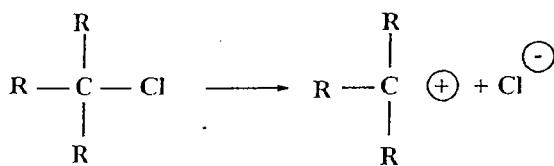
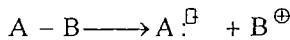
بررسی کلی واکنش‌ها در شیمی آلی

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

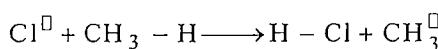
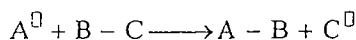
۱- شکسته شدن همولیز: (متجانس یا همگون) یعنی پیوند به صورتی شکسته شود که دو الکترون پیوند به طور مساوی بین دو اتم تقسیم می‌شود.



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



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



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



محیط واکنش: یک واکنش شیمیایی معمولاً در فاز گازی یا در حضور حلal انجام می‌شود. واکنش‌های همولیتیک معمولاً در فاز گازی و واکنش‌های هترولیتیک در فاز محلول انجام می‌شود.

به طور کلی حلal‌های واکنش به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- حلال‌های غیرقطبی: مانند بنزن، کربن تراکلرید، ... - هگزان و

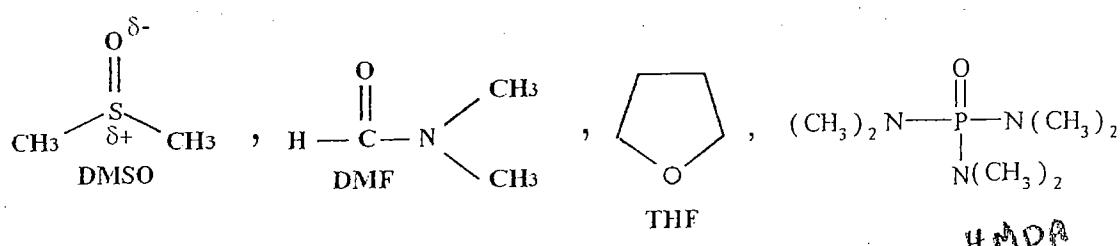
۲- حلال‌های قطبی: این حلال‌ها به دو دسته پروتیک (پروتون‌دار) و اپروتیک (بدون پروتون) تقسیم می‌شوند.

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

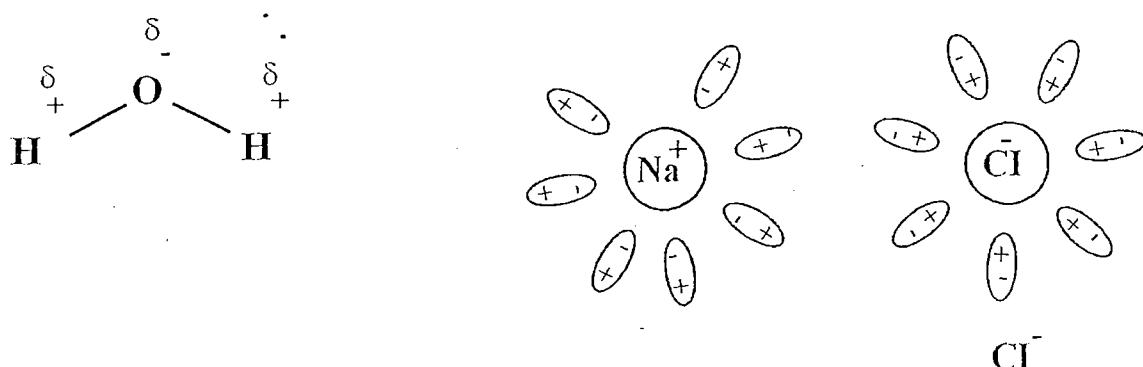
مانند:



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

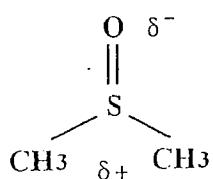


در حلال‌های پروتیک مثل آب، ترکیبات یونی از طریق حلالپوشی کاتیون‌ها و آنیون‌ها حل می‌شوند.



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

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

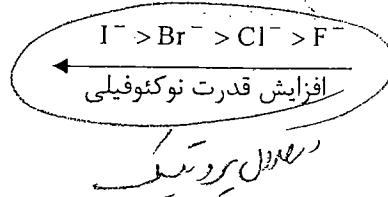


بنابراین حل شدن در حلال اپروتیک تنها ناشی از سولواته شدن کاتیون است. پس یک آنیون در حلال اپروتیک به دلیل عدم حلالپوشی فعالیت بیشتری دارد.

فعالیت آنیون‌ها در حلال‌های پروتیک (پروتون‌دار)

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

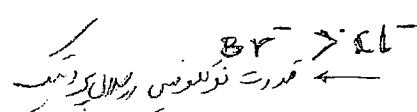
بزرگ‌تر است و بارمنفی روی آن پخش می‌شود. بنابراین کمتر سولواته می‌شود ولی F^- به دلیل تمرکز بیشتر بارمنفی روی آن و حلال‌پوشی، بیشتر پابدار می‌شود و قدرت نوکلوفیلی آن کمتر است. یعنی در حلال پروتیک ترتیب فعالیت به صورت زیر است:



تمرين : حلل مناسب واکنش زیر چیست؟

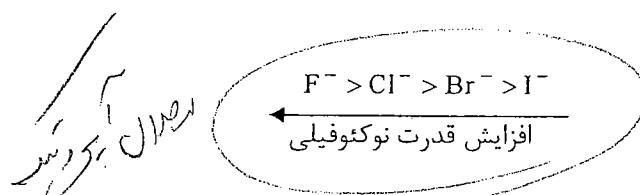


حل : حلایی مناسب است که در آن قدرت نوکلوفیلی Br^- بیشتر از Cl^- باشد. یعنی حلال‌های پروتیک مانند آب و الکل مناسب



فعالیت در حلال‌های بدون پروتون (اپروتیک)

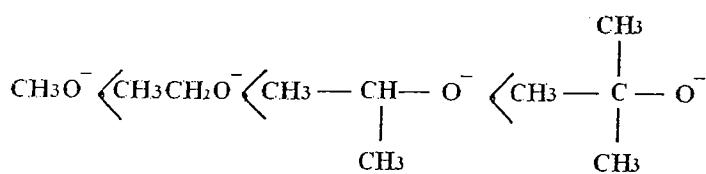
در حلال‌های اپرتویک آنیون‌ها سولواته نمی‌شوند. یعنی حلال هیچ اثری در حلال‌پوشی آنیون‌ها ندارد و هر آنیونی که ذاتاً خودش پایدار باشد فعالیت کمتری دارد. مثلاً در بین هالوژن‌ها I^- پایدارتر است، چون شعاع -1 بیشتر است و بار منفی در روی آن پخش شده است. ولی در مورد F^- این‌گونه نیست و از همه قوی‌تر است. یعنی ترتیب قدرت نوکلئوفیلی در چنین حلال‌هایی به صورت زیر



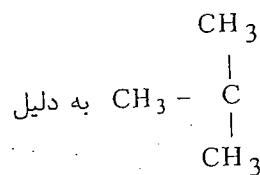
۱۰۷

نکات:

- ۱- رفتار فاز گازی نیز مانند حلال اپروتیک است و مهم توانایی ذاتی خودآنیون است.
 - ۲- فعالیت هر آنیونی در حلال اپروتیک از فعالیتش در حلال پروتیک بیشتر است.
 - ۳- فعالیت بازهای زیر در حلال پروتیک به صورت زیر است:



در حلال‌های پروتیک سولواوه شدن اتفاق می‌افتد و هر کدام بیشتر سولواوه شود فعالیت کمتری دارد. یعنی هر کدام بیشتر توسط مولکول‌های حلال احاطه شود فعالیت کمتری دارد. در باز ترسیویوتوكسید یک گروه حجیم (سه گروه متیل) وجود دارد. بنابراین مولکول‌های حلال نمی‌توانند به راحتی آن را حلال‌پوشی کنند و به خوبی سولواوه نمی‌شود. یعنی فعالیتش از همه بیشتر است و باز قوی‌تری است. ولی O_3CH به راحتی حلال‌پوشی می‌شود و فعالیتش کم است. در حلال اپروتیک عکس این حالت وجود دارد. یعنی



بازی که ذاتاً پایدار می‌شود و بارمنفی را پخش می‌کند، قدرت بازی کمتری دارد. که در این صورت CH_3O^- به دلیل وجود سه گروه متیل توانایی بیشتری در پایدار کردن بارمنفی دارد و نوکلوفیل ضعیفتری است ولی CH_3O^- این گونه نیست.

تمرین: قدرت نوکلوفیل آئیون‌های F^\ominus و Cl^\ominus و Br^\ominus و I^\ominus در حلal پروتیک (نظیر EtOH) و حلal غیرپروتیک نظیر $(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)$ چگونه افزایش می‌یابد؟

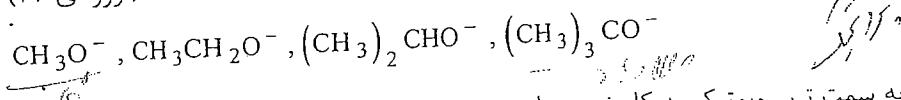
(ورودی ۷۲)

- ۱) در حلal پروتیک از I^\ominus به سمت F^\ominus و در حلal غیرپروتیک قطبی از F^\ominus به سمت I^\ominus افزایش می‌یابد.
- ۲) در حلal پروتیک از F^\ominus به سمت I^\ominus و در حلal غیرپروتیک قطبی از I^\ominus به سمت F^\ominus افزایش می‌یابد.
- ۳) در هر دو حلal از سمت F^\ominus به سمت I^\ominus افزایش می‌یابد.
- ۴) قدرت نوکلوفیل با تعویض حلal تغییر نمی‌کند.

حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

تمرین: بازیسته آلکوسیدهای زیر در حلal و در فاز گازی چگونه تغییر می‌کند؟

(ورودی ۷۲)



- ۱) در حلal و در فاز گازی از متوكسید به سمت ترسیوبوتوكسید کاهش می‌یابد.
- ۲) در حلal از ترسیوبوتوكسید به سمت متوكسید و در فاز گازی برعكس افزایش می‌یابد.
- ۳) در حلal و در فاز گازی از متوكسید به سمت ترسیوبوتوكسید افزایش می‌یابد.
- ۴) در حلal از متوكسید به سمت ترسیوبوتوكسید و در فاز گازی برعكس افزایش می‌یابد.

حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

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

(ورودی ۷۳)

- ۱) در حلal DMSO ترتیب افزایش فعالیت برعكس متنالول می‌باشد و عبارت است از: $\text{I}^\ominus > \text{Br}^\ominus > \text{Cl}^\ominus > \text{F}^\ominus$
- ۲) در حلal DMSO ترتیب افزایش فعالیت برعكس متنالول می‌باشد و عبارت است از: $\text{F}^\ominus > \text{Br}^\ominus > \text{Cl}^\ominus > \text{I}^\ominus$
- ۳) در حلal متنالول و DMSO ترتیب افزایش فعالیت عبارت است از: $\text{F}^\ominus > \text{Cl}^\ominus > \text{Br}^\ominus > \text{I}^\ominus$
- ۴) در حلal متنالول و DMSO ترتیب افزایش فعالیت عبارت است از: $\text{I}^\ominus > \text{Br}^\ominus > \text{Cl}^\ominus > \text{F}^\ominus$

حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

تمرین: در کدام حلal KF^+ هسته دوست (نوکلوفیل) قوی‌تری است؟

(ورودی ۸۵)

۴) متنالول
۳) آرگن
۲) دی‌متیل سولفوكسید
۱) آکتیک و پروتیک

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

F^- در حل اپروتیک قطبی نوکلوفیل قوی تری است زیرا سولواته نمی شود. آب و متانول حل اپروتیک قطبی هستند و F^- را سولواته می کنند. متیلن کلراید (CH_2Cl_2) حل اپرتوپیت ضعیف است و قادر به حل کردن KF نیست.

(ورودی ۷۲)

تمرين : مهمترین عامل در سرعت واکنش شیمیایی کدام است؟

۲) عامل احتمال

۱) اندازه ذرات واکنشگر

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

۳) عامل انرژی

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

تمرين : ترتیب قدرت هسته درستی (Nucleophilicity) آنیون های زیر در حل متانول کدام است؟ (ورودی ۸۶)

Naf NaSCH_3 NaOH CH_3COONa

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

$B > C > A > D$ (۱)

$B > C > D > A$ (۲)

۱) $B > A > C > D$

۲) $B > D > C > A$

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

زیرا حل اپرتوپیک است و OH^- و F^- را سولواته می کند.

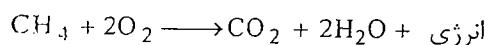
واکنش های آلkan ها

مهمترین منبع آلkan ها نفت خام است.

ساده ترین آلkan متان است که در سطح مرداب ها نیز تشکیل می شود و گاز تشکیل دهنده لوله کشی شهری است. مهم ترین

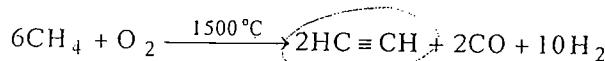
واکنش های متان عبارتند از :

حرارت

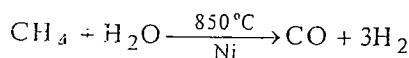


۱- سوختن کامل متان در مجاورت شعله

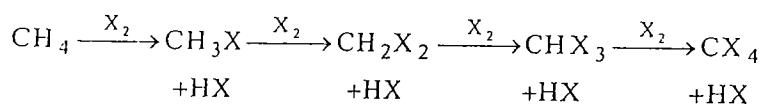
۲- واکنش حرارت دادن متان در غیاب تماس مستقیم با شعله که یک واکنش صنعتی است.



۳- حرارت دادن متان با بخار آب



۴- واکنش رادیکالی متان با هالوژن ها



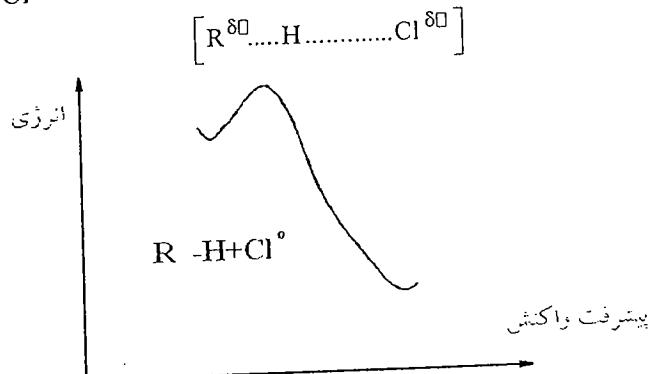
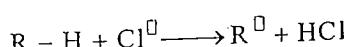
$\text{x} = \text{Cl}$ و Br

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

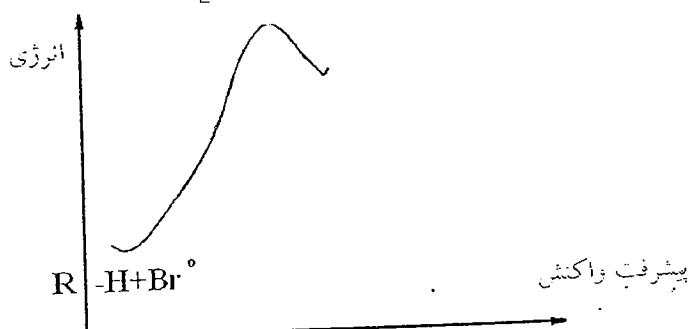
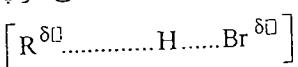
- نکات: ۱- واکنش متان با فلوئور آن چنان شدید و انفجاری است که حتی در تاریکی و سرما نیز واکنش قابل کنترل نیست و در حضور یک گاز رقیق کننده مثل ارگون واکنش انجام می‌شود.
 ۲- واکنش با ید آنقدر کند و نامحسوس است که انجام پذیرنیست.

هالوژناسیون سایر آلکان‌ها

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



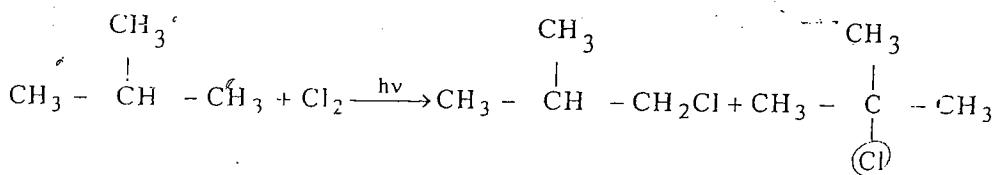
در اینجا خصلت رادیکالی حالت گذار کم است. پس عوامل پایدار کننده رادیکال نقش چندانی در پایداری حالت گذار ندارد. اما در برمدار شدن آلکان‌ها، حالت گذار دیر فرار می‌رسد. پس حالت گذار خصلت محصول را دارد و در نتیجه خصلت رادیکالی حالت گذار زیاد است و عوامل پایدار کننده محصول (یعنی رادیکال) نقش مهمی در پایداری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



و ماس کلرید اکریلیک لول
نمک عالی ساخت ایران

بررسی نسبت محصولات کلردار شدن و برمدار شدن آلکان‌ها:

ترکیب زیر را در تظر بگیرید. دو نوع هیدروژن برای کلردارشدن دارد پس دو محصول می‌دهد. کدامیک بیشتر تولید می‌شود؟



در این ترکیب ۹ هیدروژن نزع اول و یک هیدروژن نوع سوم وجود دارد. برای به دست آوردن نسبت هر محصول، از حاصل ضرب تعداد هیدروژن (عامل احتمال) در فعالیت هر هیدروژن (عامل انرژی) استفاده می‌کنیم. زیرا نسبت هر محصول تابع سرعت تشکیل آن محصول است و می‌دانیم که سرعت هر واکنش از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

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

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

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

سازمان اسناد

در مورد مثال گفته شده برای محصول ۱- کلرو- ۲- متیلپروپان
واکنش پذیری هیدروژن نوع اول $= 9 \times 1 = 9$
 و برای محصول ۲- کلرو- ۲- متیل پروپان

واکنش پذیری هیدروژن نوع سوم \times تعداد هیدروژن نوع سوم

نسبت محصولات به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$5 + 9 = 14$$

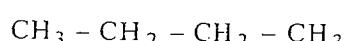
$$\frac{14}{100} = \frac{9}{x}$$

محصول ۱- کلرو- ۲- متیل پروپان $\% = 64\%$

محصول ۲- کلرو- ۲- متیل پروپان $\% = 36\%$

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

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



حل:

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

$$15.2 + 6 = 21.2$$

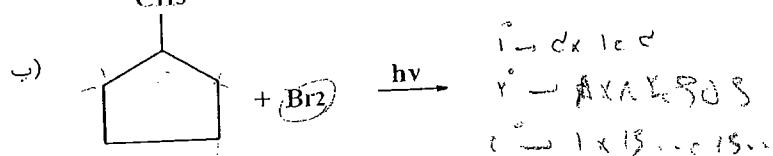
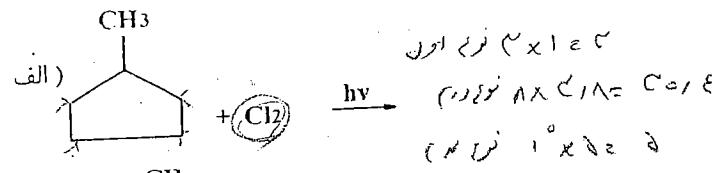
$$2^{\circ} \rightarrow 4 \times 3.8 = 15.2$$

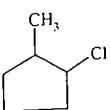
21.2 برای نوع اول 6

$$100 \quad x = 28.4\%$$

$$100 - 28.4 = 71.6 \% \text{ برای نوع دوم}$$

تمرین: در هر مورد محصول عمده کدام است؟

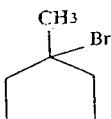


(الف) 

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

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

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

(ب) 

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

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

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

حل:

عامل احتمال دخالت دارد.

عامل سهولت و فعالیت دخالت دارد.

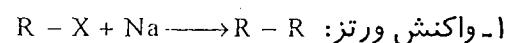
فصل سوم

آلکیل هالیدها

آلکیل هالیدها

این ترکیبات شامل هالوژن و آلکیل هستند.

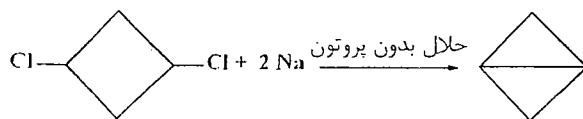
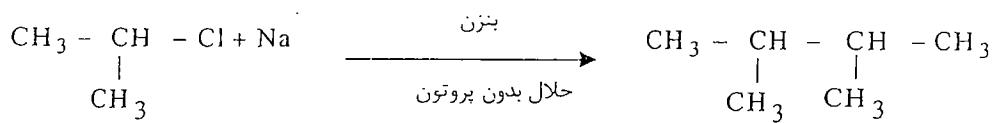
مهمترین واکنش‌های آنها عبارتند از:



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

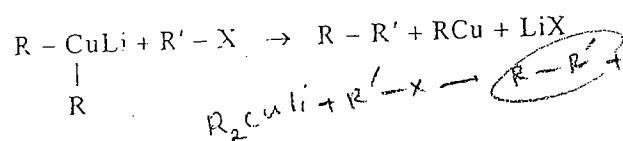
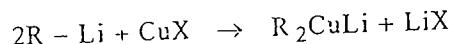
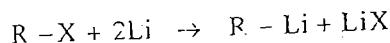


مثال :



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

۲- تهیه واکنشگر لیتیوم دی‌آلکیل مس: این واکنشگر از آلکیل‌هالیدها تهیه می‌شود و از واکنش آن با آلکیل‌هالیدهای دیگر می‌توان آلkan نامتقارن تهیه کرد. برای تهیه این واکنشگر:



واکنش آن با آلکیل‌هالیدها

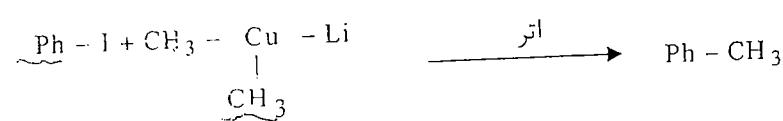
نکات:

۱- حلل این واکنش از نوع اپروتیک است.

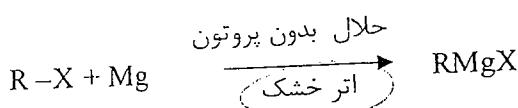
۲- ترکیبات آروماتیک نیز می‌توانند در این واکنش شرکت کنند. یعنی $X - R'$ می‌تواند آروماتیک نیز باشد ($Ar - X$).

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

مثال:



۳- تهیه واکنشگر گرینیارد:

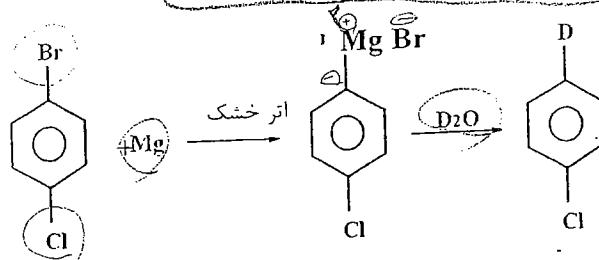


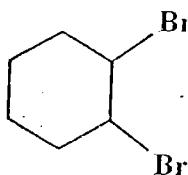
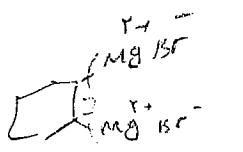
در تهیه واکنشگر گرینیارد حلل باید اپروتیک و خشک باشد. آب یا محیط پروتیک به دلیل این که هیدروژن اسیدی دارد، واکنشگر گرینیارد را از بین می‌برند و در نهایت $H - R$ تولید می‌کنند.

نکات:

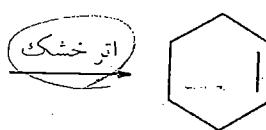
۱- واکنشگر گرینیارد فلوئور تشکیل نمی‌شود. زیرا پیوند $F-C$ قوی است و Mg قادر به شکستن آن نیست.

۱- اگر کلر متصل به حلقه آروماتیک باشد واکنشگر گرینیارد تشکیل نمی‌دهد.

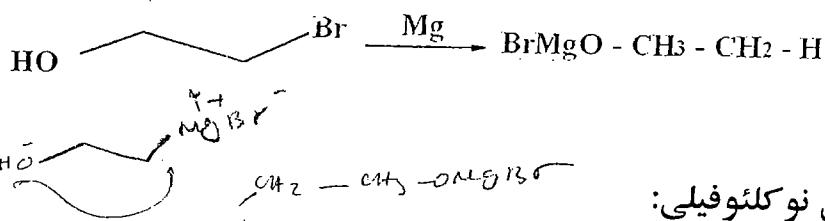




۳- دی‌هالیدهای مجاور قادر به تشکیل معرف گرینیارد پایدار نیستند.

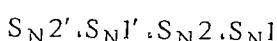


۴- اگر در قسمتی از مولکول هیدروژن اسیدی وجود داشته باشد سریعاً واکنشگر گرینیارد حاصل را از بین می‌برد.



واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی:

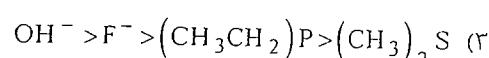
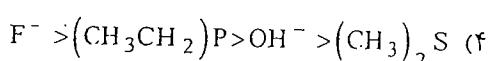
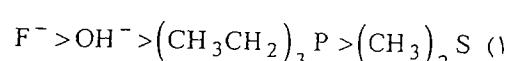
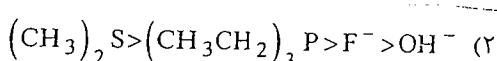
در این واکنش‌ها یک گروه ترک کننده در مولکولی وجود دارد که ساپسترتیت نامیده می‌شود. نوکلئوفیل جایگزین این گروه ترک کننده می‌شود. این واکنش‌ها عبارتند از:



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 آن جا قرار دارد و گروه ترک را از آن جا خارج کنند نوکلئوفیل نامیده می‌شوند. بعضی از ترکیبات همواره نوکلئوفیل هستند مانند CN^- , P^{III} , R_3P , ترکیبات گوگرد R_2S , RS^- , S^{2-} , HS^- , RSH , RS^- , N_3^- , آزید N_3^- , آنیون کربوکسیلات RCOO^- , سیانید CN^- .

بعضی از ترکیبات نیز خاصیت دوگانه نوکلئوفیلی و بازی دارند. یعنی هم باز و هم نوکلئوفیل هستند. مثل OH^- , NH_2 , RO^\ominus , $\text{H}_3\text{O}^\ominus$, آمین‌ها، R^\ominus و H^\ominus .

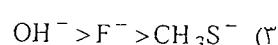
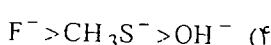
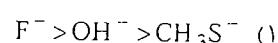
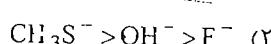
تمرین : ترتیب نوکلئوفیلیتی برای اجزای OH^- , $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{P}^\ominus$ و $(\text{CH}_3)_2\text{S}^\ominus$ چگونه است؟ (ورودی ۷۳)



حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

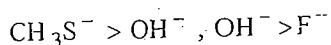
به طور کلی نوکلئوفیل‌های با بار منفی قوی‌تر از نوکلئوفیل‌های خنثی هستند. همچنین در جدول تناوبی از چپ به راست و از پایین به بالا قدرت نوکلئوفیلی کاهش می‌یابد. سپس:

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

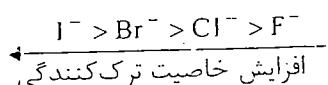


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

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



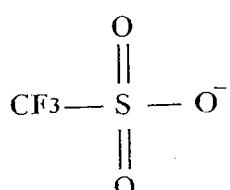
گروه های ترک کننده: یکی از مهمترین دسته ترکیبات ترک کننده هالوژن ها هستند. در شرایط یکسان یہ ترک کنندگی بهتری از بقیه دارد. یعنی:



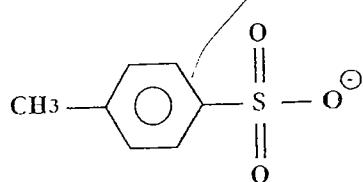
نکته : F^- ترک کننده ضعیفی است.

ترک کننده های دیگر عبارتند از:

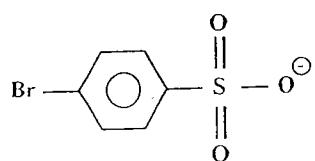
۱- تری فلورومتان سولفونات یا OTf^- یا آئیون تریفلات که یکی از قوی ترین ترک کننده ها است. ترک کنندگی فوق العاده آن نتیجه توانایی اش در پایدار کردن بار منفی است که به دلیل رزونانس و پخش بار منفی روی سه اکسیژن و هم چنین الکترون کشندگی سه اتم فلور CF_3 می باشد.



۲- پاراتولوئن سولفونات یا تو سیلات یا OTs^- که ترک کننده قوی می باشد.



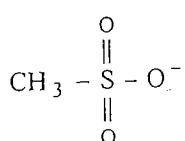
۳- پارابرومبنزن سولفونات یا بروسیلات یا OBs^- که ترک کننده قوی است.



از لحاظ قدرت ترک کنندگی:



نکته : ترک کننده دیگری به نام مزیلات وجود دارد.



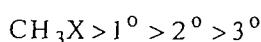
واکنش جانشینی نوکلئوفیلی دو مولکولی (S_N2)

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

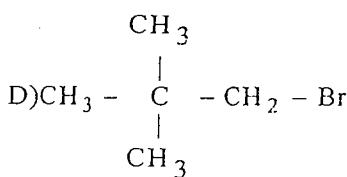
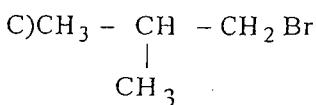
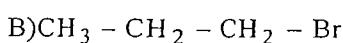
$$\text{Rate} = k[\text{RX}][\text{Nu}]$$

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

۳- ترتیب شرکت آلکیل‌هالیدها در واکنش S_N2 تابع از دحام فضایی سابسترتیت (آلکیل‌هالید) است. یعنی به صورت:



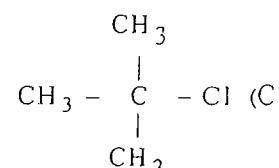
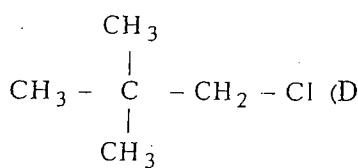
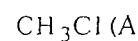
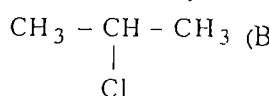
تمرین: ترکیبات زیر را از نظر سرعت واکنش پذیری در S_N2 مرتب کنید.



حل:

اگرچه همگی آلکیل‌هالید نوع اول هستند ولی مزاحمت و ازدحام فضایی در آن‌ها متفاوت است و با توجه به مزاحمت فضایی ترتیب نشان داده شده مشاهده می‌شود.

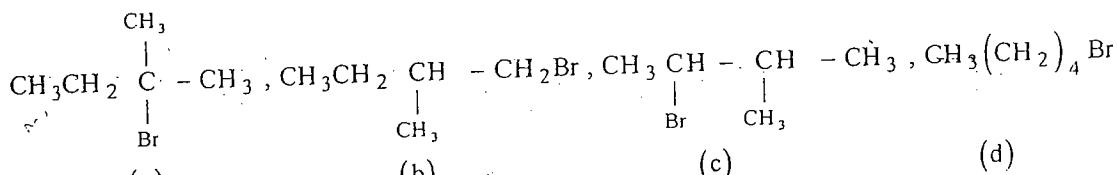
تمرین: ترکیبات زیر را از نظر ترتیب شرکت در واکنش S_N2 مرتب کنید.



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

$$A > D > B > C$$

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



$$\text{d} > \text{b} > \text{c} > \text{a}$$

$$\text{d} > \text{c} > \text{b} > \text{a}$$

(c)

(d)

$$\text{b} > \text{c} > \text{a} > \text{d}$$

$$\text{a} > \text{c} > \text{b} > \text{d}$$

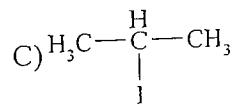
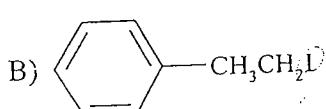
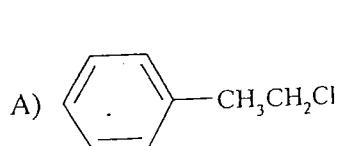
حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

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

$$\text{d} > \text{b} > \text{c} > \text{a}$$

۴- چهارمین ویژگی واکنش S_N2 این است که سرعت واکنش تابع قدرت ترک کنندگی گروه ترک کننده است.

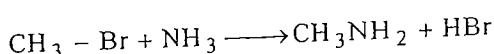
تمرین: کدام ترکیب در واکنش S_N2 سریع‌تر شرکت می‌کند.



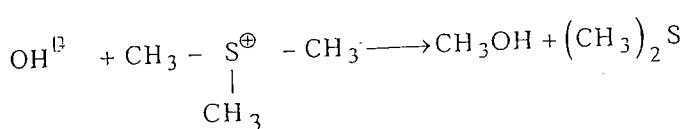
حل: ترکیب A و B هر دو از نوع اولند، ولی C نوع دوم است. در این میان ترکیب B گروه ترک بهتری دارد. پس از همه سریع‌تر در واکنش S_N2 شرکت می‌کند.

دسته‌بندی واکنش‌های S_N2

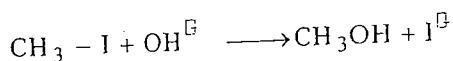
۱- واکنش‌هایی که در آن‌ها نوکلئوفیل و ساپستربیت هر دو خنثی هستند.



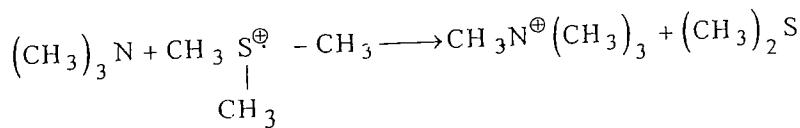
۲- واکنش‌هایی که در آن‌ها نوکلئوفیل و ساپستربیت، هر دو باردار هستند.



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



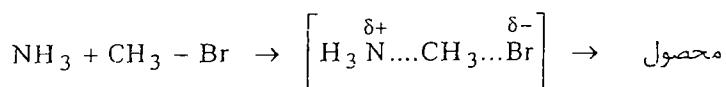
۴- واکنش‌هایی که در آن‌ها نوکلئوفیل خنثی و ساپستربیت باردار باشد.



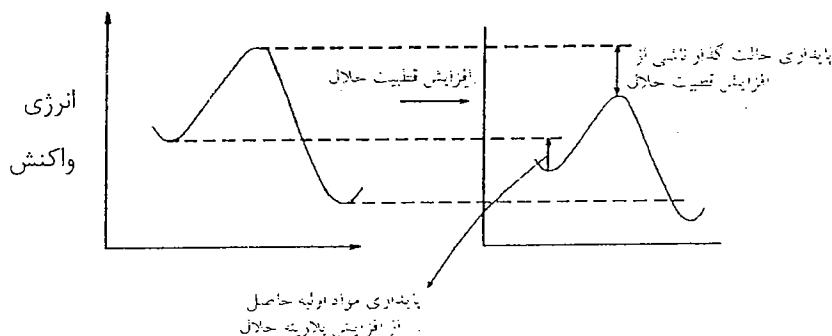
چگونگی اثر حلال روی انواع واکنش‌های S_N^2

وقتی که حلال واکنش از غیرقطبی به قطبی تغییر می‌کند تغییرات سرعت هر دسته از این واکنش‌ها به صورت زیر است:

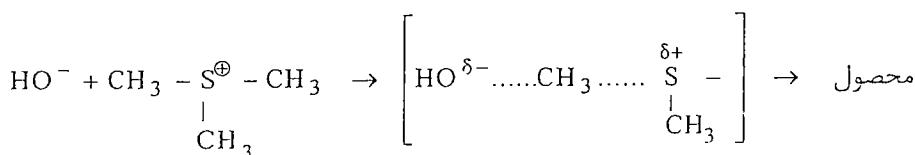
با تغییر حلال از غیرقطبی به قطبی سرعت واکنش‌های دسته اول زیاد می‌شود ولی سرعت سه واکنش بعدی کاهش می‌یابد. دلیل آن نیز مربوط به اثر حلال روی پایداری مواد اولیه و حالت گذار واکنش و چگونگی تغییر انرژی فعال‌سازی واکنش است. در واکنش‌های دسته اول حالت گذار دارای بارالکتریکی است. در حالیکه مواد اولیه از نظر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



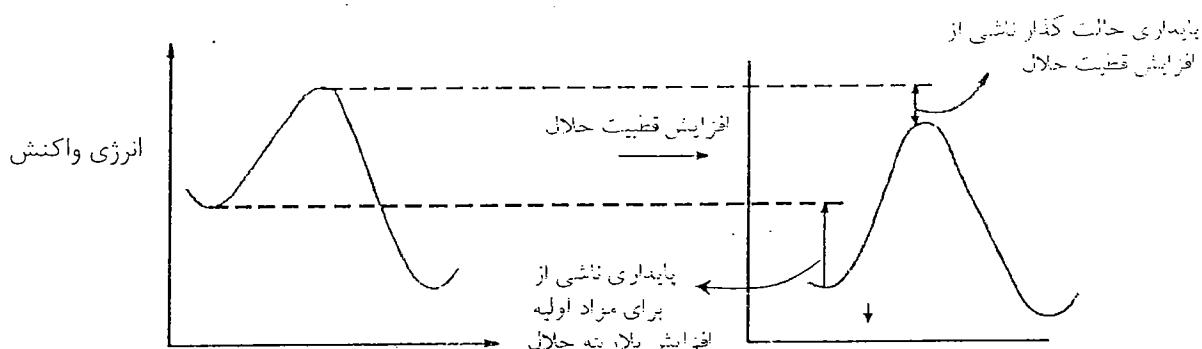
حالت گذار دارای بار الکتریکی



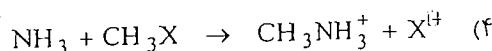
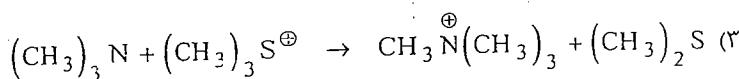
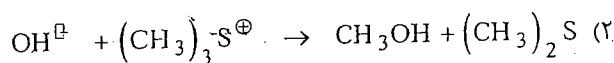
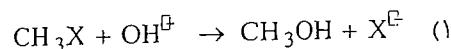
در مورد سه دسته بعدی واکنش مواد اولیه دارای بارالکتریکی مرکز هستند اما در حالت گذار این بارالکتریکی پخش شده است. در نتیجه اثر افزایش پلاریته روی پایداری مواد اولیه به دلیل مرکز بارالکتریکی بسیار بیشتر از حالت گذار است. پس انرژی فعال‌سازی افزایش و سرعت واکنش کاهش می‌یابد. از آنجایی که در واکنش‌های دسته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



مواد اولیه - بارالکتریکی پخش شده



تمرین : افزایش قطبیت حلول 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 حلول شدیداً پایدار می شوند ولی در حالت گذار بار الکتریکی پخش شده است و با افزایش قطبیت حلول پایداری کمتری نسبت به مواد اولیه حاصل می شود. یعنی انرژی فعال سازی واکنش افزایش و سرعت کاهش می یابد.

کاتالیزور انتقال فاز

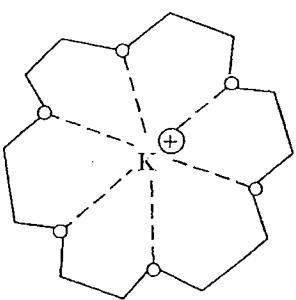
واکنش زیر را در نظر بگیرید:



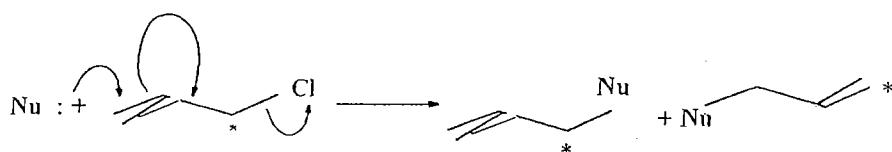
پتانسیم سیانید در آب و الکیل هالید در حلول غیرقطبی حل می شود. اگر آنها را مخلوط کنیم و مدت هادر مجاورت هم حتی در حضور گرما به هم زنیم واکنشی انجام نمی شود. زیرا حلول های دو ماده در هم غیرقابل اختلاط هستند و ایجاد دولایه یا دوفاز می کنند. برای غلبه بر این مشکل از کاتالیزورهای انتقال فاز استفاده می کنیم.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

۱- نمک های آمونیوم چهارتایی $-x^4N^+$: این نمک ها دارای چهار گروه الکیل هستند که چربی دوبست (لیپوفیل) می باشند، بنابراین در حلول های غیرقطبی حل می شوند. آنها هم چنین به دلیل داشتن بخش یونی در حلول های قطبی نیز حل می شوند، پس در حلول آلی و آبی محلول هستند. ابتدا در فاز آبی تبادل صورت می گیرد و CN^- جانشین $-X^-$ می شود. سپس $R_4N^+CN^-$ وارد حلول آلی می شود و در آنجا CN^- همراه شده با نمک آمونیوم چهارتایی وظیفه حمله نوکلئوفیلی روی الکیل هالید را انجام می دهد.

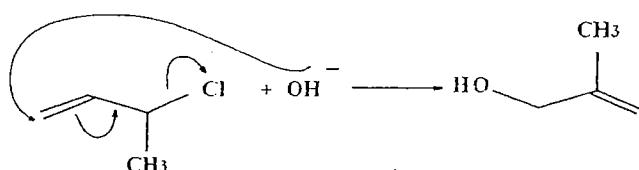
۲- اترهای تاجی شکل (کراون اترها): در اترهای تاجی شکل، بخش داخلی به دلیل حضور اتم های اکسیژن آبدوست (هیدروفیل) است. بخش خارجی این اترهای تاجی شکل به دلیل حضور گروه های الکیل لیپوفیل است. حفره داخلی کراون اترها محل مناسبی برای قرار گرفتن کاتیون فلزات است و هر کراون اتری بسته به اندازه حفره داخله برای کاتیون خاصی مناسب است. مثلاً وقتی پتانسیم داخل حفره کراون اتر $Crown - 6 - ether - 18$ قرار می گیرد توسط اکسیژن ها احاطه می شود. ولی CN^- آزاد است و در اطراف کراون 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' برایر است اما در واکنش زیر مزاحمت فضایی برای حمله نوکلئوفیل و ایجاد محصول واکنش S_N2 سبب می‌شود که میزان محصول حاصل از S_N2' بیشتر شود.

محصول حاصل از S_N2' واکنش جانشینی نوکلئوفیلی یک مولکولی (S_N1)

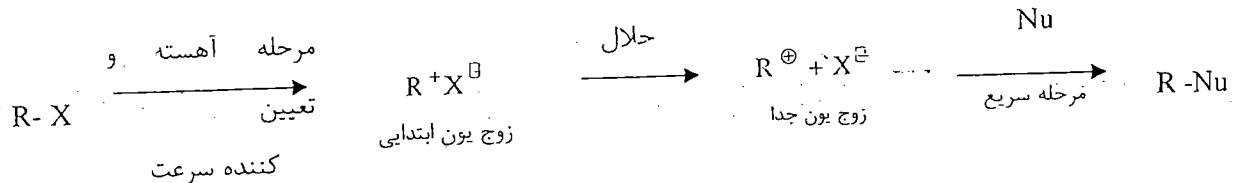
ویژگی‌های این واکنش عبارتند از:

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

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

۲- ترتیب واکنش پذیری آلکیل‌هالیدها در واکنش S_N1 به صورت $3^0 > 2^0 > 1^0 > \text{CH}_3\text{X}$ ۳- انجام واکنش S_N1 روی مرکز کایرال ترکیبات فعال نوری باعث راسمیزاسیون می‌گردد.

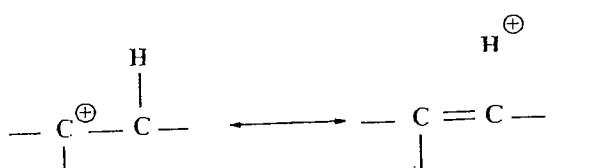
مکانیسم واکنش S_N1



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

عوامل مؤثر بر پایداری کربوکاتیون

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



هرچه تعداد هیدروژن‌های روی کربن‌های مجاور کربن حامل بار مثبت بیشتر باشد اثر فوق مزدوج شدن بیشتر و در نتیجه پایداری بیشتر می‌شود. مثلاً کاتیون ترسیوبوتیل ۹ فرم فوق مزدوج و کاتیون ایزوپروپیل ۶ فرم فوق مزدوج دارد.



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

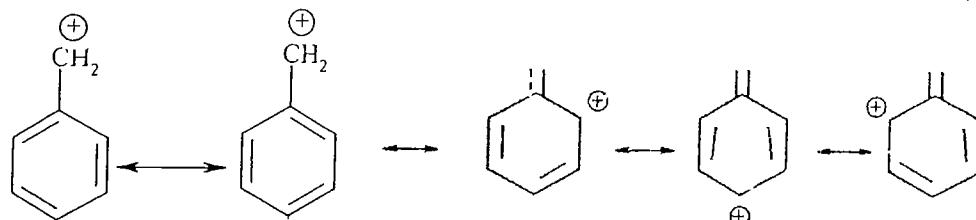


تمام اتم‌ها آرایش هشت تایی دارند پس
پایداری زیادی ایجاد می‌کنند.

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

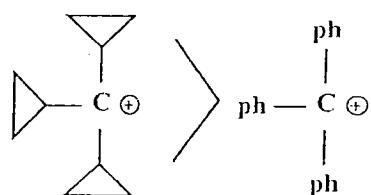


یا مثلاً در مورد کاتیون بنزیل، ۵ فرم روزننسی وجود دارد.



نکات

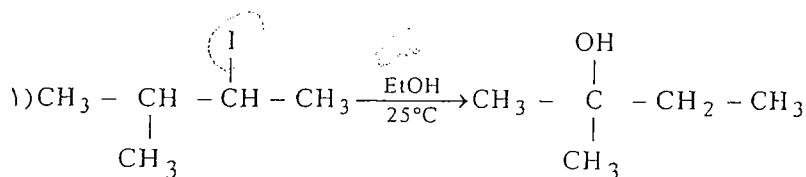
۱- حلقه‌های سیکلوپروپانی نیز باعث پایداری کربوکاتیون‌ها می‌شوند. ترتیب زیر در پایداری کربوکاتیون مشاهده شده است:



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

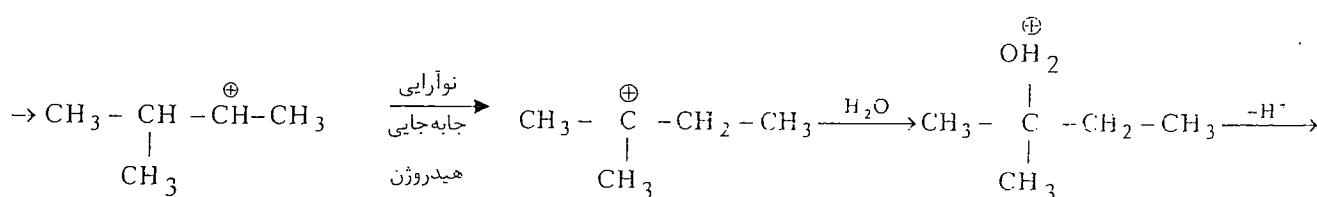
۳- برای کربوکاتیون‌ها همیشه امکان نوازی وجود دارد. ولی کربانیون‌ها و رادیکال‌ها نوازی نمی‌کنند.

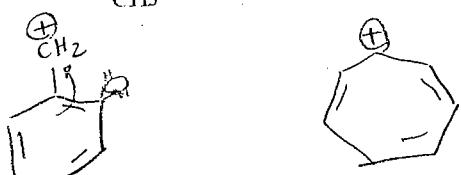
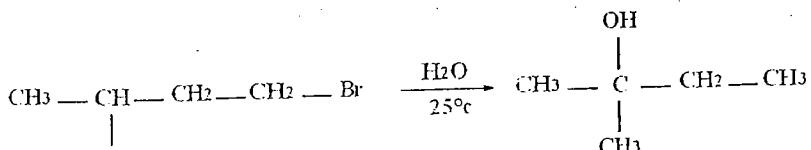
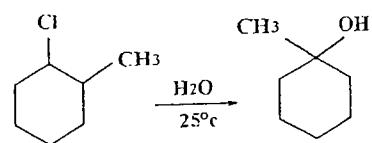
مثال :



این نوازی به صورت زیر اتفاق می‌افتد:

محصول



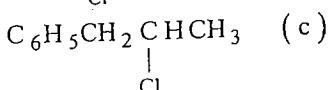
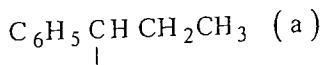
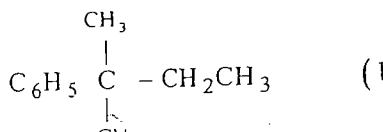


تذکر: ترتیب پایداری کربوکاتیون‌ها به صورت زیر است.

CH_3^+ > وینیلی > 1° آلی > 2° و بنزیلی > کاتیون ترپیلیوم

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

(ورودی ۷۰)



$\text{b} > \text{a} > \text{c} > \text{d}$ (۴)

$\text{c} > \text{a} > \text{b} > \text{d}$ (۳)

$\text{a} > \text{b} > \text{c} > \text{d}$ (۲)

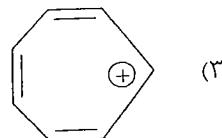
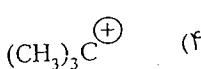
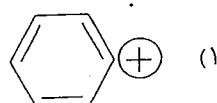
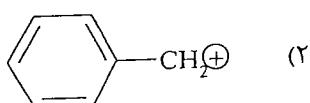
$\text{d} > \text{c} > \text{a} > \text{b}$ (۱)

حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

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

تمرین: پایدارترین کربوکاتیون کدام است؟

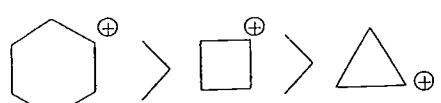
(ورودی ۷۶)



حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

این کربوکاتیون، کاتیون ترپیلیوم می‌باشد.

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

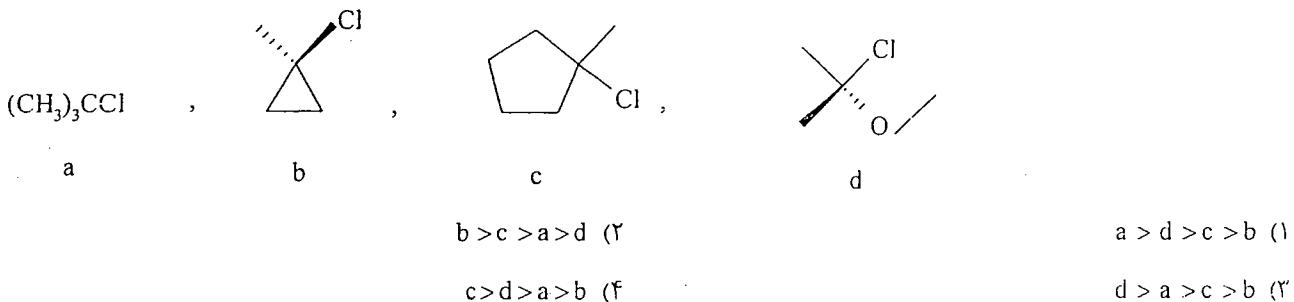


زیرا هر چه اندازه حلقه کوچکتر شود به خصلت p پیوندهای تشکیل دهنده حلقه افزوده می‌شود و در نتیجه بر خصلت s پیوندهای خارج حلقه افزوده می‌شود تا نسبت s و p در اوربیتال هبیریدی sp^3 ثابت بماند.

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

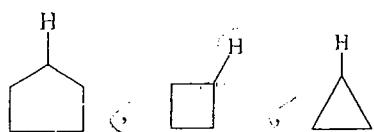
(ورودی ۸۴)

تمرين: ترتیب سرعت هیدرولیز نزکیب‌های زیر کدام است؟



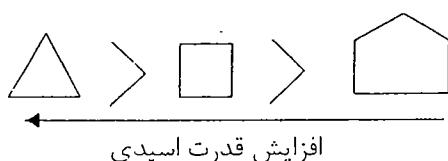
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

تمرين : قدرت اسیدی ترکیبات زیر را مقایسه کنید.

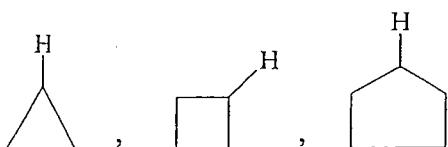


حل : با کنده شدن یروتون (H^+) بار منفی در روی کربن قرار می‌گیرد.

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

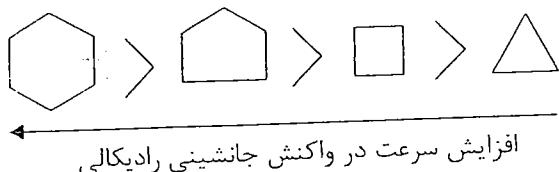


تمرين : ترکیبات زیر را برحسب سرعت شرکت در واکنش جانشینی رادیکالی مرتب کنید.



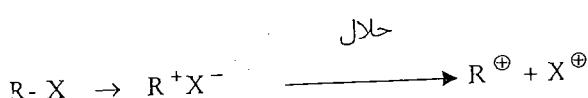
در تمام حلقه‌ها کربن هبیرید sp^3 دارد.

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

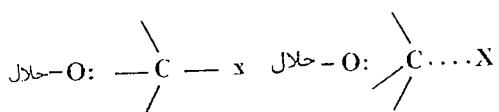


نقش حلال در واکنش‌های S_N1

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

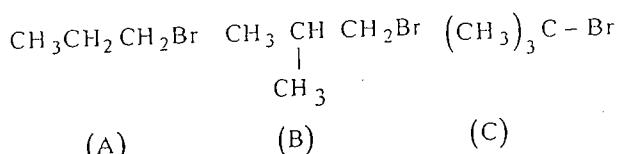


پس حلال پروتیک بهترین حلال S_N1 است. زیرا حلال‌های پروتیک هترواتم بازوج الکترون غیرپیوندی دارند و باعث پایداری کربوکاتیون حد واسط می‌شود.



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

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

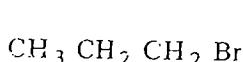
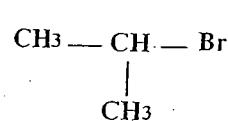
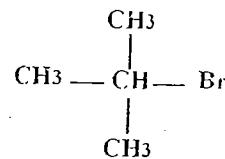


حل: حلال استون اپروتیک است پس واکنش S_N2 است. یعنی:

$$A > B > C$$

$$1^\circ \quad 2^\circ \quad 3^\circ$$

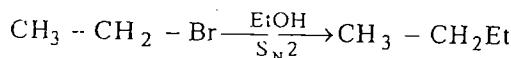
تمرین : ترتیب واکنش پذیری ترکیبات زیر با NaI در حل مخلوط آب - استون چگونه است؟

 1°  2°  3°

حل : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

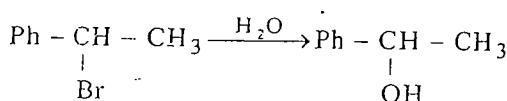
براین حل آب وجود دارد که یک حل پروتیک است. پس واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ است.

نکته : در آلکیل‌هالیدهای نوع سوم حل مفقط نقش یونیزه‌کنندگی دارد. زیرا کربوکاتیون حاصل پایدار است و همچنین به واسطه ازدحام فضایی کمک نوکلئوفیلی انجام نمی‌شود. در آلکیل‌هالیدهای نوع دوم حل هر دو نقش کمک نوکلئوفیلی و یونیزه‌کنندگی را دارد. اما در آلکیل‌هالیدهای نوع اول مشاهده می‌شود که مولکول‌های حل مولکولی ترک‌کننده قرار گرفته است در نتیجه واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ روی داده است و دیگر واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ نیست.

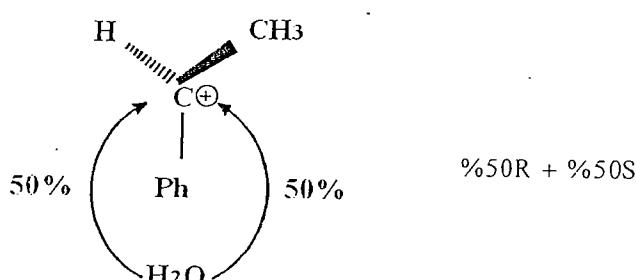


نکته : هرجایی که کربوکاتیون سریع‌تر تشکیل شود (کربوکاتیون حاصل پایدارتر باشد) واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ سریع‌تر انجام می‌شود.

تمرین : کنفیگوراسیون محصول واکنش زیر چیست؟



حل : واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ است. در نتیجه ابتدا کربوکاتیون CH_3^+ - $\text{Ph} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^+$ مسطح تشکیل می‌شود و محصول راسمیک می‌گردد. زیرا احتمال حمله از دو طرف به یک میزان وجود دارد.

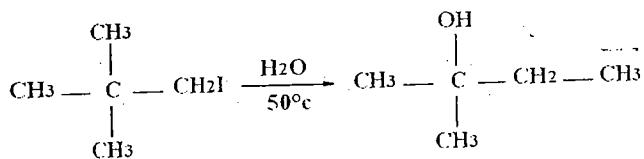


راه تشخیص $\text{S}_{\text{N}}1$:

- ۱- واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ در محیط اسیدی، خنثی و بازی بسیار رقیق اتفاق می‌افتد (در محیط باز نداریم).
- ۲- دمای واکنش زیاد بالا نیست.

۳- اگر نوکلئوفیل قوی باشد واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ روی می‌دهد. یعنی در واکنش $\text{S}_{\text{N}}1$ نوکلئوفیل قوی نداریم. نوکلئوفیل‌های ضعیفی مانند آب - الکل - اسید که در مرحله تعیین کننده سرعت نقشی ندارند، خاص واکنش‌های $\text{S}_{\text{N}}1$ هستند.

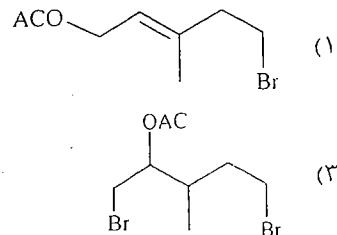
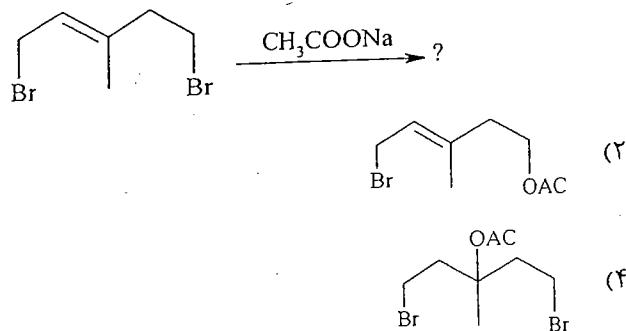
تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



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

تمرین: محصولنهایی واکنش‌های زیر کدام است؟

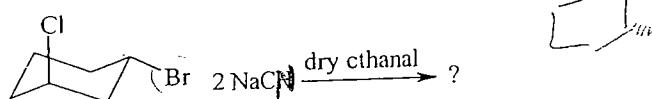
(ورودی ۸۶)



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

تمرین: کدام گزینه محصول مناسب واکنش زیر است؟

(ورودی ۸۶)



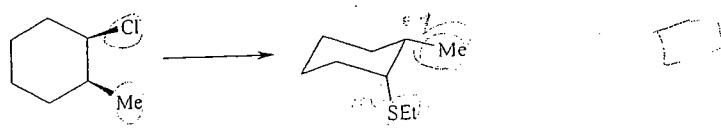
(۱) ترانس - ۱، ۳ - دی‌سیانو سیکلوهگزان

(۳) ۱ - ۳ - (3R, 1S) - دی‌سیانو سیکلوهگزان

حل: با توجه به این که واکنش ۲ SN_2 است لذا اگر ترک‌کننده در موقعیت استوایی باشد CN در موقعیت محوری، قرار می‌گیرد. به این ترتیب گزینه ۱ صحیح است.

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

(ورودی ۸۶)



1) NaI , drypropanoë (۱)

2) NaSC_2H_5

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

2) NaSC_2H_5

1) NaOH
2) NaSC_2H_5 , drypropanone (۵)

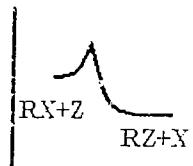
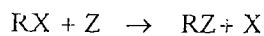
حل: با توجه به این که Cl , Me در ماده اولیه Cis بوده و SET در محصول Cis هستند لذا دوبار واکنش روی مرکز کاپرال

صورت گرفته است و ابتدا ۱ جایگزین شده سپس ۲ چانشین شده و گزینه ۱ صحیح است.

تمرینات پایان فصل سوم

(ورودی ۷۶)

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



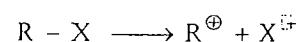
(ورودی ۷۷)



محتمل ترین حالت گذار برای این واکنش عبارتست از:

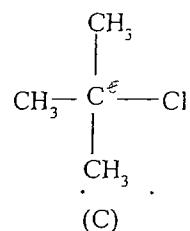
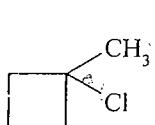
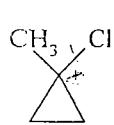
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد

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



(ورودی ۷۸)

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



C > B > A (۴)

C > A > B (۳)

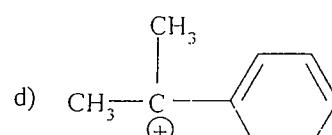
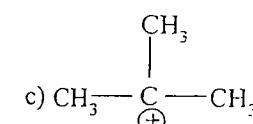
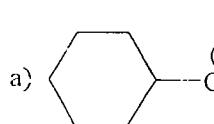
B > C > A (۲)

A > B > C (۱)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

(ورودی ۷۹)

۳ - کاتیون های زیر را بر حسب پایداری مرتب کنید؟



d > c > b > a (۴)

d > b > c > a (۳)

b > d > c > a (۲)

b > d > a > c (۱)

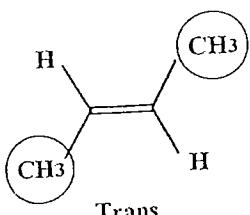
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

فصل چهارم

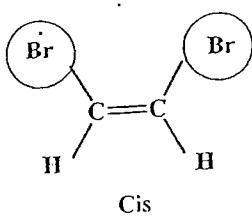
آلکن‌ها

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

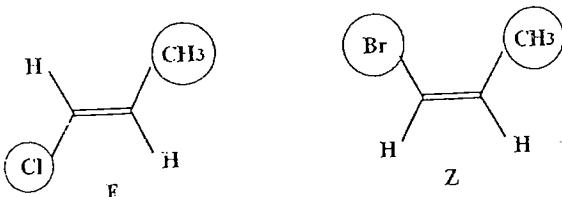
نکات:



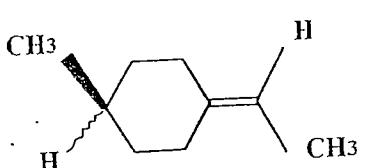
۱) اصطلاح سیس و ترانس وقتی به کار می‌رود که دو گروه با ارجحیت بالاتر در دو کربن حامل پیوند دوگانه یکسان باشند.



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

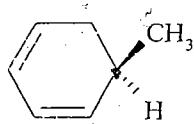


۲) اگر یکی از کربن‌های آلکنی دو گروه یکسان داشته باشد ایزومر هندسی برای آن آلکن وجود ندارد. مثال:



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

(ورودی Y)



تمرین : نام نزکیب زیر بر طبق قاعده آیوپاک چیست؟

(S)-4-متیل-1 و 5-سیکلو هگزادیان

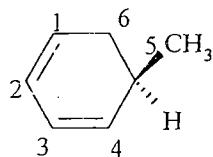
(S)-6-متیل-1 و 3-سیکلو هگزادیان

(S)-5-متیل-1 و 3-سیکلو هگزادیان

(S)-3-متیل-1 و 5-سیکلو هگزادیان

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

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



(S)-5-متیل-1 و 3-سیکلو هگزادیان

روش های تهیه آلکن ها :

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

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

ویژگی های این واکنش عبارت است از:

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

$$\text{Rate} = k[\text{Rx}][\text{B}] \quad (\text{Base}: \text{B})$$

هر چه قدرت باز بیشتر باشد سرعت واکنش بیشتر است.

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

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

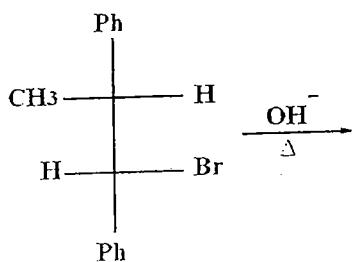
۴- همراه با نوآرایی نیستند پس کربوکاتیون در این واکنش تشکیل نمی شود.

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

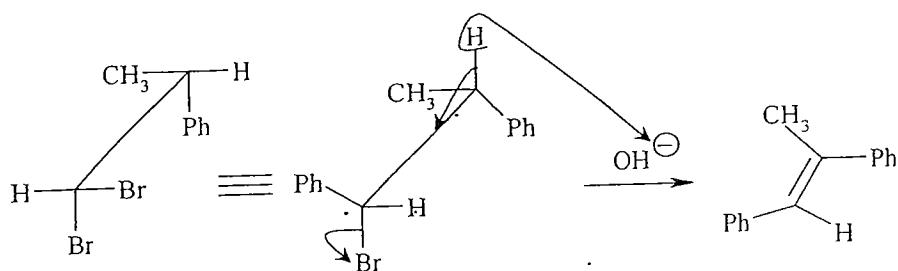
۶- اثر عنصری بزرگی را در مورد هالوژن‌ها نشان می‌دهد. یعنی سرعت واکنش حذف E2 در مورد $R-I$ (آلکیل یداید) از $R-F$ (آلکیل فلوراید) بیشتر است. زیرا شکستن پیوند $C-I$ انرژی کمتری از شکستن پیوند $C-F$ لازم دارد. همچنین Θ^- ترک کننده بهتری از F^- است.

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

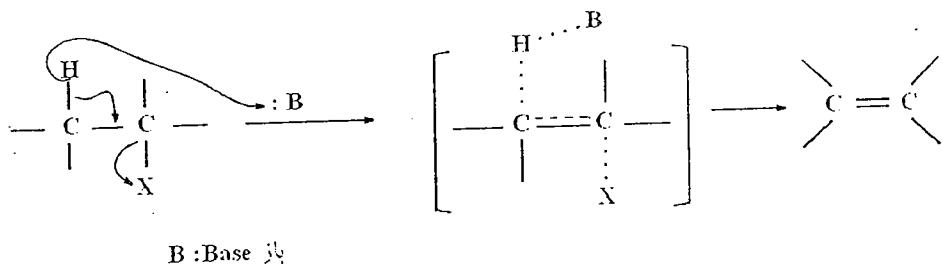
۷- شیمی فضایی واکنش حذف E2 نیز به صورت آنتی است. به عنوان مثال می‌خواهیم بینیم محصول واکنش زیر چیست؟



ابتدا فرم فیشر را به فرم ساوهورس تبدیل می‌کنیم و سپس H و Br را با چرخش حول پیوند ساده کربن - کربن در زاویه ۱۸۰ نسبت به هم قرار می‌دهیم.



mekanizm حذف E2 :

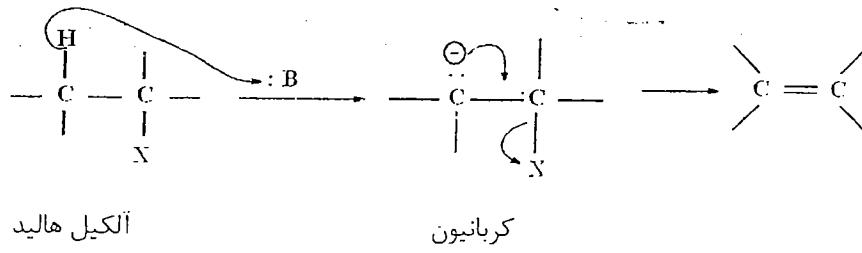


نکات:

۱- برای انجام حذف E2 حتماً باید هیدروژن و گروه ترک کننده آنتی باشد. در سیستم زنجیری این شرط با چرخش، مهیا می‌شود ولی در سیستم‌های حلقوی اگر این شرط مهیا نباشد امکان چرخش وجود ندارد و در نتیجه واکنش انجام نمی‌شود.

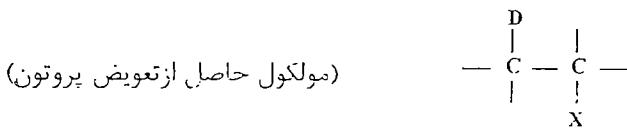
۲- برای حذف E2 باز قوی لازم است که معمولاً KOH الکلی است.

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



حد واسط این مکانیسم کربانیون است (باز مزدوج اسید یعنی آلکیل هالید) سینتیک این مکانیسم نیز مرتبه دوم است. ولی چون تنها حد واسط واکنش دهنده، کربانیون است به آن E1 گفته می‌شود. در این مکانیسم ابتدا پروتون کنده می‌شود و آنیون حاصل می‌گردد و سپس با خروج هالوژن در مرحله دوم آلكن ایجاد می‌گردد. برای مشخص نمودن اینکه واکنش حذف β از مسیر E2 پیشرفت می‌کند یا E1CB از آزمایش زیر استفاده شد:

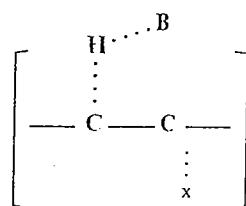
به جای OH^\ominus از OD^\ominus در حلال D_2O استفاده شد. اگر منسیر E1CB صحیح باشد کربانیون حاصل شده به عنوان یک باز قوی می‌تواند از D_2O ، D^+ جذب کند یعنی تعویض پروتون صورت می‌گیرد. پس اگر مکانیسم E1CB صحیح باشد مولکولی را خواهیم داشت که در آن به جای پروتون (H^\oplus) دوتریم (D^\ominus) نشسته است یعنی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



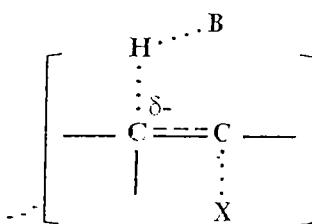
اگر چنین ماده‌ای مشاهده نشد پس واکنش از مکانیسم E2 انجام می‌شود. هم‌چنین اگر مکانیسم EICD صحیح باشد اثر عنصری مشاهده نمی‌شود زیرا در مرحله تعیین کننده سرعت که مرحله تشکیل کربانیون است، شکستن پیوند C-X اتفاق نمی‌افتد.

حالتهای گذار واکنش E2 :

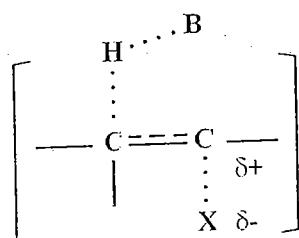
۱- حالت گذار متقارن: در این حالت گذار، به همان اندازه‌ای که پروتون از کربن فاصله گرفته است، هالوژن نیز از کربن فاصله گرفته است.



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



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



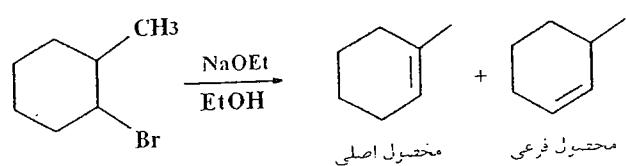
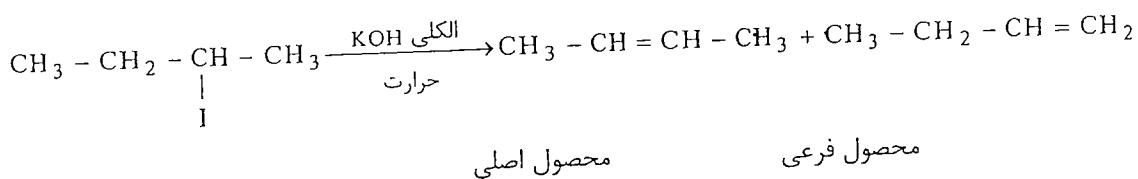
B :Base باز

نکات:

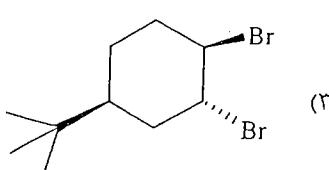
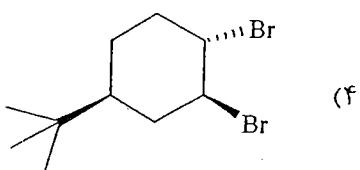
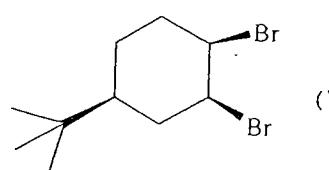
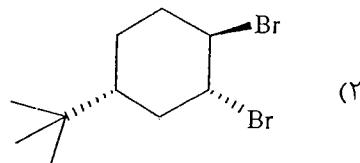
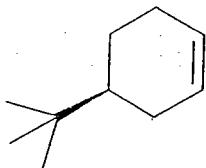
۱- وقتی گروه ترک کننده فلورئ، نیتروژن (حذف هافمن) و یا گوگرد باشد مکانیسم دارای حالت گذار شبه EICB است. همچنین وقتی پروتونی که کنده می‌شود مقداری اسیدی باشد (مثلًا وقتی به کربن حامل پروتون یک گروه کشنده مثل NO_2 متصل باشد) حالت گذار شبه EICB است.

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

۳- در واکنش حذف E2 الکنی بیشتر تشکیل می‌شود که در آن تعداد گروه‌های آلکیل بیشتری روی کربن‌های حاصل پیوند دوگانه باشد. یعنی تعداد استخلاف بیشتری داشته باشد که به قاعده سایترزف معروف است. طبق قاعده سایترزف در واکنش‌های حذف E2 الکن پایدارتر (پر استخلاف‌تر) راحت‌تر تشکیل می‌شود. به همین دلیل است که آلکیل هالید نوع سوم بیشتر در واکنش حذف E2 شرکت می‌زند.

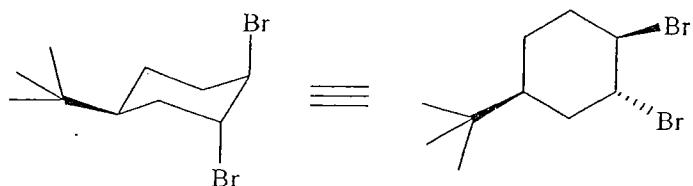


(ورودی ۸۱)

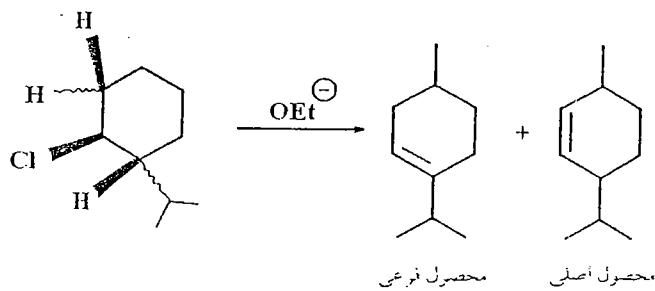
تمرین : در واکنش حذف Br_2 توسط I^{\oplus} کدام ترکیب سریع‌تر محصول زیر را تشکیل می‌دهد؟

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

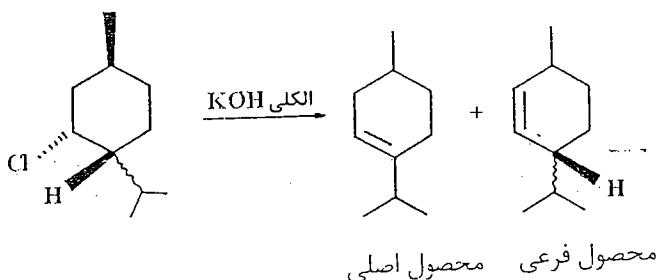
واکنش حذف Br_2 توسط I^{\oplus} یک حذف E_2 است پس هر دو برم باید آنتی و هر دو در موقعیت محوری باشند یعنی ۱). با توجه به این که گروه ترسیوبوتیل در موقعیت استوایی قرار دارد بقیه گروه‌ها را طوری قرار می‌دهیم که آنتی و هر دو محوری باشند.



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

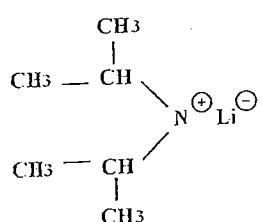


محصول دوم اصلی است اگر چه بر خلاف قاعده سایتیزف است، زیرا شرط آنتی بودن کلروهیدروژن رعایت شده است. در مثال زیر، هم شرط آنتی بودن رعایت شده است و هم شرط قاعده سایتیزف برقرار است.



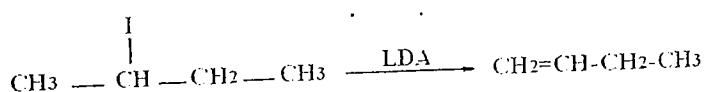
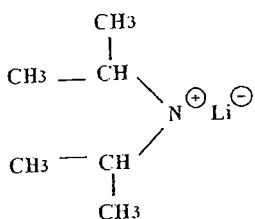
تذکر : مواردی وجود دارند که واکنش حذفی مطابق قاعده سایترزف نیست که عبارتند از :

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



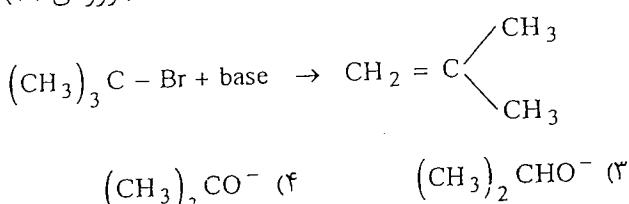
(LDA)

مثال :



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

(ورودی ۷۱)

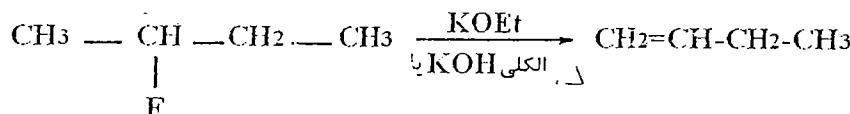


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

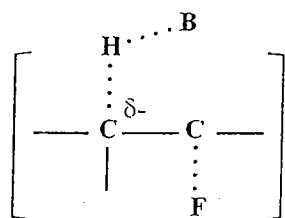
برای این که امکان واکنش جانشینی نوکلئوفیلی $\text{S}_{\text{N}} 2$ به حداقل برسد باید باز حجیم باشد تا فقط قادر به جدا کردن هیدروژن باشد.

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

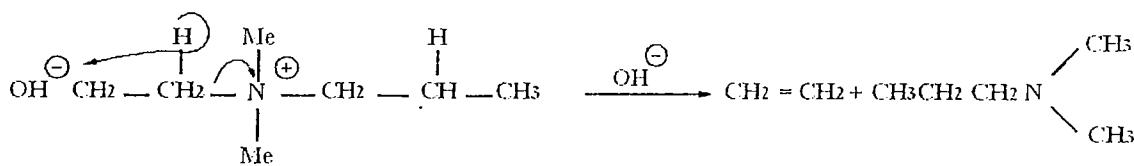
الف - اگر گروه ترک کننده فلوئور باشد:



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

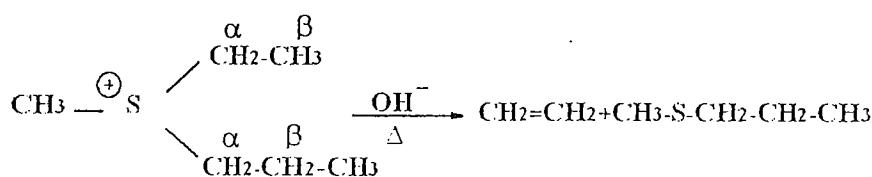


ب - نمک‌های آمونیم چهارتایی نیز حذف بر خلاف قاعده ساپتیف انجام می‌دهند. چنین حذفی حذف هافمن نامیده می‌شود. حالت گذار این حذف نیز شبه EICB است. مثال:



پروتونی کننده می‌شود که کربانیون پایدار بدهد.

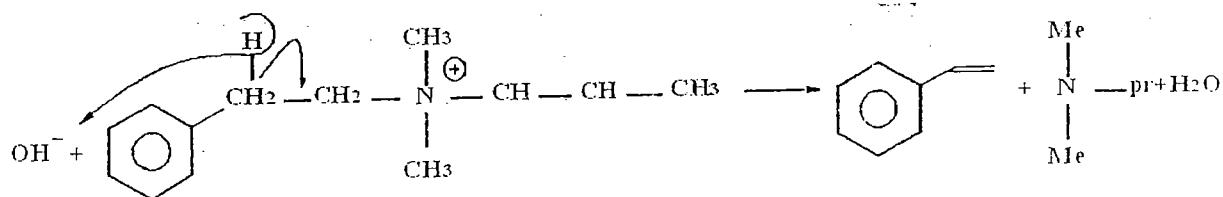
ج - یون‌های سولفونیم نیز مانند نمک‌های آمونیم چهارتایی عمل می‌کنند و آنکنی می‌دهند که مطابق با قاعده هافمن است. مثال:



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

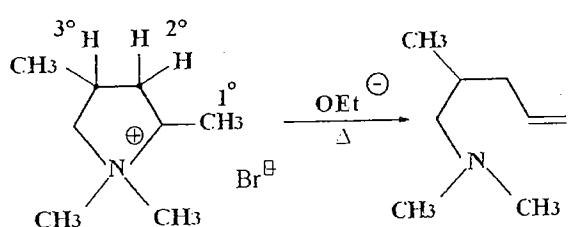
تذکر: در مورد واکنش‌های حذفی از آلکیل فلوریدها - نمک‌های آمونیم چهارتایی، یون‌های سولفونیم هیدروژن β ای را جدا می‌کنیم که منتهی به کربانیون پایدارتر شود.

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



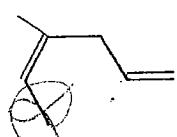
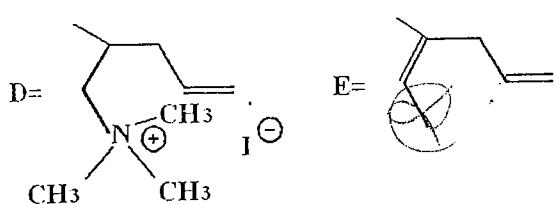
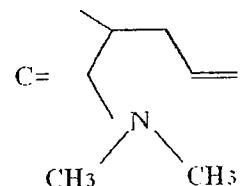
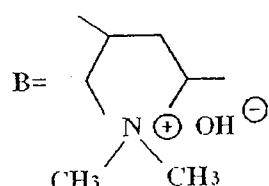
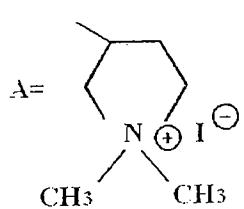
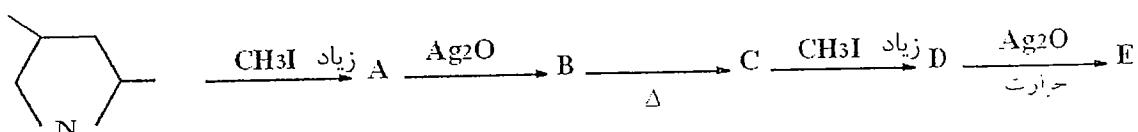
۴- اگر گروه‌های کشنده مثل NO_2 , CN , کربونیل و ... در روی کربن β حضور داشته باشند به دلیل ایجاد کربانیون پایدارتر پروتون همواره از این کربن کنده می‌شود.

تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟

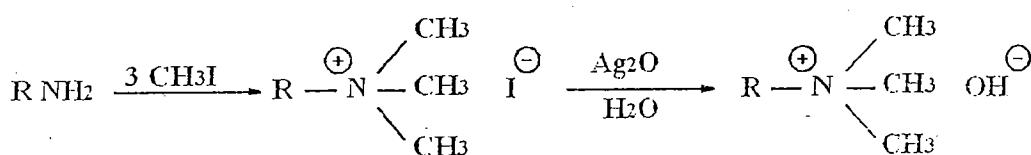


از کربنی که کربانیون نوع اول می‌دهد پروتون کنده می‌شود.

تمرین: محصول A تا E چیست؟



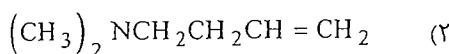
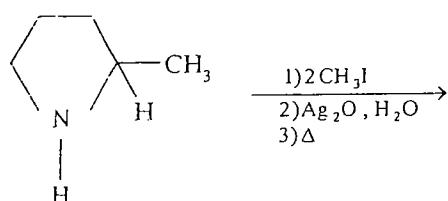
تذکر : نمکهای آمونیم نوع چهارتایی از واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی آمینها با متیل یدايد حاصل می‌شود و با افزودن Ag_2O به آن OH^\ominus به جای I^\ominus قرار می‌گیرد.



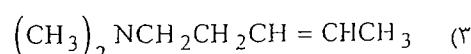
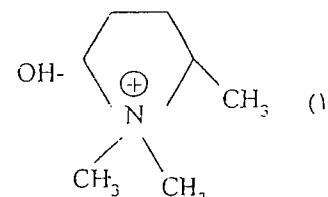
نکته : همواره در این واکنش‌ها کربانیون پایدارتر تشکیل می‌شود.

(ورودی ۱)

تمرین : محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

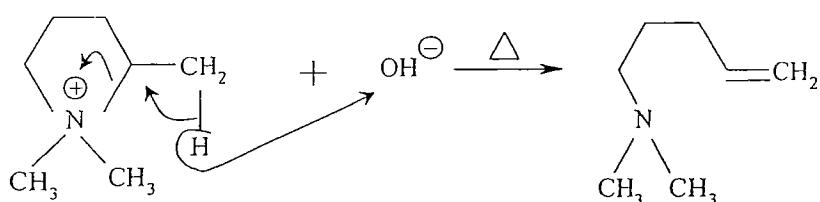
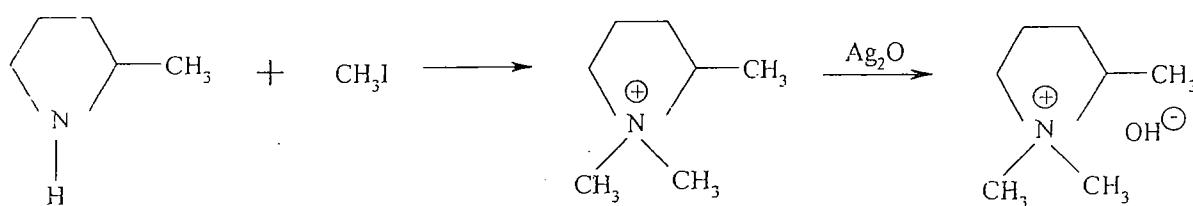


هیچ کدام



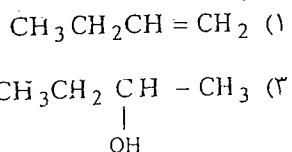
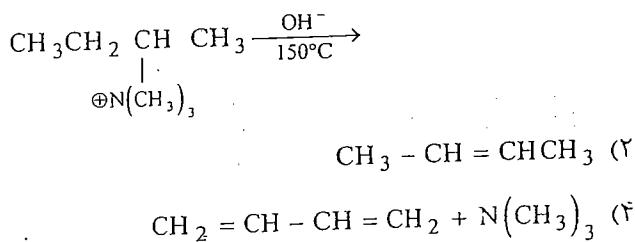
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

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

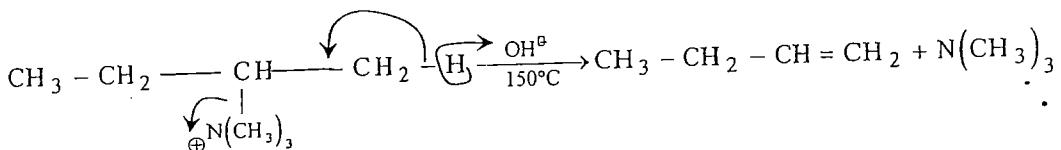


تمرین : محصول واکنش مقابله چیست؟

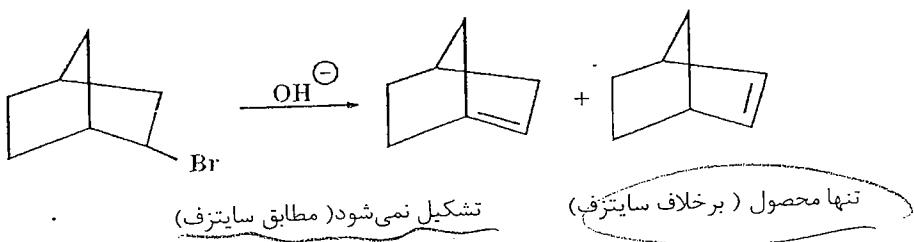
(ورودی ۷۳)



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

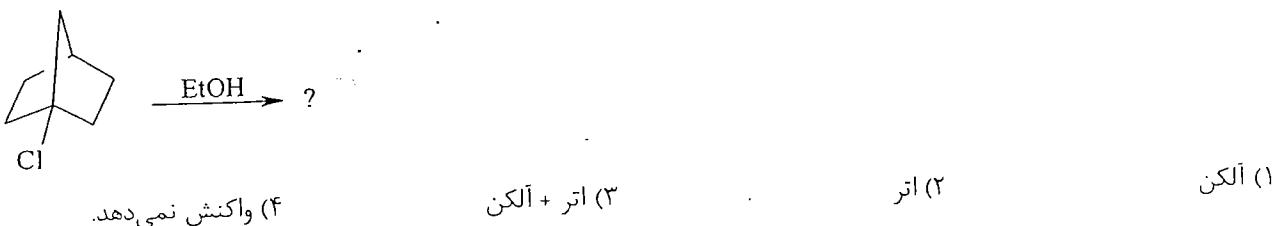


۶ طبق قاعده برت : در ترکیب‌های پلی‌سیکلیک، امکان تشکیل پیوند دوگانه در سرپل وجود ندارد. زیرا کربن حاصل پیوند دوگانه هیبرید sp^2 دارد که زاویه ۱۲۰ درجه دارد و مسطح است و امکان تشکیل آن در سرپل وجود ندارد. بنابراین چنین مواردی مطابق قاعده سایترزف نیست.



تمرین : محصول واکنش مقابله چیست؟

(ورودی ۶۹)

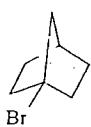


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

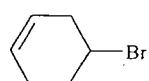
کلر در محلی قرار گرفته است که امکان حمله نوکلئوفیلی از پشت برای واکنش S_N2 وجود ندارد. زیرا ممانعت فضایی بالایی وجود دارد. برای واکنش S_N1 امکان سولولیز و ایجاد کربوکاتیون وجود ندارد. زیرا کربوکاتیون زاویه 120° دارد که در سرپل امکان تشکیل آن میسر نیست. هم چنین امکان واکنش حذفی و ایجاد پیوند دوگانه در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

(ورودی ۷۷)

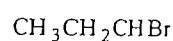
تمرین : کدام گزینه بر حسب افزایش سرعت واکنش حذفی E2 در محیط بازی مربوط شده است؟



(A)



(B)



(C)

B > C > A (۱)

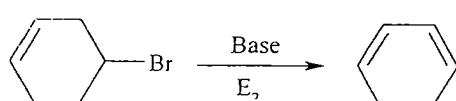
C > A > B (۳)

A > B > C (۲)

C > B > A (۴)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

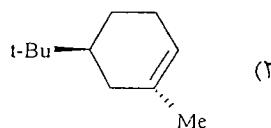
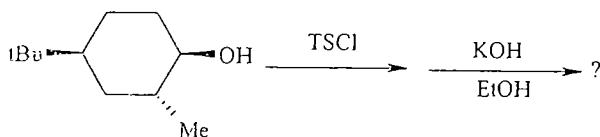
در ترکیب A امکان تشکیل پیوند دوگانه در سر پل نسبت پس اصلاً واکنش نمی‌دهد در ترکیب C آلان تشکیل می‌شود. ولی در ترکیب B چون پیوند دوگانه مزدوج حاصل می‌شود سریعتر است.



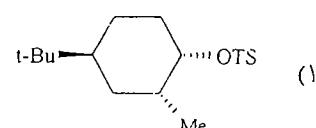
(پیوند دوگانه مزدوج به دلیل رزونانس موجب پایداری می‌شود.)

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

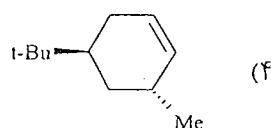
تمرین : محصول عمده واکنش زیر کدام است؟



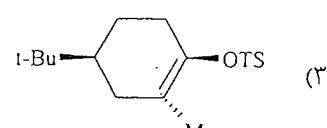
(۲)



(۱)



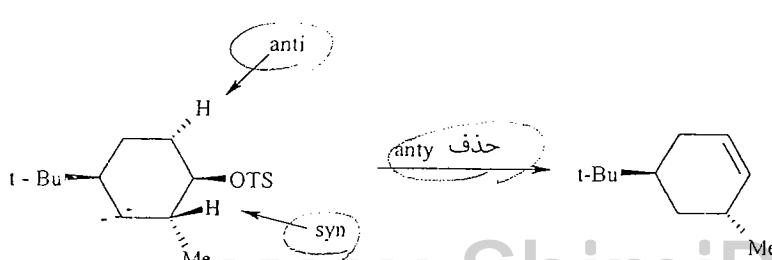
(۴)



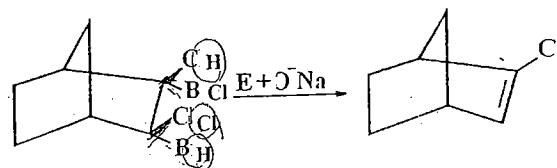
(۳)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

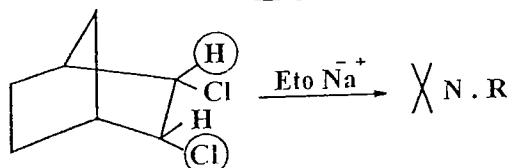
ابتدا الكل توسیله می‌شود:



۱- ترکیبات پلی سیکلیک:

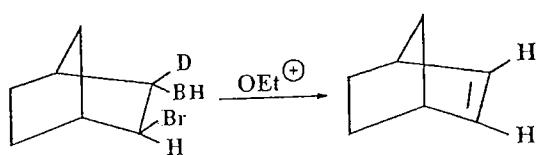


زاویه بین H و کلر صفر درجه است پس حذف سین صورت گرفته است.



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

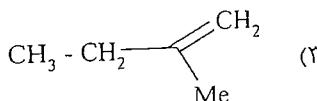
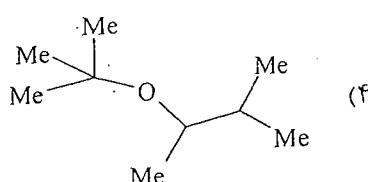
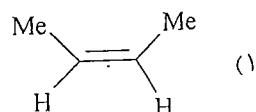
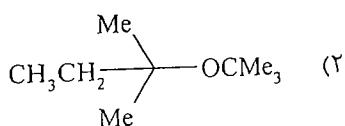
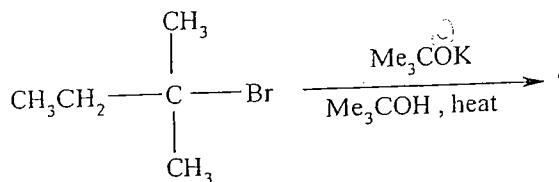
تمرین : محصول واکنش زیر حست؟



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

تمرین : محصول عمده واکنش زیر کدام است؟

(۸۶) ورودی



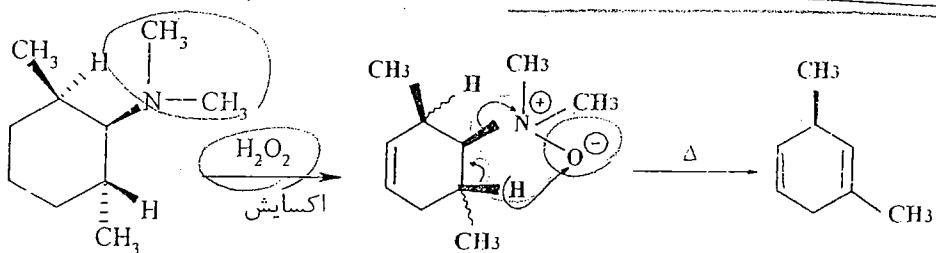
حل : با توجه به اینکه باز حجیم است (OK^+) ، لذا واکنش حذف را به جای S_N^2 ترجیح می‌دهد و آنکه به دست

می آید. و گزینه ۳ صحیح است.

۲- حذف کپ:

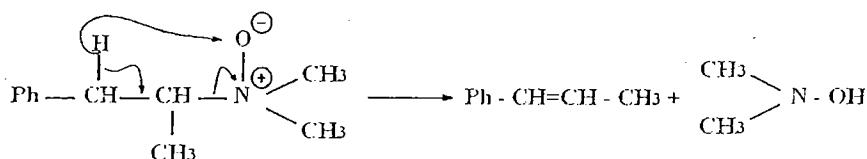
نماینده، است که در آن حذف سین ها صورت می‌گیرد. N- اکسیدها این حذف را انجام می‌دهند. برای انجام این واکنش نیازی به

باز خارجی نیست. N_ اکسیدها از اکسایش آمینهای نوع سوم حاصل می‌شود.



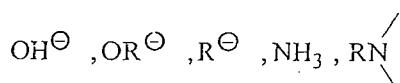
در اینجا نیز حالت گذار شبه EICB است زیر پیوند N-C قوی است. ضمن اینکه هیدروژن بالای نسبت به O^{H} آنتی است و O^{H} نمی‌تواند آنرا جدا کند.

نکته: د. این واکنش نیز^۰ پیوتوزی را جدا می‌کند که اسیدی‌تر است. مثال:



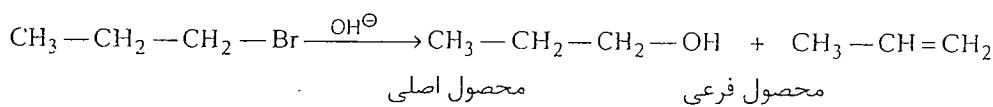
مقایسه بین S_N^2 و $E2$:

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

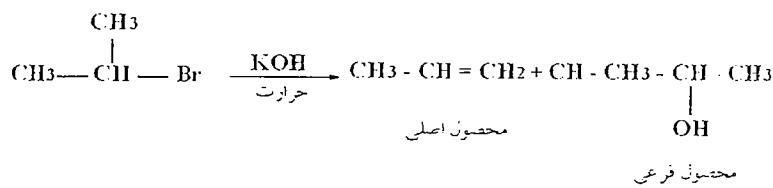


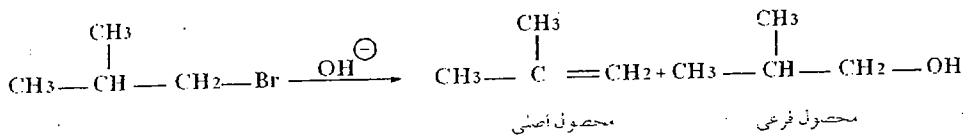
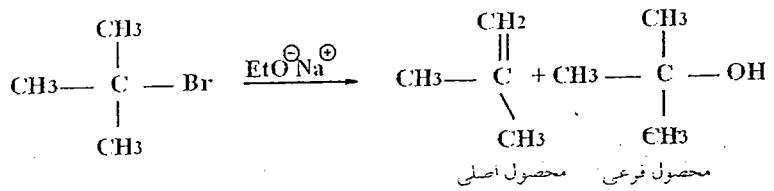
در مورد این ترکیبات باید به نوع آلکیل هالید توجه شود تا مشخص شود که S_N2 روی می دهد یا $E2$:

- ۱- اگر آلکیل هالید نوع اول بدون ازدحام فضایی باشد محصول عمده، حاصل از S_2 است و خاصیت نوکلئوفیلی بر خاصیت بازی غال است.

