

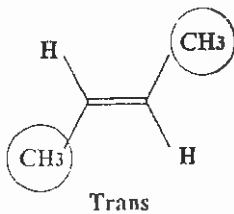
فصل چهارم

آلکن‌ها

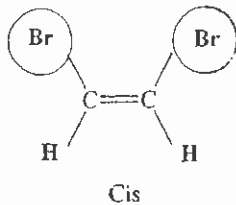
آلکن‌ها ترکیباتی به فرمول مولکول $C_n H_{2n}$ هستند. در آن‌ها پیوند π حاصل از همپوشانی جانبی دو اوربیتال p وجود دارد. به دلیل ممانعت از چرخش حول پیوند دوگانه آلکن‌ها به صورت دو ایزومر هندسی سیس و ترانس وجود دارند.

ب A

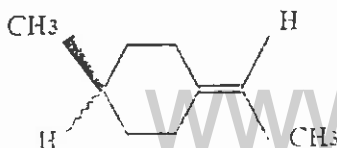
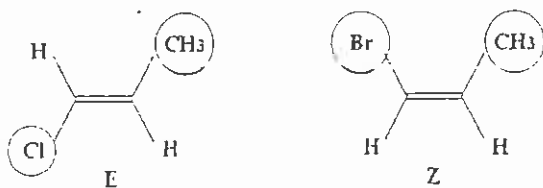
نکات:



(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:

بدی (۷۱)

RX + :

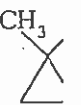
RX+

بدی (۷۱)

باد اولیه

یعنی

بدی (۷۸)



(A)

بدی (۷۹)

a)

۶- اثر (ورزشی ۷۰)

(الکیل

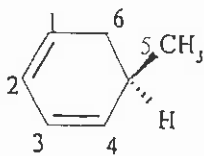
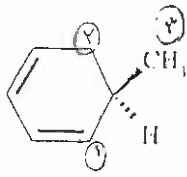
بهتری

تمرین

بیش

می

شاید



تمرین : نام ترکیب زیر بر طبق قاعده آیوپاک چیست؟

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

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

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

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

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

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

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

روش های تهیه آلکن ها :

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

الف - واکنش های حذفی E2 یا حذف ۱ و ۲ یا حذف β: پروتوژن شدن می شود
 و نوع می باید است
 ویژگی های این واکنش عبارت است از:

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

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

✓ 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 حذفی E2 به شدت کاهش می یابد. این مسئله نشان دهنده این واقعیت است که پیوند C-H در مرحله تعیین کننده سرعت شکسته می شود.

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

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

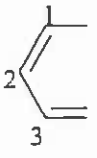
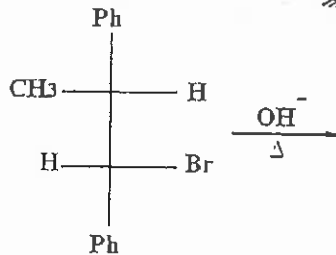
۵- ترتیب شرکت آلکیل هالیدها به صورت $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ است. نوع 3° سریعتر واکنش می دهد زیرا آلکن حاصل از آن، پایدارتر است.

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

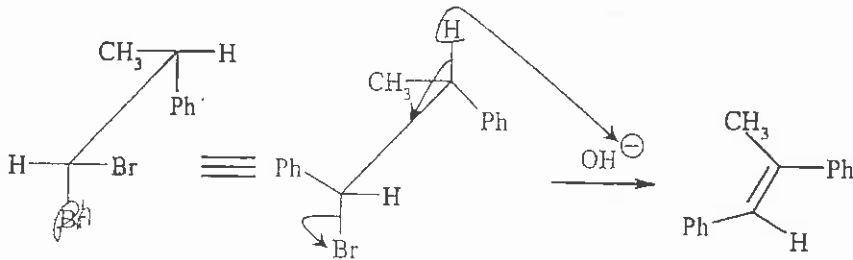


تمرین ۱: علت اثر ایزوتوپی چیست؟ D جرمی دو برابر H دارد پس پیوند C-D قویتر از C-H است. در نتیجه شکستن آن انرژی بیشتری از شکستن پیوند C-H لازم دارد و اگر این شکستن در مرحله تعیین‌کننده سرعت باشد باعث کاهش سرعت کل واکنش می‌شود.

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

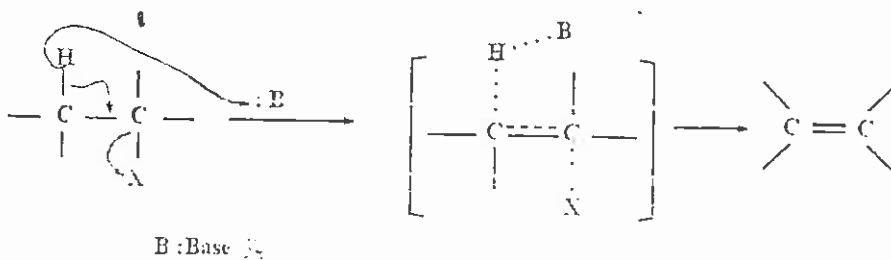


ابتدا فرم فیشر را به فرم ساوهورس تبدیل می‌کنیم و سپس H و Br را با چرخش حول پیوند ساده کربن - کربن در زاویه 180 نسبت به هم قرار می‌دهیم.



E1CB

مکانیسم حذف E2 :



(Base)

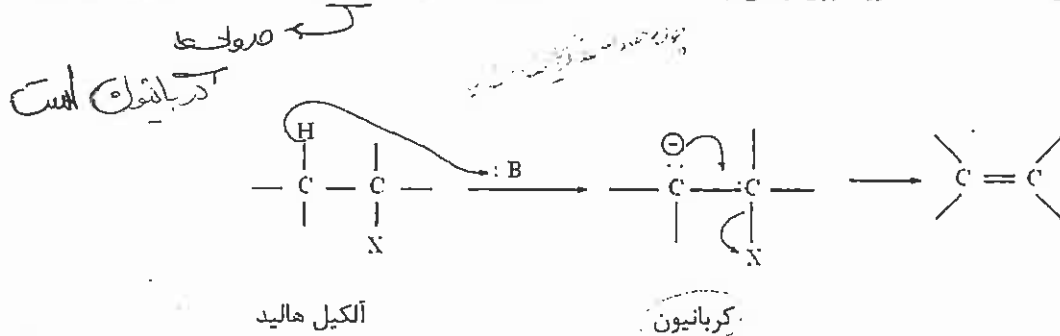
تعویض تعیین

نکات :

- برای انجام حذف E2 حتماً باید هیدروژن و گروه ترک‌کننده آنتی باشد. در سیستم زنجیری این شرط با چرخش مهیا می‌شود ولی در سیستم‌های حلقوی اگر این شرط مهیا نباشد امکان چرخش وجود ندارد. در نتیجه واکنش انجام نمی‌شود.
- برای حذف E2 لازم است که محلول KOH تکثر است.

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

۳-
به حال



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

نکات

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

۱- وقت

وقتی

حالت

۲- در

۳- در

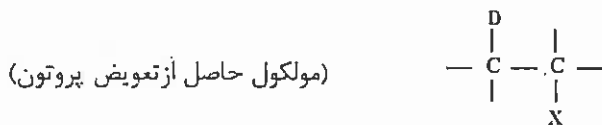
باشد.

آلکن

شرکت

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

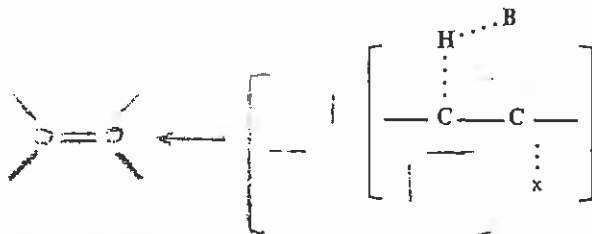
به جای OH^- از OD^- در حلال D_2O استفاده شد. اگر مسیر E1CB صحیح باشد کربانیون حاصل شده به عنوان یک باز قوی می‌تواند از D_2O ، D^+ جذب کند یعنی تعویض پروتون صورت می‌گیرد. پس اگر مکانیسم E1CB صحیح باشد مولکولی را خواهیم داشت که در آن به جای پروتون (H) دوتریم (D) نشسته است یعنی تعویض پروتون صورت می‌گیرد.



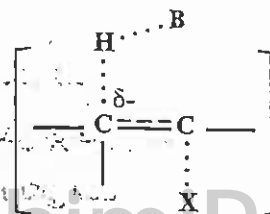
اگر چنین ماده‌ای مشاهده نشد پس واکنش از مکانیسم E2 انجام می‌شود. همچنین اگر مکانیسم E1CD صحیح باشد اثر عنصری مشاهده نمی‌شود زیرا در مرحله تعیین کننده سرعت که مرحله تشکیل کربانیون است، شکستن پیوند C-X اتفاق نمی‌افتد.

حالت‌های گذار واکنش E2 :

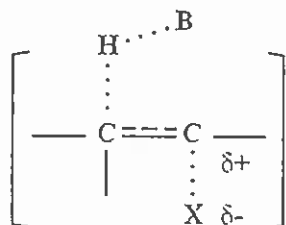
۱- حالت گذار متقارن: در این حالت گذار، به همان اندازه‌ای که پروتون از کربن فاصله گرفته است، هالوژن نیز از کربن فاصله گرفته است.



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



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



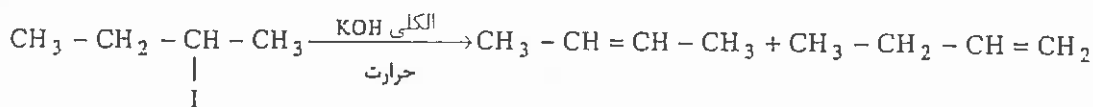
B : Base باز

نکات،

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

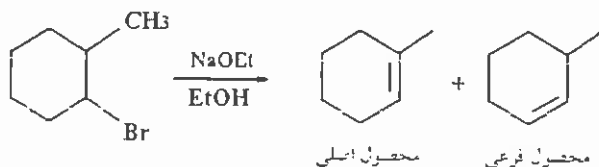
۲- در حذف E2 پروتون و هالوژن باید آنتی باشند.

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



محصول اصلی

محصول فرعی



اینسیم به

در این

باز قوی

خواهیم

روتون

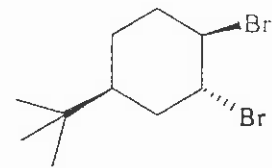
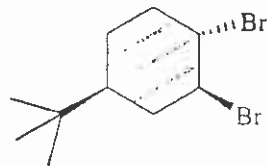
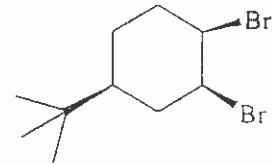
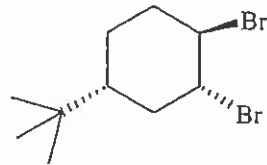
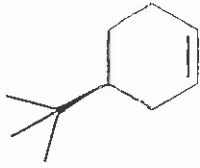
نصری

فاصله

کربن

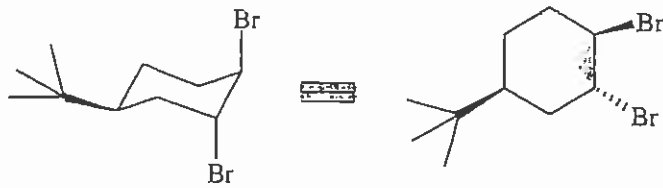
(ورودی ۸۱)

تمرین : در واکنش حذف Br_2 توسط I^- کدام ترکیب سریعتر محصول زیر را تشکیل می‌دهد؟

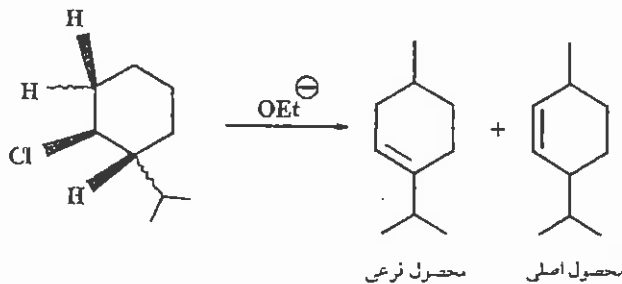


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

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

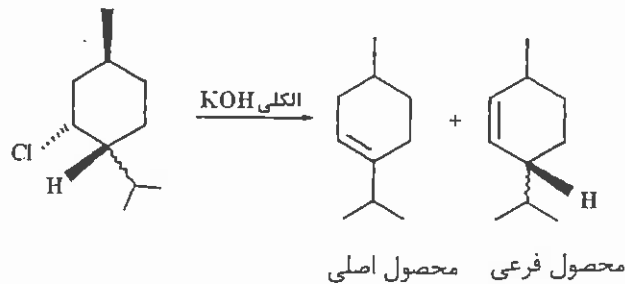


۴- در واکنش‌های حذف E_2 شرط آنتی بودن پروتون و گروه ترک کننده مهم‌تر از شرط منطبق بودن بر قاعده سایترف است. یعنی در حذف E_2 پروتون و گروه ترک کننده حتماً باید آنتی باشند. مثال:



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

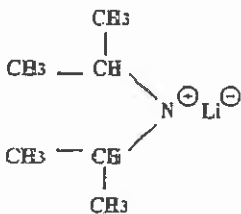
توجه! اگر گروه ترک کننده در صورتی که در جای مناسبی قرار نگیرد، حذف می‌شود و در صورتی که در جای مناسبی قرار گیرد، حذف نمی‌شود.



ودی (۸۱)

تذکر : مواردی وجود دارند که واکنش حذفی مطابق قاعده سایتزف (نیست) که عبارتند از:

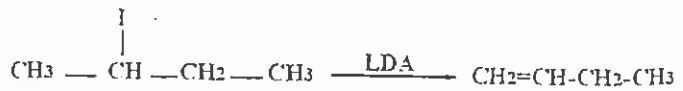
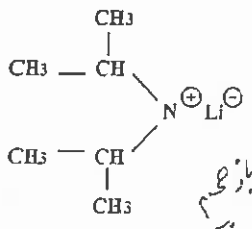
- ۱- هنگامی که هیدروژن آنتی نسبت به گروه ترک کننده برای تشکیل محصول بر طبق قاعده سایتزف وجود نداشته باشد.
- ۲- اگر باز حجیم باشد و ازدحام فضای زیادی داشته باشد ترجیح می‌دهد که پروتون را از جای خلوت جدا کند. که این بر خلاف قاعده سایتزف است (این مورد به قاعده هافمن معروف است). از معروف‌ترین بازهای حجیم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



(LDA)

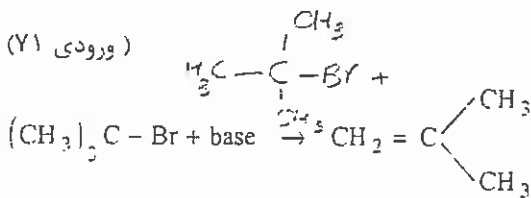
یعنی ،
آنتی و

مثال :



یعنی

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



- (۱) CH_3O^- (۲) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ (۳) $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-$ (۴) $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$

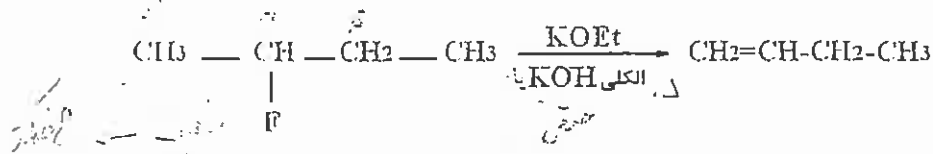
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

برای این که امکان واکنش جانبی نیکلوفیلی (S_N2) به حداقل برسد باید باز حجیم باشد تا فقط قادر به جدا کردن هیدروژن

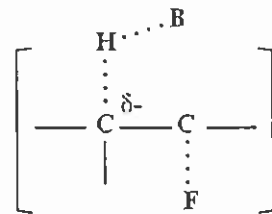
باشد.

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

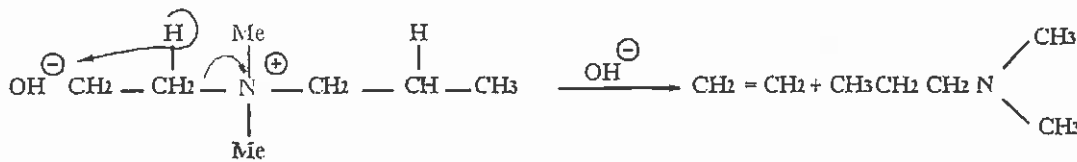
الف - اگر گروه ترک کننده فلوئور باشد:



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

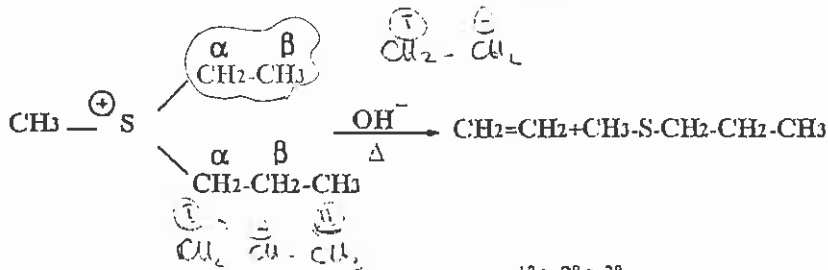


ب - نمک‌های آمونیم چهارتایی نیز حذف بر خلاف قاعده سایترزف انجام می‌دهند. چنین حذفی حذف هافمن نامیده می‌شود. حالت گذار این حذف نیز شبیه E1CB است. مثال:



پروتونی کننده می‌شود که کربانیون پایدار بدهد.

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

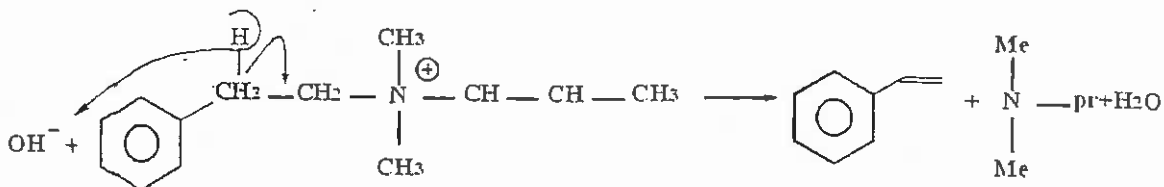


تذکر: ترتیب پایداری کربانیون‌ها به صورت $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ است. افزایش پایداری

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

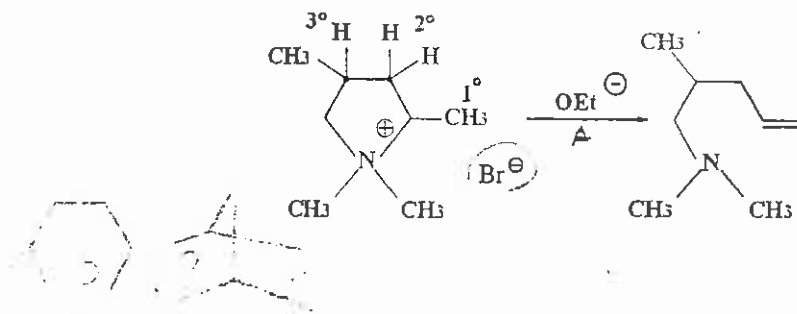
تذکره: کربانیون بنزیلی نیز مانند کربوکاتیون و رادیکال بنزیلی بسیار پایدار است.

خواهد
کمتری



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

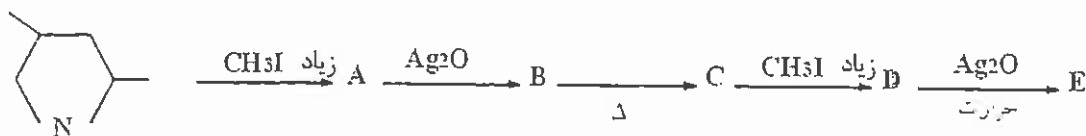
تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



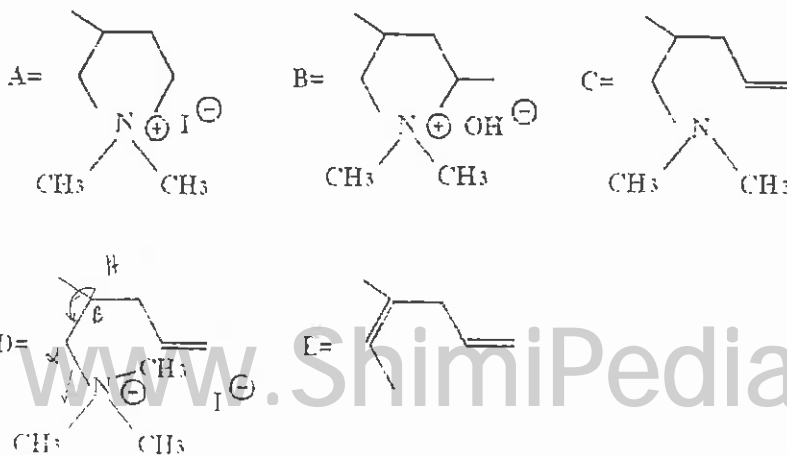
حالت

از کربنی که کربانیون نوع اول می‌دهد پروتون کنده می‌شود.

تمرین: محصول A تا E چیست؟

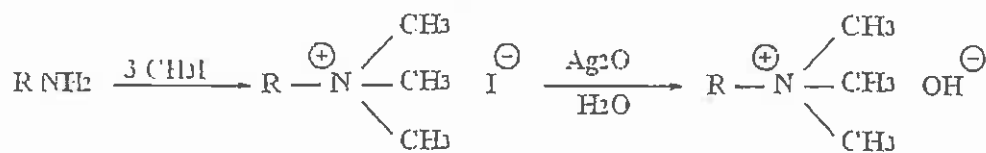


مثال:



کنیم

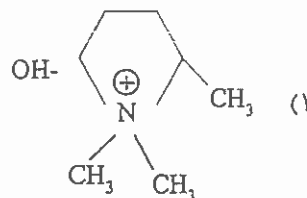
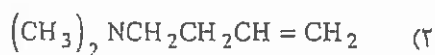
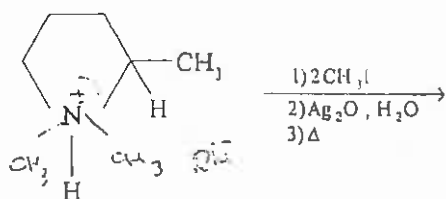
تذکره نمک‌های آمونیم نوع چهارمایی از واکنش جایگزینی توکلنوفیلی آمین‌ها با متیل یداید حاصل می‌شود و با افزودن I^- به آن OH^- به جای I^- قرار می‌گیرد.