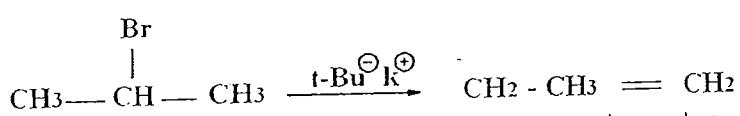
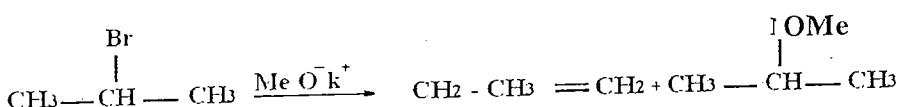


- ۲- اگر آکیل هالید نوع سوم، دوم یا اول ازدحام دار باشد محصول عمده، حاصل از E2 (حذفی) است و محصول S_N^2 فرعی است.





۳- اگر باز حجیم باشد، نمی‌تواند برای واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ خود را به مرکز واکنش برساند پس پروتون را می‌کند و محصول حذف E_2 را می‌دهد.



واکنش‌های حذف تک مولکولی (EI) :

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

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

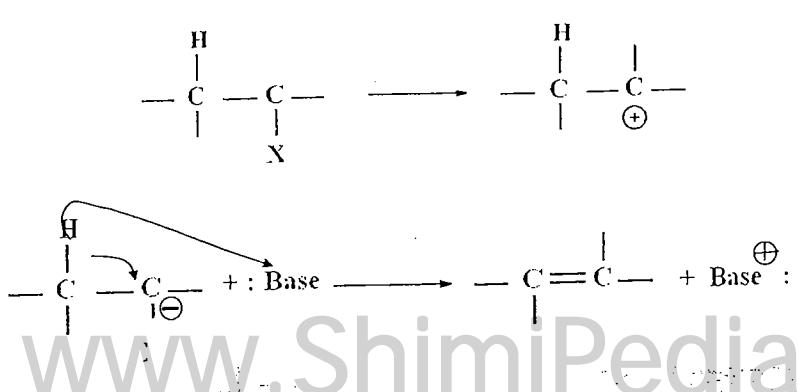
۲- ترتیب واکنش پذیری آلکیل هالیدها $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ می‌باشد که به دلیل پایداری کربوکاتیون حدوات است.

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

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

مکانیسم EI :

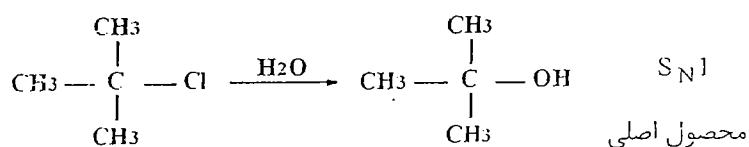
ابتدا کربوکاتیون تشکیل می‌شود و سپس کربوکاتیون حاصل تحت اثر باز آلکن می‌دهد.



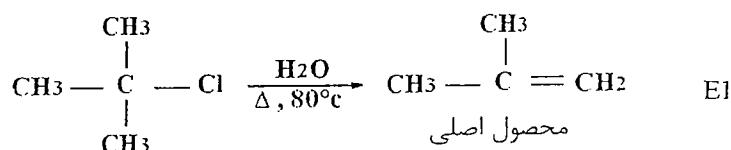
تشخیص $E1$ و S_N1 از یکدیگر:

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

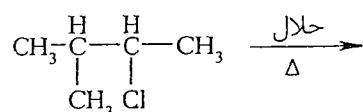
مثال :



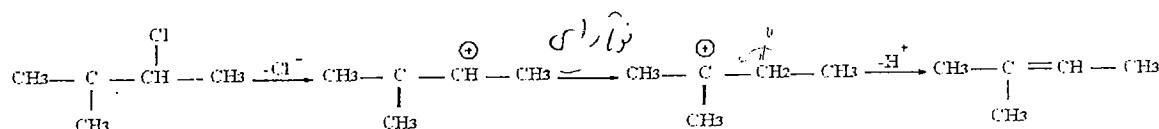
تذکر: وقتی دما را ننویسند یعنی دمای اتاق است.



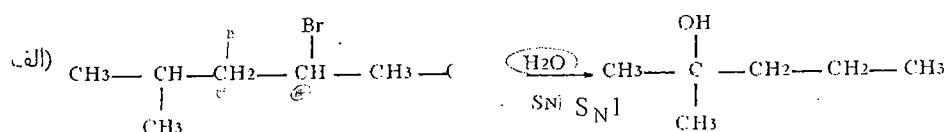
تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



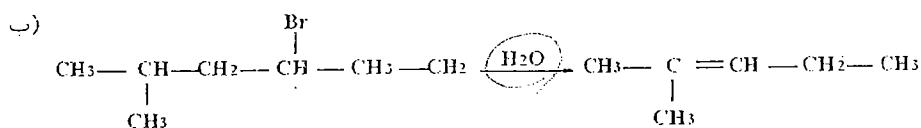
حل:



تمرین: محصول واکشن‌های زیر چیست؟



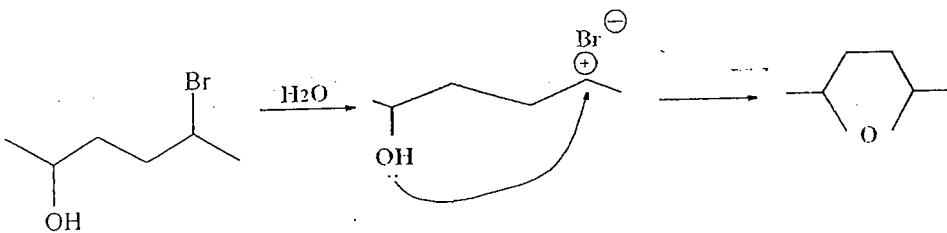
واکنش S_N1 همراه با نوآرایی روی می‌دهد (دمای اتاق).



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

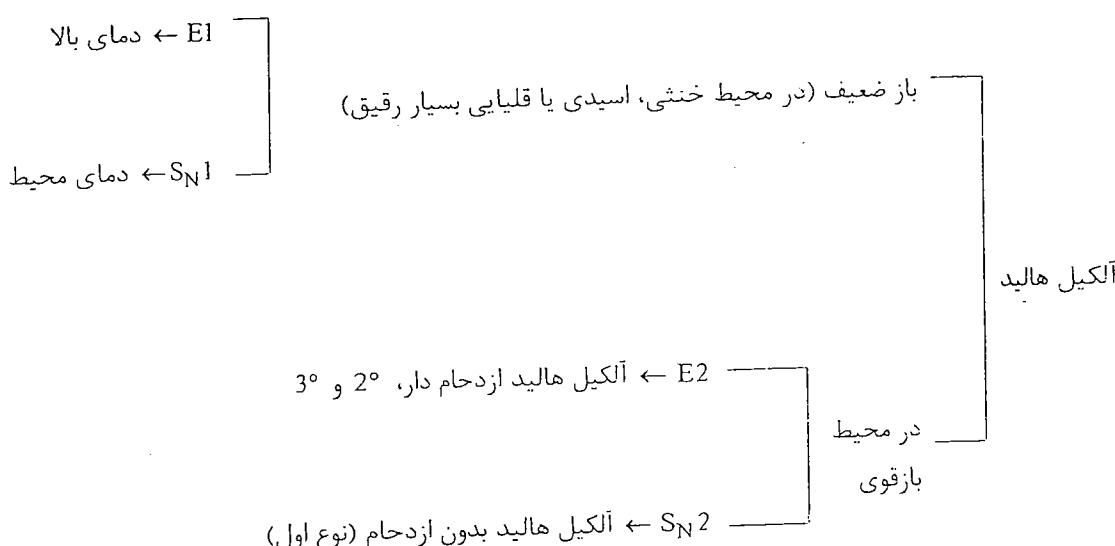


واکنش S_N1 است که ابتدا کربوکاتیون تشکیل شده و پس S_N1 درون مولکولی می‌دهد. یعنی:

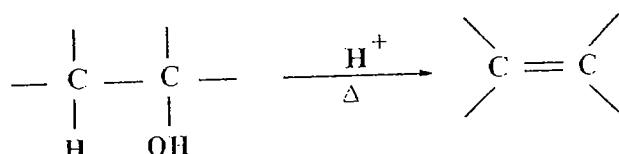


نکته: واکنش‌های درون مولکولی مجاز است که منتهی به حلقه‌های پنج‌ضلعی یا شش‌ضلعی شوند.

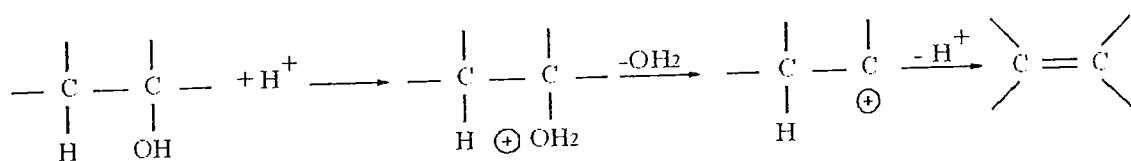
خلاصه مهم:



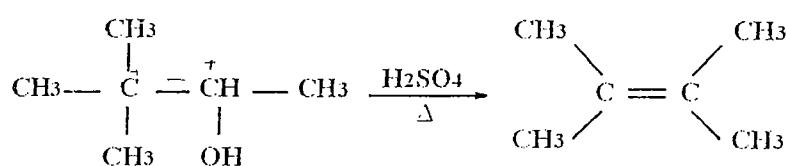
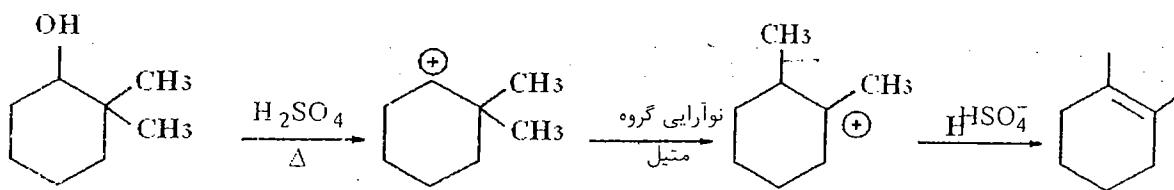
۲- دومین روش تهیه آلکن‌ها آبگیری از الکل‌ها: از حرارت دادن الکل‌ها در محیط اسیدی غلیظ آلکن تهیه می‌شود.



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



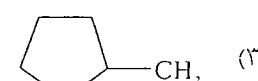
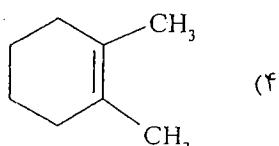
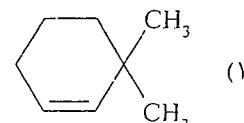
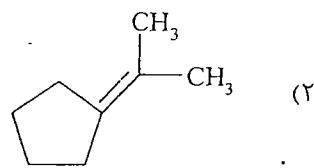
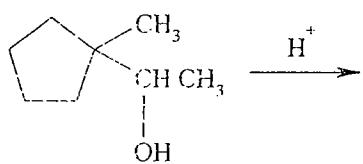
مثال :



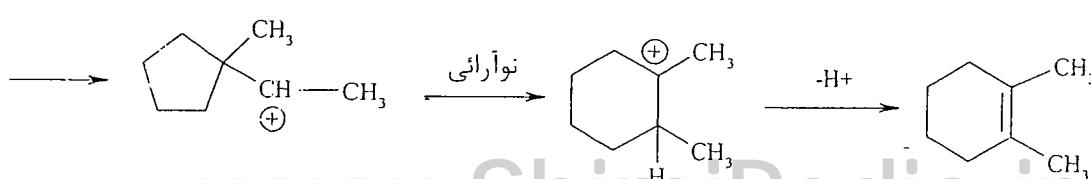
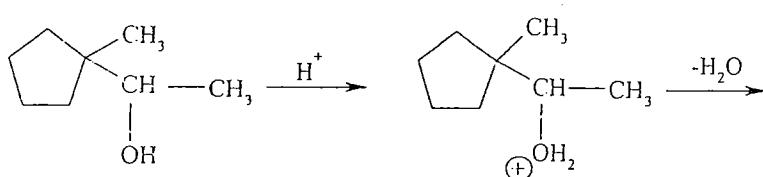
نکته: در اینجا نیز تشکیل پیوند دوگانه بر اساس قاعده سایترف است.

(ورودی ۷۴)

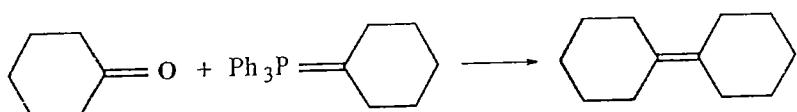
تمرین: محصول اصلی واکنش مقابله کدام است؟



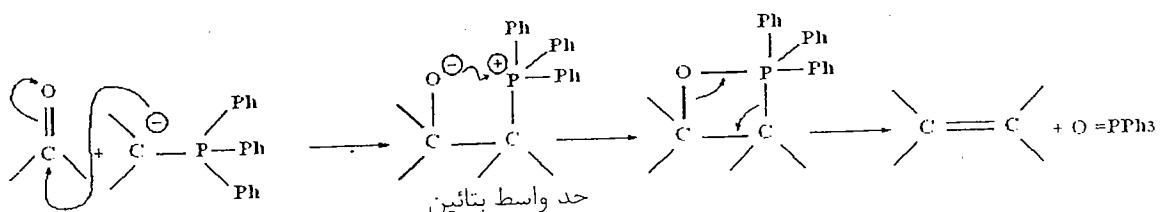
حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



۳- سومین روش تهیه آلکن‌ها و معروف‌ترین روش تهیه آن‌ها استفاده از واکنش ویتیگ است.



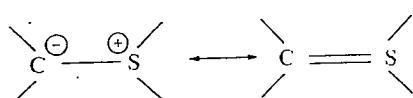
mekanizmum واکنش ویتیگ :



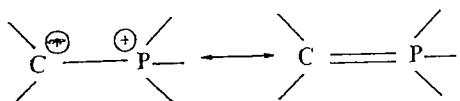
تذکر : فسفر تمایل زیادی به جذب اکسیژن دارد.

در واکنش ویتیگ ترکیبی به نام ایلید شرکت می‌کند. ایلیدها ترکیباتی هستند که در آن‌ها یک عنصر هتروواتم که بار مثبت دارد به کربن حامل بار منفی متصل است. معروف‌ترین ایلیدها، ایلیدهای فسفر، گوگرد و نیتروژن هستند. ایلیدهای فسفر و گوگرد دارای دو فرم رزنانسی هستند ولی در ایلید نیتروژن، به دلیل این‌که نیتروژن اوربیتال d ندارد فرم رزنانسی وجود ندارد. پس ایلیدهای گوگرد و فسفر از ایلید نیتروژن پایدارتر هستند.

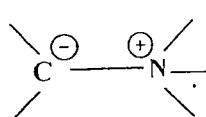
ایلید گوگرد



ایلید فسفر

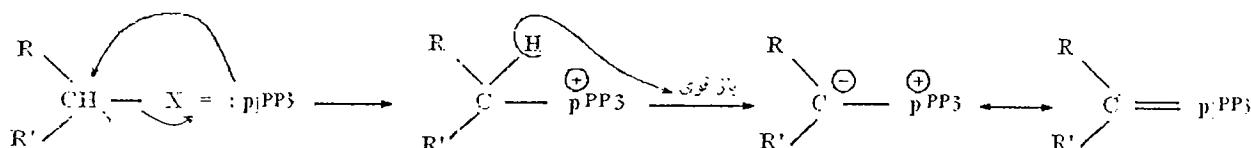


ایلید نیتروژن



روشن تهیه ایلیدها :

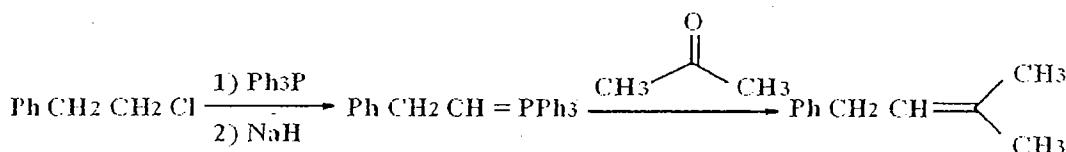
با استفاده از آلکیل هالیدهایی که نوع اول یا دوم هستند (یعنی کربن حامل، هالوژن حداقل یک هیدروژن دارد) می‌توان ایلید تهیه کرد:



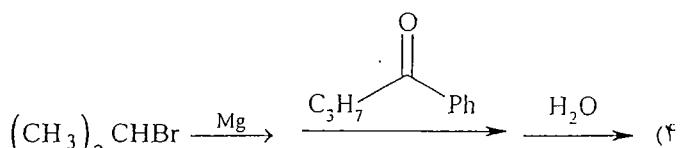
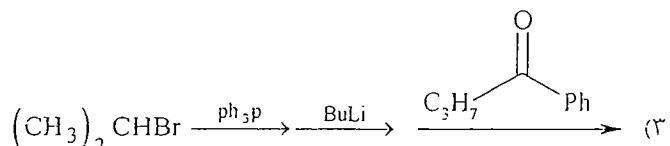
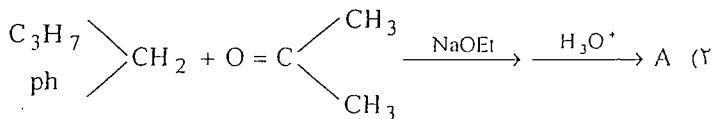
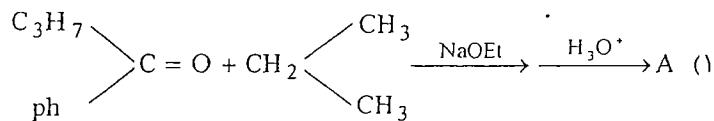
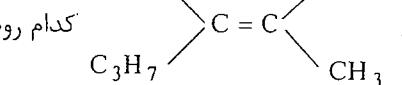
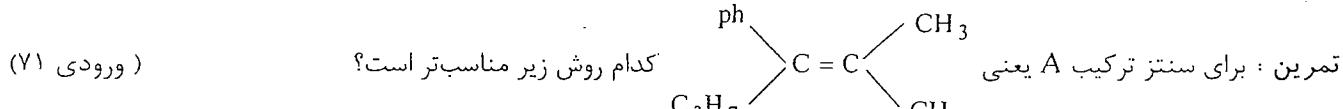
نکات:

- بازهای قوی مورد استفاده برای جدا کردن پروتون اسیدی، بازهایی مثل Li^+ ، n-BuLi ، NaH ، یا LDA (لیتیم دی ایزوپروپیل آمید) است.

مثال:

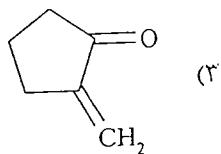
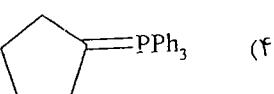
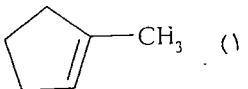
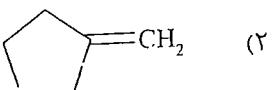
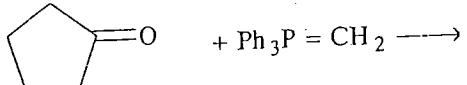


- تری فنیل فسفین یک نوکلئوفیل است:

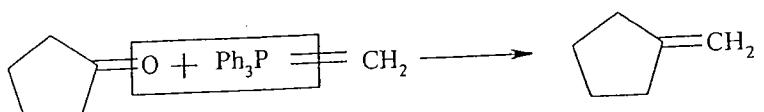


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

تمرین : محصول اصلی واکنش زیر چیست؟

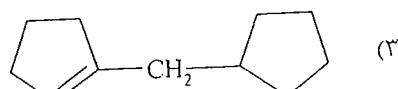
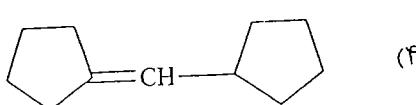
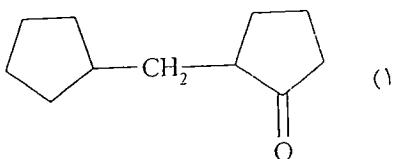
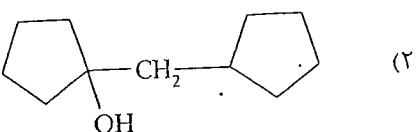
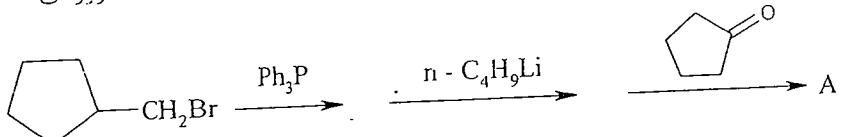


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

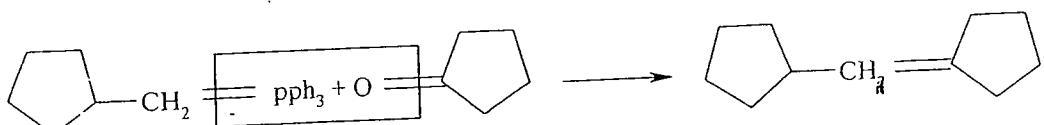
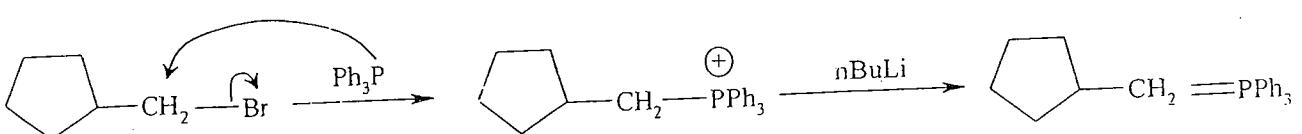


تمرین : ساختمان محصول مقابل کدام است؟

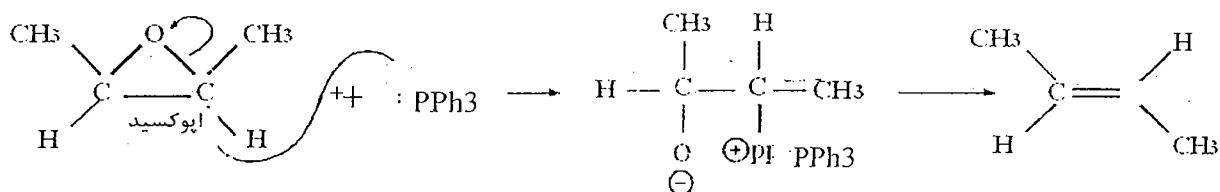
(۷۸) درودی



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



میتل‌ها با هم سیس هستند.

حد واسط بتائین

ایزومترانس

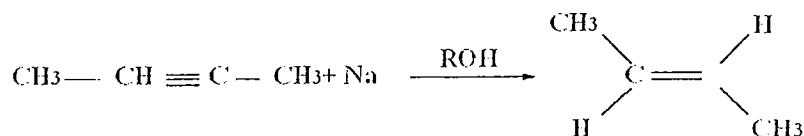
تذکر : در ماده اولیه میتل‌ها سیس هستند. بعد از حمله نوکلئوفیلی PPh_3 برای تشکیل حد واسط بتائین، چرخش صورت می‌گیرد. در نتیجه متیل‌ها با هم ترانس می‌شوند و آلان حاصل ترانس است.

۴- روش چهارم تهیه آلان‌ها - احیای آلان‌ها :

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

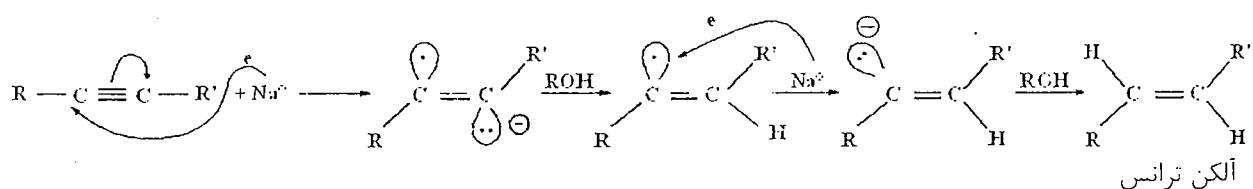


مثال :

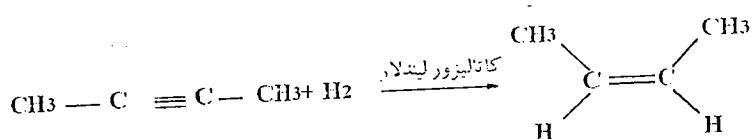
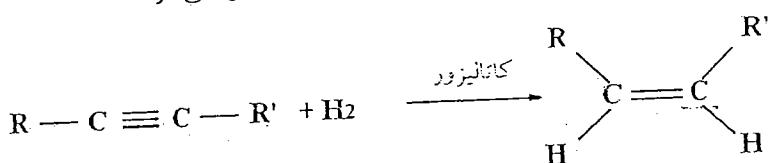


تذکر : فلزات گروه اول است.

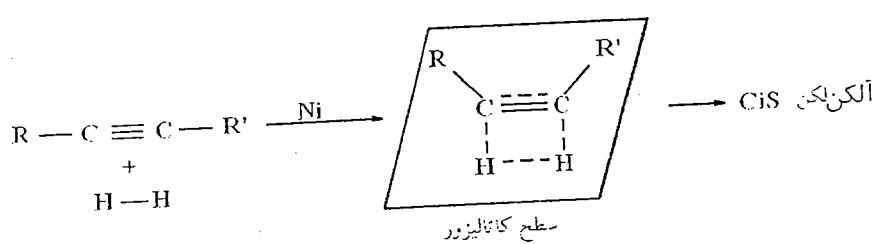
مکانیسم :



ب) احیا توسط هیدروژن دار شدن در حضور کاتالیزور، که منجر به تهیه الکن سیس می‌شود:



مکانیسم:

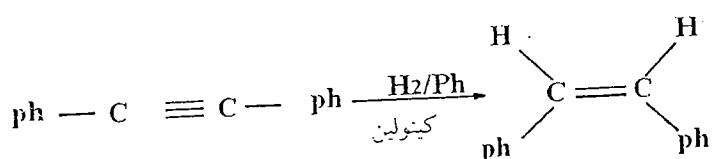
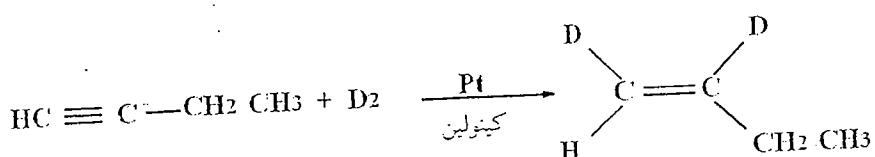


مواد واکنش‌دهنده به سطح کاتالیزوری می‌چسبند و پیوندهایی که باید شکسته شوند، ضعیف گشته و پیوندهایی که باید تشکیل شوند کمی تشکیل می‌شود. پس افزایش به صورت سیس است.

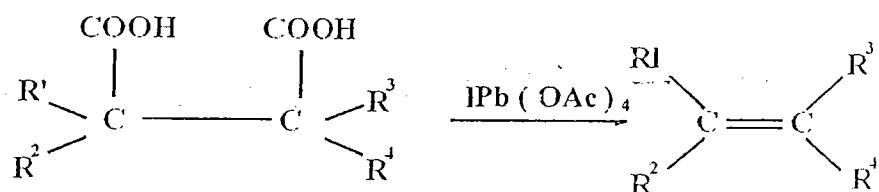
نکات:

- ۱- کاتالیزورهای مورد استفاده Pd، Pt، Ni (یا Pd تشدید شده روی کربن) است. همچنین از کاتالیزور لیندلار نیز استفاده شده است.
- ۲- برای جلوگیری از تبدیل الکن به الکان مربوطه فعالیت کاتالیزور را با افزودن سم کاتالیزور به آن، کم می‌کنند تا محصول، در مرحله الکن باقی بماند. سم کاتالیزور از ترکیبات گوگرد، جیوه یا ترکیب کینولین است.

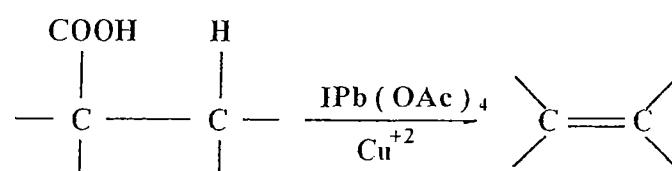
مثال:



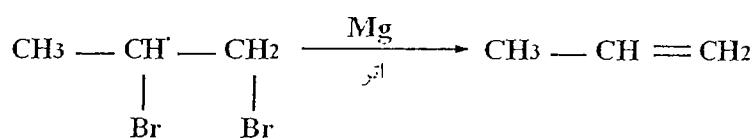
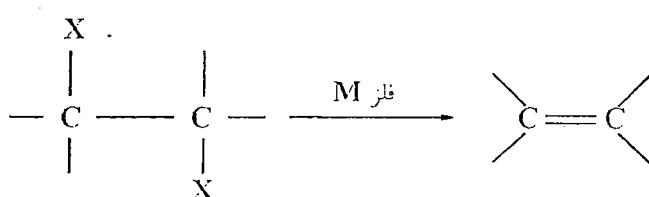
۵- وش، دیگر تهیه آلکن‌ها استفاده از دی‌اسیدهای مجاور در حضور استات سرب IV است.



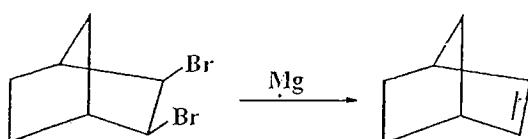
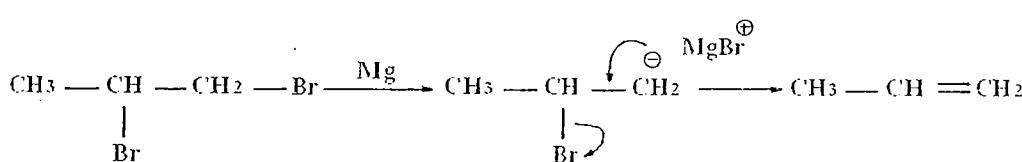
۶- دیگر تهیه آکرها، استفاده از اسیدهای کربوکسیلیک در حضور استات سرب IV و ترکیبات مس II است.



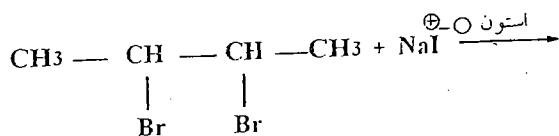
۷- استفاده از دی‌هالیدهای مجاو، هم در حضور فلزات گروه اول، دوم یا Zn و Sn نیز روشی برای تهیه آکن‌ها است.



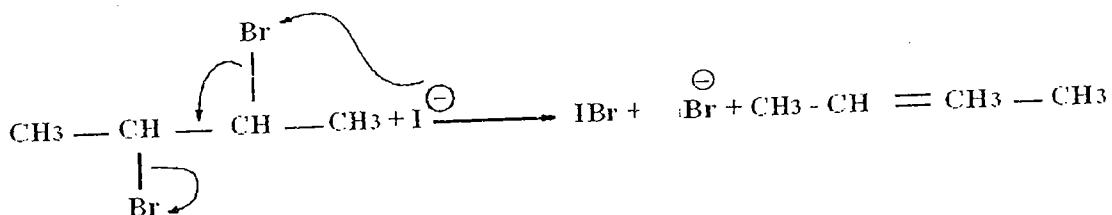
مثال :



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



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



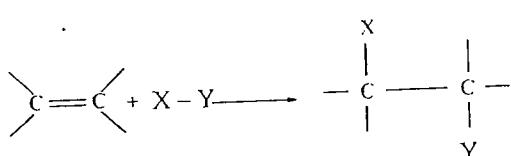
واکنش های آلکن ها

واکنش های آلکن ها شامل دو دسته است:

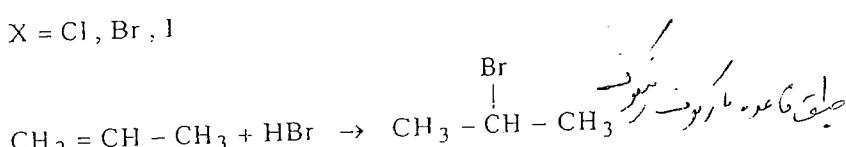
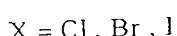
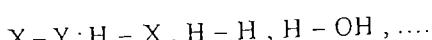
- ۱- واکنش های افزایشی به پیوند دوگانه
- ۲- واکنش های اکسایش و کاهش

(۱) واکنش های افزایشی

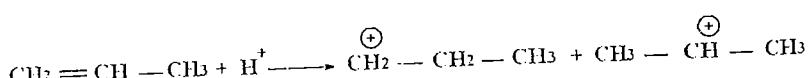
در این واکنش ها یک مولکول آلکن افزوده می شود و منتهی به محصول می شود.



مثال :



قاعده مارکوف نیکوف: در واکنش های افزایش بر پیوند دوگانه جزء (+) به کربنی می چسبید که هیدروژن بیشتری دارد. یعنی جاصل این افزایش کربوکاتیون پایدارتر است یعنی:

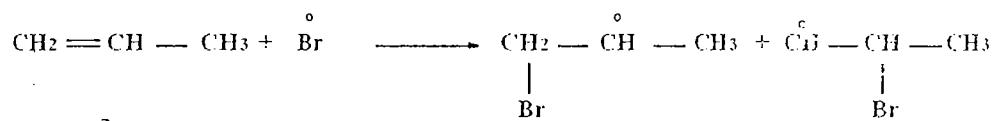
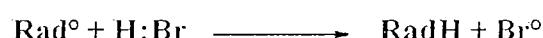
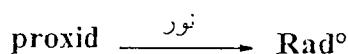


کربوکاتیون پایدار

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

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

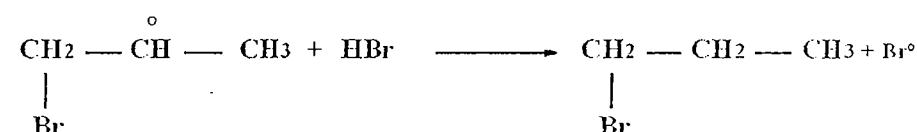
افزایش HCl و HI به پیوند دوگانه همیشه به صورت یونی است و H^+ و Cl^- یا I^- ایجاد می‌کنند. ولی HBr بسته به شرایط (در حضور پراکسیدها) می‌تواند به صورت رادیکالی نیز عمل کند. مکانیسم افزایش HBr به آلن‌ها در حضور پراکسید:



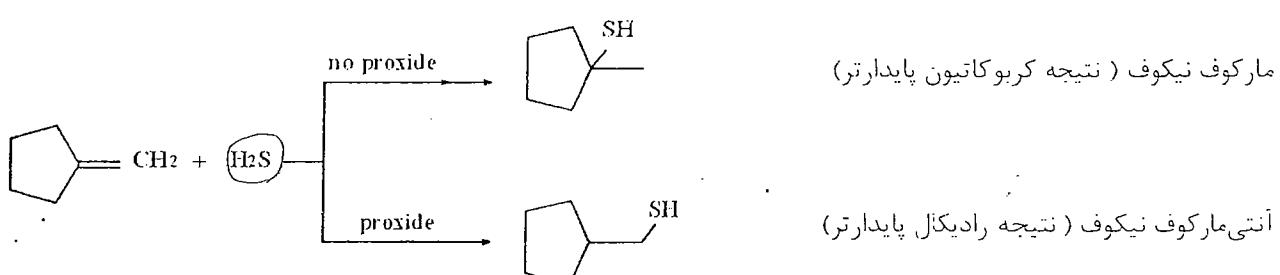
رادیکال (2°)

رادیکال (1°)

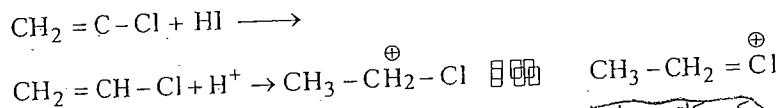
ناپایدار تشکیل نمی‌شود.



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

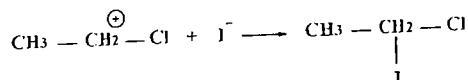


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

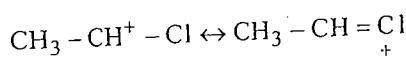


کربوکاتیون پایدار

به دلیل فرم رزنانسی که در آن تمام اتمها در لایه آخر خود هشت تایی هستند.

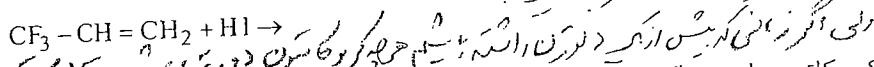


هالوژن ها کشنده الکترون هستند. اما اگر هالوژنی در کنار کربن حامل بار (+) باشد از طریق دادن زوج الکترون غیرپیوندی خود آن را پایدار می کند. یعنی هالوژن با دادن زوج الکترون و ایجاد فرم رزنانسی که در آن تمام اتمها هشت تایی هستند، کربوکاتیون را پایدار می کند. $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{Cl}^+$ فرم پایداری رزنانسی است.

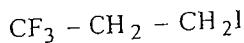


ولی کربوکاتیون $\text{CH}_2^+ - \text{CH} - \text{Cl}$ به دلیل اثر القایی کشنده الکترون کلر ناپایدار است.

تمرین : محصول واکنش زیر را بنویسید:

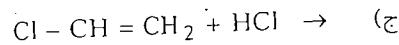
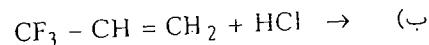
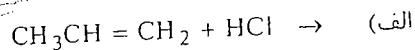


حل : به دلیل اثر القایی کشنده سه فلوئور کربوکاتیون باید حداقل فاصله از گروه CF_3 داشته باشد.



تمرین : کدامیک از واکنش های زیر از قاعده مارکوف نیکوف پیروی می کند؟

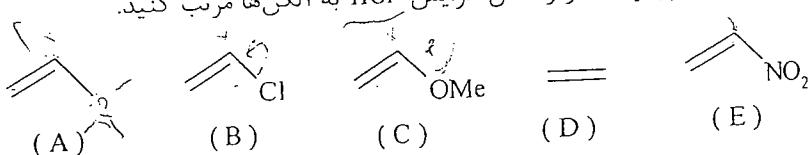
(۶۸) ورودی



۱) الف و ج ۲) فقط الف

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

تمرین : ترکیبات زیر را بر حسب سرعت شرکت در واکنش افزایش HCl به آلکن ها مرتب کنید.



حل :

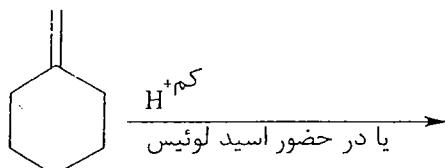


C: اکسیژن با رزنانس و دادن زوج الکترون شدیداً آن را پایدار می کند.
کربوکاتیون ارجی در C، N را که باشد برقرار است

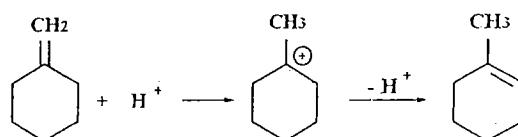
B : کلر کشنده الکترون است و سرعت تشکیل آن را کاهش می‌دهد ولی وقتی تشکیل شده جهت تشکیل آن را به سمتی سوق می‌دهد که کربوکاتیون حاصل از بین دو کربوکاتیون ممکنه پایدارتر باشد.

E : NO_2 با کشنیدگی الکترون کربوکاتیون را ناپایدار می‌کند.

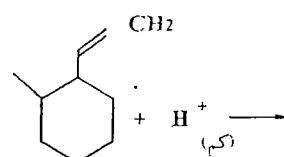
تمرين : محصول واکنش زیر چيست؟



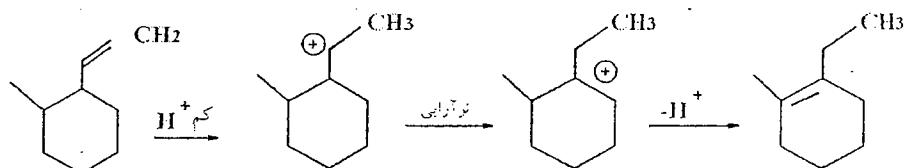
در غلظت کم H^+ ابتدا کربوکاتیون تشکیل شده که با نوازی به کربوکاتیون پایدارتر تبدیل می‌شود پس با از دست دادن H^+ دوباره آلکن حاصل می‌شود. یعنی :



تمرين : محصول واکنش زیر چيست؟



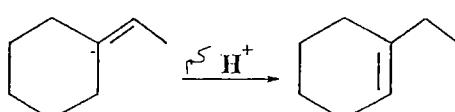
حل :



آلکن براساس قاعده سایترف تشکیل می‌شود.

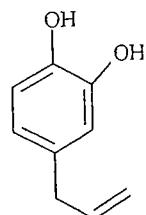
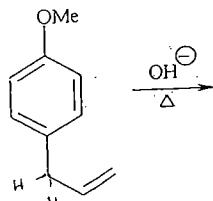
نکته : پیوند دوگانه اگزوسیکلیک در مقایسه با پیوند اندوسیکلیک باعث ناپایداری سیستم می‌شود و سعی دارد در صورت امکان به

پیوند اندوسیکلیک تبدیل شود. مانند :

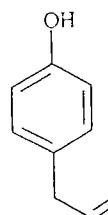


تمرين : محصول واکنش زیر عبارتست از:

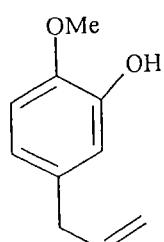
(ورودی ۶۸)



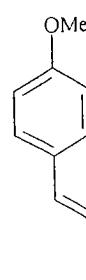
(۲)



(۱)

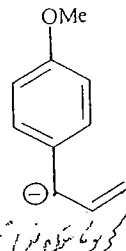
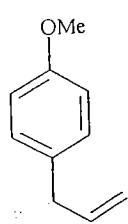


(۴)

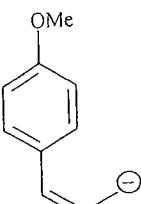


(۳)

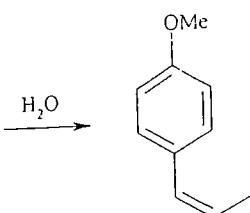
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



نوآرایی



کروماتیک نیز

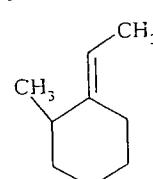
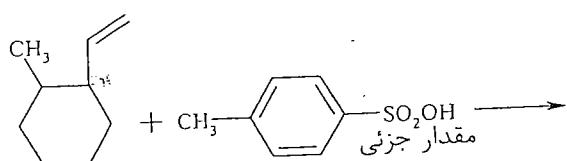


آ

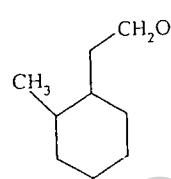
آلکن پایدارتر، زیرا پیوند دوگانه مزدوج با حلقه است.

تمرين : محصول واکنش مقابل کدام است؟

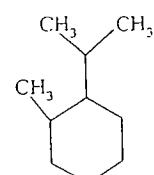
(ورودی ۷۲)



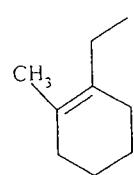
(۲)



(۴)

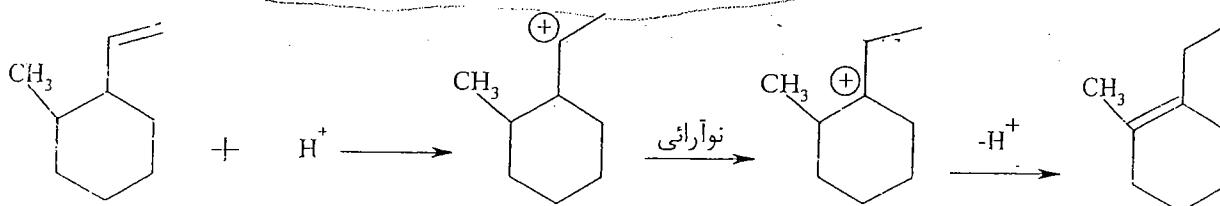


(۱)



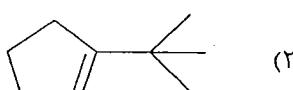
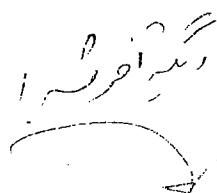
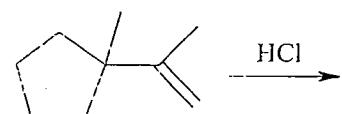
(۳)

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.
کل حضور مقادیر کم H^+ یا در حضور OH^- و بازهای دیگر آلکن ناپایدار به آلکن پایدارتر تبدیل می شود.

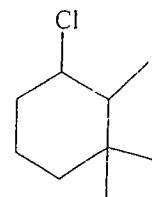


(ورودی)

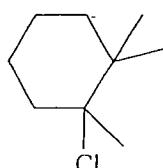
تمرین : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



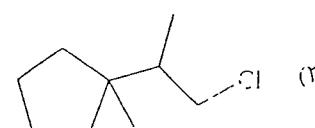
(۲)



(۱)

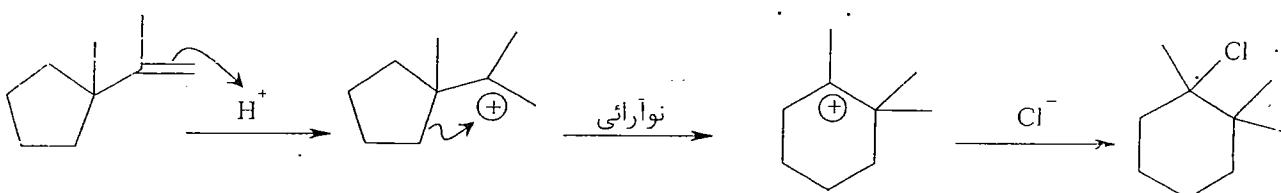


(۴)



(۳)

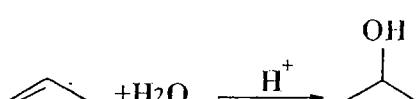
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



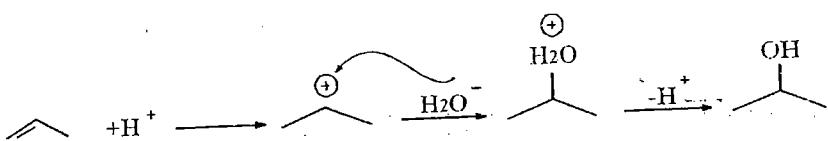
کربوکاتیون پایدارتر طبق مارکوف نیکوف

افزایش آب به آلکن ها:

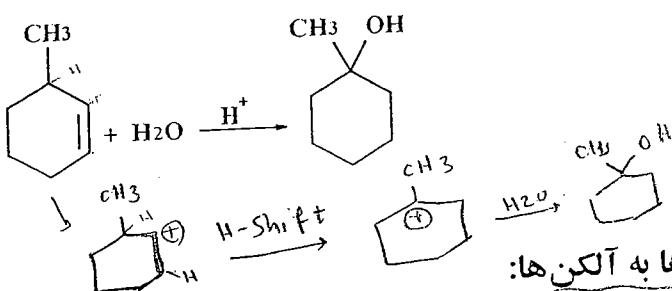
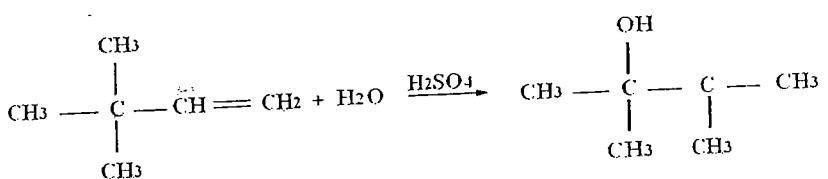
محصول این واکنش التل است. واکنش توسط اسید کاتالیز می گردد و افزایش طبق قاعده مارکوف نیکوف است. در عزم حضور اسید واکنش انجام نمی شود.



مکانیسم آن به صورت زیر است:



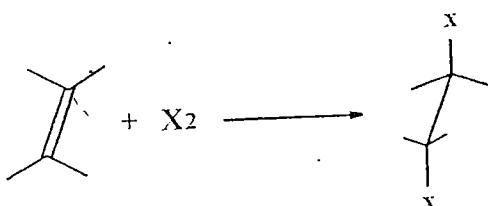
با توجه به ایجاد کربوکاتیون امکان نوآرایی وجود دارد.



افزایش هالوژن‌ها به آلکن‌ها:

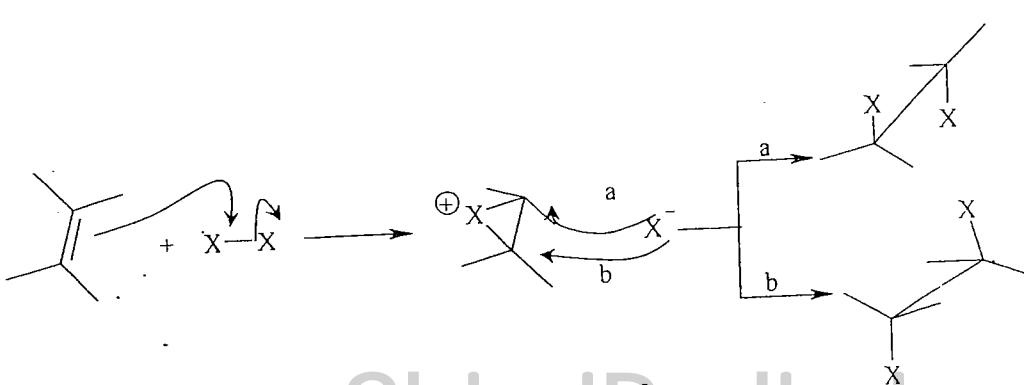
افزایش هالوژن به پیوند دوگانه و سه گانه یکی از روش‌های شناسایی این پیوندها است (بیرنگ شدن برم در تراکلریدکرین). روش دیگر شناسایی پیوند دوگانه یا سه‌گانه واکنش با پرمنگات پتابسیم است. در صورتی که هر دو روش نتیجه مثبت بدهد، در ترکیب پیوند غیرشیائی داریم. لزب MnO_4^- (سرمه در اسید) باشد.

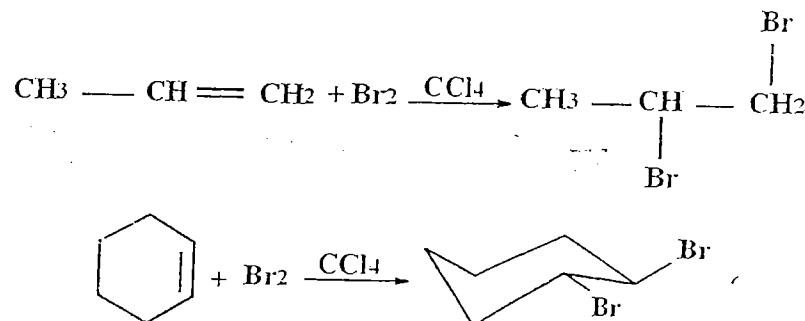
در مورد افزایش هالوژن‌های Cl و Br و I به پیوند دوگانه، افزایش آنتی است و واکنش فضا ویژه است. یعنی اینکه یک ایزومر هندسی یک محصول فضایی خاص را می‌دهد.



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

مثال:





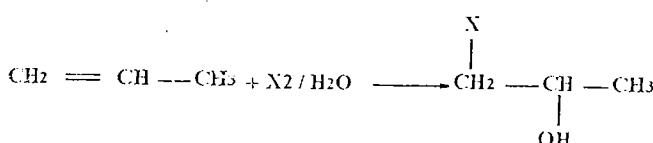
التبیر اینجا کسرل آئی (ارد ۲ - کبرور - کبری) $\xrightarrow{\text{X}} \text{X}\text{H}_5\text{Br}$ استوایی کردن کردن ایزومری ایزومری ایزومری

نکات:

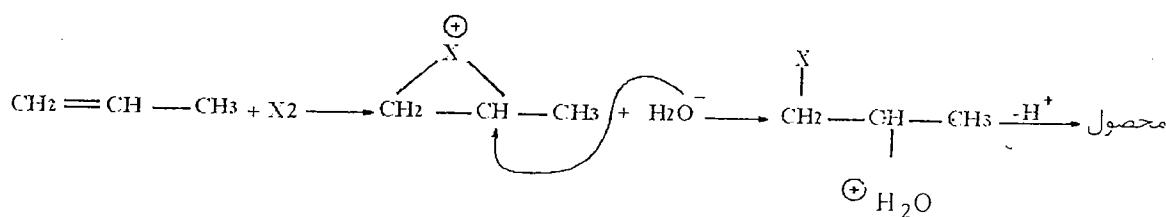
- ۱- در مورد افزایش فلوئور کربوکاتیون پل دار ایجاد نمی شود بلکه کربوکاتیون آزاد تشکیل می شود که احتمال حمله F^- از دو طرف وجود دارد. پس واکنش فضا ویژه نیست.

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

مثال:

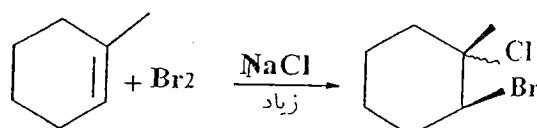


mekanisem-e-in-vakansh-be-surat-zir-ast:

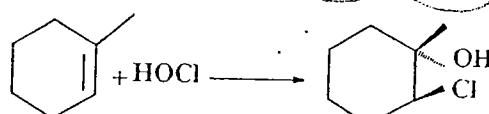


H_2O به کربنی حمله می کند که بار مثبت بیشتری روی آن مستقر است یعنی کربوکاتیون نوع بالاتر است.

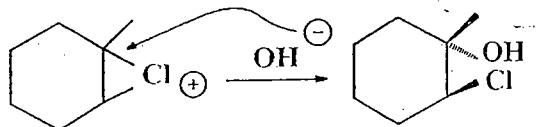
تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



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

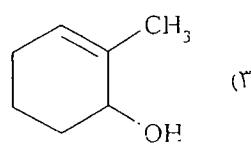
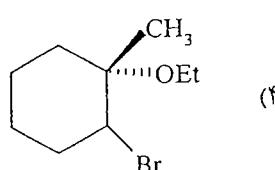
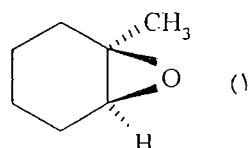
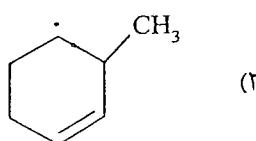
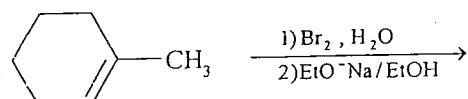


ابتدا یون کلرونیوم تشکیل می‌شود که مورد حمله OH^- قرار می‌گیرد.

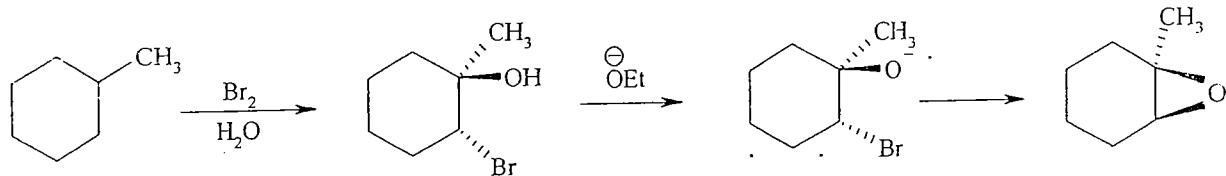


(ورودی ۷۵)

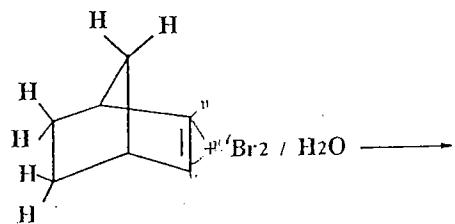
تمرين : محصول واکنش مقابله کدام است؟



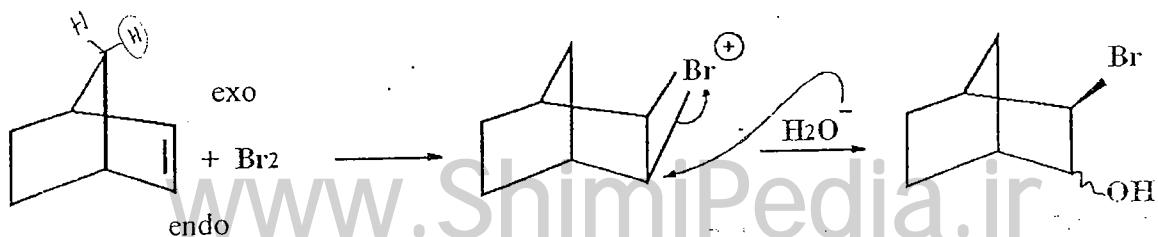
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



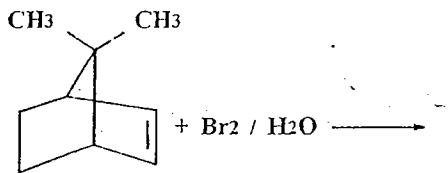
تمرين : محصول واکنش زیر چیست؟



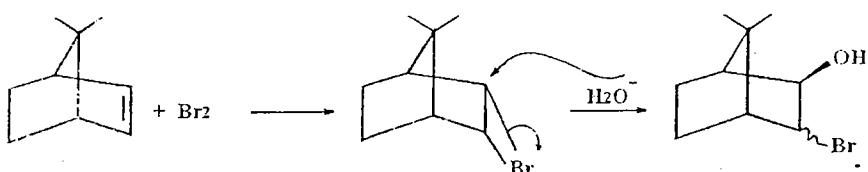
حل : یون هالوئنیوم همیشه در جای خلوت تشکیل می‌شود. در این ترکیب در سطح exo پل، یک کربن وجود دارد که یک هیدروژن در سمت پیوند دوگانه دارد. ولی در سطح endo پل دو کربن وجود دارد که دو هیدروژن در سمت پیوند دوگانه دارد در نتیجه ممانعت فضای بیشتری دارد. پس یون هالوئنیوم در سمت exo تشکیل می‌شود.



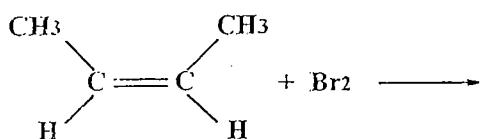
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



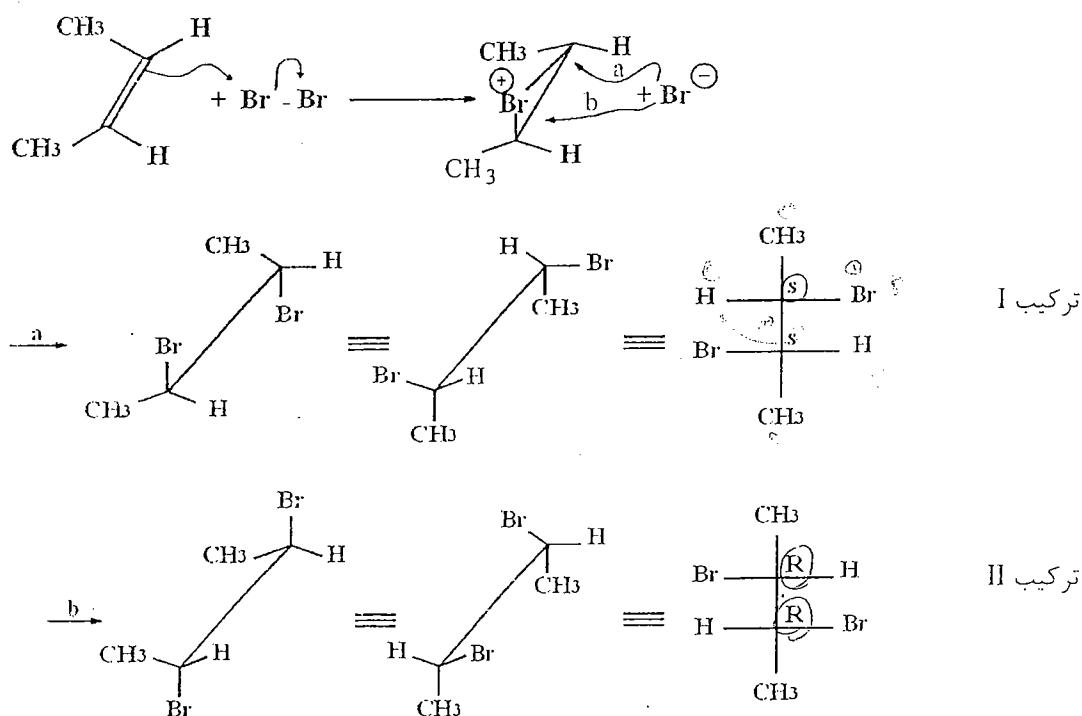
حل : در اینجا حلقه یون برمونیم به دلیل ممانعت فضایی گروه متیل در سطح endo تشکیل می‌شود.



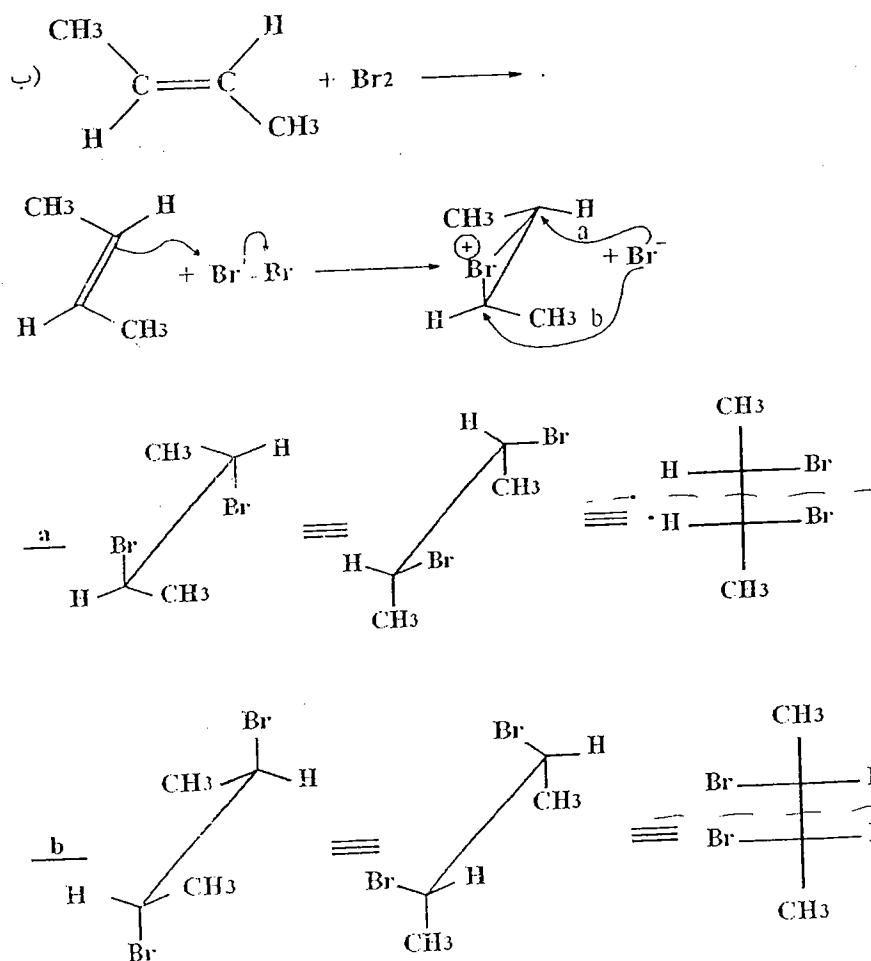
تمرین : محصول واکنش‌های زیر را از نظر فضایی به دست آورید.



حل : افزایش Br_2 به آلکن‌ها به صورت آنتی است.



ترکیب I و II نسبت به هم انانتیومرند.



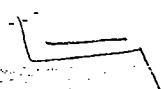
یک محصول که مزو است به دست می‌آید.

نکات:

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

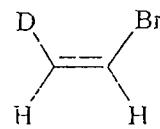
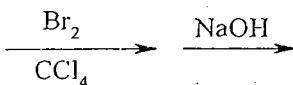
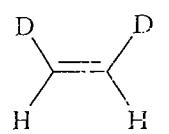
نکته: افزایش همه هالوژن‌ها به جز فلورئور به آلکن یک واکنش فضا ویژه (stereo specific) است. واکنش فضایگرین (stereo selective): اگر از بین دو یا چند دیاسترئومر ممکن، یکی بیشتر ایجاد شود، آن واکنش فضایگرین است.

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

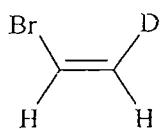


(ورودی ۶۹)

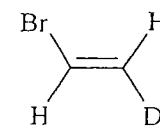
تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



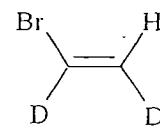
(۲)



(۴)



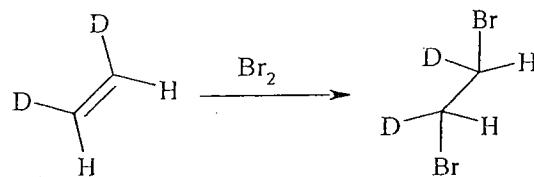
(۱)



(۳)

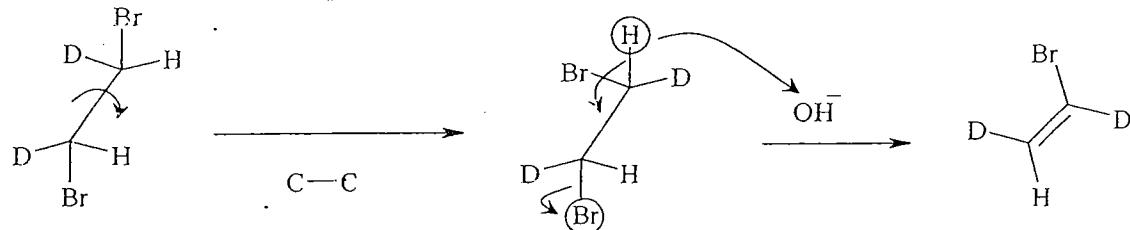
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

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

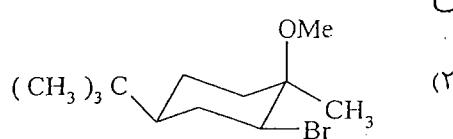


در اینجا باید حذف ۲ و ۱ روی دهد. با توجه به این که کندن هیدروژن از دوتربیم آسان‌تر است.

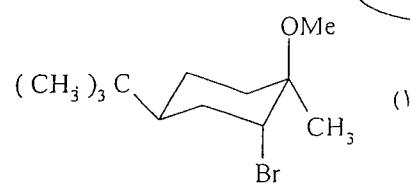
به علاوه OH^- هیدروژنی را جدا می کند که با توجه به شیمی فضایی حذف E2، نسبت به Br آنتی باشد. یعنی:



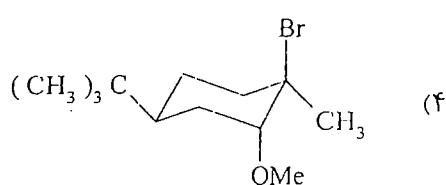
تمرین: وقتی برم به ترکیب ۴ - ترسیوبوتیل - ۱ - متیل سیکلوهگزان در متانول اضافه می شود کدام ساختمان زیر حاصل می شود؟ (ورودی ۷۱)



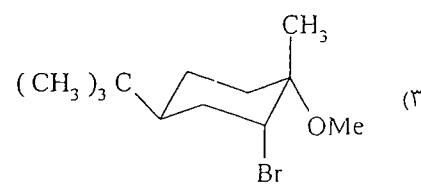
(۲)



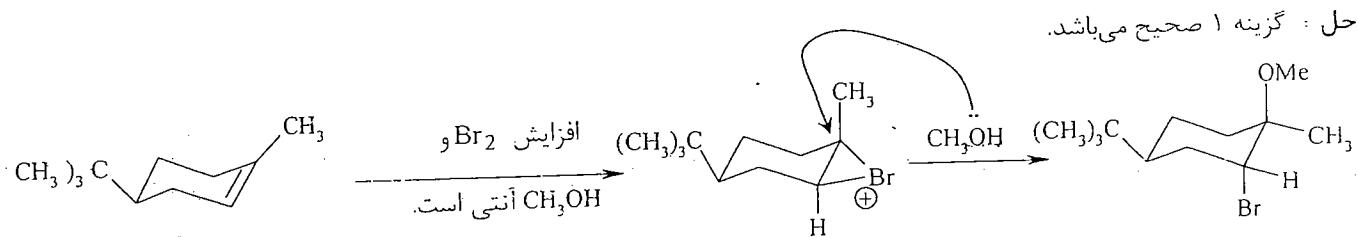
(۱)



(۴)

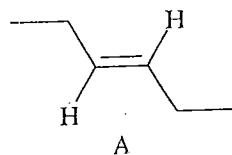


(۳)

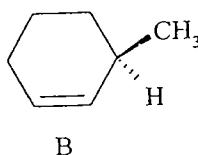


تمرین : از ترکیب‌های زیر کدام در واکنش با Br_2 CCl_4 یک جفت اناتیومر تولید می‌نماید؟

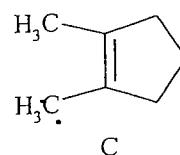
(ورودی ۸۵)



C و A (۴)



C (۳)



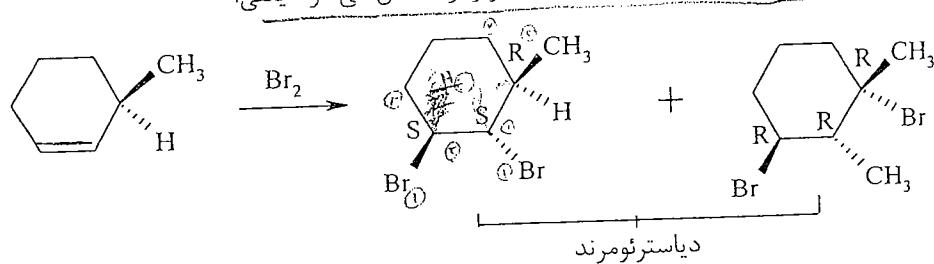
B (۲)

A (۱)

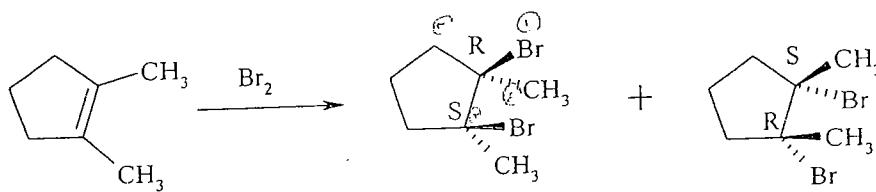
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

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

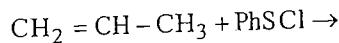
ترکیب B یک مرکز کایرال دارد. از افزایش Br_2 روی این آلکن دو جفت دیاسترئومر حاصل می‌شود یعنی:



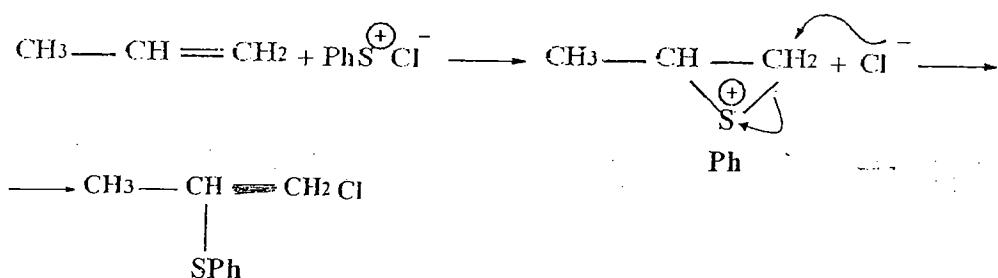
فقط در مورد ترکیب C یک جفت اناتیومر حاصل می‌شود.



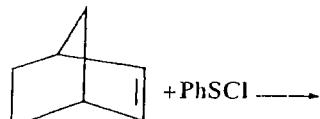
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



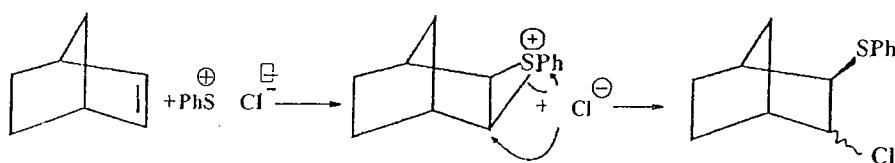
حل : PhS به پیوند دوگانه اضافه می‌شود و حلقه‌های سولفونیم را تشکیل می‌دهند. حلقه‌های سولفونیم پایدار بوده و کمتر تمایل به باز شدن دارند. بنابراین نوکلئوفیل دوست دارد از طریق یک واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ حلقه را باز کند یعنی به جای خلوت حمله می‌کند.



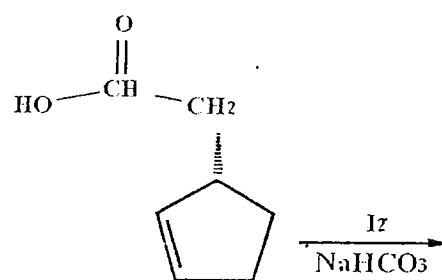
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



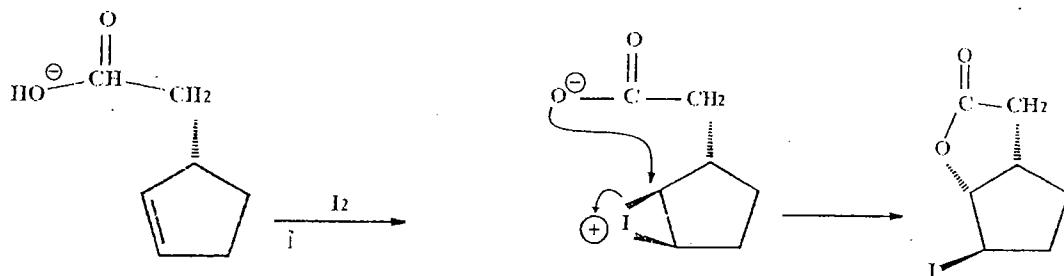
حل : حلقه سولفونیم در جای خلوت (exo) تشکیل می شود. یعنی :



تمرين : محصول واکنش زیر چیست؟

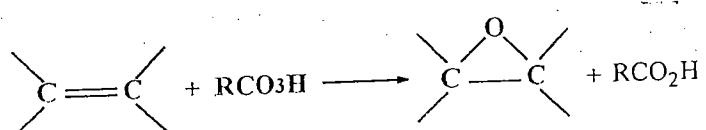


حل



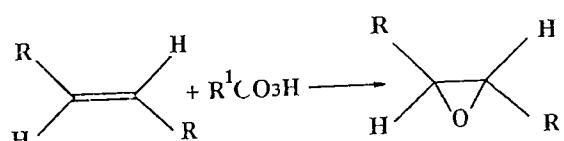
افزایش پر اسیدها به الکلن ها

از واکنش پراسیدها با الکن‌ها حلقه اپوکسید تشکیل می‌شود:

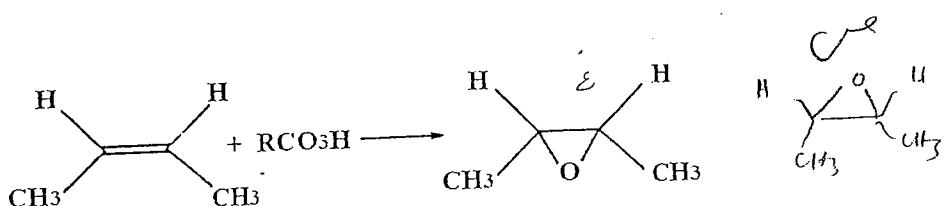


نکات:

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

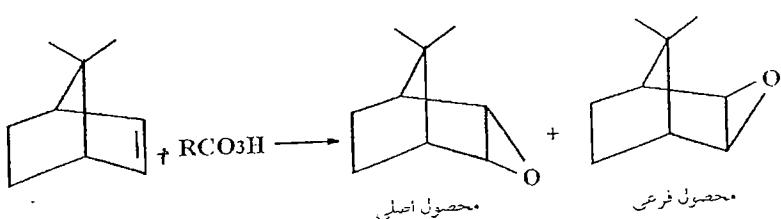


مثال :

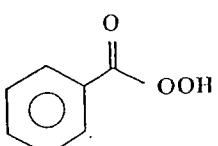


۲- ایجاد اپوکسید همواره در جای خلوت است.

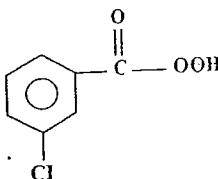
مثال :



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



پر بنزوئیک اسید

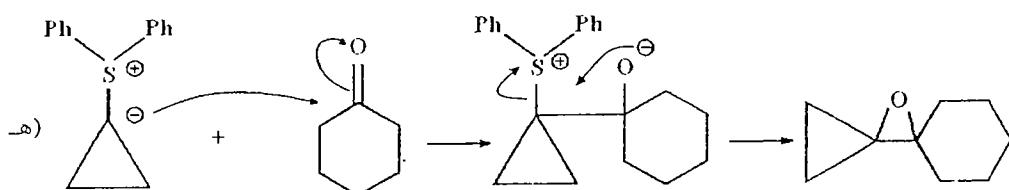
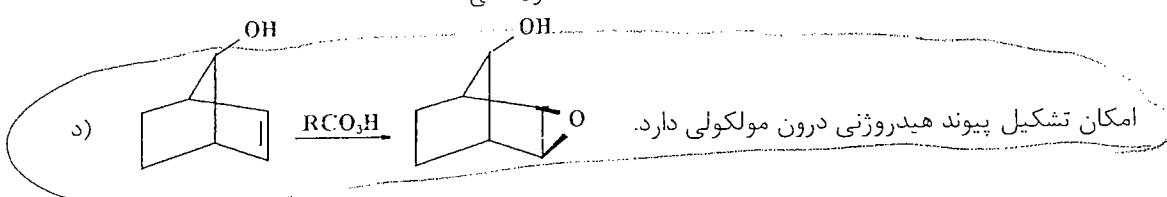
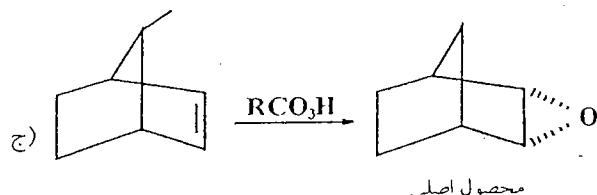
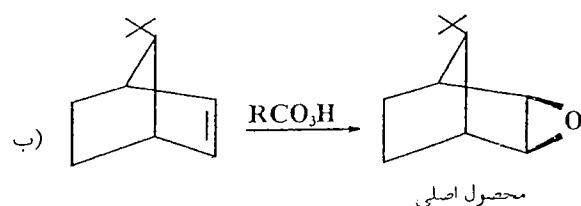
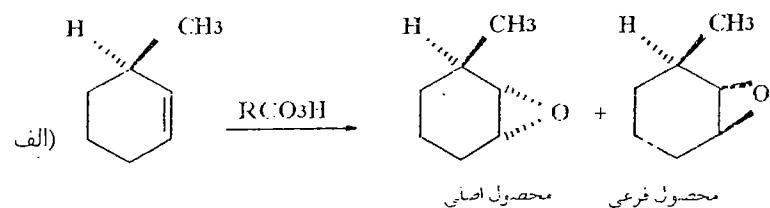


متاکلروپر بنزوئیک اسید

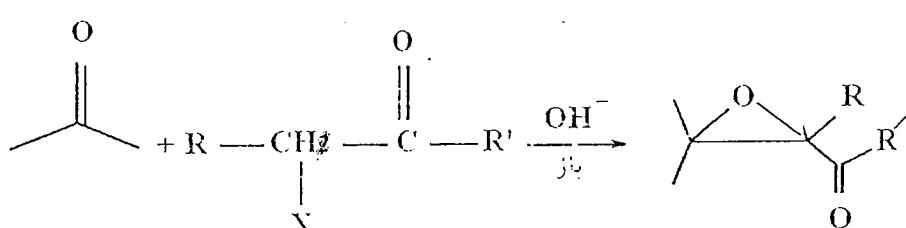
۴- حلقه‌های اپوکسید به نوکلئوفیل‌ها، محیط‌های اسیدی و بازی حساس هستند و شکسته می‌شوند. اگر اسید حاصل از پراسید در آب محلول باشد باعث باز-شدن حلقه اپوکسیدی حاصل می‌گردد. بدترین اسید برای تشکیل حلقه اپوکسیدی $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ است. چون

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

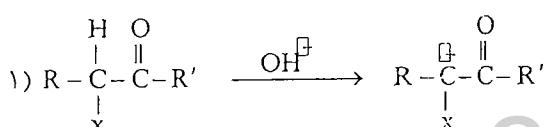
تمرین : محصول واکنش‌های زیر چیست؟

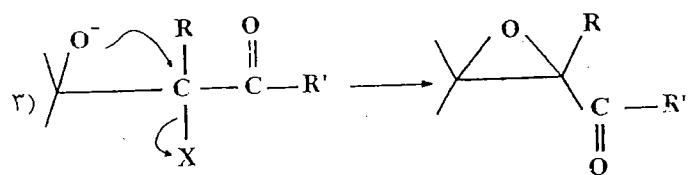
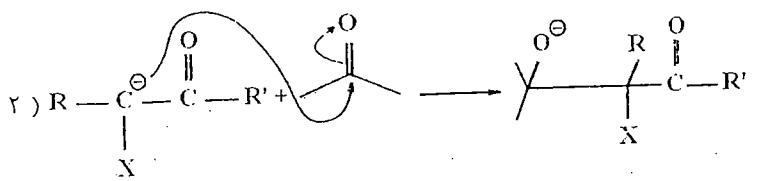


واکنش دارزن (Darzen) : این واکنش روش دیگری برای تهیه اپوکسیدها است.

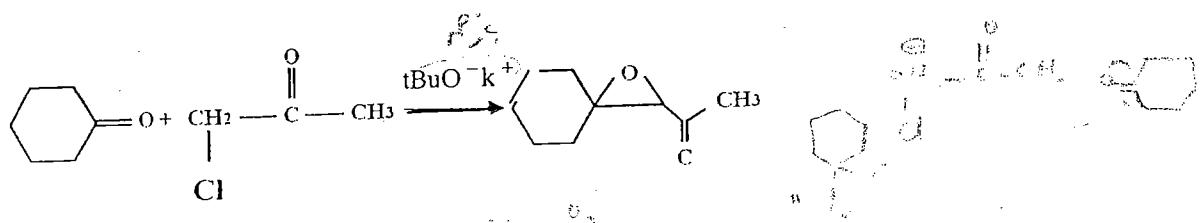


mekanisim این واکنش به صورت زیر است :

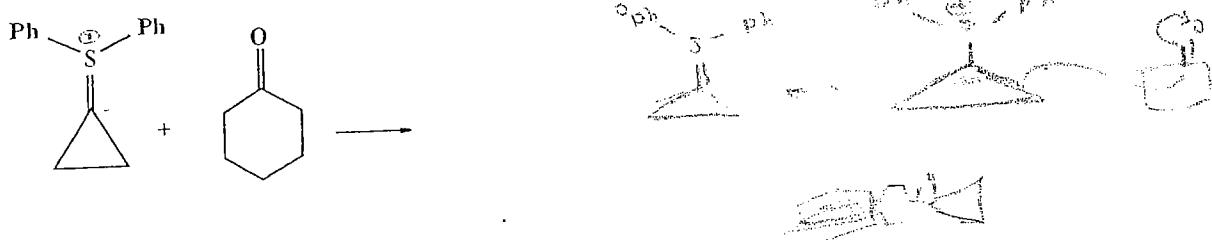




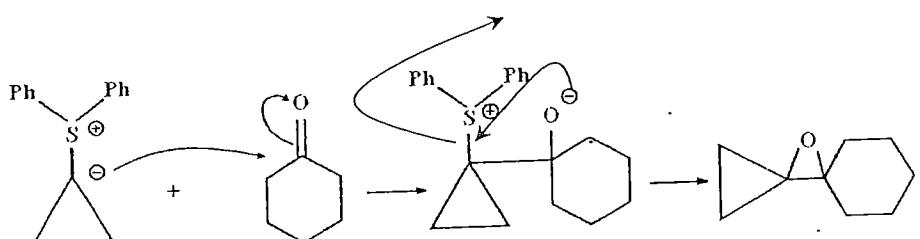
مثال :



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

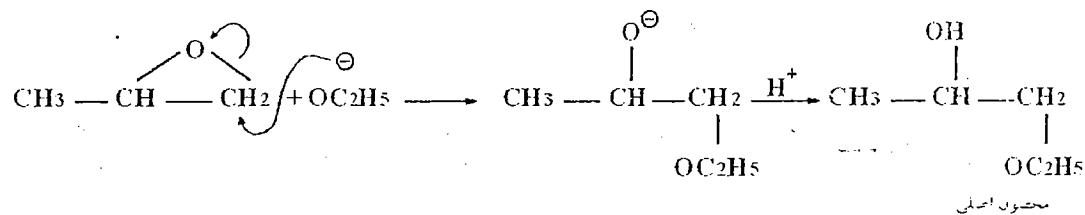


حل :

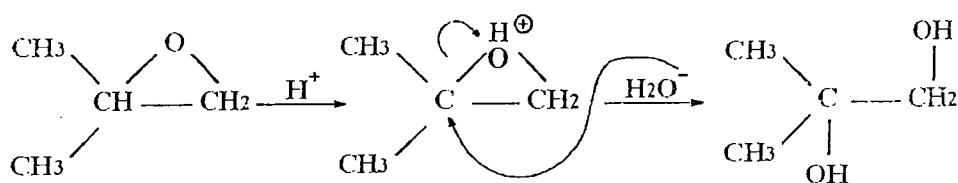


واکنش‌های اپوکسیدها:

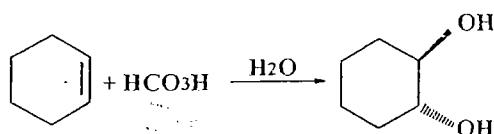
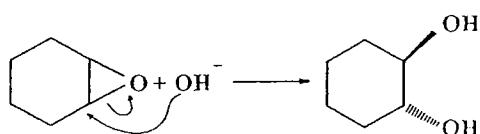
اپوکسیدها سیستم حلقه سه‌تایی هستند که تحت فشار زاویه‌ای بالایی می‌باشند. پس در حضور اسید، قلیا و نوکلئوفیل دچار باز شدن حلقه می‌شوند. در محیط قلیایی اپوکسید از جای خلوت مورد حمله قرار می‌گیرد. در حضور نوکلئوفیل‌های قوی نیز از جای خلوت مورد حمله قرار می‌گیرد.



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

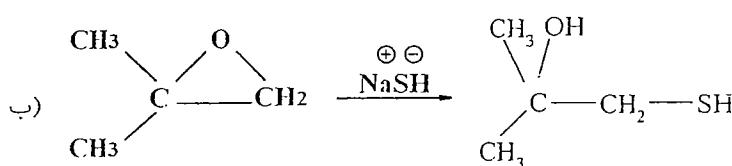
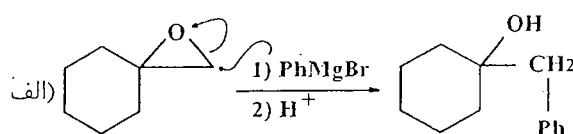


نکته: محصول باز شدن اپوکسیدها از نظر فضایی آنتی است



تذکر: HCO_3^- یک پراسیدقوی محلول در آب است.

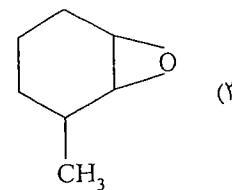
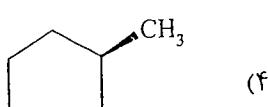
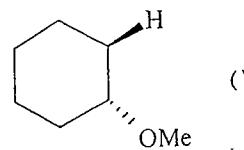
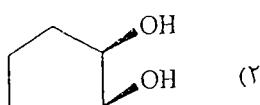
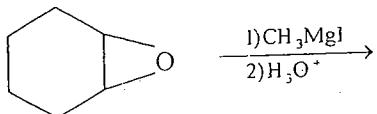
تمرین: محصول واکنش‌های زیر چیست؟



مؤسسه آموزش عالی آزاد پارسه | **آلکن‌ها** |

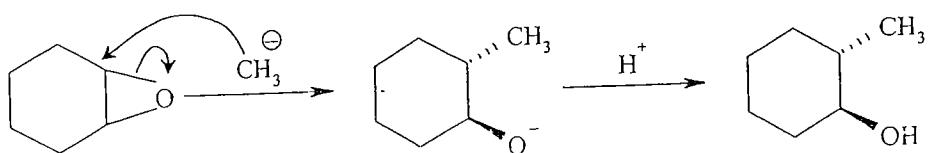
تمرین : بهترین محصول ممکن واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۰)



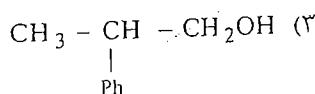
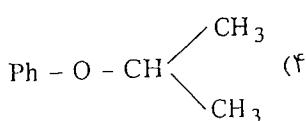
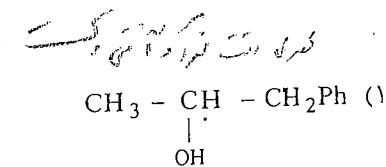
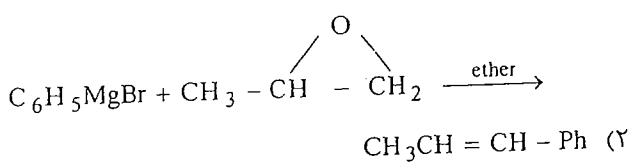
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

حمله نوکلئوفیلی روی اپوکسید منجر به محصول آنتی می‌شود. یعنی:



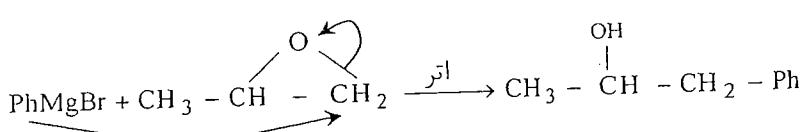
تمرین : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۶)



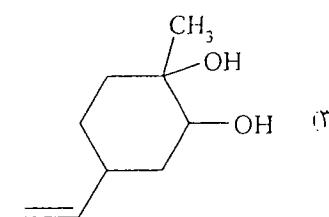
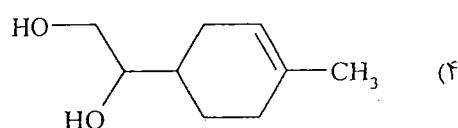
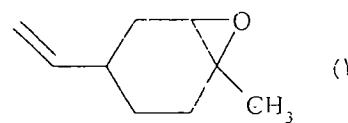
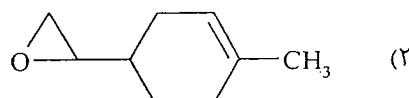
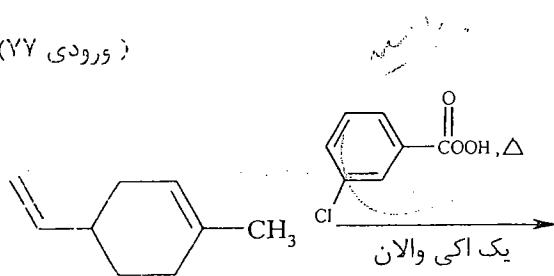
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

حمله نوکلئوفیلی روی اپوکسید از جای خلوت صورت می‌گیرد.



(ورودی ۷۷)

تمرین : محصول اصلی واکنش مقابله کدام است؟

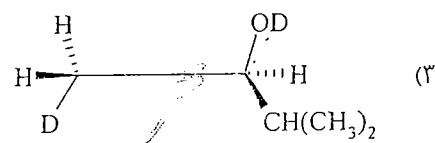
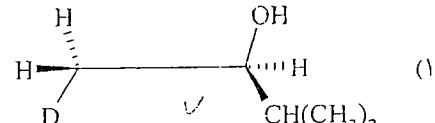
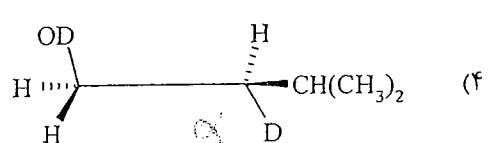
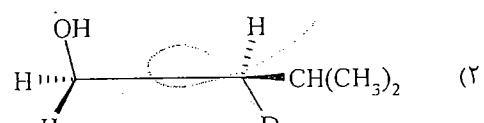
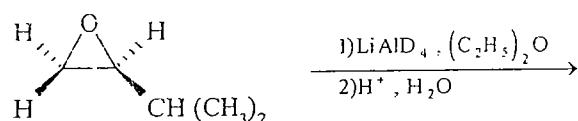


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

پراسیدها پیوندهای دوگانه پر استخلافتر را راحت‌تر را به اپوکسید تبدیل می‌کنند.

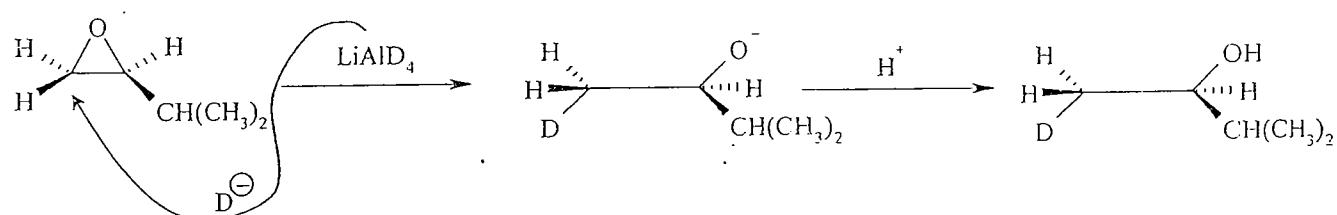
(ورودی ۷۷)

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



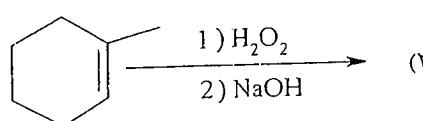
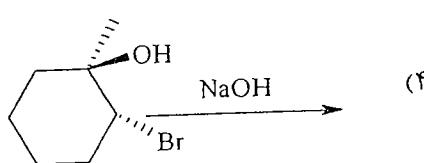
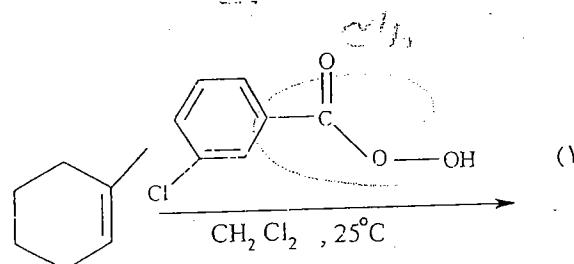
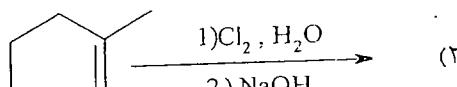
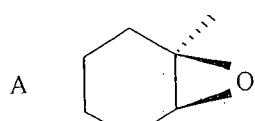
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

LiAlH_4 به عنوان نوکلئوفیل ایجاد می‌کند که از جهت آنتی و از جای خلوت به اپوکسید حمله می‌کند و آن را باز می‌کند.



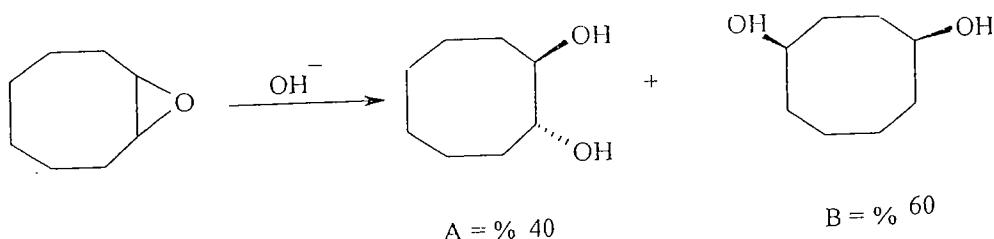
تمرین: کدام گزینه منجر به تشکیل نهایی ترکیب A نمی‌شود؟

(ورودی ۸۵)



حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

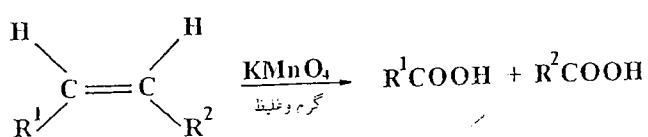
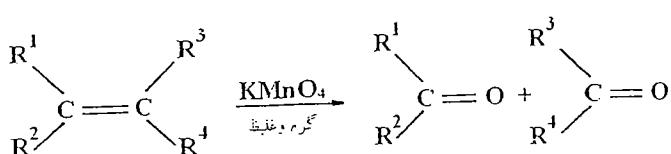
نکته مهم: در حلقه‌های بزرگ هشت‌تایی و بزرگ‌تر پدیده‌ای به نام **ترانس آنولار وجود دارد**. به عنوان مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید:



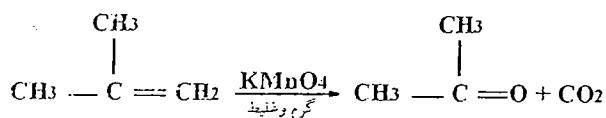
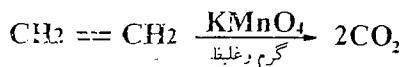
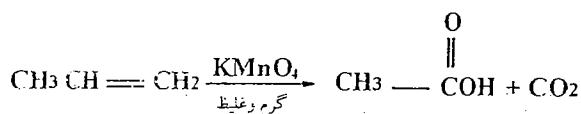
محصول B که یک محصول ۱, 4 سین است، حاصل پدیده ترانس آنولار می‌باشد. در حلقه‌های نه‌تایی محصول ۱ و ۵ و در حلقه‌های ده‌تایی محصول ۱ و ۶ را داریم.

واکنش آلکن‌ها با $KMnO_4$ گرم و غلیظ:

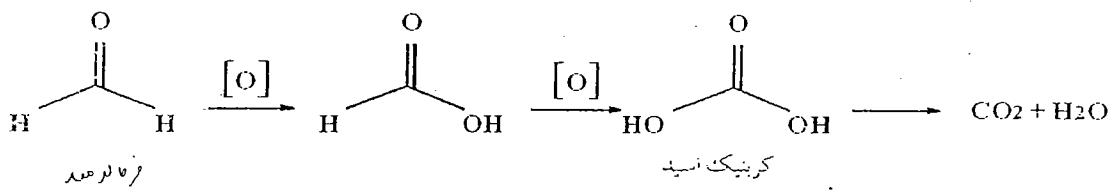
گرم و غلیظ پیوند دوگانه آلکن‌ها را می‌شکند و کتون، کربوکسیلیک اسید و دی‌اکسید کربن تولید می‌کند.



مثال:

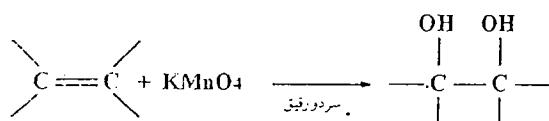


نکته: در این واکنش در ابتدا آلدئید تشکیل می‌شود که در حضور KMnO_4 به کربوکسیلیک اسید اکسید می‌شود. اگر آلدئید حاصل فرمالدئید باشد به کربنیک اسید اکسید می‌شود که در انتهای CO_2 و H_2O تبدیل می‌گردد.



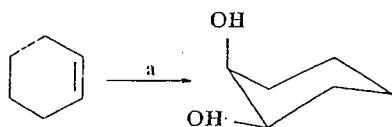
واکنش آلن‌ها با KMnO_4 سر دو رقیق یا تتراآکسید اسمیم:

آلکن‌ها در اثر واکنش با تتراآکسید اسمیم (OsO_4) یا KMnO_4 سر دو رقیق به دی‌ال سین تبدیل می‌شوند.