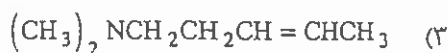
نکته: همواره در این واکنش‌ها کربانیون پایدارتر تشکیل می‌شود.

(ورودی ۷۱)

تمرین: محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

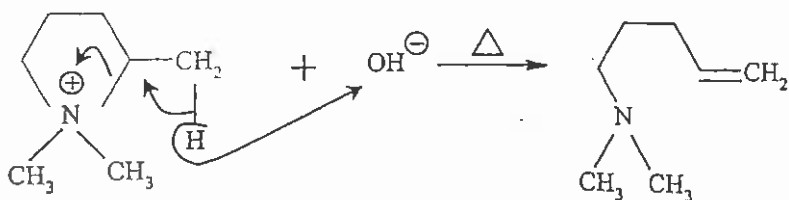
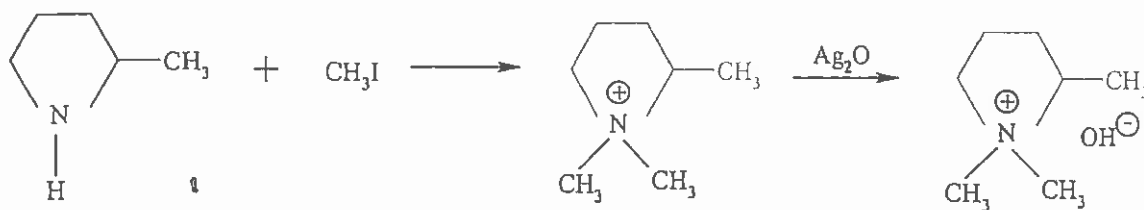


(۴) هیچ کدام

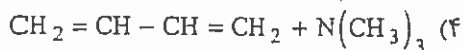
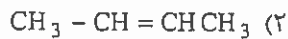
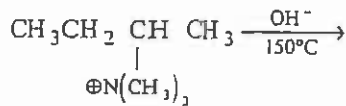


حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

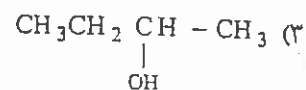
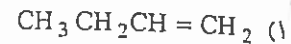
هیدروژن β ای جدا می‌شود که کربانیون حاصل از آن پایدارتر باشد. یعنی نوع پایین‌تر باشد.



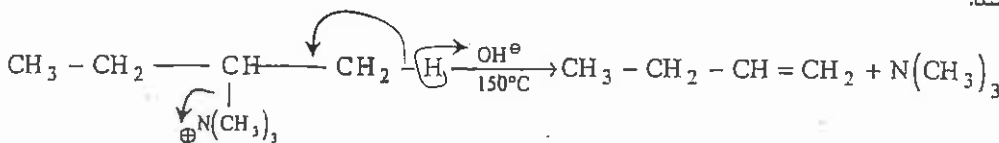
(ورودی ۷۳)



ن Ag₂O به نترین ، محصول واکنش مقابل چیست؟

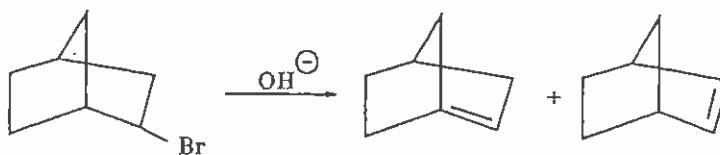
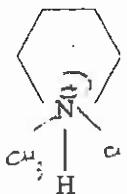


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



(ورودی ۷۱)

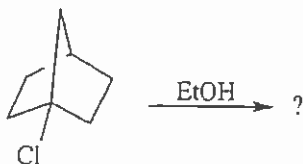
در طبق قاعده برت : در ترکیب های پلی سیکلیک ، امکان تشکیل پیوند دوگانه در سرپل وجود ندارد. زیرا کربن حاصل پیوند دوگانه میبرد sp² دارد که زاویه 120 درجه دارد و مسطح است و امکان تشکیل آن در سرپل وجود ندارد بنابراین چنین مواردی مطابق قاعده سایتزف نیست.



تشکیل نمی شود (مطابق سایتزف)

تنها محصول (برخلاف سایتزف)

تمرین : محصول واکنش مقابل چیست؟



(۴) واکنش نمی دهد.

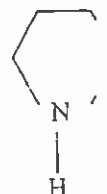
(۳) اترو + آلکن

(۲) اترو

(۱) آلکن

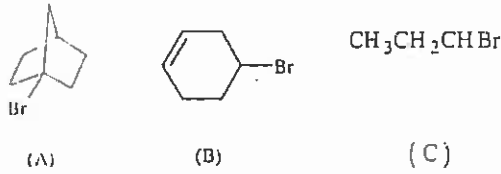
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

کلر در محلی قرار گرفته است که امکان حمله نوکلئوفیلی از پشت برای واکنش S_N2 وجود ندارد. زیرا ممانعت فضایی بالایی وجود دارد. برای واکنش S_N1 امکان سولولبر 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.



(درودی ۷۷)

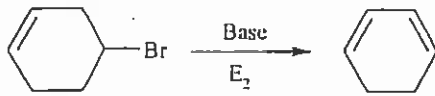
تمرین ۱: کدام گزینه بر حسب افزایش سرعت واکنش حذفی E2 در محیط بازی مرتب شده است؟



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

حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

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

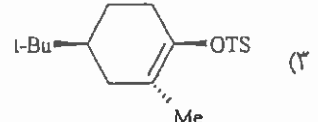
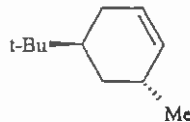
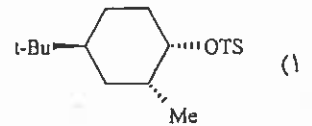
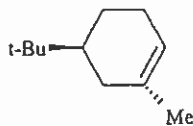
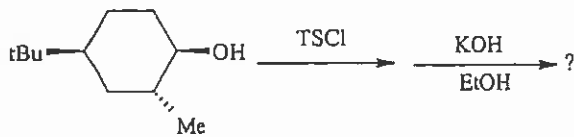


120° *ANTI*
 180° *CIS*
 120° و 180°

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

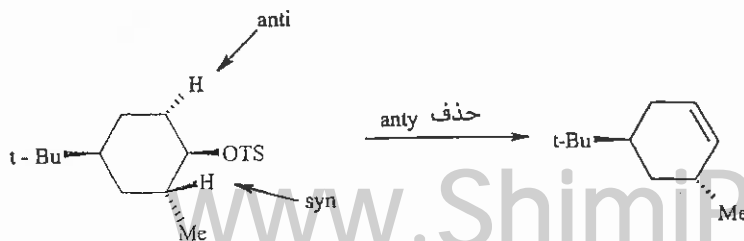
تذکر: استثنائاتی وجود دارد که حذف E2 به صورت سین است. همواره بهتر است که در حذف E2 زاویه بین گروه ترک کننده و هیدروژن 180° باشد. ولی در صورتی که شرایط مهیا نباشد امکان حذف سین نیز وجود دارد که در آن زاویه بین هیدروژن و گروه ترک کننده 0° است. وجود سایر زاویه‌ها مثل 120° و 150° و ... بین H و گروه ترک کننده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

تمرین ۱: محصول عمده واکنش زیر کدام است؟

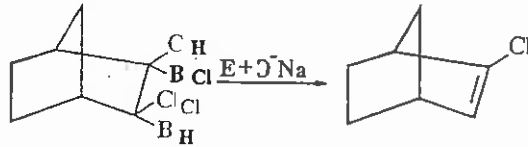


حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

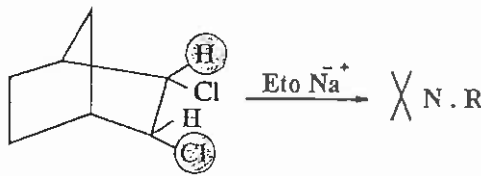
ابتدا الکل توسیله می‌شود:



ورودی ۷۷) - ترکیبات پلی سیکلیک:

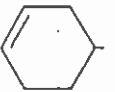


اویه بین H و کلر صفر درجه است پس حذف سین صورت گرفته است.



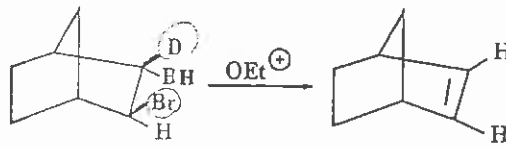
شود. ولی در

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



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

حذف سین صفر درجه است
 حذف سین صفر درجه است
 $\ominus = 0^\circ$

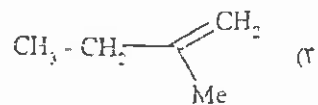
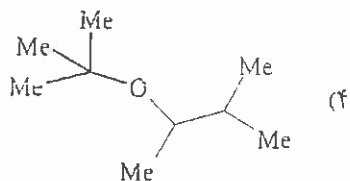
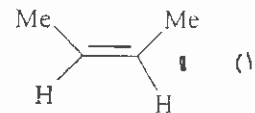
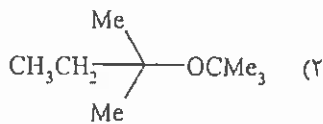
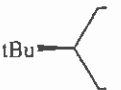
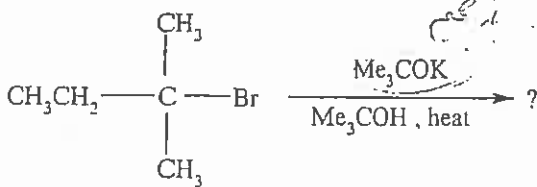


ک کننده و
 هیدروژن و
 بدم واکنش

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

(ورودی ۸۶)

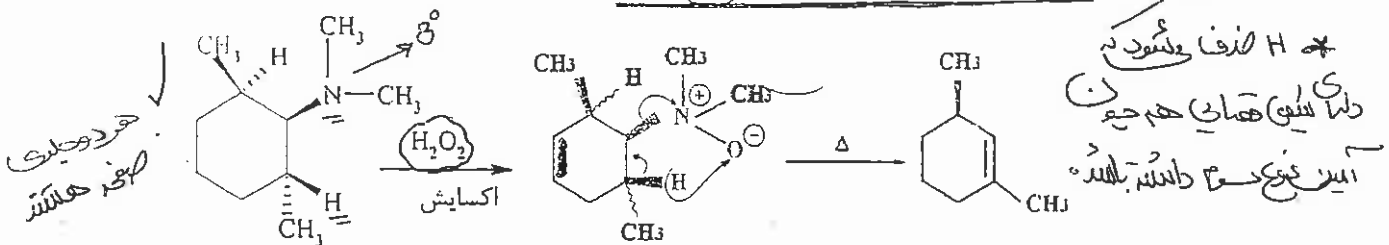
تمرین : محصول عمده واکنش زیر کدام است؟



حل : با توجه به این که باز حجم است (Me_3CO^-), لذا واکنش حذف را به جای S_N2 ترجیح می‌دهد و آلکن به دست

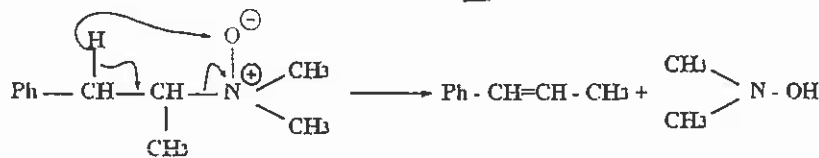
حذف کپ :

از مواردی است که در آن حذف سین صورت می گیرد. N-اکسیدها این حذف را انجام می دهند. برای انجام این واکنش بازی به باز خارجی نیست. N-اکسیدها از اکسایش آمین های نوع سوم حاصل می شود.



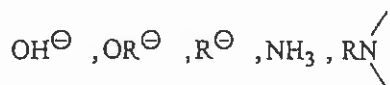
در این جا نیز حالت گذار شبه E1CB است زیرا پیوند C-N قوی است. ضمن این که هیدروژن بالایی نسبت به O⁻ آنتی است و O⁻ نمی تواند آن را جدا کند.

نکته ، در این واکنش نیز O⁻ پروتونی را جدا می کند که اسیدی تر است. مثال:



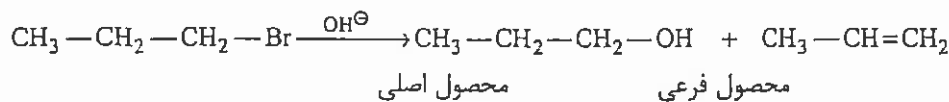
مقایسه بین E2 و S_N2 :

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

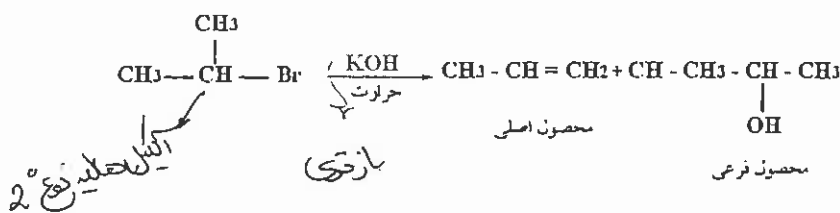


در مورد این ترکیبات باید به نوع آلکیل هالید توجه شود تا مشخص شود که S_N2 روی می دهد یا E2 :

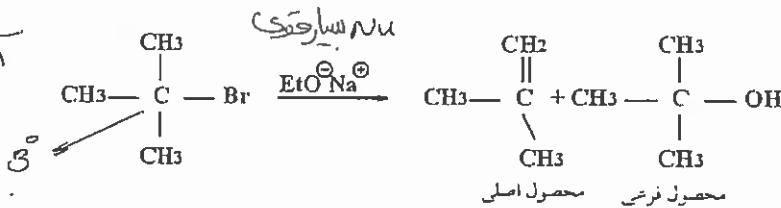
۱- اگر آلکیل هالید نوع اول بدون ازدحام فضا باشد محصول عمده، حاصل از S_N2 است و خاصیت نوکلئوفیلی بر خاصیت بازی غالب است.



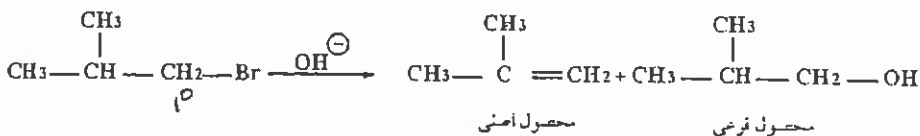
۲- اگر آلکیل هالید نوع سوم، دوم یا اول ازدحام دار باشد محصول عمده، حاصل از E2 (حذفی) است و محصول S_N2 فرعی است.



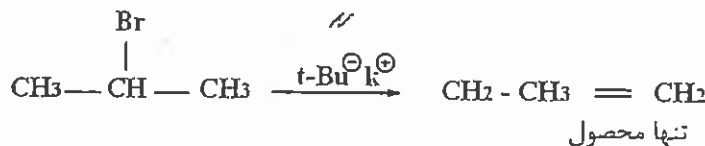
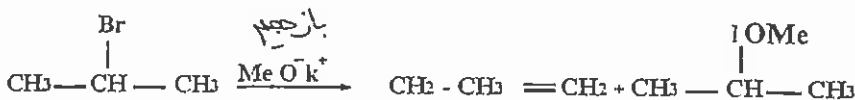
آلکن های تری



نکته



۳- اگر باز حجیم باشد، نمی تواند برای واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ خود را به مرکز واکنش برساند پس پروتون را می کند و محصول حذف E_2 را می دهد.



واکنش های حذف تک مولکولی (E1):

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 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ می باشد که به دلیل پایداری کربوکاتیون حد واسط است.

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

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

مکانیسم E1: $\text{S}_{\text{N}}1$ protic

مکانیسم E1:

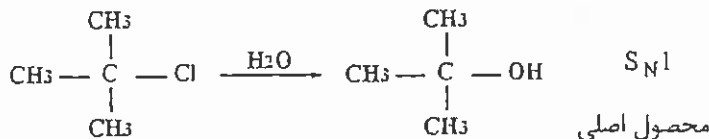
ابتدا کربوکاتیون تشکیل می شود و سپس کربوکاتیون حاصل تحت اثر باز آلکن می نهد.



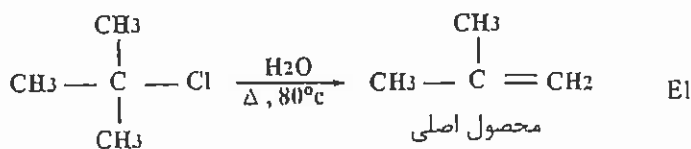
تشخیص E_1 و S_N1 از یکدیگر :

واکنش E_1 در دماهای بالا صورت می‌گیرد ولی واکنش S_N1 در دماهای پایین صورت می‌گیرد.

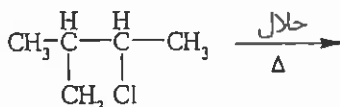
مثال :



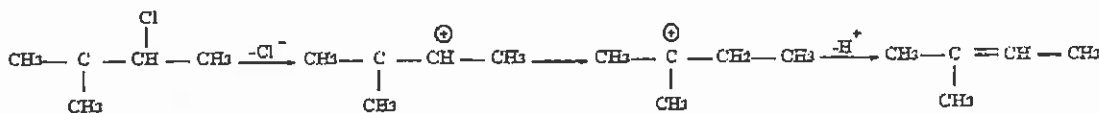
تذکره : وقتی دما را ننویسند یعنی دمای اتاق است.



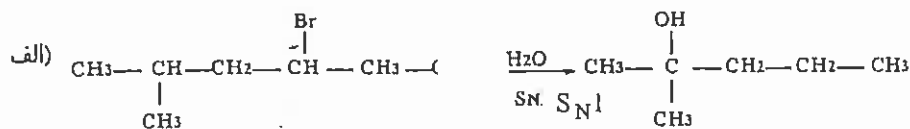
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



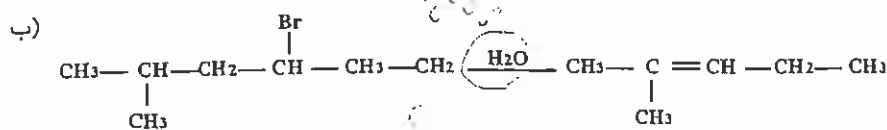
حل :



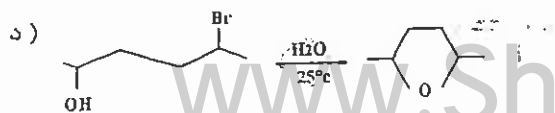
تمرین ۱ : محصول واکنش‌های زیر چیست؟



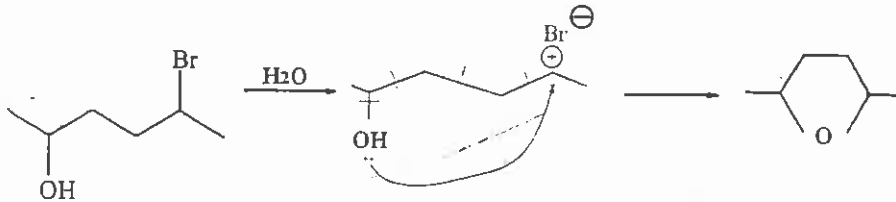
واکنش S_N1 همراه با نوآرایی روی می‌دهد (دمای اتاق).



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

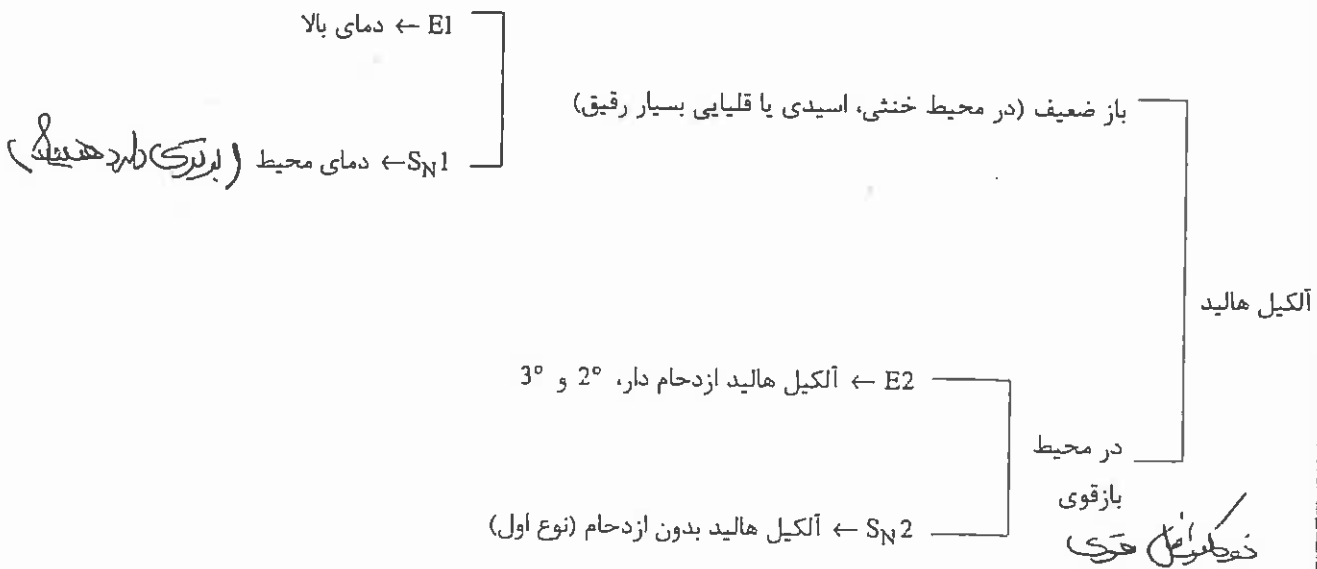


واکنش S_N1 است که ابتدا کربوکاتیون تشکیل شده و پس S_N1 درون مولکولی می دهد. یعنی:



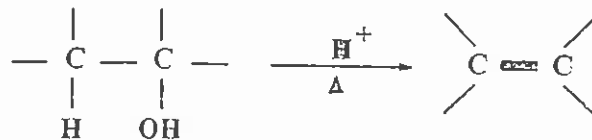
نکته: واکنش های درون مولکولی مجاز است که منتهی به حلقه های پنج ضلعی یا شش ضلعی شوند.