(ورودی ۷۰°)

تمرین: برای تبدیل زیر کدام گزینه مناسب است؟

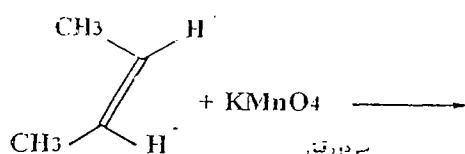


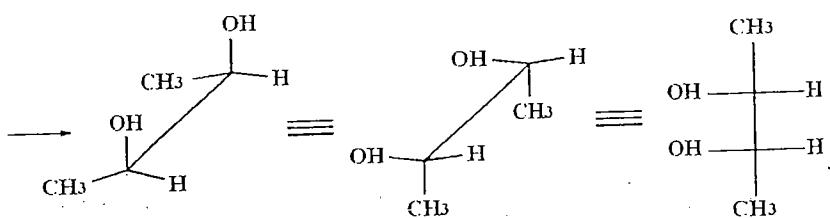
(۱) KMnO_4 سرد و رقیق (۲) پراسید و OH^-

(۳) گزینه ۱ و ۲ (۴) OsO_4 (۵)

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

تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟

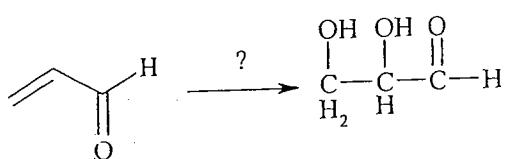




حل : دی‌ال سین می‌دهد.

یادآوری : افزایش سین به ایرومرسیس مخصوص مزو می‌دهد.

تمرین : مراحل تبدیل زیر چیست؟

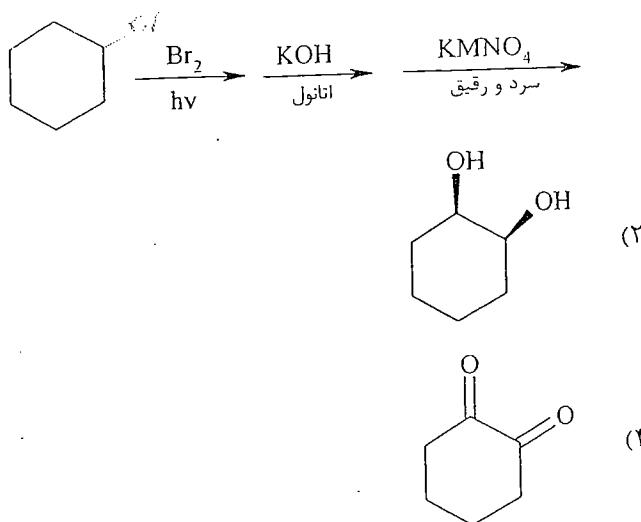


حل : برای جلوگیری از اکسایش آلدید توسط KMnO_4 ابتدا آلدید را محافظت می‌کنیم و سپس در واکنش با KMnO_4 سرد و رقیق دی‌ال را ایجاد می‌کنیم و در انتهای، از گروه آلدیدی محافظت زدایی می‌کنیم.

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

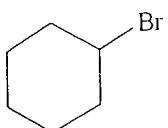
تمرین : محصول نهایی واکنش زیر چیست؟

(ورودی ۸۶)



حل : ابتدا محصول حاصل می‌شود و با OH^- حذف آنتی و آلن به دست می‌آید. سرد و رقیق، دی‌ال، سین حاصل می‌شود، گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

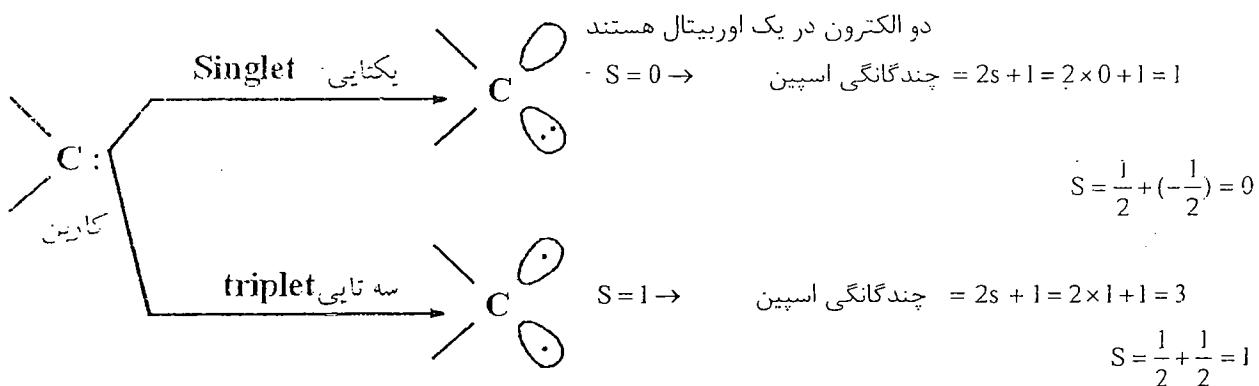
(۵)



حل : ابتدا محصول

افزایش کاربن به آلکن‌ها

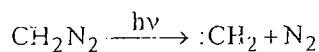
کاربن‌ها حد واسطه‌ای بسیار فعال در شیمی آلی هستند. در کاربن‌ها کربن دو استخلاف و یک زوج الکترون دارد. پس کربن در لایه ظرفیت خود شش الکترون دارد و هشت‌تایی نیست و بسیار فعال است. کاربن‌ها به دو فرم سه‌تایی و یکتایی وجود دارند.



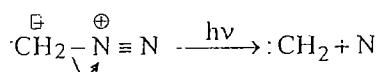
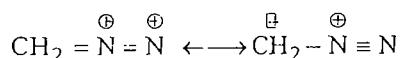
در مورد کاربن متیلن فرم سه‌تایی پایدارتر است. زیرا طبق قاعده هوند، دو الکترون در دو اوربیتال قرار دارند و سطح انرژی پایین‌تر و پایداری بیشتر وجود دارد. کاربن CH_2 : در زمان پیدایش به صورت یکتایی است، ولی بعداً به کاربن سه‌تایی بدلیل می‌شود.

مهم‌ترین روش‌های تهیه کاربن عبارتند از:

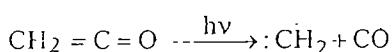
۱- فتوولیز دی‌آزومتان:



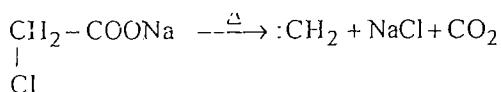
دی‌آزومتان دو فرم رزونانسی دارد.



۲- فتوولیز کیتین:

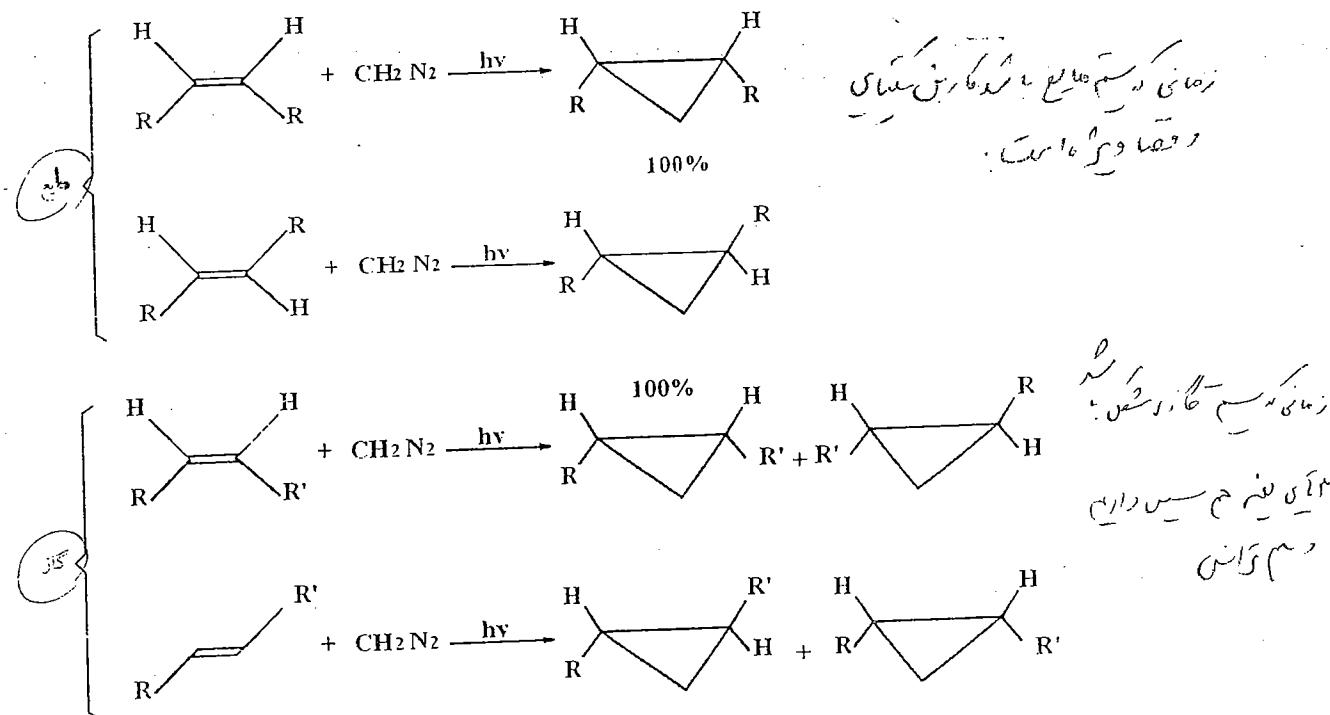


۳- حرارت دادن α - کلرواستات:

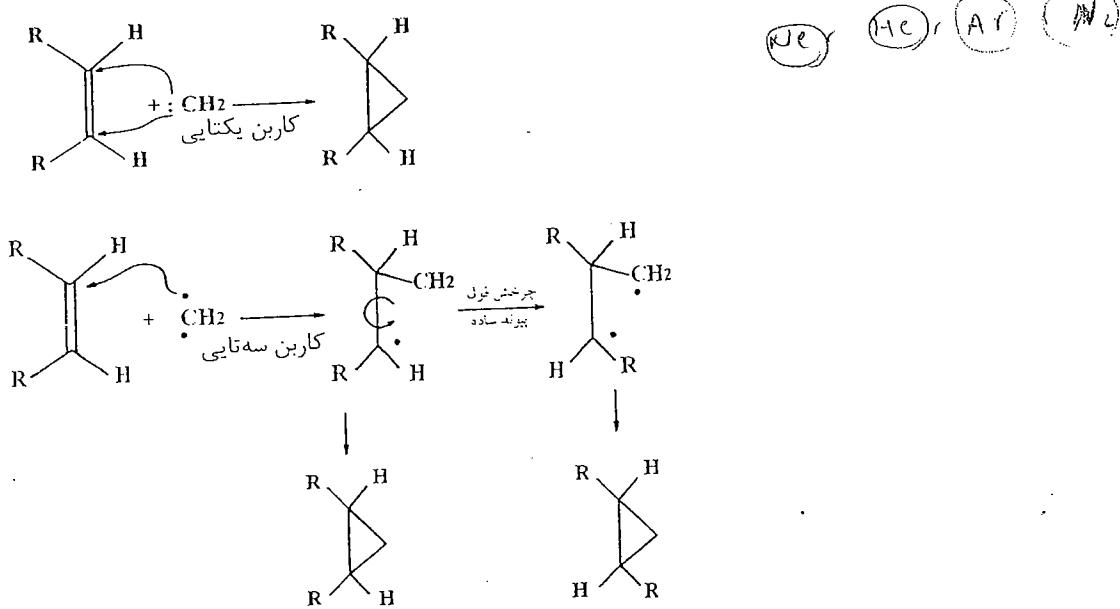


واکنش‌های کاربن:

یکی از مهم‌ترین واکنش‌های کاربن افزایش به پیوند دوگانه است.

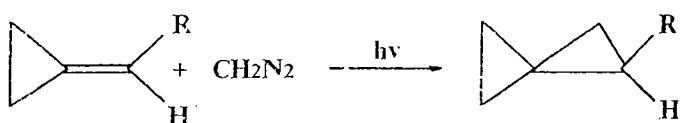


وقتی به دی‌آزومتان N_2CH_2 بزنیمه کاربن یکتایی تشکیل می‌شود. در صورت حضور مولکول آلکن به صورت مایع کارکنار آن سریعاً وارد واکنش شده و دیگر فرصت تبدیل به فرم سه‌تایی را ندارد. در نتیجه کاربن یکتایی افزایش سین را می‌دهد. اما در حالت گاز مولکول‌ها از هم دور هستند و قبل از واکنش کاربن با مولکول‌های آلکن، کاربن یکتایی فرصت کافی دارد تا به کاربن سه‌تایی تبدیل شود. واکنش کاربن سه‌تایی فضای ویژه نیست و مانند دی‌رادیکال عمل می‌کند. این مسئله بخصوص وقتی تشدید می‌شود که در محیط واکنش گازهای بی‌اثری مثل N₂ یا آرگون نیز حضور داشته باشند.

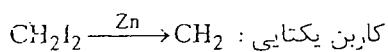


در مورد کاربن سه‌تایی پیوند دوگانه به پیوند ساده تبدیل و امکان چرخش آزاد و راحت فراهم می‌شود.

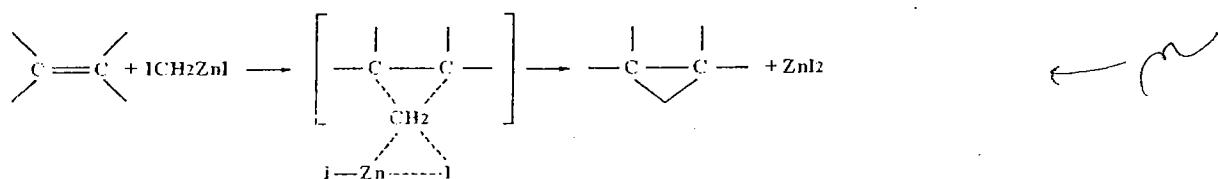
مثال :



تذکر: راه دیگر تولید کاربن روش سیمون اسمیت است. در این روش کاربن در حضور الکن تولید می‌شود. بنابراین کاربن یکتاپی حاصل سریعاً واکنش قضا ویژه می‌دهد زیرا فرست تبدیل به کاربن سهتاپی را ندارد.



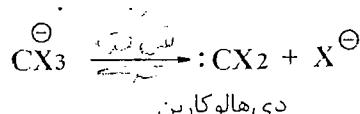
ماده حداسط در این واکنش ICH_2ZnI است. مکانیسم واکنش به صورت :



دی‌هالوکاربن‌ها (دی‌کلروکاربن) : در این کاربن‌ها فرم یکتاپی پایدارتر است و فعالیت کمتری نسبت به کاربن متیلن (CH_2) دارند.

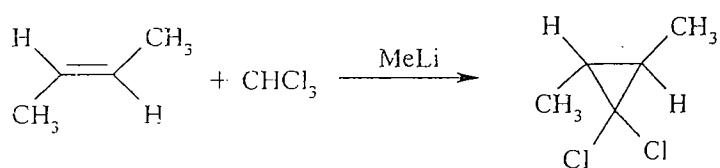
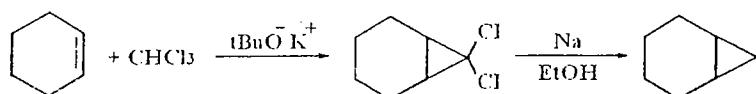
روش تهیه دی‌هالوکاربن :

از هالوفرم و یک باز قوی استفاده می‌شود.

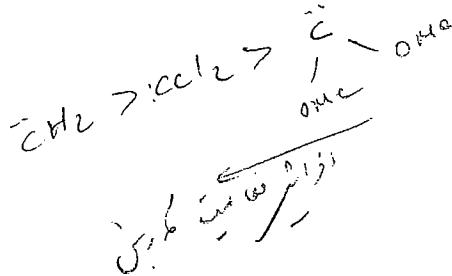


به این واکنش حذف ۱ و ۱ یا حذف α نیز گفته می‌شود. زیرا هم هالوژن و هم هیدروژن هر دو از یک کربن حذف می‌شوند.

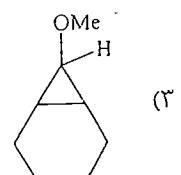
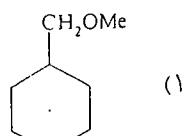
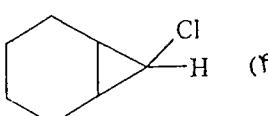
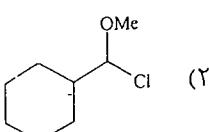
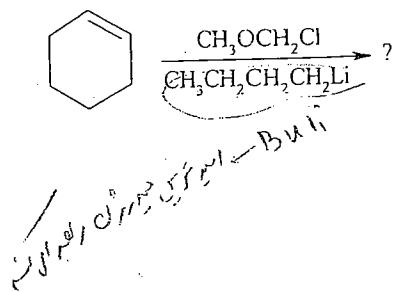
مثال :



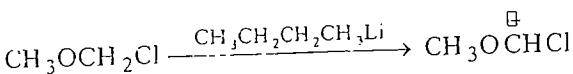
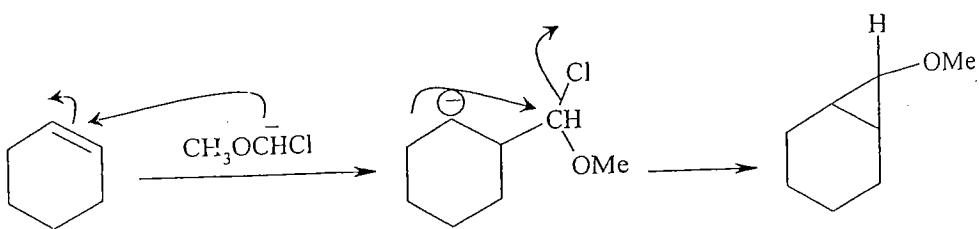
(ورودی ۸۶)



تمرين: محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



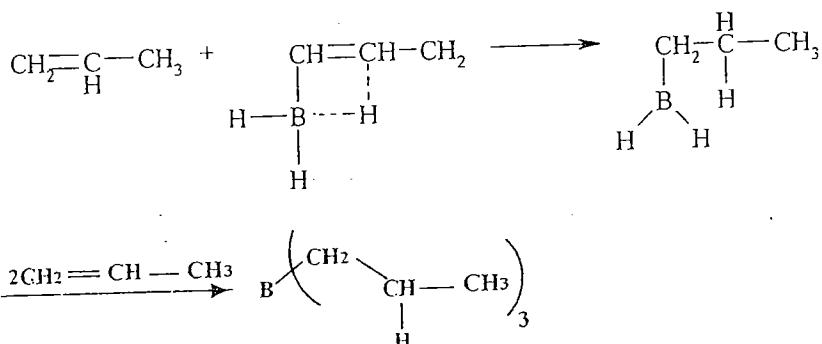
حل:



گرينه ۳ صحیح است.

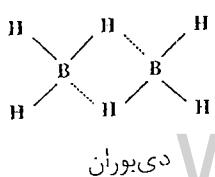
هیدروبوردار شدن - اکسایش: روشی برای تهیه الکل‌ها از آلکن‌ها (اس. هارون)

آلکن‌ها با واکنشگر دی بوران (BH_3) متحمل هیدروبوردار شدن می‌شوند و آلکیل بوران‌ها (R_3B) را ایجاد می‌کنند. مکانیسم افزایش بوران‌ها به آلکن‌ها به صورت زیر است:



نکته:

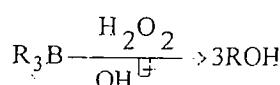
۱- در دی بوران: B_2H_6 یا $(\text{BH}_3)_2$ به دلیل این که بوریک اوربیتال خالی دارد، یک اسید لوئیس است.



دی بوران

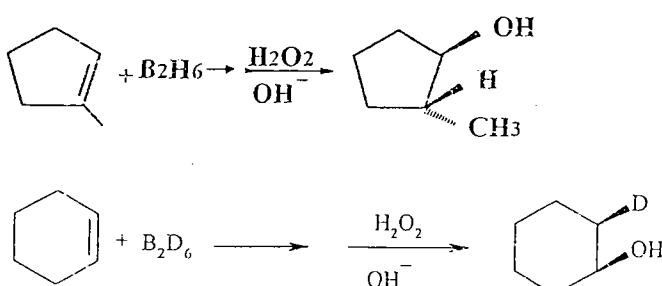
به دلیل همین خاصیت اسیدی به عنوان الکتروفیل به پیوند دوگانه حمله می‌کند و با گرفتن دو الکترون کربوکاتیون ایجاد می‌کند. کربوکاتیون حاصل باید از جهتی ایجاد شود که پایدارتر باشد. هم‌زمان بوریک هیدروژن به کرین حامل بار (+) می‌دهد. از دست دادن هیدروژن از همان سمتی است که بور افزوده شده است، یعنی افزایش سین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

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

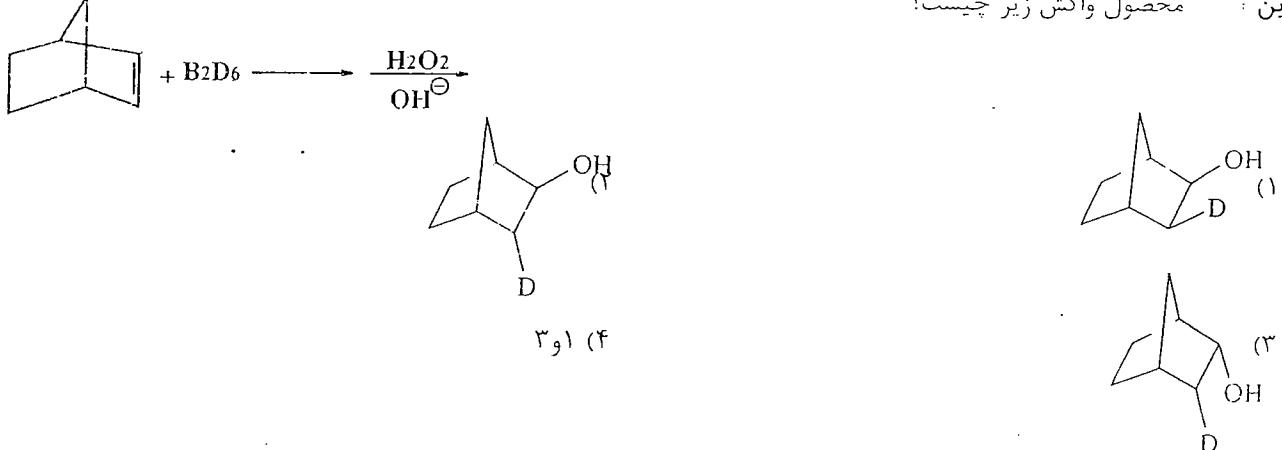


الکن حاصل از کل این واکنش، یک محصول آنتی مارکوف نیکوف است که در آن H و OH به صورت سین قرار دارند.

مثال :

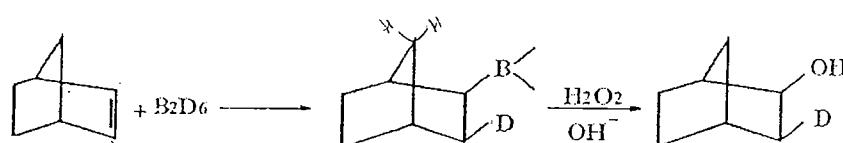


تمرین : محصول واکش زیر چیست؟



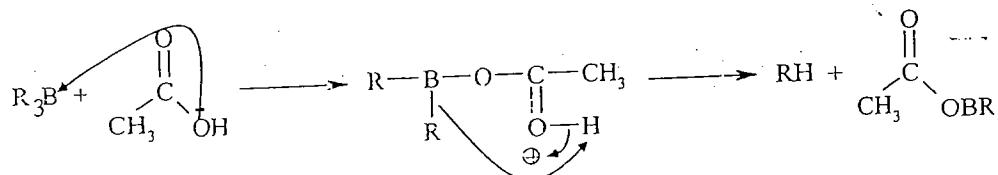
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

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



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

۴- محصول حاصل از افزایش دیبوران به الکن‌ها با استیک اسید واکنش می‌دهد و هیدروژن اسیدی به جای بور قرار می‌گیرد.
mekanisem آن به صورت :

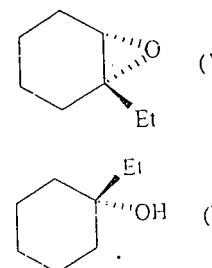
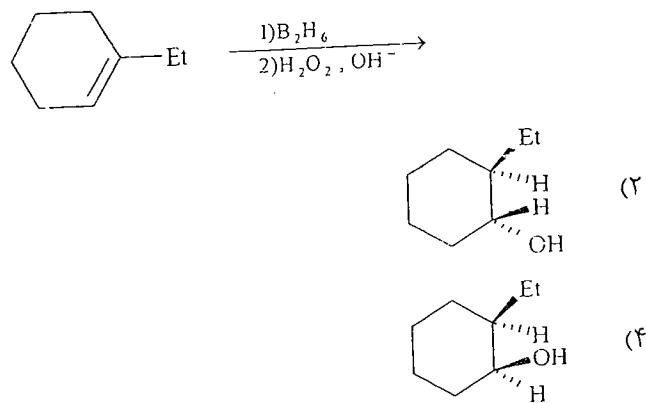


مثال :



تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۱ و ۷۴)

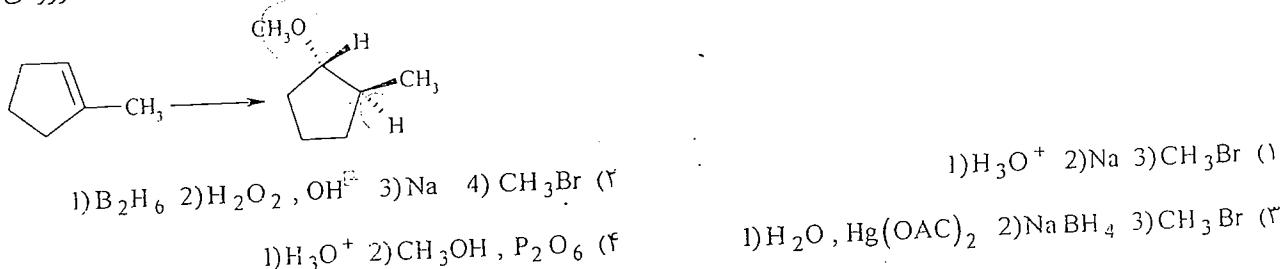


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

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

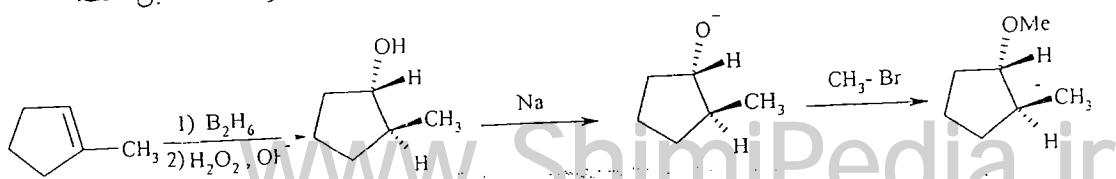
تمرین : چگونه می‌توان تبدیل زیر را انجام داد؟

(ورودی ۷۴)



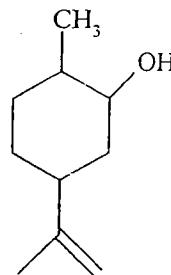
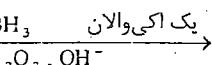
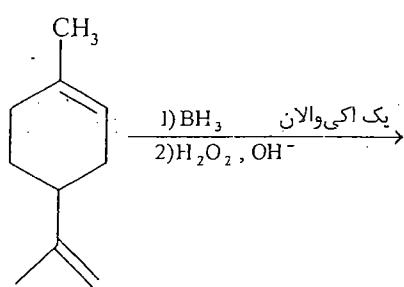
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

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

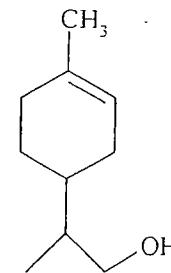


تمرین : محصول واکنش مقابله کدام است؟

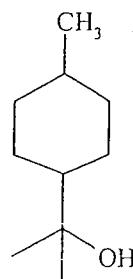
(ورودی ۷۸)



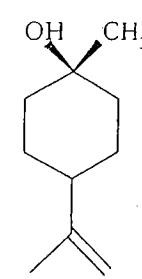
(۲)



(۱)



(۴)

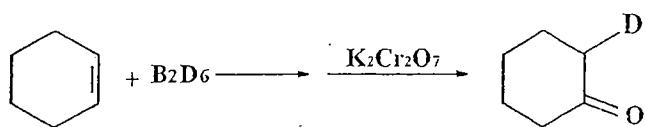


(۳)

حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

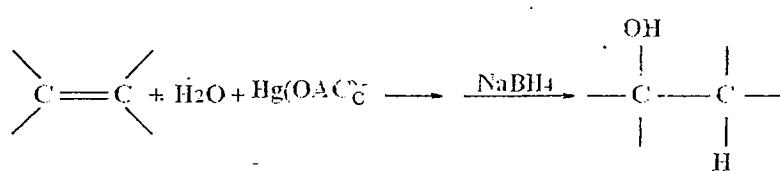
همواره پیوند دوگانه پر استخلافتر (غنى تر از الکترون) مورد حمله الکتروفیل قرار می‌گیرد. می‌دانیم که افزایش OH و H در فرآیند هیدروبوردار شدن و اکسایش برخلاف قاعده مارکوف نیکوف و سین است.

۵- ترکیبات بوران به وسیله پتاسیم دیکرومات $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ به آلدید و کتون اکسید می‌شوند.

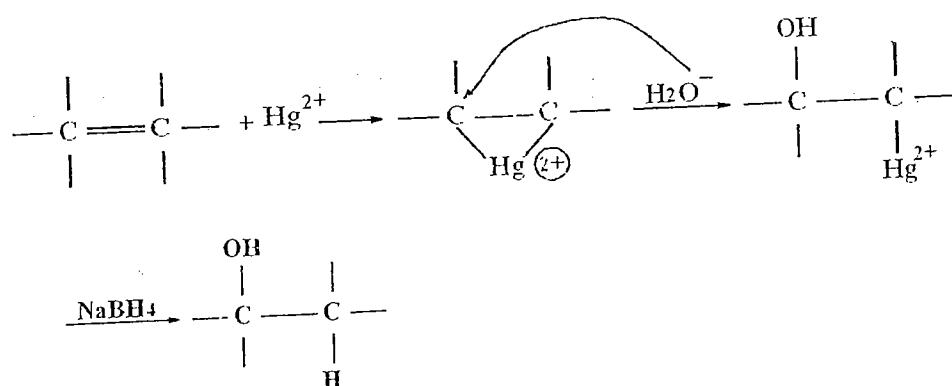


اکسی مرکوریزاشن - دمرکوریزاشن (مرکورزدایی) (آسی مرکورزدایی)

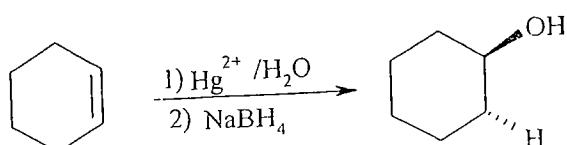
روش دیگری برای تهیه الکل‌ها از آلن‌ها است.



mekanizm : کاتیون جیوه به عنوان الکتروفیل به الکن حمله می‌کند و یون پل‌دار مرکورونیم را ایجاد می‌کند.



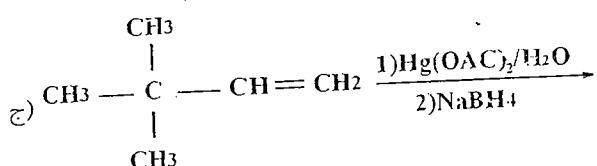
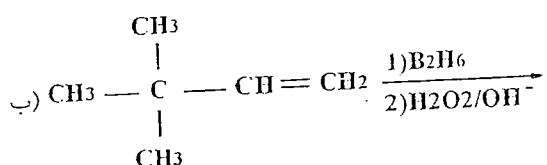
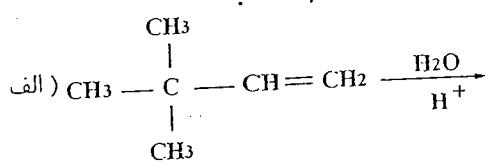
مثال :



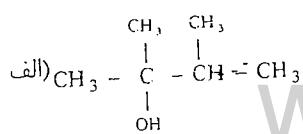
نکته :

- ۱- در این روش افزایش عناصر آب به الکن برای تهیه الکل‌ها طبق قاعده مارکوف نیکوف است.
- ۲- از آنجاییکه کربوکاتیون آزاد در محیط نداریم پس نوارایی کربوکاتیون‌ها در این روش نیز انجام نمی‌گیرد.
- ۳- محصول حاصل از افزایش در این روش به صورت آنتی است.

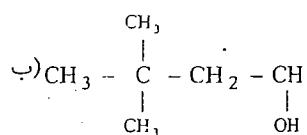
تمرین : محصول واکنش‌های زیر چیست؟



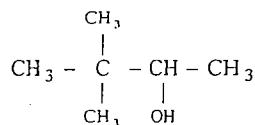
حل :



طبق قانون مارکوف نیکوف - همراه با نوآرایی

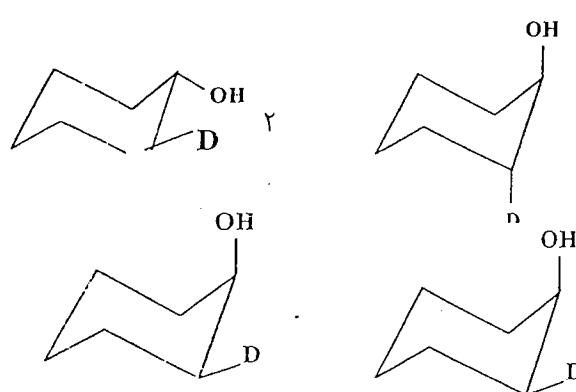
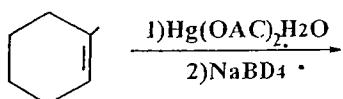


برخلاف مارکوف نیکوف - بدون نوآرایی



طبق مارکوف نیکوف - بدون نوآرایی

تمرین: محصول ارجح واکنش زیر کدام است؟

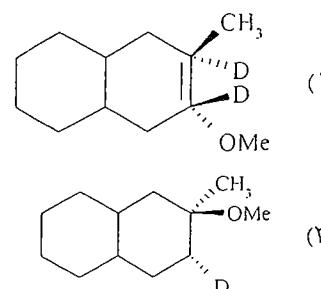
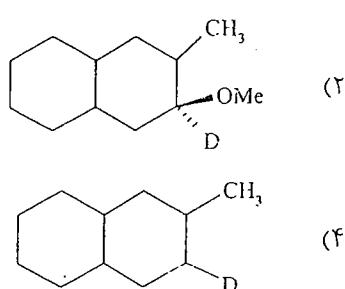
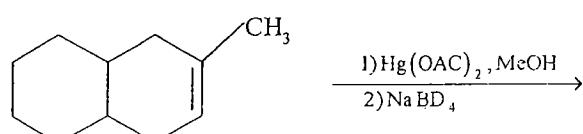


حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

افزایش به صورت آنتی است. در پاسخ‌های ۳ و ۴ OH و D به صورت سین هستند. در پاسخ ۱ و ۲ آنتی هستند ولی وجود OH در موقعیت محوری سبب ایجاد برههمکش ۱ و ۳ دو محوری می‌شود.

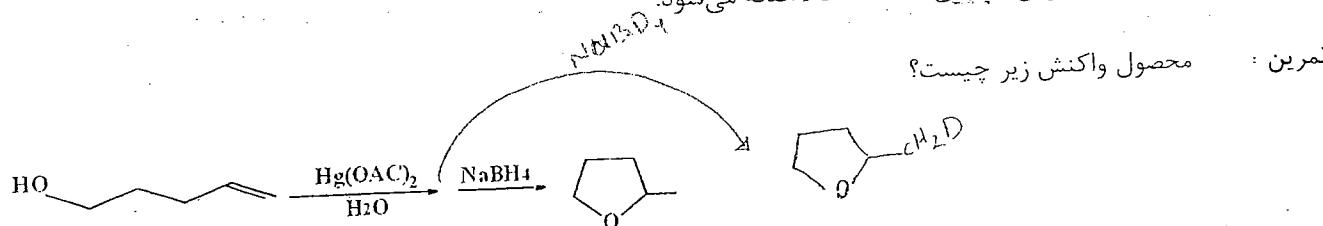
(ورودی ۸۰)

تمرین: محصول اصلی واکنش کدام است؟

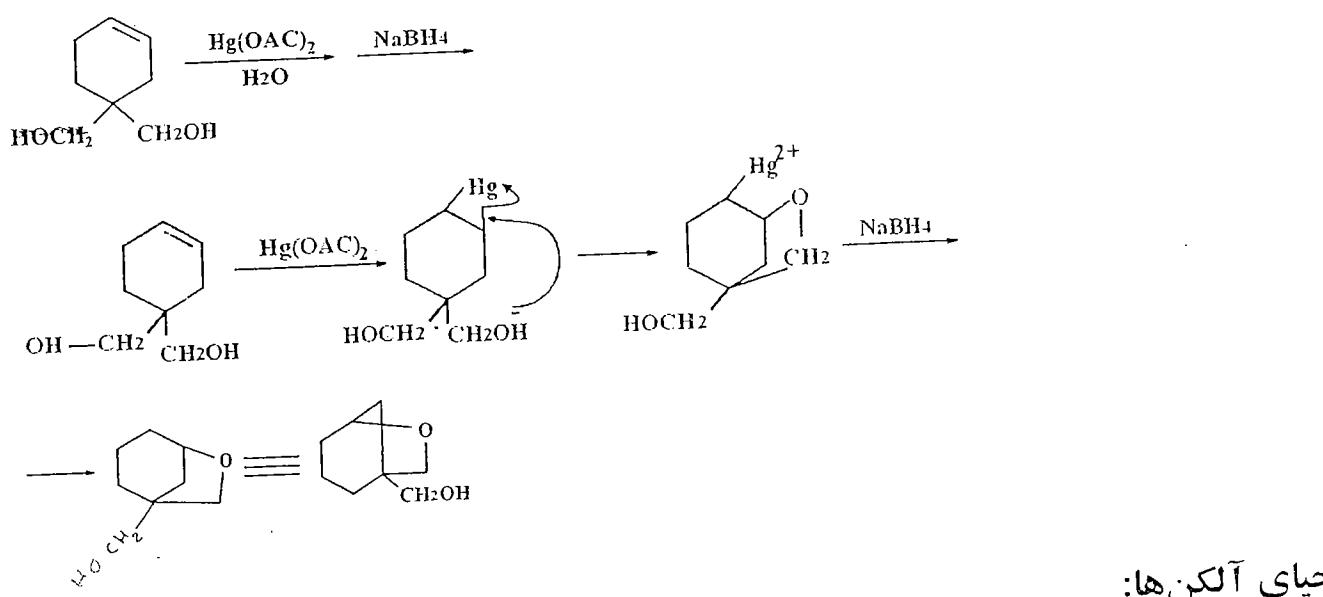
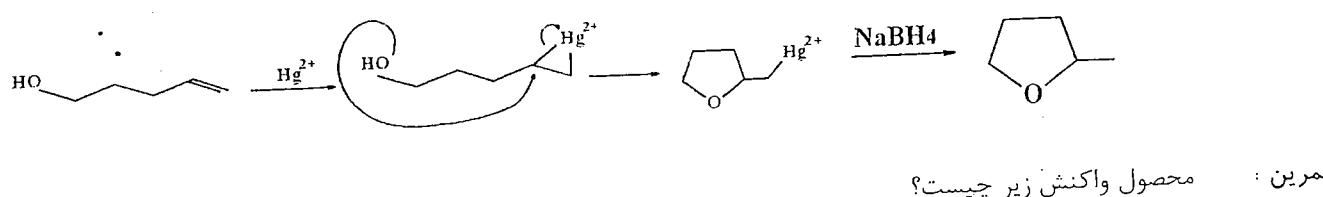


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

افزایش OH و H در فرآیند اکسی مرکوریزاسیون - مرکورزدایی به صورت مارکوف نیکوف و آنتی است. در اینجا حلول واکنش (متانول) است. بنابراین به جای OH، MeOH اضافه می شود.

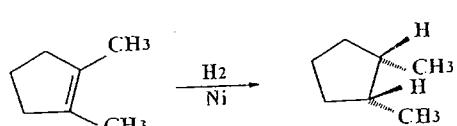


حل : اگر امکان تشکیل حلقه های 5 یا 6 ضلعی باشد واکنش درون مولکولی بر واکنش برون مولکولی ارجحیت دارد.

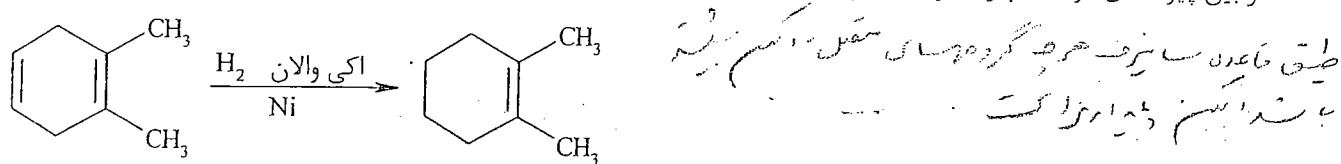


احیای الکن ها:

الکن ها در اثر هیدروژناتیوی احیا می شوند. افزایش هیدروژن به صورت سین و از جایی که مزاحمت فضایی کمتر است، صورت می گیرد.

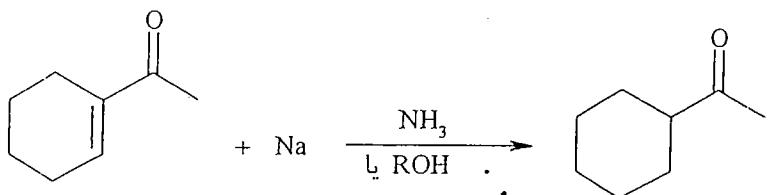


نکته: از بین پیوندهای دوگانه، پیوند دوگانه‌ای زودتر احیا می‌شود که ناپایدارتر است. مثال:

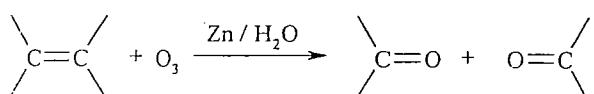


نکته: برای احیا اختصاصی پیوند دوگانه سزدوچ با گروه کربونیل از حل کردن سدیم در آمونیوم در لیتیوم مایع یا الكل استفاده می‌کند.

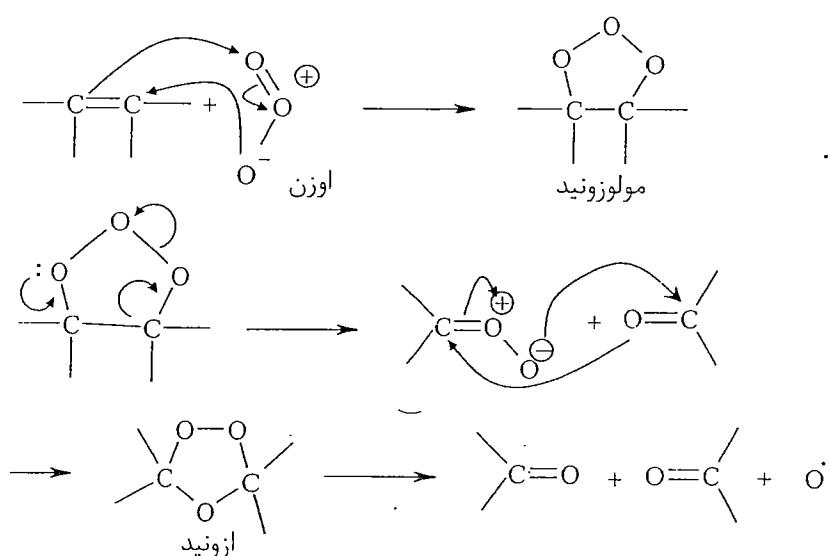
(۸۲)



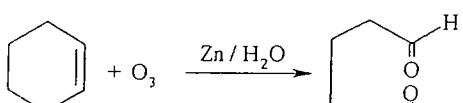
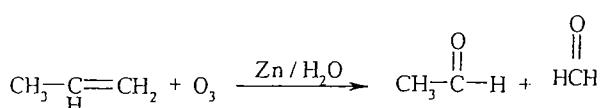
واکنش ازوونولیز آلن‌ها:



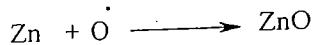
mekanizm:



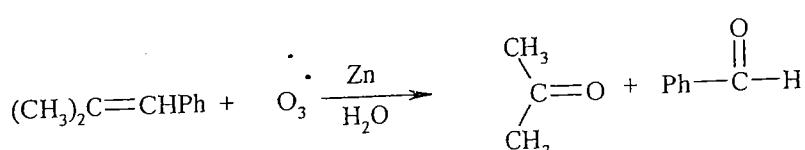
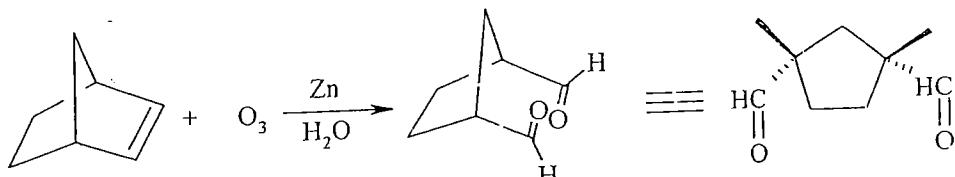
مثال:



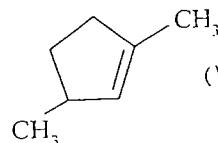
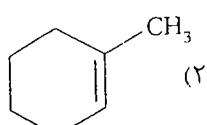
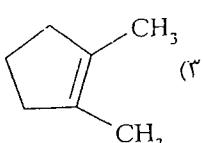
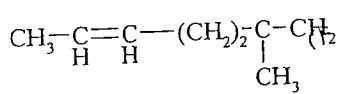
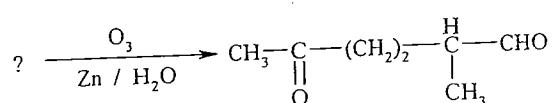
نکته: اکسیژن رادیکالی حاصل با آب واکنش می‌دهد و تشکیل آب اکسیژنه می‌دهد. آب اکسیژنه حاصل می‌تواند آلدئیدهای ایجاد شده از واکنش ازوونولیز را اکسید کند. به همین دلیل Zn به محیط اضافه می‌شود که اکسیژن را جذب کند.



تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



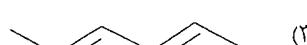
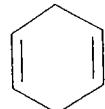
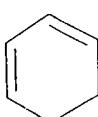
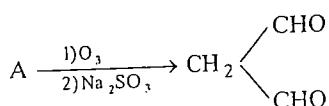
تمرین: کدام ترکیب در اثر ازوونولیز محصول زیر را می‌دهد؟



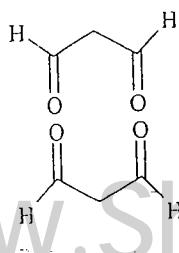
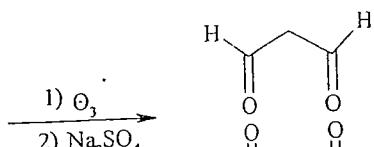
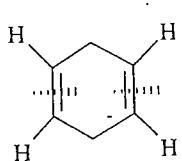
حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

تمرین: با توجه به واکنش زیر ساختار A کدام است؟

(ورودی ۷۶)

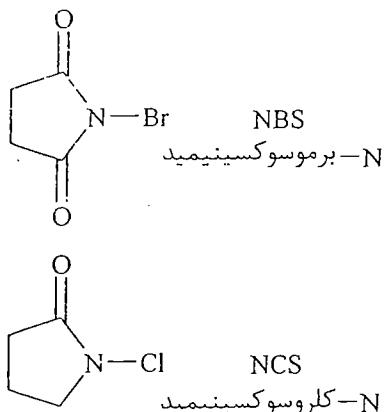


حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

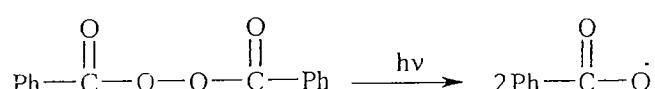


واکنش‌های جایگزینی رادیکالی در موقعیت آلیلی:

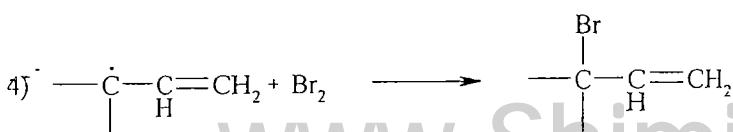
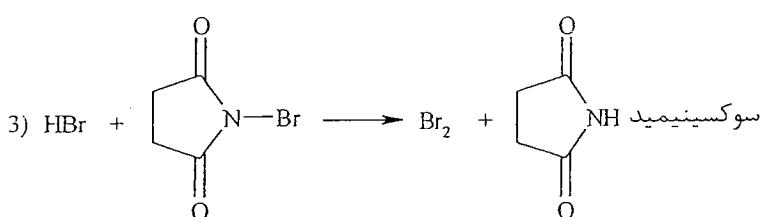
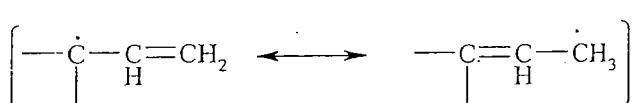
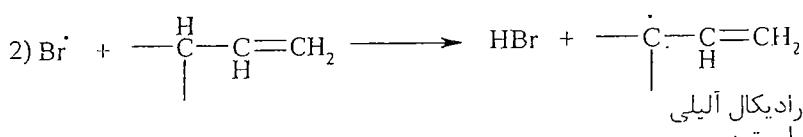
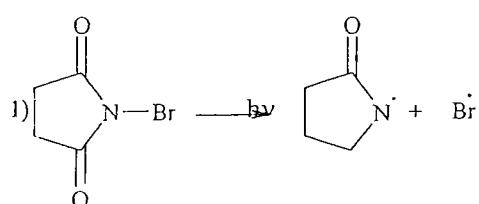
برای هالوژناسیون آلکن در موقعیت آلیلی از N^- - برموسوکسینیمید (NBS) یا N^- -کلروسوکسینیمید (NCS) استفاده می‌کنیم.



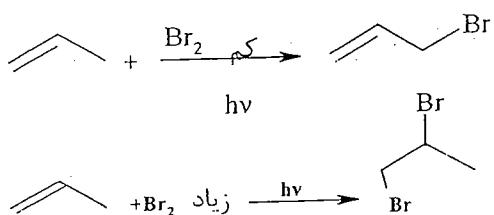
نکته: برای آغاز واکنش این واکنشگر با آلکن، یک آغازگر رادیکالی یا نور لازم است که فقط برای شروع واکنش است. یکی از آغازکننده‌ها بنزوئیل پراکسید است که در اثر نور به راحتی رادیکال ایجاد می‌کند.



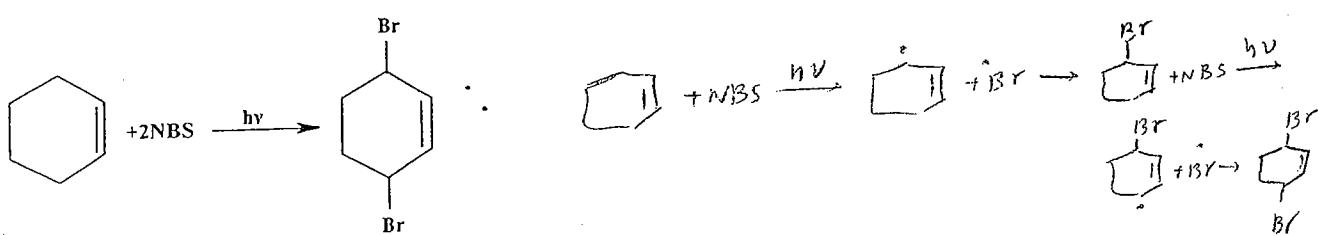
مکانیسم:



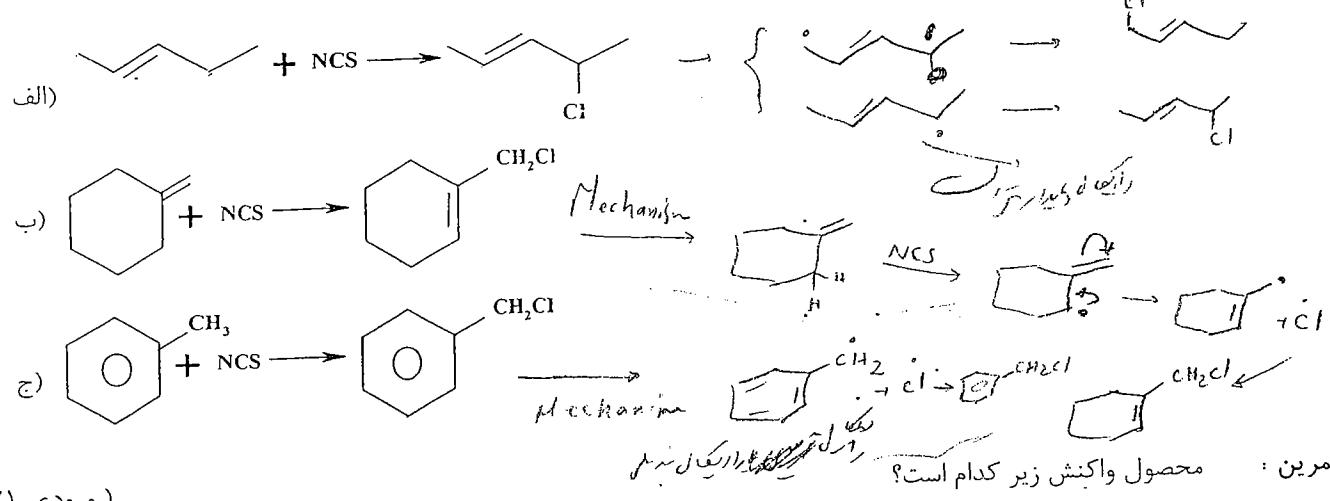
نکته: با توجه به این مکانیسم مشاهده می‌شود که غلظت Br_2 همیشه کم و در مقدار ثابت است، که فقط قادر به واکنش جانشینی رادیکالی است. اگر مقدار هالوژن زیاد باشد، واکنش یونی افزایش الکتروفیلی به پیوند دوگانه را انجام می‌دهد.



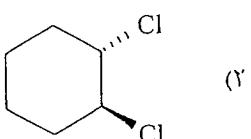
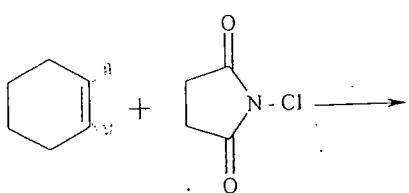
تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



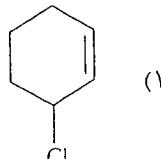
تمرین: محصول ارجح واکنش‌های زیر چیست؟



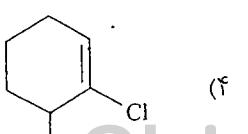
(ورودی γ)



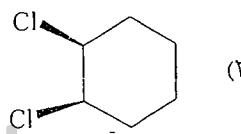
(γ)



(β)



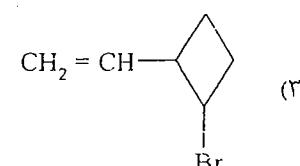
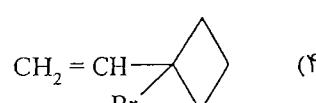
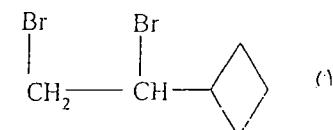
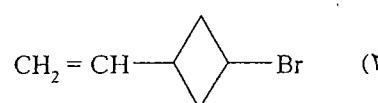
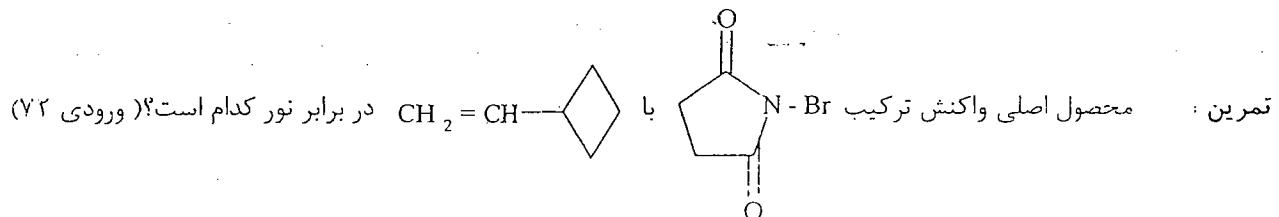
(ε)



(η)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

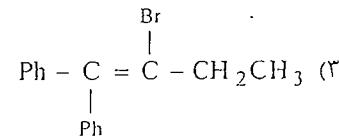
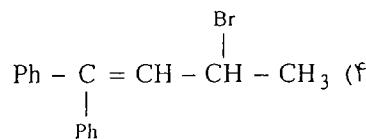
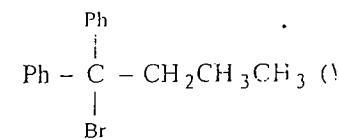
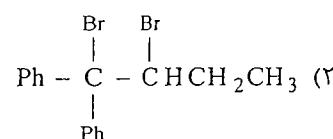
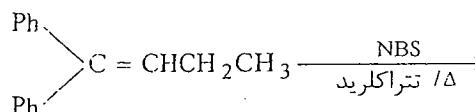
تمرين : N - کلروسوكسینیمید) موقعیت آلی را کلره می کند.



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

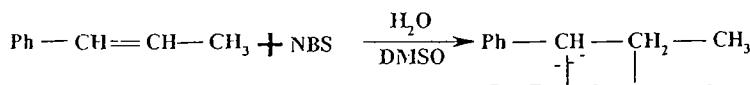
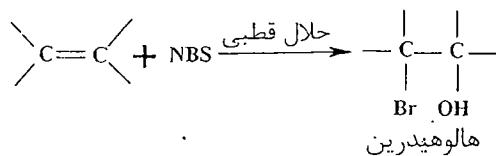
NBS موقعیت آلی را برمدار می کند.

تمرين : محصول واکنش مقابل کدام است؟ (ورودی ۷۶)

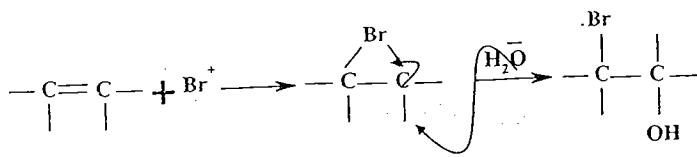


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

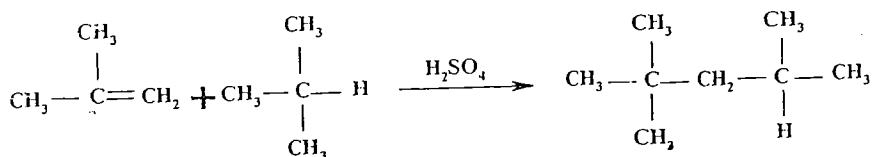
نکته : NBS یا NCS در حلال قطبی تولید Br^{\oplus} یا Cl^{\oplus} می کنند، که می تواند به عنوان الکتروفیل به پیوند دو گانه اضافه شود.



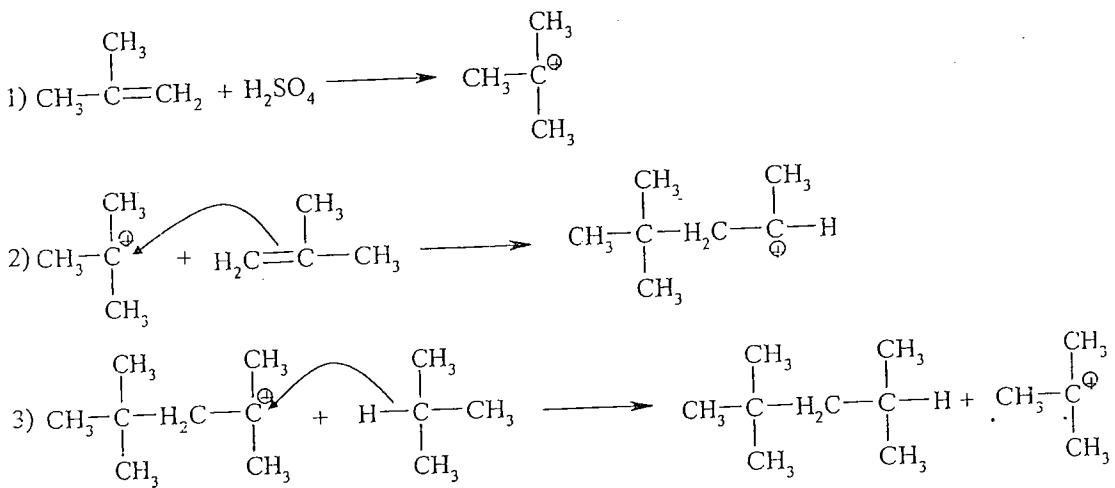
مکانیسم



آلکیل دار شدن آلکن‌ها:

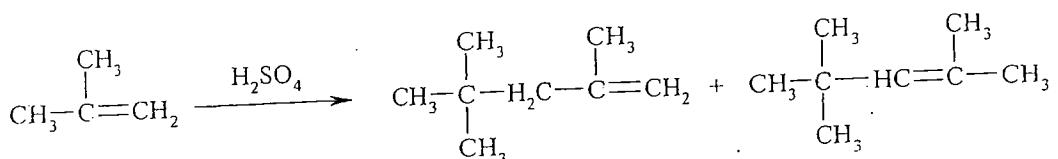


مکانیسم:

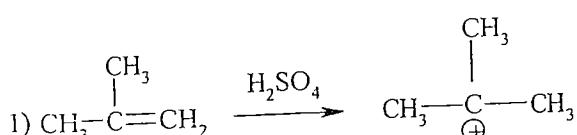


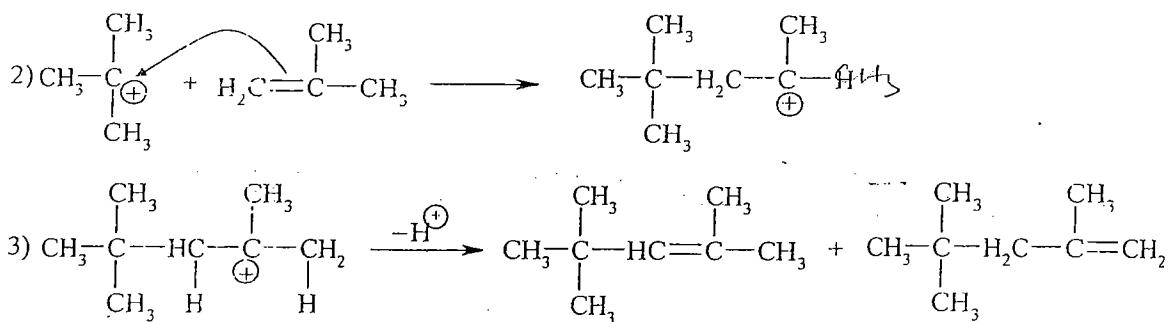
کربوکاتیون حاصل دوباره واکنش را از اول شروع می‌کند.

دیمر شدن آلکن‌ها:



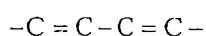
مکانیسم:



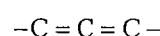


دیانهای مزدوج

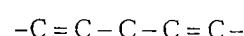
در این دیانها پیوند دوگانه و ساده به صورت یک در میان قرار دارد که سبب پایداری زیاد می‌شود.



دیان مزدوج

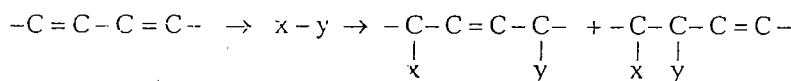


آلن و غیرمزدوج



دیان غیرمزدوج

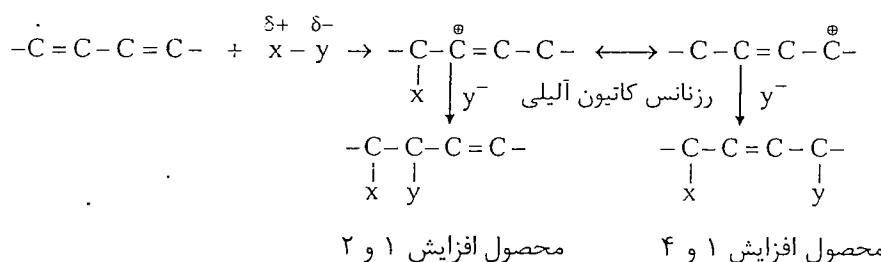
دیانهای مزدوج واکنش افزایش الکتروفیلی را انجام می‌دهند و دو محصول را ایجاد می‌کنند.



افزایش ۱ و ۴

افزایش ۱ و ۲

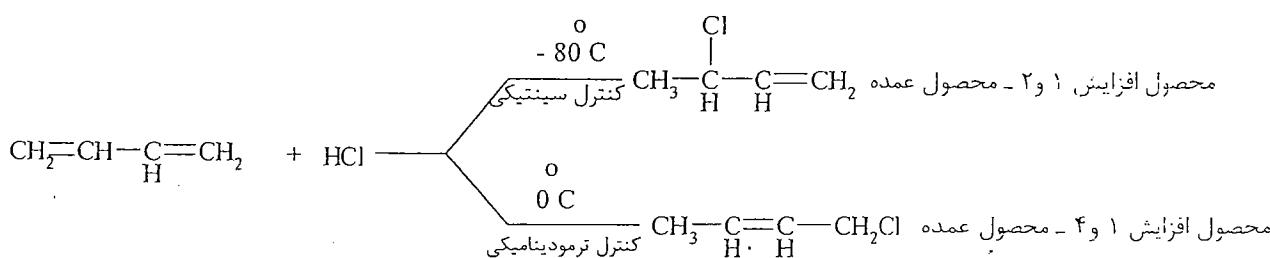
مکانیسم:



نکات:

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

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

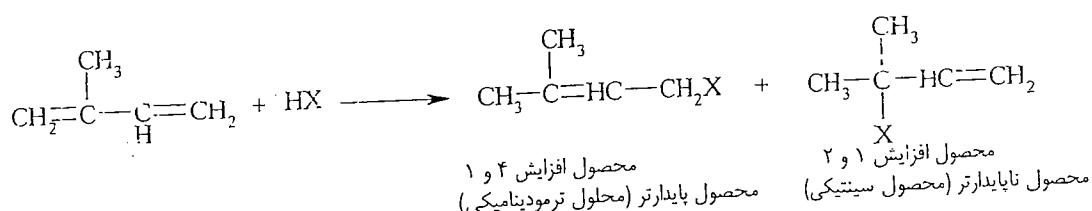


تذکر:

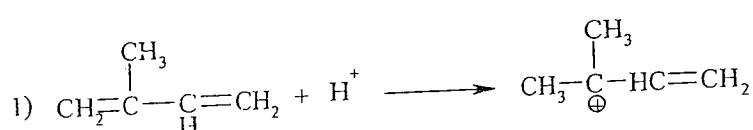
۱- وقتی دما را از -80°C به -40°C می‌رسانیم مشاهده می‌شود که، نسبت دو محصول این واکنش برابر می‌شود

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

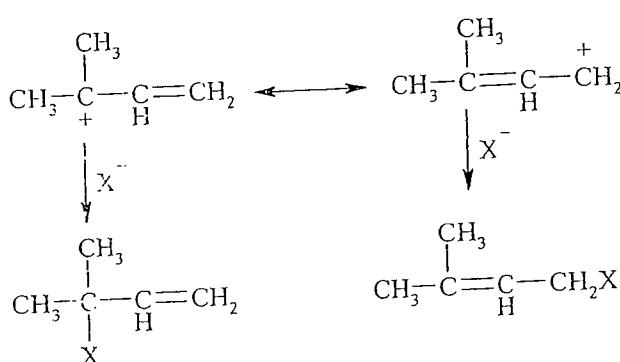
مثال :



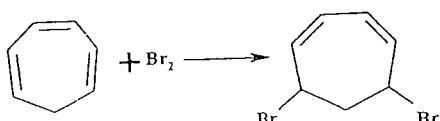
mekanisem این واکنش به صورت زیر است :



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



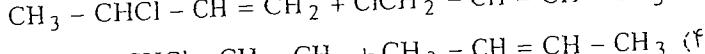
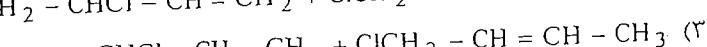
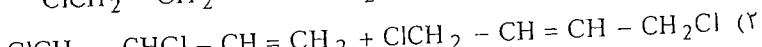
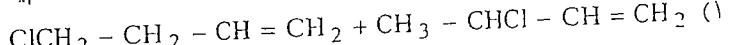
تمرین : محصول واکنش‌های زیر چیست؟



محصول افزایش ۱ و ۶ - محصول ترمودینامیکی

تذکر : دما ذکر نشده یعنی دمای محیط است.

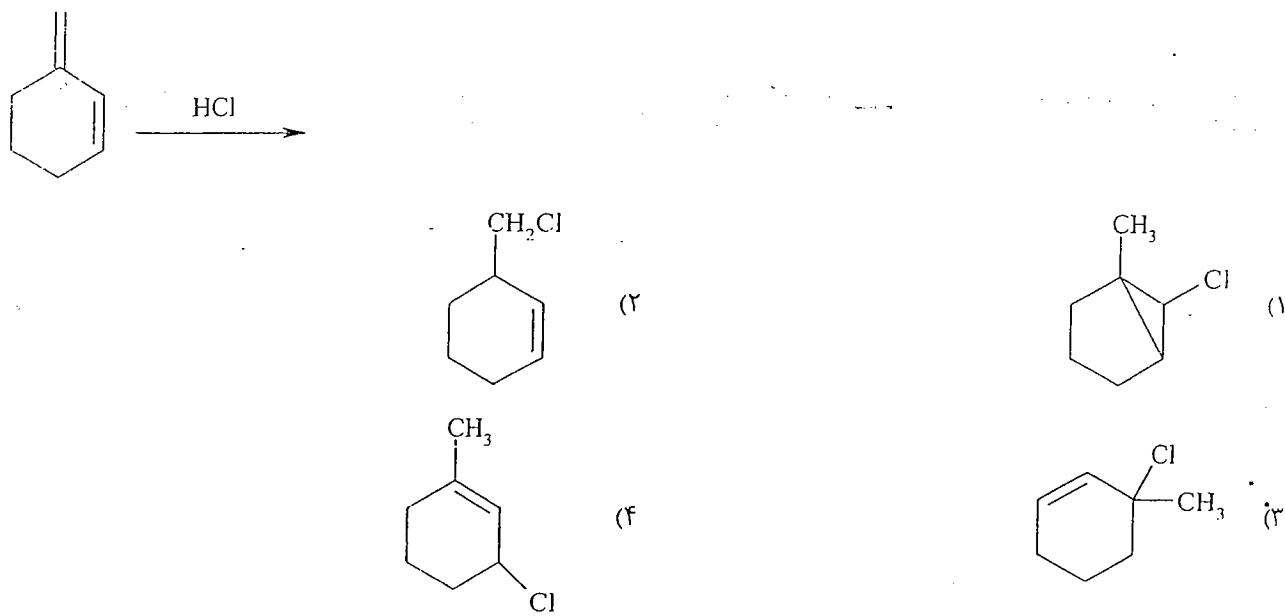
تمرین : واکنش یونی گاز HCl با $\text{CH}_2 = \text{CH} = \text{CH}_2$ کدامیک از مخلوط‌های زیر را تولید می‌کند؟ (ورودی ۷)



حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

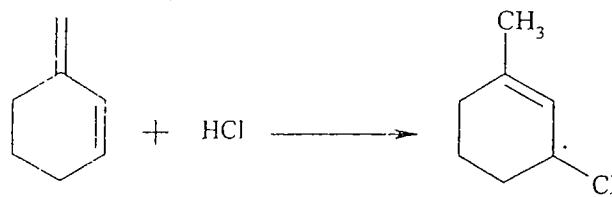
افزایش ۱ و ۴ و نیز ۱ و ۲ را می‌دهد.

تمرین: محصول ترمودینامیکی واکنش زیر کدام است؟ (ورودی، ۷۹)



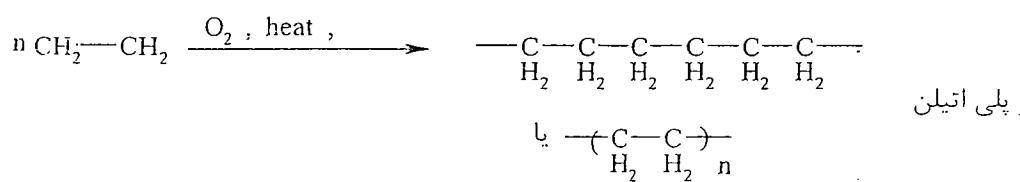
حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

محصول ۱ و ۴ یک محصول ترمودینامیکی است.



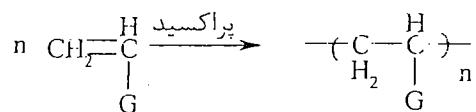
پلیمرشدن آلکن‌ها به روش رادیکال آزاد:

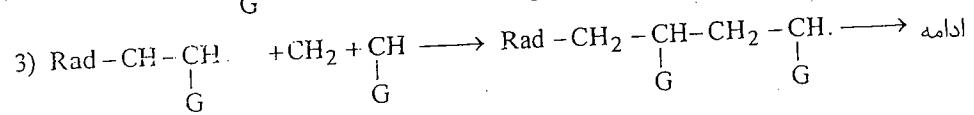
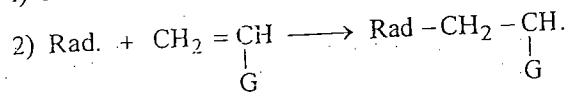
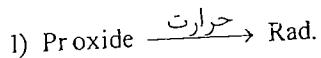
اتیلن تحت فشار با اکسیژن حرارت داده می‌شود و ترکیبی با وزن مولکولی بالا ایجاد می‌شود.



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

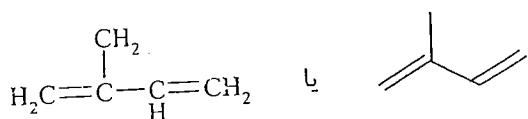
انواع پلیمرها را می‌توان از این روش تهیه کرد.





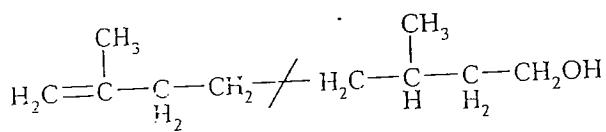
ایزوپرن و قاعده ابزوپرن :

ایزوپرن یکی از واحدهای ساختمند در ترکیبات طبیعی پلی‌ان است. ایزوپرون مولکولی به ساختار زیر می‌باشد:

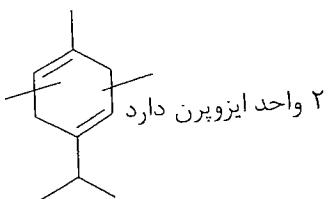


برای سهولت تشخیص تعداد واحدهای ایزوپرن یک سیستم زنجیری چهارگره، که کربن شماره 2 آن شاخه متیل یا متیلن دارد را بیندا می‌کنیم.

مثال :



۲ واحد ایزوپرن دارد

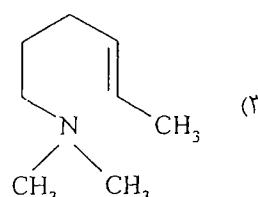
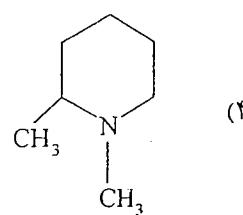
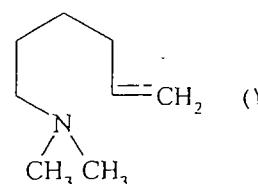
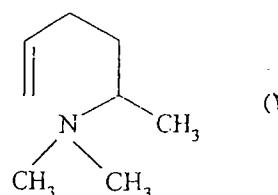
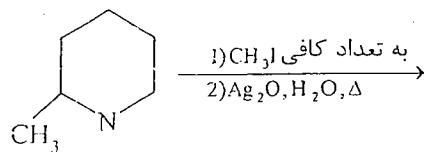


۲ واحد ایزوپرن دارد

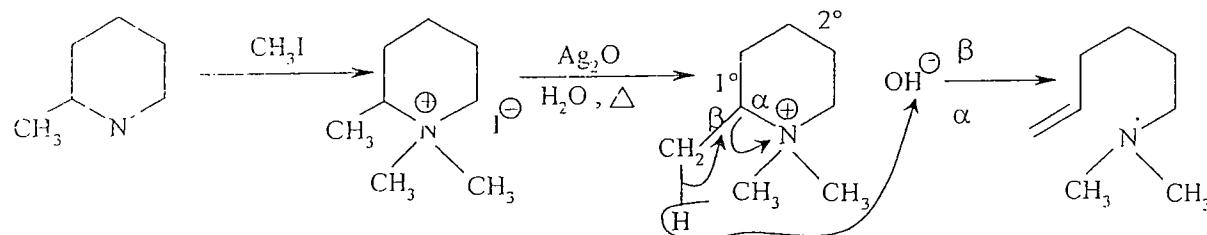
سوالات پایان فصل چهارم

(ورودی ۷۹ و ۷۷)

۱ - محصول اصلی واکنش مقابله کدام است؟



حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



(ورودی ۸۰)

۲ - نام آیوباک ترکیب مقابله چیست؟

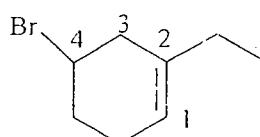
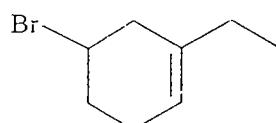
(۱) ۱ - بromo - ۳ - اتیل - ۳ - سیکلوهگزان

(۲) ۳ - بromo - ۱ - اتیل - ۱ - سیکلوهگزان

(۳) ۴ - بromo - ۲ - اتیل - ۱ - سیکلوهگزان

(۴) ۵ - بromo - ۱ - اتیل - ۱ - سیکلوهگزان

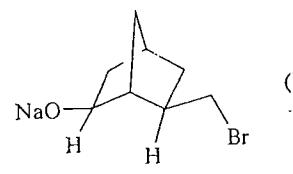
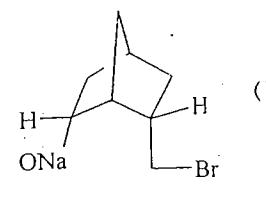
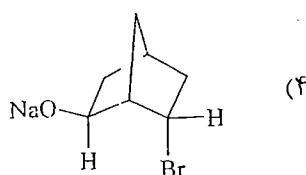
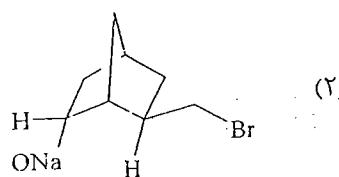
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



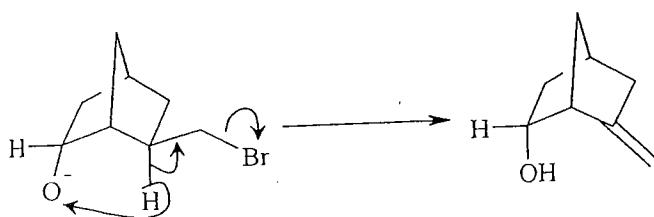
۴ - بromo - ۲ - اتیل - ۱ - سیکلوهگزان

۳ - کدام ترکیب سریع‌تر HBr از دست می‌دهد؟

(ورودی)



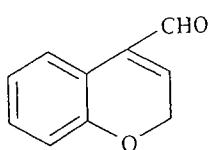
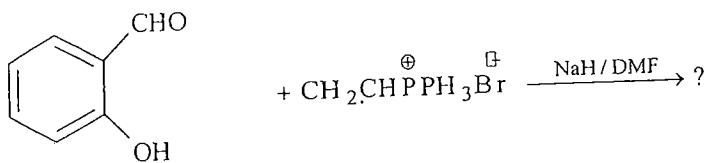
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



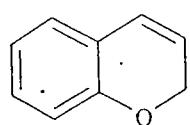
هیدروژن به O⁻ نزدیک است و همچنین نسبت به Br آنتی است.

۴ - محصول واکنش مقابله کدام است؟

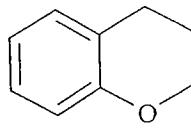
(ورودی ۸۰ و ۸۴)



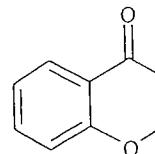
(f)



(2)

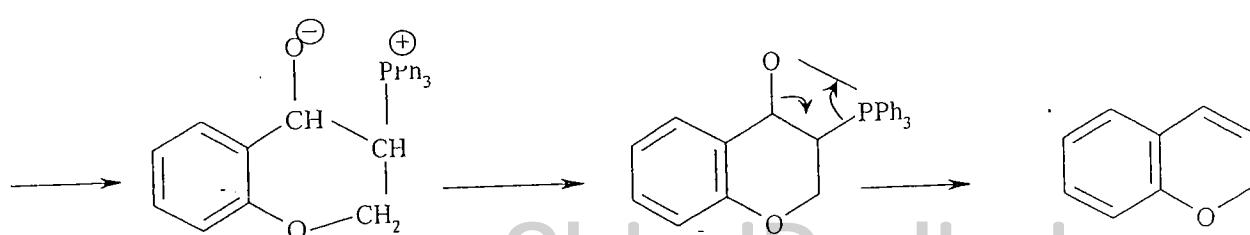
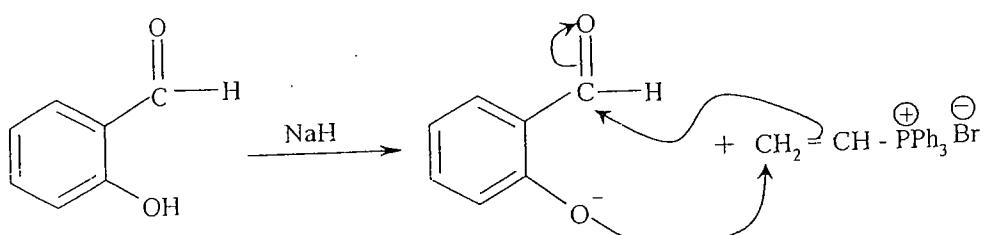


(3)



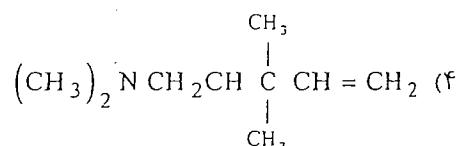
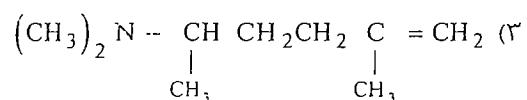
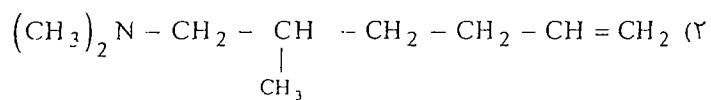
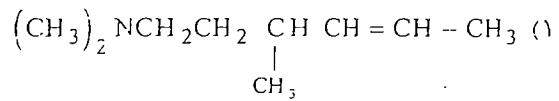
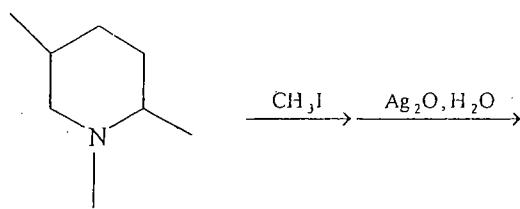
(1)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

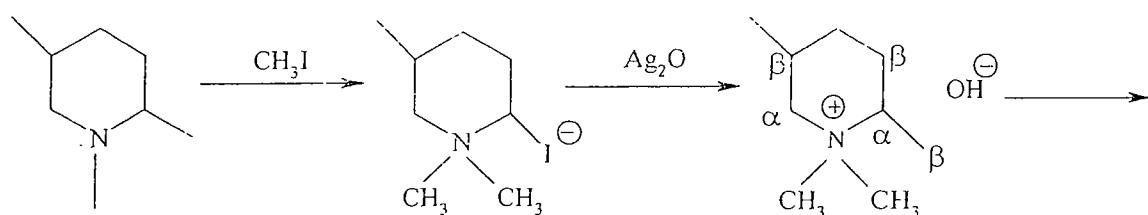
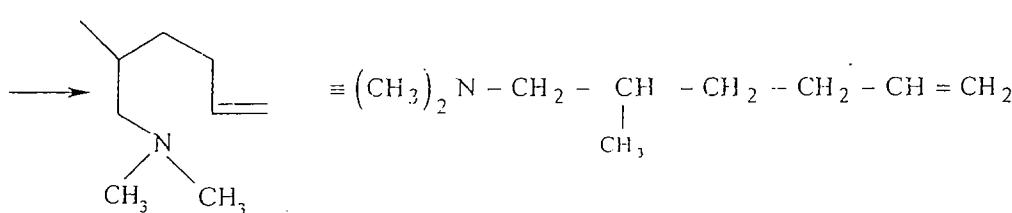


(ورودی ۸۱)

۵ - محصول اصلی واکنش مقابله کدام است؟

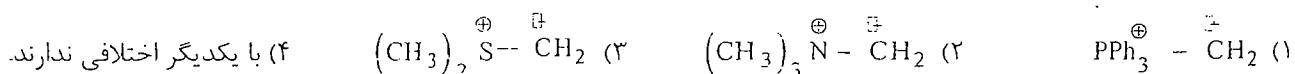


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

هیدروژن β نوع اول توسط OH^- جدا می شود.

(ورودی ۷۸)

۶ - کدامیک از ایلیدها ناپایدارترند؟



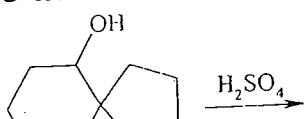
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

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

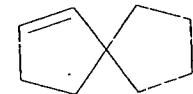
نیتروژن این گونه نیست (متن درس)

۷ - محصول اصلی واکنش مقابله چیست؟

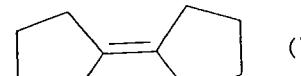
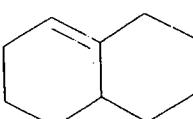
(ورودی)



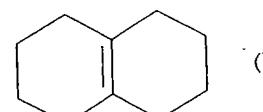
(۲)



(۴)



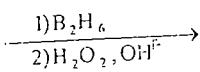
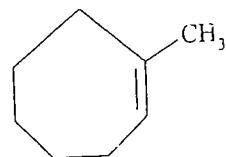
(۱)



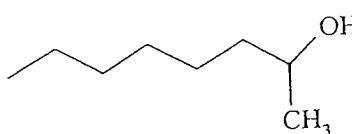
(۳)

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

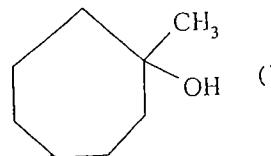
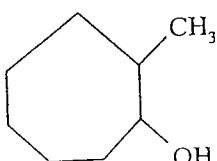
(ورودی ۶)



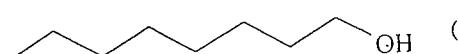
(۲)



(۴)



(۱)

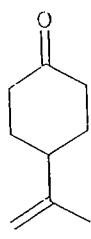
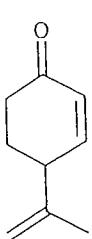


(۳)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

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

(ورودی ۷)



Na(Hg) (۲)

$LiAlH_4$ (۱)

(۴) یک اکی والان H_2 در حضور Pt

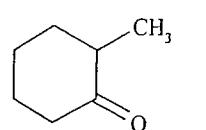
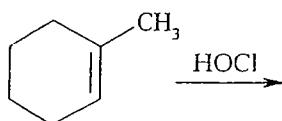
یک اکی والان H_2 در حضور Pt

www.ShimiPedia.ir

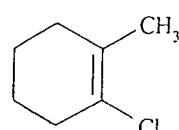
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

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

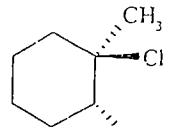
(ورودی ۷۷)



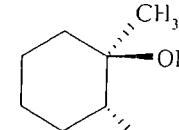
(۱)



(۲)



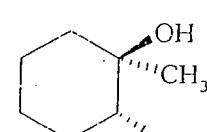
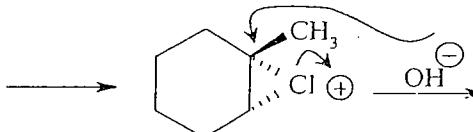
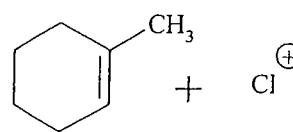
(۳)



(۴)

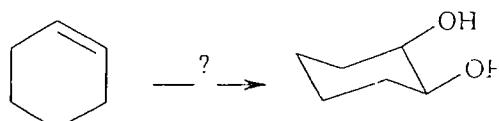
۱۰ - محصول اصلی واکنش زیر چیست؟

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



(ورودی ۷۷)

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

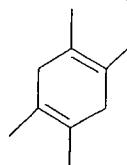
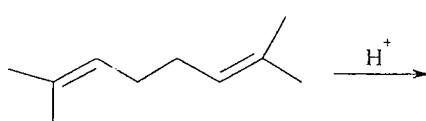
OsO₄ (۱)KMnO₄ سرد و رقیق (۴)KMnO₄ گرم و غلیظ (۳)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

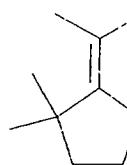
دو عامل OH با هم در موقعیت ترانس هستند گزینه های ۱ و ۲ منجر به دیالسین می شوند. گزینه ۳ اسید کربوکسیلیک می دهد و فقط گزینه ۴ دیال ترانس می دهد.

(ورودی ۷۷)

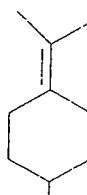
۱۲ - محصول واکنش زیر کدام است؟



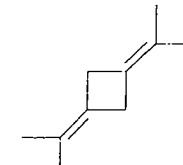
(۱)



(۲)

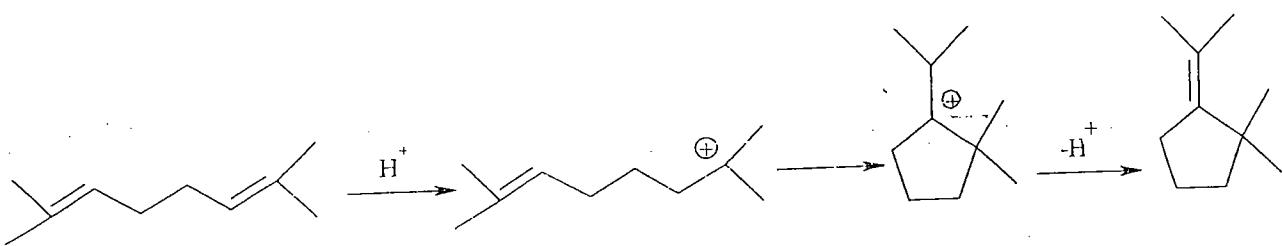


(۳)



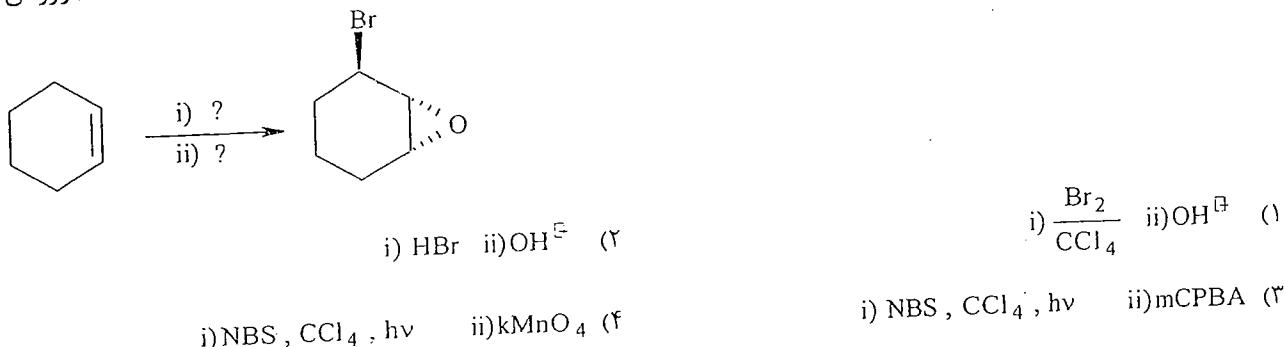
(۴)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



۱۳ - شرایط تبدیل زیر چیست؟

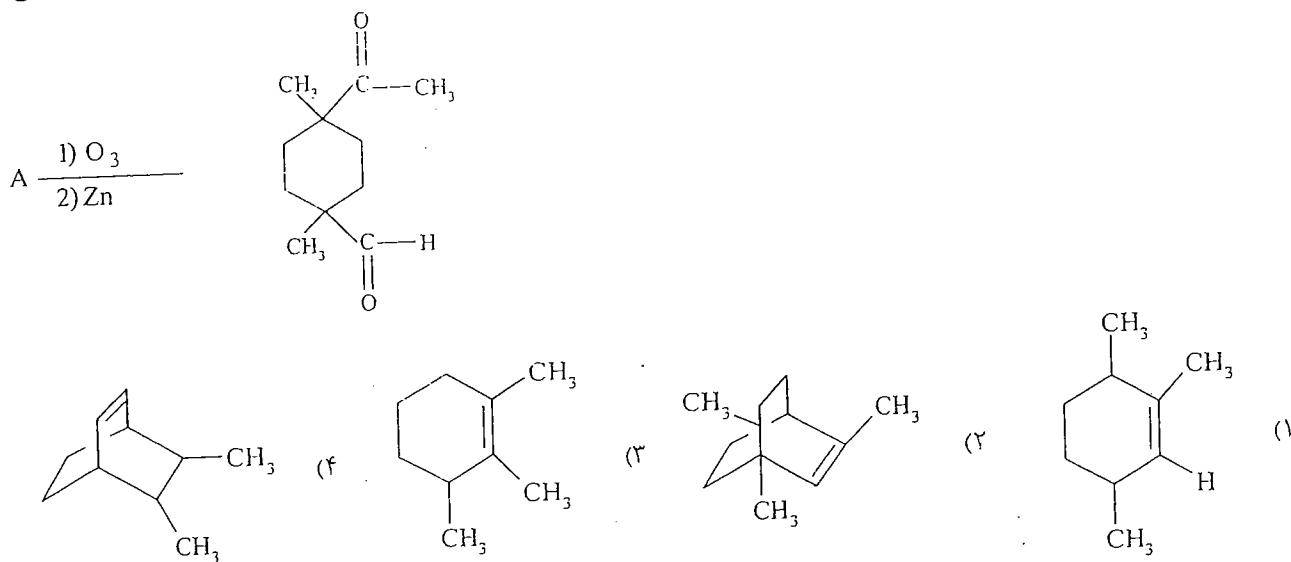
(ورودی ۸)



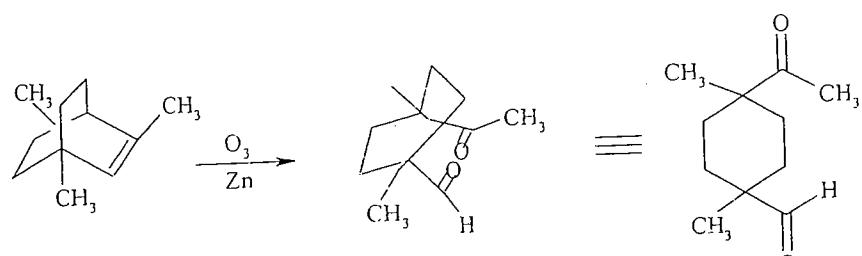
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۱۴ - ساختار A کدام است؟

(ورودی ۷)

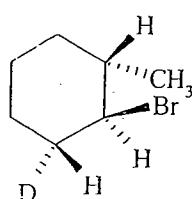


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

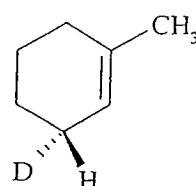


۱۵ - محصول واکنش زیر کدام است؟

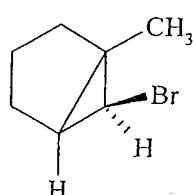
(ورودی ۷۸)



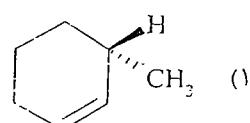
$\xrightarrow{\text{NaOMe}}$



(۲)



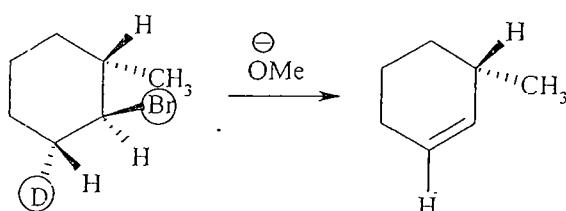
(۴)



(۱)

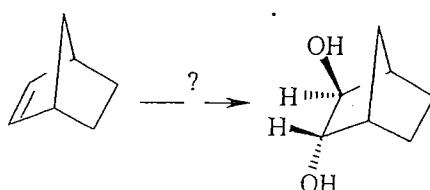
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

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



(ورودی ۷۸)

۱۶ - برای واکنش زیر کدام واکنشگر مناسب است؟



CH_3COOH و OH^- (۱)

KMnO_4 گرم و غلیظ (۲)

KMnO_4 سرد و دقیق (۳)

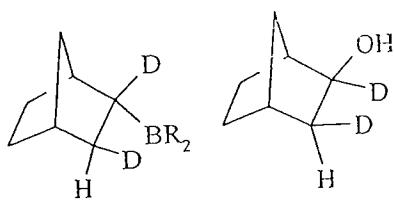
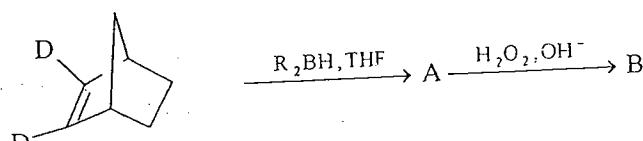
OSO_4 و سود (۴)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

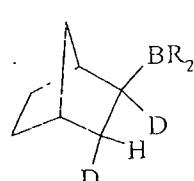
دو گروه OH با هم ترانس هستند که گزینه ۱ منجر به دیال آنتی می شود.

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

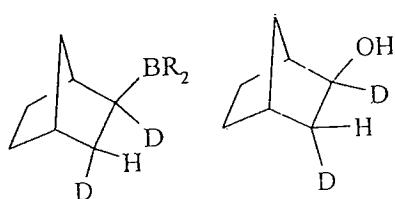
(ورودی)



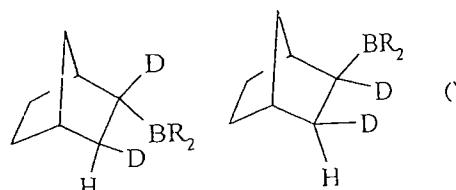
(۲)



(۱)



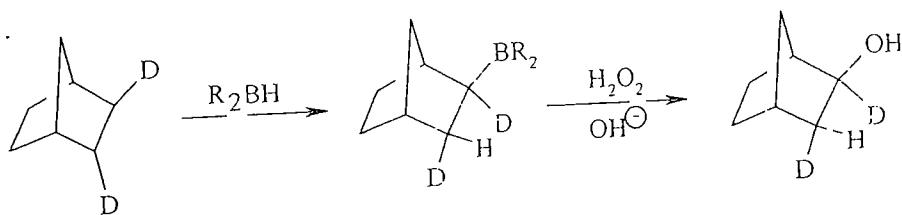
(۴)



(۳)

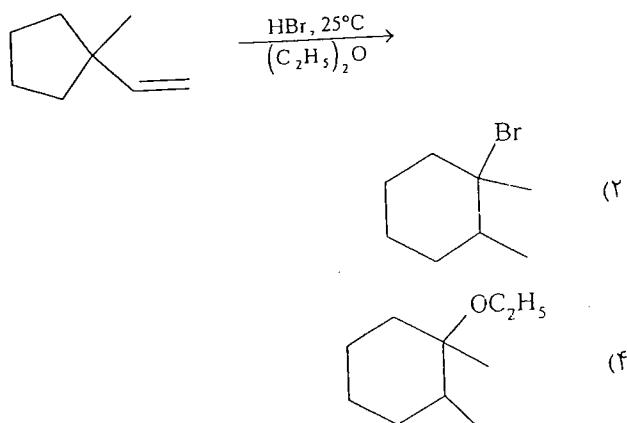
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

افزایش سین می‌باشد و از جای خلوت یعنی exo می‌باشد.