خلاصه مهم:



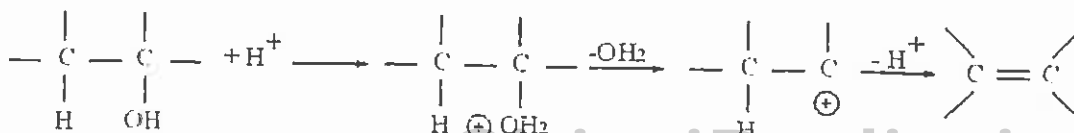
۲- دومین روش تهیه آلکن ها آبدگیری از الکل ها: از حرارت دادن الکل ها در محیط اسیدی غلیظ آلکن تهیه می شود.

نوکلیوفیل قوی
اسید فسفونیک
آب
حرارت



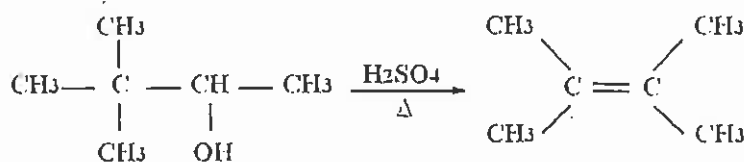
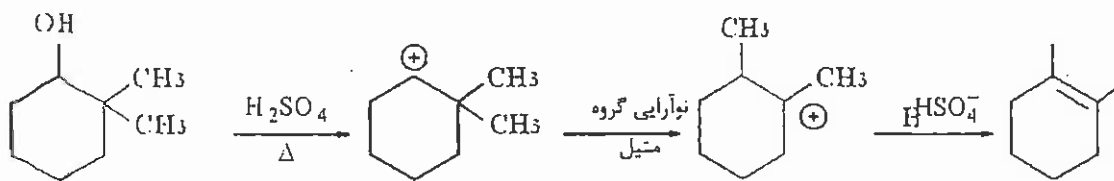
الف) C

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



ب) CI

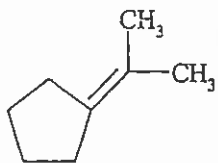
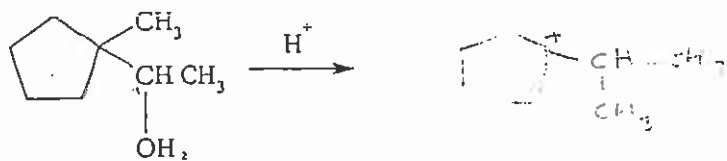
د)



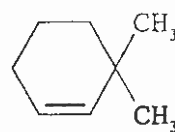
نکته : در این جا نیز تشکیل پیوند دوگانه بر اساس قاعده سایترف است.

(ورودی ۷۴)

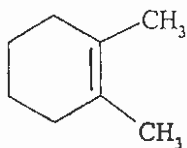
تمرین : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟ ✓



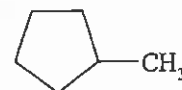
(۲)



(۱)

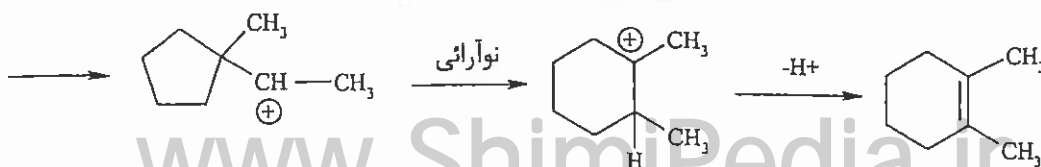
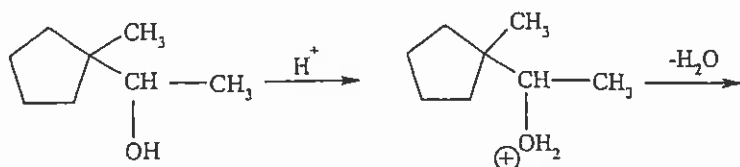


(۴)

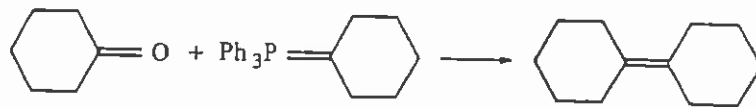


(۳)

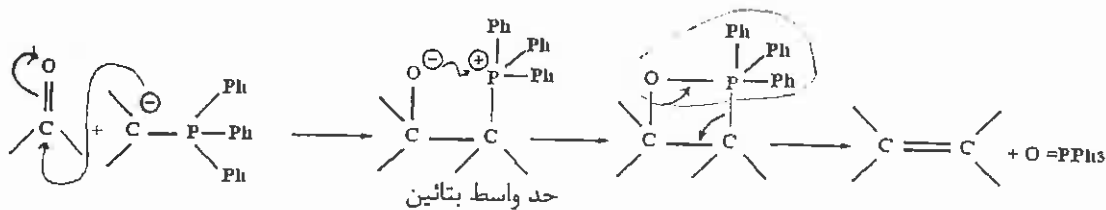
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



سومین روش تهیه آلکن ها و معروف ترین روش تهیه آن ها استفاده از واکنش ویتگ است.

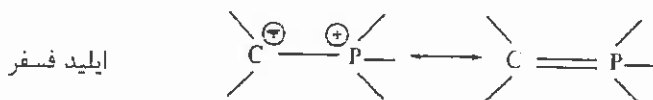


مکانیسم واکنش ویتگ :



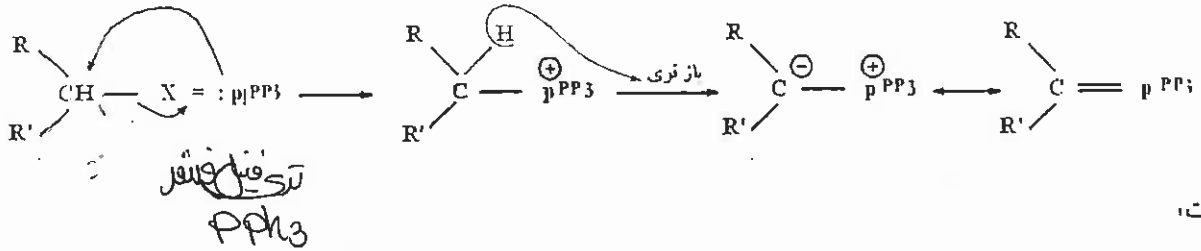
تذکر : فسفر تمایل زیادی به جذب اکسیژن دارد.

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



روش تهیه ایلیدها:

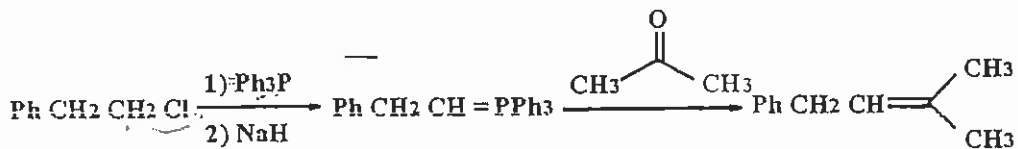
با استفاده از آلکیل هالیدهایی که نوع اول یا دوم هستند (یعنی کربن حامل هالوژن حداقل یک هیدروژن دارد) می‌توان ایلید تهیه کرد.



نکات:

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

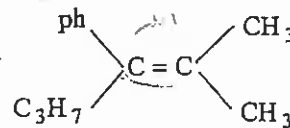
مثال:



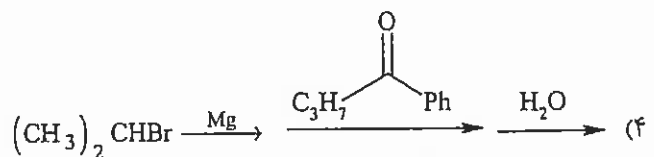
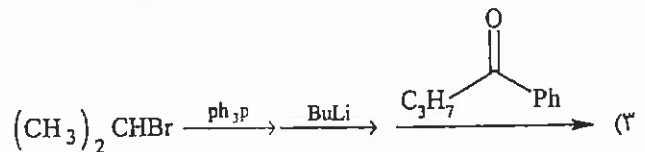
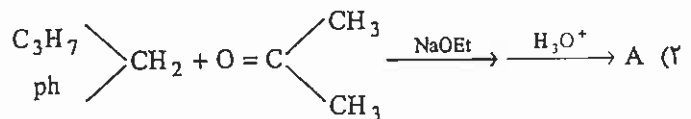
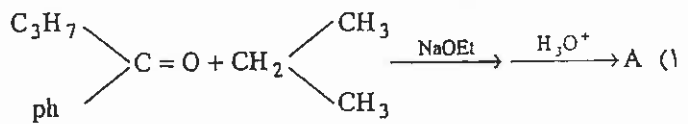
۲- تری فنیل فسفین یک نوکلئوفیل است:

(ورودی Y)

کدام روش زیر مناسب تر است؟



تمرین ۱ برای سنتز ترکیب A یعنی



حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

تمرین : محصول اصلی واکنش زیر چیست؟

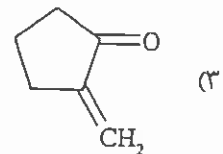
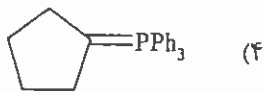
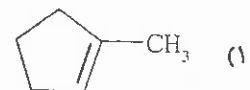
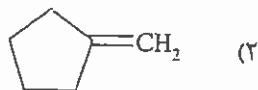
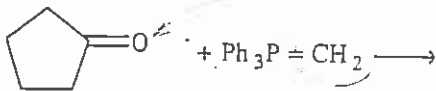
د تهیه

R

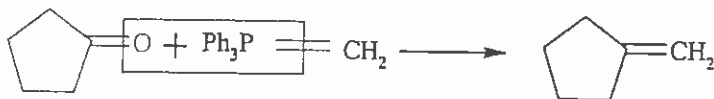
R'

پروپیل

ی (۷۱)

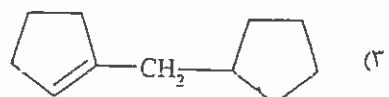
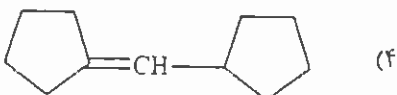
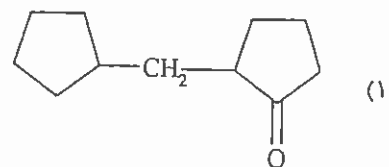
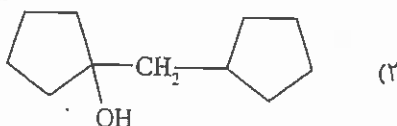
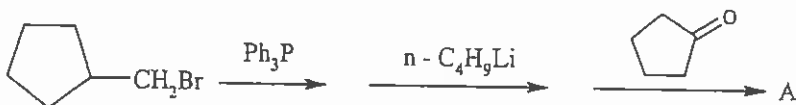


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

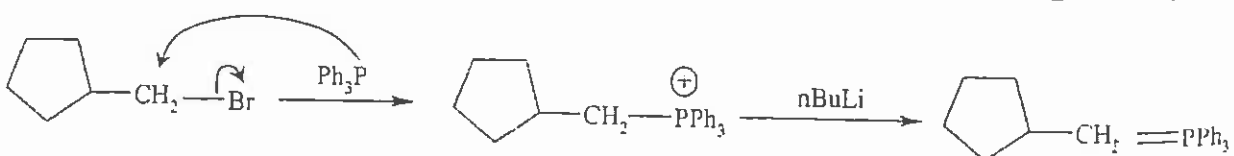


(ورودی ۷۸)

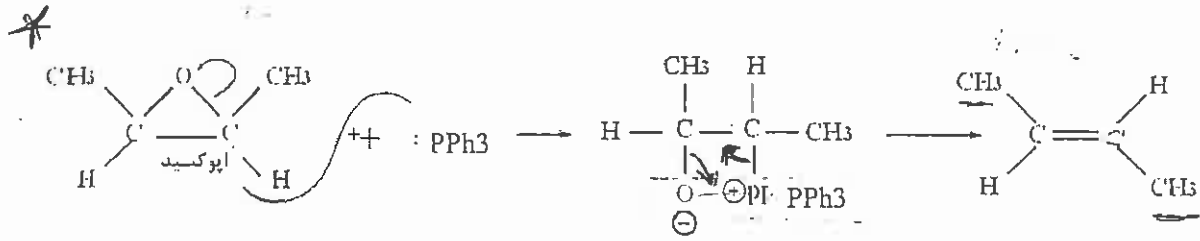
تمرین : ساختمان محصول مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



میتل‌ها با هم سپس هستند.

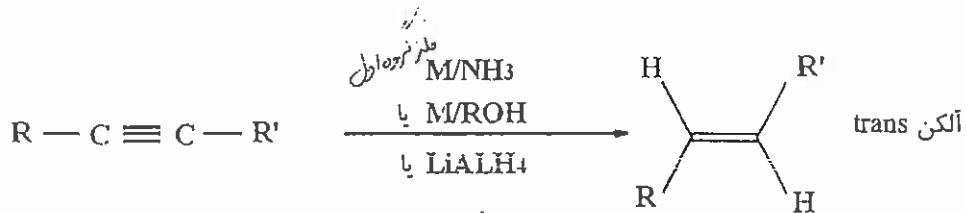
حد واسط بتائین

ایزومر ترانس

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

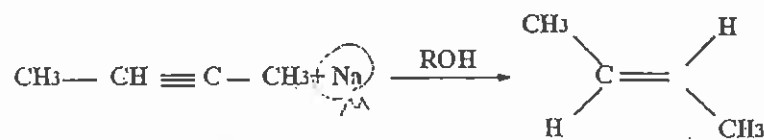
۴- روش چهارم تهیه آلکن‌ها - احیای آلکین‌ها :

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



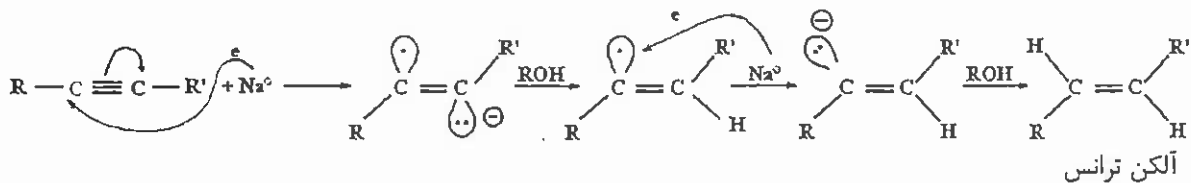
کدام روش، درست است.

مثال :

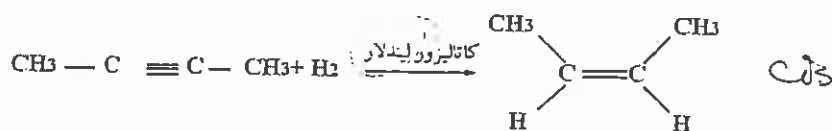
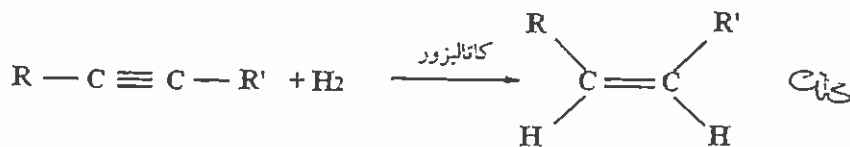


تذکر ، M فلزات گروه اول است.

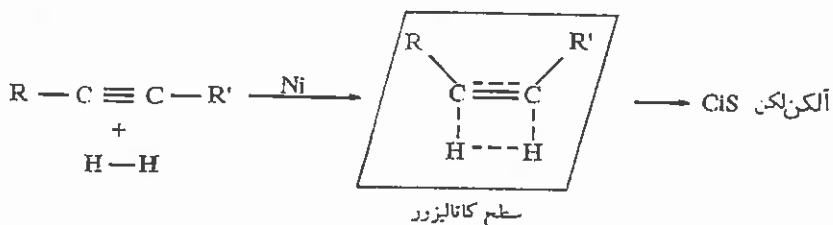
مکانیسم:



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



مکانیسم:

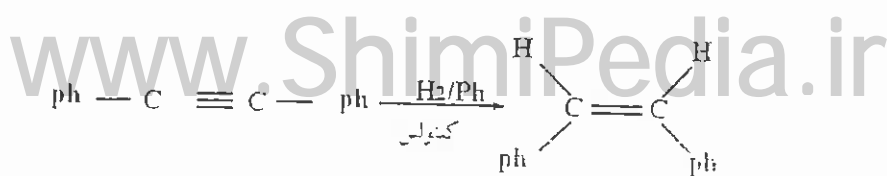
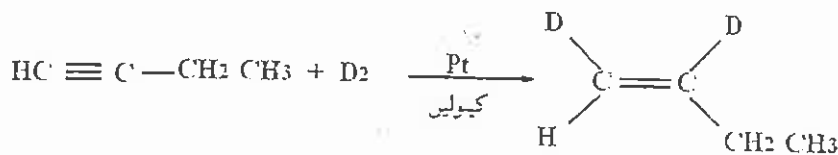


مواد واکنش دهنده به سطح کاتالیزوری می چسبند و پیوندهایی که باید شکسته شوند، ضعیف گشته و پیوندهایی که باید تشکیل شوند کمی تشکیل می شود. پس افزایش به صورت سیس است.

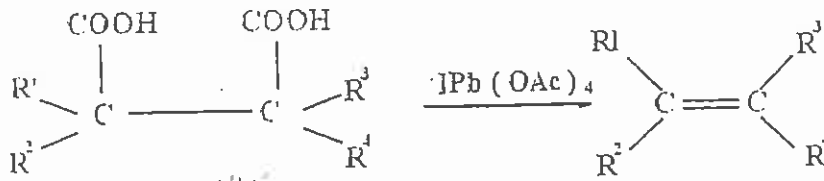
نکات:

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

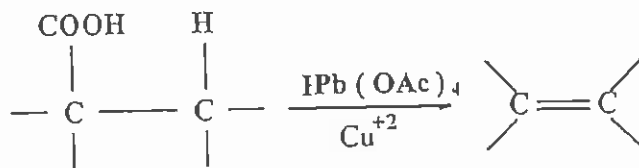
مثال:



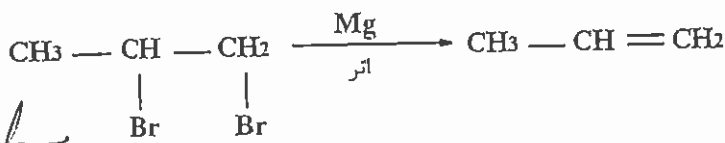
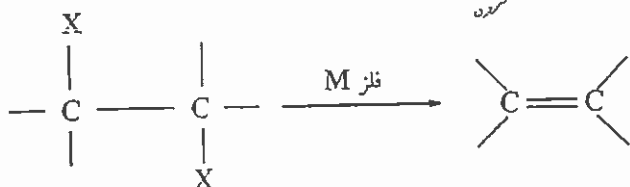
۵- روش دیگر تهیه آلکن‌ها استفاده از دی‌اسیدهای مجاور در حضور استات سرب IV است.



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

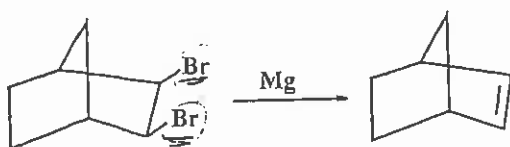
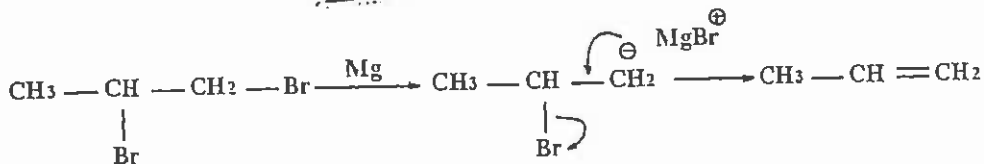


۷- استفاده از دی‌هالیدهای مجاور هم در حضور فلزات گروه اول و دوم Zn و Sn نیز روشی برای تهیه آلکن‌ها است.