۱۸ - محصول واکنش مقابل کدام است؟

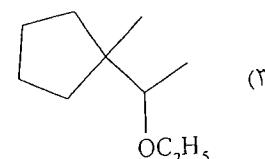
(ورودی ۱۸)



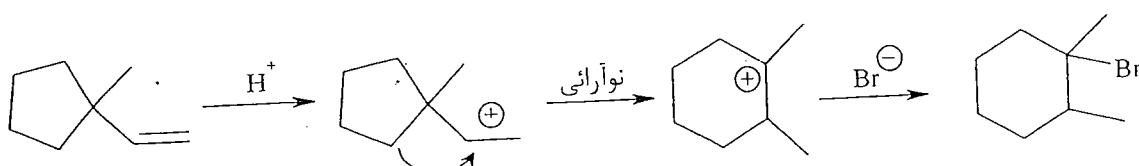
(۲)



(۴)



حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

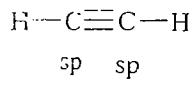


فصل پنجم

آلکین‌ها

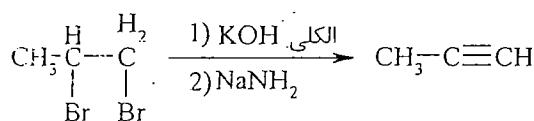
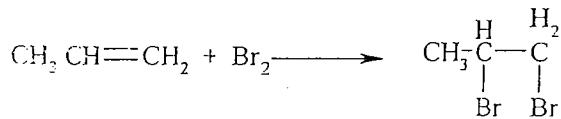
آلکین‌ها (استیلنی‌ها)

ترکیباتی به فرمول ملکولی C_nH_{2n-2} هستند که در آن‌ها کربن هیبرید sp دارد. به دلیل سهم بالای s در این هیبریداسیون، کربن‌کترونگاتیو بیشتری دارد و کربن‌های استیلنی کترونگاتیو تراز کربن‌های اتیلنی (آلکنی) و آلکانی هستند.

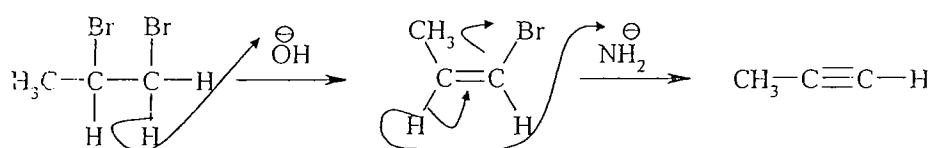


روش‌های تهیه ترکیبات استیلنی

۱- هیدروhalوژن زدایی از دی‌هالیدهای مجاور:



مکانیسم:

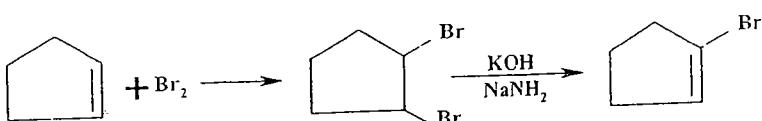


نکته :

۱- در مرحله اول KOH الکلی پروتونی را جدا می‌کند که منجر به کربانیون نوع پایین‌تر شود.

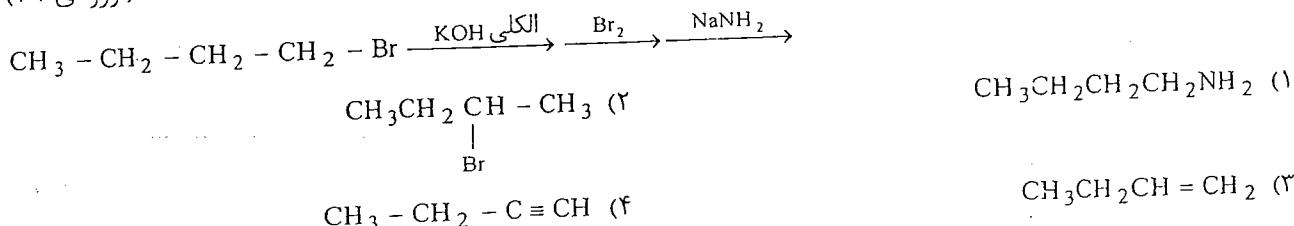
۲- در حلقه‌های هفت‌تایی و کوچک‌تر امکان تشکیل پیوند سه‌گانه وجود ندارد.

مثال :

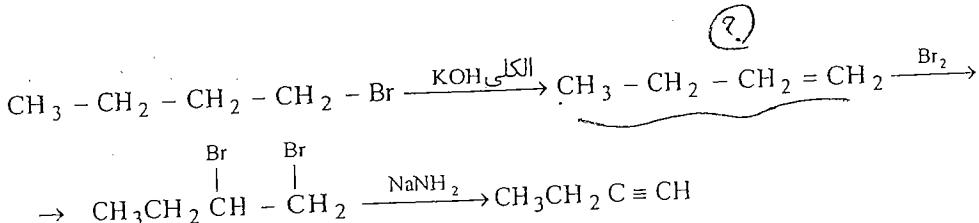


تمرین : محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

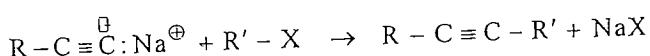
(ورودی ۷۹)



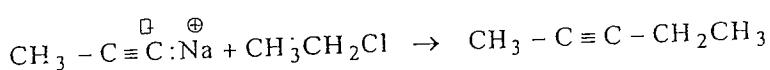
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



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



مثال :



نکات :

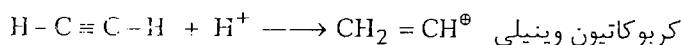
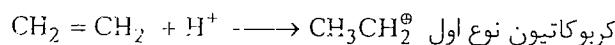
۱- بازهایی مانند R^\ddagger , NH_2^\ddagger و ... می‌تواند از استیلن پروتون جذب کنند.



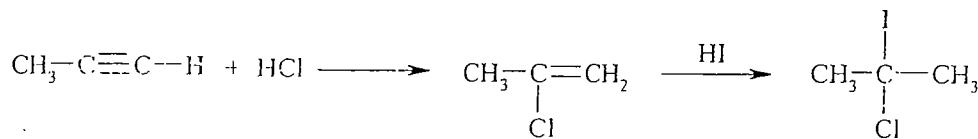
۲- بهتر است آلکیل هالید از نوع اول باشد تا واکنش حذفی روی ندهد.

واکنش‌های آلکین‌ها :

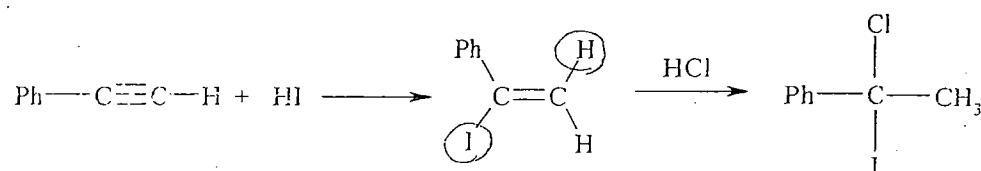
این ترکیبات نیز مانند آلکن‌ها واکنش‌ها را به صورت الکتروفیلی انجام می‌دهد. ولی در مقایسه با آلکن‌ها کندتر در واکنش شرکت می‌کنند. زیرا در مرحله اول واکنش کربوکاتیون وینیلی حاصل می‌شود که در مقایسه با کربوکاتیون نوع اول ناپایدارتر است.



۱- افزایش هالیدهای هیدروژن HX به آلکین‌ها

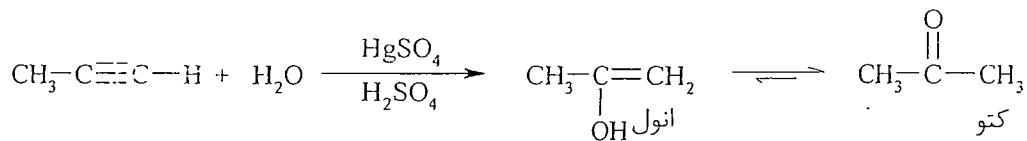


افزایش HCl طبق قاعده مارکوف نیکوف صورت می‌گیرد. زیرا کربوکاتیون وینیلی نوع دوم پایدارتر است و راحت‌تر تشکیل می‌شود. افزایش HI نیز در مرحله دوم طبق قاعده مارکوف نیکوف است. تذکر: در اینجا نیز افزایش به صورت آنتی است.



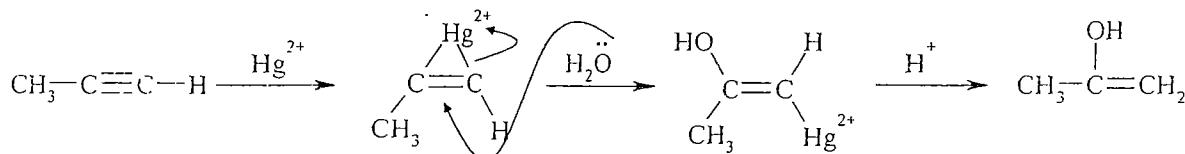
۲- افزایش آب و اسیدها به آلکین‌ها به آلکین‌ها در حضور کاتالیزور سولفات جیوه:

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

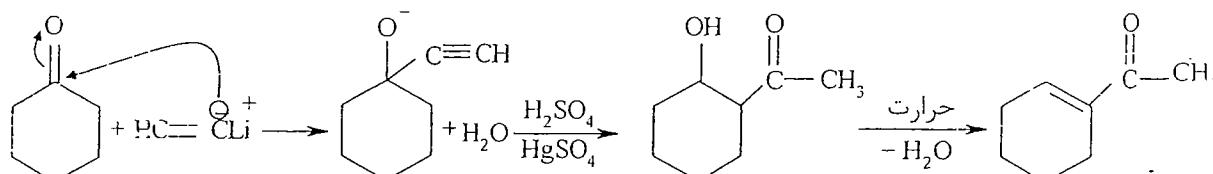
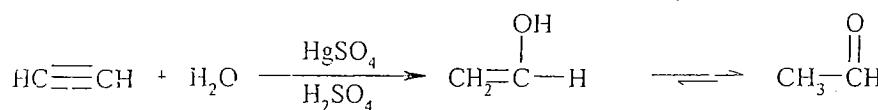


نکته: فرم کتو پایداری بیشتری از فرم انول دارد پس تعادل بیشتر به سمت فرم کتو است.

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

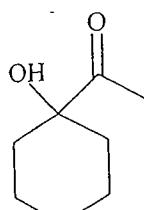
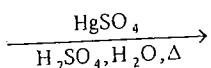
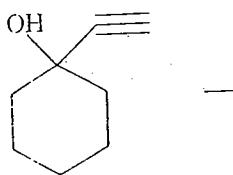


مثال:

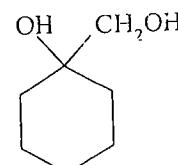


تمرین : محصول واکنش مقابله چیست؟

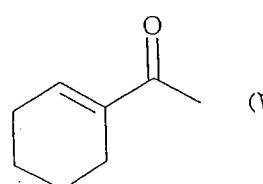
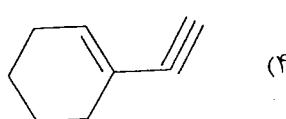
(ورودی ۷)



(۲)

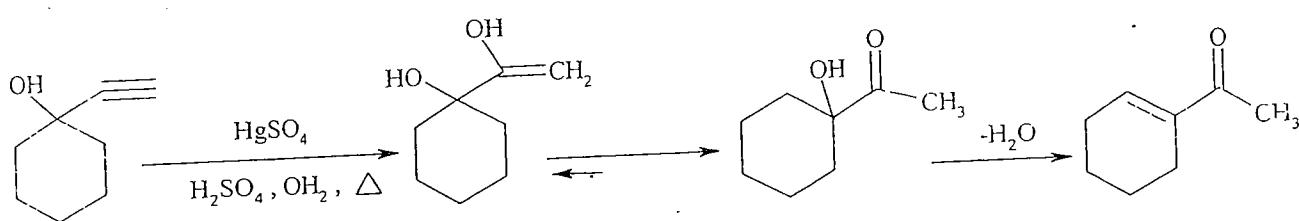


(۱)



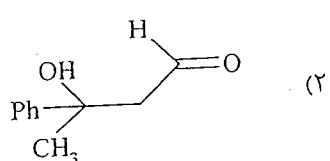
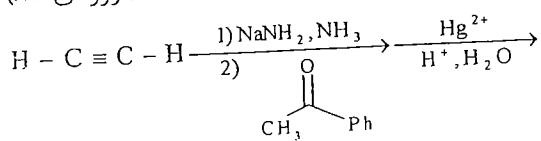
(۳)

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

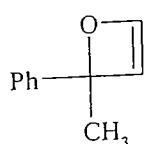


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

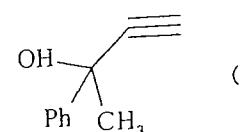
(ورودی ۸)



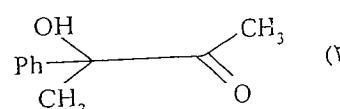
(۲)



(۴)

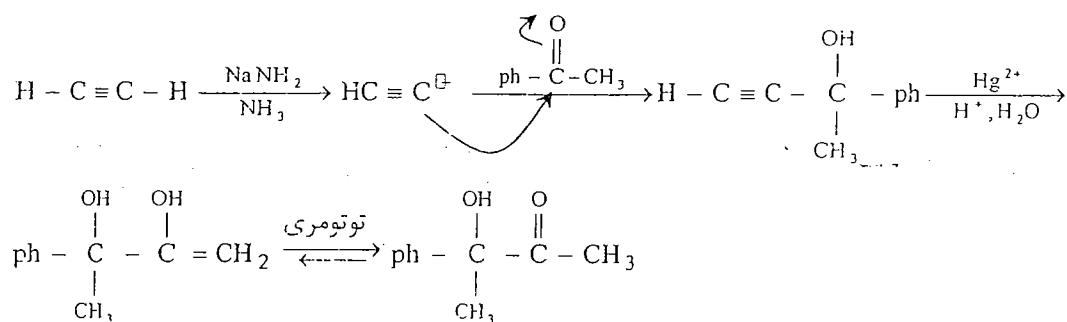


(۱)

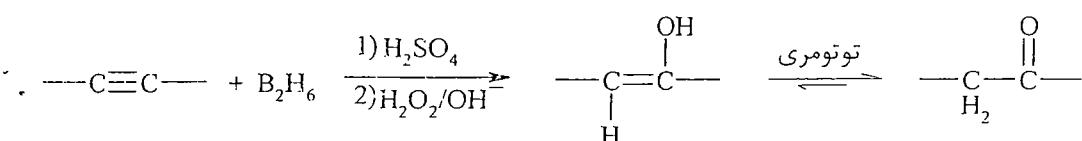


(۳)

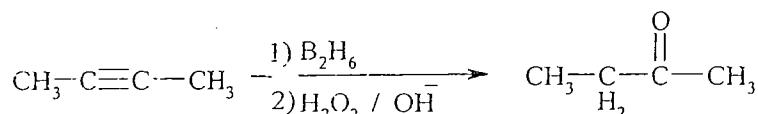
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



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



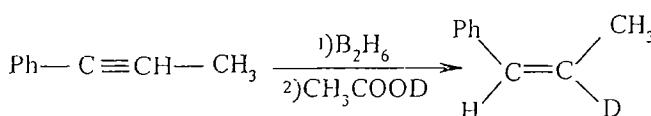
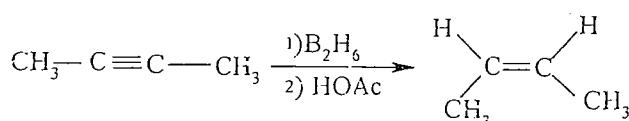
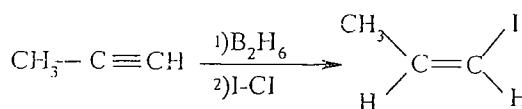
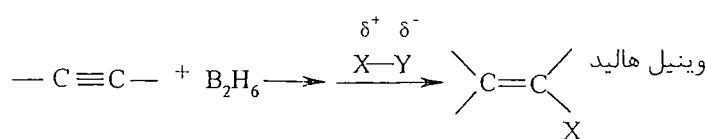
مثال:



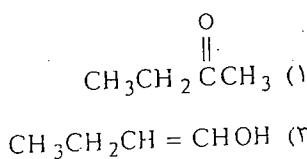
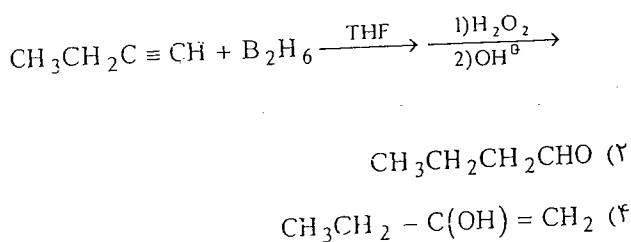
نکات:

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

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

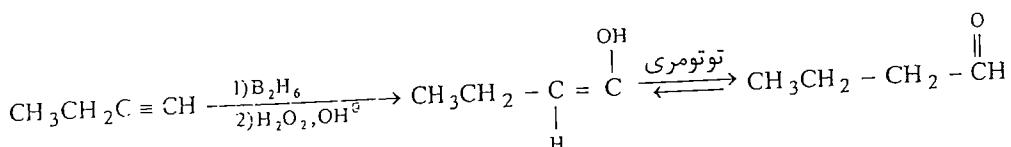


تمرین: محصول نهایی واکنش مقابله کدام است؟



حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

افزایش OH و H به صورت آنتی مارکوف نیکوف است.



۴- جفت شدن آلکین‌ها

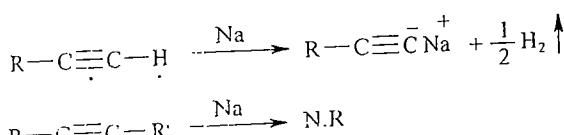
با توجه به این که پیوند سه‌گانه در ابتدای زنجیر آلکینی باشد یا خیر، دو نوع ترکیب استیلینی داریم:

۱- آلکین‌های انتهایی

۲- آلکین‌های غیرانتهایی

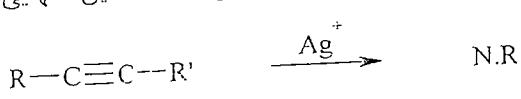
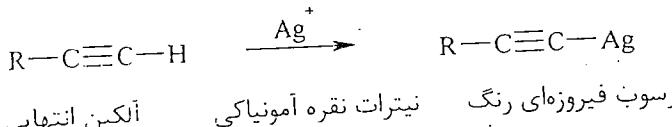
روش‌های زیر را می‌توان برای تشخیص ترکیبات آلکینی انتهایی از غیرانتهایی به کار برد:

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

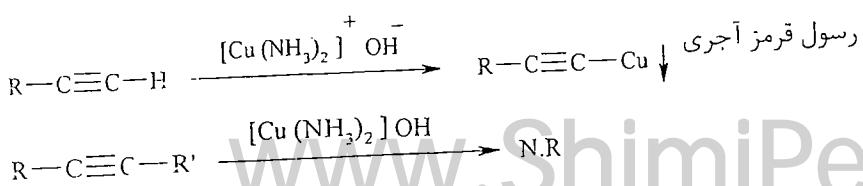


از آنجایی که کربن حامل پیوند سه‌گانه در آلکین هیبرید sp دارد، به دلیل سهم زیاد S، الکترونگاتیوی کربن زیاد بوده و هیدروژن متصل به آن خاصیت اسیدی دارد و در حضور باز قوی جدا می‌شود. درنتیجه روی کربن بار منفی تشکیل می‌شود.

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



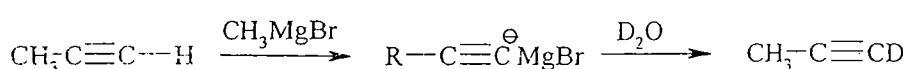
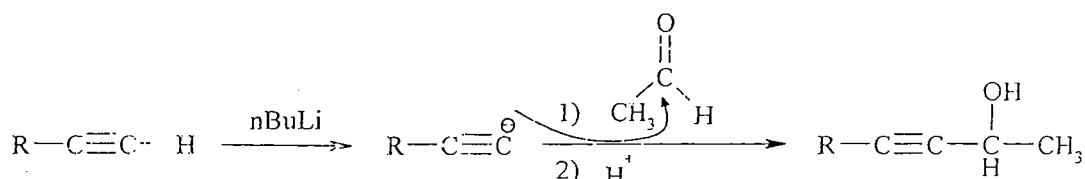
۳- واکنش با Cu^+ که در آن آلکین‌های انتهایی رسوب قرمز آجری استیلیدمیس را ایجاد می‌کند.



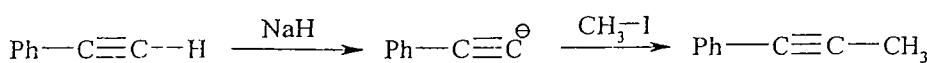
نکته:

یک آئیون پایدار است و مانند سایر کربانیون‌ها در واکنش شرکت می‌کند.

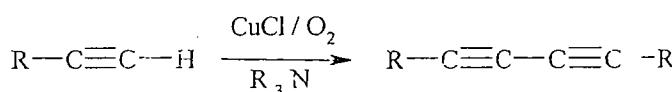
مثال:



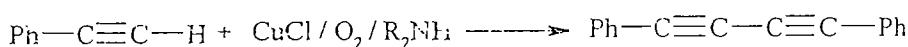
۳- بازهای بسیار قوی مانند R^\ominus ، NH_2^\oplus و ... می‌توانند از استیلن پروتون جذب کنند.



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

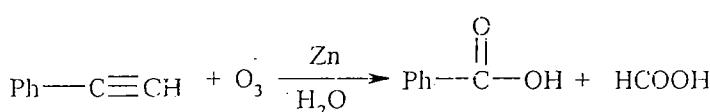
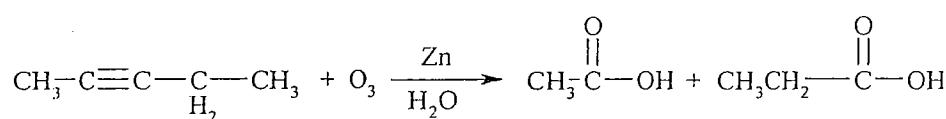


مثال:



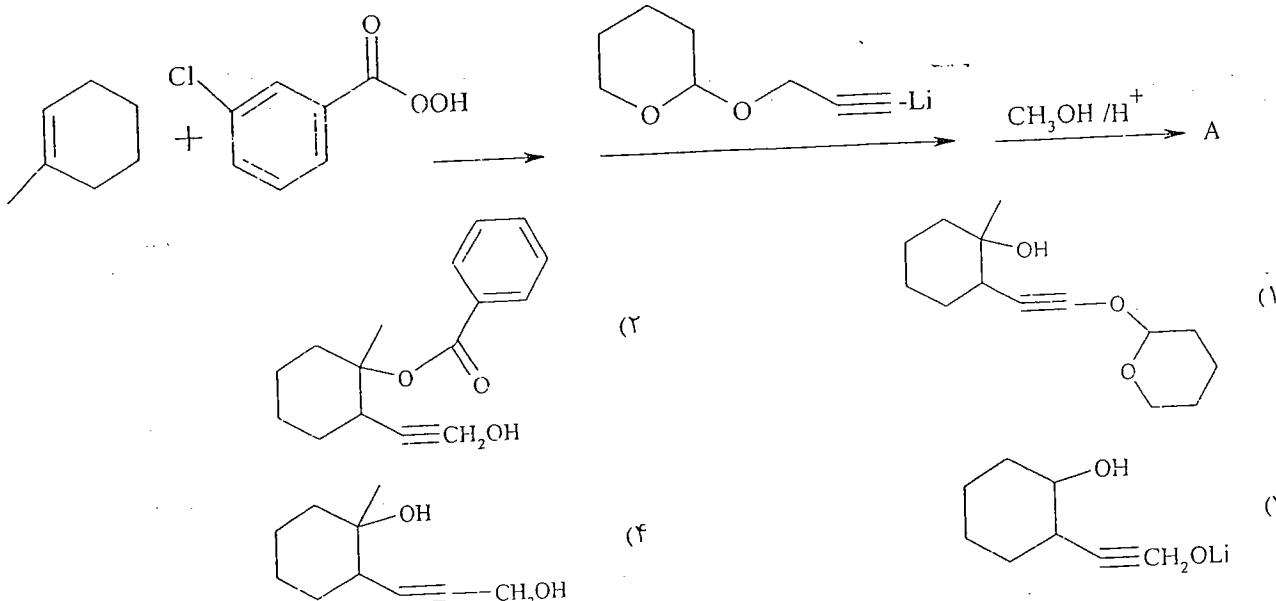
۵- ازونولیز آلکین‌ها

از واکنش ازونولیز آلکین اسید حاصل می‌گردد.

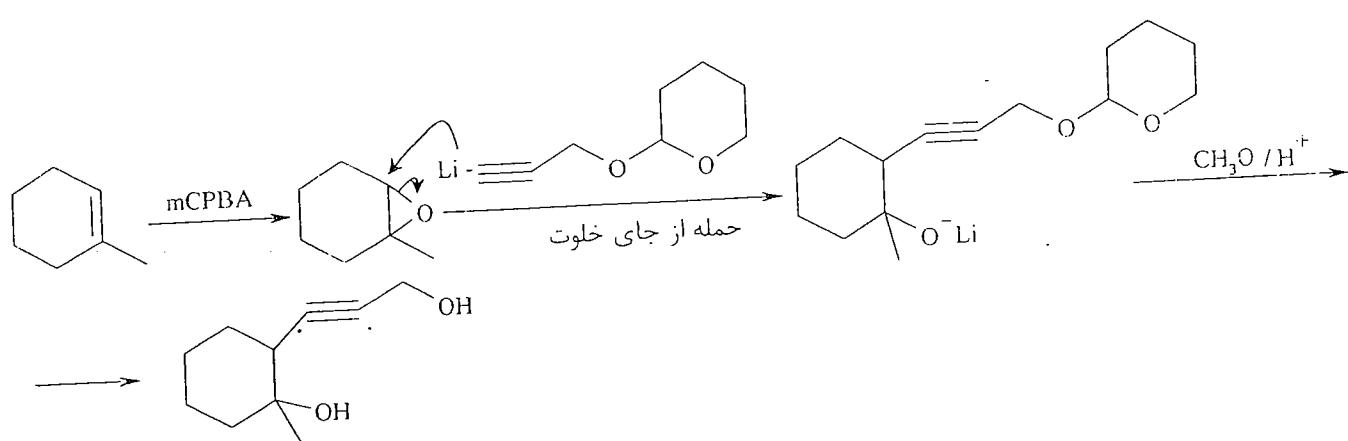


تمرین : کدام است؟

(ورودی ۸۴)

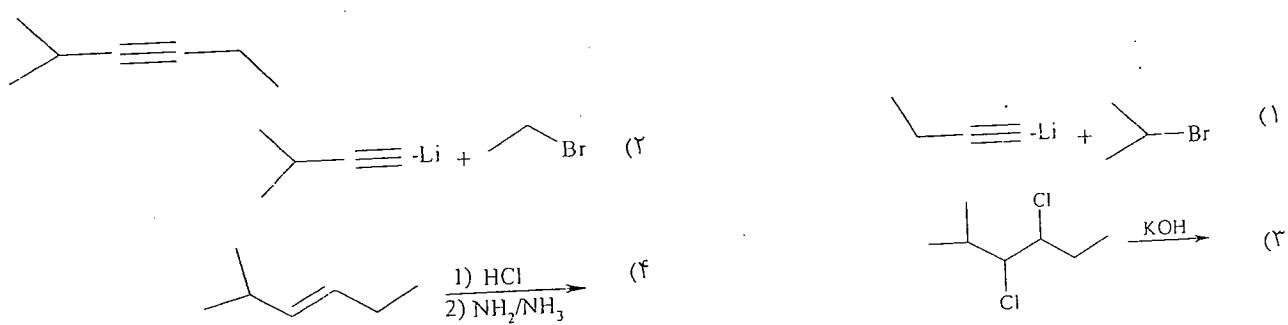


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



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

(ورودی ۸۶)



حل : با توجه به این که واکنش مناسب $\text{S}_{\text{N}}2$ است لذا کربنی که گروه ترک کننده دارد باید ممانعت فضای کمتری داشته باشد و گزینه ۲ صحیح است.

فصل ششم

الکل‌ها

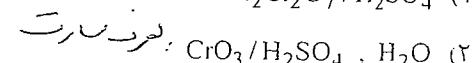
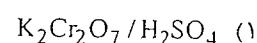
الکل‌ها

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

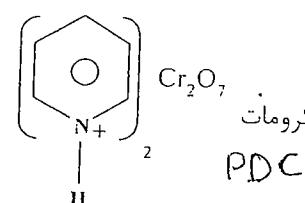
واکنش‌های الکل‌ها :

واکنشهای الکل‌ها مربوط به گروه عاملی اشان، یعنی گروه هیدروکسیل است.

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

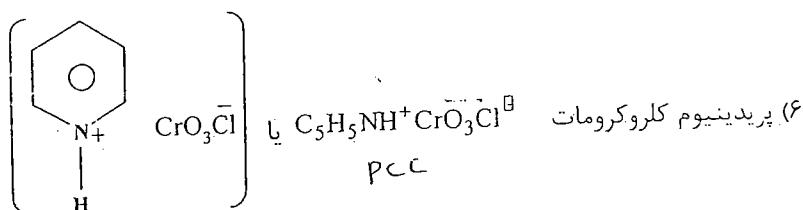


(۳) معرف جونز: CrO_3 / H_2SO_4 محلول در آب و استون



(۴) پیریدنیوم دی‌کرومات

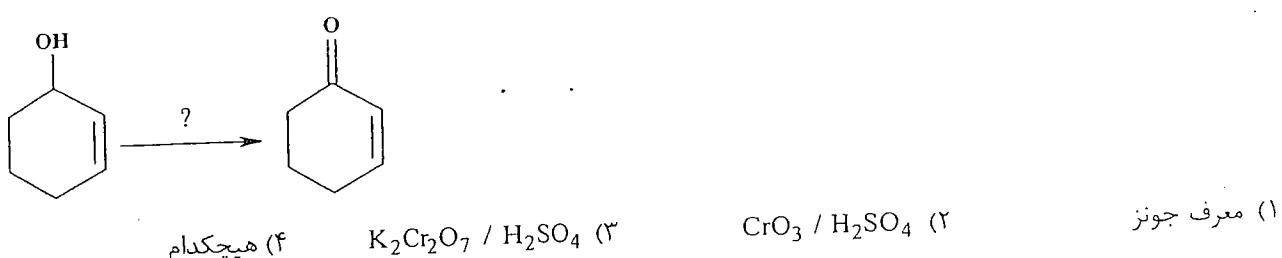
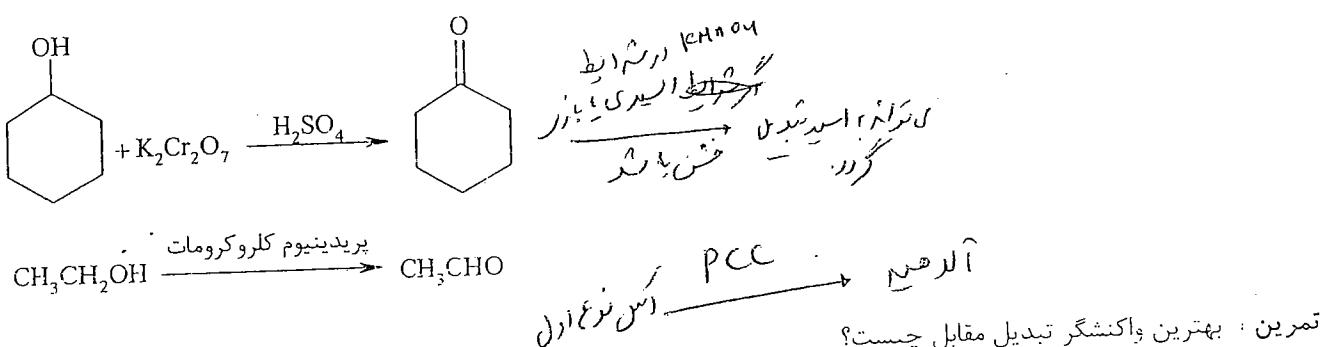
(۵) پیریدین / CrO_3



نکات:

- ۱- پنج معرف اول آلدیدها را اکسید می‌کنند ولی پیریدینیوم کلروکرومات آلدیدها را اکسید نمی‌کند.
- ۲- معرفهای $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ و $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$ ، پیوند دوگانه را مورد اکسایش قرار می‌دهند. ولی معرف جونز و پیریدین / CrO_3 قادر به اکسایش پیوندهای دوگانه نیستند.

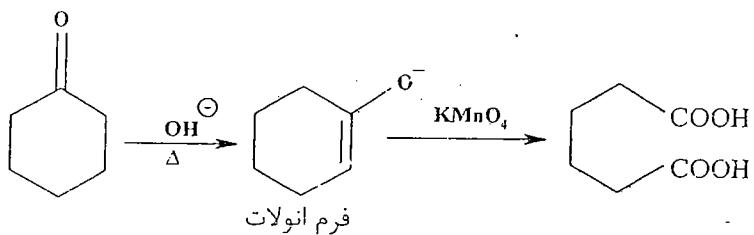
مثال:



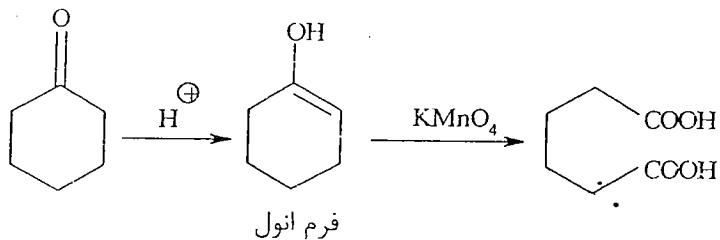
نکات:

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

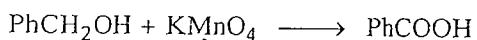
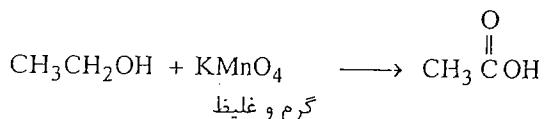
مثال:



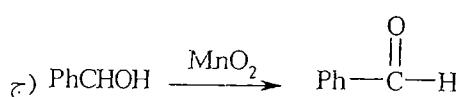
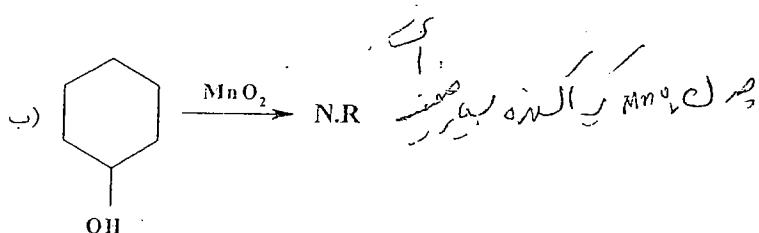
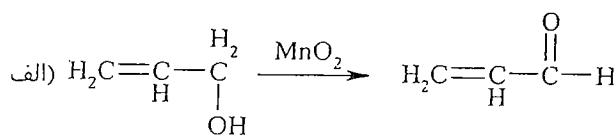
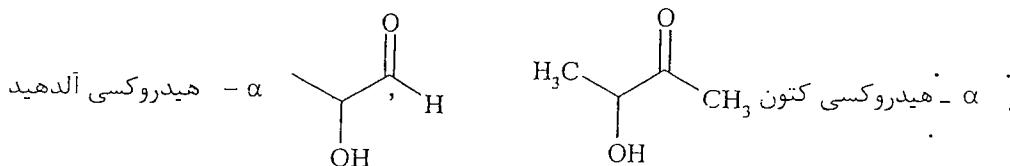
در حقیقت $KMnO_4$ پیوند الکنی فرم انولی حاصل در محیط اسیدی یا قلیایی را اکسید می‌کند.



تمرین: محصول واکنش‌های زیر چیست؟

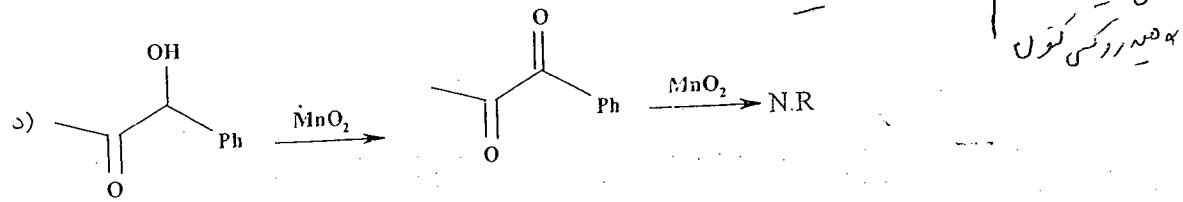


-۳- دی‌اکسید منگنز MnO_2 ، یک اکسیدکننده ضعیف است که تنها قادر به اکسید کردن الکل‌های آلیلی و بنزیلی و α -هیدروکسی بکارنیل‌ها است و این ترکیبات را تا مرحله آلدئیدی اکسید می‌کند. این واکنش‌گر قادر به اکسایش الکل‌های معمولی و پیوند دوگانه نیست.



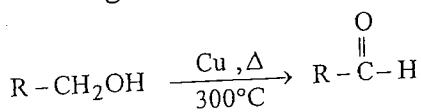
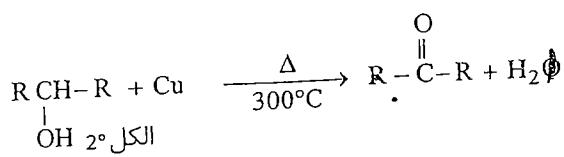
امیراکنده بیدر هفیت آگر که نسبت مرادی اول است

مؤسسه آموزش عالی آزاد پارسه | الکل ها |

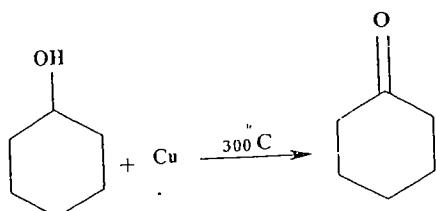


α -هیدروکسی کتون

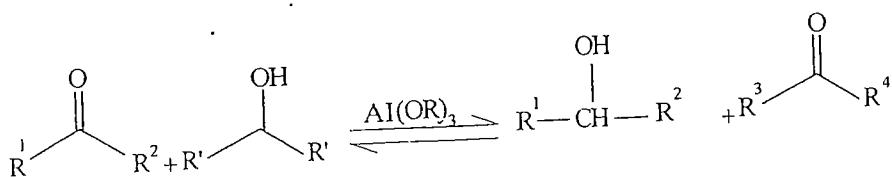
۲- هیدروژن گیری از الکل ها : طبق تعریف قدیمی اکسایش و کاهش اگر از ترکیبی هیدروژن گرفته شود اکسید شده است. در طی واکنش هیدروژن گیری از الکل های نوع اول و نوع دوم، به ترتیب آلدئید و کتون حاصل می شود. این واکنش در حضور فلز مس و حرارت صورت می گیرد.



مثال :



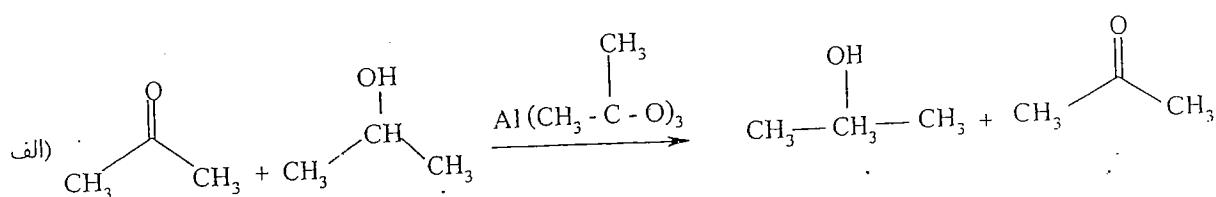
۳- واکنش اوپن - اوئر : در این واکنش یک آلدئید یا کتون در حضور یک الکل نوع اول یا دوم در مجاورت کاتالیزور $\text{Al}(\text{OR})_3$ احیا و الکل موجود در محیط واکنش اکسید می شود.

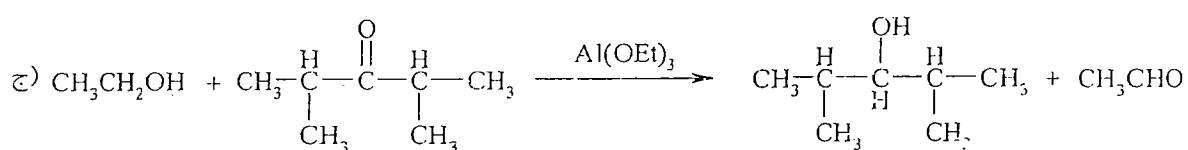
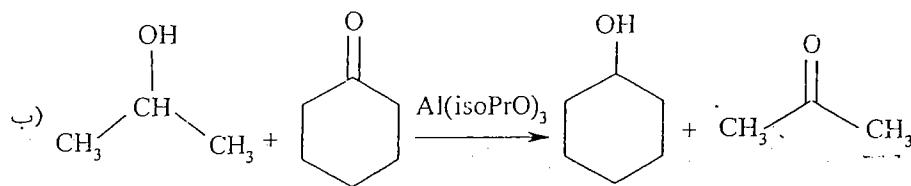


نکته : سعی می شود که بخش الکل $\text{Al}(\text{OR})_3$ با الکل مورد استفاده یکسان باشد.

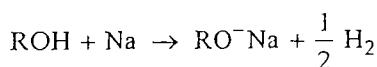
نکته : عکس واکنش اوپن - اوئر، واکنش احیاء میروین - پوندروفلی نامیده می شود.

مثال :





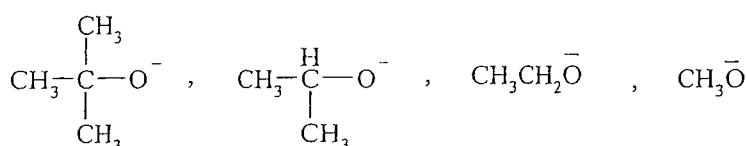
۴- واکنش الکل‌ها با فلزات گروه اول :



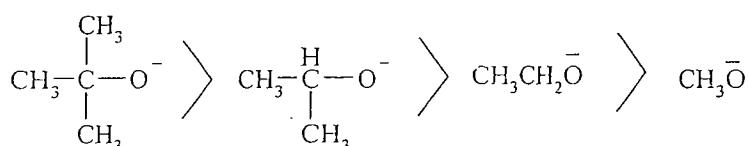
در این واکنش آئیون آلكوکسید تولید می‌شود که در خود الکل به عنوان حلal پروتیک حل می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم در حلال‌های پروتیک هر چه مزاحمت فضایی اطراف آئیون کمتر باشد حلالپوشی آن راحت‌تر صورت می‌گیرد، در نتیجه آئیون پایدارتر می‌شود و سریع‌تر تولید می‌شود. یعنی الکل مربوطه H^+ را سریع‌تر از دست می‌دهد.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

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

تمرین: قدرت بازی آلكوکسیدهای زیر را مرتب کنید؟

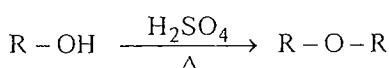


حل: از آنجاییکه حلal ذکر نشده پس خود الکل سازنده آئیون‌ها به عنوان حلal است. یعنی حلal پروتیک داریم. پس قدرت بازی:

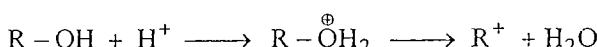


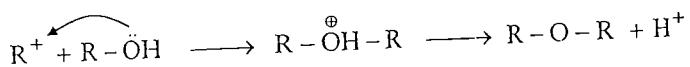
۵- تبدیل الکل‌ها به اترها :

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



مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



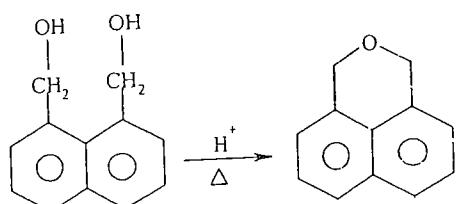
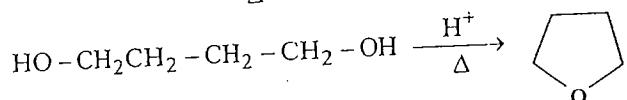
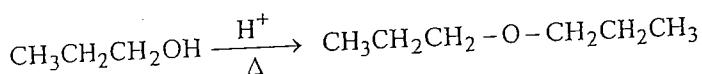


در مورد الکل‌های نوع سوم کربوکاتیون ایجاد می‌شود و سپس با $R-OH$ واکنش می‌دهد. یعنی واکنش S_N1 است، ولی در مورد الکل‌های نوع اول واکنش ترجیحاً از نوع S_N2 است. یعنی:

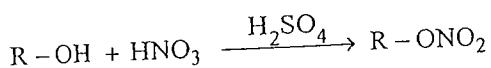


نکات:

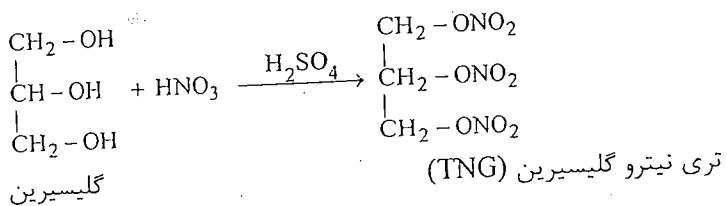
- ۱- اثر حاصل در این واکنش یک اثر متقارن است. در این واکنش نمی‌توان اثر نامتقارن سنتز کرد، زیرا امکان پیدايش سه محصول وجود دارد.
- ۲- از آنجایی که در مکانیسم این واکنش کربوکاتیون حاصل می‌شود، پس باید امکان نوازی را در نظر گرفت.



۶- واکنش نیترودار شدن الکلها

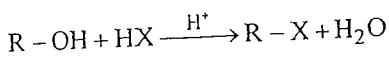


مثال:

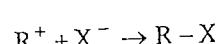
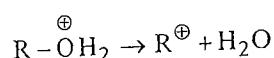
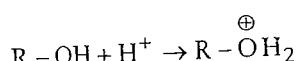


۷- تبدیل الکل‌ها به آلکیل‌هالیدها:

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



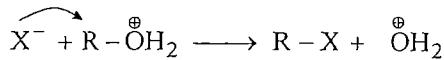
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



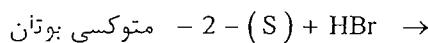
نکات:

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

۲- برای الکل‌های نوع اول مکانیسم بیشتر به صورت:

یعنی از نوع S_N2 است.۳- برای الکل‌های نوع سوم مکانیسم از نوع S_N1 است. یعنی ابتدا R^+ تشکیل می‌شود و پس X^\ominus حمله می‌کند.

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



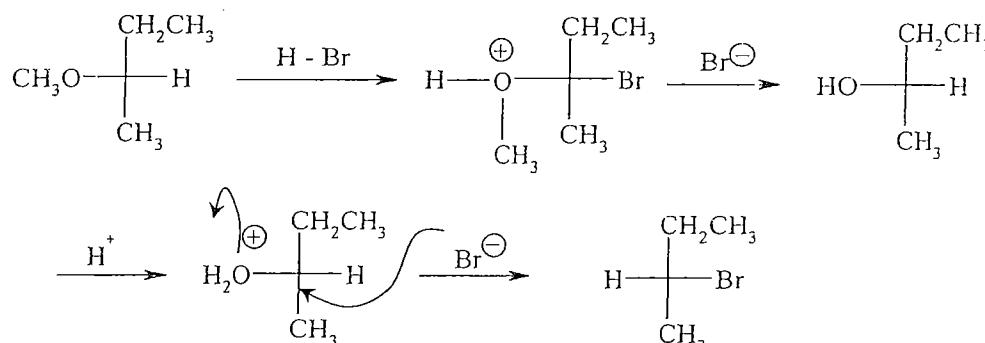
(۲) بوتانول

(۱) ۲ - (R) - برموبوتان

(۴) مخلوط (R) - (S) - ۲ - متوكسی بوتان

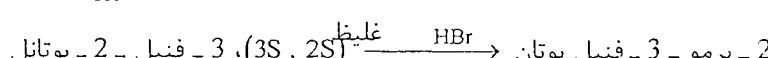
(۳) ۲ - (S) - برموبوتان

حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۷۵)

تمرین: پیکربندی محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



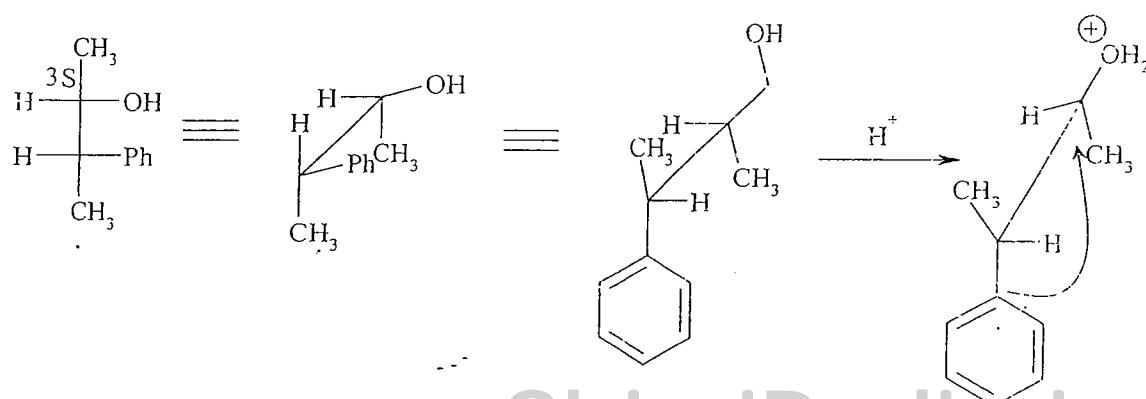
(3R, 2R) (۴)

(3S, 2S) (۳)

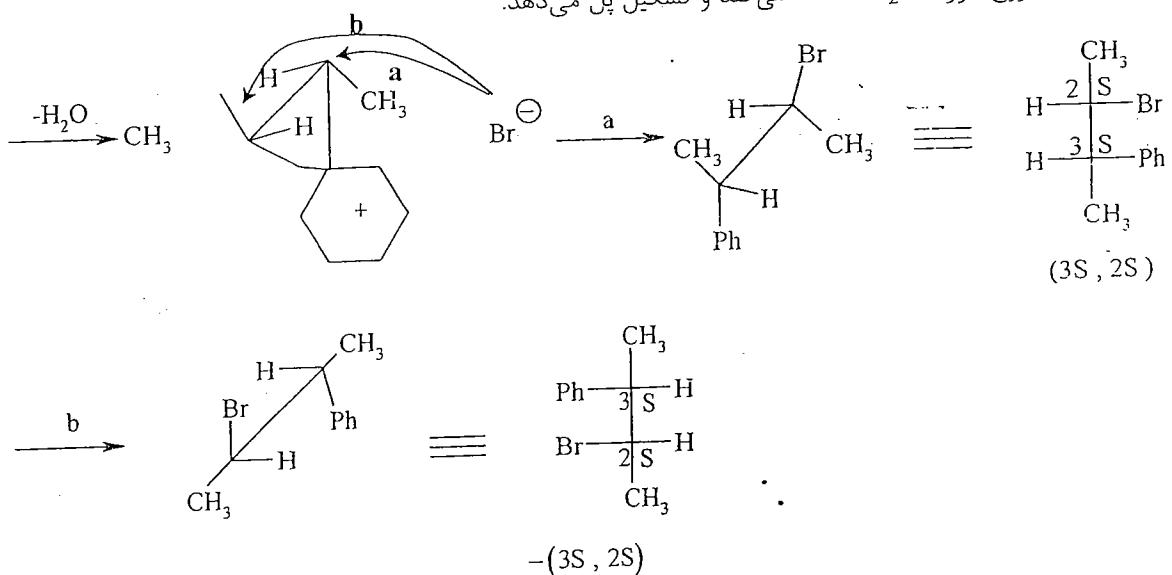
(3R, 2S) (۲)

(3S, 2R) (۱)

حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

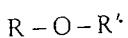


در اینجا حلقه فنیل به خروج آب H_2O کمک می‌کند و تشکیل پل می‌دهد.



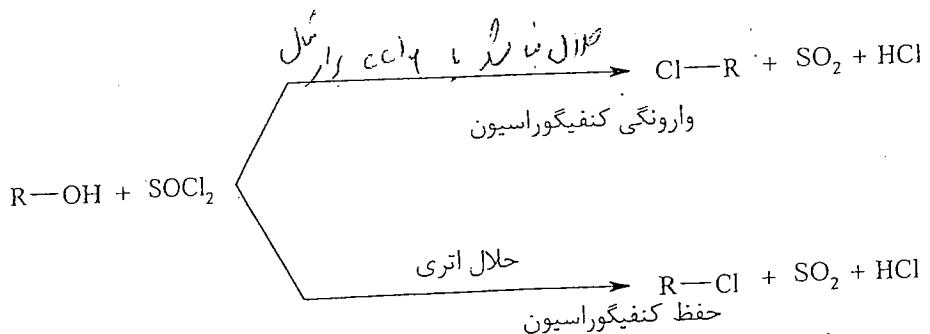
۴- برای تبدیل الكلها به آلكیل هالید می‌توان از PX_3 یا P_2X_5 نیز استفاده کرد. در این صورت آلكیل هالید حاصل بدون نوآرایی است. همچنین از واکنش‌گرهای PCl_3 یا PCl_5 و $SOCl_2$ نیز برای تبدیل بدون نوآرایی $R-OH$ به $R-Cl$ استفاده شده است. تنها در مورد HX ها و H^+ نوآرایی روی می‌دهد.

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

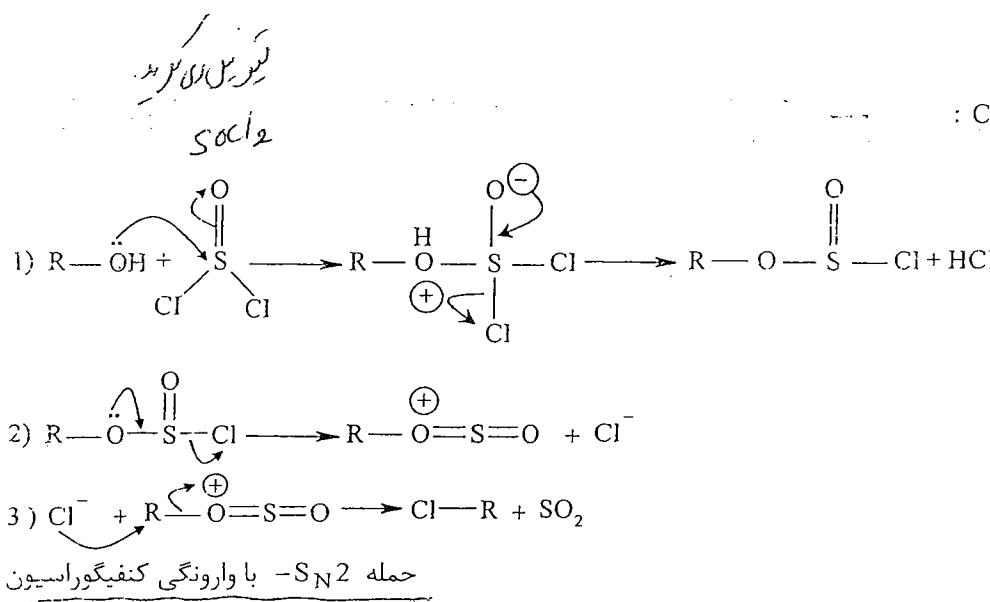


اتر

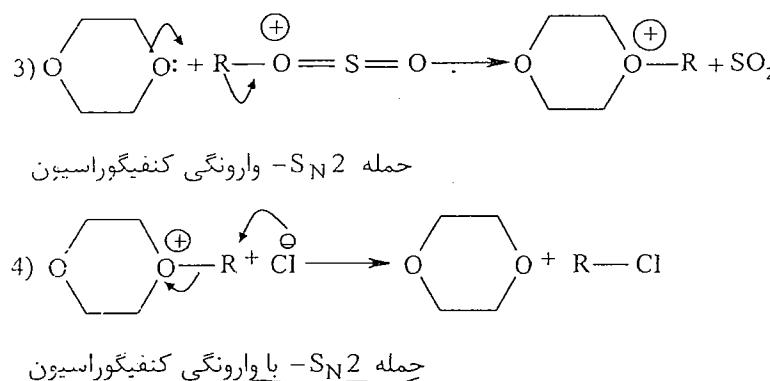
به طور خلاصه



مکانیسم این واکنش:



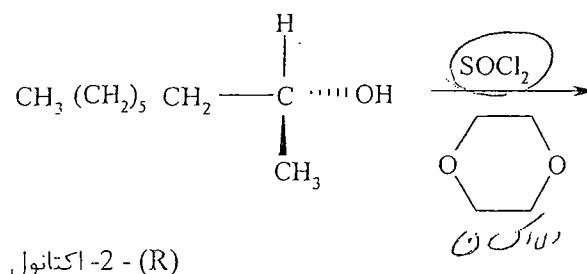
ب) در حلال اثربار (حلال اتری مثل دیاکسیان): تا مرحله ۲ مشابه حلال بی اثر است. پس از آن داریم:



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

تذکر: واکنش های SN_2 هم فضایگزین و هم فضا ویژه هستند.

تمرین: محصول واکنش مقابله چیست؟



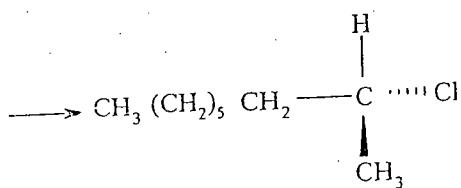
(۱) ۱ - نون

(۲) ۲ - کلرو اکتان

(۳) ۲ - کلرو اکتان

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

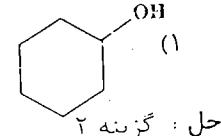
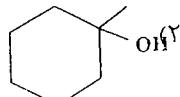
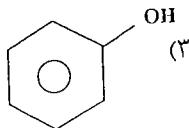
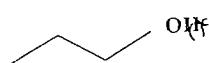
با توجه به توضیحات متن درس در حضور دی اکسان واکنش با حفظ کنفیگوراسیون روی می دهد. یعنی:



2 - کلرو اکتان (R)

تست لوکاس : این آزمایش برای شناسایی نوع الکل به کار می رود. معروف لوکاس از مخلوط $\text{ZnCl}_2 / \text{HCl}$ می باشد. الکل های نوع سوم سریعاً در اثر این معرف رسوب شیری رنگ می دهند. الکل های نوع دوم بعد از ۵ دقیقه با این واکنشگر رسوب شیری رنگ می دهند و الکل های نوع اول در اثر مگردم کردن رسوب شیری رنگ می دهند. در هر مورد محصول واکنش آلکیل هالید $\text{R}-\text{Cl}$ است که در آب نامحلول بوده و شیری رنگ است. علت سرعت واکنش الکل های نوع سوم، پایداری کربوکاتیون هایش است که سریعاً تشکیل می شود.

تمرین : کدام یک از الکل های زیر سریع تر در تست لوکاس شرکت می کند؟



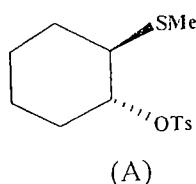
حل : گزینه ۲

نکته :

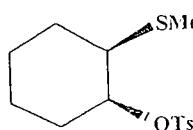
۱- الکل های آیلی و بنزیلی به دلیل ایجاد کربوکاتیون پایدارتر، سریع تر از نوع سوم به تست لوکاس جواب مثبت می دهند.

۲- گروه همسایه مجاور می تواند در ایجاد کربوکاتیون نقش داشته باشد و سرعت تشکیل کربوکاتیون را افزایش دهد. زیرا به خروج گروه ترک کننده کمک می کند و انرژی فعال سازی واکنش را کاهش می دهد که به آن اثر گروه همسایه گفته می شود. اگر گروه کمک کننده (همسايه) نسبت به گروه ترک کننده آنتی باشد بیشترین اثر را در خروج گروه ترک کننده و ایجاد کربوکاتیون دارد.

تمرین : ترکیبات زیر را بر حسب افزایش سرعت سولولیز مرتب کنید.



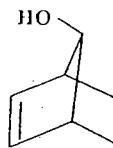
(A)



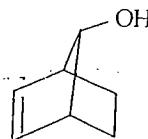
(B)

حل : زیرا $A > B$ گوگرد (با جفت الکترون غیرپیوندی) نسبت به OTs (گروه ترک کننده) آنتی است.

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

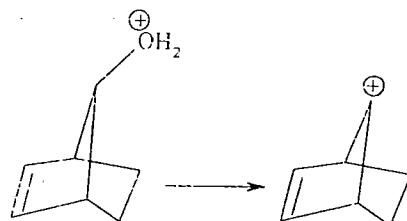


A



B

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



(ورودی ۷۳)

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

$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$, $CH_3(CH_2)_2CH(OH)CH_3$, $(CH_3)_2COHCH_2CH_3$

(A)

(B)

(C)

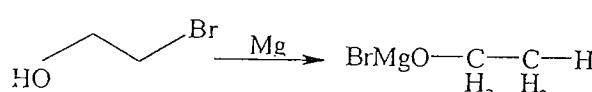
 $C > A > B$ (۴) $C > B > A$ (۳) $A > C > B$ (۲) $A > B > C$ (۱)

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

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

۵- محافظت گروه عاملی الکل ها :

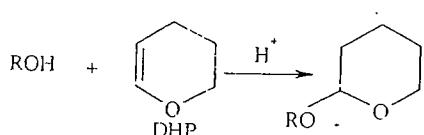
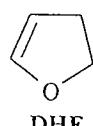
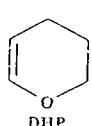
در مواقعی که می خواهیم در قسمتی از مولکول واکنش انجام دهیم ولی عامل الکلی مزاحم است، باید آن را محافظت کرد.



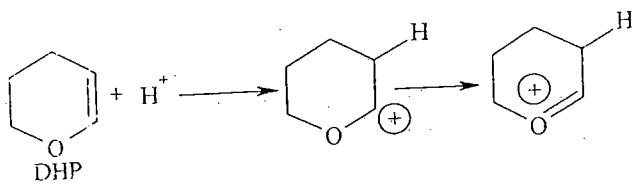
مثلاً در ترکیب بالا نمی توان واکنشگر گرینیارد تشکیل داد. زیرا هیدروژن متصل به اکسیژن اسیدی بود و واکنشگر گرینیارد را از

بین می برد.

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

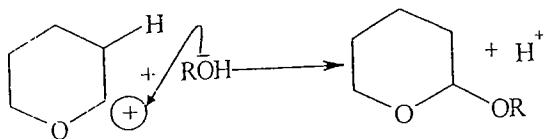


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است :

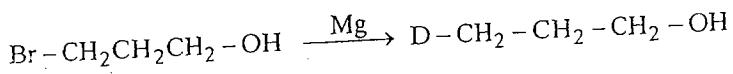


کربوکاتیون پایدار

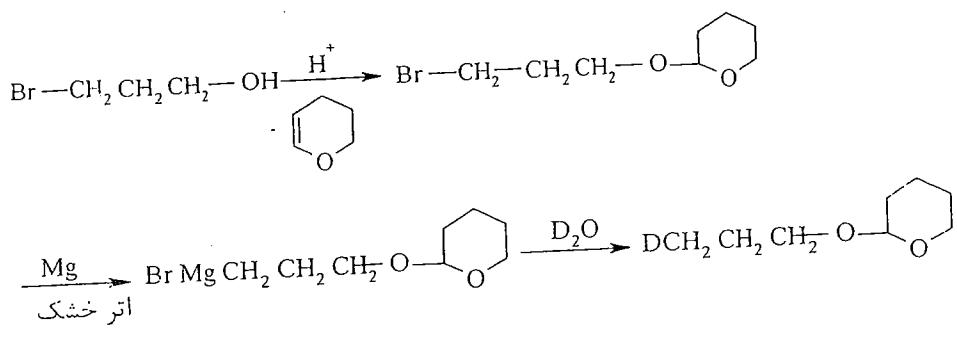
تمام اتم ها هشت تایی هستند.



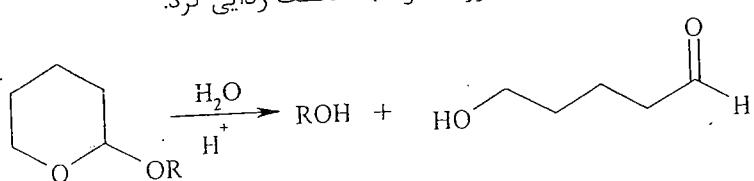
تمرین : روش مناسبی برای تبدیل زیر پیشنهاد کنید :



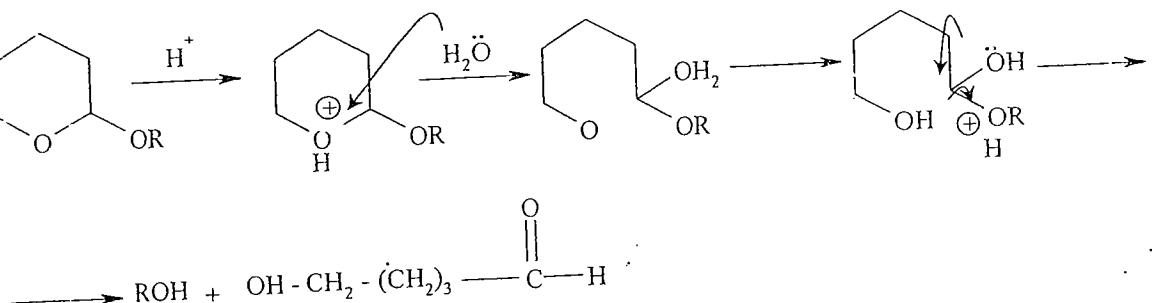
حل :



تذکر : می توان محافظت ایجاد شده در روی الکل ها را با افزودن اسیدها مثلاً (در حضور H_3O^+) محافظت زدایی کرد.

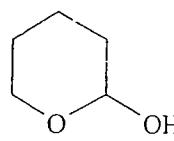
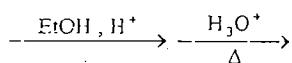
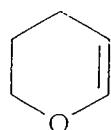


مکانیسم:

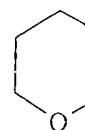


(ورودی ۷۱ و ۷۲)

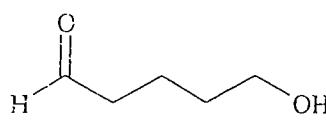
تمرین : محصول واکنش مقابله کدام است؟



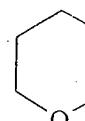
(۲)



(۱)

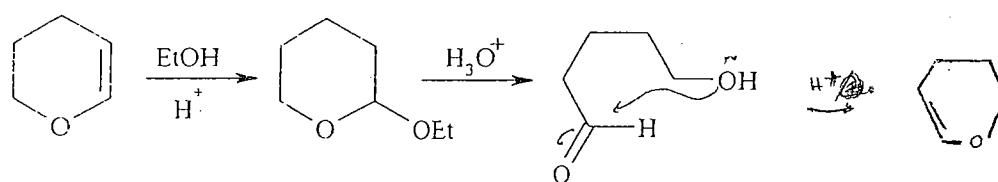


(۴)



(۳)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



اترهای

روش‌های تهیه اترها

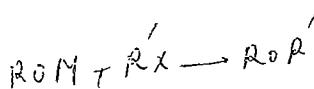
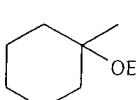
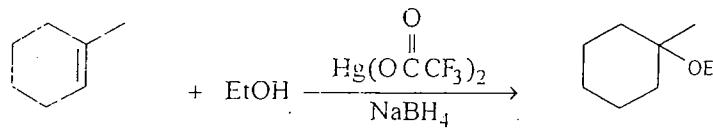
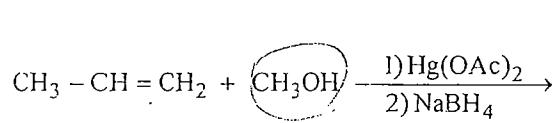
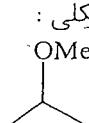
۱- آبگیری از الکل‌ها در حضور اسید و حرارت که منجر به اتر متقارن می‌شود. البته (به این روش) از این روش

حرارت

در حضور

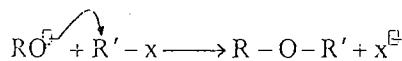
حلال

الکلی :

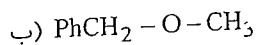
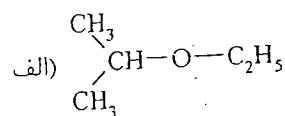


در این واکنش افزایش بر طبق قاعده مارکوف نیکوف است.

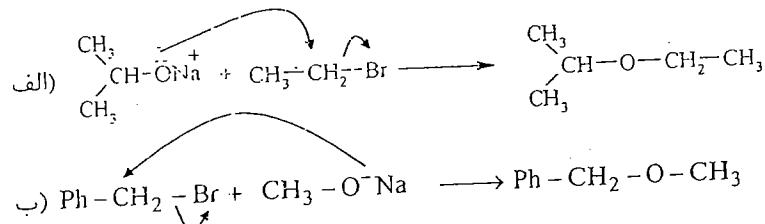
۳- سنتروپلیامسون: روش مناسبی برای تهیه اترهای نامتقارن است

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

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



حل:

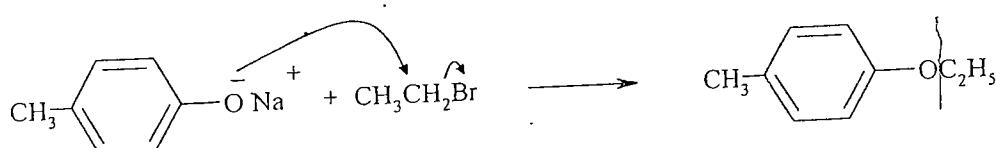


• گرین متصل به حلقه فنیل به دلیل کشنده‌گی حلقه حامل بار (+) است.

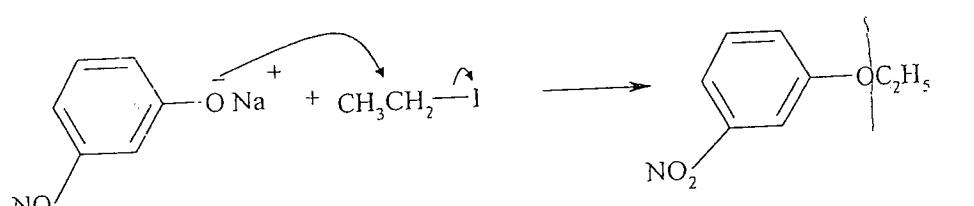
نکات:

۱- در تهیه اترهایی که یک بخش آروماتیک و یک بخش آلیفاتیک دارند، به روش سنتز ویلیامسون دو حالت داریم:
 الف) وقتی روی حلقه آروماتیک آن‌ها استخلافی نباشد و یا گروه الکترون‌دهنده یا گروه الکترون، کشنده غیررزونانسی وجود داشته باشد و یا این که گروه الکترون کشنده رزونانسی در موقعیت متا داشته باشد، باید از آکیل هالید استفاده کنیم و نمی‌توان از آریل هالید استفاده کرد. ~~پس جایز است از اتر رزونانسی تبعه نکنیم~~

مثال:

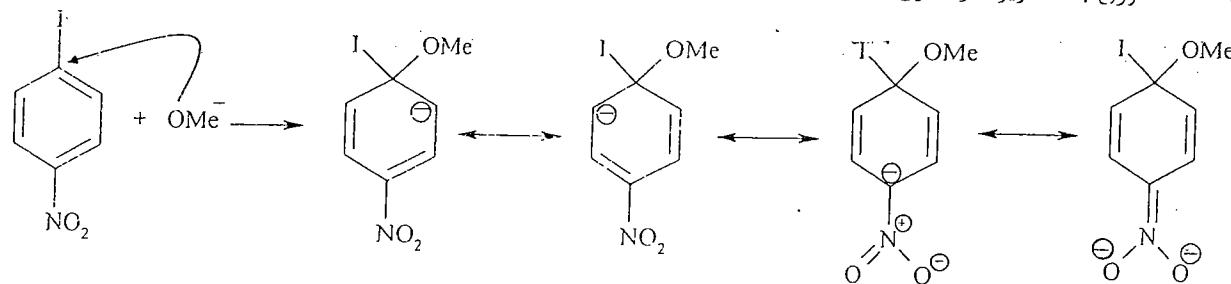


کشنده غیر رزونانسی



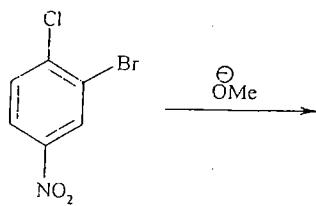
کشنده رزونانسی در موقعیت متا

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



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

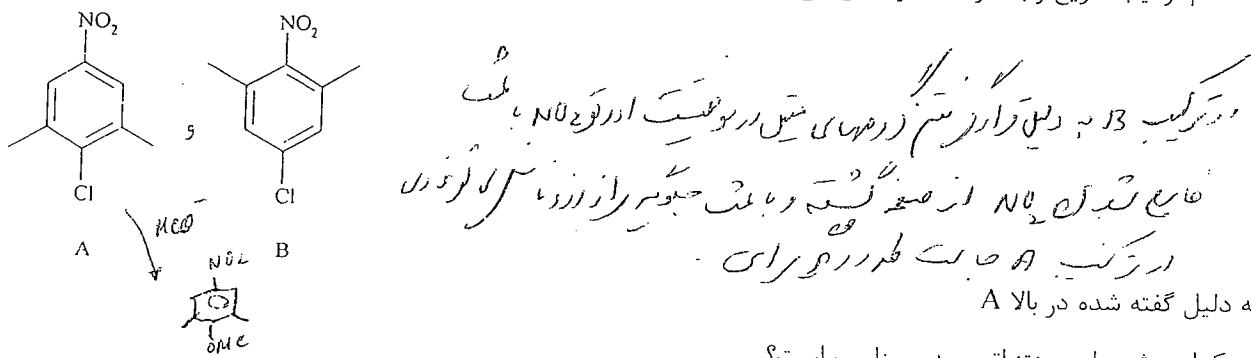
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



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

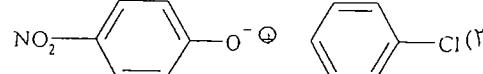
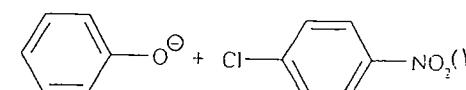
نکته : برای این‌که گروه نیترو بتواند در رزونانس با حلقة و پایدار کردن بار منفی شرکت کند، باید با آن در یک صفحه باشد. اگر در موقعیت‌های ارتو نسبت به NO_2 استخلاف داشته باشد، NO_2 نمی‌تواند با حلقة در یک صفحه باشد. در نتیجه اوربیتال‌های p آن با اوربیتال‌های p حلقة موازی نمی‌شود و قادر به رزونانس نیست.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

تمرین : کدام ترکیب سریع‌تر با متوكسید واکنش می‌دهد.



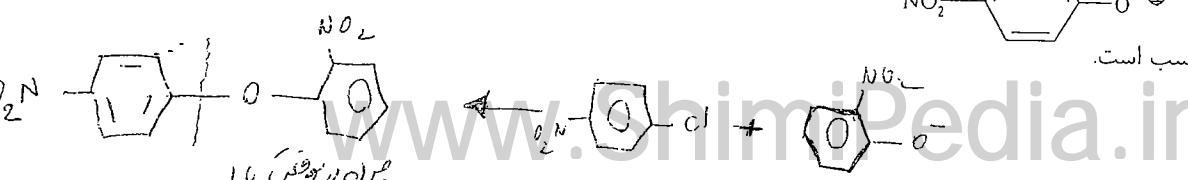
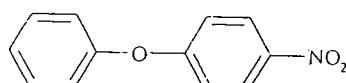
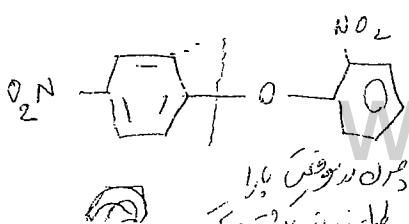
حل : به دلیل گفته شده در بالا

تمرین : کدام روش برای سنتز اتر رویه‌رو مناسب است؟



(3) هر دو روش مناسب است.

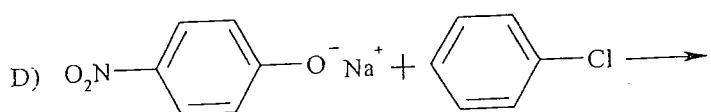
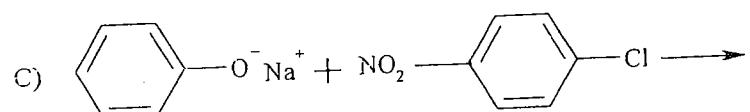
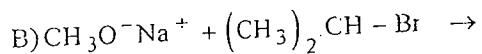
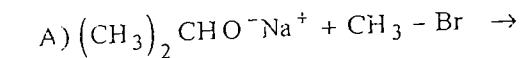
(4) هیچکدام



حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

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

تمرین : برای تهیه متیل ایزوپروپیل اتر، $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ و پارا - نیترودیفنیل اتر،
به روش ویلیامسون کدام روش زیر مناسب‌تر است؟



C , B (۴)

D , B (۳)

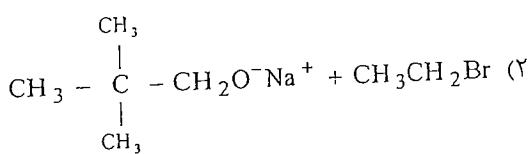
C , A (۲)

D , A (۱)

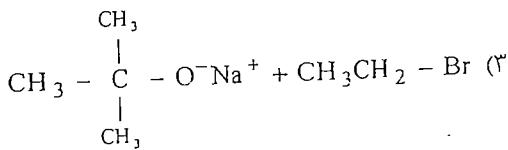
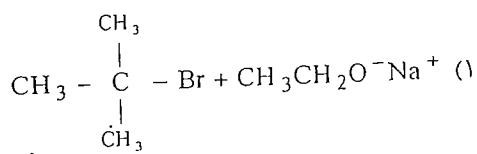
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

(ورودی ۶۹)

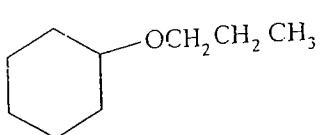
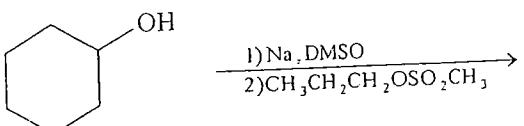
تمرین : برای سنتز ترکیب $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ بهترین روش کدام است؟



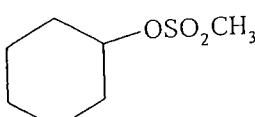
هیچ کدام



(ورودی ۷۷)



(۴) (۳)

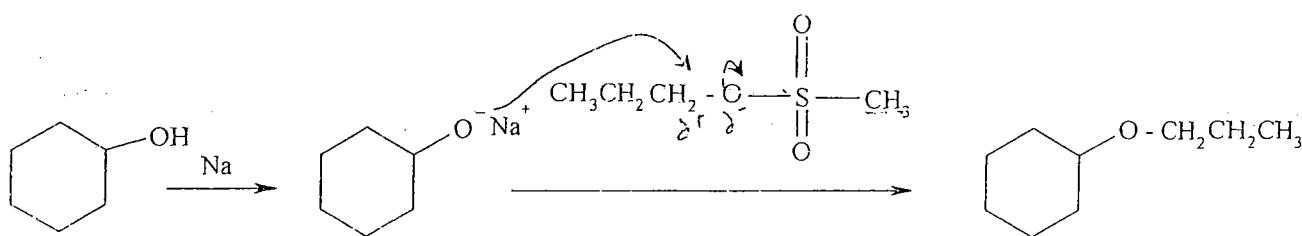


(۲) (۱)

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

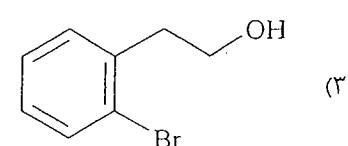
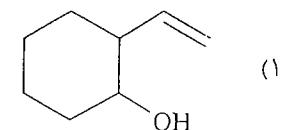
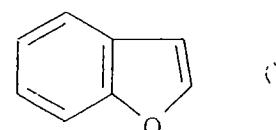
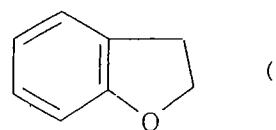
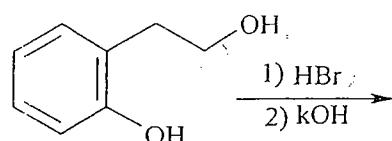
تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

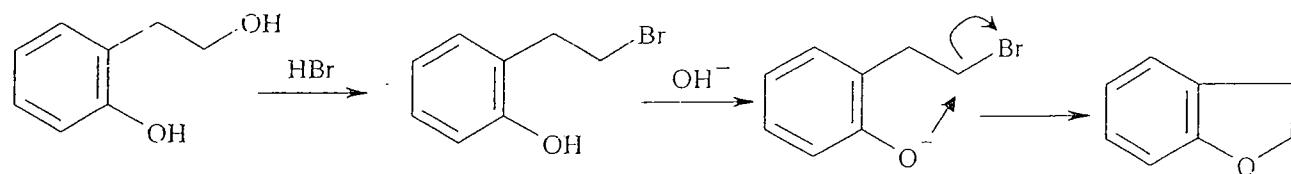


(ورودی ۷۸)

تمرین : محصول نهایی واکنش مقابله کدام است؟

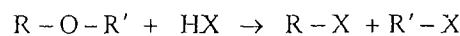


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

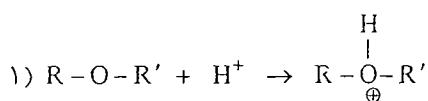


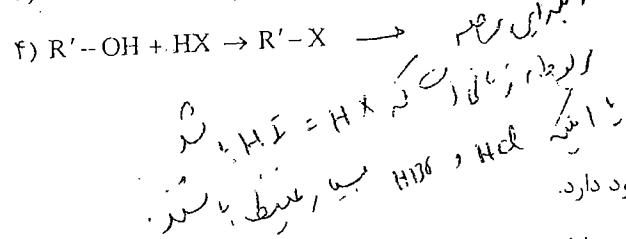
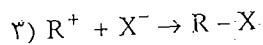
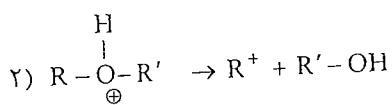
واکنش‌های اترها

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



mekanizmum این واکنش به صورت زیر است:





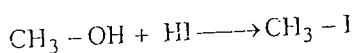
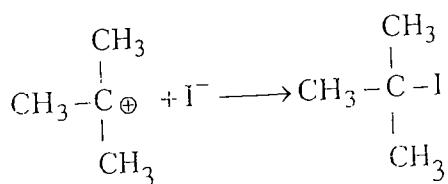
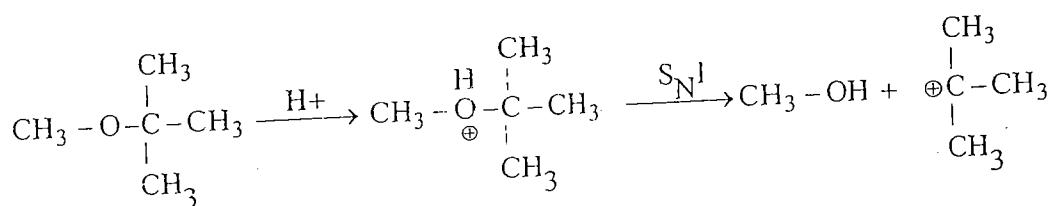
نکات :

۱-

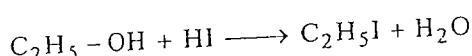
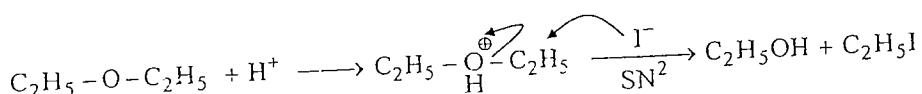
به دلیل وجود کربوکاتیون در مکانیسم واکنش، امکان نوآرایی وجود دارد.

۲- اگر R گروه آلکیل نوع سوم باشد مکانیسم شبه S_N1 است و اگر نوع اول باشد مکانیسم شبه S_N2 خواهد بود.

مثال :

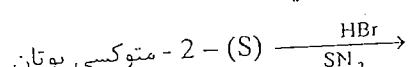


و یا برای آلکیل نوع اول :



تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

غلیظ



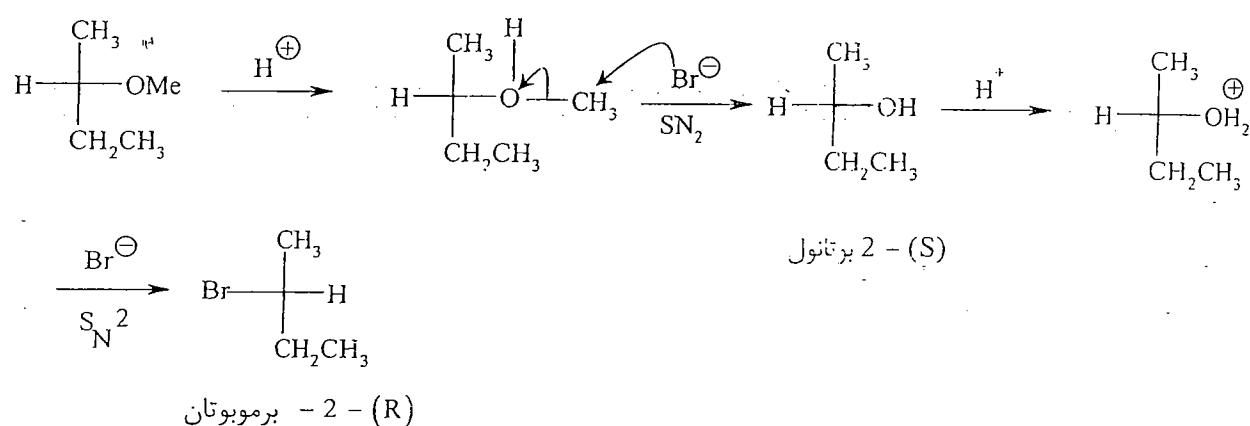
- 2-(S)-2-(S)-بوتانول (۲)

- 2-(S)-2-(S)-برموبوتان (۴)

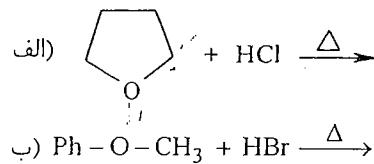
- 2-(R)-2-(R)-بوتanol (۱)

- 2-(R)-2-(R)-برموبوتان (۳)

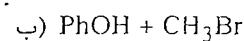
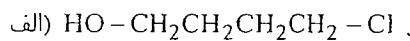
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



تمرین : محصول واکنش های زیر چیست؟



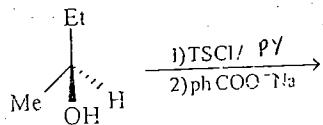
حل :



سؤالات پایان فصل ششم

۱ - در واکنش زیر

(ورودی ۶۸)



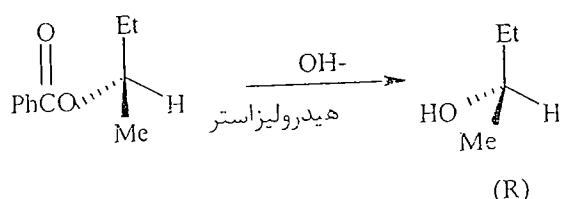
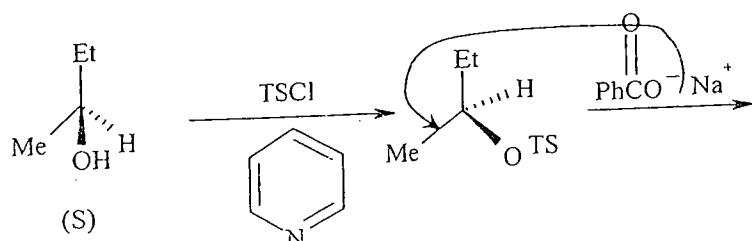
۲) کربن نامتقارن راسمیزه می شود.

۴) واکنش صورت نمی گیرد.

۱) انانتیومر الکل اولیه تهیه خواهد شد.

۳) ماده اولیه با همان آرایش مطلق به دست می آید.

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



(ورودی ۶۸)

از یکدیگر کدام تست مناسب‌تر است؟

۲) تست یدوفرم

۴) ترکیب با یک کربوکسیلیک اسید

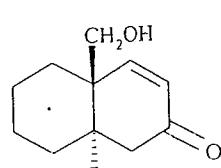
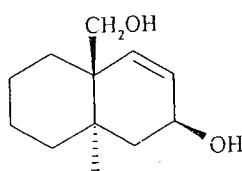
۱) اکسایش با انیدرید کرومیک

۳) ترکیب با بنزوئیل کلراید

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

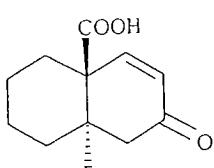
۳ - نتیجه اکسیداسیون ماده مقابل با MnO_2 کدام است؟

(ورودی ۷۴)

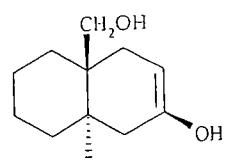


(۱)

(۲)



(۳)

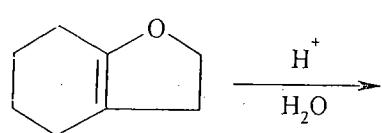


(۴)

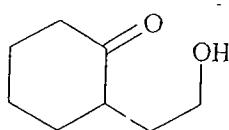
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

MnO_2 الکل های آليلی و بنزیلی را اکسید می کند.

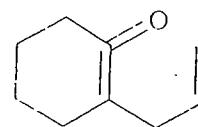
(ورودی ۷۹)



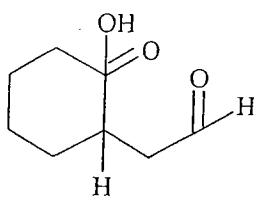
۴ - محصول واکنش زیر کدام نست؟



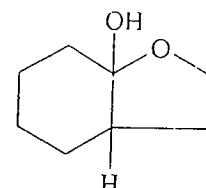
(A)



(B)

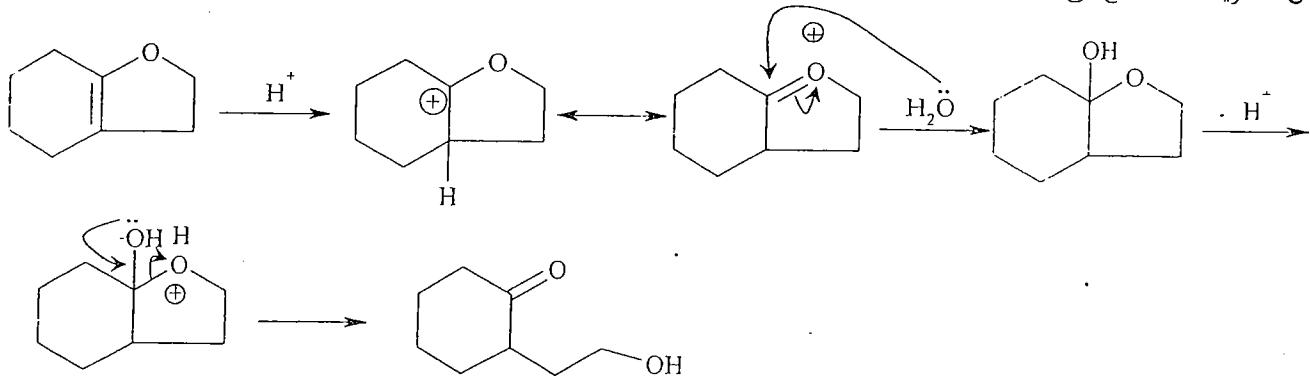


(C)



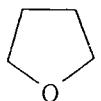
(D)

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

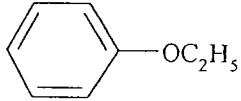


(ورودی ۷۹)

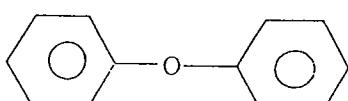
۵ - کدامیک از ترکیبات زیر را به روش ویلیامسون نمی توان تهیه کرد؟



(A)



(B)



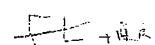
(C)

C , A (۳)

B (۴)

A (۲)

C (۱)



حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

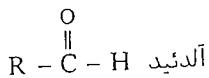
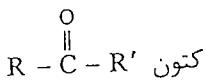
فصل هفتم

ترکیبات کربونیل

ترکیبات کربونیل

آلدئیدها و کتون‌ها

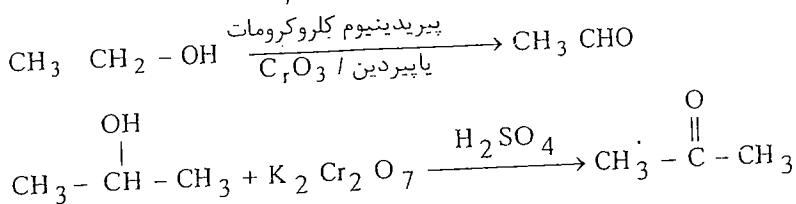
این دسته ترکیبات دارای گروه عاملی کربونیل $\text{C}=\text{O}$ هستند.



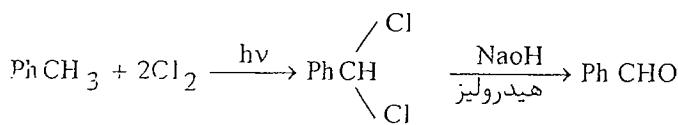
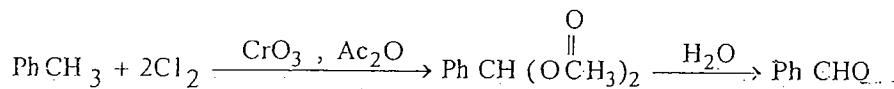
روش‌های تهیه آلدئیدها و کتون‌ها

- اکسایش الكل‌ها

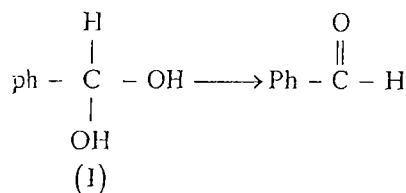
الكل‌های نوع اول در اثر اکسایش ملایم به آلدئید و الكل‌های نوع دوم به کتون تبدیل می‌شود. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{C}_2\text{O}_3]{\text{پیریدینیوم کلروکرومات}} \text{CH}_3\text{CHO}$



۲- اکسایش متیل بنزنها:

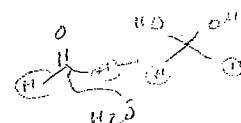


در این واکنش ابتدا حد واحد می‌شود که

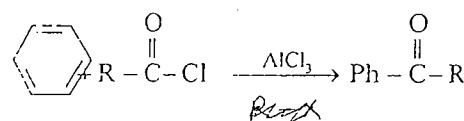


با از دست دادن آب به آندئید تبدیل می‌گردد.

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



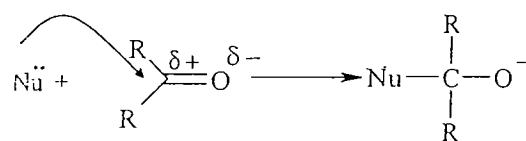
۳- تهیه کتون‌های آروماتیک



آسیلاسیون فریبن کرافتس

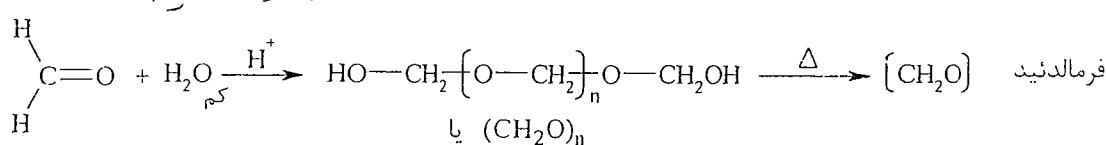
واکنش‌های آندئیدها و کتون‌ها

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

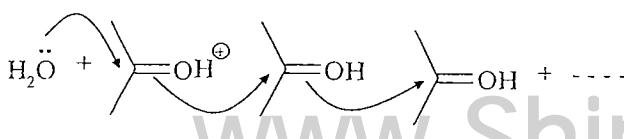


اگر R ها حجیم باشند و مزاحمت فضایی داشته باشیم سرعت واکنش کاهش می‌یابد. به همین دلیل سرعت واکنش‌های افزایش نوکلئوفیلی در آندئیدها بیشتر از کتون‌ها است.

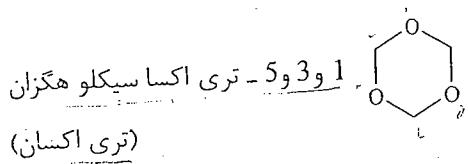
نکته: فرمالدئید در حضور مقادیر کم آب به پنیمر پلی فرمالدئید (پارافرمالدئید) تبدیل می‌شود. ولی با افزایش رسانیدن آب به نزدیک تبدیل کردن



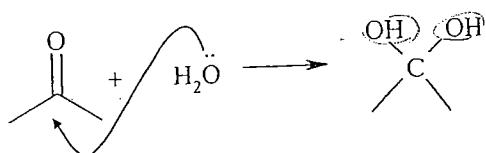
مکانسیم این واکنش به صورت



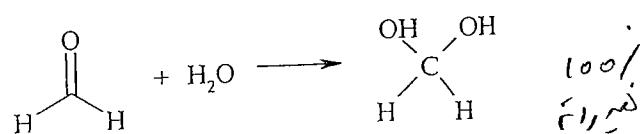
فرمالدئید را به صورت پارافormalدئید و تری اکسان نیز نگهاداری می‌کنند.



افزایش آب به گروه کربونیل:

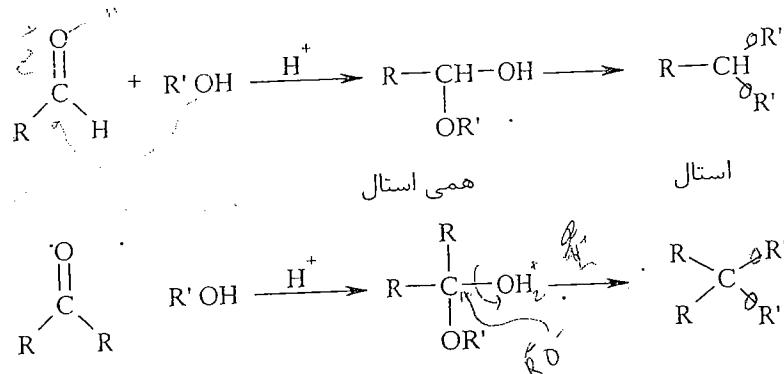


میزان درصد افزایش آب به ترکیبات کربونیل به مزاحمت فضایی اطراف گروه کربونیل بستگی دارد. به عنوان مثال فرمالدئید کاملاً با آب واکنش می‌دهد، و آبپوشی شده است.

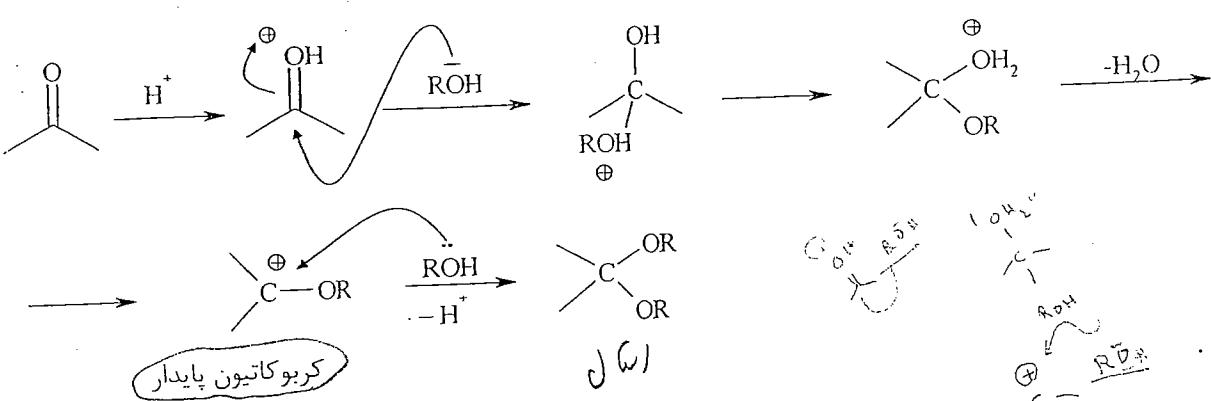


افزایش الکل‌ها به آلدئیدها و کتون‌ها:

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



مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



زکات:

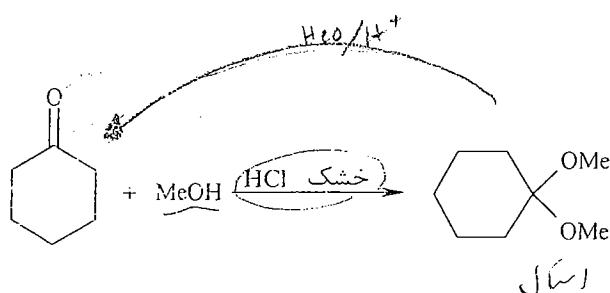
۱- کربوکاتیون حد واسط به دلیل وجود دو فرم رزونانسی، پایدار است.



تمام اتمها در لایه آخر خود
آرایش هشتتایی دارند.

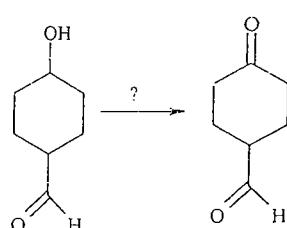
۲- استال‌ها و کتال‌ها در محیط قلیایی پایدارند. اما در محیط‌های اسیدی همراه با آب به مواد اولیه هیدرولیز می‌شوند. بنابراین در تهیه آن‌ها اسید به کار رفته، باید خشک باشد. آب حاصله شده از واکنش را باید از محیط واکنش خارج کرد. در حضور آب و محیط اسیدی استال و کتال دوباره به ترکیب کربونیل اولیه هیدرولیز می‌شود.

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

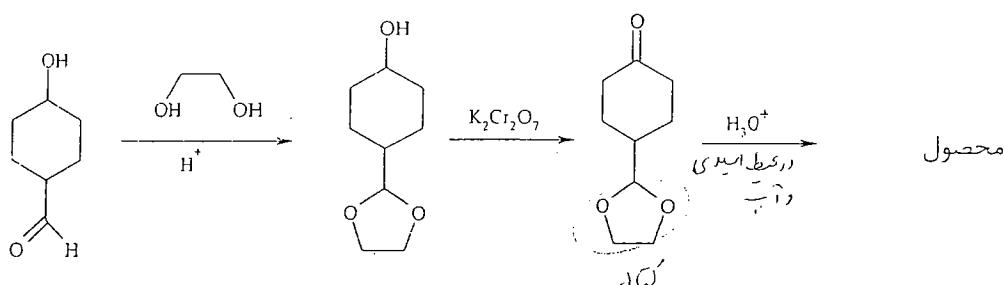


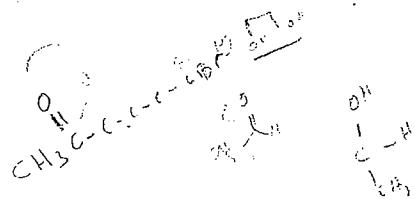
مثال :

تمرین: روشی برای نبدیل زیر پیشنهاد کنید.



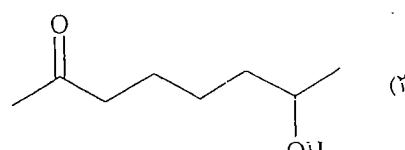
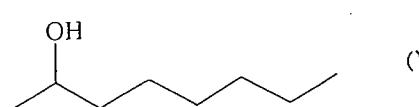
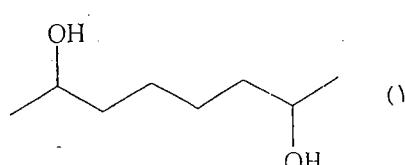
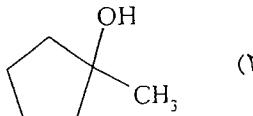
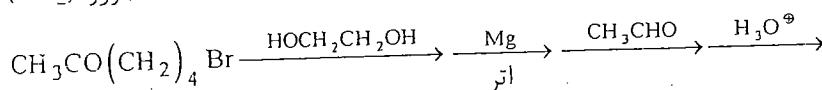
حل :



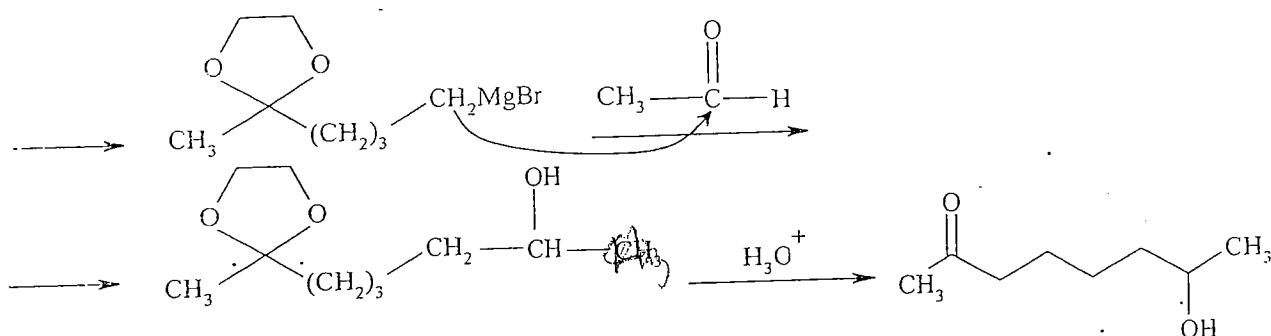
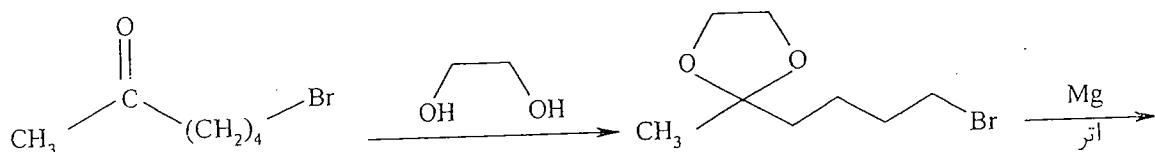


تمرین : محصول نهایی واکنش مقابله کدام است؟

(ورودی، ۷۴)

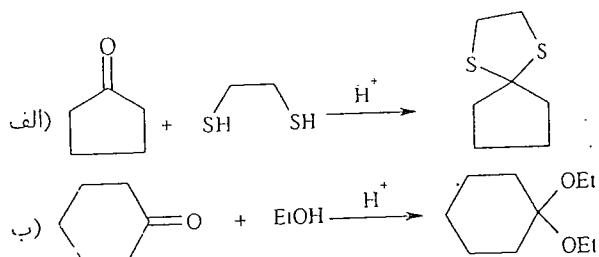


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

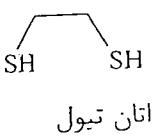
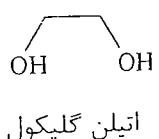


۴- استال‌ها به دلیل مزاحمت فضایی کمتر در آلدئید، سریع‌تر از کتال تشکیل می‌شود.

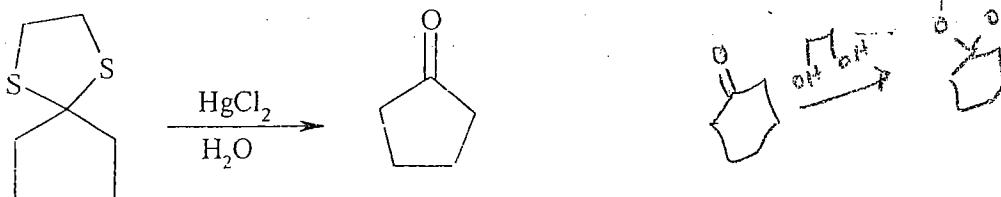
تمرین : محصول واکنش‌های زیر چست؟



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

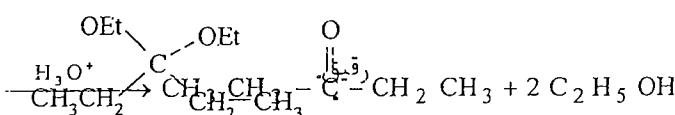


تذکر: برای حفاظت زدایی و تبدیل تیو استال به کربونیل مربوطه از کلرید جیوه استفاده می‌کنیم. زیرا جیوه شدیداً گوگرد دوست است و با آن ترکیب پایداری ندارد.

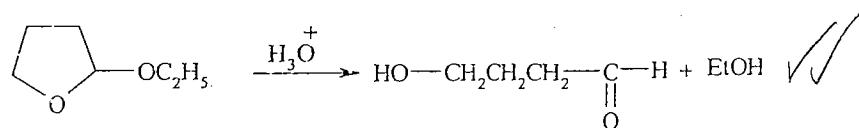


۶- در بین کتون‌های حلقوی سیکلوهگزانون سریع‌تر از بقیه تشکیل کتال می‌دهد.

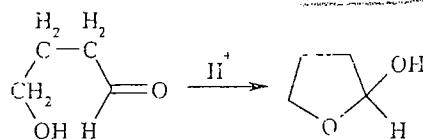
۷- استال‌ها و کتال‌ها در محیط اسیدی در حضور آب به مواد اولیه سازنده هیدرولیز می‌شوند.



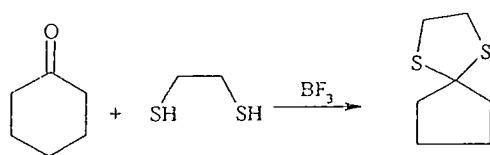
مثال:



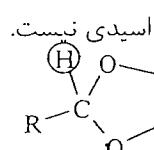
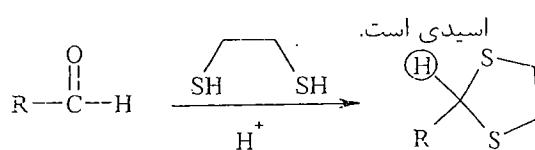
تذکر: ترکیبات با دو عامل الکل و کربونیل می‌توانند همی استال حلقوی پنج‌تایی یا شش‌تایی تشکیل دهند.



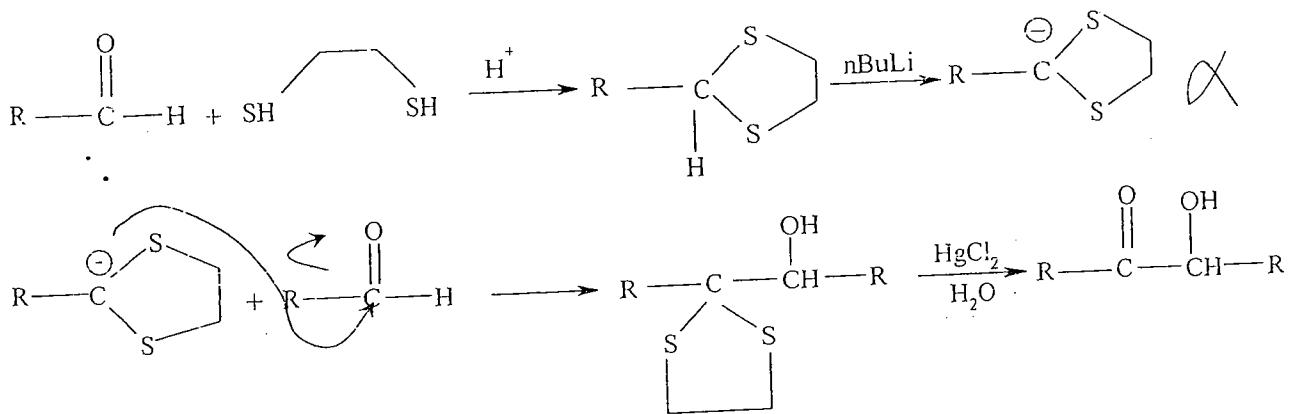
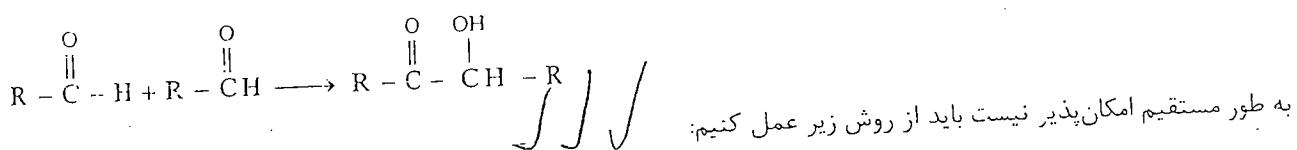
تذکر: به جای کاتالیزور H^+ می‌توان از اسید لوئیس نیز استفاده کرد.



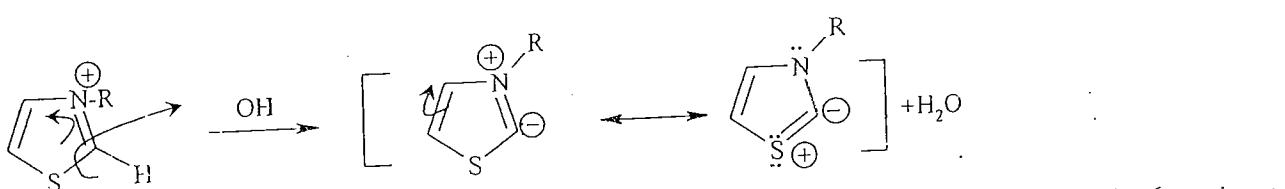
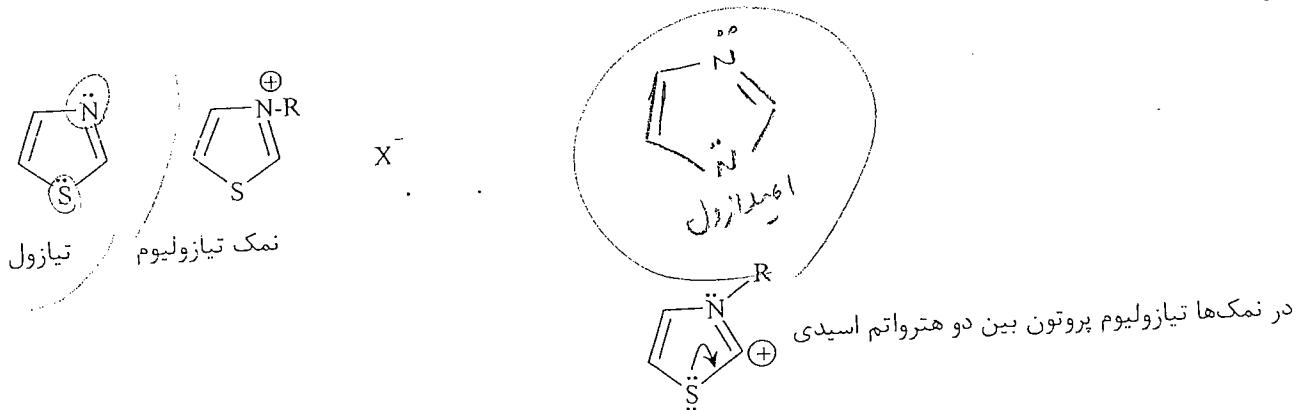
نکته: پروتون‌های آلدئیدی در تیواستال‌ها اسیدی‌تر از استال‌ها هستند.



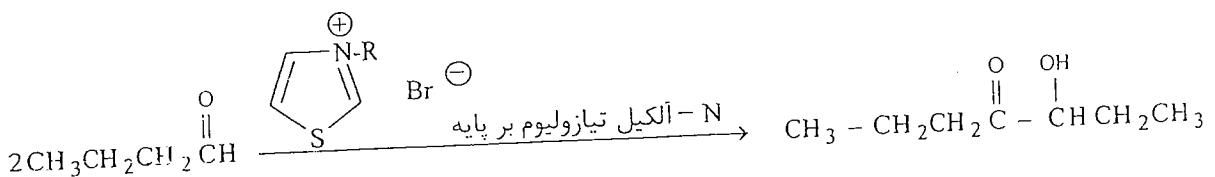
نکته: با توجه به این که تهیه آئیون آسیل ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{:}\text{H}^+$) به طریق مستقیم یعنی جدا کردن هیدروژن آلدئیدی به صورت H^+ امکان پذیر نیست، از طریق تیواستال حاصل از آندئید عمل می‌کنند. به عنوان مثال فرض کنید می‌خواهیم واکنش زیر را انجام دهیم:



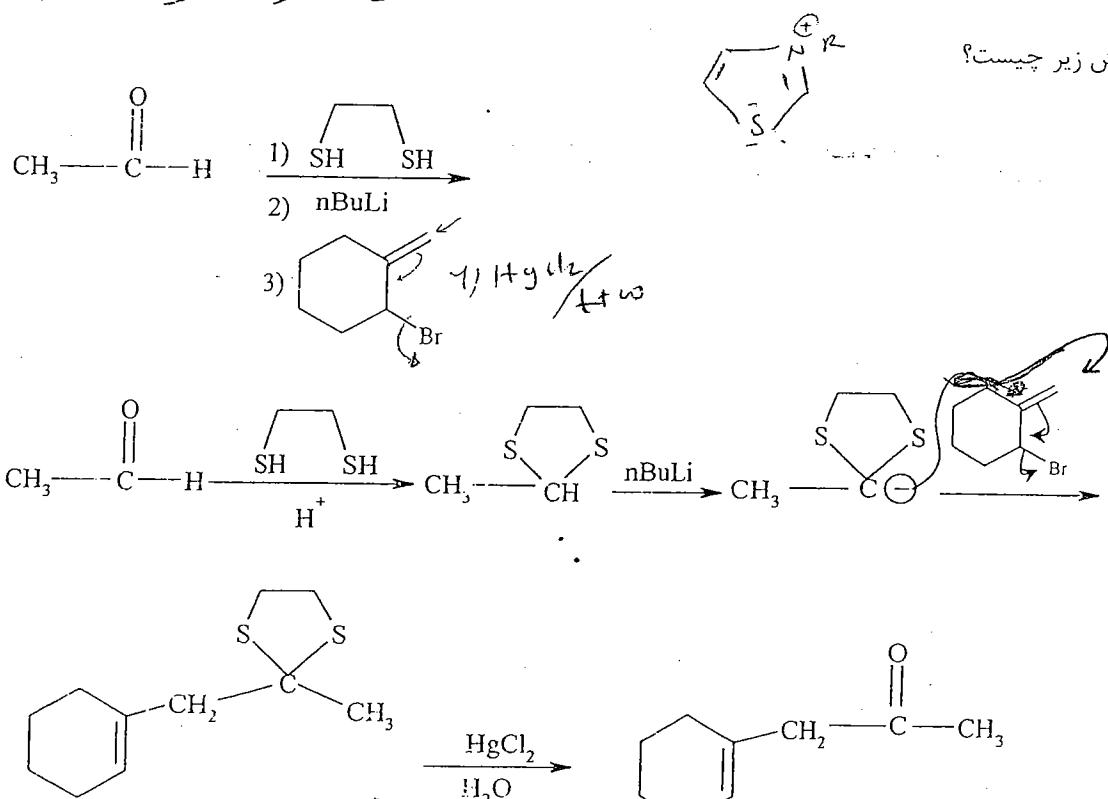
همین عمل را می‌توان با استفاده از نمک‌های تیازولیوم نیز انجام داد. این نمک‌ها از آلکیل‌دار کردن نیتروژن تیازول حاصل می‌شوند:



در حضور نمک‌های تیازولیوم آلدئیدها به α -هیدروکسی کتون‌ها تبدیل می‌شود مثلاً:

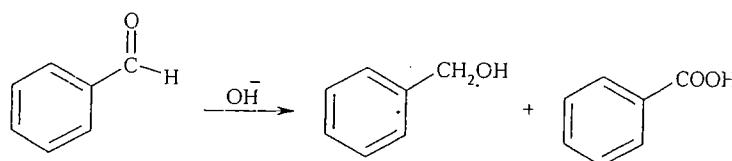


تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



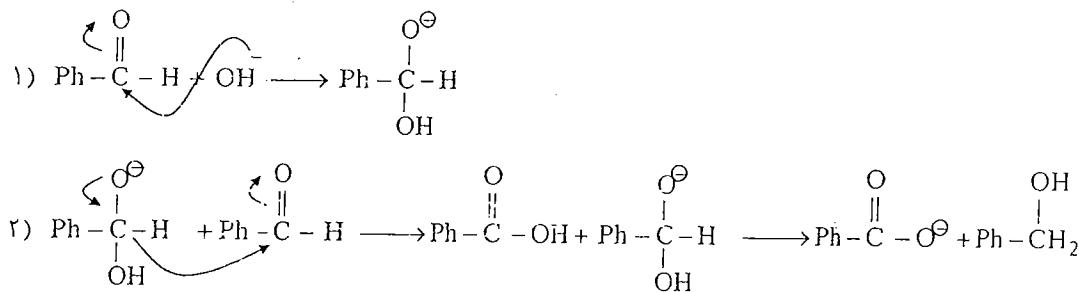
و واکنش کانیزرو $\left\{ \begin{array}{l} \text{۱) لرهم ف دهنه رون} \\ \text{۲) اسید اسید} \end{array} \right.$

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



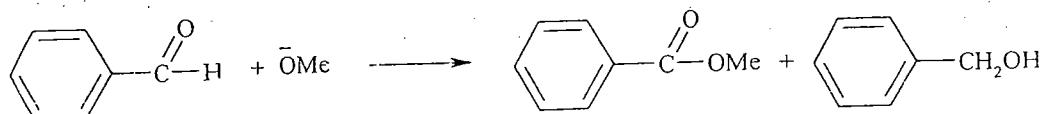
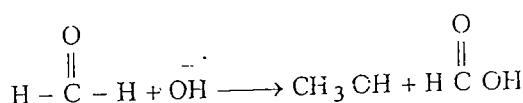
بنزوئیک اسید

mekanisem این واکنش در ابتدا شامل افزایش نوکلئیکی OH^\ominus به کربن کربونبل است:



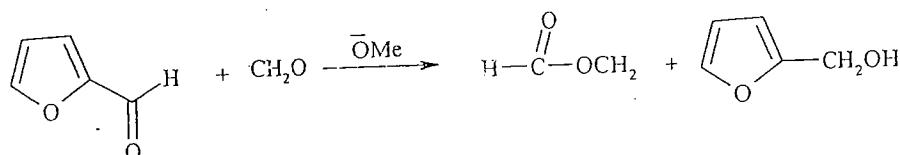
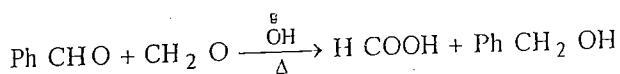
نکته: بازهایی مانند OH^\ominus , EtO^\ominus , MeO^\ominus ، می‌توانند برای این واکنش به کار روند.

مثال :



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

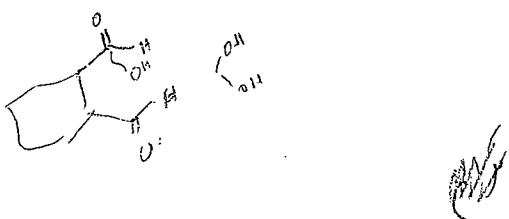
واکنش کانیزارو متقاطع: اگر دو آلدئید متفاوت که هیدروژن α ندارند، با هم مخلوط کنیم و با سود حرارت دهیم، چهار محصول متفاوت حاصل می‌شود. ولی اگر یکی از آلدئید فرمالدئید باشد، به دلیل ممانعت فضایی کمتر OH^- ابتدا به کربن کربونیل فرمالدئید حمله می‌کند و همیشه فرمالدئید به فرمیک اسید اکسید می‌شود. به چنین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



متیل فرمات

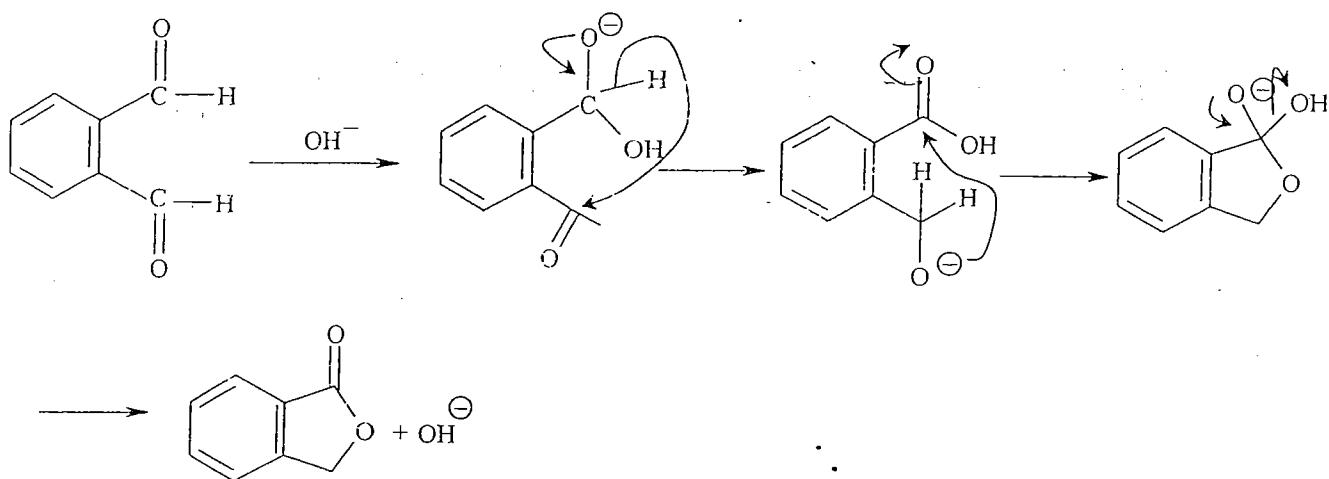
تمرین : واکنش مقابل از کدام دسته است؟

(ورودی ۶۹)



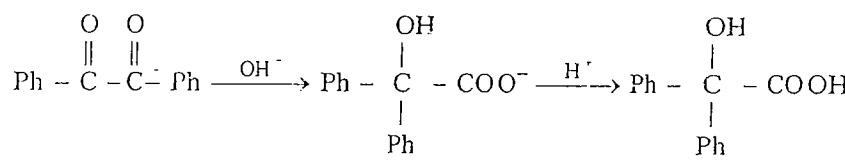
- ۱) تراکم کلایزن
- ۲) تراکم آلدولی
- ۳) واکنش کانیزارو
- ۴) واکنش هافمن

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

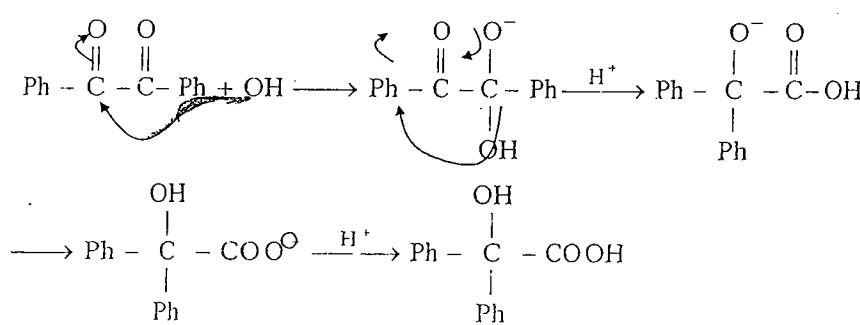


نوآرایی بنزیلیک

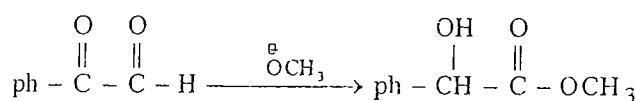
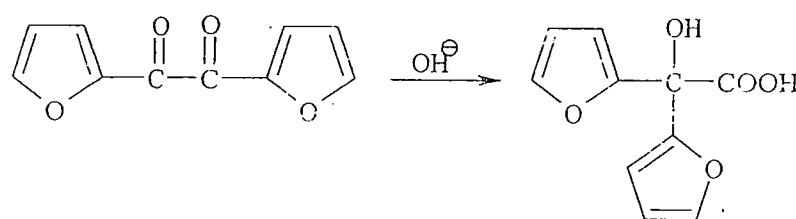
α - دیکتون ها (ترکیبات با دو گروه کربونیل کنار هم) در محیط قلیایی دچار نوآرایی بنزیلیک می شوند.



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

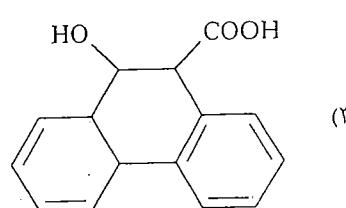
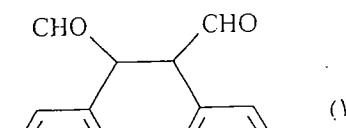
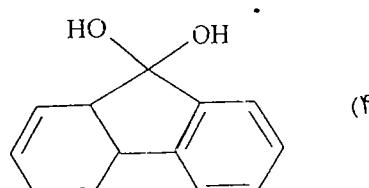
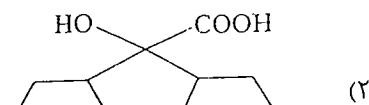
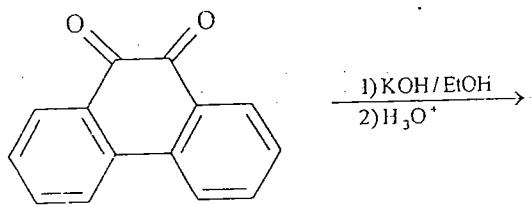


مثال :

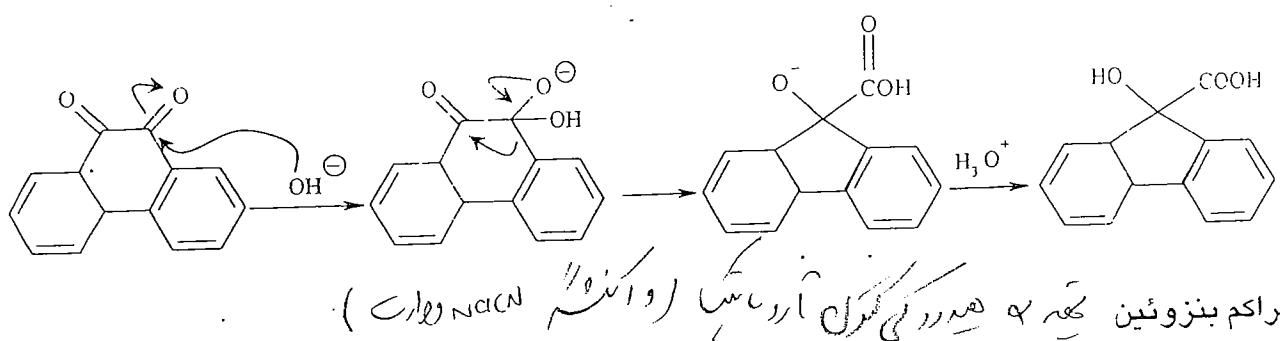


تمرین: محصول واکنش مقابله چیست؟

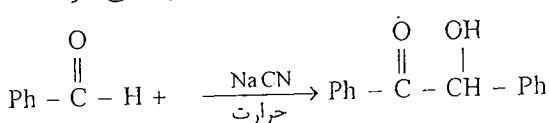
(ورودی ۶۹)



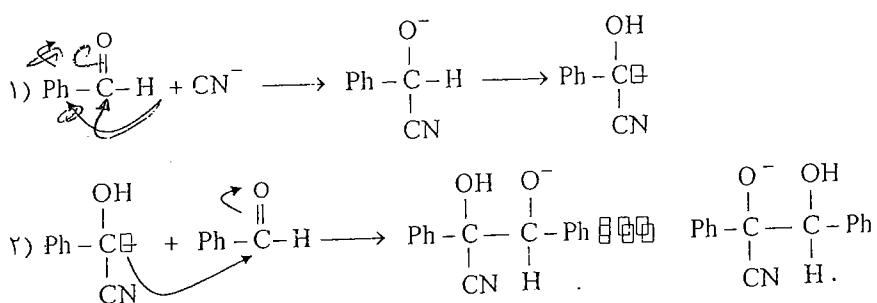
حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

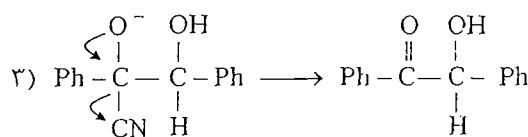


اگر آلدیدهای اروماتیک مثل بنزالدید را در حضور مقدار کاتالیزوری NaCN حرارت دهیم تراکم بنزوئین صورت می‌گیرد:

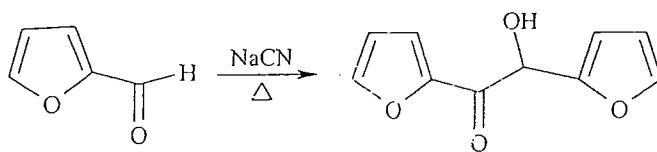


مکانیسم این واکنش نیز در ابتدا شامل افزایش نوکلئوفیلی CN⁻ به کربونیل بنزآلدید است:



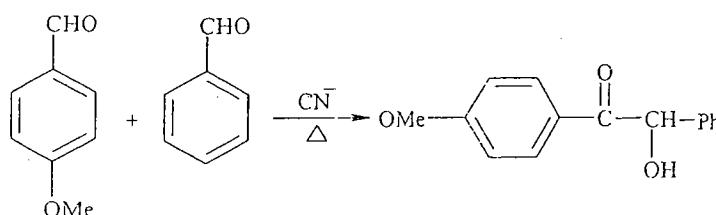


مثال :

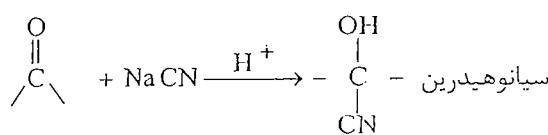


نکات:

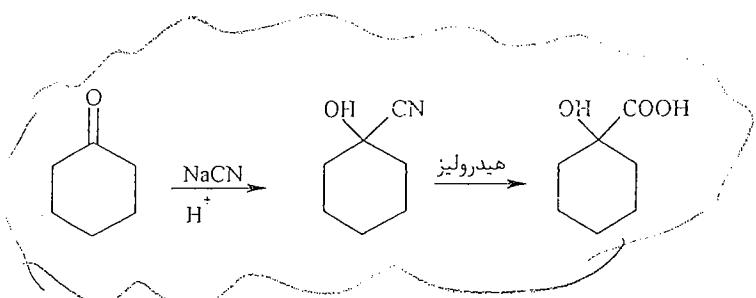
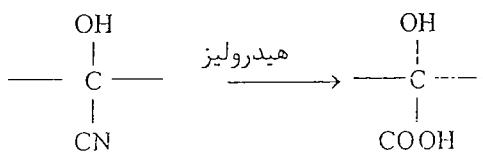
- ۱- CN^\ominus در نقش کاتالیزور در این واکنش حضور دارد.
- ۲- اگر دو آلدئید متفاوت در محیط حضور داشته باشد، CN^\ominus ابتدا به آلدئیدی اضافه می‌شود که در موقعیت ارتو یا پارا گروه الکترون دهنده داشته باشد.



افزایش ترکیبات سیانیدی به گروه کربونیل در محیط اسیدی

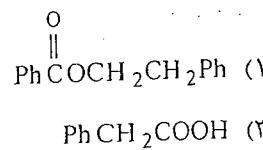
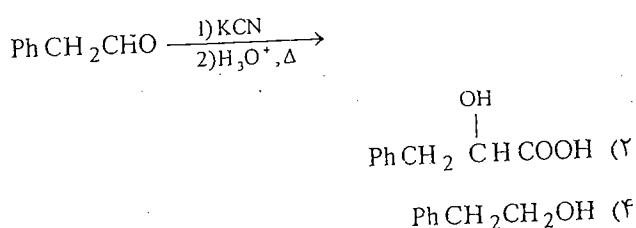


نکته: سیانوهیدرین‌ها در اثر هیدرولیز به α -هیدروکسی اسیدها تبدیل می‌شوند.

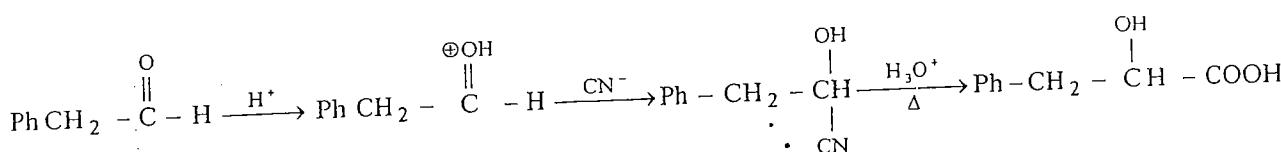


تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟

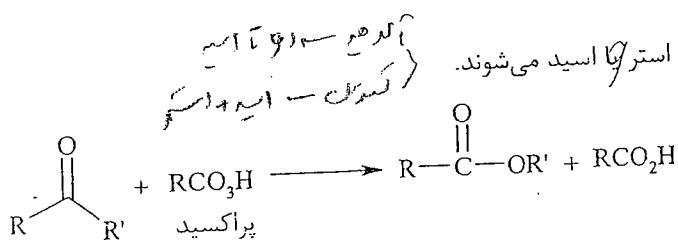
(ورودی ۷۶)



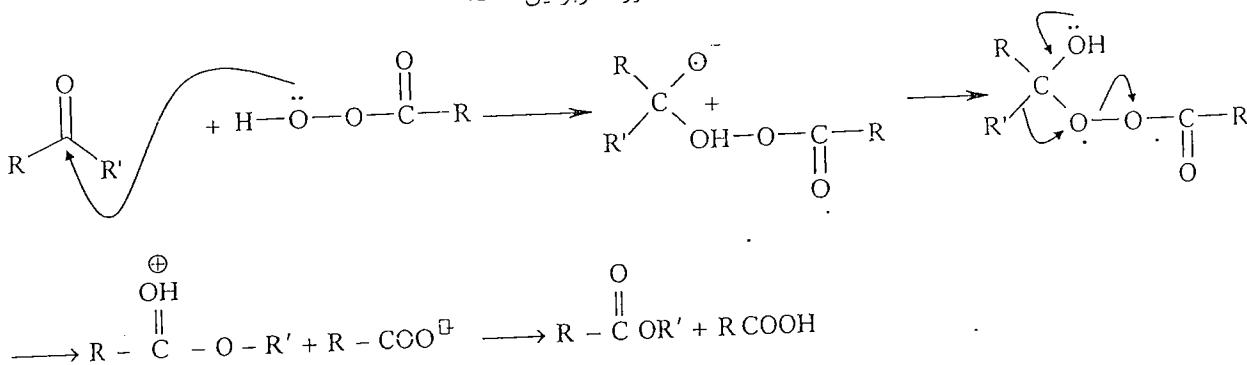
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



واکنش بایر ویلیگر:

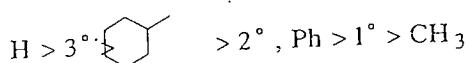


mekanissem این واکنش شامل حمله نوکلوفیل اکسیژن پراسید به گروه کربونیل است:



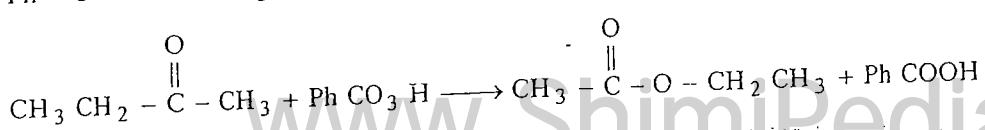
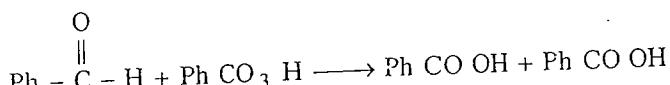
نکات:

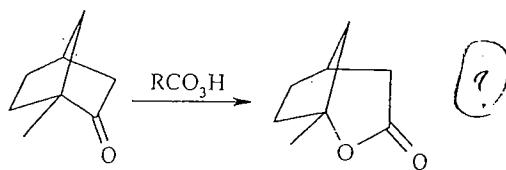
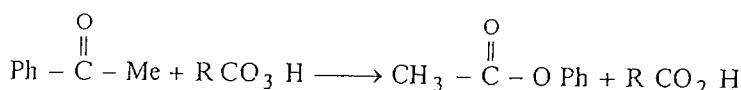
۱- ترتیب مهاجرت گروه R' در این واکنش به صورت زیر است



۲- در واکنش بایر ویلیگر، اگر کربن مهاجرت کننده کایوال باشد، مهاجرت با حفظ کنفیگوراسیون همراه است.

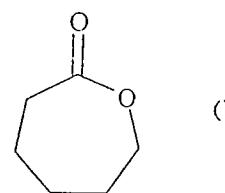
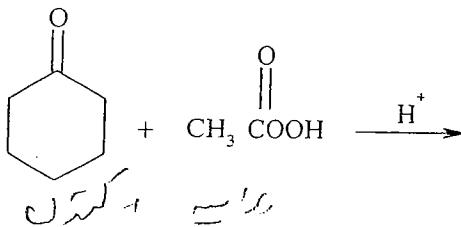
مثال :



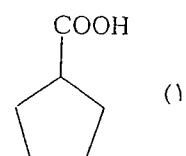


(ورودی ۷۴)

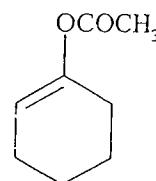
تمرین : محصول واکنش مقابله کدام است؟



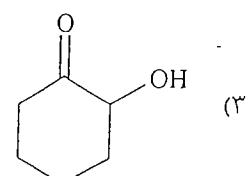
(۲)



(۱)



(۴)

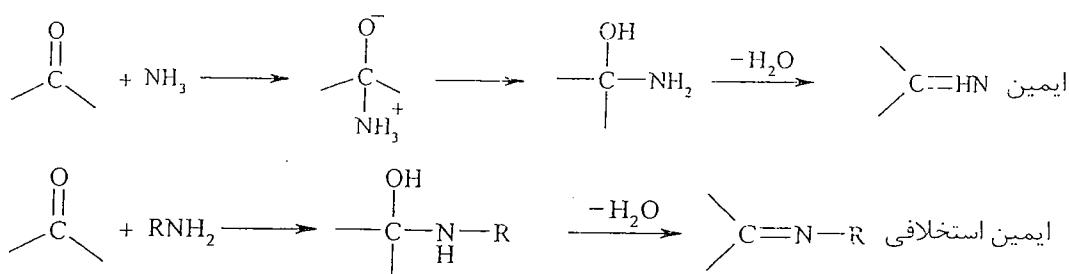


(۳)

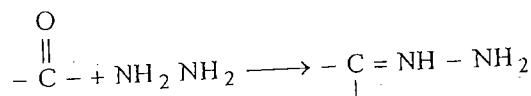
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

واکنش آلدئیدها و کتونها با آمونیاک و آمین های نوع اول:

از افزایش نوکلئوفیلی آمونیاک و آمین نوع اول برآلدئیدها و کتونها ایمین حاصل می شود.



واکنش آلدئیدها و کتونها با هیدرازین و فنیل هیدرازین:

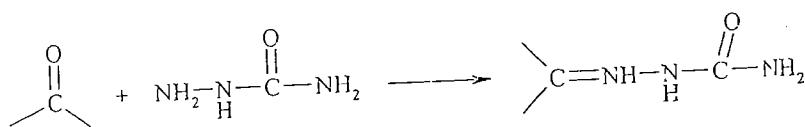


واکنش آلدئیدها و کتونها با هیدروکسیل آمین:

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

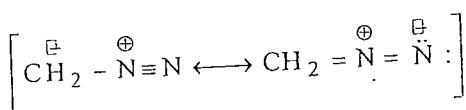


واکنش آلدئیدها و کتونها باسمی کاربازید:

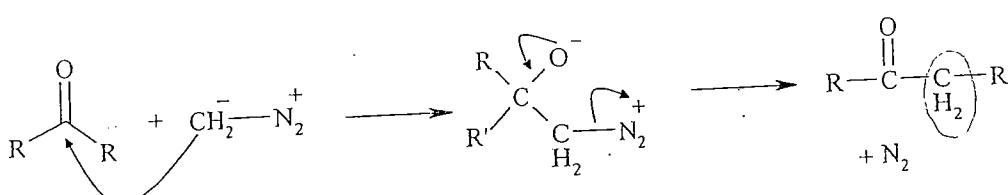


افزایش دی‌آزومتان به آلدئیدها و کتونها:

دی‌آزومتان ترکیبی به ساختار $\bar{\text{C}}\text{H}_2-\ddot{\text{N}}_2^+$ است که دو فرم رزونانسی دارد:



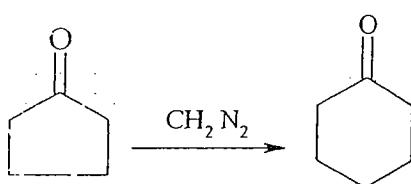
و می‌تواند به آلدئیدها و کتونها افزایش نوکلئوفیلی انجام دهد.



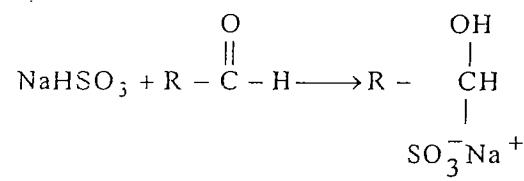
نکته: محصول زیر نیز می‌تواند به عنوان محصول فرعی تشکیل شود.



مثال :



افزایش سدیم هیدروژن سولفیت برآلدئیدها و کتون‌ها:



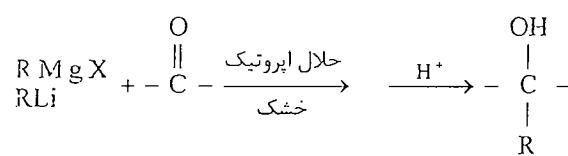
سدیم هیدروژن سولفیت (سدیم سولفیت)

رسوب سفید

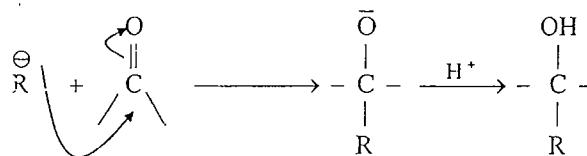
(سولفیت)

کتون‌ها با این واکنشگر واکنش نمی‌دهند.

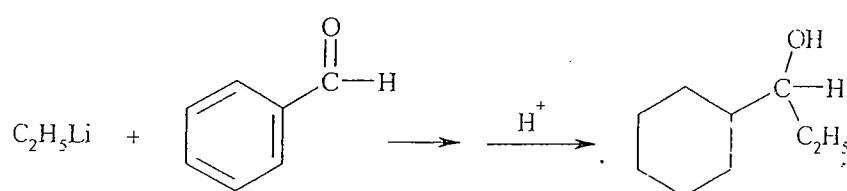
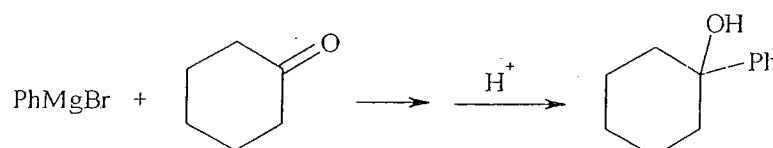
نکته: این واکنش روشی برای جذب آلدئیدها از کتون‌ها است.

افزایش معرف گرینیارد و RLi برآلدئیدها و کتون‌ها:

مکانیسم واکنش به صورت زیر است:

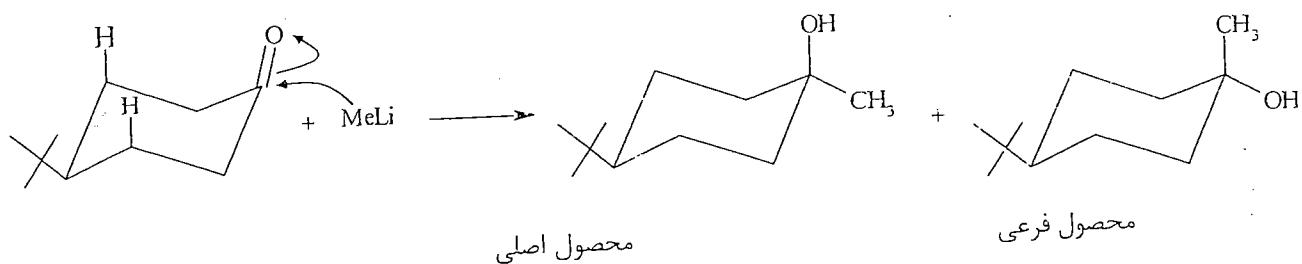


مثال :

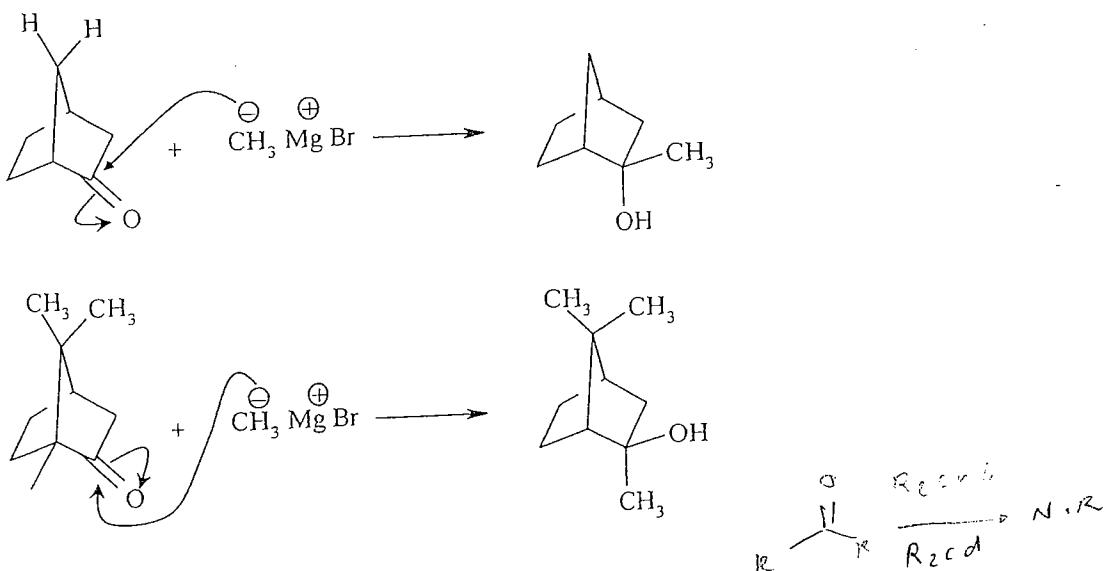


نکات:

- ۱- در واکنش معرف گرینیازد با سیکلوهگزانون افزایش از سمتی صورت می‌گیرد که برهم کنش‌های ۱ و ۳ در محصول حداقل باشد. یعنی افزایش از سمت استوایی ارجح است:

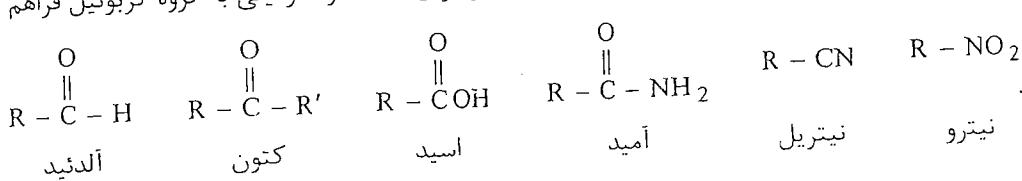


۲- در ترکیبات پلی سیکلی حمله از جای با مراحت کمتر صورت می گیرد.

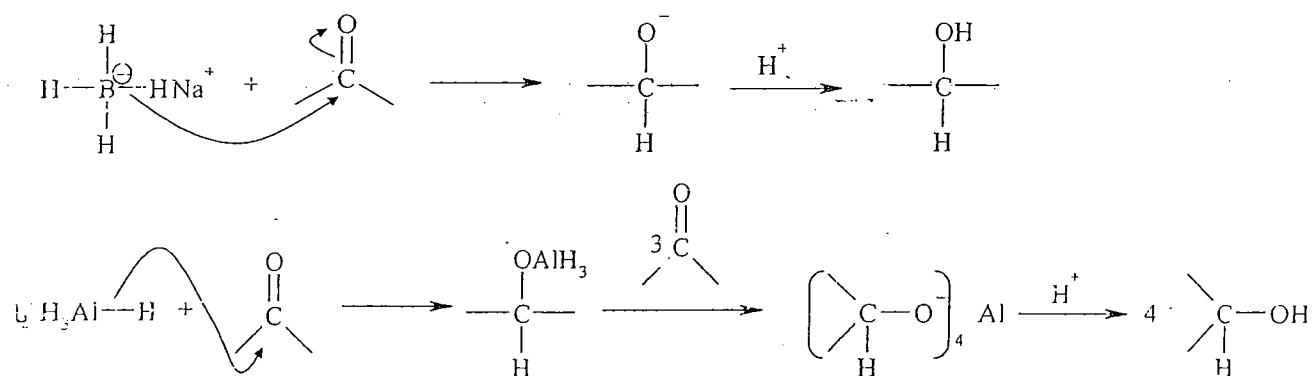


۳- ترکیبات آلی فلزی مس R_2CuLi و آلی فلزی کادمیم Cd_2R قادر به افزایش نوکلئوفیلی به آلدئیدها و کتون‌ها نیستند. واکنش آلدئیدها و کتون‌ها با واکنشگرهای احیاء کننده:

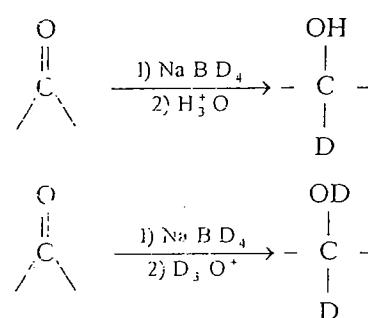
واکنشگرهای مورد استفاده عبارتند از لیتیم آلومینیم هیدرید (LiAlH_4) و سدیم بورهیدرید (NaBH_4). لیتیم آلومینیم هیدرید در حلال اپرتویک خشک استفاده می‌شود و می‌تواند بسیاری از ترکیبات مثل آلدیدها، کتون‌ها، استرها، اسیدها و آمیدها، نیتروها و آلکین‌ها را احیاء کند. ولی سدیم بورهیدرید احیاکننده متوسطی است و آلدیدها و کتون‌ها را به راحتی احیا می‌کند. هر دو این واکنشگرهای چهاریون هیدرید H^+ را برای حمله نوکلئوفیلی به گروه کربونیل فراهم می‌کنند.



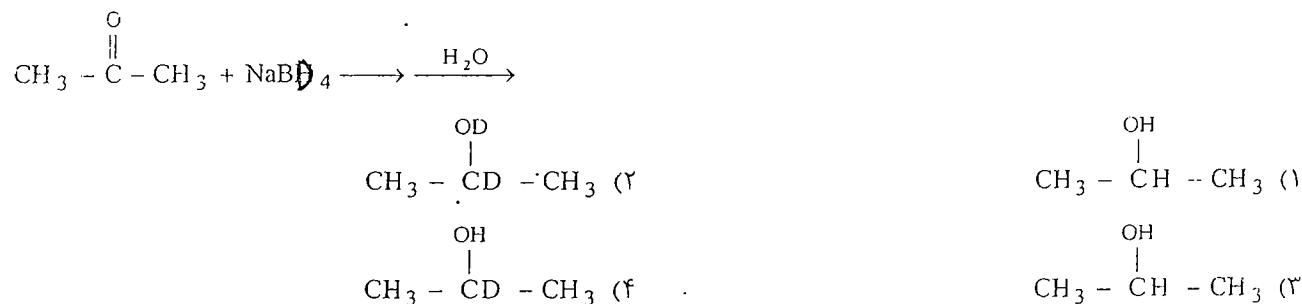
مکانیسم احیا توسط این واکنشگرها به صورت زیر است:



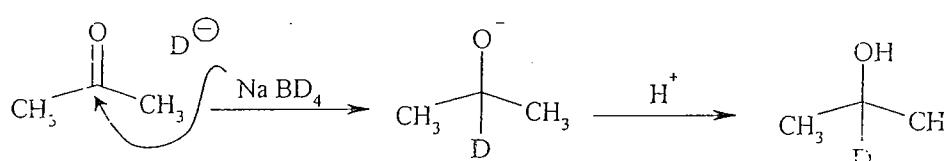
مثال .



تمرین : محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟ (رویدی)

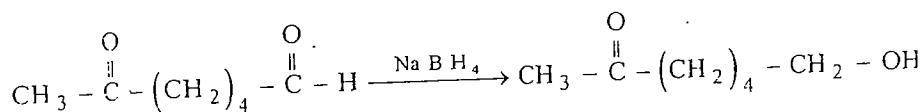


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

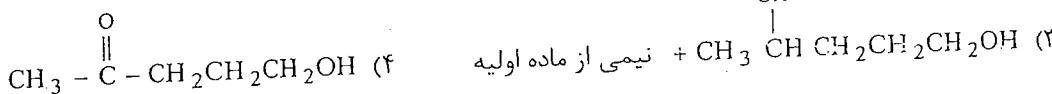
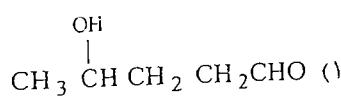
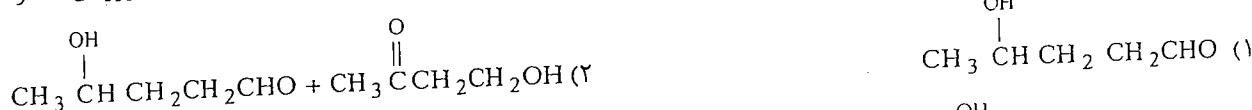


نکات:

- ۱- $\text{LiAlH}(\text{OR})_3$ نیز مانند LiAlH_4 عمل می‌کند ولی فقط یک یون هیدرید، تولید می‌کند.
 ۲- اگر در ترکیب هم عامل آلدییدی و هم عامل کتونی وجود داشته باشد، عامل آلدییدی زودتر احیا می‌شود. زیرا ممانعت فضایی در اطراف عامل آلدییدی کمتر و افزایش نوکلئوفیلی به آن سریع‌تر است.



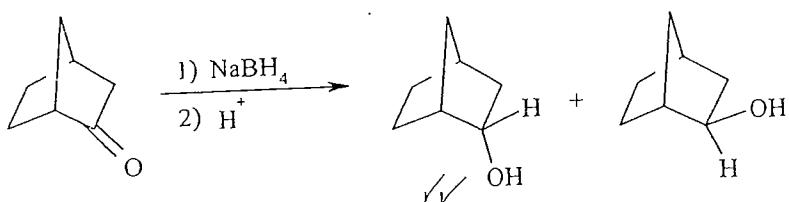
تمرین: محصول عمده واکنش $\text{CH}_3 \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CHO}$ با یک مول NaBH_4 (ورودی ۶۸ و ۷۳)



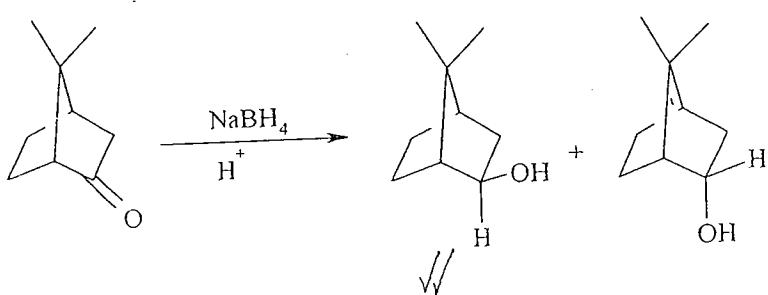
حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

آلدییدها به دلیل ممانعت فضایی کمتر راحت‌تر از کتون‌ها احیا می‌شوند.

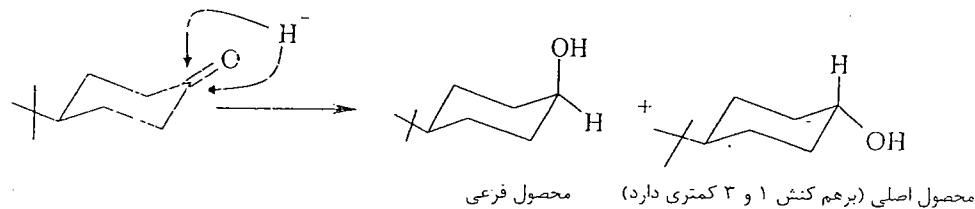
۳- معرف احیاکننده همیشه از سمت با ممانعت فضایی کمتر (یعنی خلوت‌تر) به ترکیبات کربونیل اضافه می‌شود.



تذکر: دو محصولی نسبت به هم دیاسترنومر هستند.

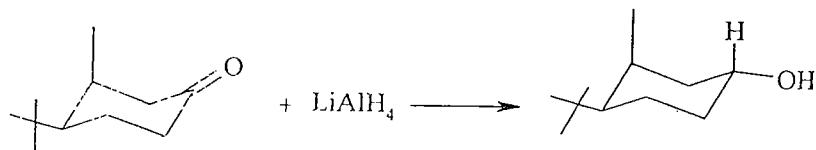


⁴H به سیکلوهگزانون افزایش از سمتی صورت می‌گیرد که محصول حاصل پر هم کنش ۱ و ۳ کمتری داشته باشد.

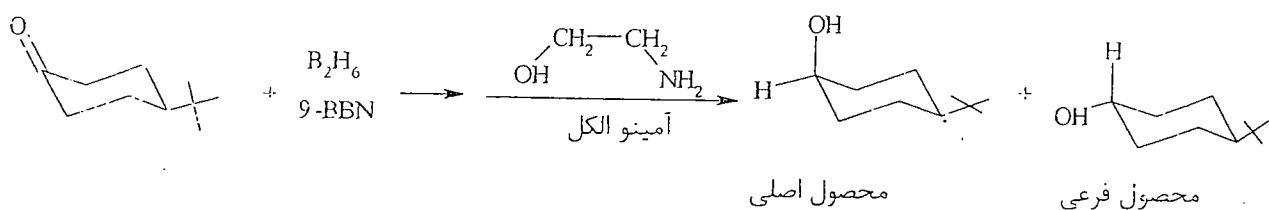


تذکر : دو محصول نسبت به هم دیاسترئومر هستند و واکنش فضائگزین است.

تمرین : محسول واکنش زیر چیست؟



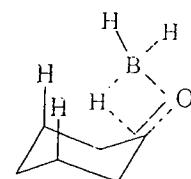
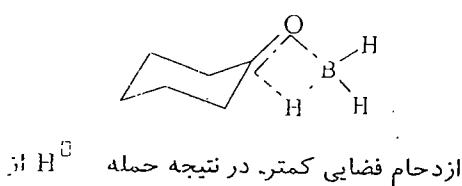
لی اگر از B_2H_6 یا BBN - 9 به عنوان واکنشگر احیاکننده استفاده کنیم نسبت محصولات گفته شده بر عکس



علت: در مورد LiAlH_4 یا NaBH_4 عامل افزایش H^+ است ولی در مورد B_2H_6 بور آبتدا به عنوان اسیدلوثیس جفت

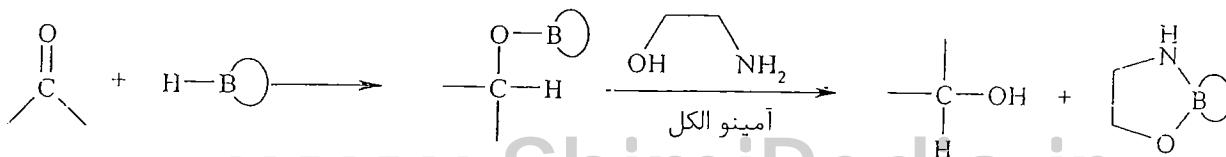
الكترون غير قيوندي اكسيرشن را می گیرد و سپس H^{\dagger} مهاجرت می کند.

بعنده از حد واسطه زیر عبور نمی‌کند و این حد بواسطه درجایی تشکیل می‌شود که ممانعت فضایی حداقل باشد.



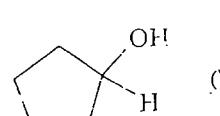
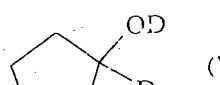
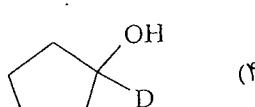
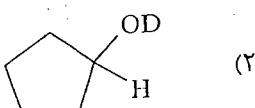
برهمکنش ناپایدار کننده ۱ و ۳ ایجاد شده است.

تذکر : نقش آمینیوکل جدیکردن الکوکسی از بوراست.

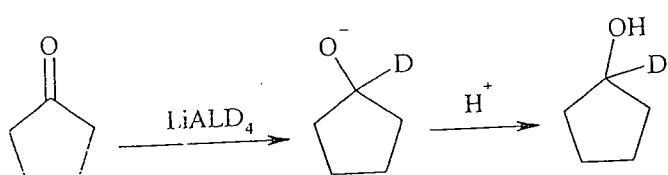
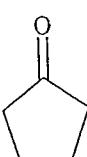


تمرین: محصول نهایی واکنش زیر چیست؟

(ورودی ۸۶)



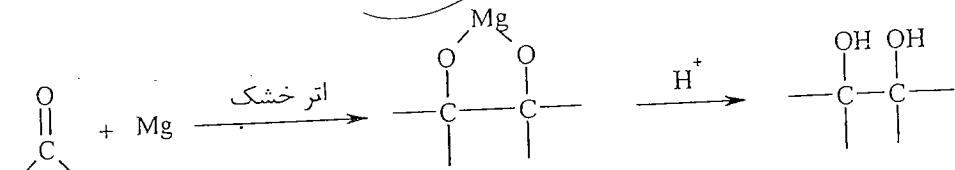
حل: ابتدا CrO_3 الکل را به کتون اکسید می‌کند سپس با LiALD_4 احیا می‌شود و با H^+ تبدیل به الکل می‌شود.



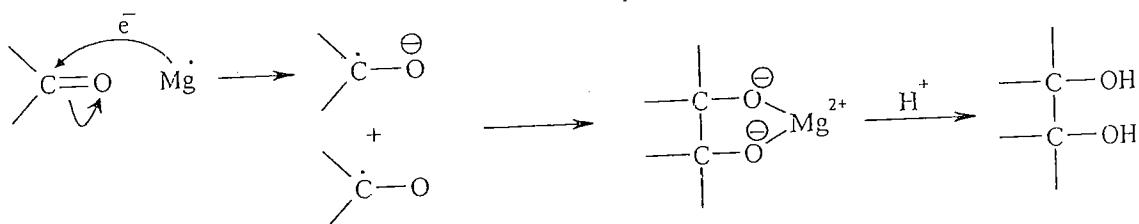
و گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

واکنش پیناکول

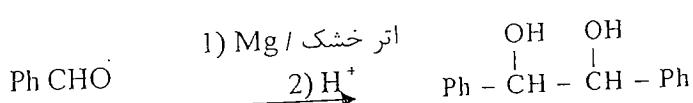
آلدیدها و کتون‌ها در حضور فلز منیزیم در حلول اپروتیک خشک به دی‌ال متکارن تبدیل می‌شوند.



mekanizm این واکنش به صورت زیر است:

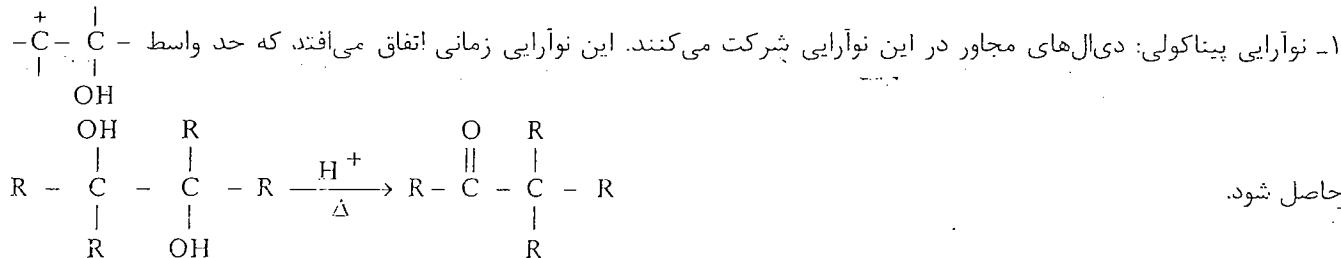


مثال:

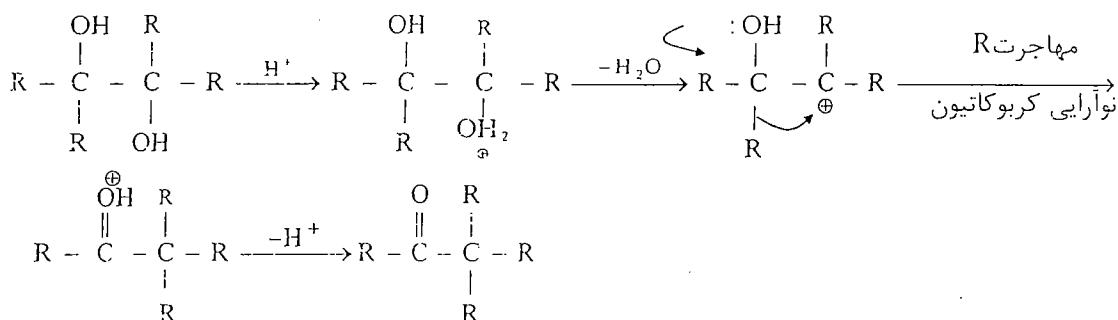


واکنش‌های دی‌ال‌ها

۱- نوآرایی پیناکولی: دی‌ال‌های مجاور در این نوآرایی شرکت می‌کنند. این نوآرایی زمانی اتفاق می‌افتد که حد واسط

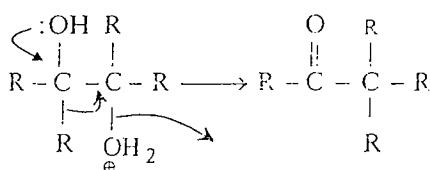


mekanisem این واکنش به صورت زیر است:



کربوکاتیون پایدار

اعتقاد براین است که خروج گروه ترک‌کننده و مهاجرت همزمان است.



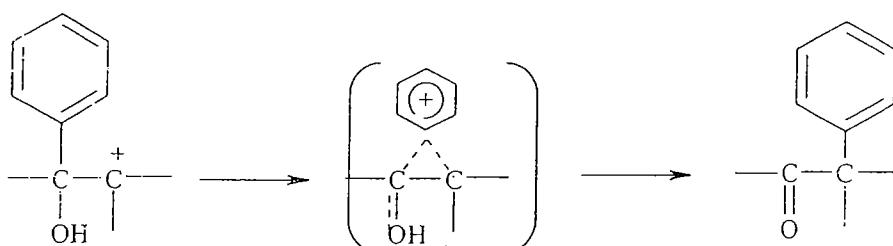
نکات:

۱- حد واسط مهم این نوآرایی $\text{C}^{\oplus}-\text{C}^{\oplus}$ است.

۲- کربوکاتیون ابتدا در جایی تشکیل می‌شود که پایدارتر باشد.

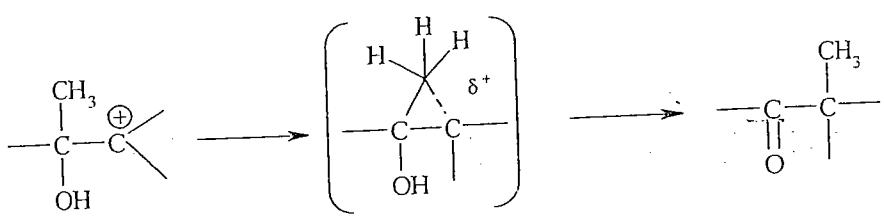
۳- گروهی که مهاجرت می‌کند نسبت به گروه ترک‌کننده آنتی است.

۴- ترتیب مهاجرت گروه‌ها به صورت $\text{Ph} > \text{H} > \text{R}$ است. این ترتیب را می‌توان با حالت گذار واکنش توجیه کرد. اگر در حالت گذار کربن مهاجرت کننده بتواند چهار ظرفیت کربن را حفظ کند، انرژی اکتیواسیون کمتر از زمانی است که ظرفیت کربن بیشتر از چهارمی‌شود. در نتیجه در زمانی که ظرفیت کربن بیشتر از چهار است مهاجرت به کندی صورت می‌گیرد. حالت گذارها به صورت زیر است:



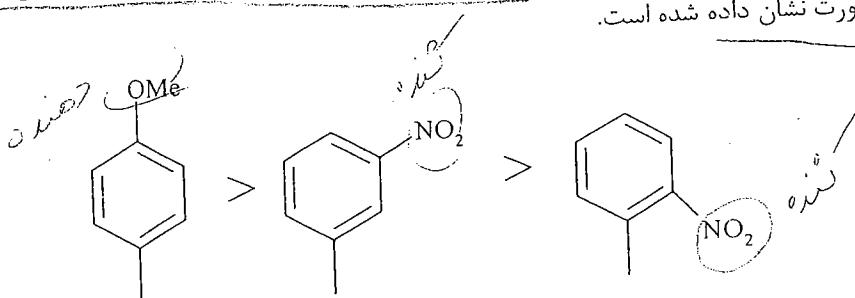
کربن مهاجرت کننده چهار ظرفیت دارد

و حالت گذار پایدار است.

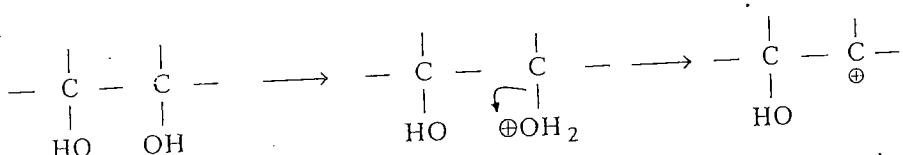


کربن مهاجرت کننده پنج ظرفیت دارد
پس حالت گذارنایاب است.

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

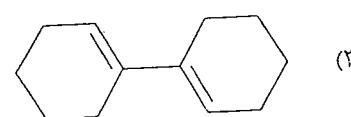
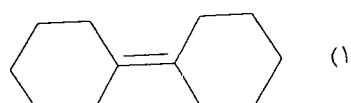
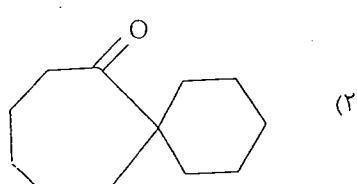


۵- ترکیباتی که حدوسط نوآرایی پیناکولی را فراهم می‌کنند عبارتند از:
الف) دی‌ال‌های مجاور هم



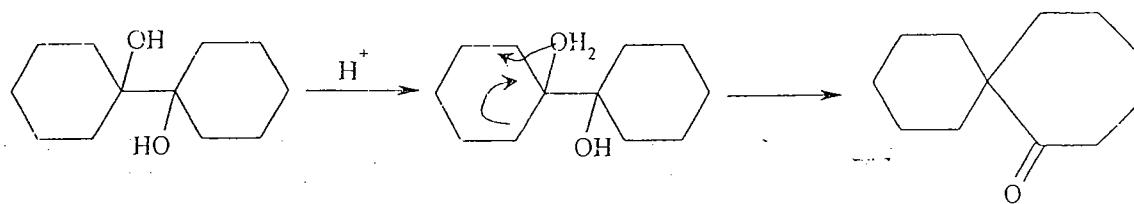
تمرین: محصول اصلی واکنش مقابله کدام است؟

(ورودی ۷۲)

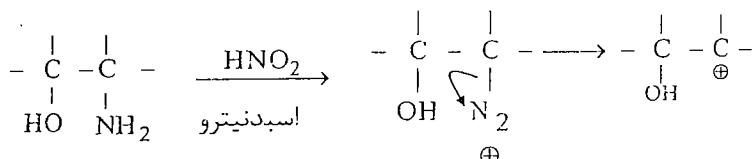


حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

نوآرایی پیناکولی به صورت زیر انجام می‌شود:

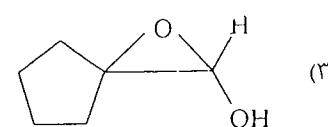
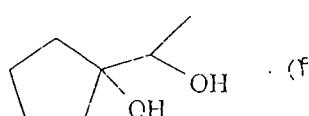
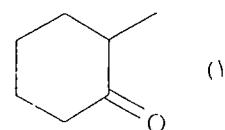
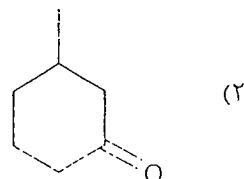
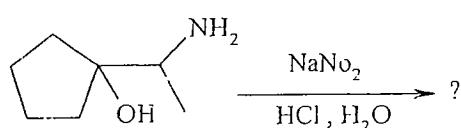


ب) آمینوآلکل‌های نوع اول



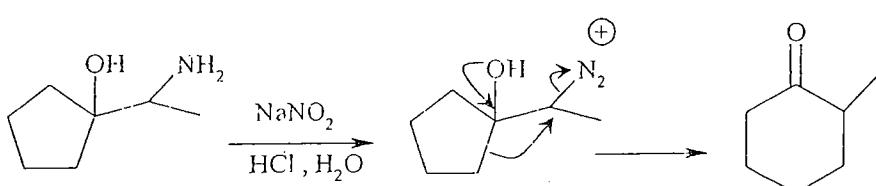
(ورودی γ)

تمرین: محصول واکنش زیر کدام است؟

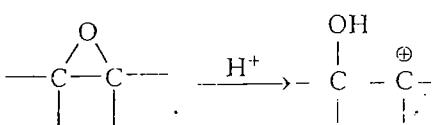


حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

نوآرایی پیناکولی

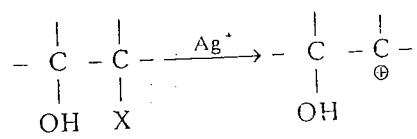


ج) اپوکسیدها

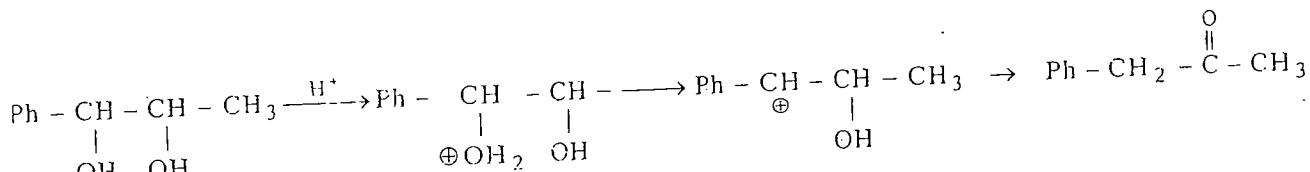


موسسه آموزش عالی آزاد پارسه | ترکیبات کربونیل

(د) هالوهیدرین‌ها

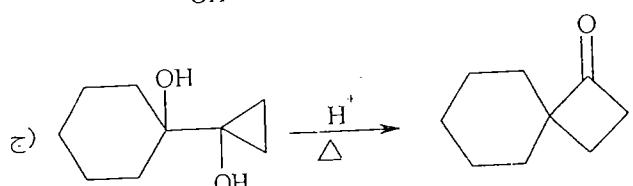
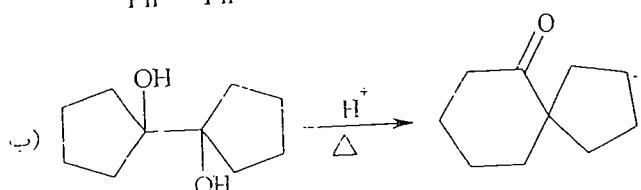
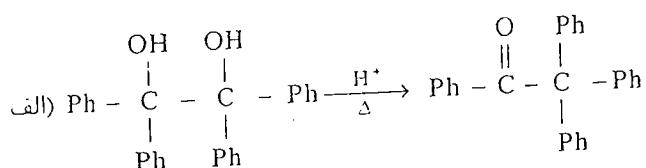


مثال

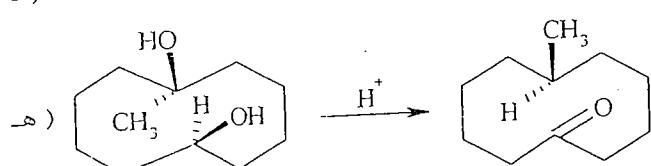
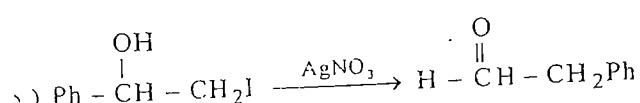


نکته: کربوکاتیون بنزیلی پایدارتر است.

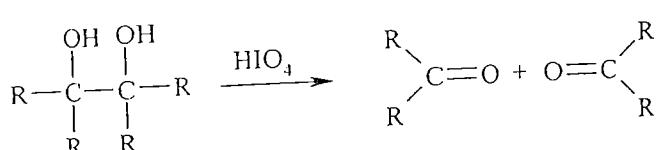
تمرین: محصول واکنش‌های زیر چیست؟



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

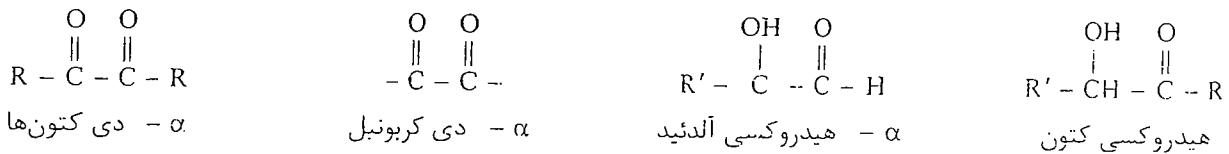


۲- واکنش دیالهای مجاور با پریدیک اسید (HIO_4)



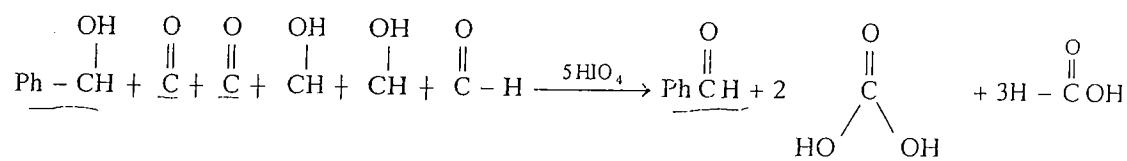
نکات:

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

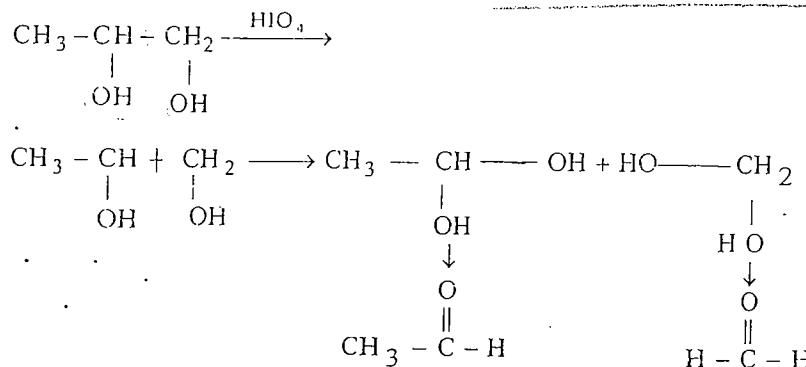


۲- به اندازه تعداد پیوندهای که شکسته می‌شود HIO_4 مصرف می‌شود.

مثال:

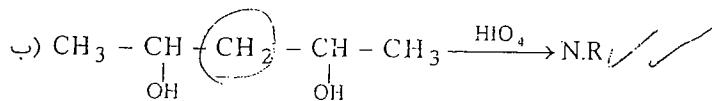
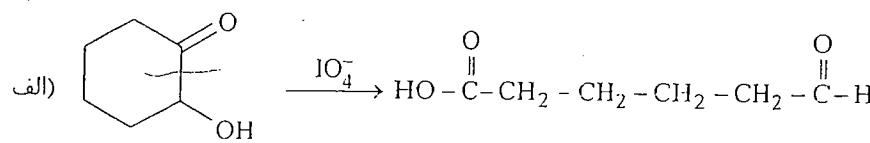


تذکر: برای به دست آوردن محصول، پیوند بین دیال یا دیکتون مجاور را می‌شکnim و به ازای هر شکست یک OH قرار می‌دهیم. وقتی دو یا سه OH روی یک کربن باشد آن ترکیب ناپایدار است و آب از دست می‌دهد. پس یک مولکول آب حذف می‌کنیم و به جای آن روی اکسیژنی که هیدروژن را از دست داده پیوند دوگانه قرار می‌دهیم. مثال:

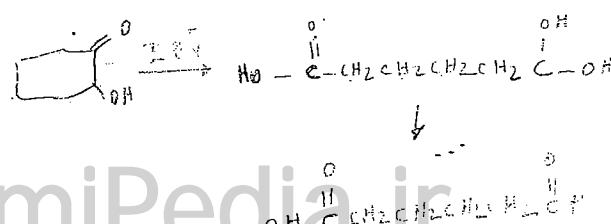


تذکر: NaIO_4 و تترالستاب سرب Pb(OAc)_4 نیز مانند HIO_4 عمل می‌کنند.

مثال:

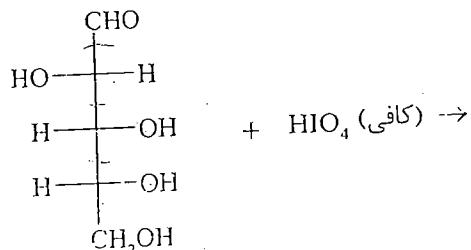


کارل بیرونستد ریکرین
بین از تراورادر

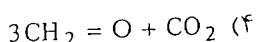
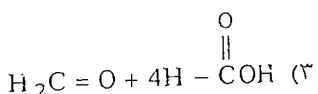
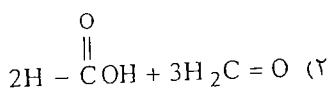
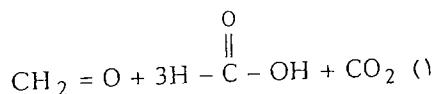


(۷۷) ورودی

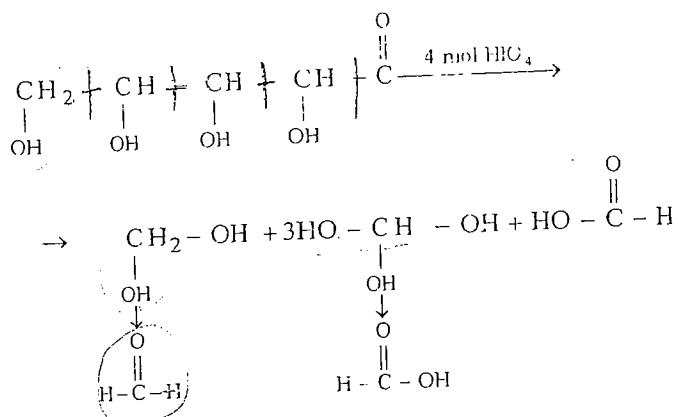
تمرین : ترکیب A در اثر واکنش با HIO_4 چه محصولاتی تولید می‌کند؟



(A)



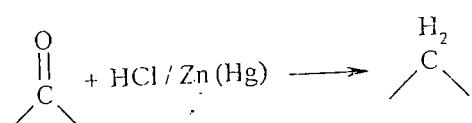
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



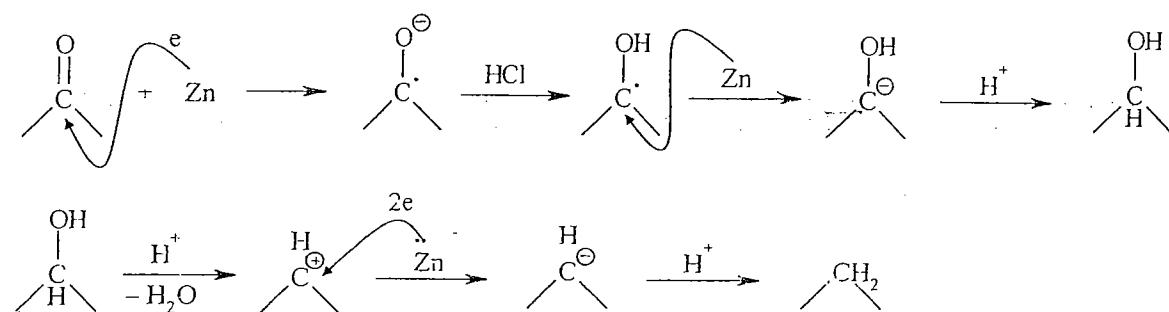
احیاء گروه کربونیل به CH_2

نمی‌توان با استفاده روش احیای کلمنسن و احیای ولف کیشتر گروه C=O - کربونیل آذیندها و کتونها را به CH_2 تبدیل کرد.

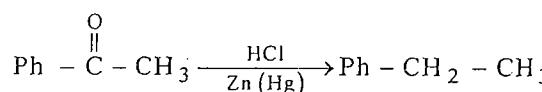
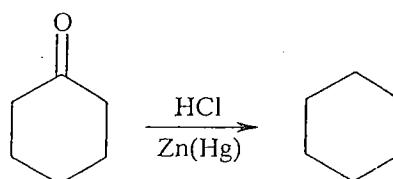
$\text{HCl}/\text{Zn}(\text{Hg})$ صورت می‌گیرد.



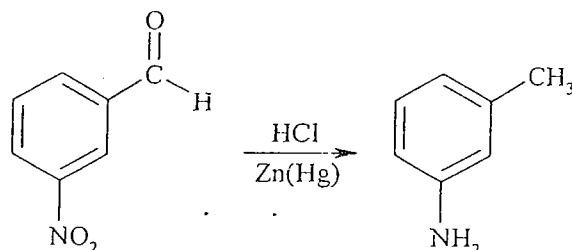
مکانیسم این واکنش شامل انتقال الکترون از فلز به کربن کربونیل است.



مثال :

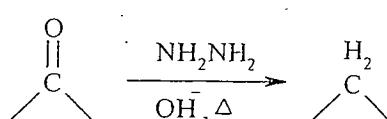


تذکر : معرف احیای کلمنسن گروه NO_2 را نیز به NH_2 احیا می کند.

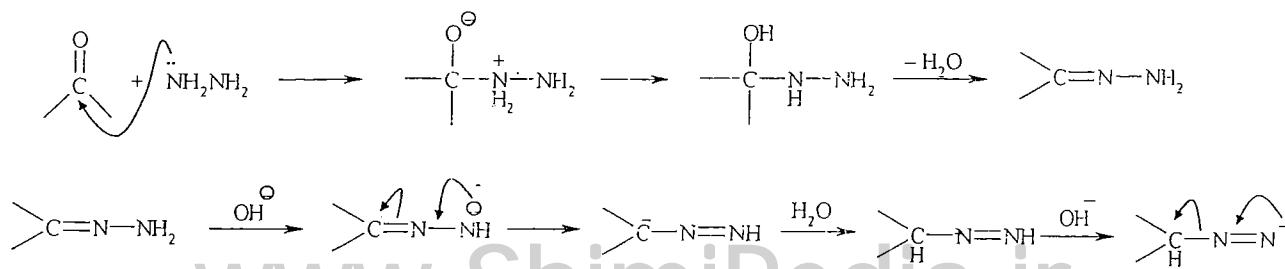


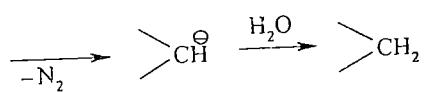
ب - احیاء ولف - کیشنر:

در این روش آلدیدها در حضور هیدرازین و محیط بازی به آلkan مربوطه احیا می شوند. یعنی گروه کربونیل $=\text{C}-$ به CH_2 تبدیل می گردد.



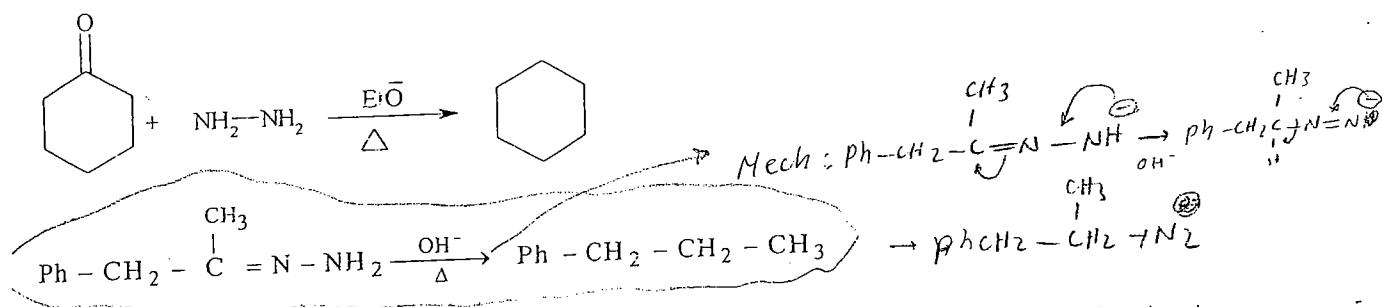
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:





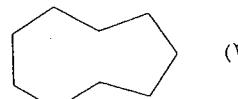
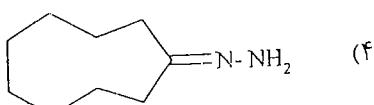
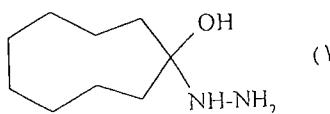
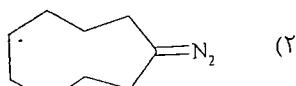
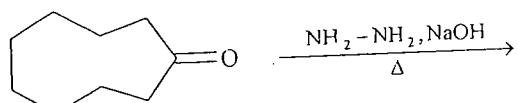
تذکر : N_2 یکی از بهترین گروه‌های ترک‌کننده است.

مثال :



تمرین : محصول نهایی واکنش‌های زیر کدام است؟

(ورودی ۷)

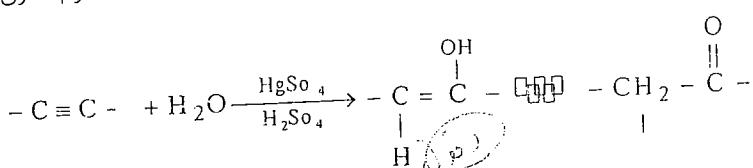


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

احیا و لف - کشنر گروه عاملی $-C=O$ - را به CH_2 تبدیل می‌کنند و نی‌وازد NH_2 نباید باشد.

انول‌ها و انولات‌ها

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

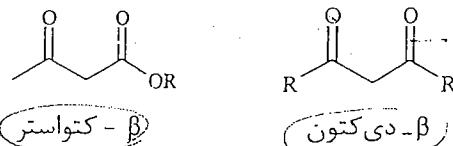


انول

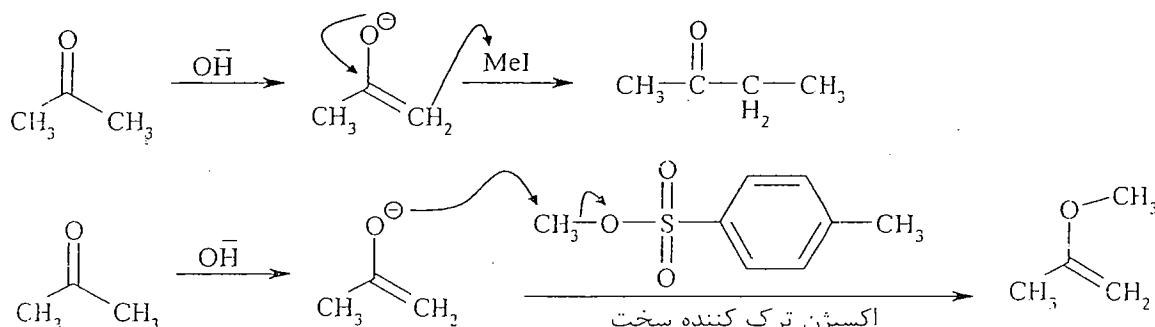
ترکیب کربونیل

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

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



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

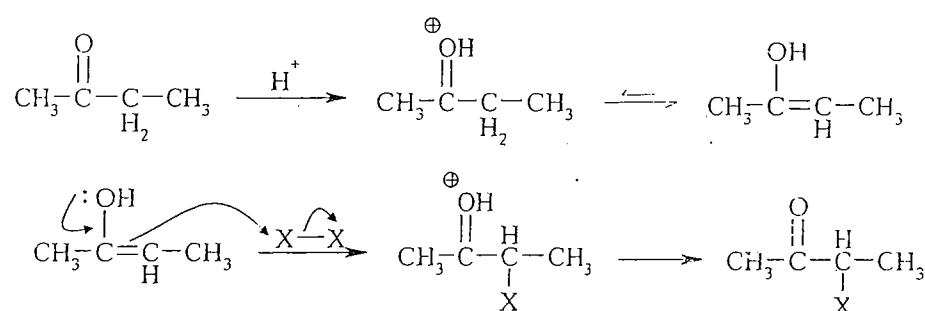


انول‌ها و انولات‌ها در محیط اسیدی و بازی تشکیل می‌شوند.

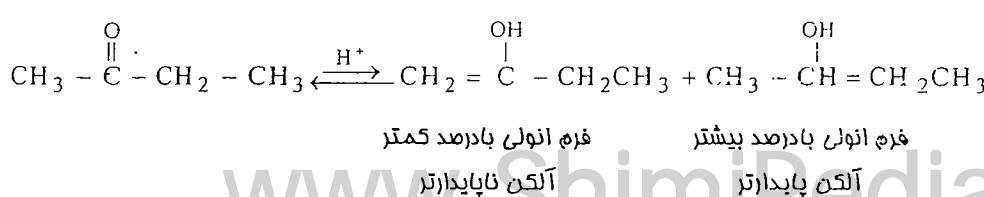
واکنش‌های انول‌ها و انولات‌ها

۱- هالوژن‌دار شدن انول‌ها در محیط اسیدی:

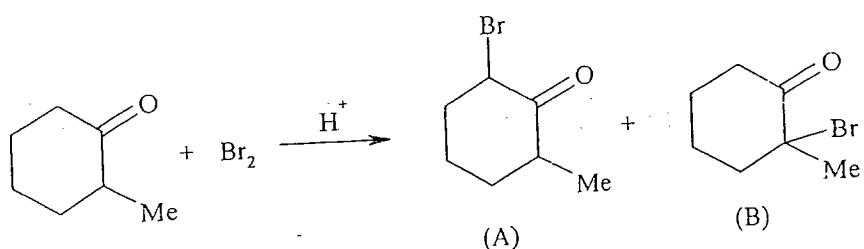
محیط اسیدی به افزایش فرم انول کمک می‌کند. برای کتون‌ها درصد فرم انولی در محیط اسیدی بیشتر از محیط خنثی است. در واکنش هالوژن دارشدن انول‌ها، برای افزایش فرم انولی لازم است محیط اسیدی شود. از آنجایی که کربن الکترونگاتیوی کمتری از آکسیژن دارد پس بار منفی روی آن ناپایدارتر است و برای حمله نوکلوفیلی مناسب‌تر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



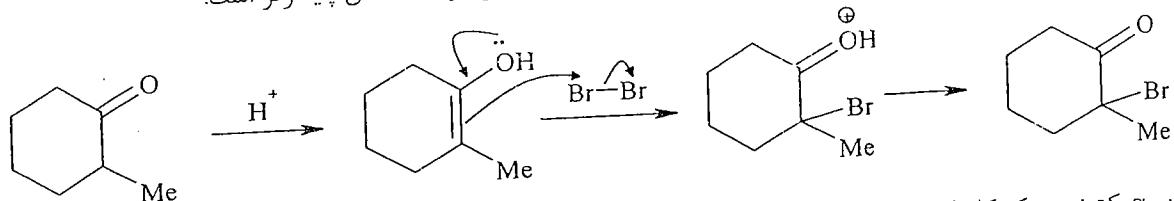
نکات: ۱- اگر کتونی دو نوع متفاوت هیدروژن α داشته باشد انولی تشکیل می‌شود که آلن پایدارتر باشد.