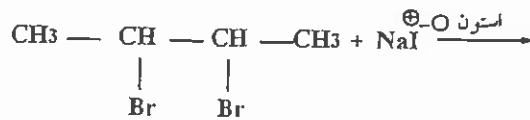


مثال
 خواهی بعد در حضور Mg

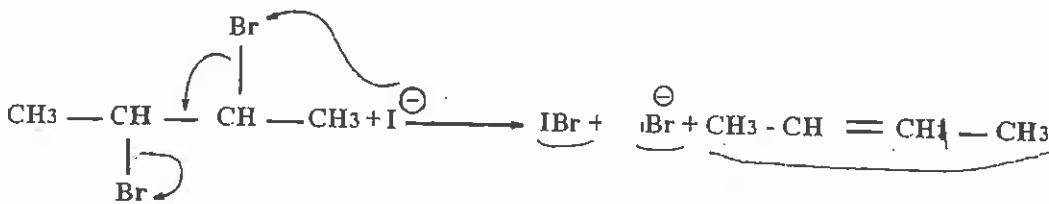
مثال :



تفرین : محصول واکنش زیر چیست؟



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



واکنش های آلکن ها

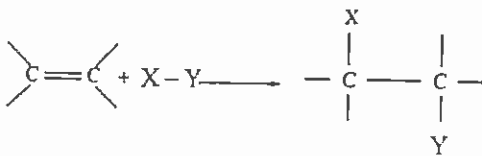
واکنش های آلکن ها شامل دو دسته است:

۱- واکنش های افزایشی به پیوند دوگانه

۲- واکنش های اکسایش و کاهش

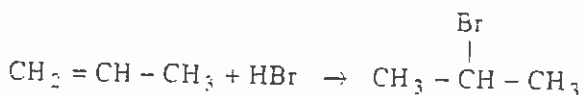
۱) واکنش های افزایشی

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

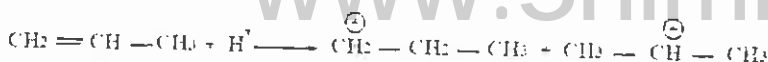


X-Y: H-X, H-H, H-OH, , , ,

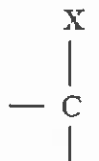
X = Cl, Br, I



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



کربوکاتیون پایدار



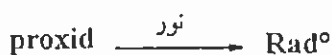
مثال :



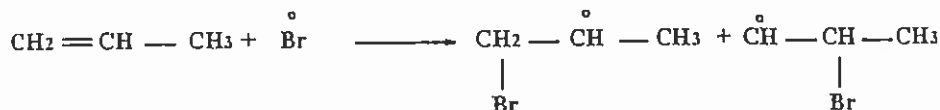
(H^+ از دو جهت ممکن برای افزایش، فقط یک جهت را انتخاب می کند تا یک محصول را به عنوان محصول ارجح بدهد. به جنین واکنش هایی واکنش جهت گزین می گویند) به واکنش هایی که در آن این انتخاب به طور صددرد باشد جهت ویژه می گویند.

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

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



✓ در ایجاد HBr اول Br° حاصل می شود
✓ در مرحله دوم H^+ حاصل می شود



رادیکال (2°)

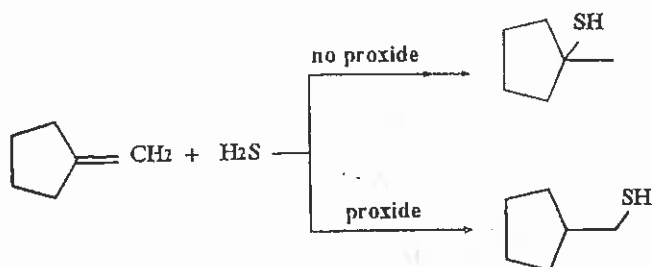
رادیکال (1°)

پایدارتر تشکیل می شود.

ناپایدار تشکیل نمی شود.



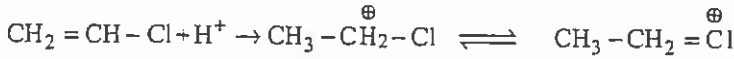
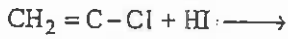
نکته: علاوه بر HBr ترکیبات H_2S و خانواده مرکاپتانها ($R-SH$) و هالوفرمها (CHX_3) نیز در حضور پراکسید به صورت آنتی مارکوف نیکوف عمل می کنند. یعنی به صورت رادیکالی واکنش می دهند. H_2S و HBr در عدم حضور پراکسید طبق مارکوف نیکوف عمل می کنند. ولی هالوفرمها در غیاب پراکسید یا نور واکنش نمی دهند.



مارکوف نیکوف (نتیجه کربوکاتیون پایدارتر)

آنتی مارکوف نیکوف (نتیجه رادیکال پایدارتر)

به چنین تمرین ، محصول واکنش زیر چیست؟

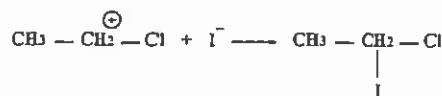


کربوکاتیون پایدار

به دلیل فرم رزونانسی که در آن تمام

اتمها در لایه آخر خود هشت تایی

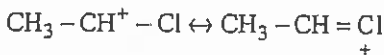
هستند.



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

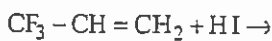
آن را پایدار می کند. یعنی هالوژن با دادن زوج الکترون و ایجاد فرم رزونانسی که در آن تمام اتمها هشت تایی هستند، کربوکاتیون را

پایدار می کند. $\text{CH}_3 - \text{CH} = \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H} - \text{Cl}$ فرم پایداری رزونانسی است.



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

تمرین : محصول واکنش زیر را بنویسید :

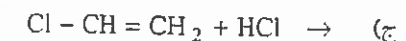
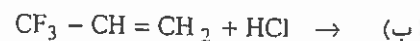
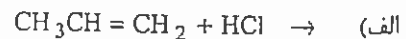


حل : به دلیل اثر القایی کشنده الکترون سه فلئوئور کربوکاتیون باید حداکثر فاصله از گروه CF_3 داشته باشد.



(ورودی ۶۸)

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



(۴ فقط ج

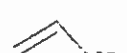
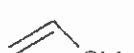
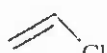
(۳ ب و ج

(۲ فقط الف

(۱ الف و ج

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

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



(A)

(B)

(C)

(D)

(E)

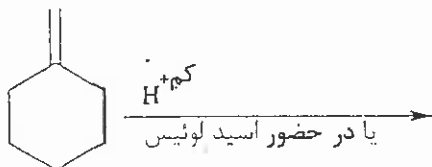
www.ShimiPedia.ir

حل :

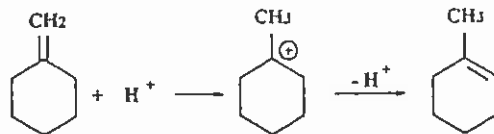
C > A > D > B > E

B: کاتر رساننده الکترون است و سرعت تشکیل آن را کاهش می دهد. دلی وقتی تشکیل شده جهت تکمیل آن را به سمتی سوق می دهد. که کربوکاتیون حاصل از بین دو کربوکاتیون ممکنه پایدارتر باشد.
 E: NO₂ با کشندگی الکترون کربوکاتیون را ناپایدار می کند.

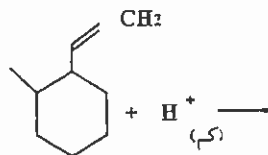
تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



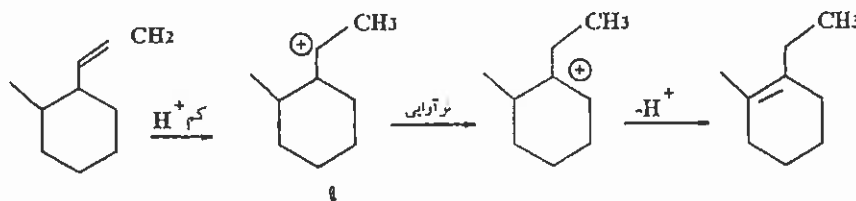
در غلظت کم H⁺ ابتدا کربوکاتیون تشکیل شده که با نوآرایی به کربوکاتیون پایدارتر تبدیل می شود پس با از دست دادن H⁺ دوباره آلکن حاصل می شود. یعنی:



تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



حل:

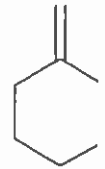
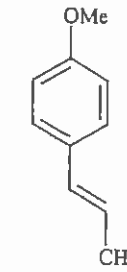
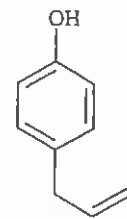
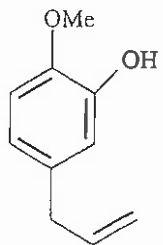
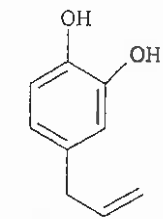
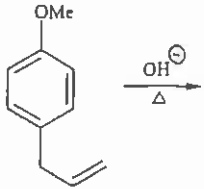


آلکن براساس قاعده سایتزف تشکیل می شود.

نکته: پیوند دوگانه اگزوسیکلیک در مقایسه با پیوند اندوسیکلیک باعث ناپایداری سیستم می شود و سعی دارد در صورت امکان به پیوند اندوسیکلیک تبدیل شود. مانند:



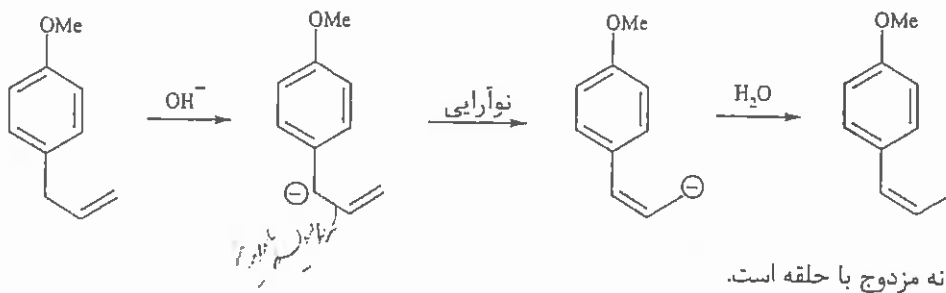
(ورودی ۶۸)



دادن H^+

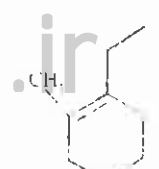
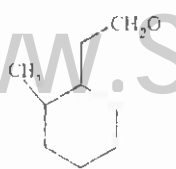
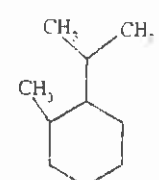
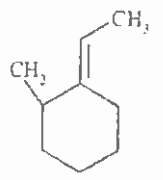
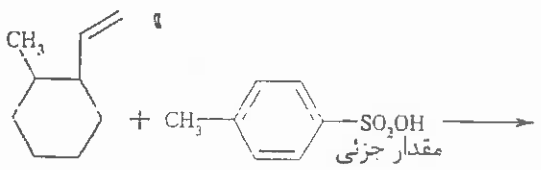
متی سوق تمرین ، محصول واکنش زیر عبارتست از:

حل ، گزینه ۳ صحیح می باشد.



آلکن پایدارتر، زیرا پیوند دوگانه مزدوج با حلقه است.

(ورودی ۷۲)

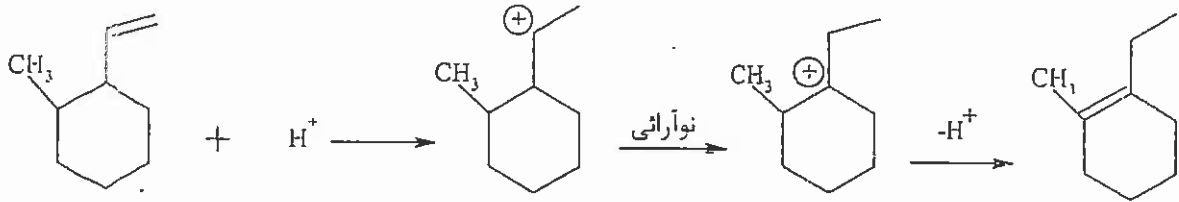


امکان به

تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟

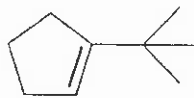
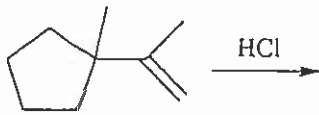
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

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

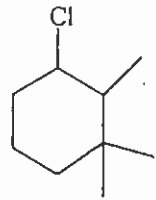


(ورودی)

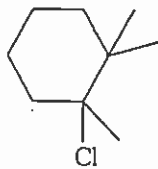
✓ تعریف : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



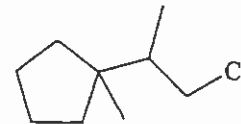
(۲)



(۱)



(۴)



(۳)

حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



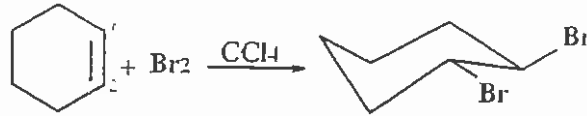
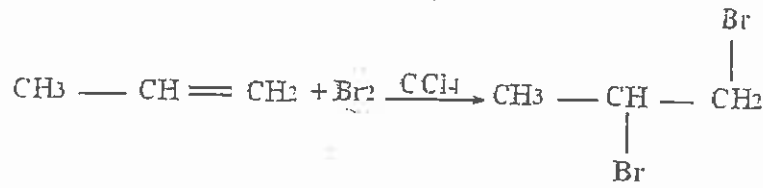
کربوکاتیون پایدارتر طبق مارکوف نیکوف

افزایش آب به آلکن‌ها:

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

اسید واکنش انجام نمی‌شود.