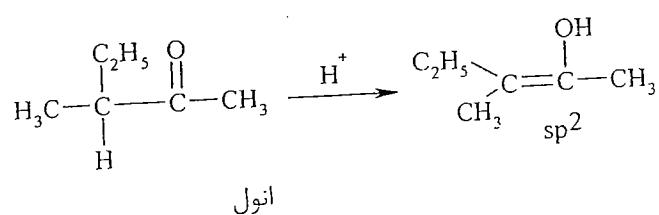
تمرین : محصول عمده واکنش زیر چیست؟



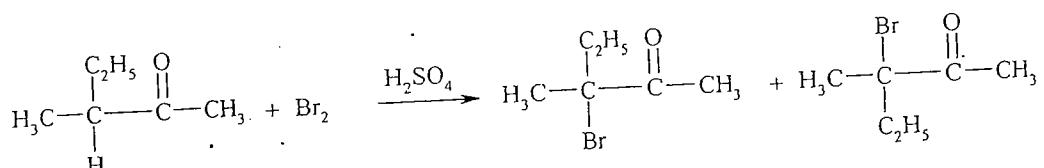
حل: محصول B بیشتر است. زیرا در محیط اسیدی فرم انولی در سمتی تشکیل می‌شود که آنکن پایدارتر است.



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

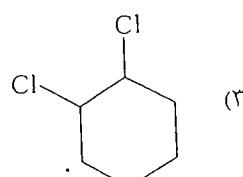
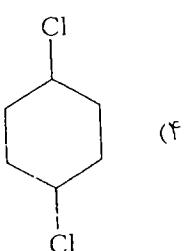
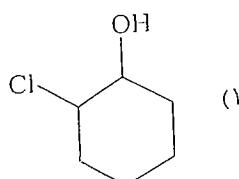
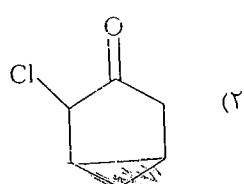
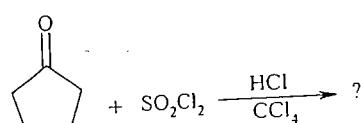


بنابراین محصول زیر در محیط اسیدی راسمهک است.



تمرین: محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

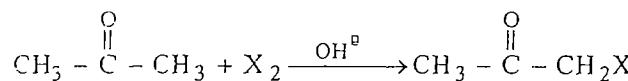
(۸۶) ورودی



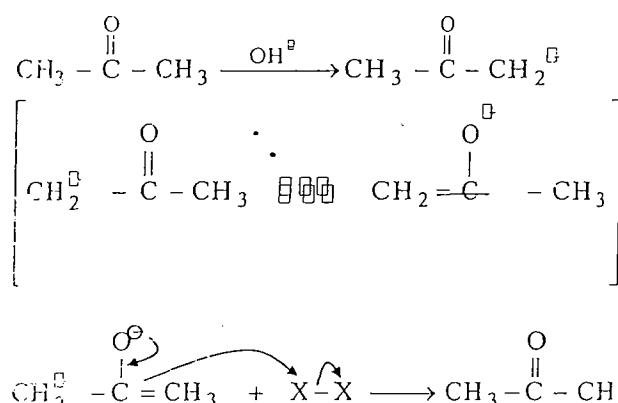
حل : این واکنشگر موقعیت α - کربونیل را کلره می کند لذا گزینه ۲ صحیح است.

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

۲- هالوژن‌دار شدن کربونیل‌ها در محیط بازی

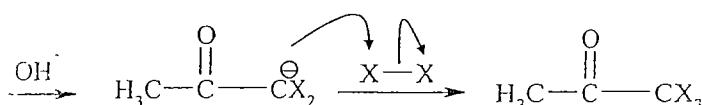
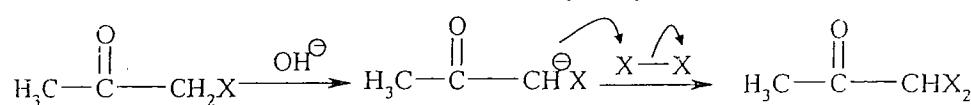


mekanissem این واکنش به صورت زیر است: هیدروژن α خاصیت اسیدی دارد. به دلیل این‌که آنیون حاصل دو فرم رزونانسی دارد و پایدار است.

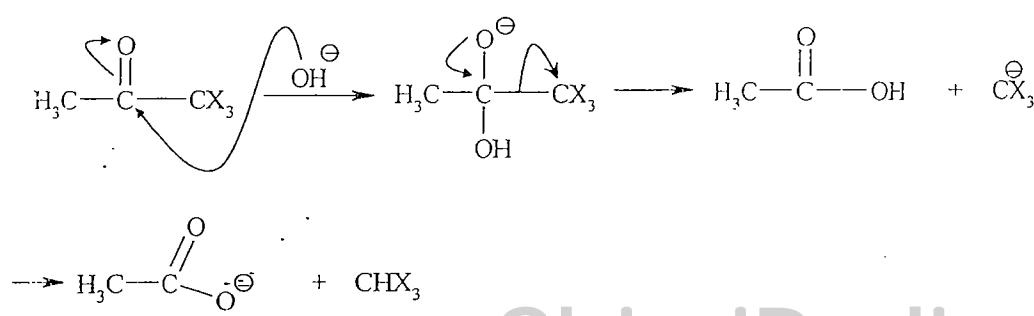


نکات:

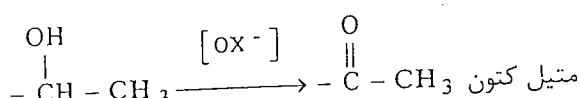
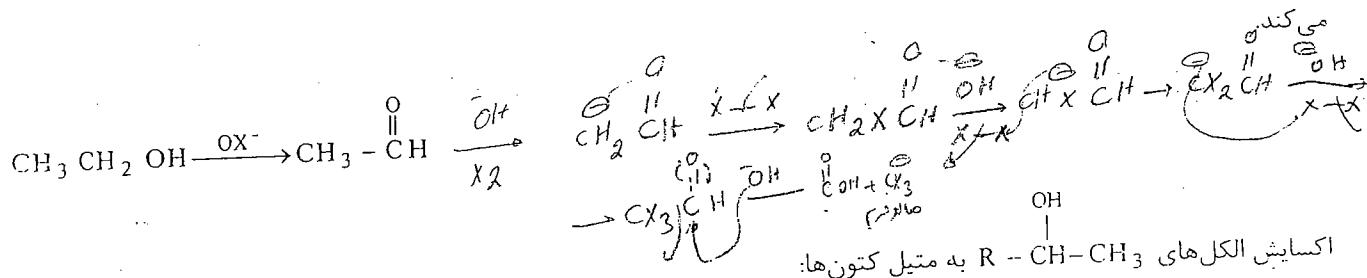
۱- در محیط اسیدی واکنش تا قرارگیری یک هالوژن روی کربن α پیش می‌رود. ولی در محیط بازی به دلیل این‌که هالوژن کشنده الکترون است و بارمنفی را پایدار می‌کند هیدروژن α محصول اسیدی تراز هیدروژن α ماده اولیه است. پس واکنش تا جایه جا شدن همه هیدروژن‌ها می‌تواند پیش رود.



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



تذکر: $\frac{X_2}{OH^-}$ تولید OX^- می‌کند که یک اکسید کننده است و ترکیبات آلی را اکسید می‌کند. مثلًا الکها را به کتون اکسید

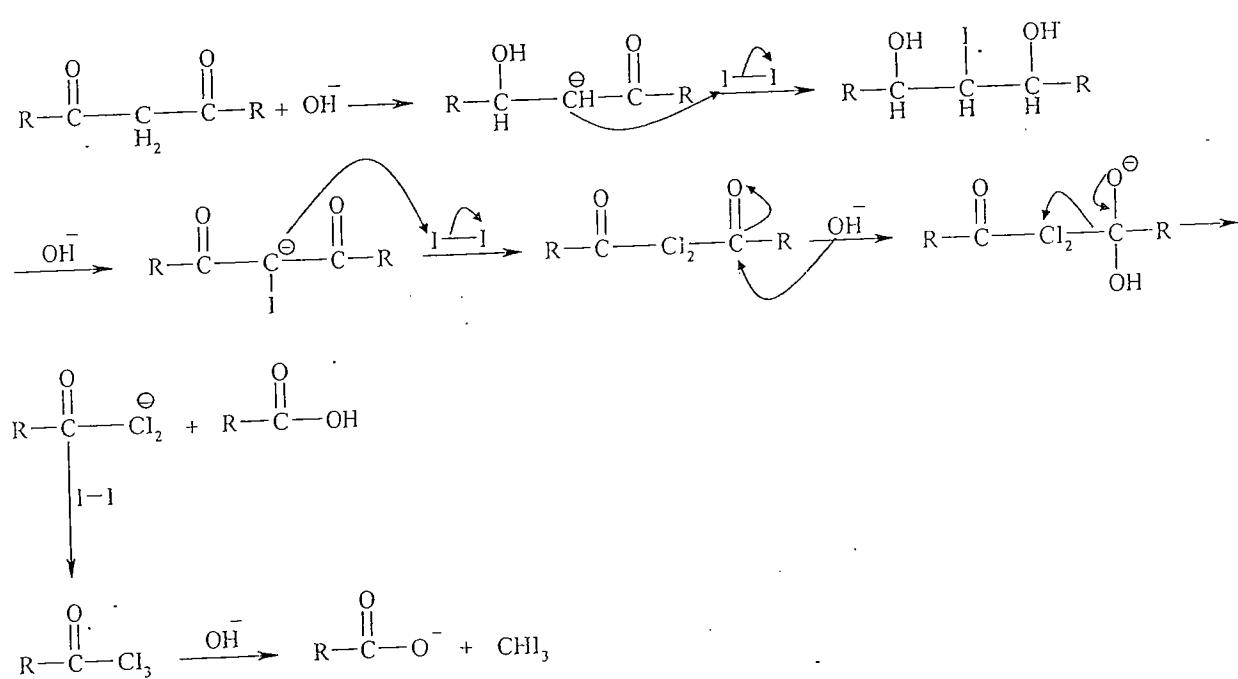
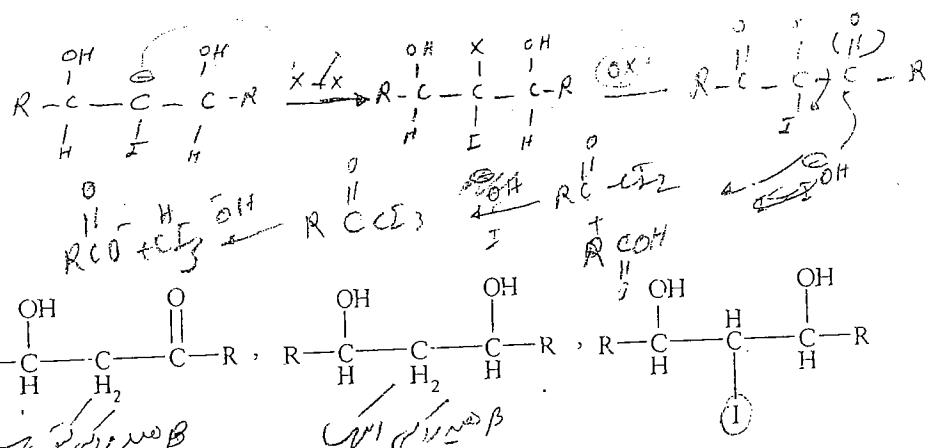
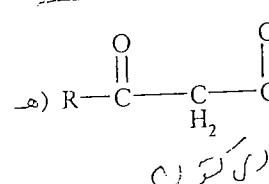
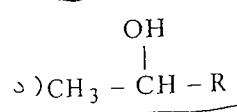


بنابراین ترکیبات زیر به نسبت یدوفرم پاسخ مثبت می‌دهند.

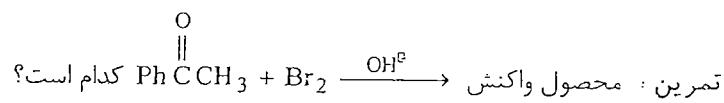
متیل کتون‌ها (الف)

استالدید (ب)

اتانول (ج)



(ورودی ۷۲)



$\text{Ph} \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \text{Br}_2 \text{CH}_3$ (۱)

Ph COCHBr_2 (۲)

$\text{Ph COO}^- + \text{CH Br}_3$ (۳)

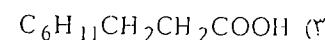
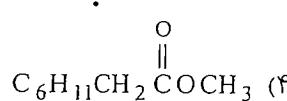
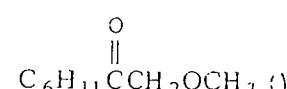
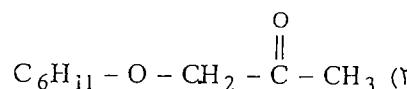


حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

تست ید و فرم را نشان می‌دهد.

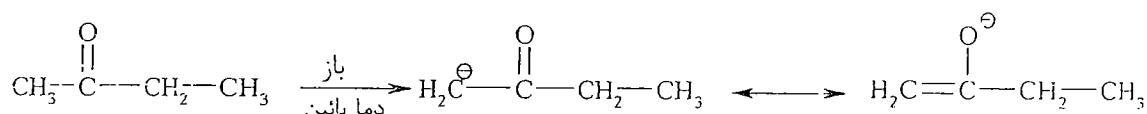
(ورودی ۷۱)

تمرین: کدامیک از ترکیبات زیر با I_2 و OH^+ رسوب زرد رنگ تولید می‌کند؟ (۱) گزینه ۱ (۲) گزینه ۲ (۳) گزینه ۳

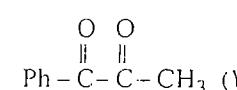
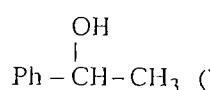
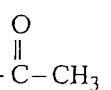
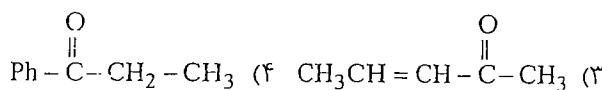


حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

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

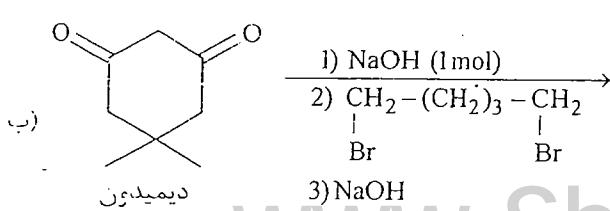
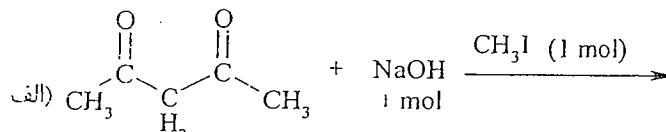


تمرین: کدام ترکیب به تست یدوفرم جواب مثبت نمی‌دهد؟

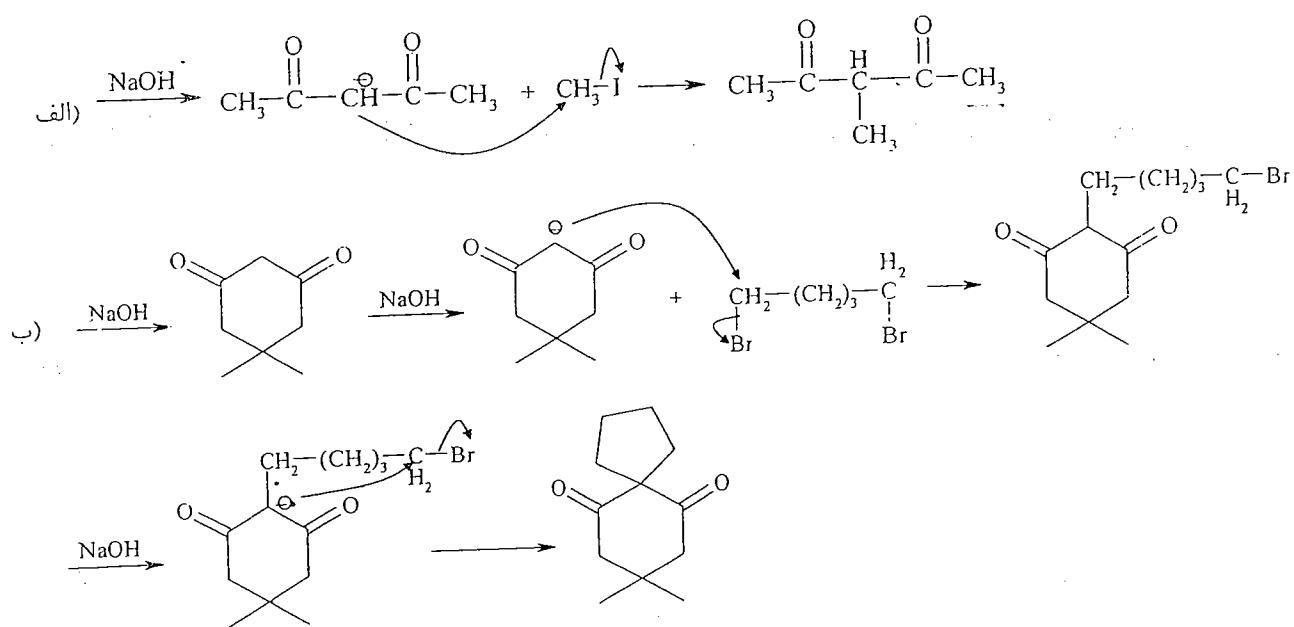


حل: گزینه ۴
تذکر: استرهای به تست یدوفرم جواب مثبت نمی‌دهند ✓

تمرین: محصول واکنش‌های زیر چیست؟

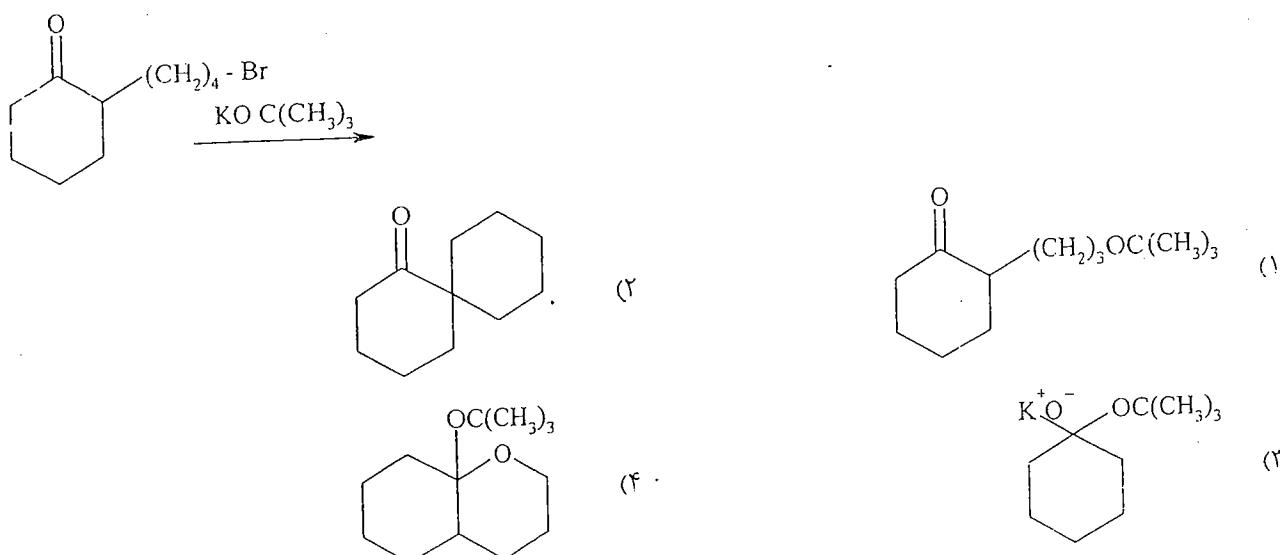


حل :

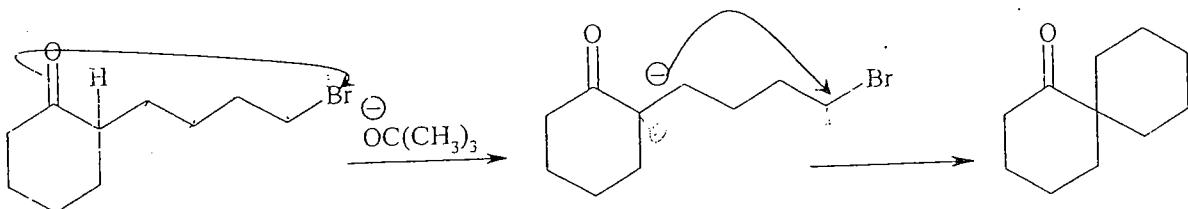


تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی γ)



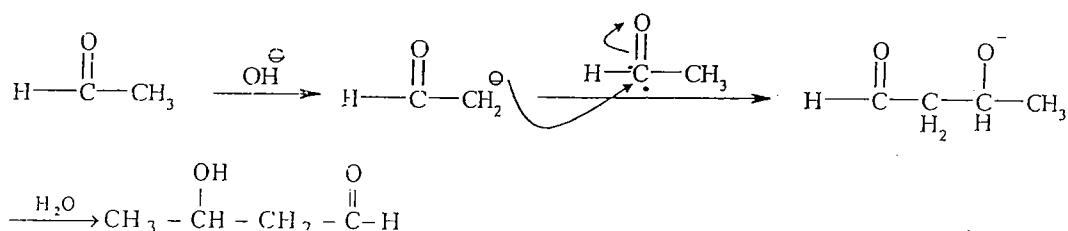
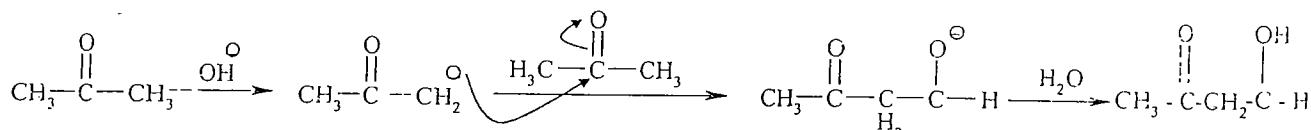
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



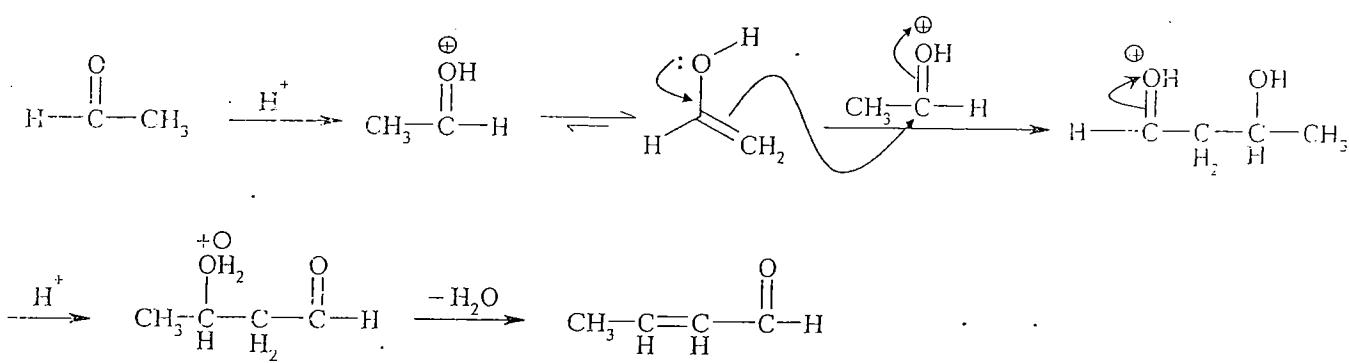
در اینجا شرایط ترمودینامیکی است و هیدروژن از جایی کنده می شود که آلكن پراستخلافتر تشکیل شود. (چون دما ذکر نشده است، دمای اتاق و شرایط ترمودینامیکی را در نظر می گیریم).

تراکم آلدوی

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

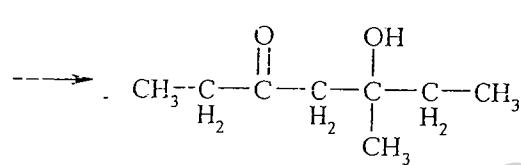
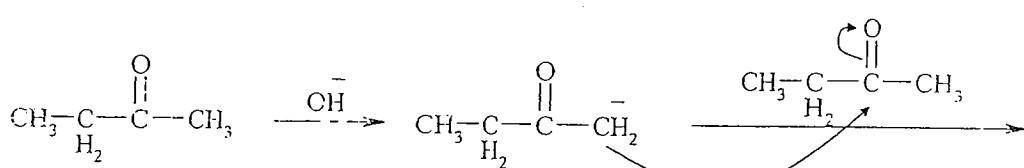


و مکانیسم در محیط اسیدی نیز به صورت زیر است:

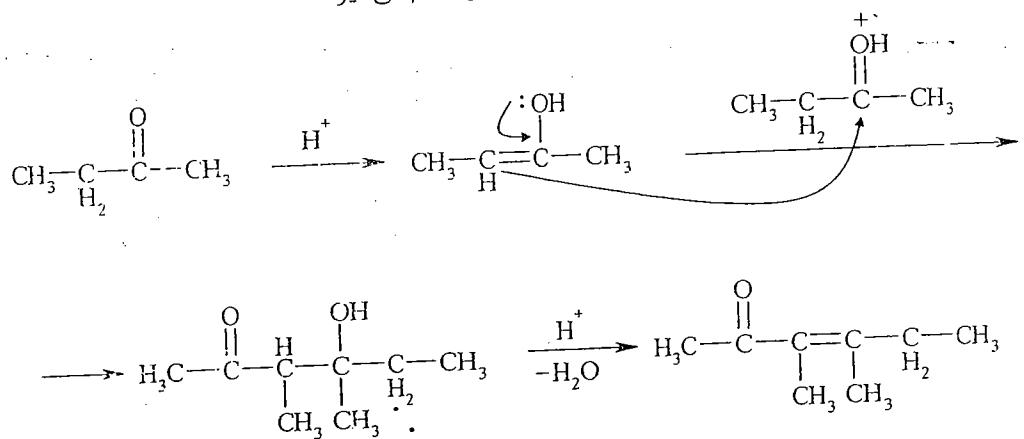


نکته: در محیط اسیدی حذف آب و ایجاد پیوند دوگانه صورت می‌گیرد که به دلیل مزدوج بودن با گروه کربونیل پایداری ایجاد می‌کند
ولی در محیط بازی محصول نهایی β -هیدروکسی آلدید است یا کتون است.

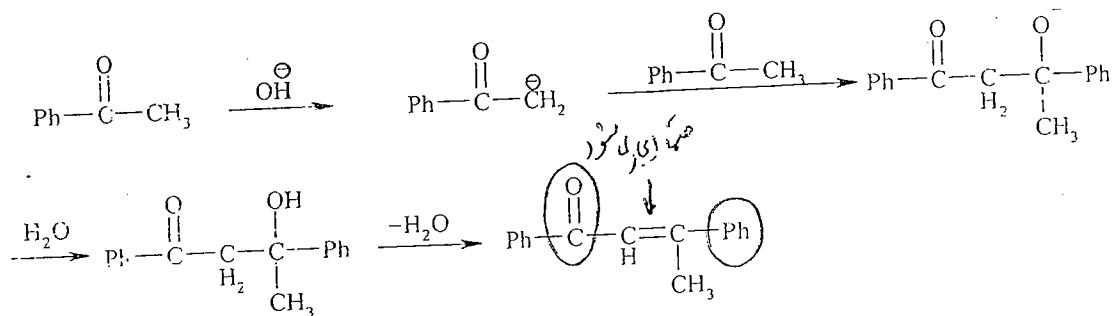
مثال:



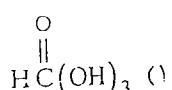
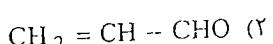
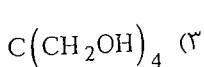
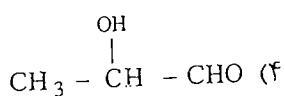
تذکر: انولات در محیط بازی از طرفی تشکیل می‌شود که آنیون نوع پائین‌تر و پایدارتر بدهد. ولی انول در محیط اسیدی به صورتی تشکیل می‌شود که انول پراستخلاف‌تر بدهد. این واکنش در محیط اسیدی به صورت زیر انجام می‌گیرد:



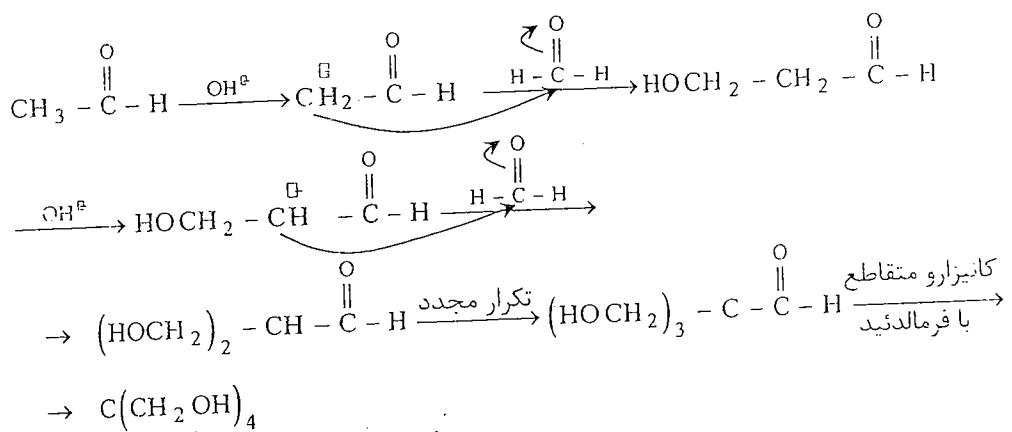
وقتی که محصول تراکم آلدولی در محیط قلیایی پیوند دو گانه‌ای ایجاد کند، که در رزونانس همزمان با گروه کربونیل و حلقه فنیل است، آبگیری صورت می‌گیرد. مثال:



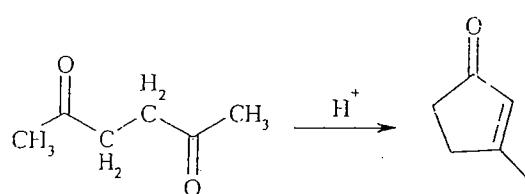
تمرین: محصول اصلی واکنش استالدئید با فرمالدئید در حضور $\text{Ca}(\text{OH})_2$ چیست؟
(ورودی ۶۹)



حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

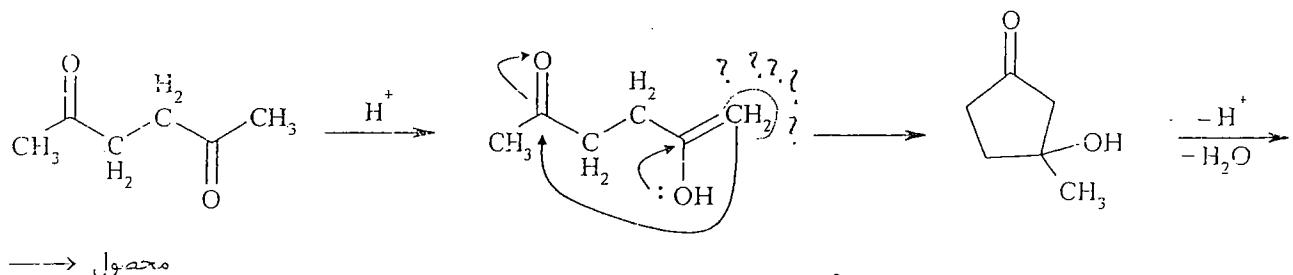


۲- از آنجایی که سرعت واکنش درون مولکولی بسیار بیشتر از برون مولکولی است، تراکم آلدولی درون مولکولی نیز می‌تواند صورت بگیرد به شرط اینکه حلقه ۵ عضوی یا ۶ عضوی تشکیل شود.



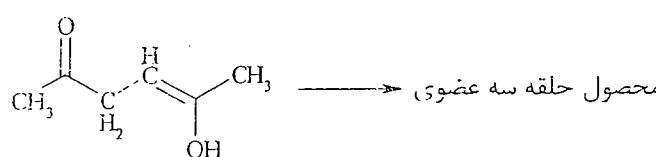
راحت نه کرم و درونی رگله H^+ پندران
خرید یا کربوسی رصد

مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

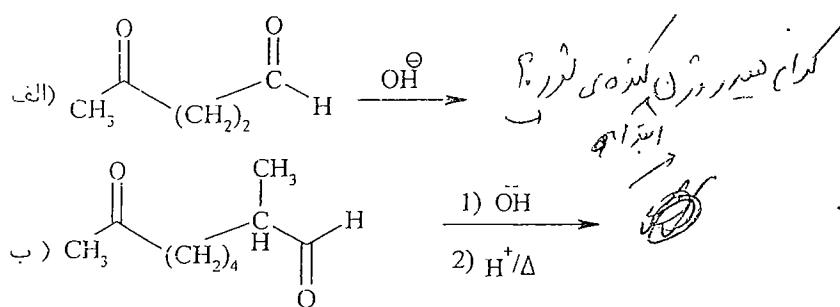


محصول →

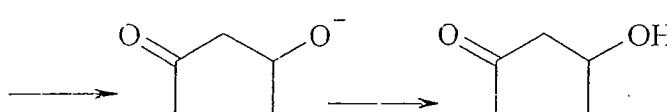
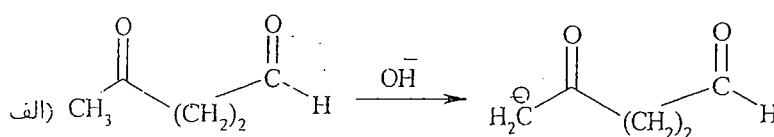
تذکر: انول زیر پایدارتر است ولی تشکیل آن منجر به واکنشی نمی‌گردد، زیرا در صورت انجام واکنش یک حلقه سه عضوی ناپایدار حاصل می‌گردد. بنابراین انول ناپایدار نشان داده شده در بالا، حتی اگر در مقدار هم که تشکیل شود، منجر به محصول می‌گردد.

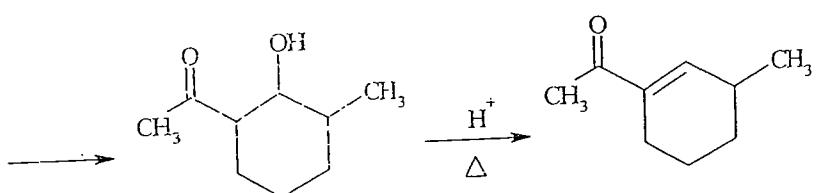
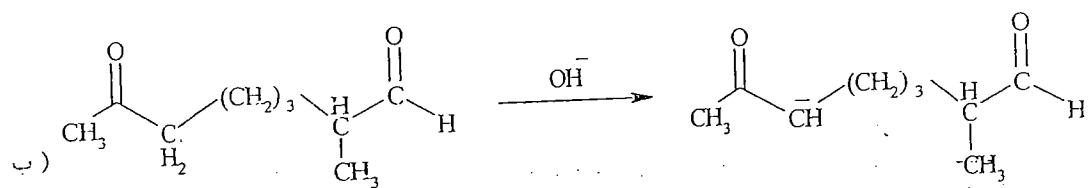


تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



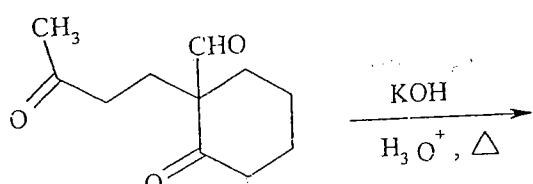
حل



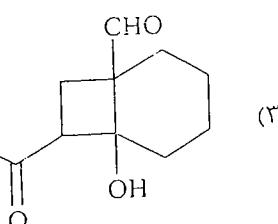
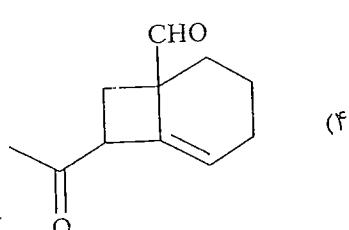
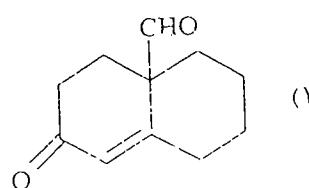
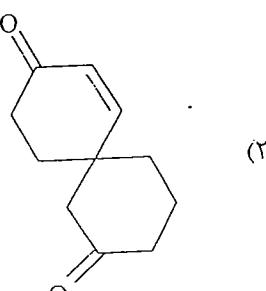


تمرین: محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

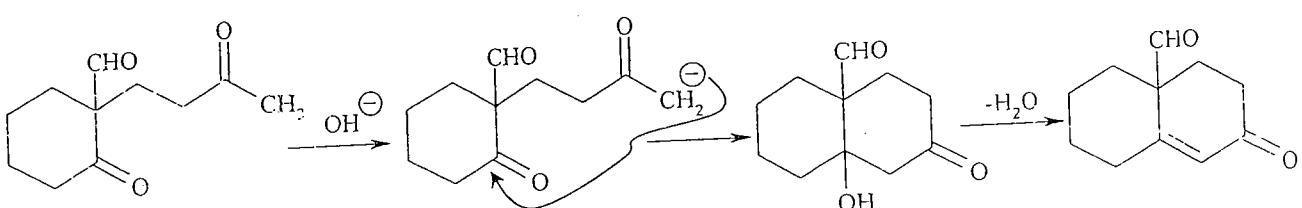
(ورودی YY)



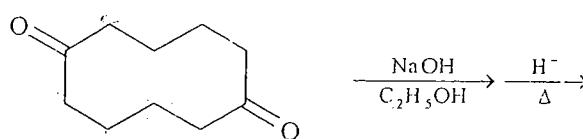
جواب:



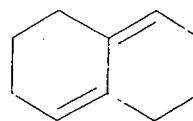
حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



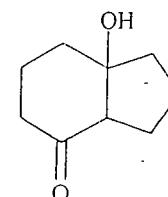
(ورودی ۷۷)



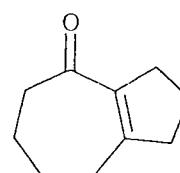
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



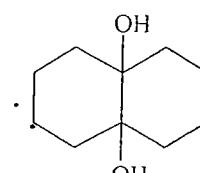
(۲)



(۱)

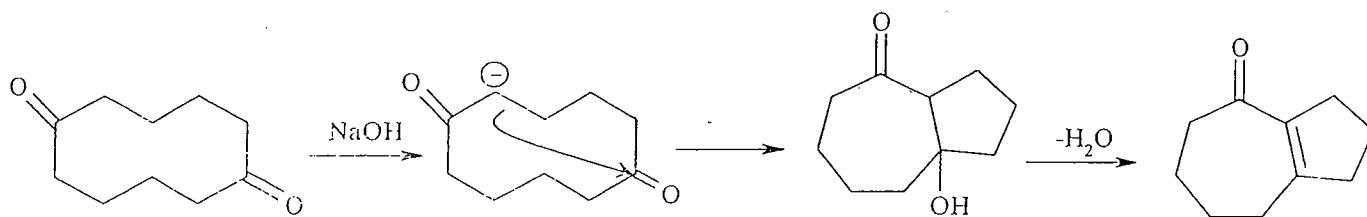


(f)



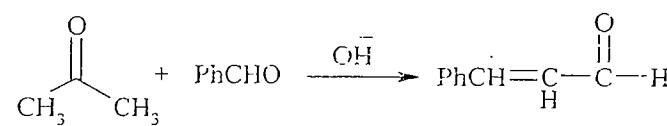
(۳)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

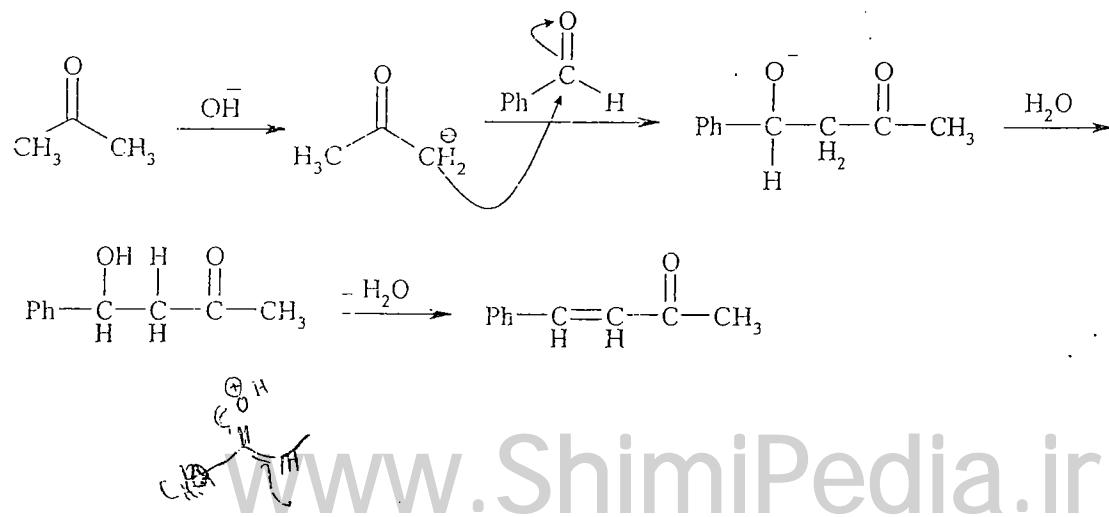


تراکم آلدولی متقارطع

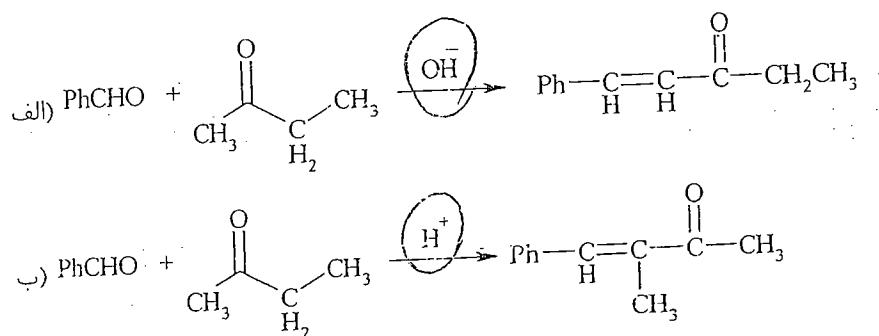
اگر دو آلدید متفاوت دارای هیدروژن α در حضور سود با هم واکنش دهند چهارمحصول متفاوت حاصل می‌گردد. ولی اگر یکی از آلدیدها هیدروژن α نداشته باشد یک محصول حاصل می‌گردد که مناسب است. مثال:



mekanizm این واکنش به صورت زیر است:

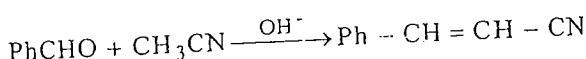
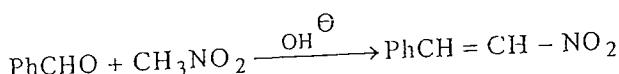


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



تراکم‌های شبه آلدولی

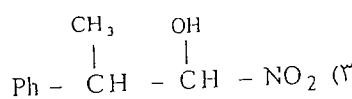
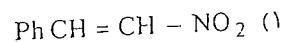
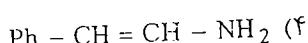
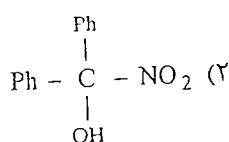
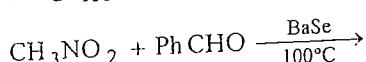
ترکیبات دیگری نیز غیراز آلدیدها و کتونها وجود دارند که دارای هیدروژن اسیدی هستند. مثل $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CN}$ یا RCH_2NO_2 ، که می‌توانند با آلدیدها و کتونها تراکم آلدولی انجام بدهند.



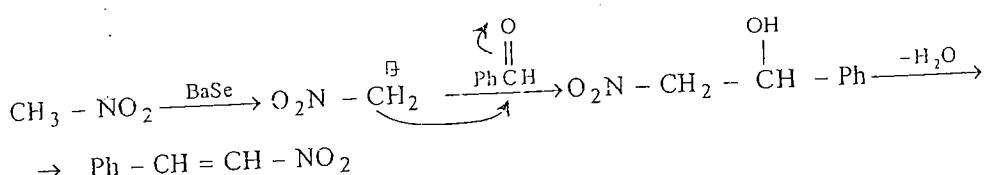
mekanizm این واکنش شامل کندن هیدروژن α نسبت به گروه CN یا NO_2 و دیس حمله نوکلئوفیلی کربانیون روی گروه کربونیل است.

تمرین : محصول واکنش مقابله کدام است؟

(ورودی ۷۶)



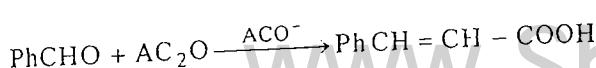
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

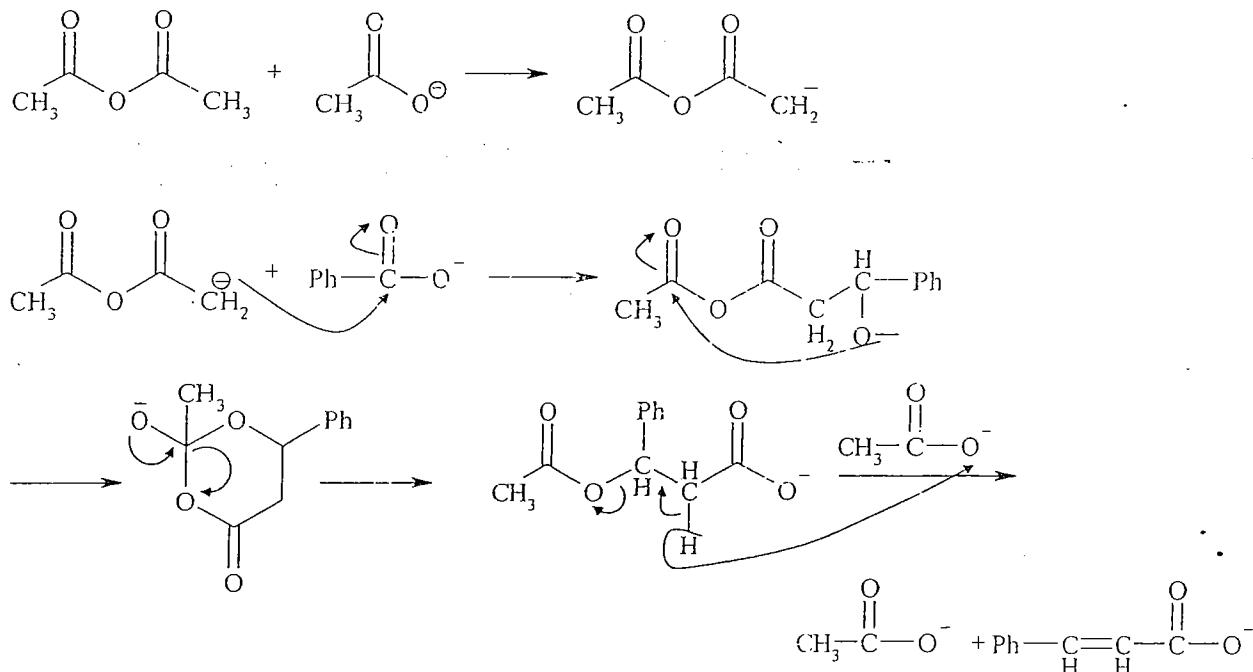


تراکم پرکین

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

mekanizm این واکنش به صورت:

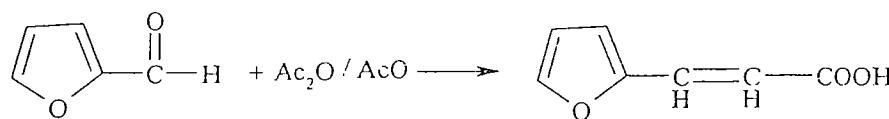




آنیون استات

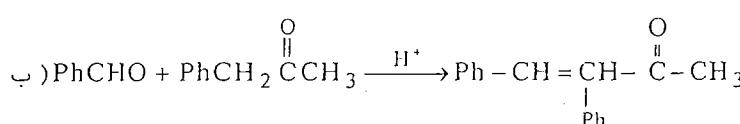
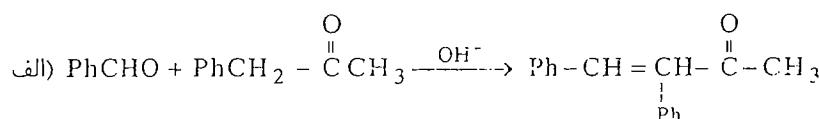
تذکر: آنیون استات یک ترک کننده نسبتاً مناسب است. زیرا که یک آنیون پایدار است.

مثال:

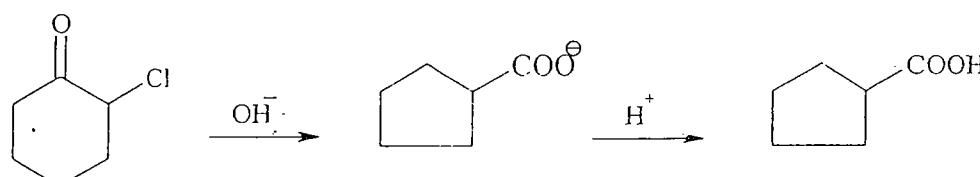


فورفورال

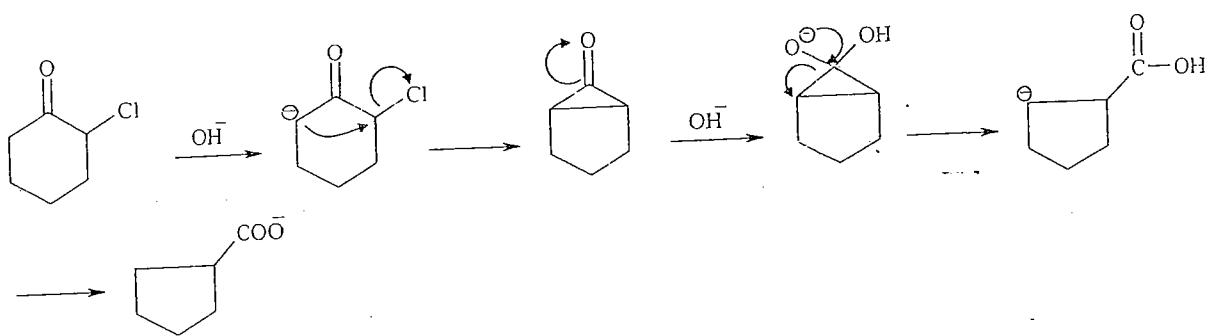
تمرین: محصول واکنش‌های زیر را بنویسید.



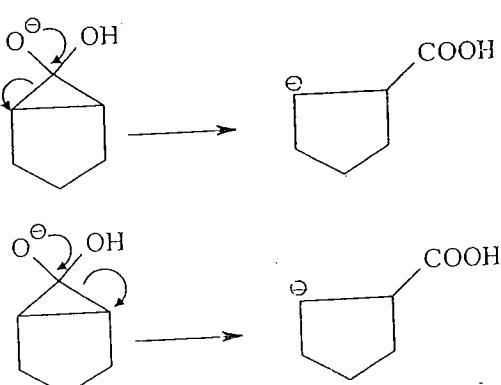
نوآرایی فاورسکی:



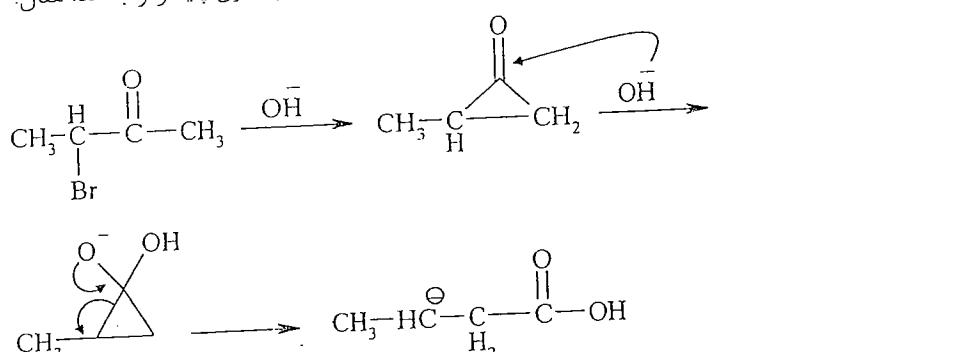
mekanizm این واکنش شامل کنده شدن هیدروژن α در محیط قلیایی و سپس بک واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ درون مولکول می‌باشد.



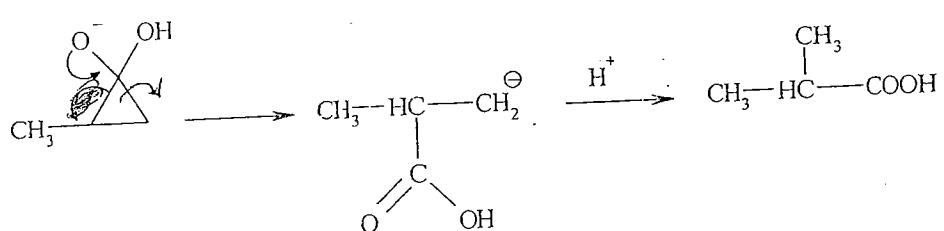
- نکات: ۱- هیدروژن روی کربن متصل به کل خاصیت اسیدی بیشتری دارد ولی جدا کردن آن اهمیتی ندارد.
۲- در مرحله چهارم حلقه سه ضلعی می‌تواند از هر دو طرف باز شود.



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



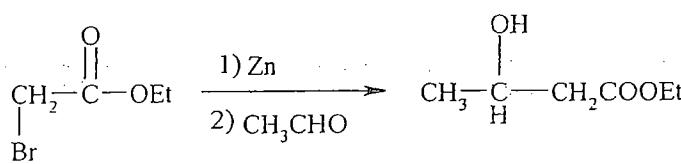
کربانیون نوع دوم



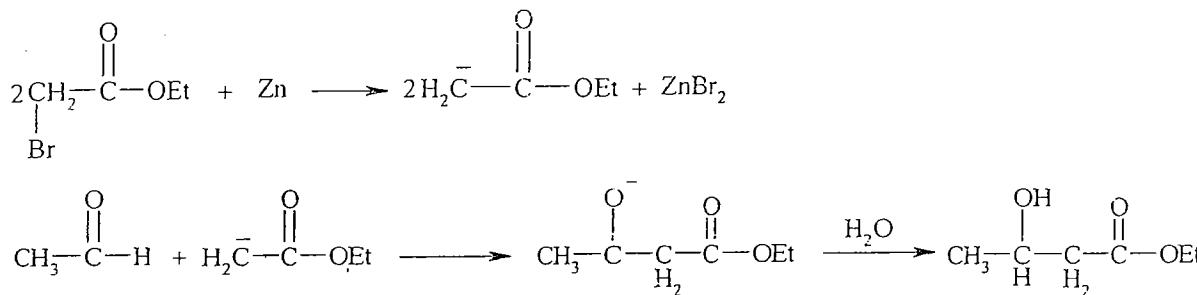
کربانیون نوع اول

در نتیجه کربانیون پایدارتر نوع اول تشکیل می‌شود.

واکنش رفورماتسکی

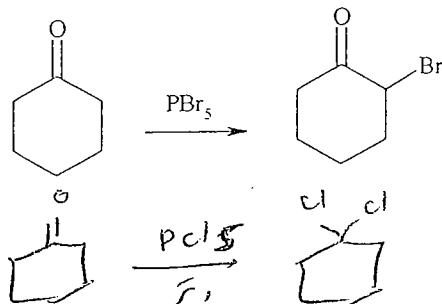


mekanisem این واکنش به صورت زیر است:



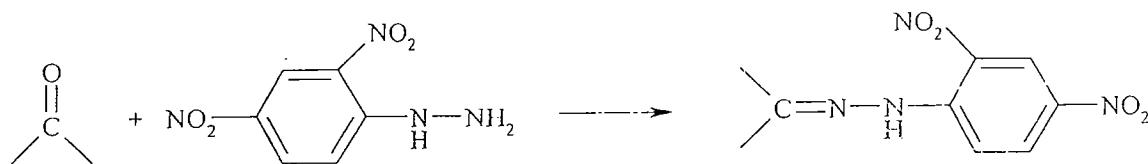
واکنش آلدئیدها و کتون‌ها دارای هیدروژن α با PBr_5

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



شناسایی آلدئیدها و کتون‌ها

الف - شناسایی ترکیبات کربونیل: برای تشخیص گروه کربونیل -C=O از ۲ و ۴- دی‌نیتروفنیل هیدرازین استفاده می‌شود که رسوب نارنجی می‌دهد.

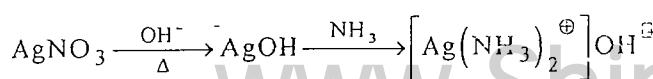


۲ و ۴- دی‌نیتروفنیل هیدرازین

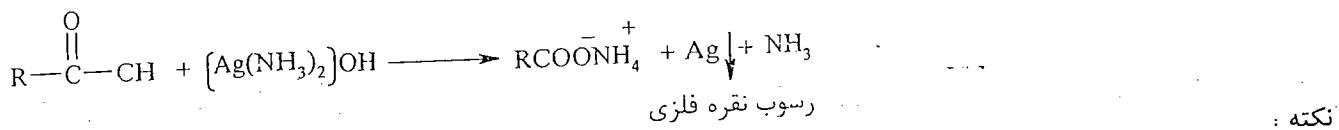
رسوب نارنجی ۲ و ۴- دی‌نیتروفنیل هیدرازون

ب - شناسایی آلدئید و کتون‌ها از یکدیگر:

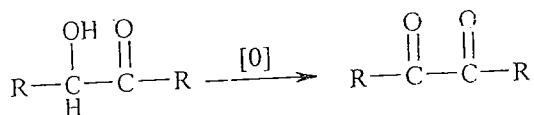
۱ - معرف تالنз: این معرف نیترات تقره آمونیاکی نازه تهیه شده است که از حل کردن رسوب هیدروکسید نقره در آمونیاک حاصل می‌گردد.



صرف تالنر با آلدئیدها آینه نقره تشکیل می‌دهد.



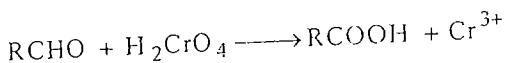
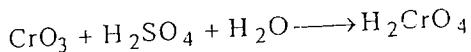
۱- هیدروکسی کتون‌ها به راحتی توسط Ag^+ اکسید می‌شوند و به تست تالنر پاسخ مثبت می‌دهند.



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

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

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



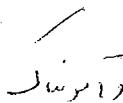
کتون‌ها اکسید نمی‌شوند پس این تغییر رنگ را ایجاد نمی‌کنند.

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

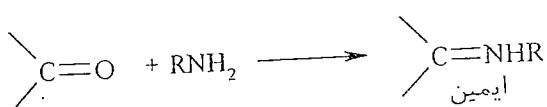
۶- معرف فوشین: آلدئیدها رنگ صورتی این معرف را به رنگ ارغوانی تبدیل می‌کنند، ولی کتون‌ها برآن بی‌اثرند.

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

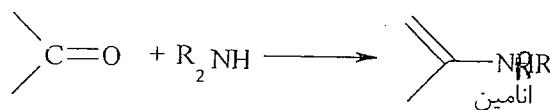
مشتقان حاصل از آلدئیدها و کتون‌ها



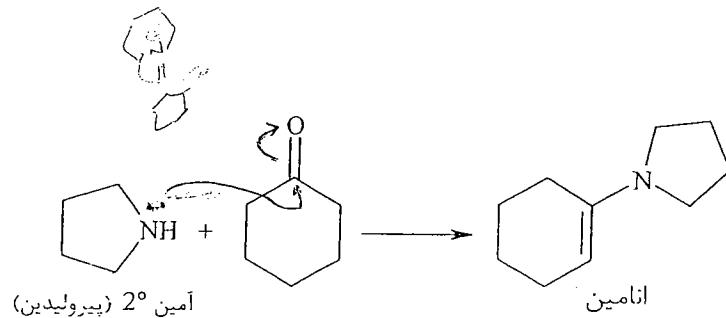
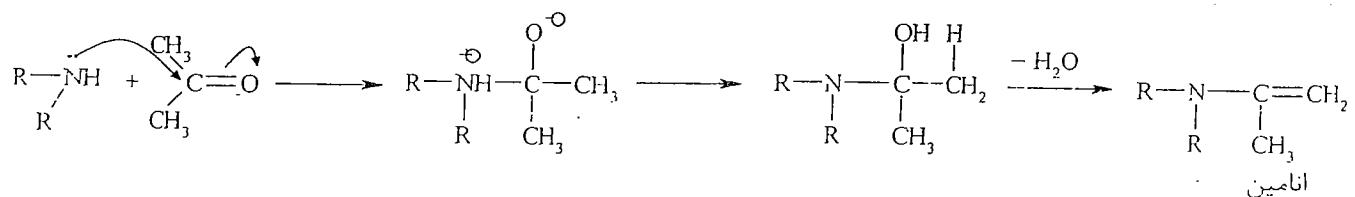
۱- آنامین‌ها: همان‌طور که می‌دانیم از واکنش یک آمین نوع اول با آلدئید و کتون ایمین حاصل می‌شود.



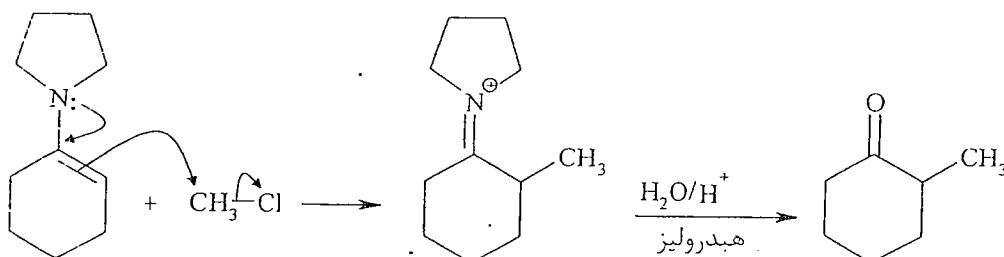
ولی از واکنش آمین نوع دوم با آلدئید یا کتون ایمین حاصل می‌گردد.



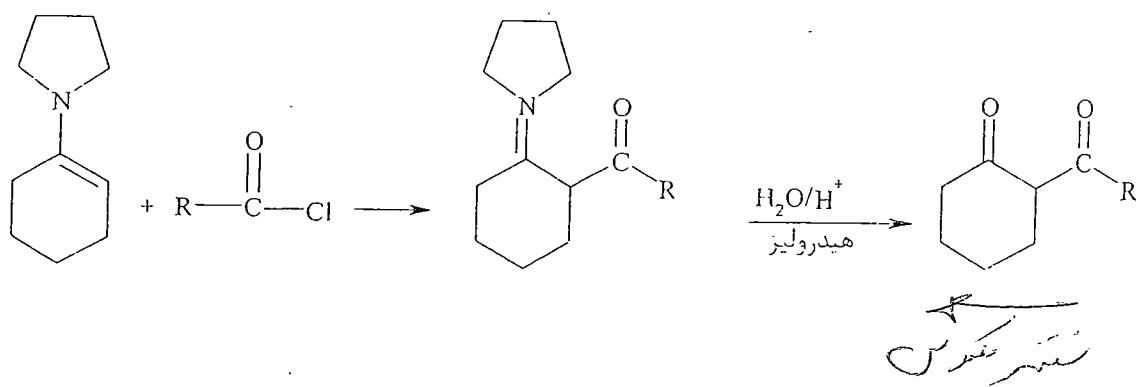
mekanisim این واکنش شامل حمله نوکلئوفیلی آمین زوی ترکیب کربونیل و سپس آبگیری است:



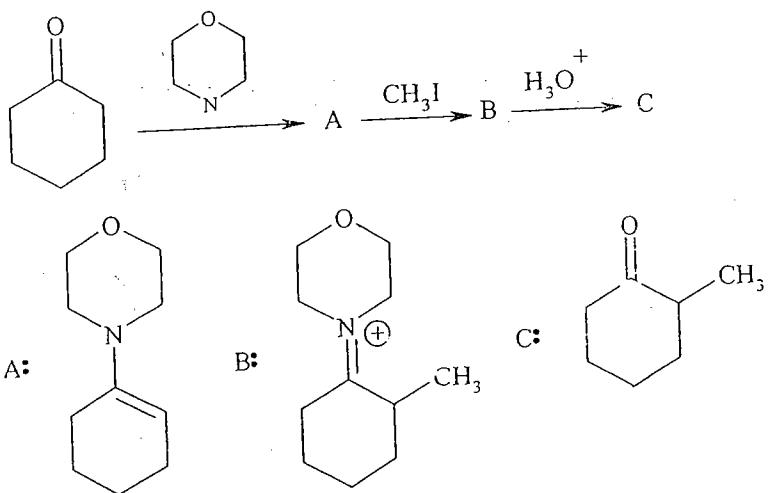
نکته: انامین‌ها و اکتیل‌گاهای خوبی برای حمله نوکلئوفیلی هستند و به راحتی به مواد اولیه سازنده خود هیدرولیز می‌شوند. در تهیه انامین‌ها آلدید یا کتون باید هیدروژن α داشته باشند تا عمل آبگیری صورت بگیرد. بعد از حمله نوکلئوفیلی و هیدرولیز، کتون یا آلدیدی را خواهیم داشت که هیدروژن α آن استخلاف شده است. مثال:



مثال دیگر:

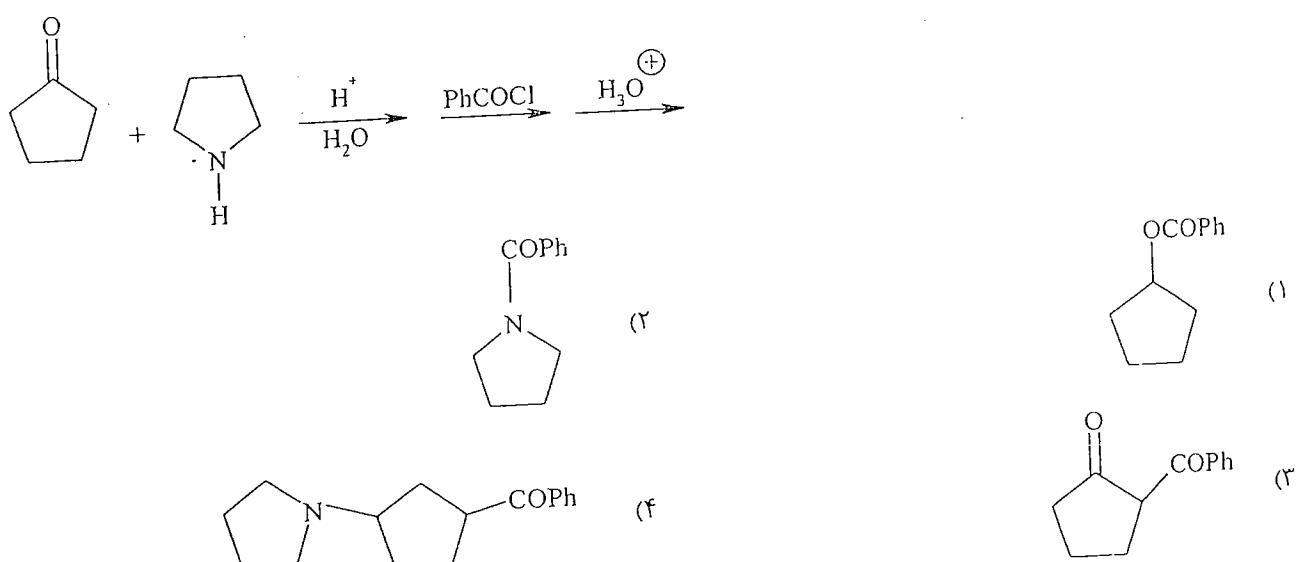


تمرین : محصول خواسته شده را بنویسید.

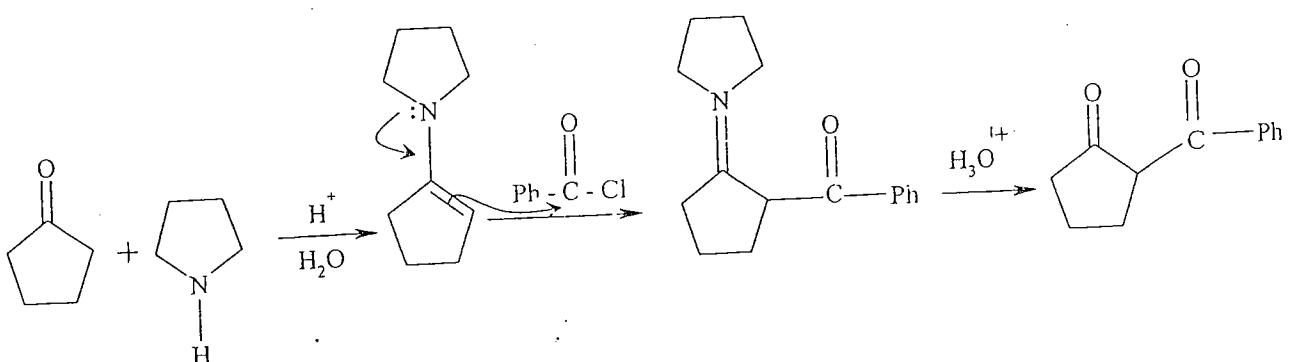


تمرین : محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۶۸)

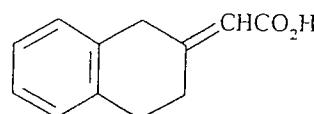
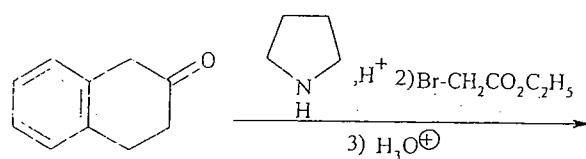


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

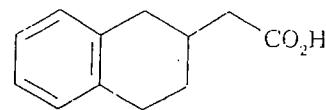


(ورودی ۷۷)

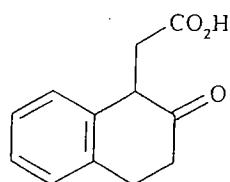
تمرین : محصول واکنش زیر کدام است؟



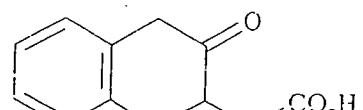
(۲)



(۱)

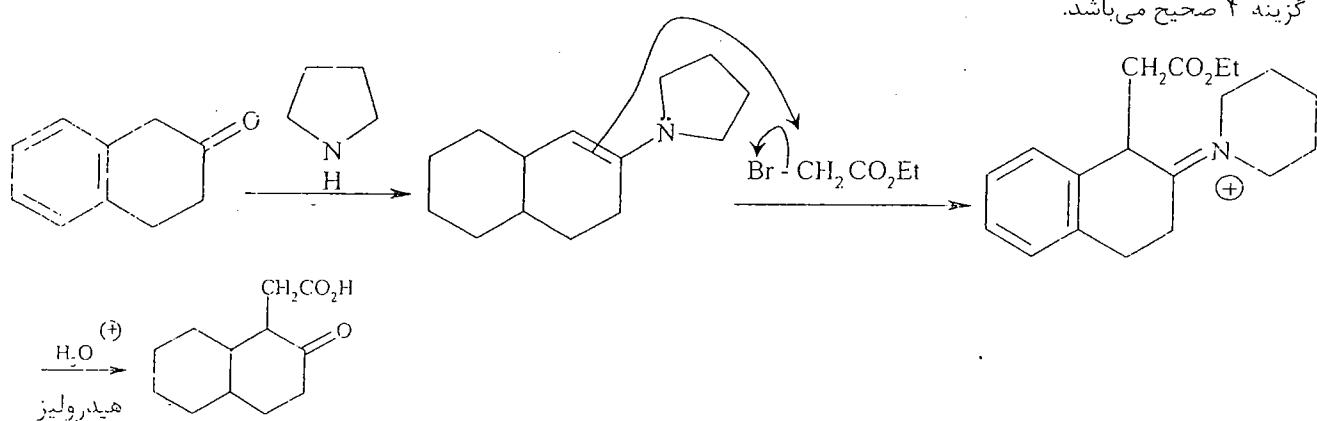


(۶)



(۳)

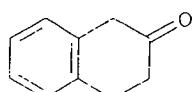
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



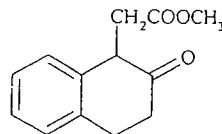
در مرحله آخر هیدرولیز استر نیز صورت می گیرد.

(ورودی ۸۶)

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



(A)



(B)

a) C_6H_5ONa , MeOH, b) $BrCH_2COOH$, c) H_3O^+ (۱)

a) NaH, ether b) $BrCH_2COOH$, c) H_2O (۲)

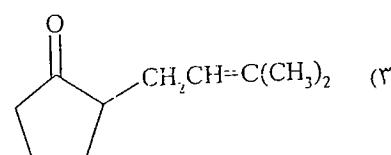
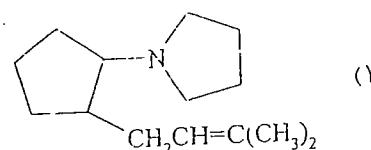
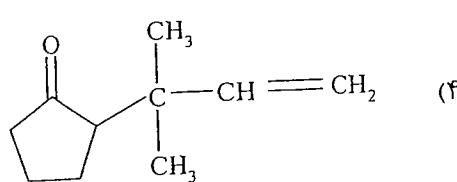
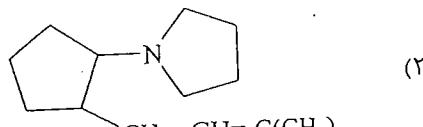
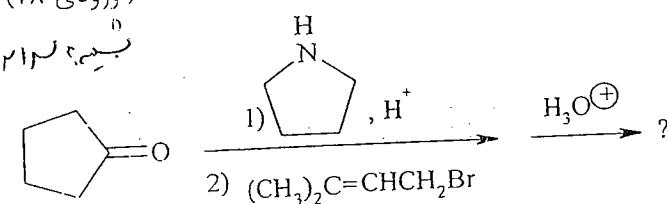
a) NaH , $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$, b) $BrCH_2COOCH_3$, c) H_2O, H^+ (۳)

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

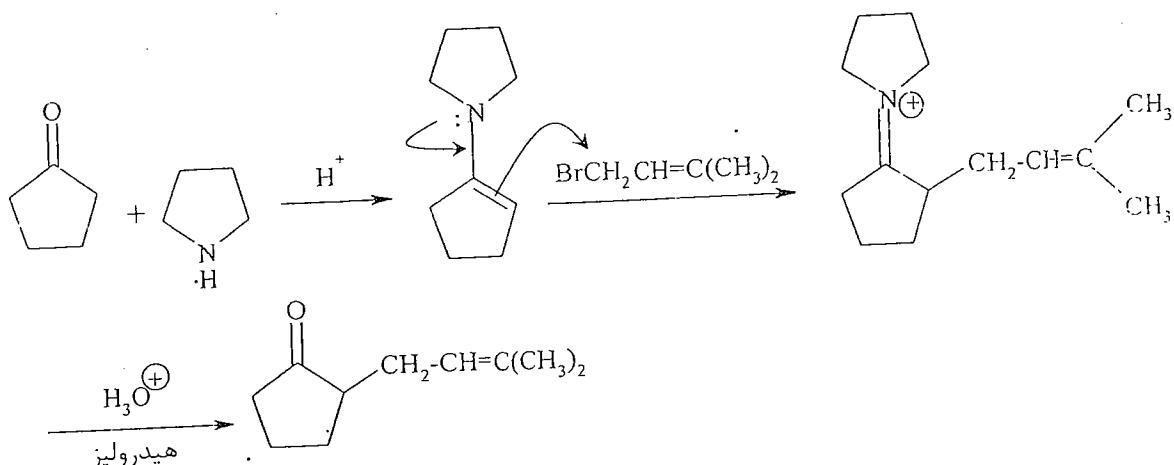
حل : مشابه تمرین قبل مکانیسم آن بیان شده لذا گزینه ۳ صحیح است.

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

(پروردی ۷۸)

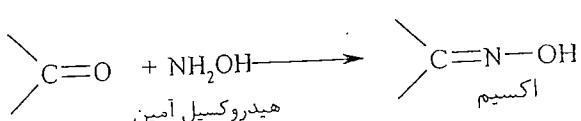


حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

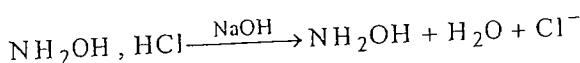


۲- اکسیم‌ها

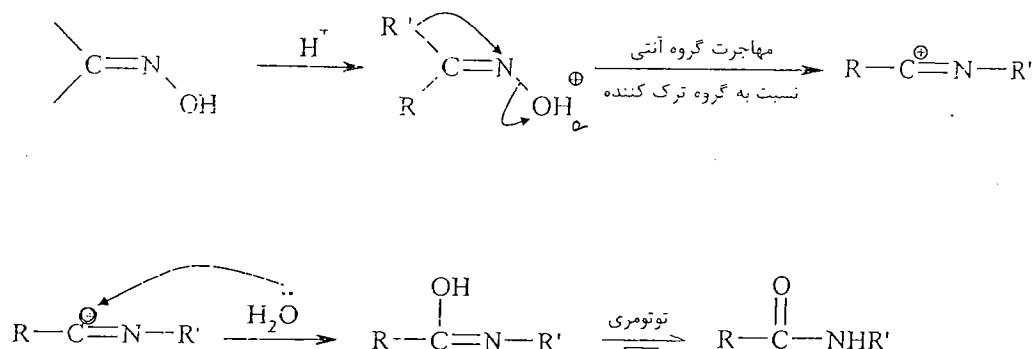
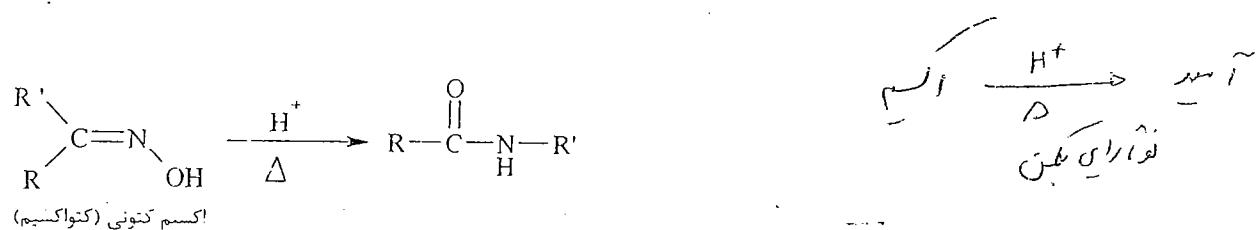
از واکنش افزایش نوکلئوفیلی هیدروکسیل آمین‌ها بر آلدئیدها و کتون‌ها اکسیم حاصل می‌گردد.



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



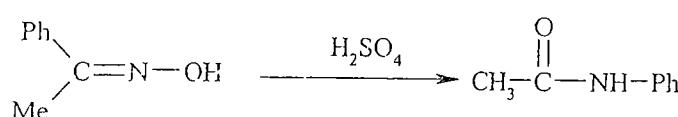
یکی از مهم‌ترین واکنش‌هایی که اکسیم‌ها انجام می‌دهند نوآرایی بکمن است که خاص کتواکسیم‌ها است و در محیط اسیدی اتفاق می‌افتد. نوآرایی بکمن اکسیم‌های آلدئیدی (آلدوکسیم‌ها) نتایج خوبی به همراه ندارد. محصول نوآرایی بکمن کتواکسیم‌ها یک آمیداست.



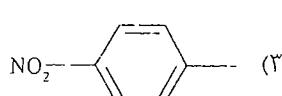
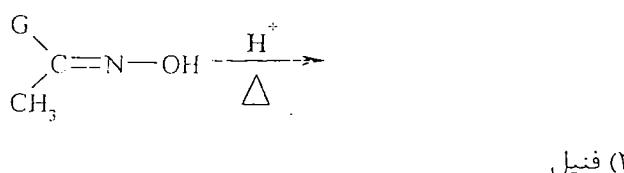
نکات:

- ۱- همیشه گروه آنتی نسبت به OH مهاجرت می‌کند.
- ۲- در صورتی که گروه مهاجرت‌کننده کایرال، (دارای مرکز کایرال در روی کربن مهاجرت کننده باشد) با حفظ کنفیگوراسیون مهاجرت می‌کند.
- ۳- در دو اکسیم متفاوت در صورتی که فنیل و متیل آنتی باشند، فنیل سریع‌تر مهاجرت می‌کند. ضمن این‌که گروه‌های دهنده الکترون روی حلقه فنیل در موقعیت ارتوپارا، سرعت مهاجرت را افزایش می‌دهند.

مثال:

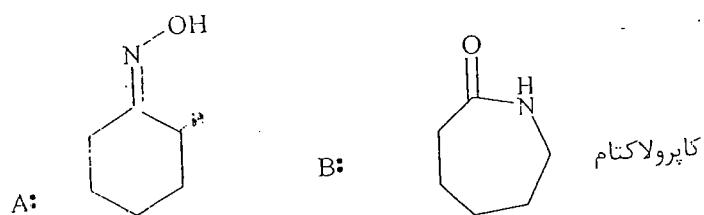
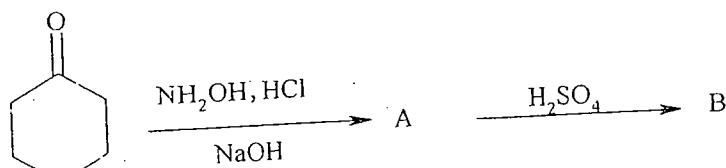


تمرین: ۱) کدام گروه باشد تا بیشترین سرعت مشاهده شود.

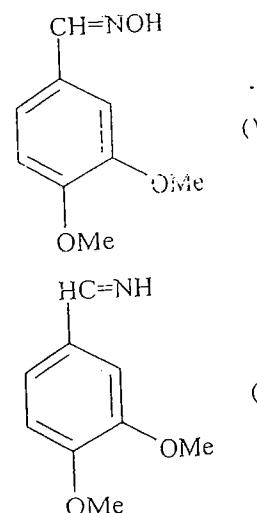
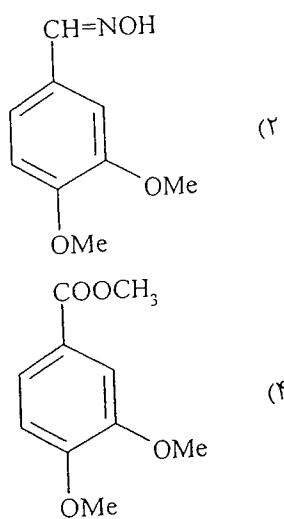
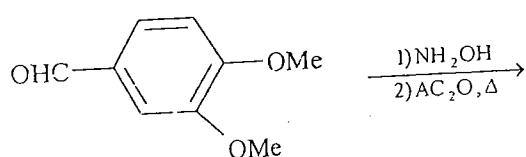


حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

تمرین : محصول خواسته شده را بنویسید.

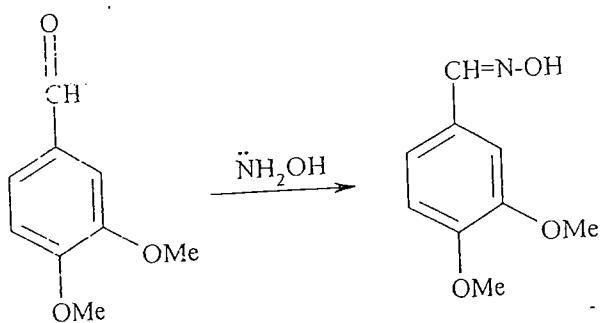


(ورودی ۷۴)



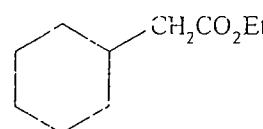
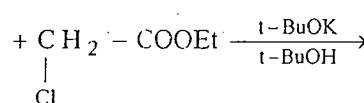
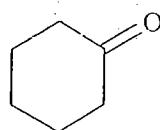
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

واکنش تشکیل اکسیم را نشان می دهد.

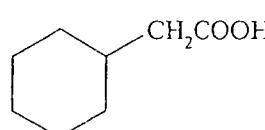


سوالات پایان فصل هفتم (ترکیبات کربونیل)

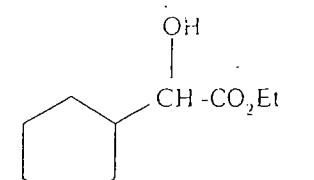
(ورودی ۶۸)



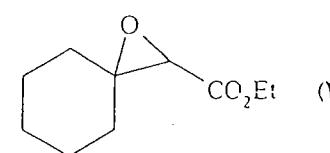
(۲)



(۴)

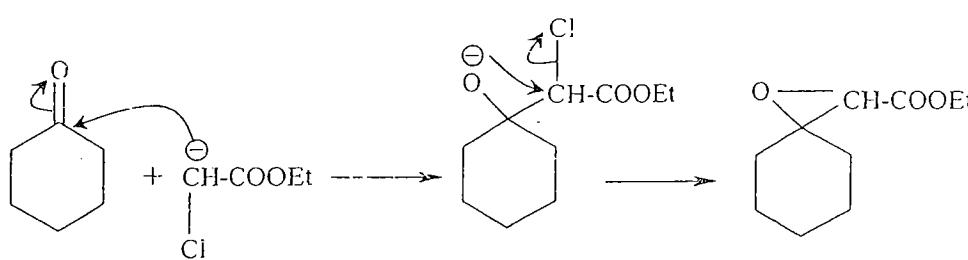
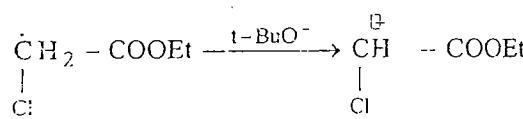


(۱)



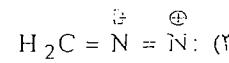
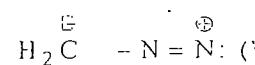
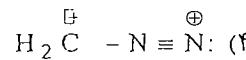
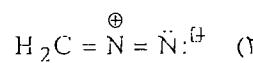
(۳)

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



(ورودی ۷۰)

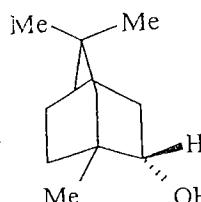
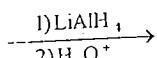
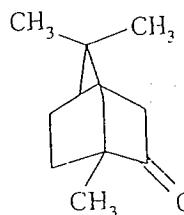
۲ - کدام یک از فرم‌های رزونانسی زیر سهم بیشتری در ساختار دی‌آزمتان دارد؟



حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

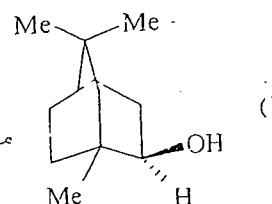
در گزینه دوم و سوم بار منفی روی اتم الکترونگاتیو نیتروژن است. در گزینه سوم نیتروژن وسطی دارای ۱۰ الکترون ظرفیتی است.

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



(۲)

محصول اصلی واکنش است.



(۱)

محصول اصلی واکنش است.

هردو کل به تعداد مساوی (50:50) تشکیل

می‌شود.

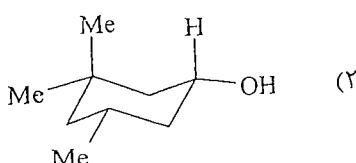
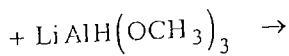
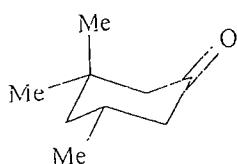
(۴) هیچ کدام تشکیل نمی‌شود.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

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

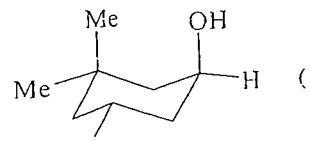
۴ - محصول اصلی واکنش مقابله کدام است؟

(ورودی ۷۲)

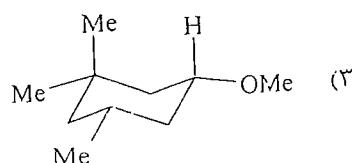


(۲)

(۱) و (۳) مخلوط



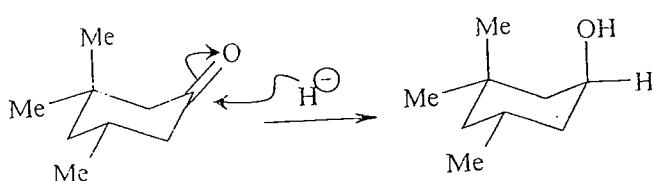
(۱)



(۳)

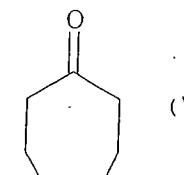
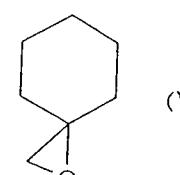
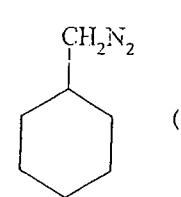
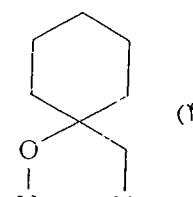
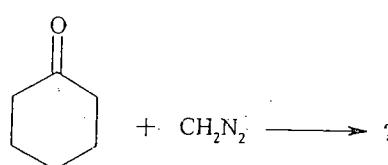
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

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

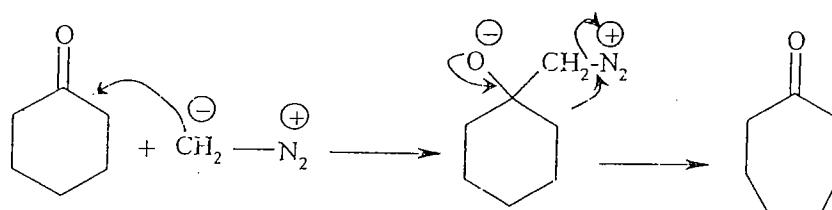


۵ - واکنش دی‌آزومتان با سیکلوهگزانون منجر به ایجاد کدام محصول خواهد شد؟

(ورودی ۷۳)

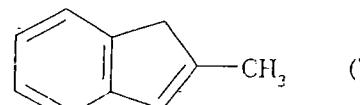
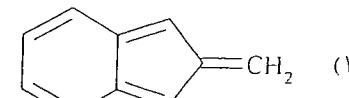
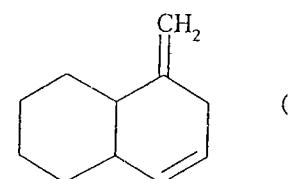
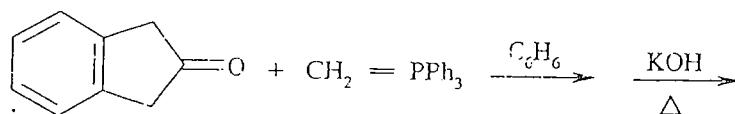


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



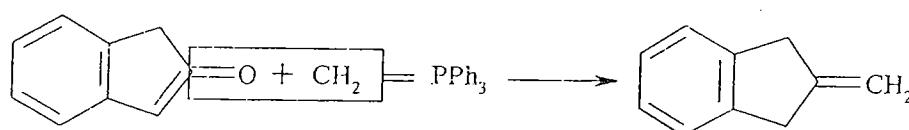
(ورودی ۷۴)

۶ - محصول سنتز مقابل کدام است؟

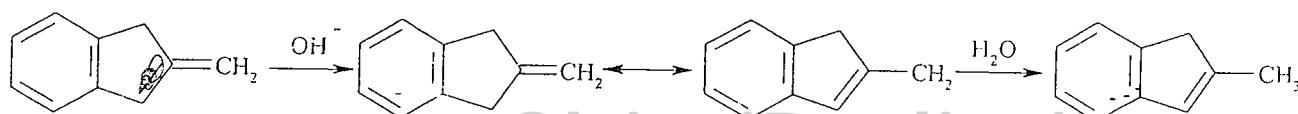


حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

مرحله اول واکنش، یک واکنش ویتیگ برای تهیه الکن را نشان می‌دهد.

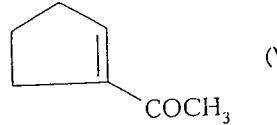
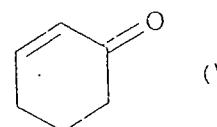
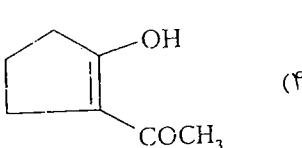
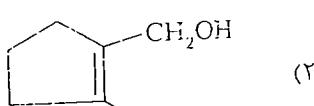
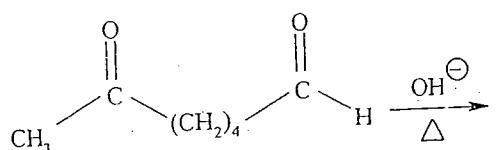


مرحله دوم پایدار شدن الکن در حضور باز را نشان می‌دهد.

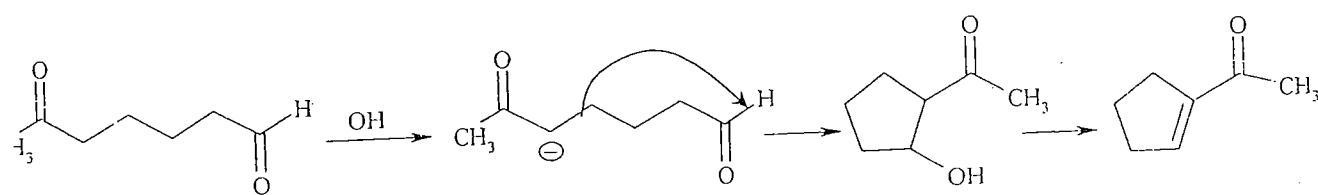


۷ - محصول اصلی واکنش مقابله کدام است؟

(وردودی ۷۴)

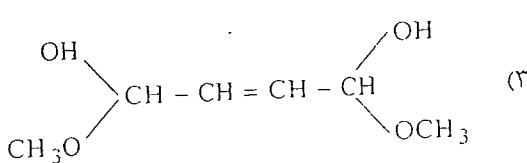
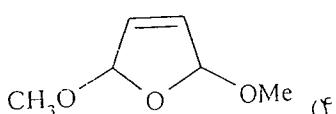
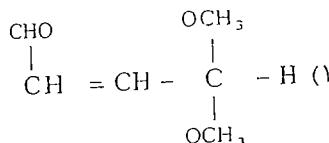
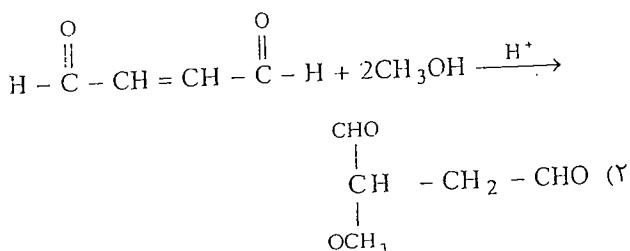


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

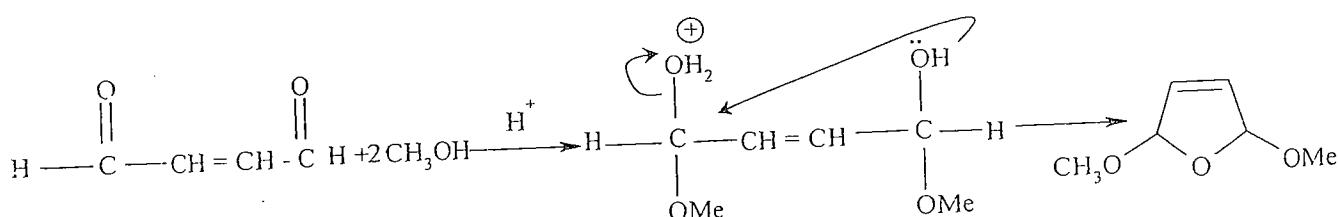


۸ - محصول واکنش مقابله کدام است؟

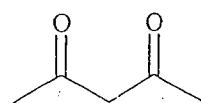
(وردودی ۷۵)



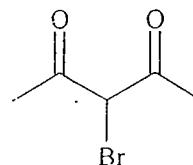
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



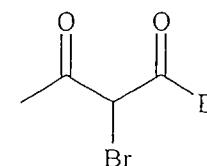
(ورودی ۷۶)



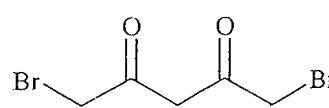
$\xrightarrow{\text{Br}_2 / \text{H}_3\text{O}^+}$



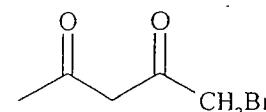
(۲)



(۱)

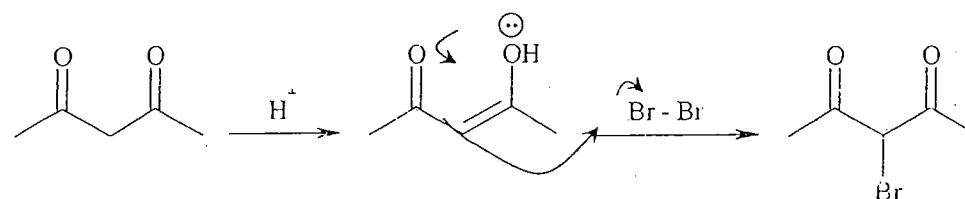


(۴)

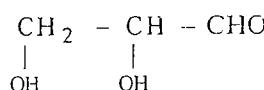


(۳)

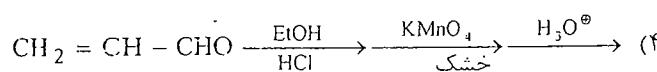
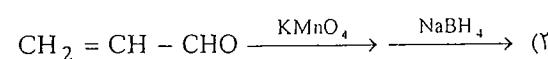
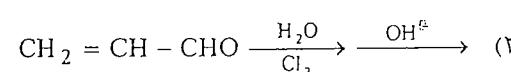
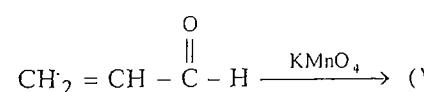
حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۷۸)

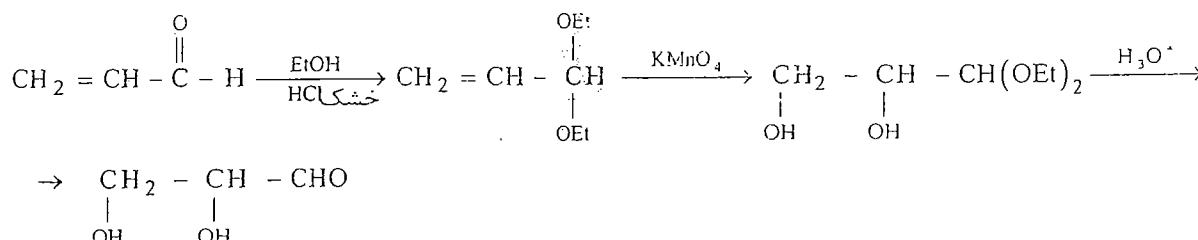


۱۰ - کدامیک از مراحل سنتز زیر برای تهیه ترکیب مقابل مناسب است؟



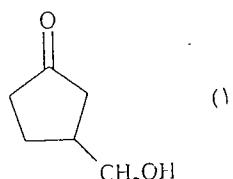
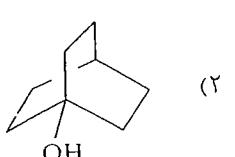
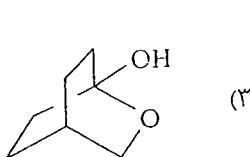
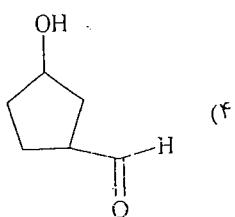
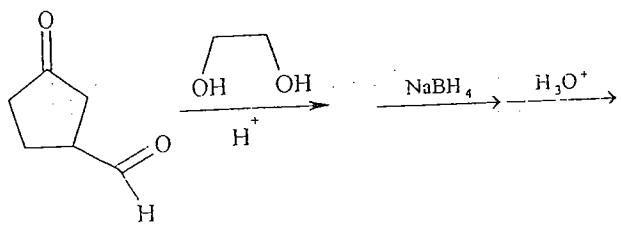
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

ابتدا باید گروه آلدئیدی را جهت جلوگیری از اکسایش محافظت نمود و سپس پیوند دوگانه را با KMnO_4 اکسید کرده و دوباره محافظت زدایی می‌کنیم. یعنی:

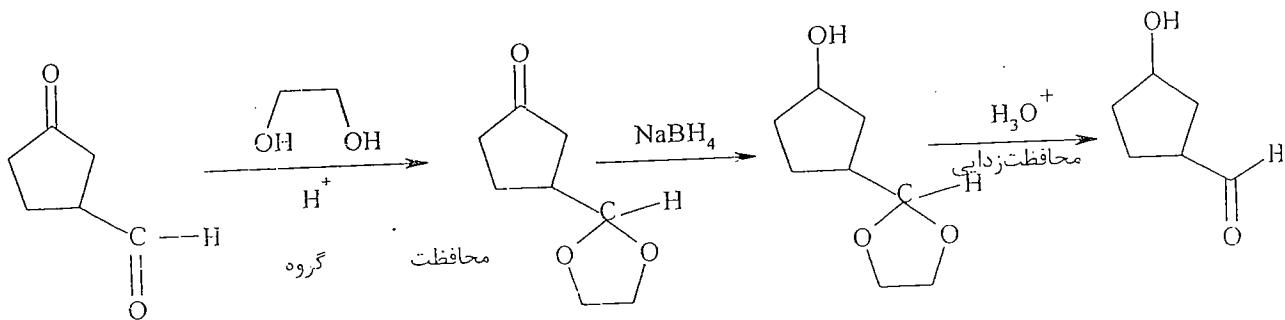


۱۱ - محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۸)

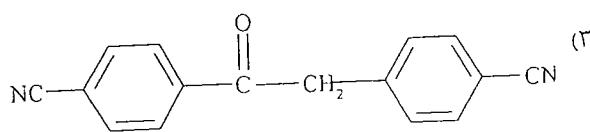
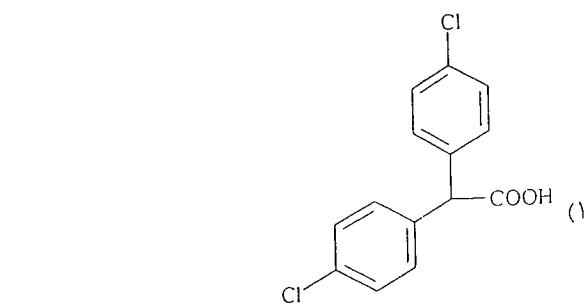
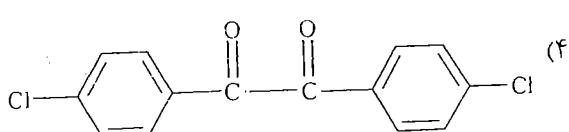
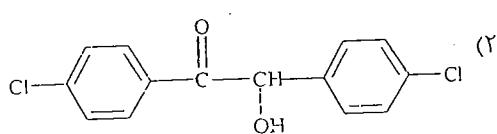
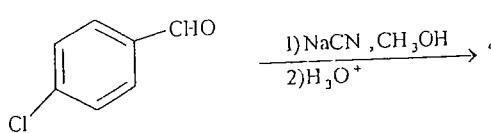


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



(ورودی ۸۰)

۱۲ - محصول واکنش های زیر کدام است؟

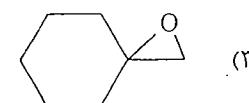
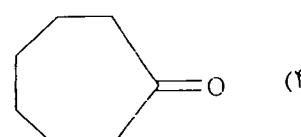
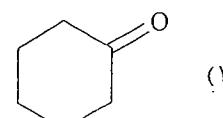
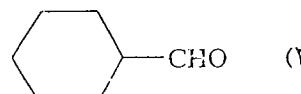
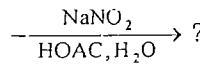
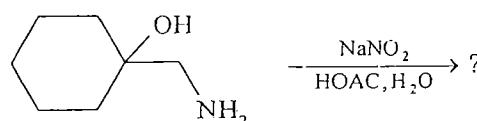


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

نوآرایی بنزوئین (متن درس)

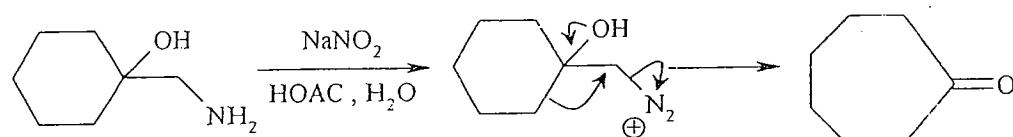
۱۳ - محصول اصلی واکنش مقابله کدام است؟

(ورودی ۸)



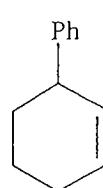
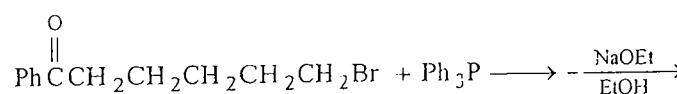
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

نوآرایی پیناکولی

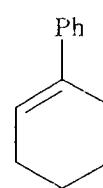


(ورودی ۸)

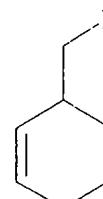
۱۴ - محصول نهایی مراحل زیر کدام است؟



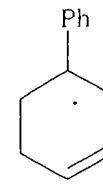
(۱)



(۲)

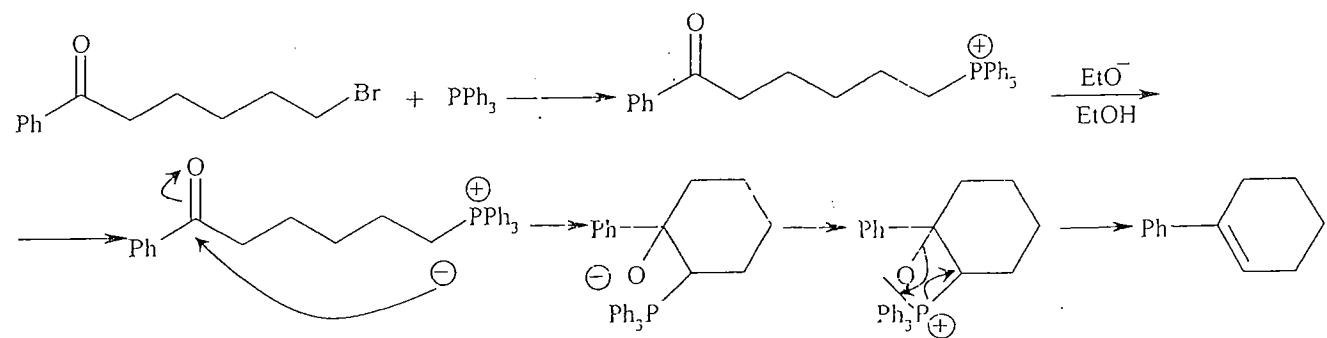


(۳)



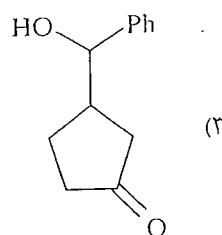
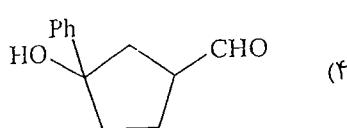
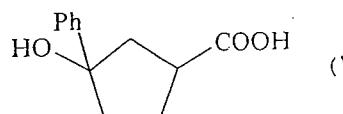
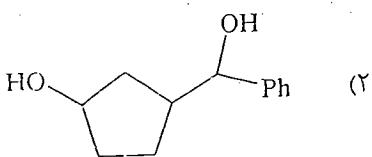
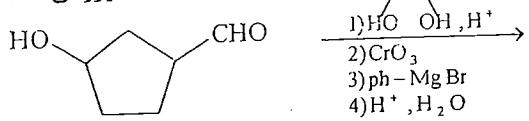
(۴)

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

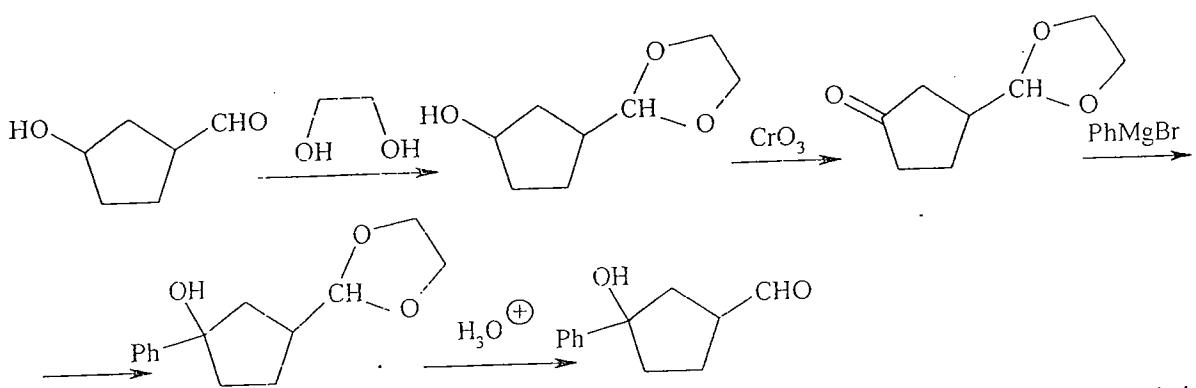


۱۵ - محصول نهایی مراحل زیر چیست؟

(ورودی ۱)

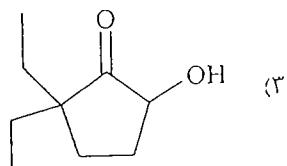
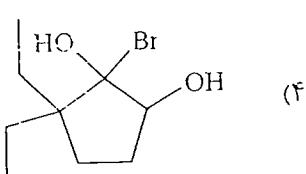
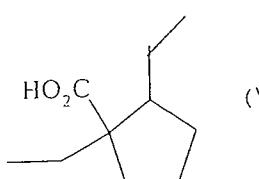
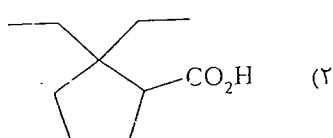
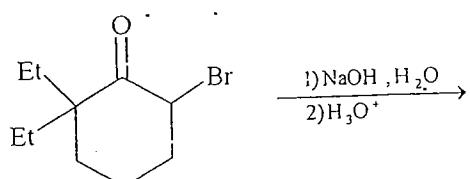


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

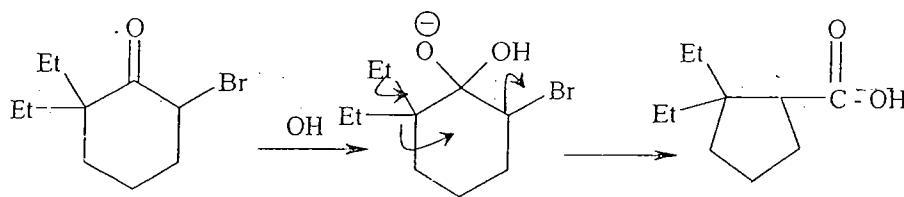


۱۶ - محصول اصلی واکنش کدام است؟

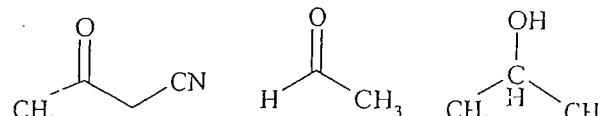
(ورودی ۴)



حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



(ورودی ۸۴)



(a)

(b)

(c)

b , a (۶)

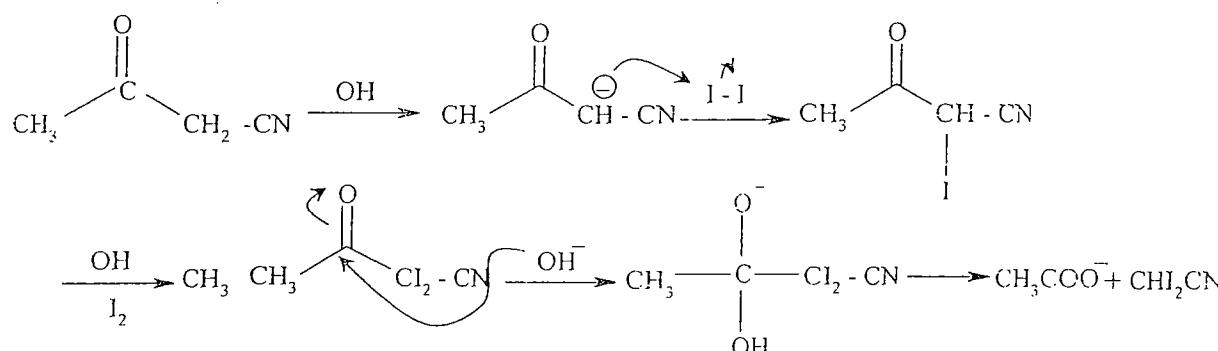
a , c , b (۳)

c , a (۲)

c , b (۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

ترکیب a به تست یدوفرم جواب مثبت نمی دهد.



یدوفرم تشکیل نمی شود.

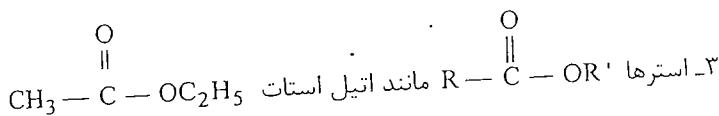
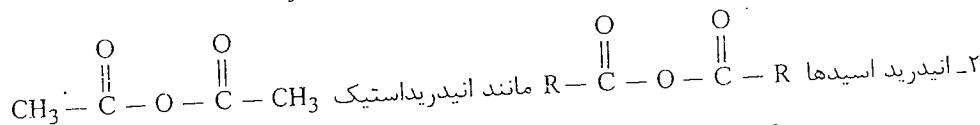
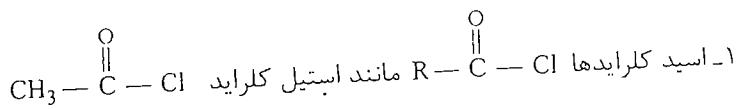
این را درست نمی خواهم
که این را درست نمی خواهم

فصل هشتم

اسیدهای کربوکسیلیک

اسیدهای کربوکسیلیک و مشتقات آن‌ها

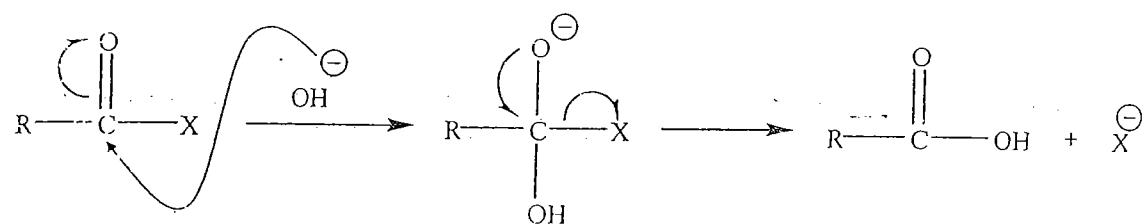
اسیدهای کربوکسیلیک ترکیباتی به فرمول ساختاری $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$ هستند. بهترین مشتقات آن عبارتند از:



اسیدهای کربوکسیلیک:

روش‌های تهیه آن عبارتند از :

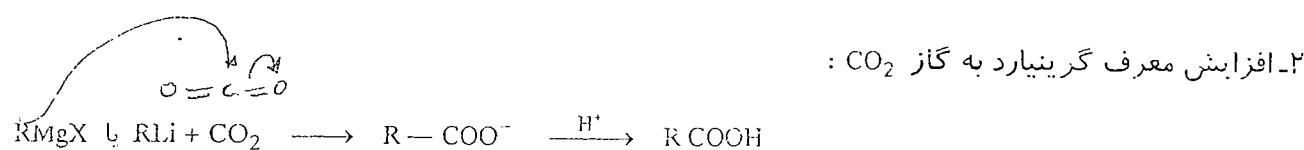
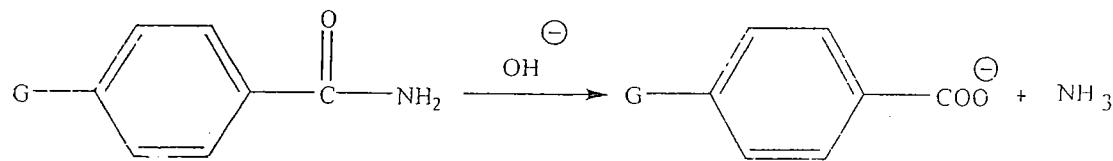
- ۱- هیدرولیز مشتقات اسیدها: یعنی اسید کلرایدها، انیدریدها، استرها و آمیدها: هیدرولیز این ترکیبات در دو محیط اسیدی و قلیایی در حضور حرارت انجام می‌شود.



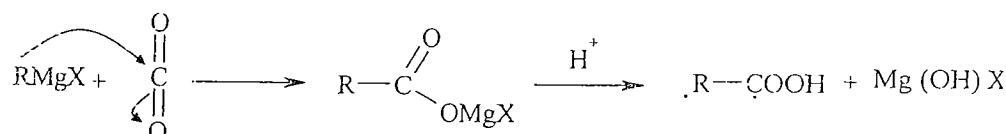
نکات :

- ۱- هر چه کربن کربونیل مثبت نر باشد، سرعت هیدرولیز بیشتر است. چون حمله نوکلئوفیل به جای مثبتتر، بهتر صورت می‌گیرد.
- ۲- در فرآیند هیدرولیز، اسید کلرایدها فعال ترین و آمیدها غیرفعال ترین هستند. زیرا Cl با کشنده‌گی الکترون کربن کربونیل را شبد می‌کند. ضمن این که کلر ترک کننده خوبی نیز است.

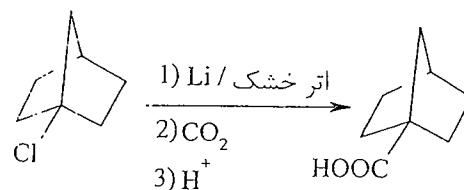
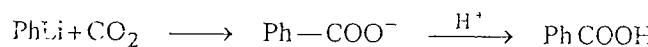
مثال : در ترکیب زیر اگر G یک گروه کشنده مثل NO_2 باشد، سرعت افزایش می‌یابد.



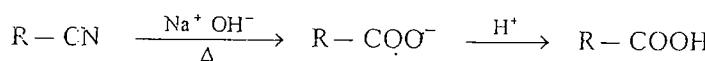
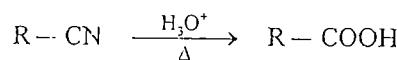
مکانیسم :



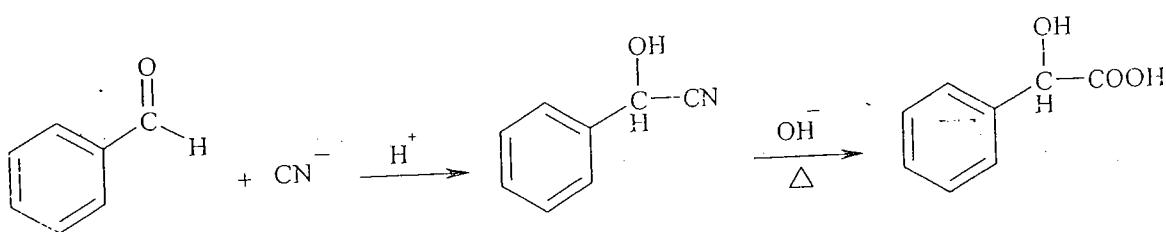
مثال :



۴- هیدرولیز نیتریل‌ها در محیط‌های اسیدی و فلیایی:

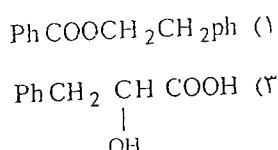
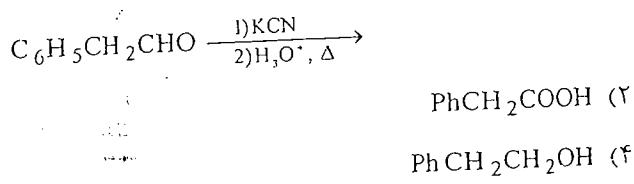


مثال :

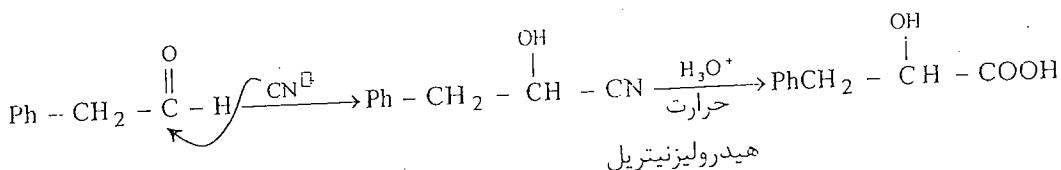


تمرین : محصول واکنش مقابله کدام است؟

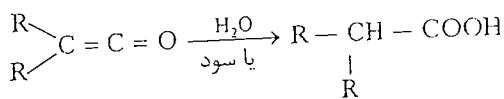
(۷۶) ورودی



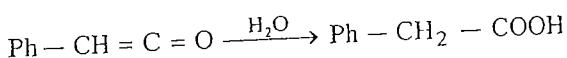
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



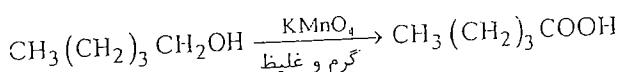
۴- هیدرولیز کیتین‌ها:



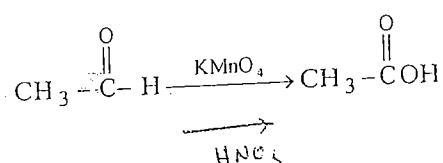
مثال :



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

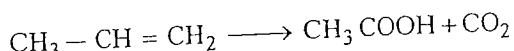


اکسایش آلدیدها نیز منجر به اسیدهای کربوکسیلیک می‌شود.



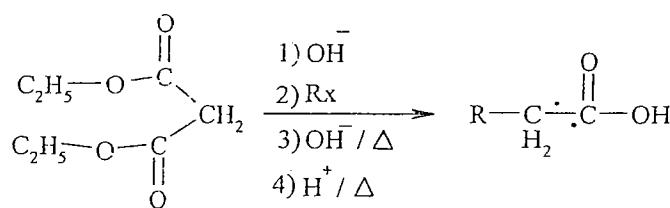
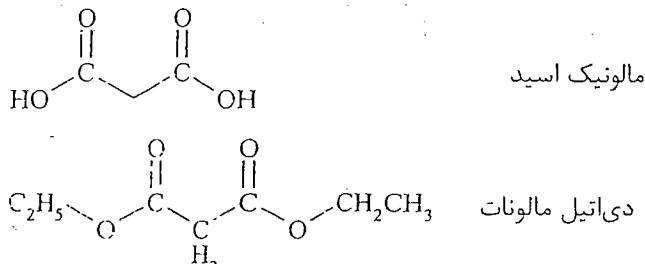
نکته : اسیدنیتریک نیز به عنوان اکسید کننده قادر به اکسایش آلدیدها است.

۶- اکسایش الکن‌ها با KMnO_4 گرم و غلیظ

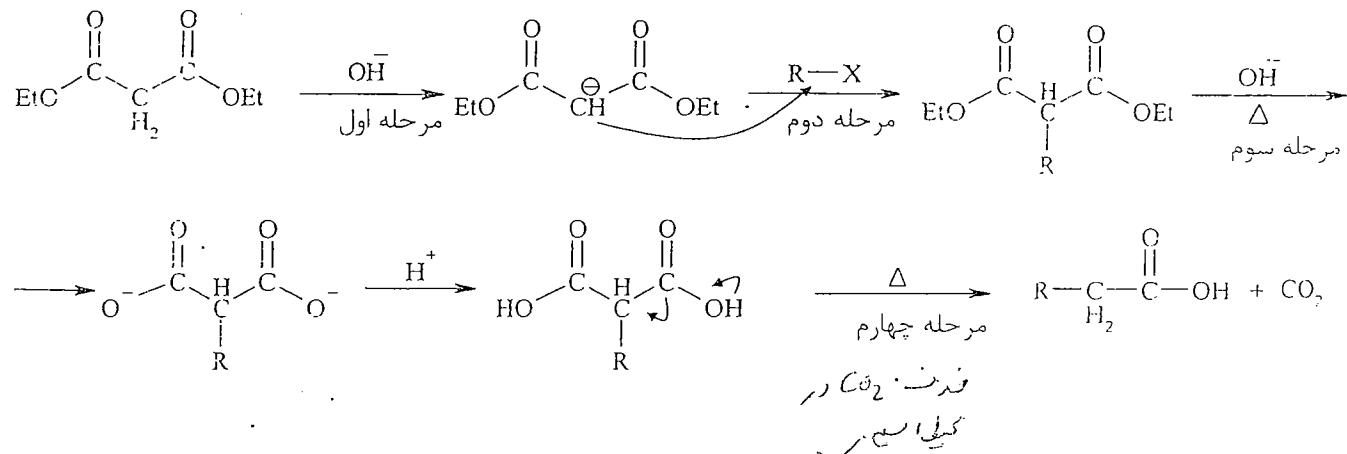


یادآوری : اگر KMnO_4 سرد و رقیق باشد دی ال تولید می‌شود.

۷- استفاده از استر مالوئیک اسید: مالونیک اسید و استر آن دارای ساختار زیر هستند. هیدروژن روی کربن α نسبت به دو گروه کربونیل شدیداً اسیدی است و در حضور بازکننده می‌شود.



mekanizm ayan va knesh be sorat zir ast:



نکات :

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

۲- ترکیباتی CO_2 از دست می‌دهند که به کربن α آنها گروه کشنده رزونانسی مثل NO_2 , CN , NO_2- متصل باشد.

۳- حذف CO_2 در محیط‌های قلیایی بسیار مشکل است.

اسید $\xrightarrow{\text{مرض}} \text{استر مالونیک (الد)}$

مرض ۱) لذت‌دهنده رور (اسید)

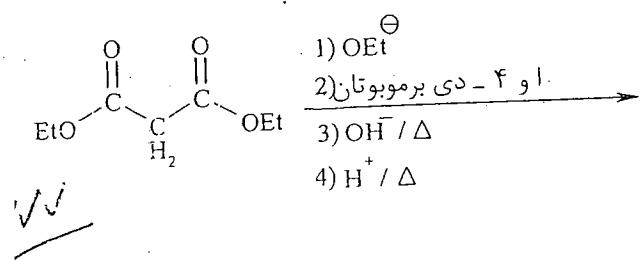
۲) عده رکننسی

۳) آجی خدر جریان استر رکننسی

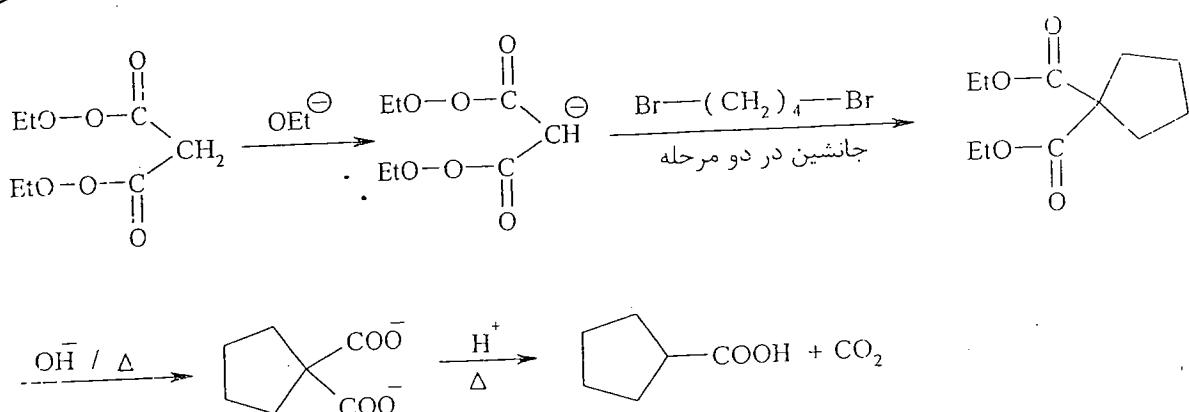
۴) حذف CO_2

WWWShimiPedia.ir

تمرین: مَحْصُول واکنش زیر چیست؟

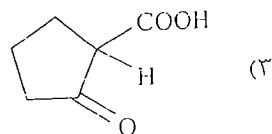
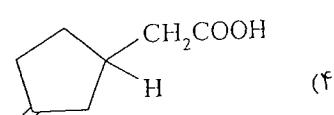
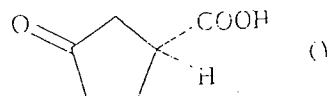
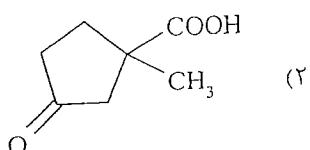


حل:



تمرین: کدامیک از ترکیبات زیر سریعتر CO_2 از دست می‌دهد؟

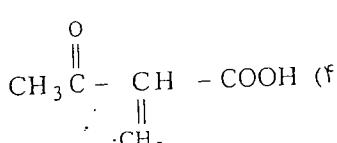
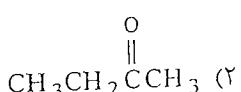
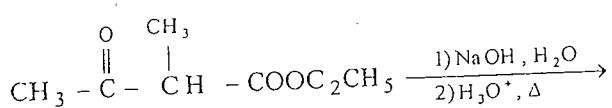
(ورودی ۶۹)



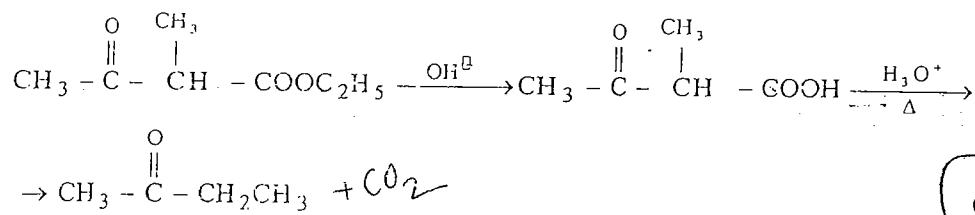
حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد. ترکیب ۱ خواهد CO_2 را که در زیان رساند نمود، اما ترکیب ۲ و ۴ خواهد راند.

تمرین: مَحْصُول نهایی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۱)

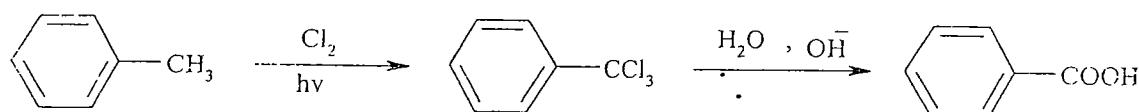


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



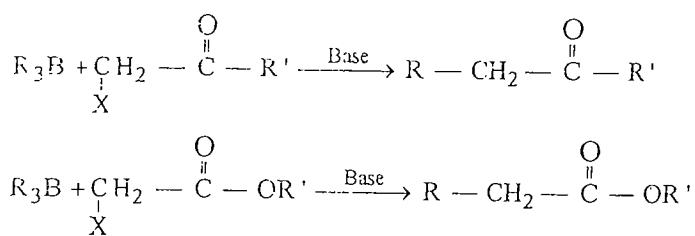
حذف CO_2 (کربوکسیل زدایی)

۸- تهیه کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک :

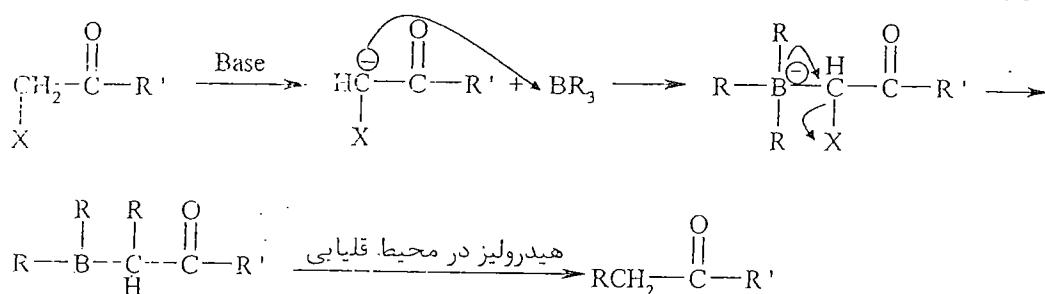


۹- سنتز استرها و کتونها از بورانهای آلی :

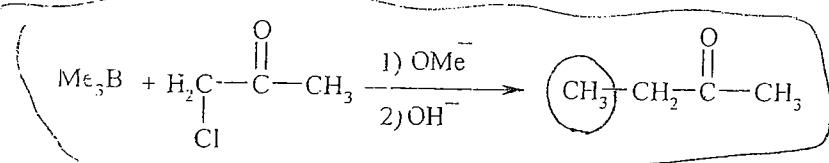
بورتایل زیادی به گرفتن جفت الکترون دارد ولی به محض گرفتن الکترون گروه دیگری را از دست می دهد تا بار منفی حاصل را جبران کند. از این خاصیت در موارد زیادی از جمله آبدهی به آلکن‌ها، احیاء کربونیل‌ها و ... استفاده شده است. در اینجا از بورانهای آلی در سنتز کتونها و استرها استفاده می شود.



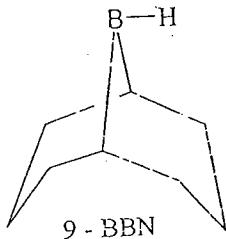
mekanizm این واکنش به صورت زیر است :



مثال :

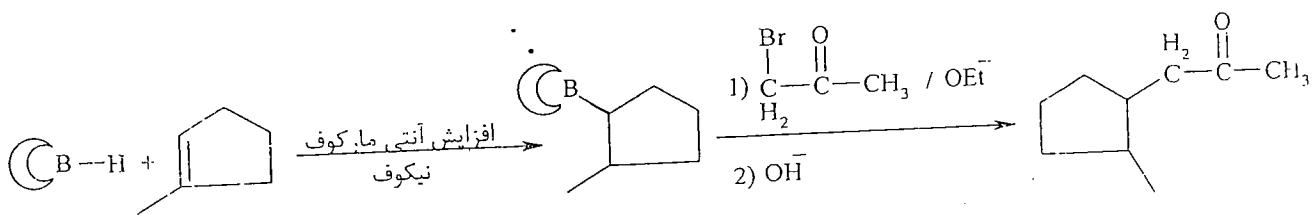


نکته: معمولاً برای جایگزینی کردن یک گروه الکیل خاص به جای هالوژن در این روش از ترکیب بوران 9-BBN استفاده می‌کنند.

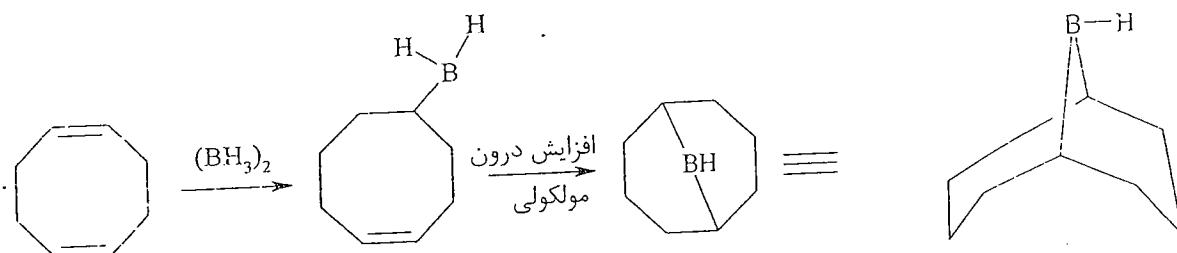


برای راحتی آن را به صورت $\text{C}_3\text{H}_7\text{B}-\text{H}$ نمایش می‌دهند.

مثال:

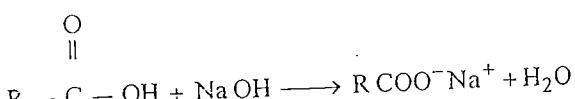


تذکر: 9-BBN را از واکنش هیدروبوردار شدن متوالی آلکن زیر تهیه می‌کنند.

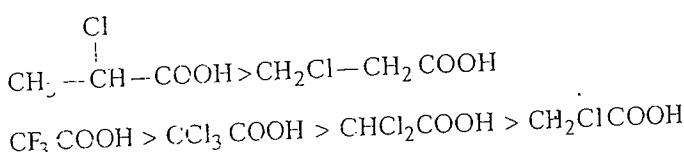


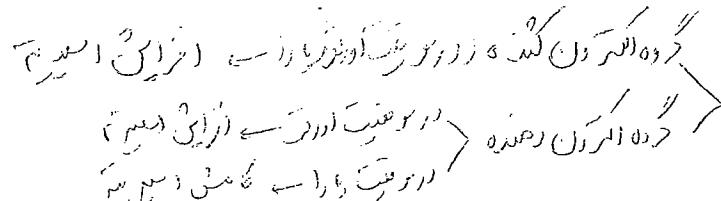
واکنشهای اسیدها

۱- واکنش با بازها:

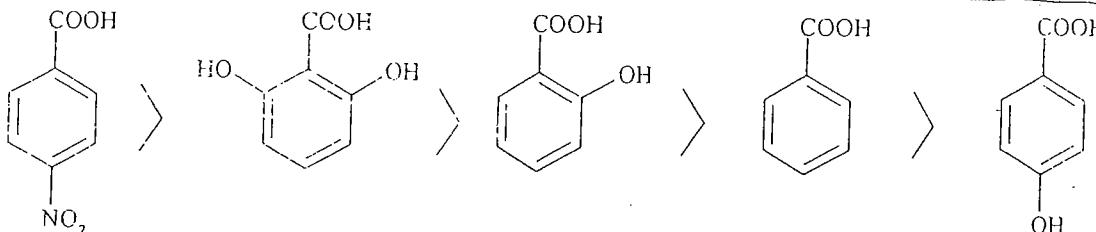


در اسیدهای آلیاتیک هر چه به $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ گروههای الکترون کشنده‌تر متصل باشد خاصیت اسیدی بیشتر است. مثلاً $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{COOH}$ اسیدی‌تر از CH_3COOH است. اسیدبته هم چنین به تعداد گروههای الکترون کشنده و فاصله آنها از عامل اسیدی و الکترونگاتیوی نیز بستگی دارد. به عنوان مثال:



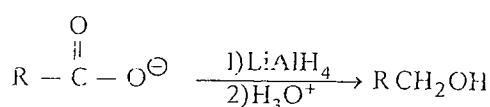
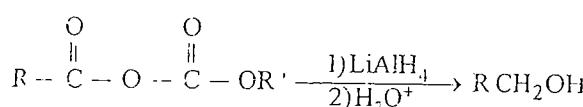
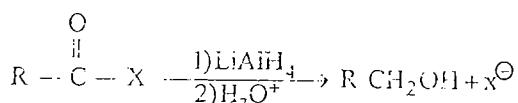
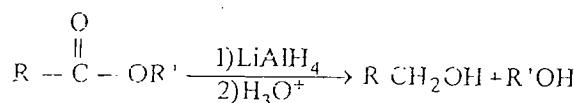
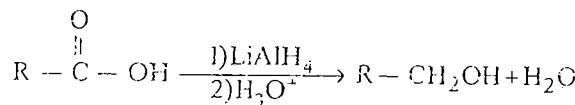


در اسیدهای اروماتیک: اگر گروههای الکترون کشنده در حلقه باشد قدرت اسیدی را افزایش می‌دهد به حصوص اگر در موقعیت ارتو و پارا باشد همچنان در مورد گروههای الکترون دهنده اگر در موقعیت ارتو باشد باعث افزایش قدرت اسیدی می‌شود اما در موقعیت پارا قدرت اسیدی را کاهش می‌دهد. مثلاً ترکیبات زیر بر حسب افزایش قدرت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



۲- احیا اسیدها، استرهای، اسیدکلراید، اسیدرید اسیدها و نمک اسیدهای کربوکسیلیک، با واکنشگرهای احیاء کننده:

(در همه موارد اکل به عنوان محصول واکنش حاصل می‌شود.)

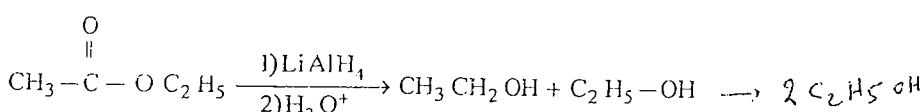
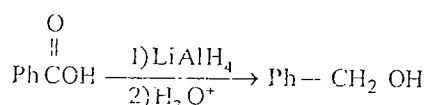
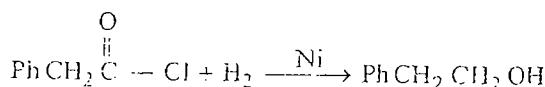


نکات:

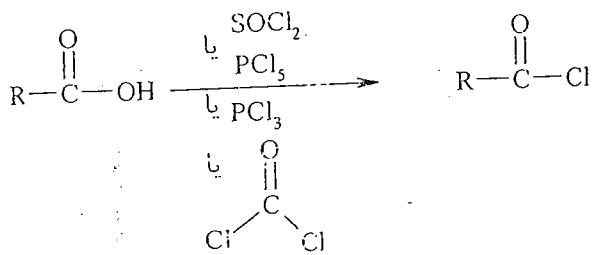
۱- هیدروژناسیون کاتالیزوری H_2/Cat در فشار بالا قادر به انجام این عمل می‌باشد و احیا کننده است.

۲- کتونها ذرایقی با واکنش احیا از استرهای فعال ترند.

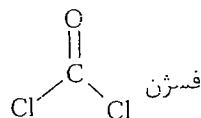
مثال:



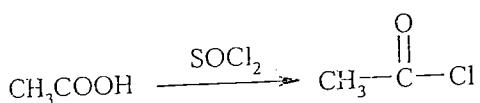
۳- تبدیل اسیدهای کربوکسیلیک به اسید کلرایدها :



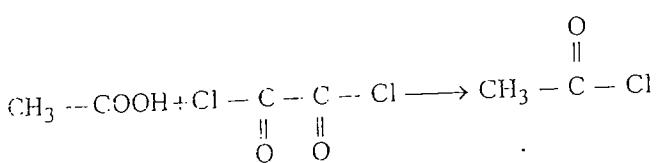
تیونیل کلراید SOCl_2



مثال :



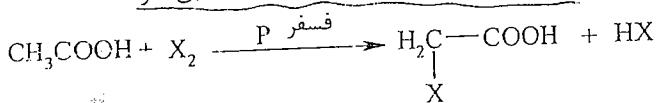
نکته : اگزالیک کلراید نیز واکنشگر مناسبی برای تبدیل کربوکسیلیک اسیدها به اسید کلرایدها است



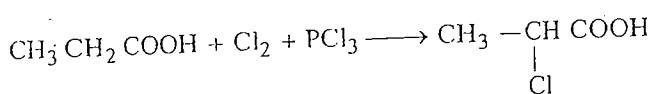
اگزالیک کلراید

۴- واکنش هل - ولهارد - زلینسکی :

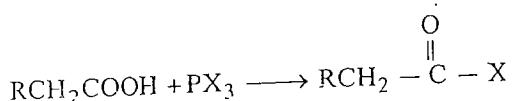
اسیدهای کربوکسیلیک با هالوژن‌ها در حضور فسفر یا PX_3 واکنش می‌دهند تا هیدروژن α آن‌ها با هالوژن جانشین شوند.

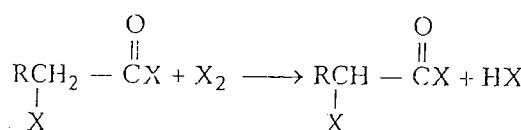


مثال :

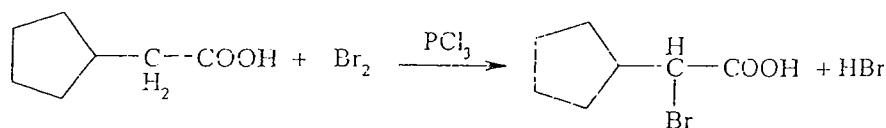


mekanizmum واکنش هل ولهارد زلینسکی به صورت زیر است :



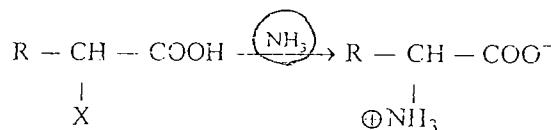


مثال :



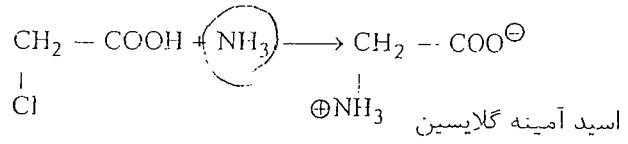
نکته : از α -هالو اسیدها $\text{R}-\underset{|}{\text{CH}}-\text{COOH}$ می‌توان در موارد زیر استفاده کرد :

۱- تهیه اسیدهای آمینه (آمینواسیدها) :

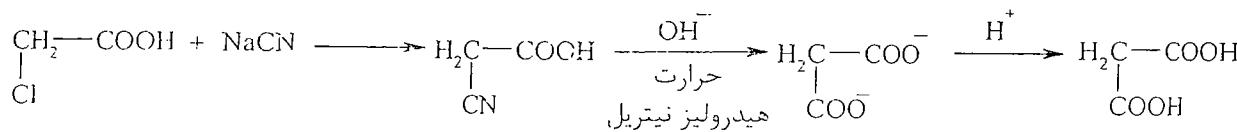


NH_3 : به جای هالوژن قرار می‌گیرد.

مثال :

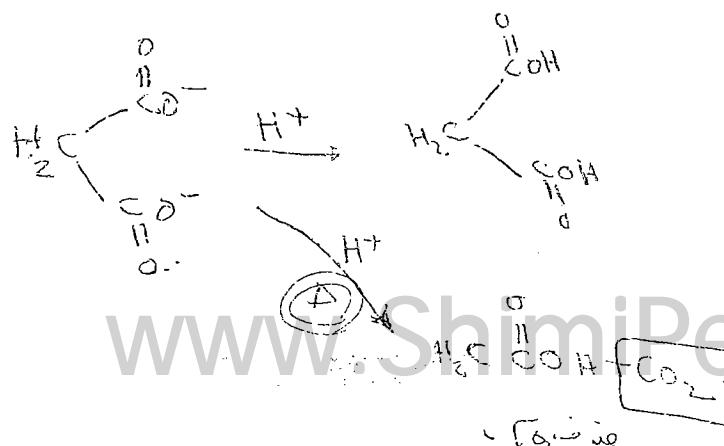


۲- تهیه مالونیک اسید و مشتقاتش :

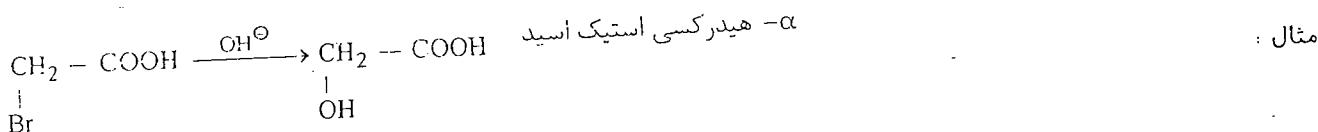
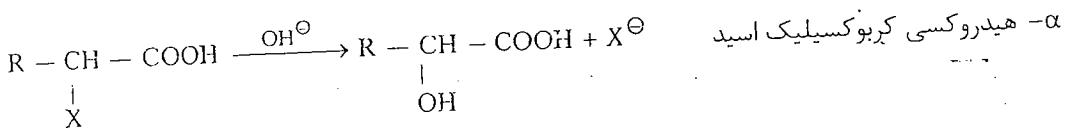


مالونیک اسید

تذکر : اگر از H^+ همراه با حرارت استفاده کنیم CO_2 حذف می‌شود.

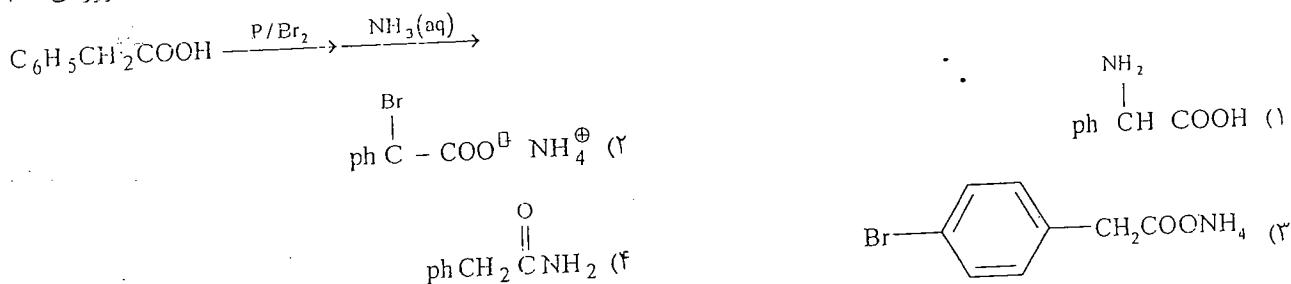


۱۳- تهیه α -هیدروکسی اسیدها:



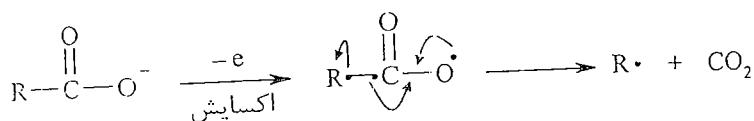
تمرین: محصول نهایی واکنش مقابله کدام است؟

(ورودی ۷۶)



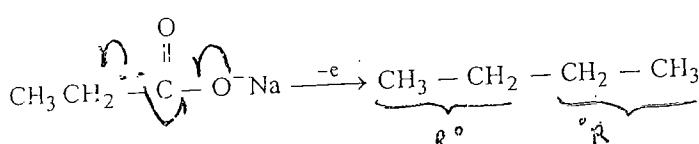
حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۵- کربوکسیل زدایی از کربوکسیلیک اسیدها توسط انتقال الکترون:

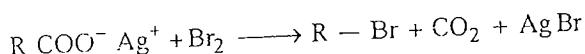


با انجام فرآیند اکسایش روی آنیون کربوکسیلات رادیکال بسیار ناپایدار $\text{R}^\bullet - \text{COO}^\bullet$ حاصل می‌شود که با از دست دادن CO_2 به

رادیکال R^\bullet تبدیل می‌شود که می‌تواند با رادیکال مشابه جفت شود. مثال:

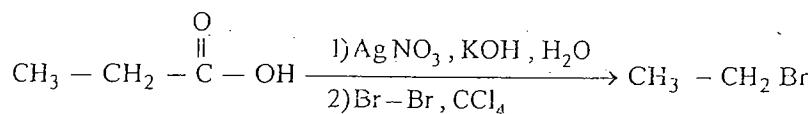


نکته: در اکسایش از طریق شیمیایی، نمک نقره کربوکسیلیک اسید با هالوژن که معمولاً برم است واکنش می‌دهد و برم آلکلن حاصل می‌شود. این واکنش به نام واکنش هانزدیکر معروف است.

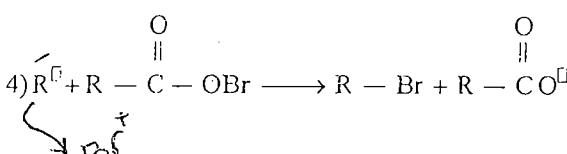
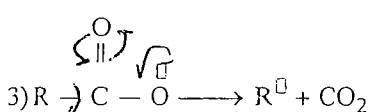
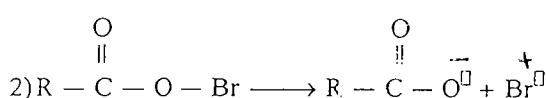
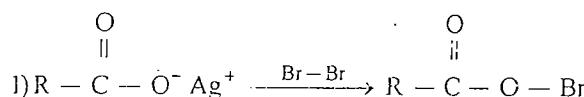


هانزدیکر

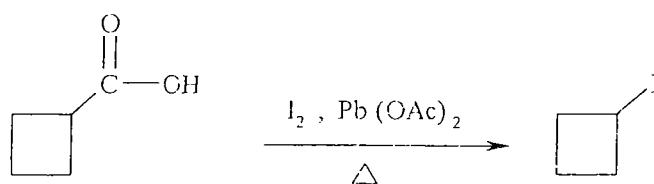
مثال:



مکانیسم واکنش ها نزدیکر به صورت زیر است:



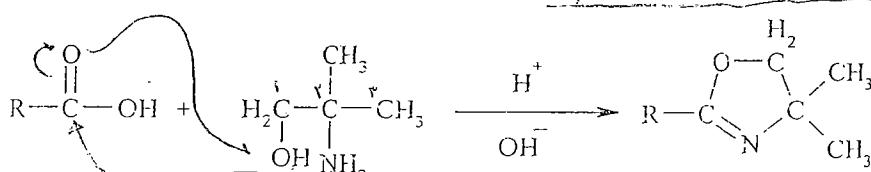
نکته: این واکنش در حضور Pb(OAc)_2 نباید انجام پذیر است. مثال:



I_2 , Pb(OAc)_2
Δ

۶- محافظت عامل اسیدی:

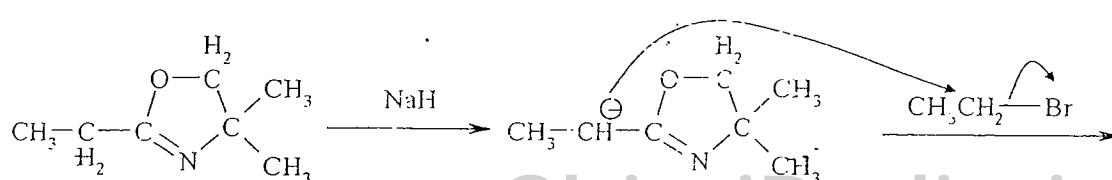
برای محافظت از عامل اسیدی، آنرا با ۲-آمینو-۲-متیل-۱-پروپانول واکنش می‌دهند.

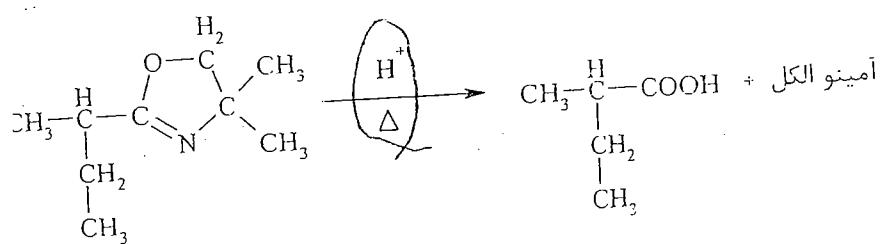


۲-آمینو-۲-متیل-۱-پروپانول

۲-آلکیل-اکسازولین

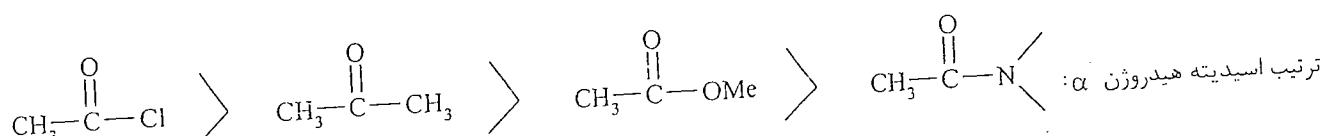
در ترکیب اکسازولین هیدروژنهای روی R خاصیت اسیدی دارند و در حضور بازهای قوی کنده می‌شوند. می‌توان بعد از انجام این واکنش یا هر واکنش دیگری روی R عامل محافظت کننده را جدا کرد (محافظت زدایی).





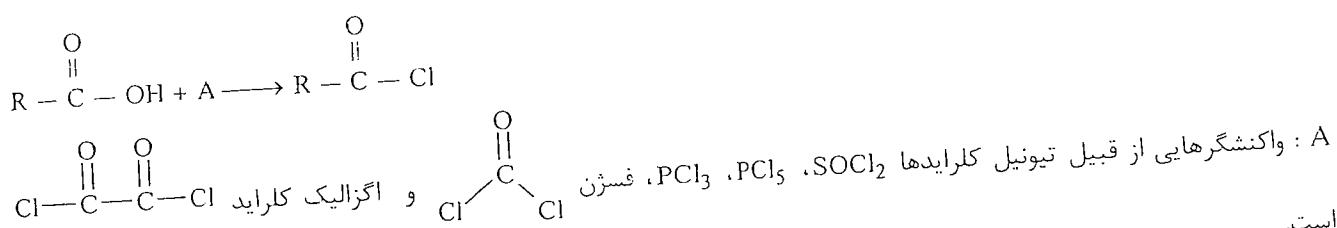
اسید کلرایدها:

این ترکیبات فعال‌ترین مشتق‌ات اسیدهای کربوکسیلیک هستند. ضمن این‌که هیدروژن α آن‌ها اسیدی‌ترین هیدروژن α در بین ترکیبات $\text{C}=\overset{\text{O}}{\parallel}$ -دار است.



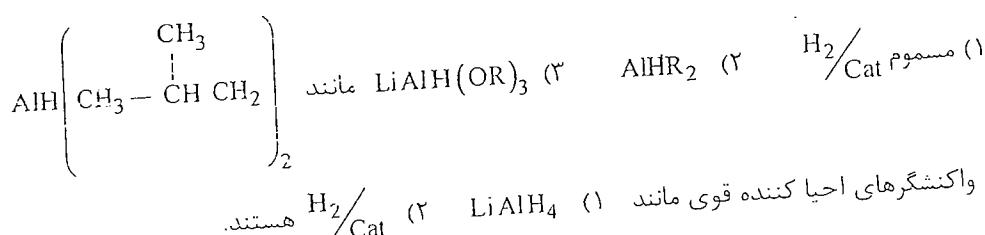
نکته: اسیدیتۀ پروتونهای α استرها بیشتر از آمیدها است.

طرز تهیه اسید کلرایدها:

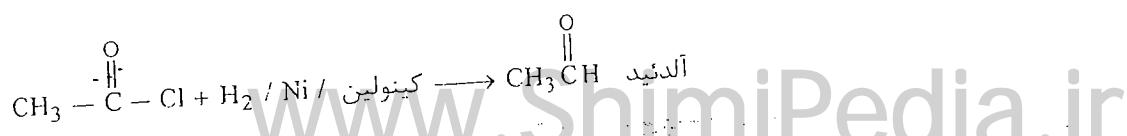


احیای اسید کلرایدها:

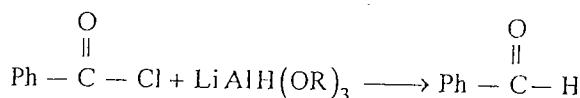
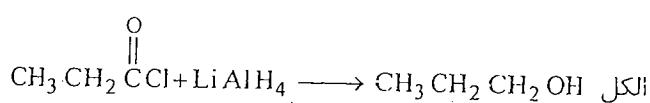
اسید کلرایدها در حضور احیا کننده‌های قوی به الکل احیا می‌شوند ولی در حضور احیا کننده ضعیف به آلدئید تبدیل می‌گردند. واکنشگرهای احیا کننده ضعیف واکنش‌گرهایی مانند:



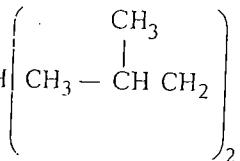
مثال:



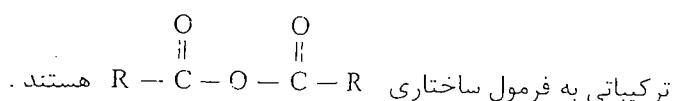
نکته: کینولین سم کاتالیزور است.



DIBAI دی ایزوپوتیل آلومینیوم هیدراید (اختصاراً DIBAI) گفته می‌شود.

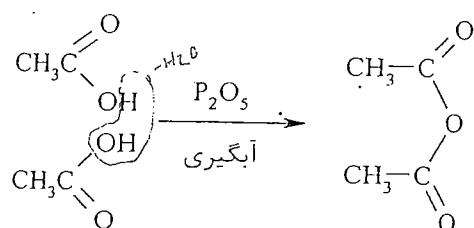
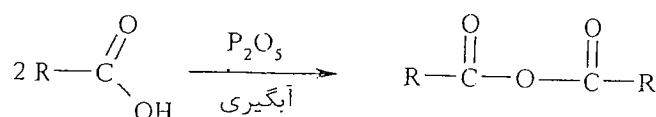


انیدرید اسیدها:

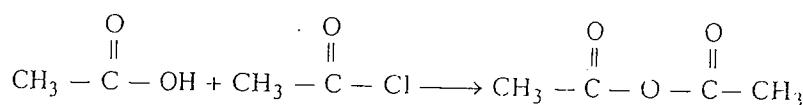


تشکیل انیدرید اسیدها:

۱- آبگیری از کربوکسیلیک اسیدها در حضور P_2O_5 :



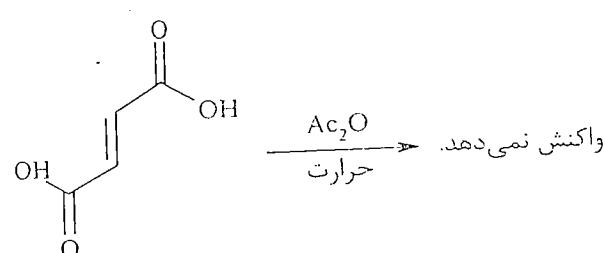
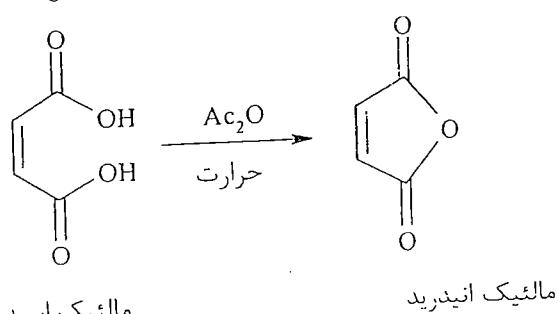
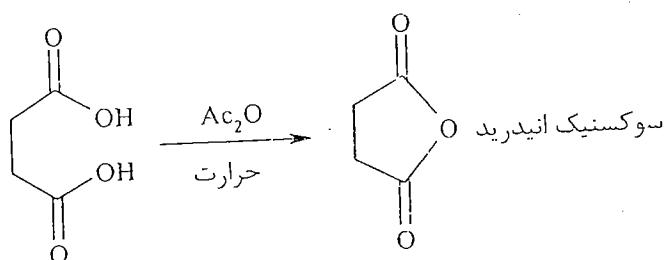
۲- واکنش کربوکسیلیک اسیدها با اسید کلرایدها:



از آن جایی که اسید کلراید مشتقات بسیار واکنش‌پذیر اسیدها هستند این واکنش سریع انجام می‌شود.

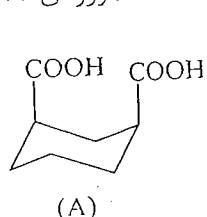
۳- استفاده از انیدریداستیک در تشکیل انیدریدهای حلقوی :

مثال :

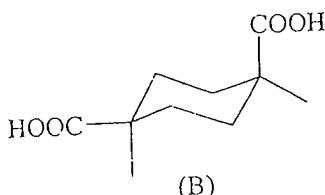


(ورودی ۷۲)

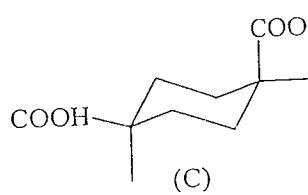
تمرین : کدام ترکیب قادر به ایجاد حلقه انیدریدی است؟



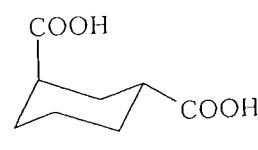
A و B و C و D (۴)



A و B و C (۳)



A و B (۲)

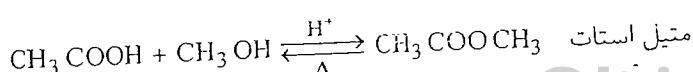
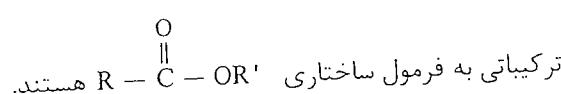


A (۱)

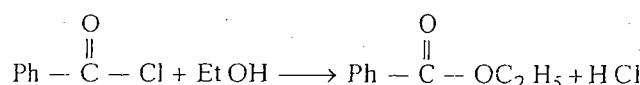
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

برای تشکیل حلقه انیدریدی باید دو گروه اسیدی (COOH) نسبت به هم سیس باشند تا امکان تشکیل انیدرید باشد.

استرهای:

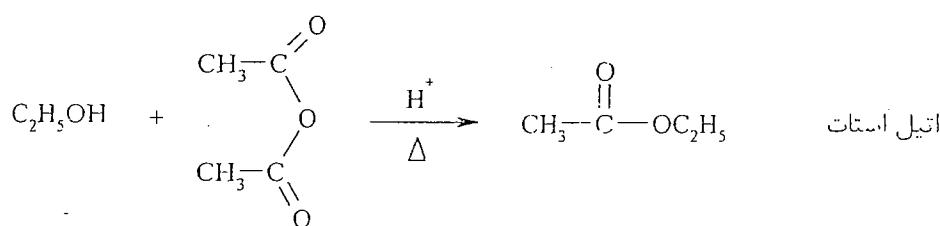
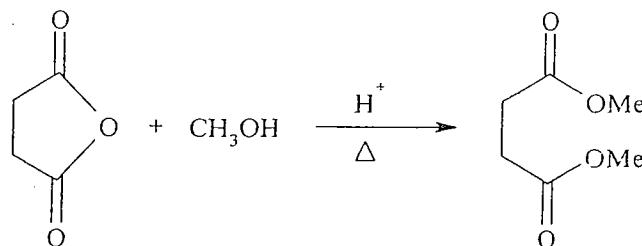


این واکنش یک واکنش تعادلی است و سرعت تشکیل استر در آن کم است و بیاز دارد که محصولات از محیط واکنش خارج شود تا واکنش به سمت راست برود. به جای اسید از مشتق فعال ترش یعنی اسید کلرايد استفاده می‌کنند تا سرعت واکنش افزایش یابد.



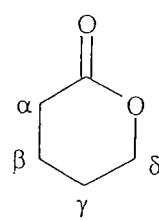
اتیل بنزوآت

همچنین می‌توان از انیدرید اسیدها به عنوان مشتقات فعال در فرآیند استری شدن استفاده کرد.

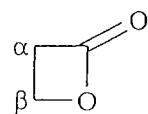


به استرهای حلقوی لاکتون گفته می‌شود. برای نامگذاری آن‌ها از حروف یونانی استفاده می‌شود و کربنی که به اکسیژن استری متصل می‌شود را در نظر می‌گیریم.

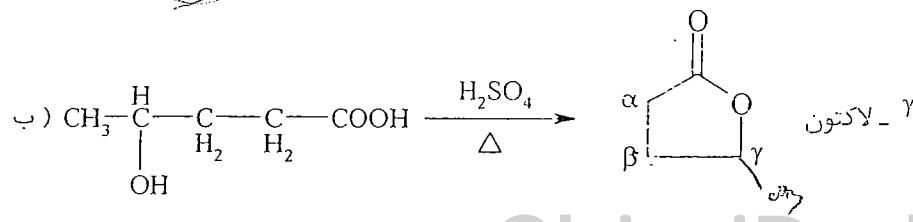
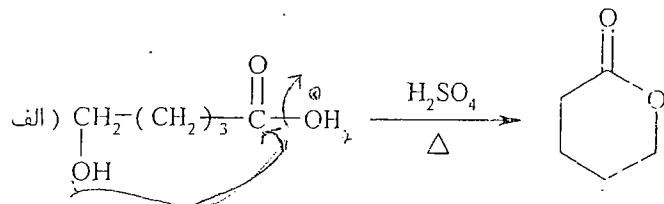
δ - لاکتون



β - لاکتون

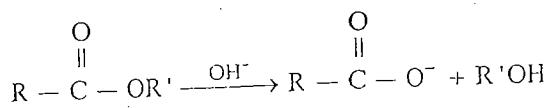


مثال :



واکنش‌های استرها :

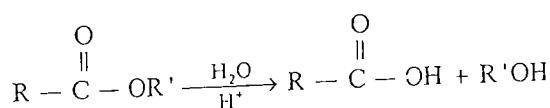
۱- هیدرولیز استرها : استرها در محیط‌های اسیدی و قلیایی دچار هیدرولیز می‌شوند و به الکل و اسید سازنده خود تبدیل می‌گردند هر چه از دحام فضایی استر بیشتر باشد سرعت هیدرولیز کمتر است.



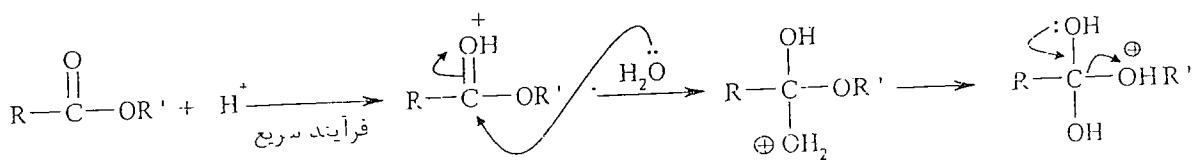
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است :



و در محیط‌های اسیدی

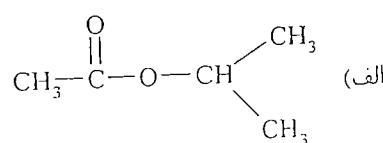
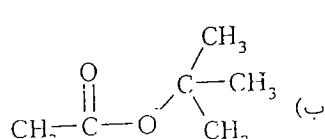


که مکانیسم آن به صورت زیر است :

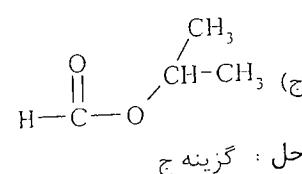


با توجه به مکانیسم هیدرولیز مشاهده می‌شود که اگر الکل (R') کایرال باشد در اثر هیدرولیز هم در محیط قلیایی و هم در محیط اسیدی کنفیگوراسیون آن حفظ می‌شود.

تمرین : کدامیک سریع‌تر در محیط قلیایی هیدرولیز می‌شود؟

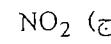
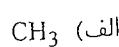
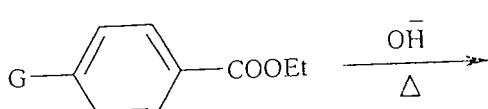


د) هرسه یکسان است.



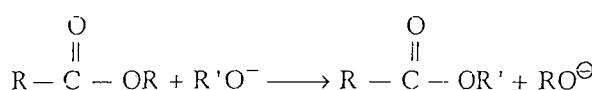
حل : گزینه ج

تمرین : کدام استخلاف سرعت هیدرولیز استر زیر را افزایش می‌دهد؟

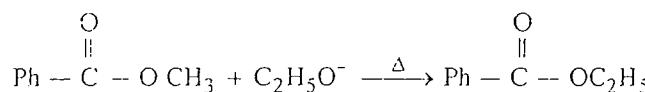


حل : گزینه ج

۲- واکنش تبادل استری (ترانس استریفیکاسیون) : در این واکنش قسمت الکای استر با یک الکل دیگر مبادله می‌شود.

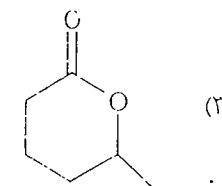
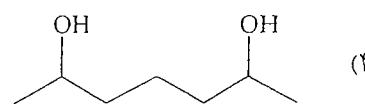
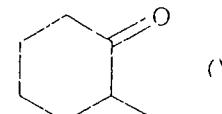
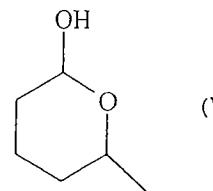
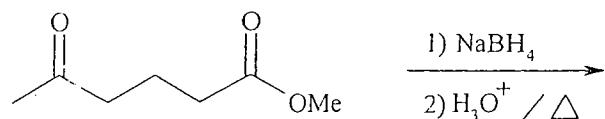


مثال



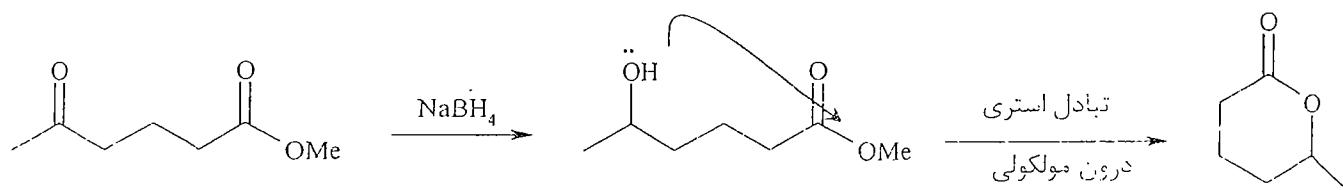
(ورودی ۷۶)

تمرین : محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟



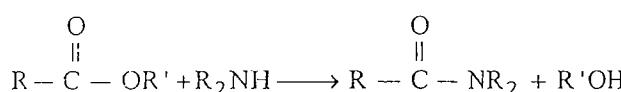
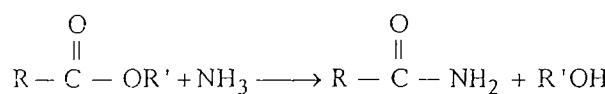
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

واکنش احیای گروه کربونیل و تبادل استری درون مولکولی و تشکیل استر حلقوی را نشان می‌دهد.

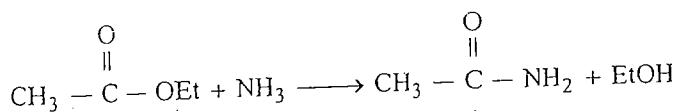


۳- آمونولیز استرها :

استرها با آمونیاک، آمین نوع اول و دوم واکنش می‌دهند و تبدیل به آمید می‌شوند به این واکنش آمونولیز استر (شکستن استر توسط آمونیاک) گفته می‌شود.

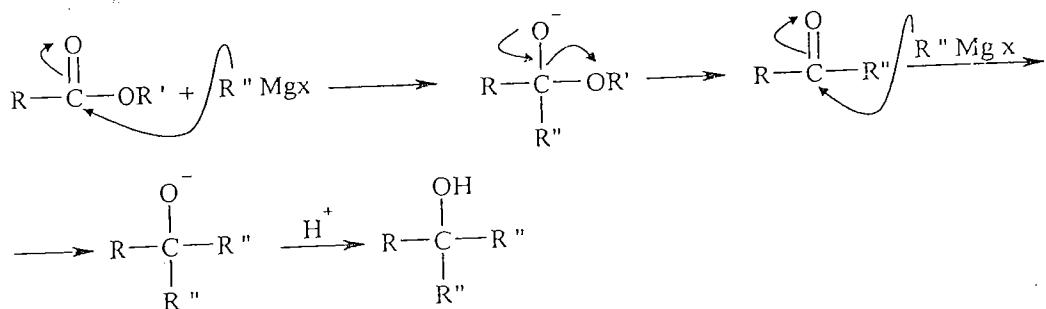


مثال :



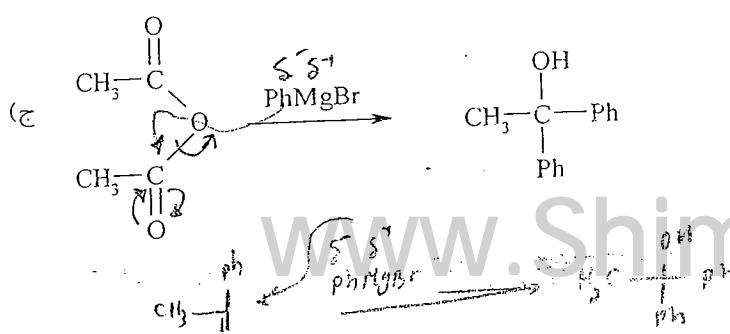
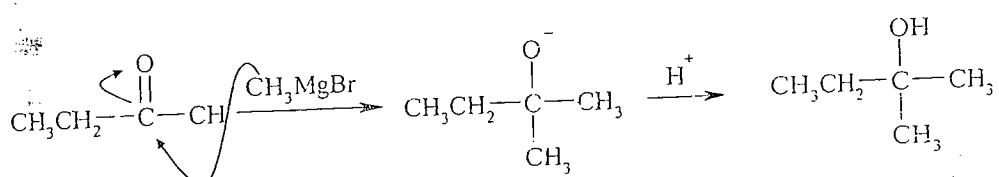
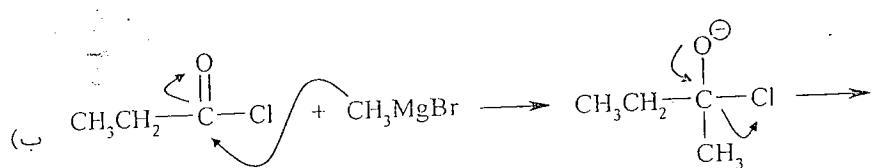
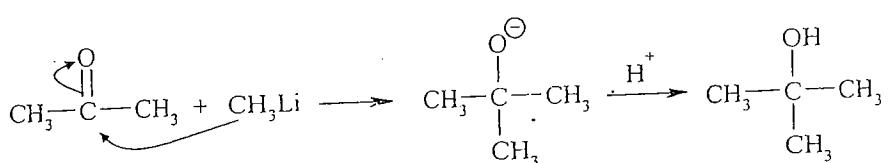
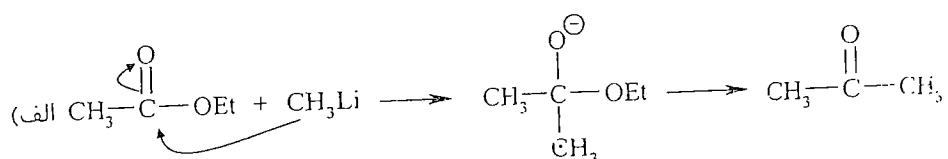
۴- واکنش استرها با واکنشگرهای گرینیارد و واکنشگر آلی فلزی لیتیم (RLi) :

واکنشگرهای گرینیارد و آلی فلزی لیتیم RLi با استرها و اسید کارایدها واکنش می‌دهند و آن‌ها را به الکل‌های نوع سوم تبدیل می‌کنند.



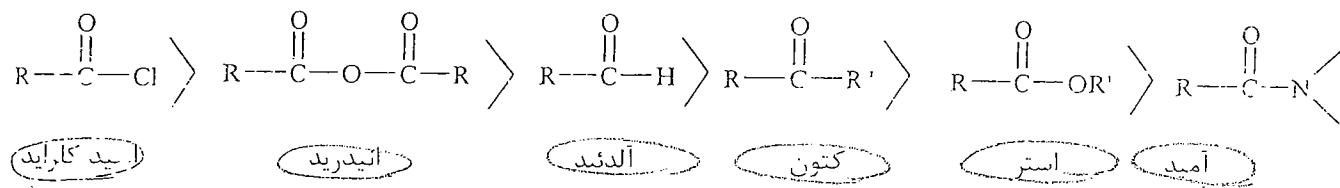
واکنشگرهای گرینیارد و آلی فلز لیتیم با انیدرید اسیدها و اسید کلرایدها نیز به همین گونه است.

مثال :

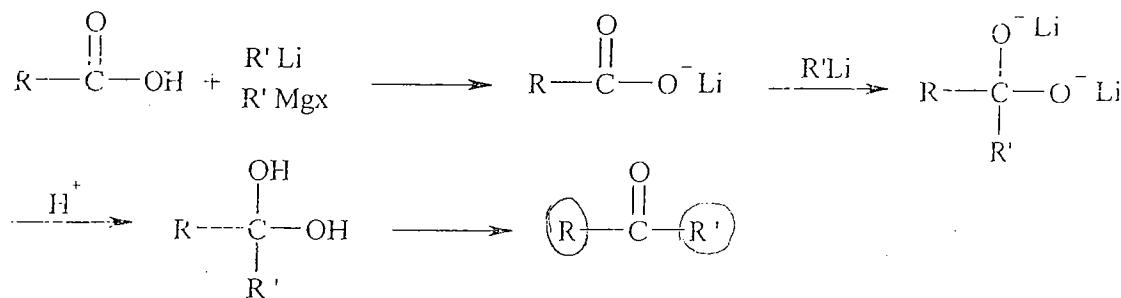


نکات

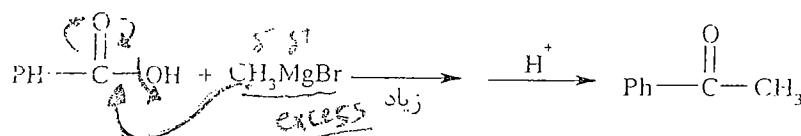
۱- ترتیب، واکنش‌پذیری مشتقات اسیدها و ترکیبات کربونیل با واکنش‌گرهای گرینیارد به صورت زیر است:



۲- اسیدهای کربوکسیلیک نیز با ترکیبات آلی فلزی لیتیم و معرف گرینیارد واکنش می‌دهند.

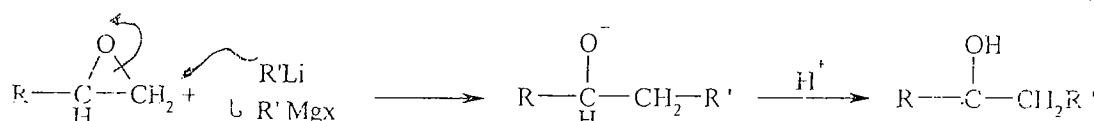


مثال:

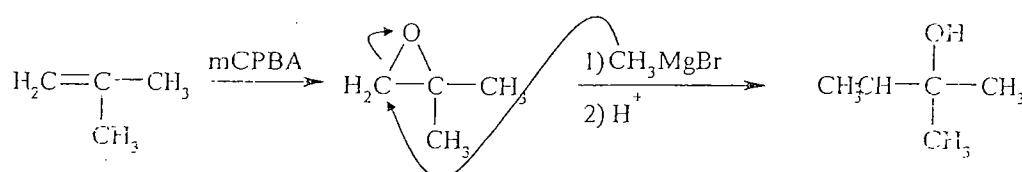


۳- واکنش‌گرهای گرینیارد یا ترکیب آلی فلزی لیتیم با ایوکسیدها نیز واکنش می‌دهند و از جانی به حلقه اپوکسیدی حمله می‌کنند که

مراحت فضایی کمتر است.

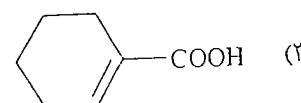
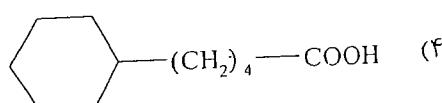
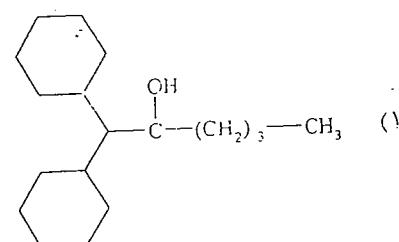
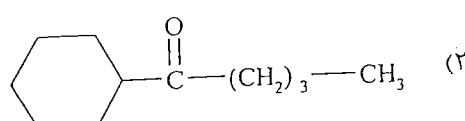
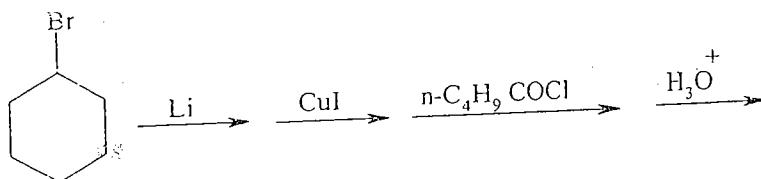


مثال:

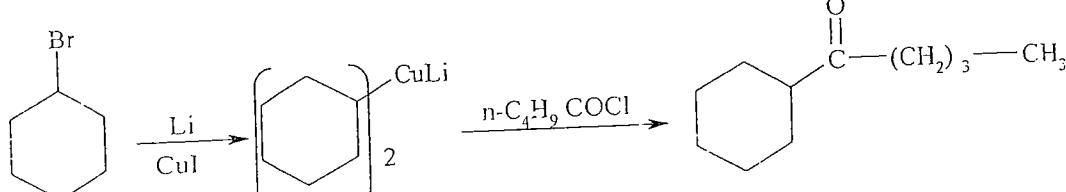


تمرین: محصول واکنش مقابله چیست؟

(ورودی ۷)



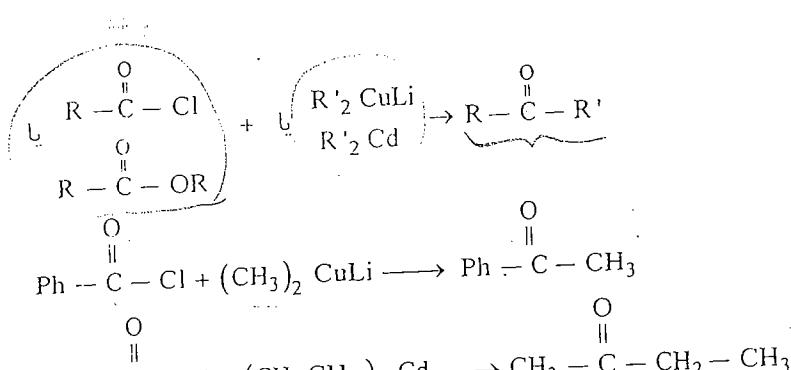
حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



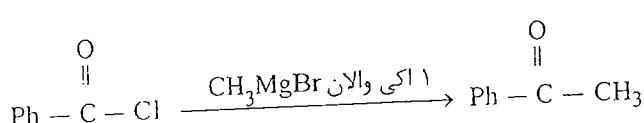
واکنشگر آلی فلزی مس

۵- واکنش ترکیبات آلی فلزی مس و کادمیم با اسید کلرایدها و استرها

ترکیبات آلی فلزی مس (R_2CuLi) و آلی فلزی کادمیم R_2Cd با اسید کلرایدها و استرها واکنش می‌دهند و آنها را به کتون تبدیل می‌کنند.



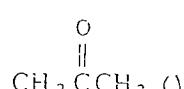
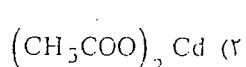
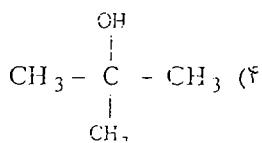
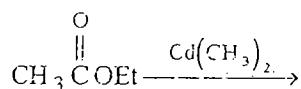
نکته: اگر از یک اکی والان واکنشگر گرینیارد نیز استفاده کنیم واکنش فقط تا مرحله کتون پیش می‌رود.



و اگر بیشتر باشد کتون حاصل تبدیل به الکل نوع سوم می‌شود.

(ورودی ۷۰)

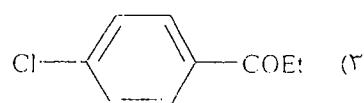
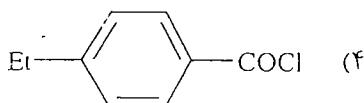
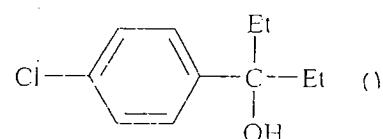
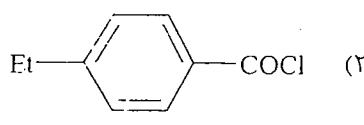
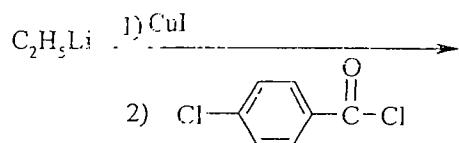
تمرین: محصول اصلی واکنش مقابله کدام است؟



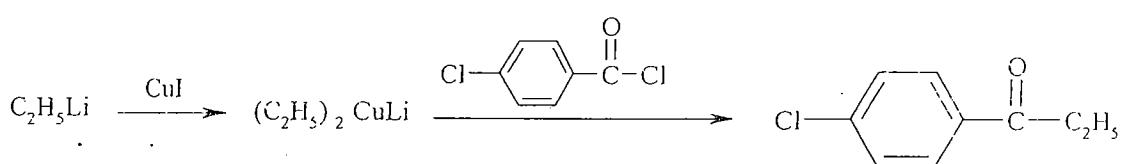
حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۶)

محصول واکنش زیر کدام است؟

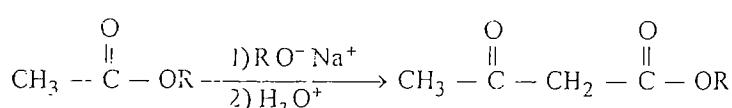


حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

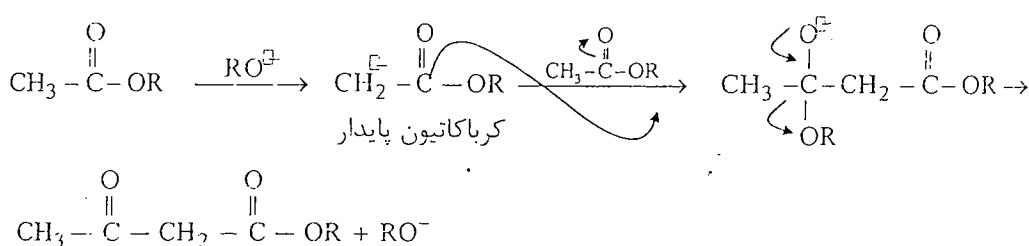


۶- تراکم کلایزن

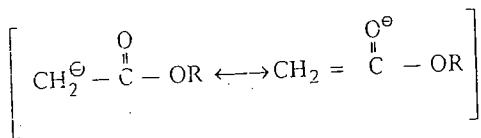
اگر استرهای دارای هیدروژن α را در حضور یک باز حرارت دهیم، این تراکم اتفاق می‌افتد. برای جلوگیری از واکنش تبادل استری و ایجاد محصولات جانبی بهتر است باز مورد استفاده از جنس الكل استر باشد.



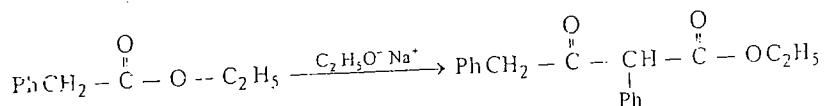
mekanizm:



کربانیون حاصل شده از جدا شدن هیدروژن α استر پایدار است، زیرا دو فرم رزونانسی دارد.



مثال :

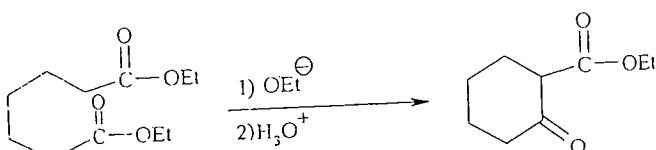


نکته: تراکم کلایزن فقط در محیط قلیایی صورت می‌گیرد. همچنان می‌توان از باز NaH نیز استفاده کرد.

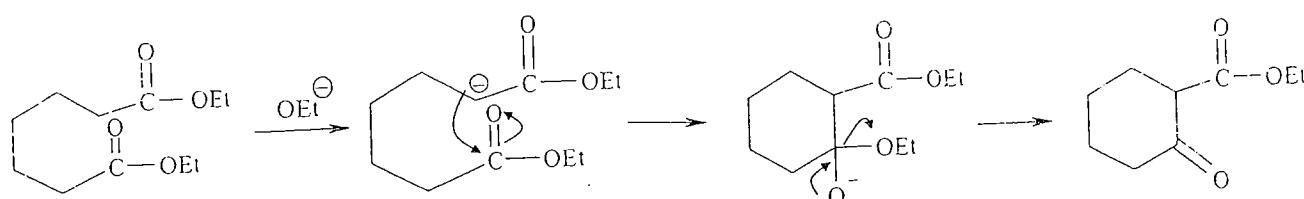
۷- تراکم کلایزن درون مولکولی (تراکم دیکمن) :

تراکم کلایزن درون مولکولی هنگامی روی می‌دهد که در قسمتی از مولکول هیدروژن α اسیدی و در قسمت دیگر عامل استری وجود داشته باشد. ضمن اینکه در این فرایند حلقه با اندازه ۵ یا ۶ عضو حاصل می‌شود.

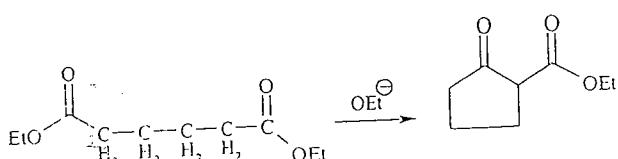
مثال :



mekanizm این واکنش به صورت زیر است:

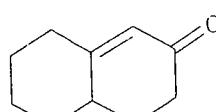
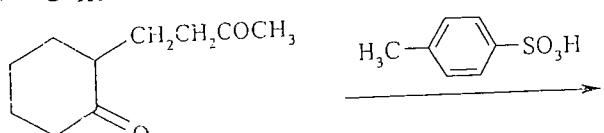


مثال :

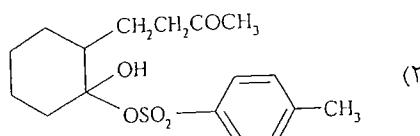


تمرین: محصول صحیح واکنش مقابل کدام است؟

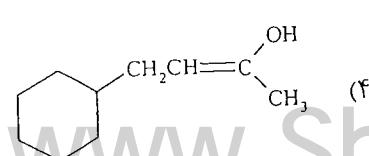
(Y2) ورودی



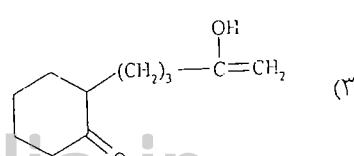
(1)



(2)



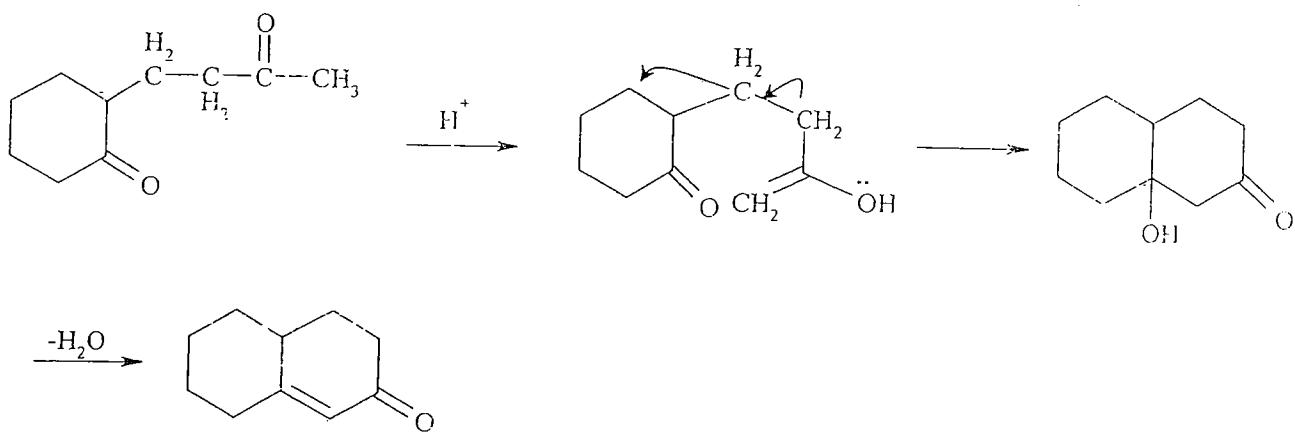
(f)



(3)

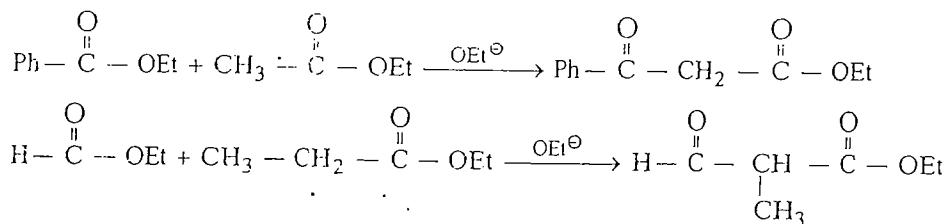
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

تراکم آلدولی درون مولکولی:

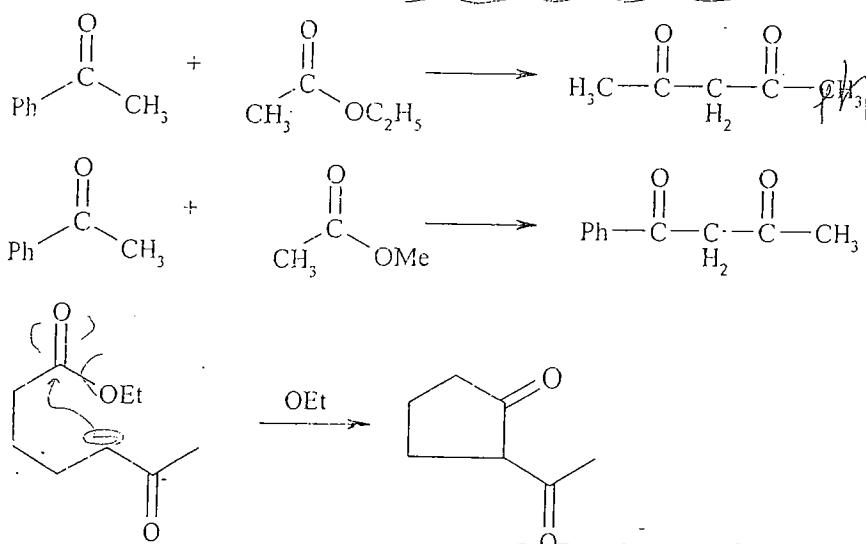


۸- تراکم کلایزن متقطع :

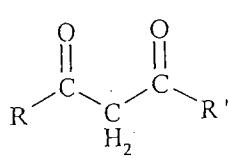
اگر دو استر متفاوت که هیدروژن α دارند را با هم مخلوط کنیم و تحت واکنش تراکم کلایزن قرار دهیم، چهار محصول متفاوت بدست می آید که جدا کردن آنها مشکل است و از راندمان واکنش کم می کند. اما اگر یکی از استرها هیدروژن α نداشته باشد، نتیجه واکنش کلایزن متقطع یک محصول خواهد بود.



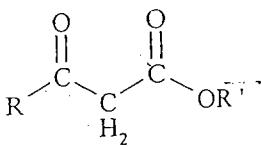
نکته : به دلیل این که هیدروژن α کتونها اسیدی تر از استرها است می توان آنها را نیز در واکنش تراکم کلایزن شرکت داد که اینجا در حضور باز هیدروژن α کتونها کنده می شود و تراکم کلایزن روی استر صورت می گیرد. مثال:



نکته: محصول تراکم کلایزن ۱ و ۳ دی کتون و یا β -کتواستر است.

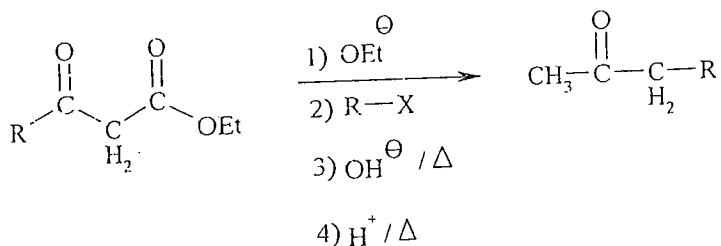


۱ و ۳-دی کتون



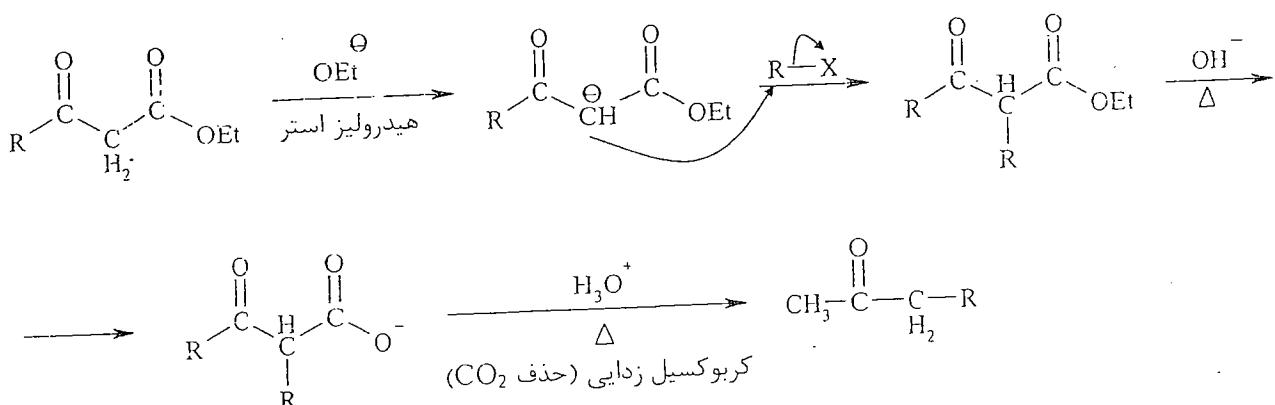
β -کتواستر

از این ترکیبات می‌توان کتون‌های دیگر نیز به دست آورد.

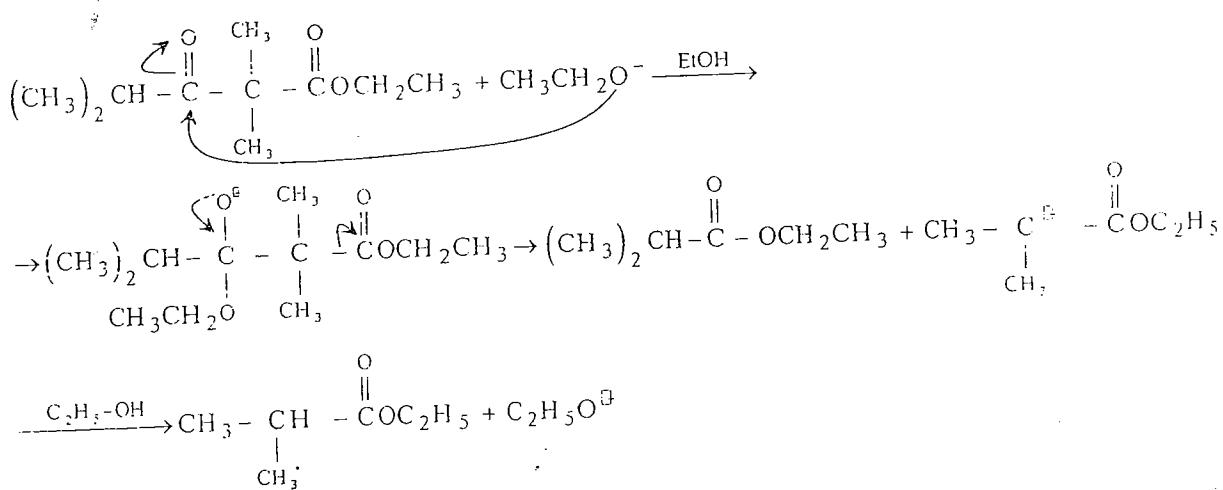


(۴)

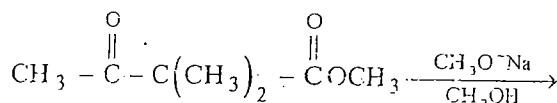
مراحل این واکنش به صورت زیر است:



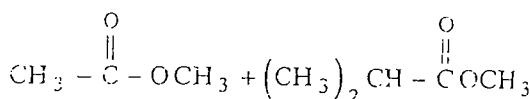
۹- تراکم کلایزن معکوس: در مورد β -دی کربونیل‌هایی که کربن بین دو گروه کربونیل آنها هیدروژن اسیدی ندارد, تراکم کلایزن معکوس صورت می‌گیرد. یعنی باز به جای کندن هیدروژن اسیدی به کربن کربونیل حمله می‌کند. مثل:



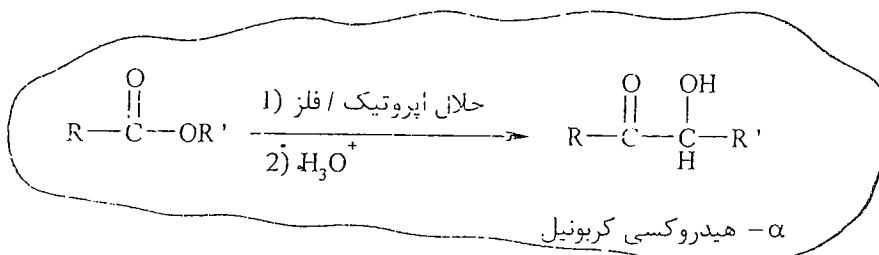
تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



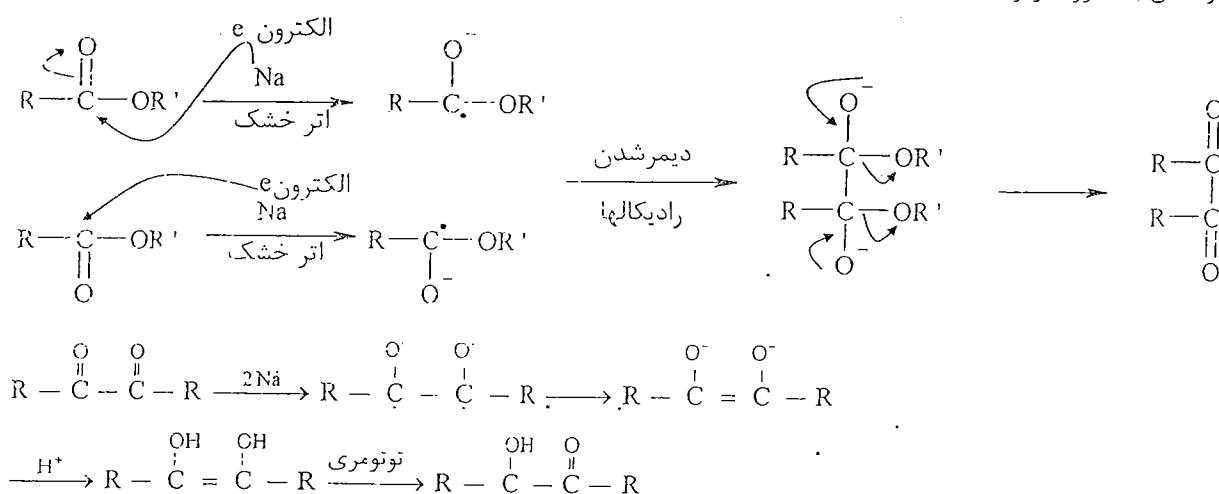
حل:



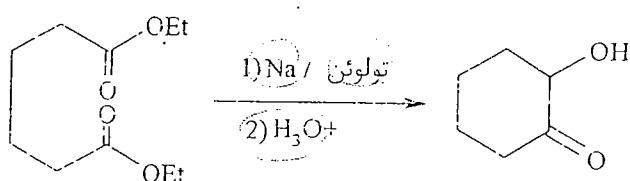
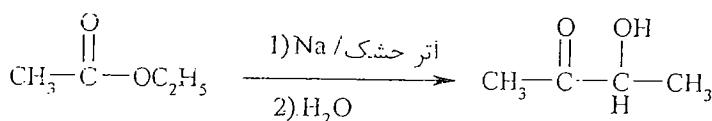
۱- واکنش آسیلوئین



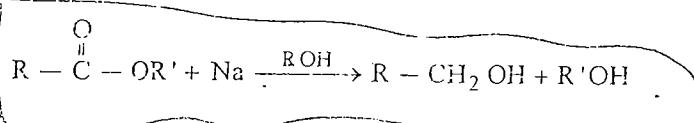
mekanisem این واکنش به صورت زیر است:



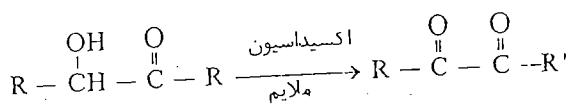
مثال:



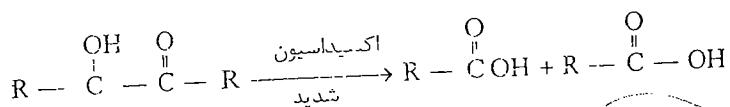
تذکر: استرهای در حضور فلز در حلال پروتیک به الكل احیا می‌شوند.



نکته: α -هیدروکسی کتون‌ها توسط اکسیدکننده‌های ملایم به α -کتون مربوطه اکسید می‌شوند.

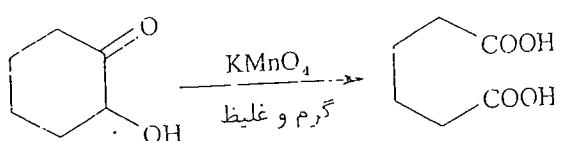
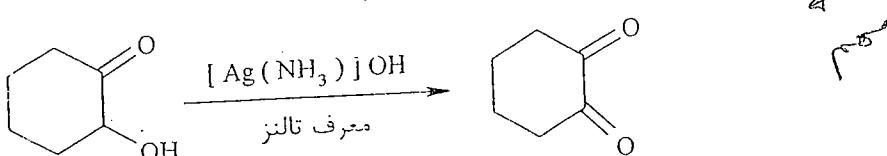
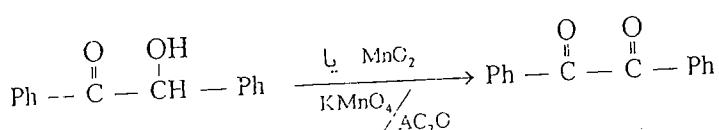


ولی در اثر اکسایش شدید به دی اسید شکسته می‌شوند.



نکته: معرف‌های شناسایی آلدئیدها از کتون‌ها، $KMnO_4 / AC_2O$ گرم غلیظ اکسید کننده شدید است.

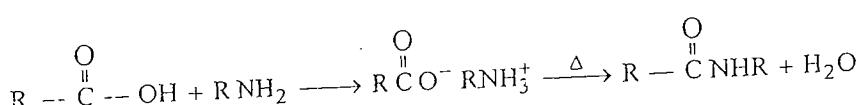
مثال:



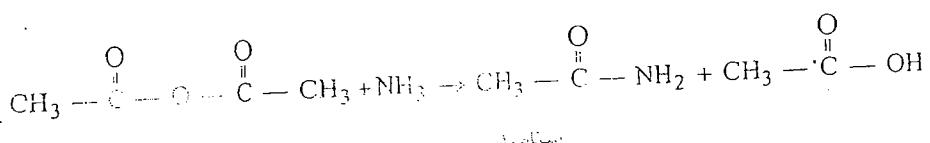
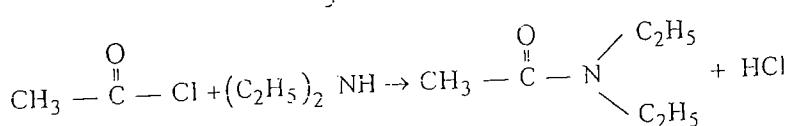
آمیدها

ترکیباتی به فرمول ساختاری $R - \overset{O}{\parallel} C - N - R'$ هستند.

روش تهیه آمیدها: عبارت از واکنش اسید با آمونیاک یا آمینهای نوع اول و دوم است.

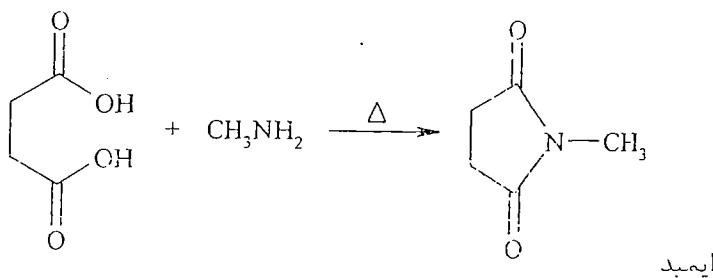


برای سریع‌تر شدن این واکنش می‌توان به جای اسید از مشتق اسید کلراید یا انیدرید اسید استفاده کرد.

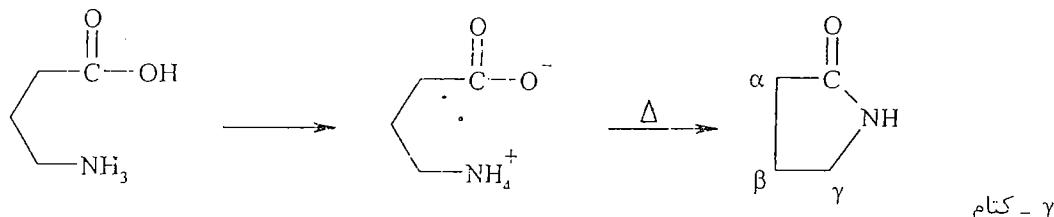


انیدرید استیک

مثال :



نکته: به آمید حلقوی لاکتان گفته می‌شود که نامگذاری آنها مانند لاکتون‌ها (استرهاي حلقوی) است:



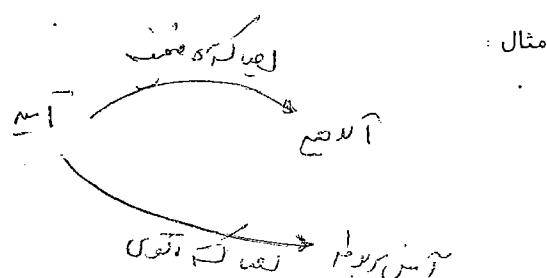
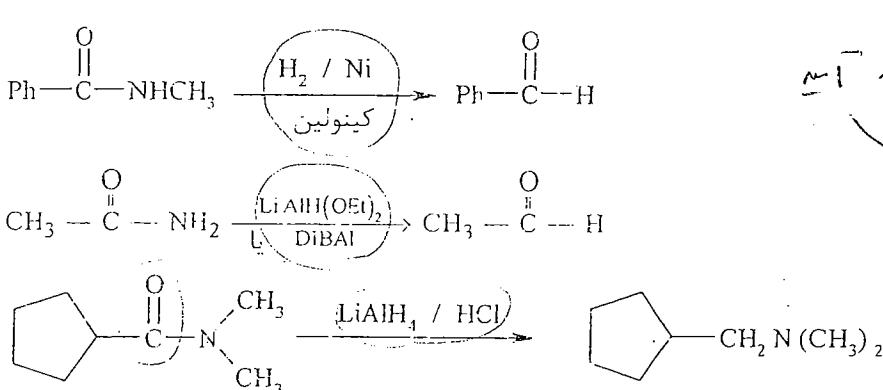
واکنش‌های آمیدها:

۱- احیا شدن آمیدها:

آمیدها توسط واکنش‌گرهای احیا کننده ضعیف مانند: ۱) گاز هیدروژن در حضور کاتالیزور مسوم $\text{LiAlH}(\text{OR})_3$ ۲)

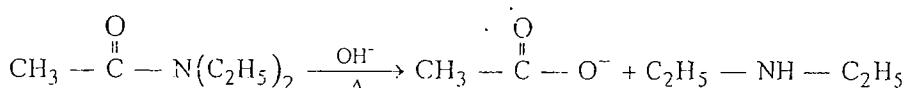
AlH_2R_2 مانند DIBAL یا $\text{AlH}(\text{CH}_3)_2$ به آلدئیدها احیا می‌شوند.

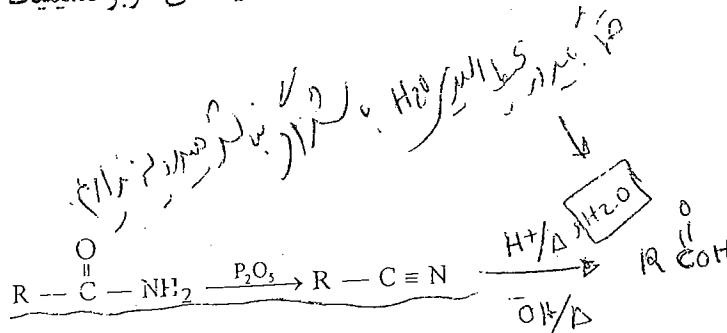
و در حضور احیا کننده‌های قوی مثل LiAlH_4 به آمین مربوطه احیا می‌شوند.



۲- هیدرولیز آمیدها:

آمینها در محیط‌های اسیدی و بازی شدید در حضور حرارت هیدرولیز می‌شوند. زیرا رزوئنس جفت الکترون نیتروژن با گروه کربوکسیل سرعت هیدرولیز آنها را کاهش داده است.





۳- آبگیری از آمیدها:

آبگیری از آمیدها ترکیب نیتریل مربوط را می‌دهد.

نیتریل‌ها:

نیتریل‌ها از مشتقات دیگر کربوکسیلیک اسیدها هستند و فرمول ساختاری کلی $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ را دارند.

روش تهیه نیتریل‌ها:

۱- جایگزینی نوکلئوفیلی روی آلکیل هالیدها



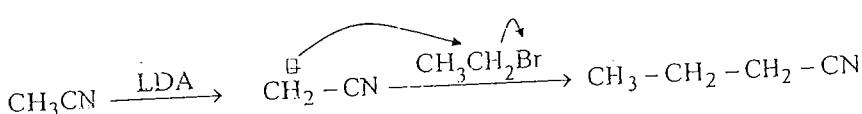
۲- آبگیری از آمیدها توسط P_2O_5



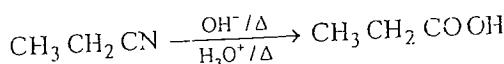
حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

واکنش‌های نیتریل‌ها:

۱- استفاده از خاصیت اسیدی هیدروژن α : در نیتریل‌ها هیدروژن α خاصیت اسیدی دارد.



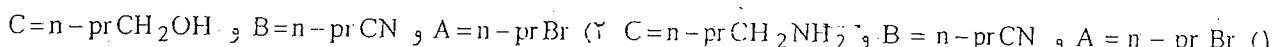
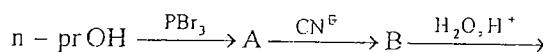
۲- هیدرولیز نیتریل‌ها: نیتریل‌ها در محیط اسیدی و بازی هیدرولیز می‌شوند و کربوکسیلیک اسید مربوط را می‌دهند.



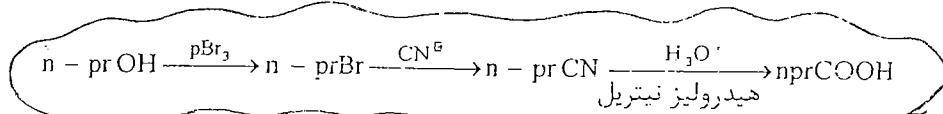
نکته: برای هیدرولیز نیتریل‌ها حتماً باید آب در محیط باشد در غیراین صورت نیتریل هیدرولیز نمی‌شود. به عنوان مثال در حضور H^+ خشک عمل هیدرولیز صورت نمی‌گیرد.

(ورودی ۷۲)

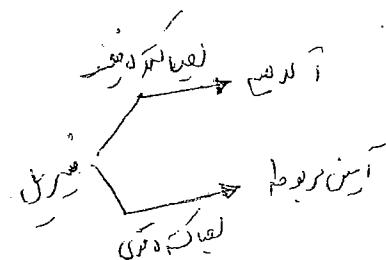
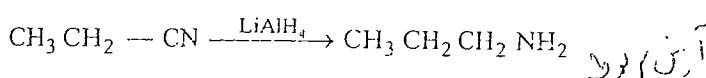
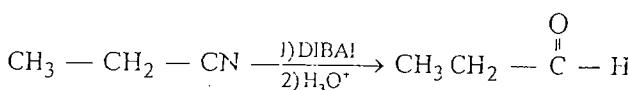
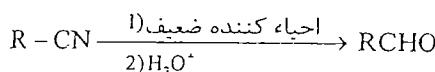
تمرین: در سری واکنش‌های زیر اجسام A و B و C به ترتیب کدام است؟



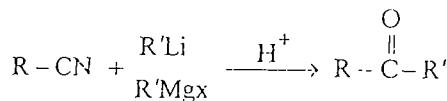
حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



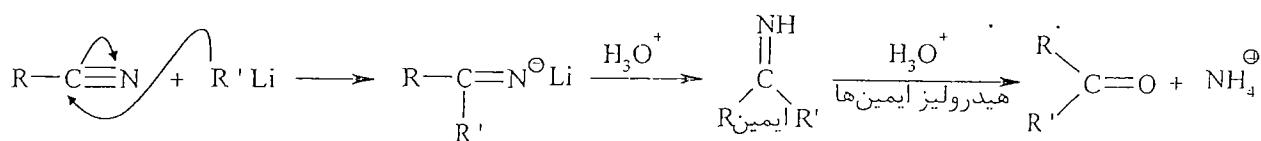
۳- احیا نیتریل‌ها: معرف‌های احیاکننده ضعیف مثل DIBAI را به الدهید و احیاکننده‌های قوی آن را به آنین نوع اول احیا می‌کنند.



۴- افزایش واکنش‌گرها آلی فلزی به نیتریل‌ها:

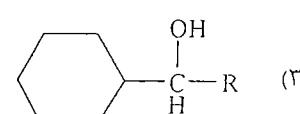
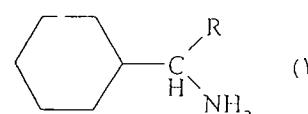
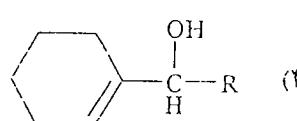
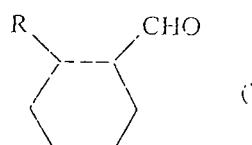
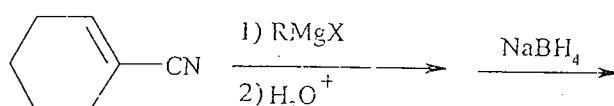


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



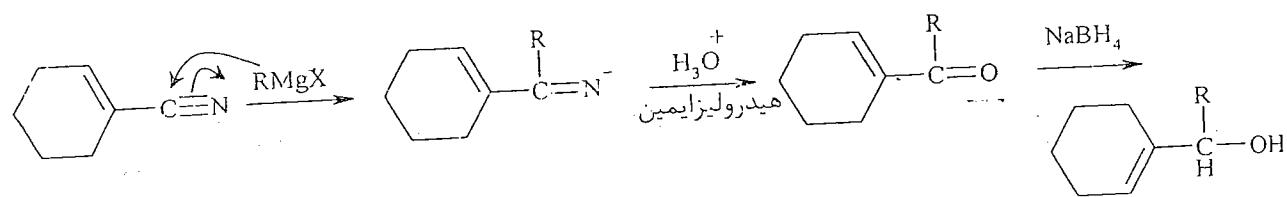
(ورودی ۷۵)

تمرین: محصول نهایی واکنش مقابله کدام است؟



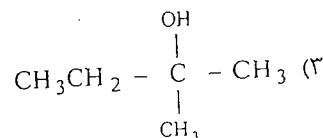
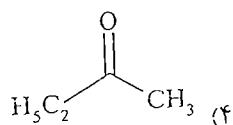
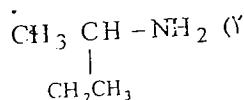
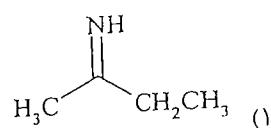
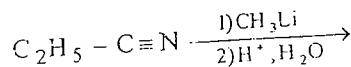
مئوسسه اموزش عالی آزاد پارس | اسیدهای کربوکسیلیک

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟

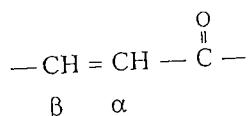
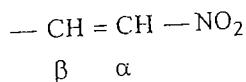
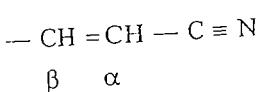
(۸۱) (ورودی)



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

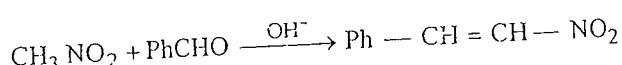
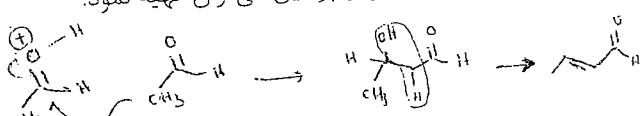
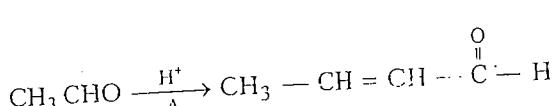
ترکیبات α و β -غیر اشباعی

در این ترکیبات پیوند دوگانه آلکن مزدوج با گروه کشنده مانند $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ قرار دارد.

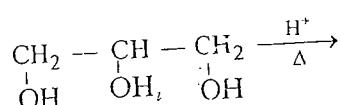


روش تهیه ترکیبات α و β -غیر اشباعی :

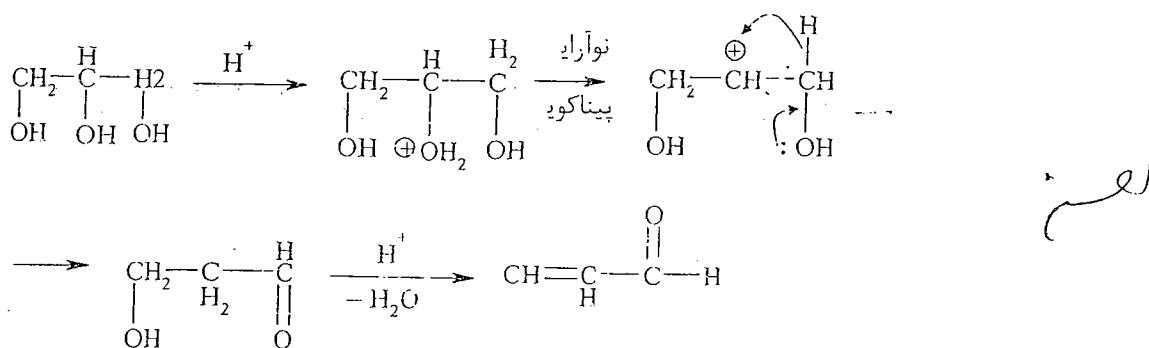
این ترکیبات را از تراکم‌های آلولی و پرکین می‌توان تهیه نمود.



تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟

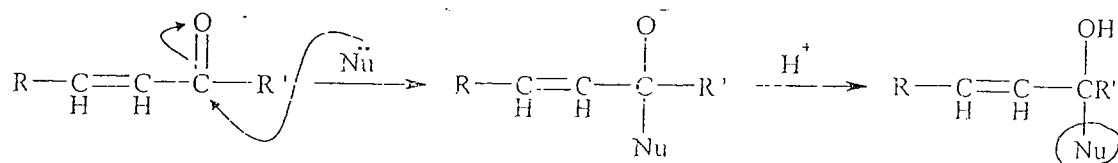
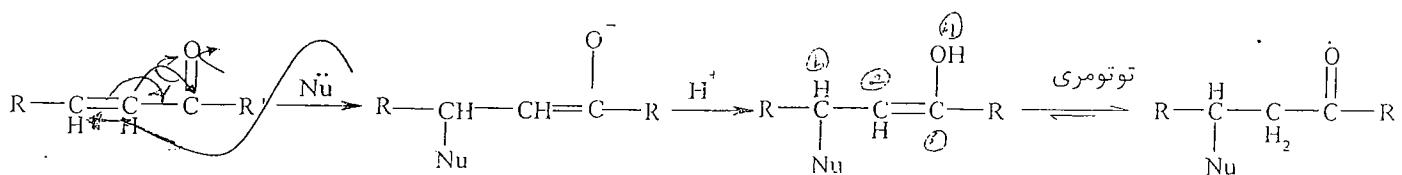


حل

واکنش‌های ترکیبات α و β -غیر اشباعی.

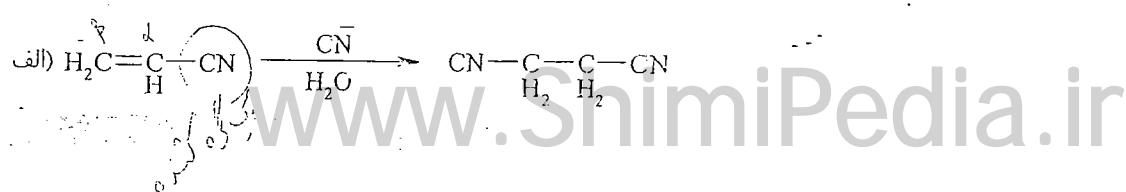
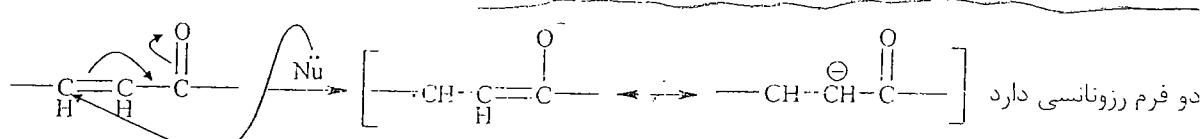
در این ترکیبات پیوند دوگانه آلکن متصل به گروه کشنده الکترون است. پس دانسیته الکترون روی آلکن‌ها برای جذب الکتروفیل کم است یعنی واکنش‌های افزایشی الکتروفیلی را انجام نمی‌دهند. ولی واکنش‌های افزایشی نوکلئوفیلی را به راحتی انجام می‌دهند. نوکلئوفیل می‌تواند به دو موقعیت اضافه شود:

۱- افزایش به گروه کربونیل:

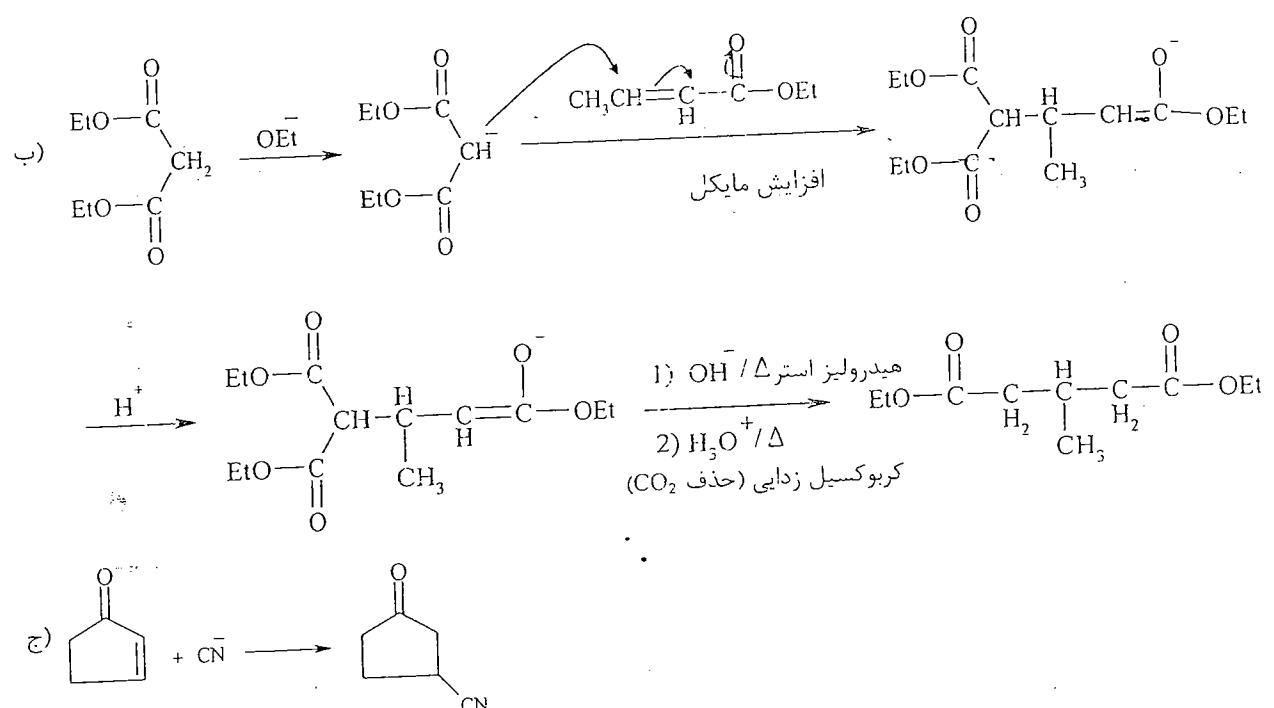
۲- افزایش به کربن β یعنی کربن سیستم مزدوج آلکنی:

نکات:

- ۱- به افزایش به کربن β در سیستم مزدوج افزایش، مایکل گفته می‌شود.
- ۲- حد واسط افزایش مایکل پایدارتر از حد واسط افزایش مستقیم را در افزایش مایکل دو فرم رزونانسی وجود دارد که کربانیون حاصل را پایدار می‌کند ولی در افزایش مستقیم را در این سیستم انجام می‌دهند.

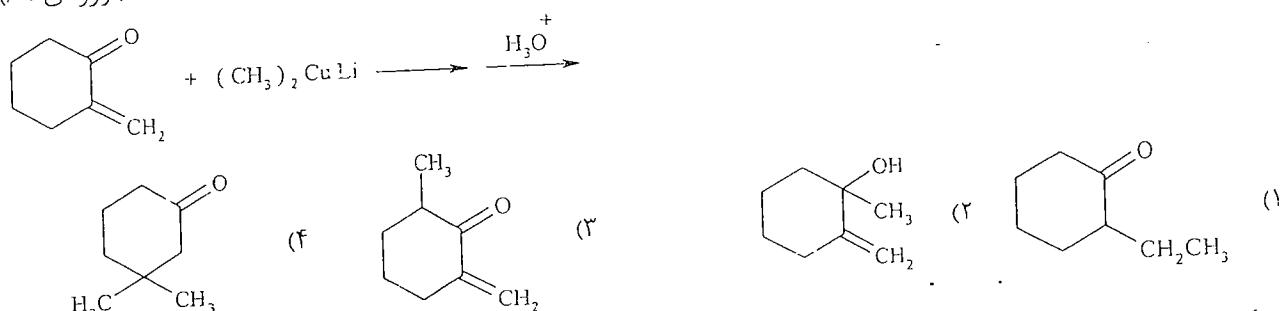


$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{CN}^-} \text{CN}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{CN})-\text{CH}_3$

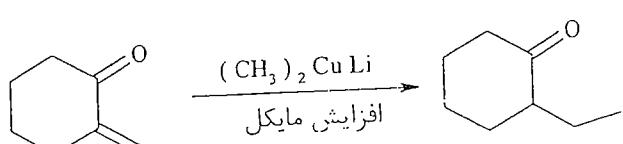


تمرین : ترکیب حاصل از واکنش زیر کدام است؟

(89, 509, 9)

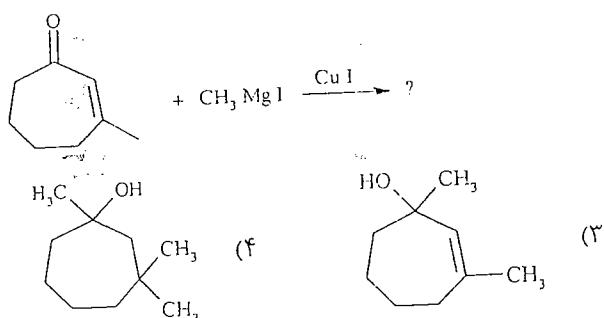


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



تمرین: محصول واکنش زیر کدام است؟

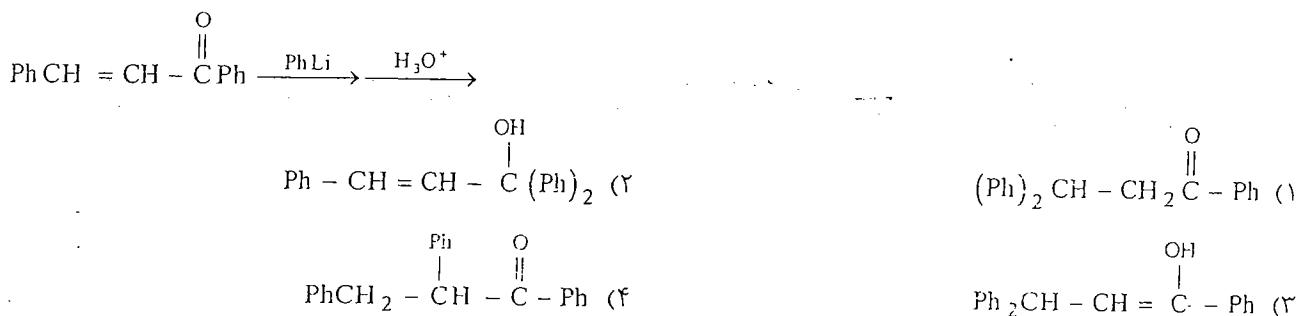
(۷۶) ورودی



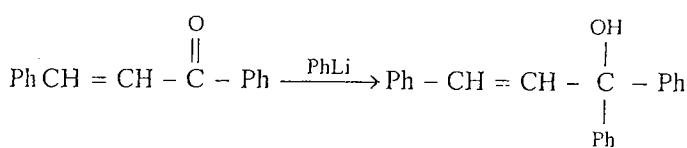
حل : گزینه صَحِّیح می باشد.

(ورودی ۷۷)

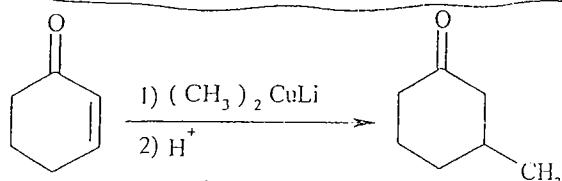
تمرین: محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



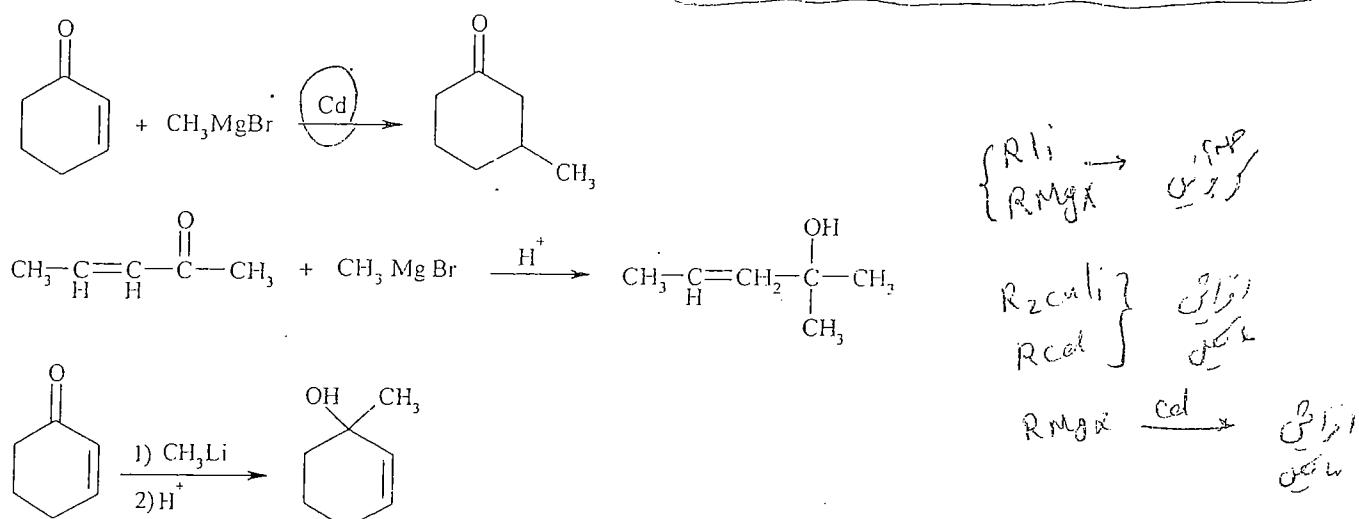
حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



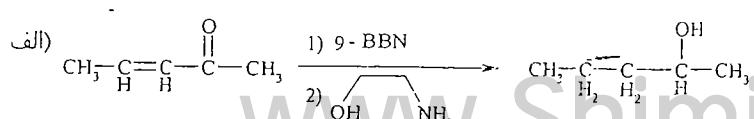
۳- ترکیبات آلی فلزی مس R_2CuLi و کادمیم R_2Cd افزایش مایکل را انجام می‌دهند. زیرا فعالیت R^\ominus در کنار فلز واسطه کم می‌شود ولی ترکیبات آلی فلزی، لیتیم (RLi) و واکنش‌گر گرینیارد (RMgX) به کربن کربونیل اضافه می‌شوند. مثال:

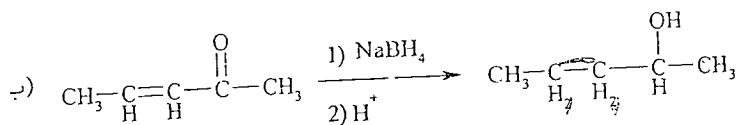


تذکر: CH_3MgBr با فلز Cd تبدیل به ترکیب آلی فلزی کادمیم می‌شود.

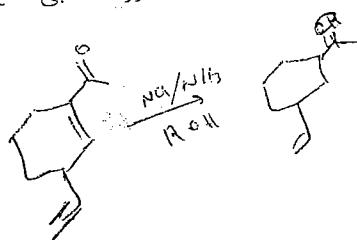


۴- ترکیبات احیا کننده $\text{LiAlH}(\text{OR})_3$ ، B_2H_6 ، ۹-BBN ، AlH_2R_2 ، NaBH_4 ، LiAlH_4 به گروه کربونیل را انجام می‌دهند. مثال:



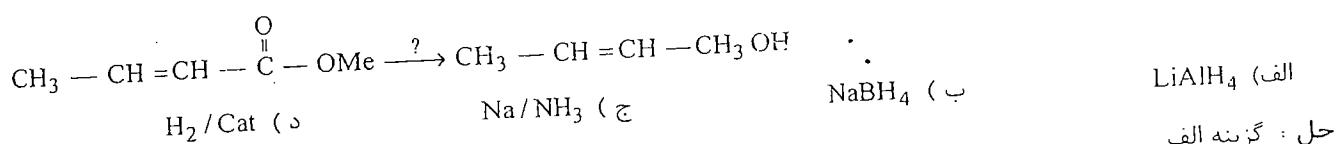


تذکر ۱ : فلزات گروه اول یا ملغمه آنها در حلال پروتیک مثل الکل پیوند دوگانه مزدوج با گروه کربونیل را به طور انتخابی احیا می‌کنند ولی قادر به احیای پیوند دوگانه غیرمزدوج نیستند.



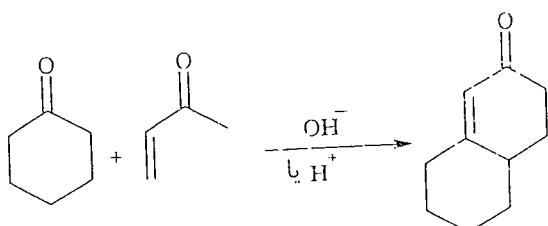
تذکر ۲ : H_2 در حضور کاتالیزور (هم پیوند دوگانه و هم گروه کربونیل) را اشباع می‌کند

تمرین : واکنش گر مناسب واکنش زیر چیست؟

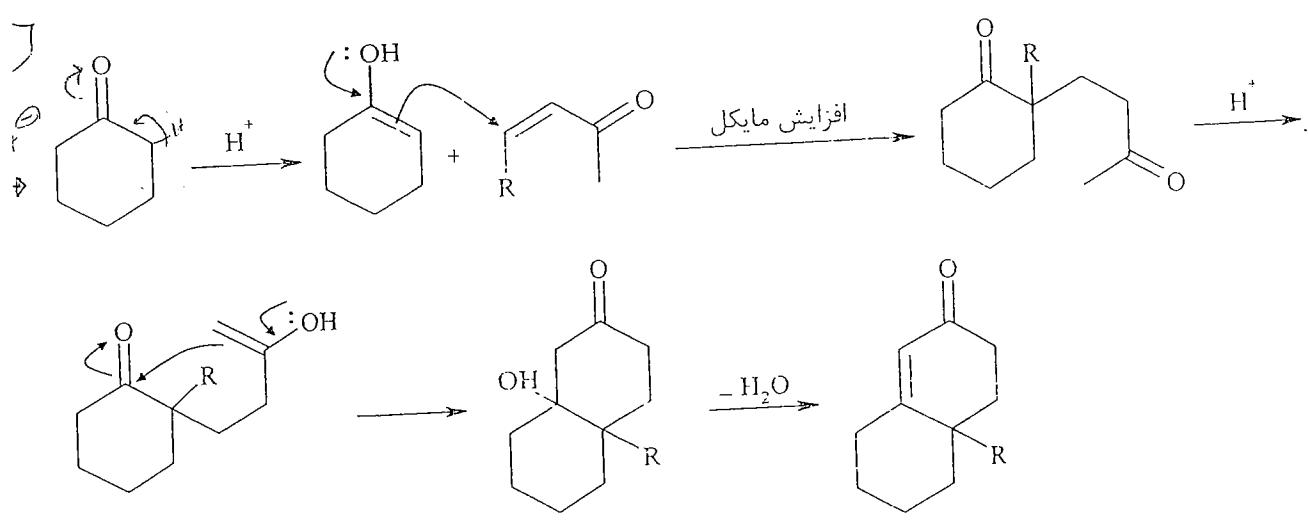


واکنش حلقه‌زایی رابینسون :

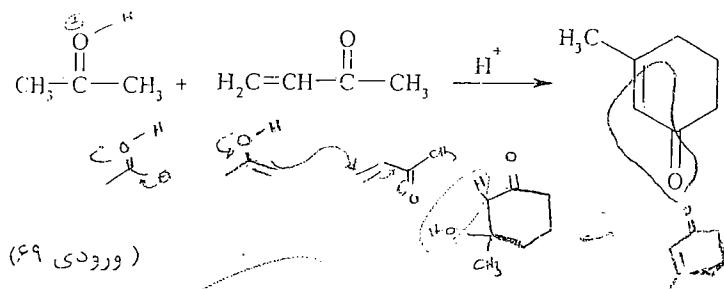
به واکنش متوالی افزایش مایکل ؛ تراکم آلدی درون مولکولی حاصل از یک انول یا انولات و یک سیستم α و β -غیراشباعی واکنش حلقه‌زایی رابینسون گفته می‌شود.



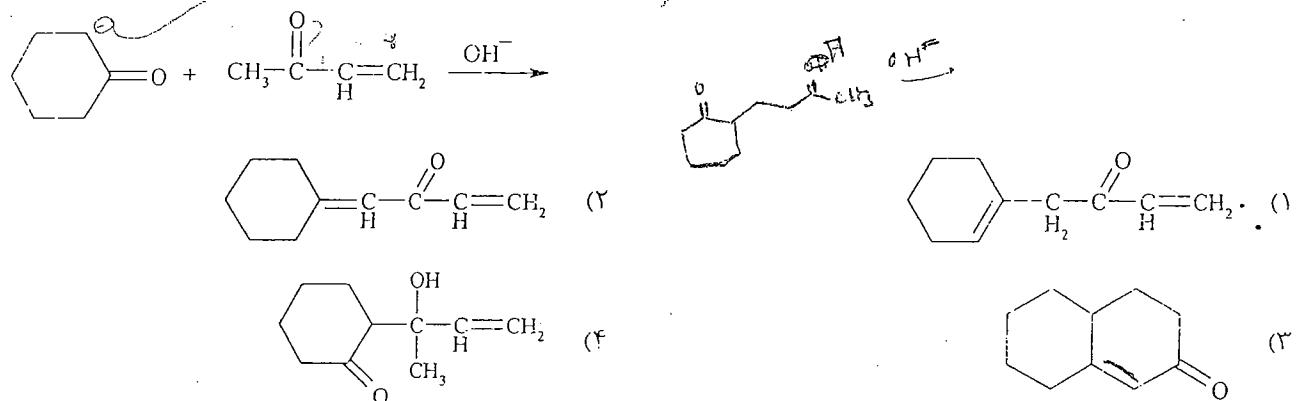
mekanisem ain va knesh be sot zir ast :



مثال:

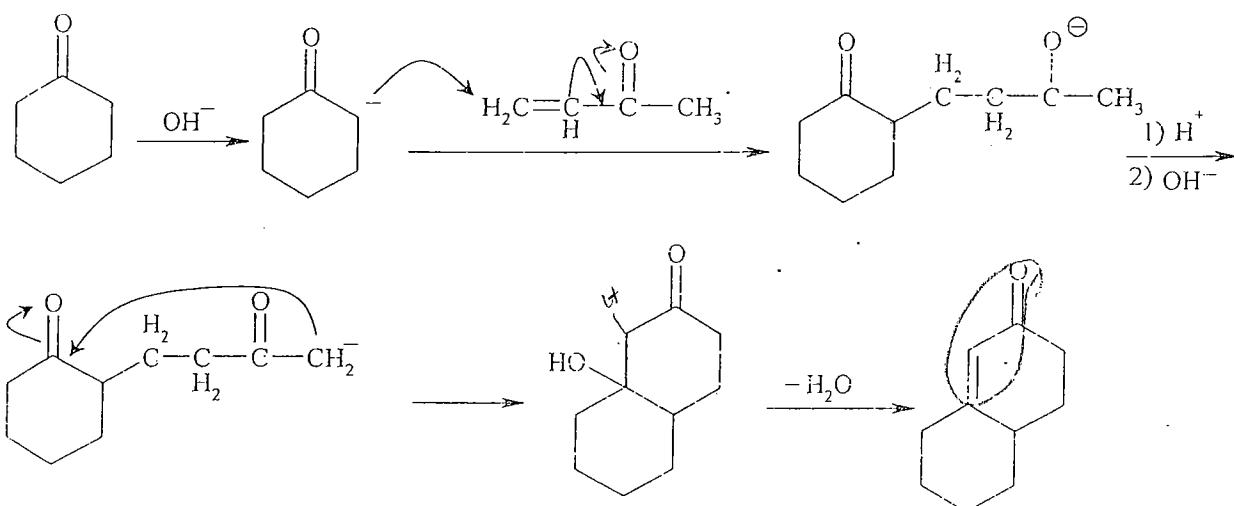


تمرین: محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



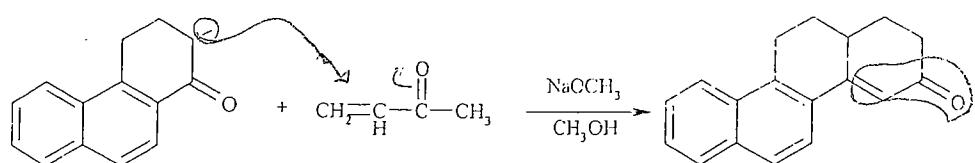
حل:

واکنش حلقه‌زایی رابینسون را نشان می‌دهد.



(ورودی ۷۹).

تمرین: واکنش‌های معروف تبدیل زیر کدام‌اند؟



۲) افزایش مایکل، آسیل دار شدن فریدل - کرافتس

۴) افزایش مایکل، تراکم آلدولی

(۱) تراکم آلدولی، افزایش مایکل

(۲) تراکم آلدولی، حلقوی شدن رابینسون

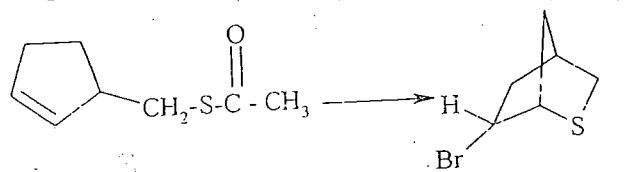
حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

مرحله اول شامل افزایش مایکل و مرحله دوم شامل تراکم آلدولی است.

سوالات پایان فصل هشتم

۱ - چگونه می توان تبدیل مقابله را انجام داد؟

(ورودی ۷۳)



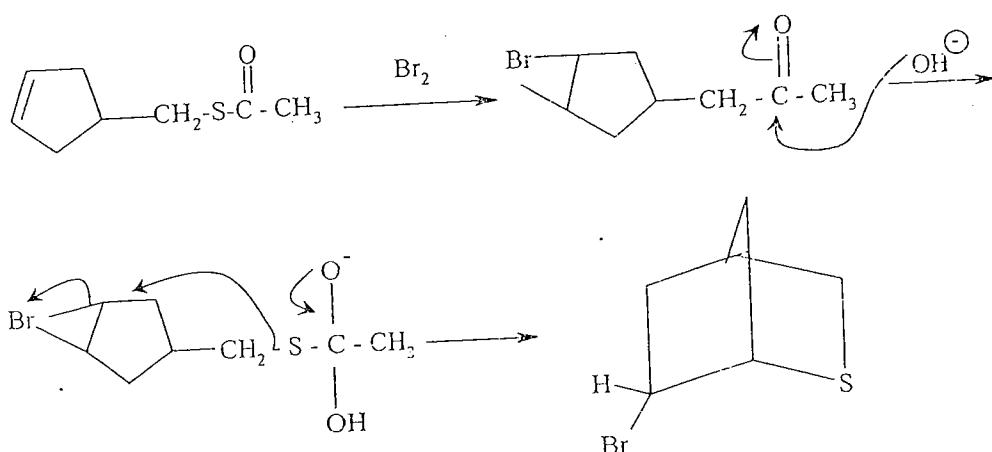
HBr (f)
دما

NBS (۱)

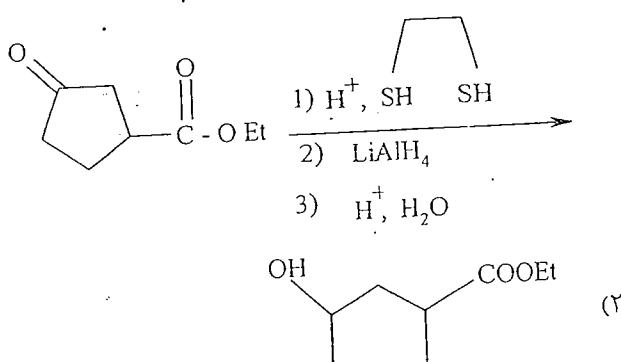
1) $\frac{\text{Br}_2}{\text{CCl}_4}$ (۱)
2) $\frac{\text{KoH}}{\text{H}_2\text{O}}$

$\frac{\text{Br}_2}{\text{CCl}_4}$ (۱)

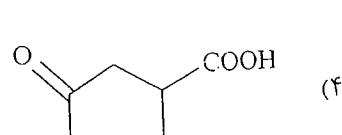
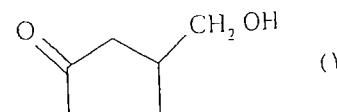
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد



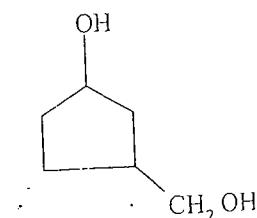
۲ - محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟



۱) H^+ , SH, SH
۲) LiAlH_4
۳) H^+ , H_2O

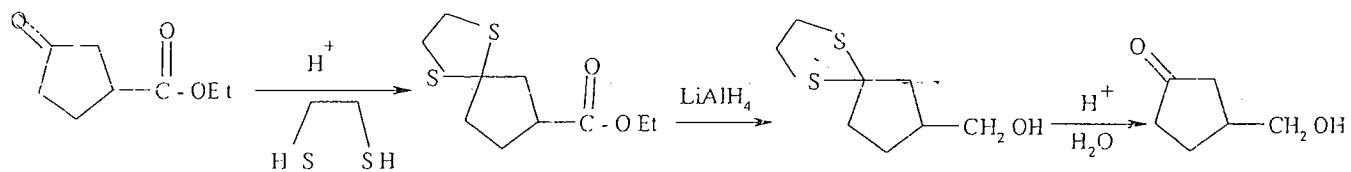


(۲)



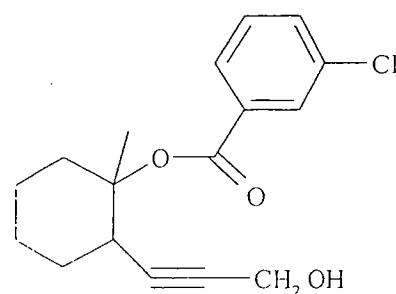
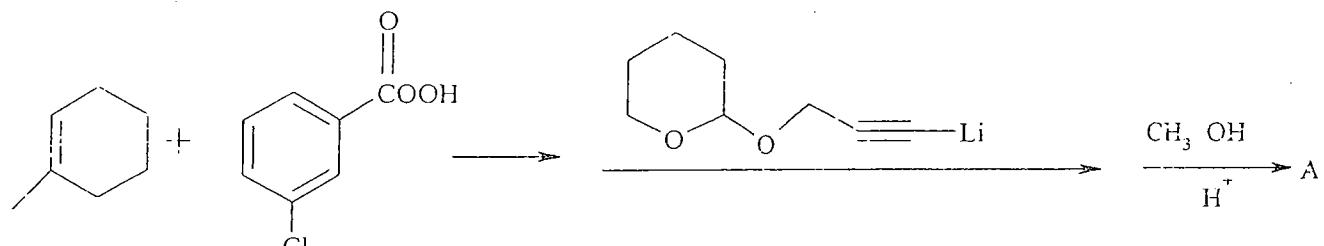
(۳)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

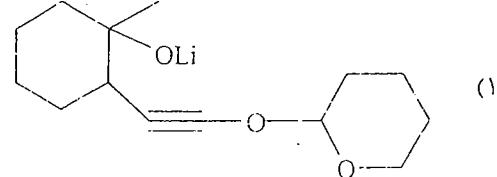


(۸۴) (ورودی)

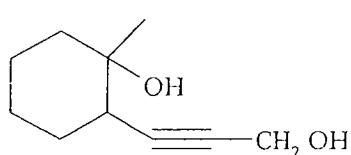
کدام است؟ A - ۳



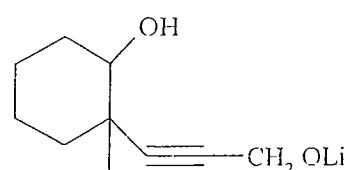
(۳)



(۱)

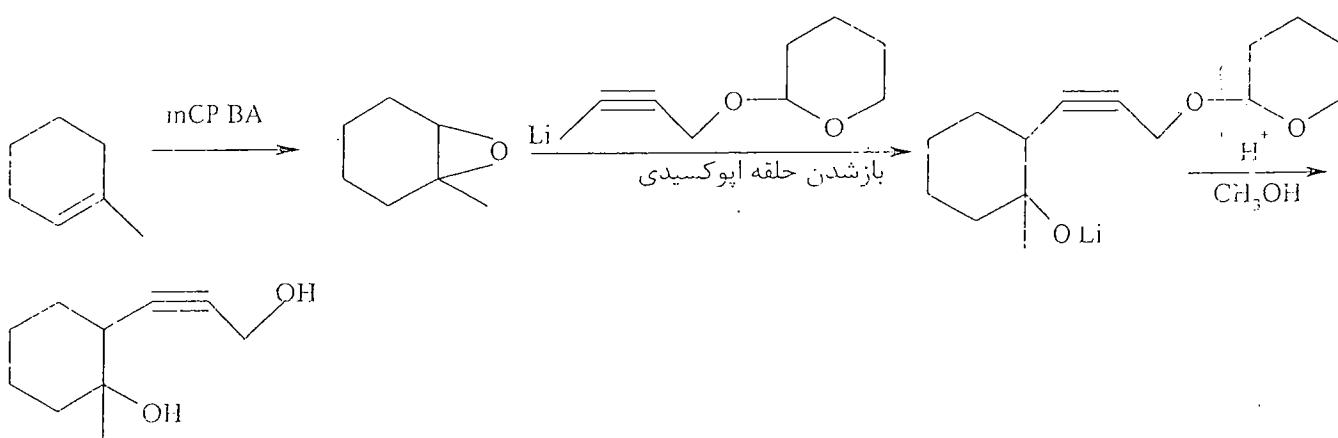


(۴)



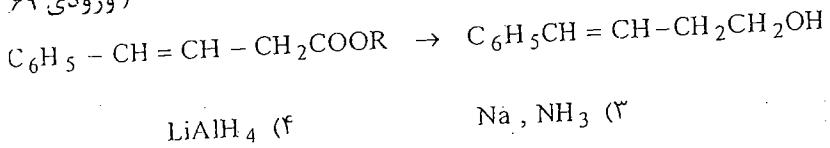
(۵)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



۴ - شرایط تبدیل زیر کدام است؟

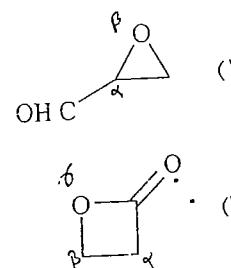
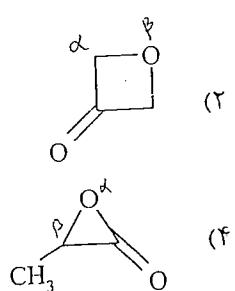
(ورودی ۶۹)



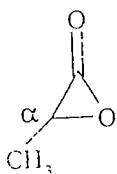
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

۵ - آلفا - لاکتون کدام است؟

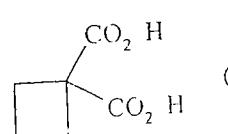
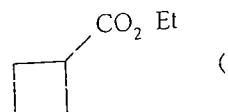
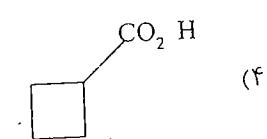
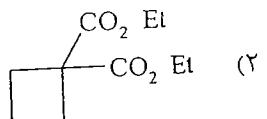
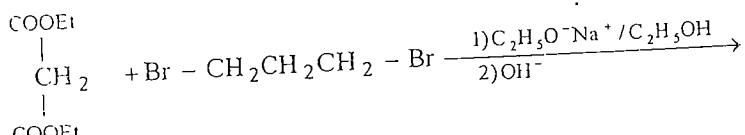
(ورودی ۷۳)



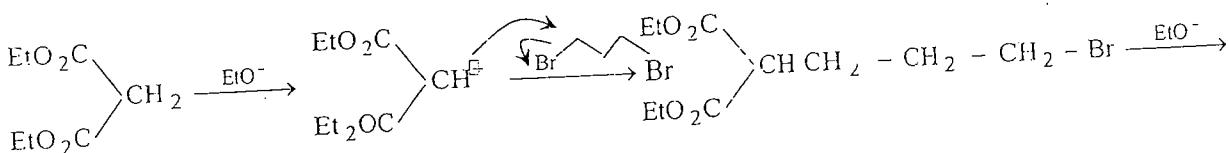
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

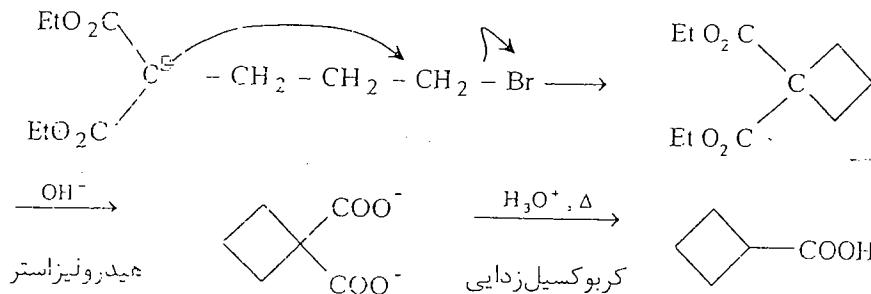


(ورودی ۶۸)

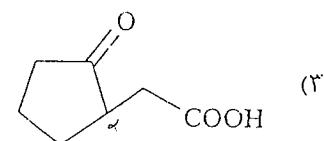
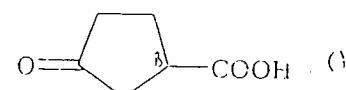
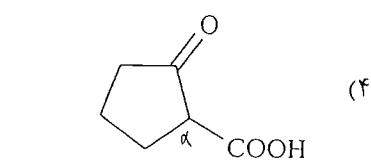
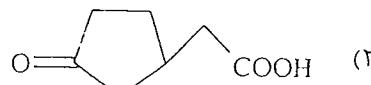


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



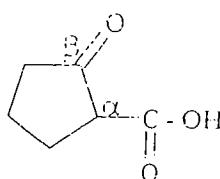


(وردی ۸۰)

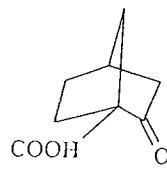
۷ - کدام ترکیب در اثر حرارت سریع تر CO_2 از دست می‌دهد؟

حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

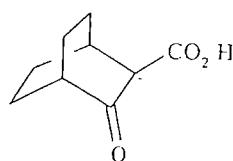
اگر روی کربن β نسبت به گروه اسیدی گروه کشنده رزونانسی مثل NO_2 و $\text{C}=\text{O}$... باشد به راحتی CO_2 از دست می‌دهد.



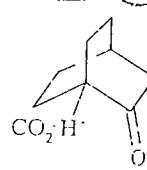
(وردی ۸۴)

۸ - ترتیب سرعت حذف گروه کربوکسیل (COOH) در ترکیب‌های زیر کدام است؟

(A)

 $c > a > b$ (۱)

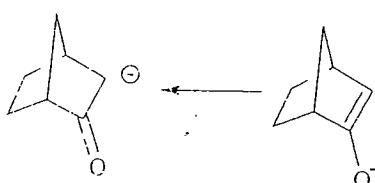
(B)

 $b > c > a$ (۲)

(C)

 $b > a > c$ (۳) $a > c > b$ (۴)

حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

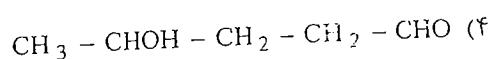
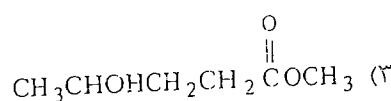
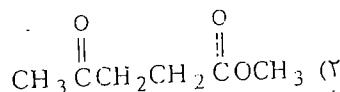
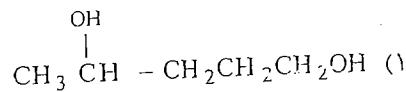
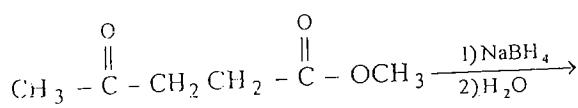
هر کدام بتواند بازمندی حاصل از گروه کربوکسیل را بهتر مستقر و پایدار کند راحت‌تر CO_2 از دست می‌دهد.

در مورد ترکیب a و c امکان فرم رزونانسی نشان داده شده وجود ندارد زیرا روی پل نمی‌تواند باند دوگانه قرار بگیرد. این امکان

برای ترکیب a به دلیل کوچک‌تر بودن پل، کمتر است.

۹ - محصول واکنش مقابله کدام است؟

(ورودی ۷۶)

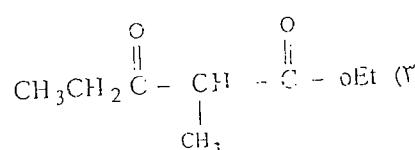
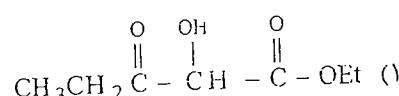
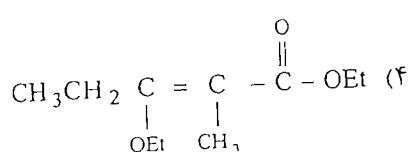
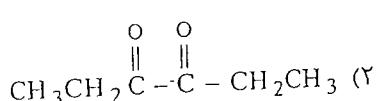


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

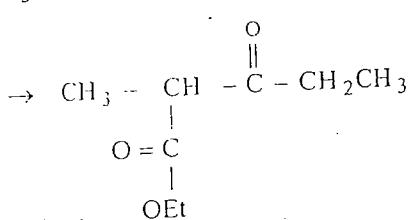
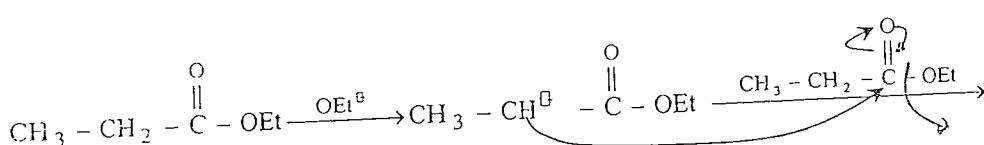
سدیم بورهیدرید الکلیدها و کتون ها را به طور انتخابی در حضور استرها احیاء می کند

۱۰ - محصول اصلی واکنش تراکمی کلایزن ترکیب اتیل پروپیونات در مجاورت سدیم اتوکسید کدام است؟

(ورودی ۶۹)

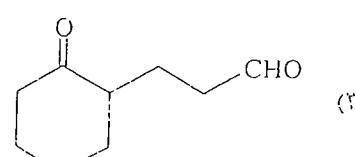
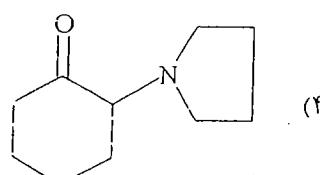
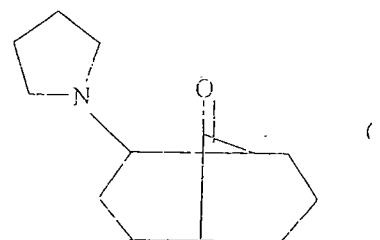
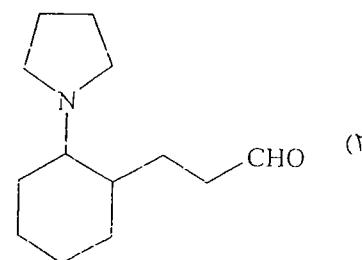
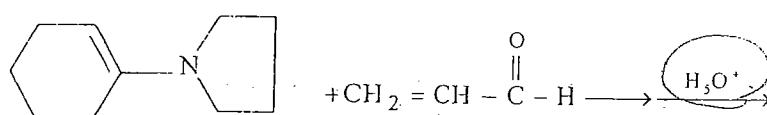


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

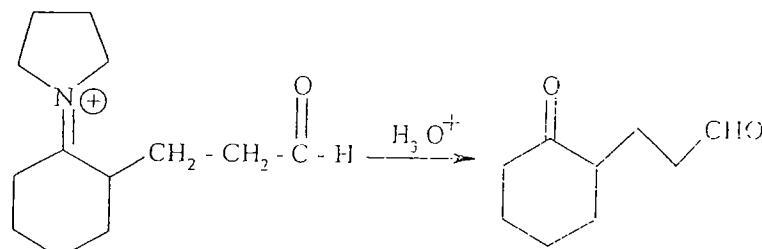
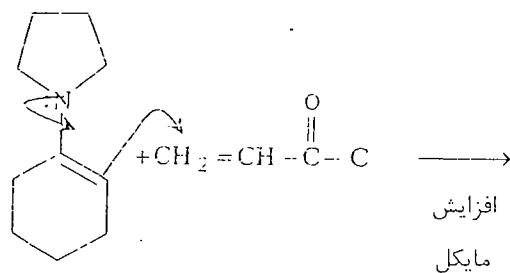


(ورودی ۷۰)

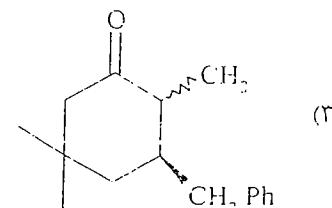
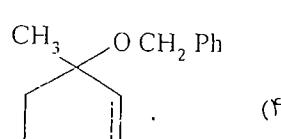
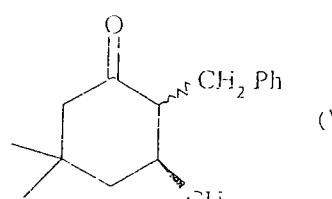
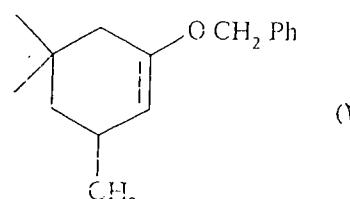
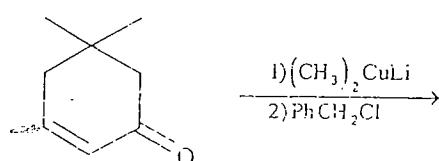
۱۱ - کدام یک از ترکیب‌های زیر است؟



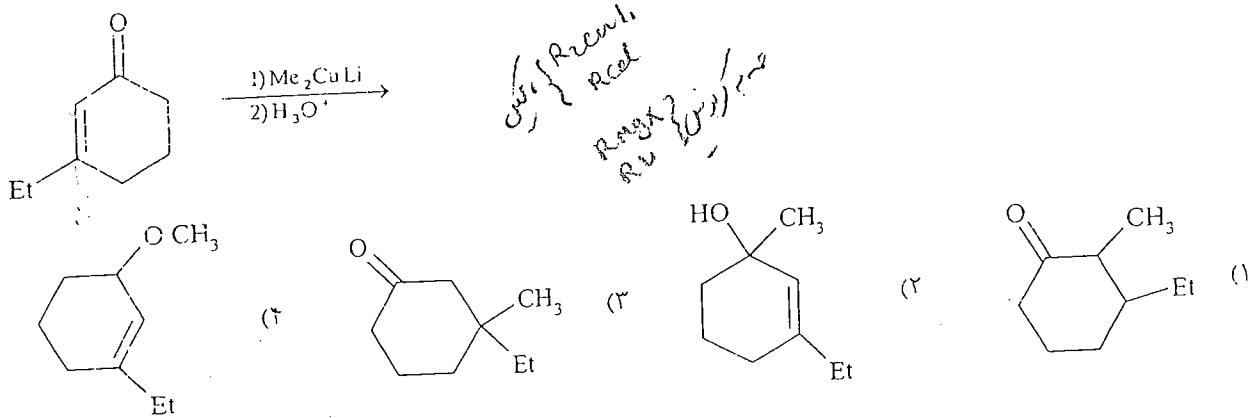
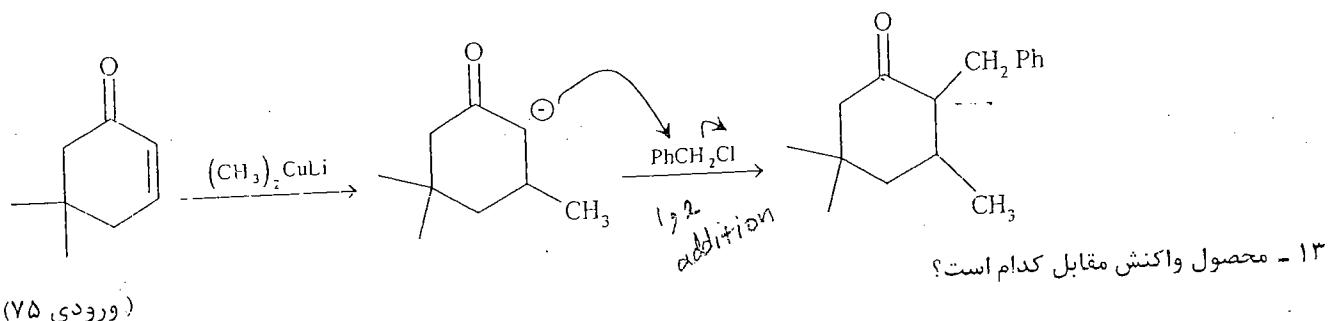
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



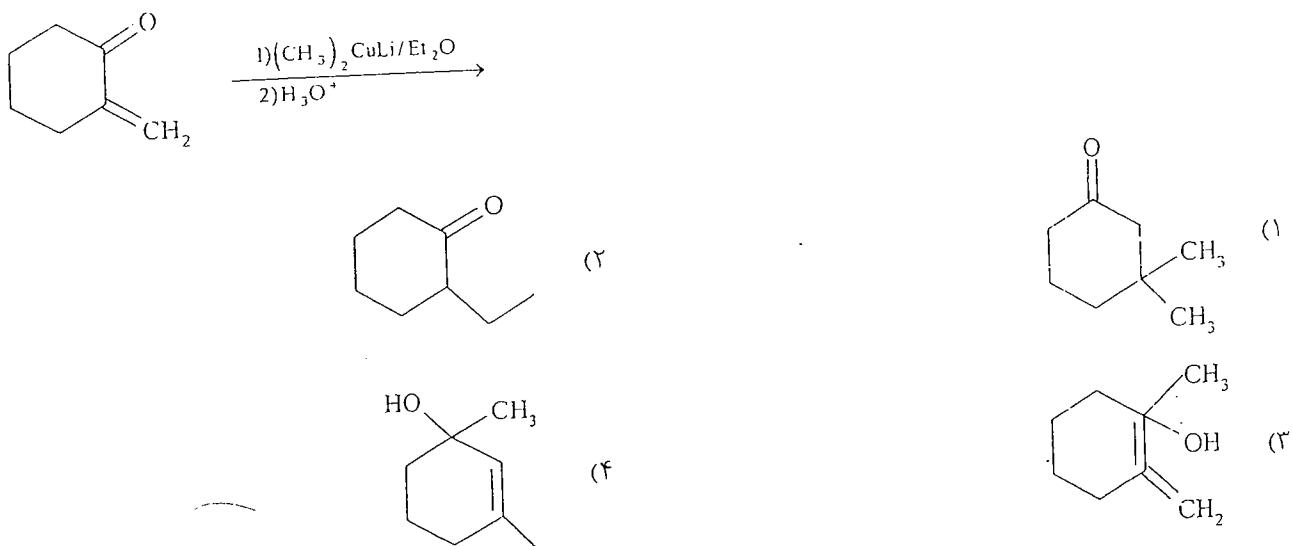
۱۲ - محصول اصلی واکنش مقابله کدام است؟



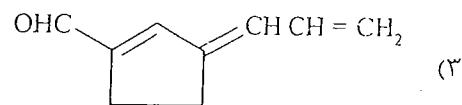
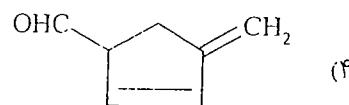
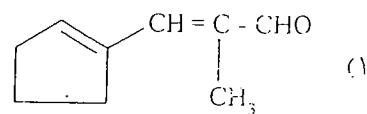
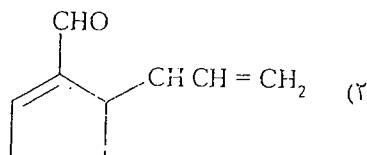
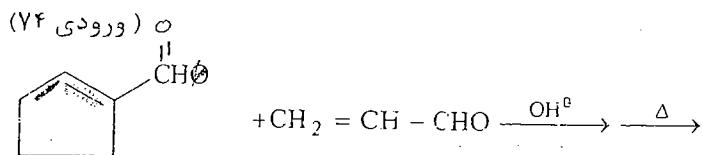
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



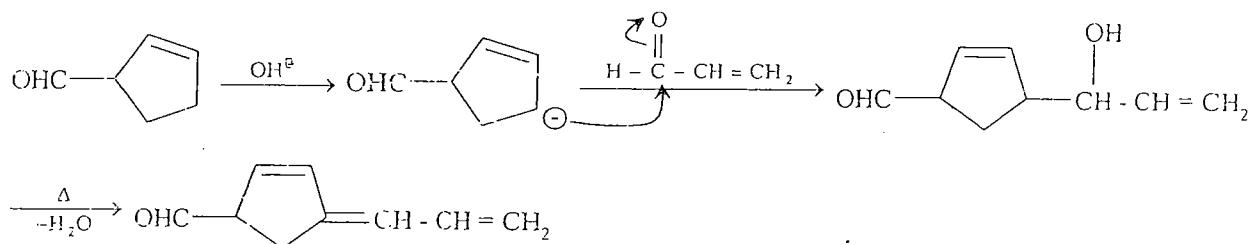
(ورودی) ۷۸



۱۵- مجموع نهایی واکنش مقابل کدام است؟

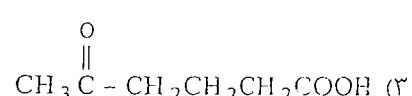
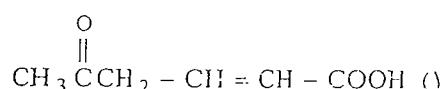
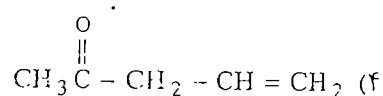
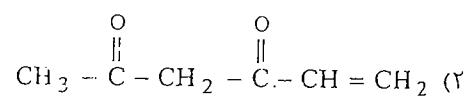
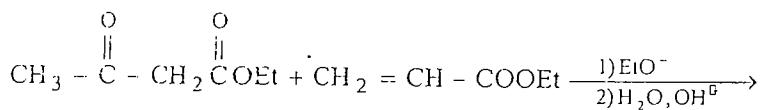


حل : نظریه ۳ صحیح می باشد.

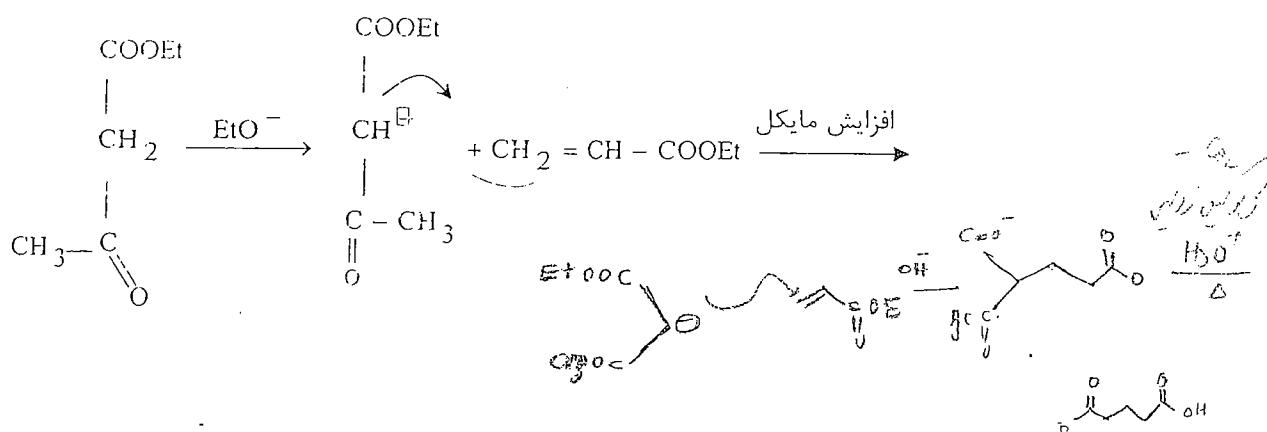


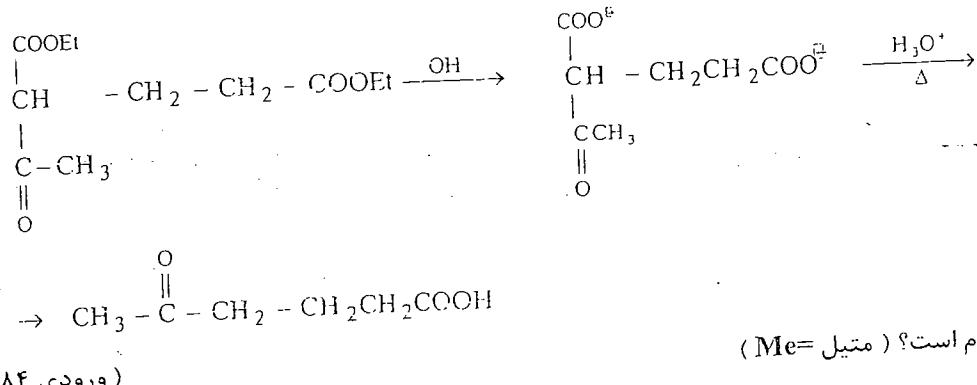
(۷۷) وردی

۱۶- محصول و اکنیش‌های مقابل کدام است؟

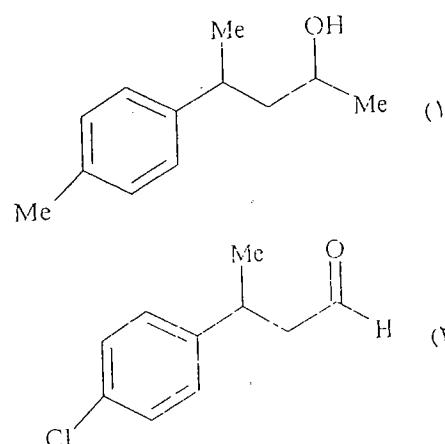
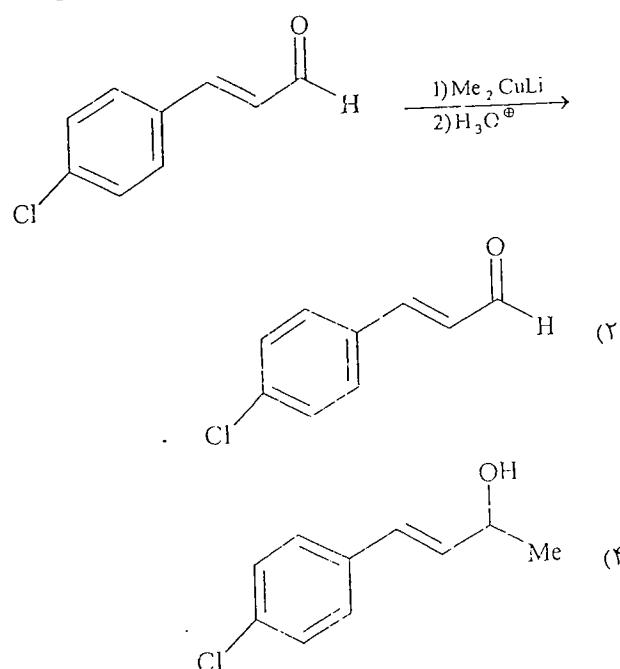


حل : گزینه A صحیح نیست.





۱۷ - محصول اصلی واکنش‌ها کدام است؟ (متیل = Me)

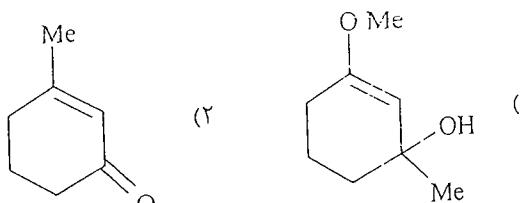
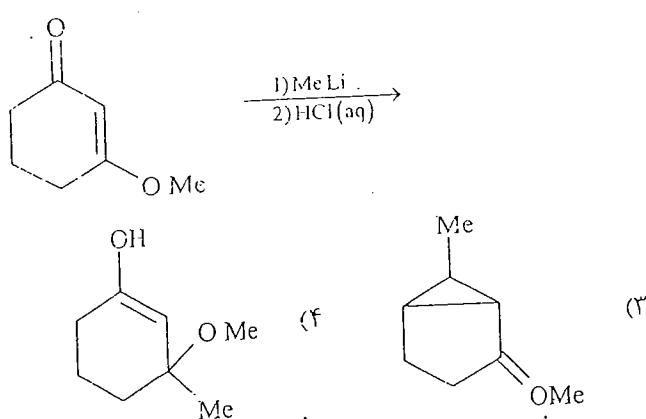


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

افراش مایکل انجام شده است.

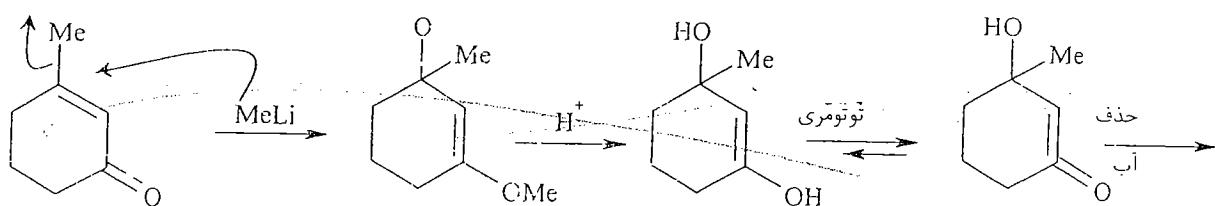
۱۸ - محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۸۴)

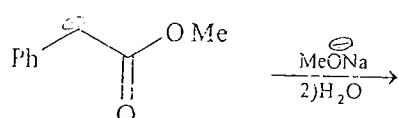




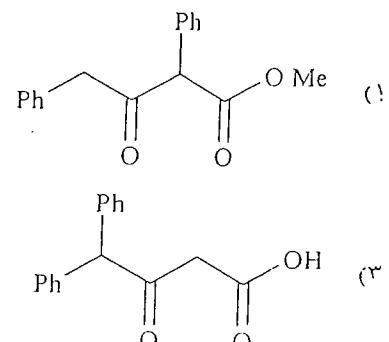
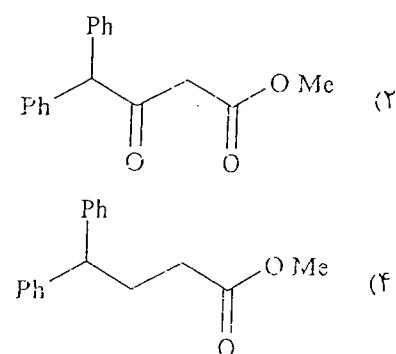
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



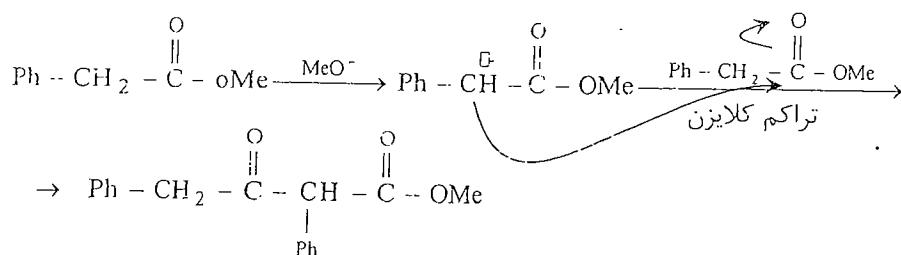
(ورودی ۸۴)



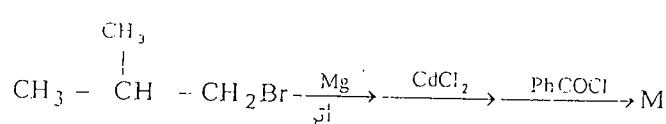
۱۹ - محصول واکنش زیر کدام است؟ (فنیل = Ph و متیل = Me)



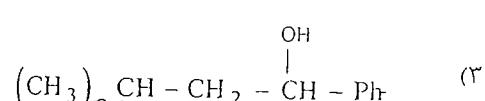
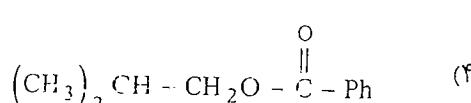
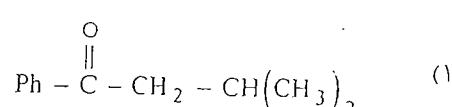
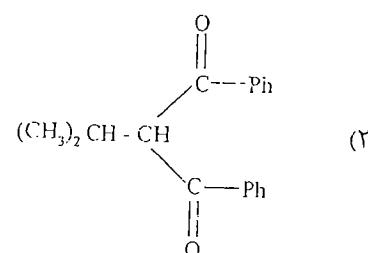
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



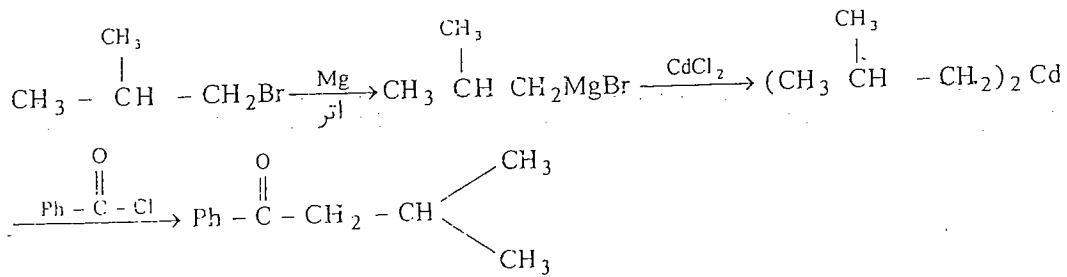
(ورودی ۷۳)



۲۰ - محصول نهایی M در سری واکنش‌های مقابل کدام است؟

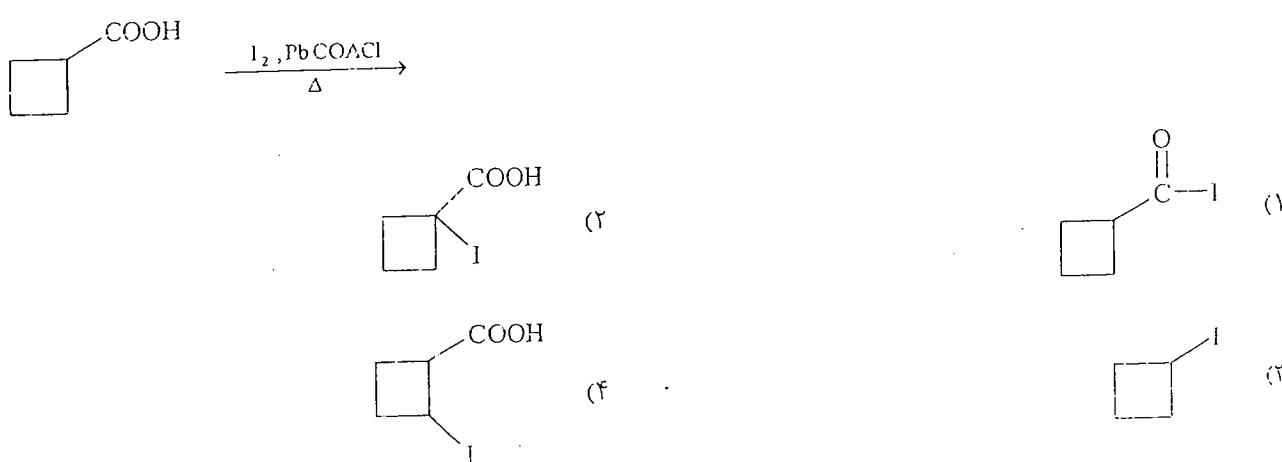


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



(VII- ω_{gas})

۲۱ - محصول اصلی و اکنون مقابله عبارت از:

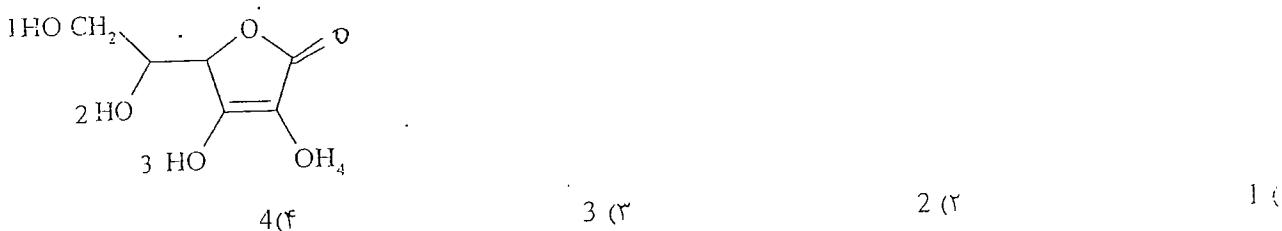


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

واکنش هانزِ دیکر (متن درس)

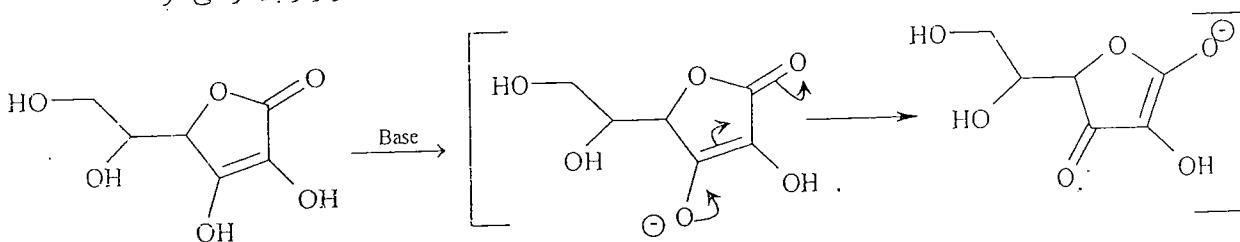
۲۲ - اسیدی ترین هیدروژن نشان داده شده در ترکیب زیر کدام است؟

(۸۵) ورودی

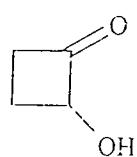
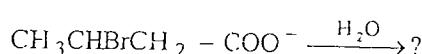


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

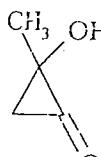
بار سفی حاصل از خروج H^+ (هیدروژن ۳) به راحتی با فرمهای روزانه‌ی نمایش داده شده در زیر پایدار می‌شود.



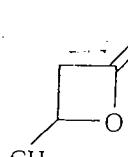
(ورودی ۲۳)



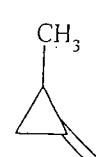
(۱)



(۲)



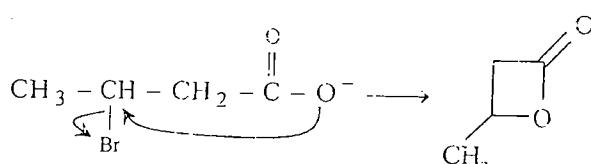
(۳)



(۴)

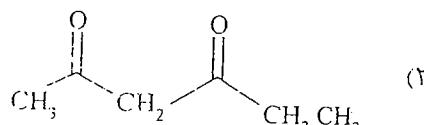
۲۳ - محصول عمده واکنش مقابله کدام است؟

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

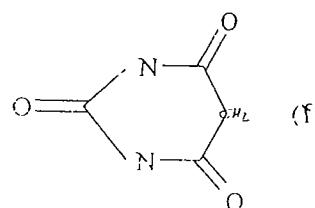


(ورودی ۶۹)

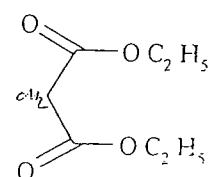
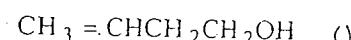
۲۴ - کدامیک از ترکیبات زیر خاصیت توتومری نشان نمی دهدند؟



(۱)



(۲)

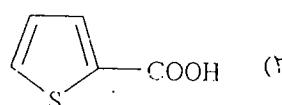
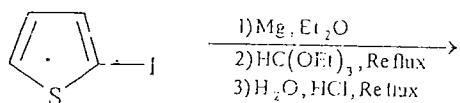


(۲)

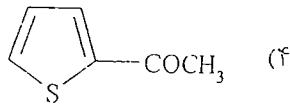
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

محصول واکنش زیر کدام است؟

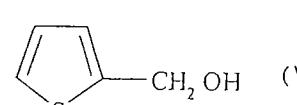
(ورودی ۶۹)



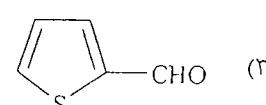
(۱)



(۲)

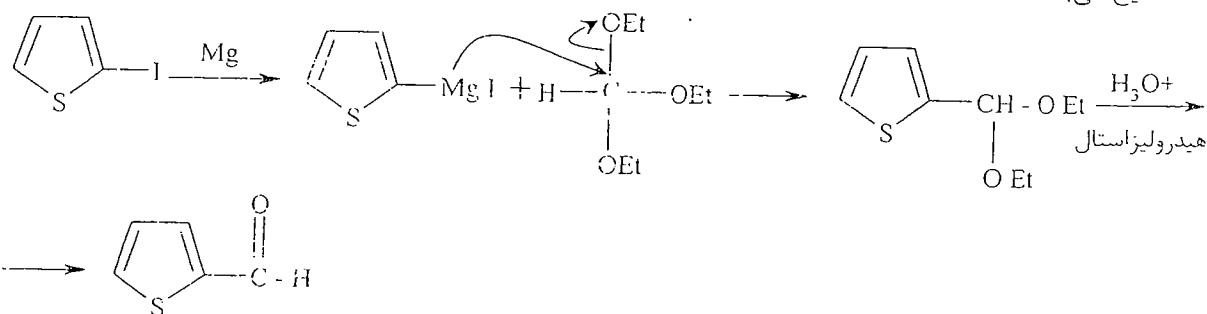


(۱)

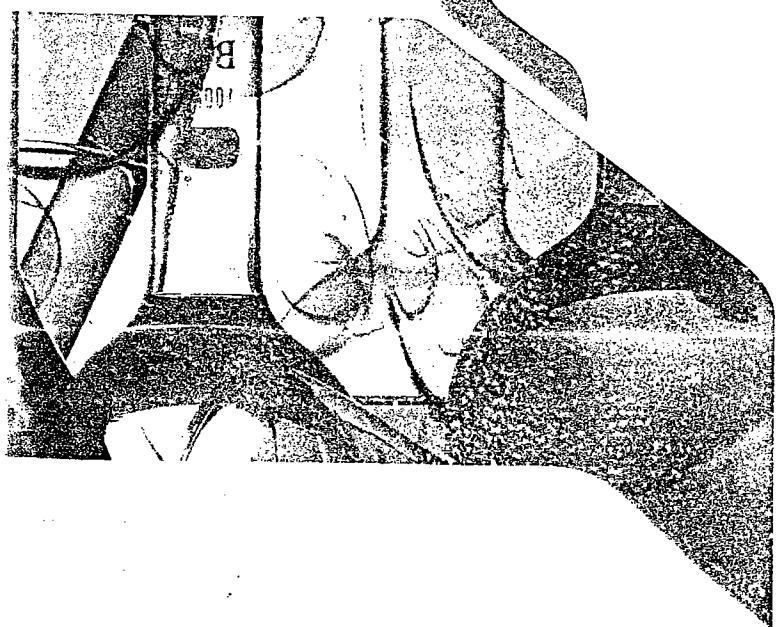


(۲)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



www.ShimiPedia.ir



John
John