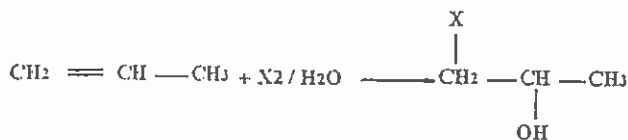


آنتی (۱ و ۲ - استوایی - استوایی)

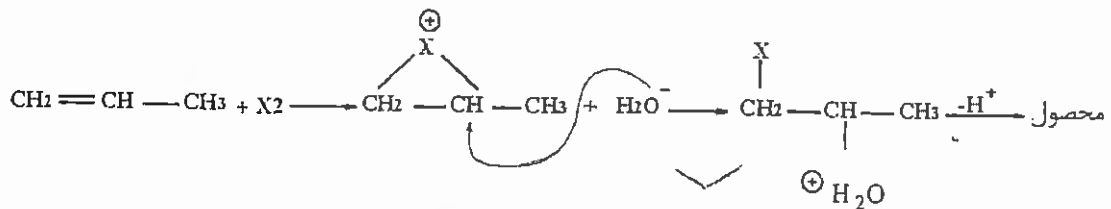
نکات:

- ۱- در مورد افزایش **فلونور** کربوکاتیون **پل دار** ایجاد نمی‌شود بلکه کربوکاتیون آزاد تشکیل می‌شود 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، می‌تواند در باز کردن حلقه یون هالونیوم با هالوزن رقابت کند.

مثال:

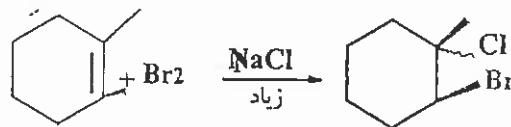


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

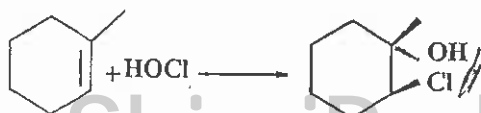


H_2O به کربنی حمله می‌کند که بار مثبت بیشتری روی آن مستقر است یعنی کربوکاتیون نوع بالاتر است.

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



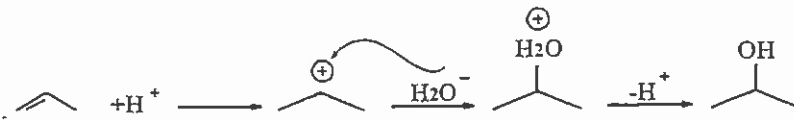
نکته : HOX همان $\frac{\text{X}_2}{\text{H}_2\text{O}}$ است و همان رفتار را دارد، زیرا تولید OH^- و X^+ می‌کند. مثال:



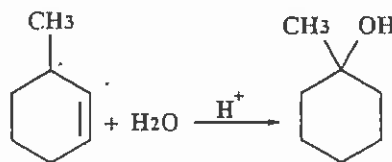
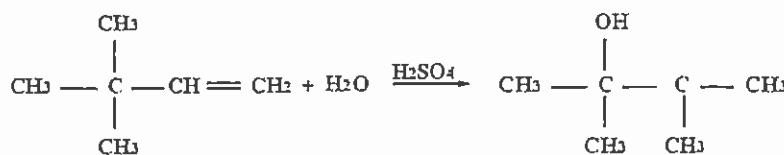
فضای ویژه (رتنا)
جهت حمله یون هالید
به پل دار است
هر دو پل دار است

بجای کربنی که
کربنی است

مکانیسم آن به صورت زیر است :



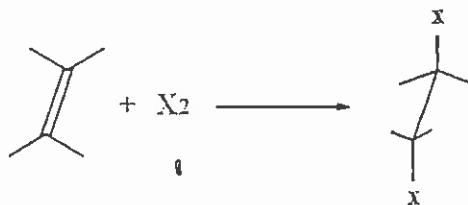
با توجه به ایجاد کربوکاتیون امکان نوآرایی وجود دارد.



افزایش هالوژن ها به آلکن ها:

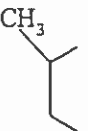
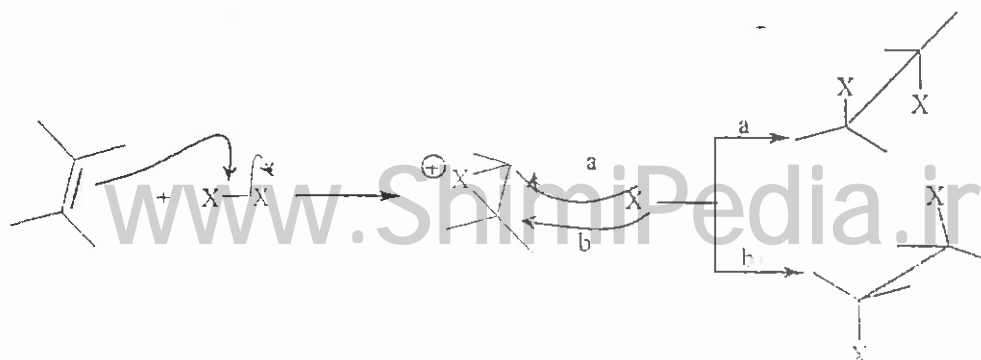
افزایش هالوژن به پیوند دوگانه و سه گانه یکی از روش های شناسایی این پیوندها است (بیرنگ شدن برم در تتراکلریدکربن). روش دیگر شناسایی پیوند دوگانه یا سه گانه واکنش با پرمنگنات پتاسیم است. در صورتی که هر دو روش نتیجه مثبت بدهد، در ترکیب پیوند غیراشباعی داریم.

در مورد افزایش هالوژن های 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 می دهد.



در مکانیسم این واکنش ابتدا یون هالونیوم تشکیل می شود که در آن هالوژن مثبت به صورت بل قرار گرفته است.

مثال :

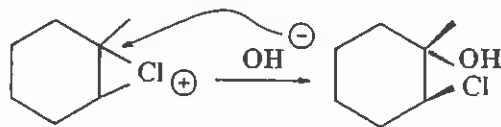


ورودی



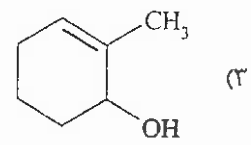
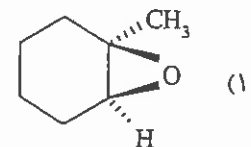
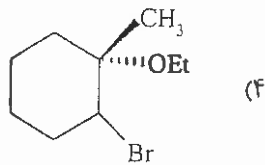
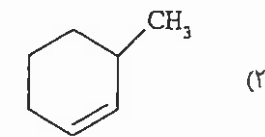
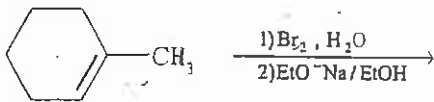
حضور

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



(ورودی ۷۵)

تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟

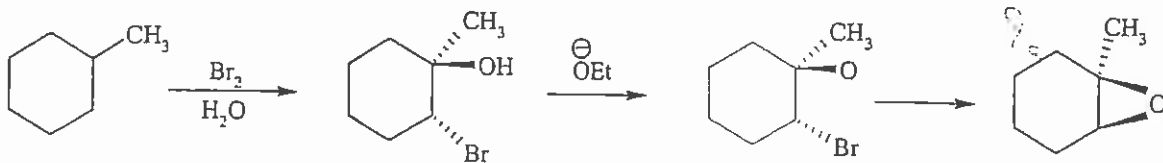


نو طرف

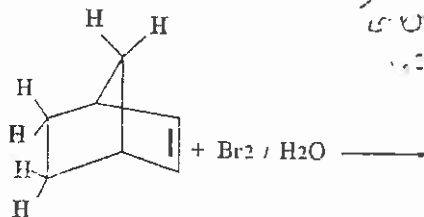
بت کند.

$\text{CH}_2 =$

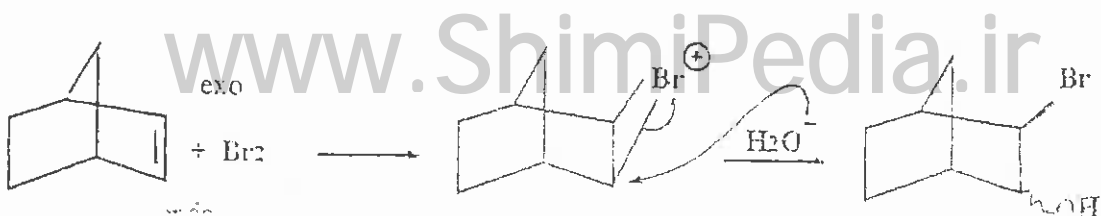
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



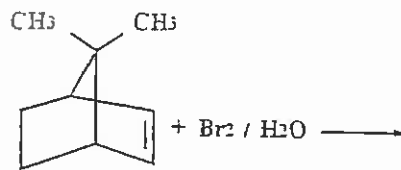
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



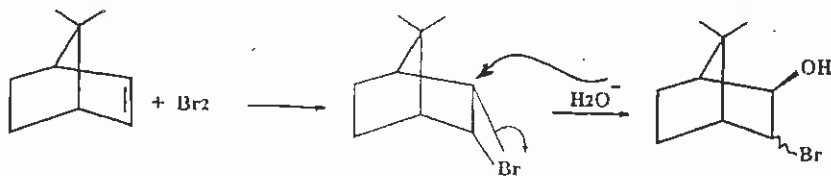
حل : یون هالونیوم همیشه در جای خلوت تشکیل می‌شود. در این ترکیب در سطح exo یک کربن وجود دارد که یک هیدروژن در سمت بیوند دوگانه دارد. ولی در سطح endo یک کربن وجود دارد که دو هیدروژن در سمت بیوند دوگانه دارد در نتیجه ممانعت فضای بینتری دارد. پس یون هالونیوم در سمت exo تشکیل می‌شود.



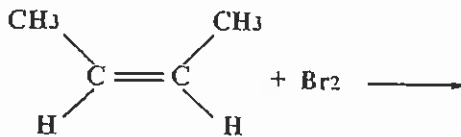
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



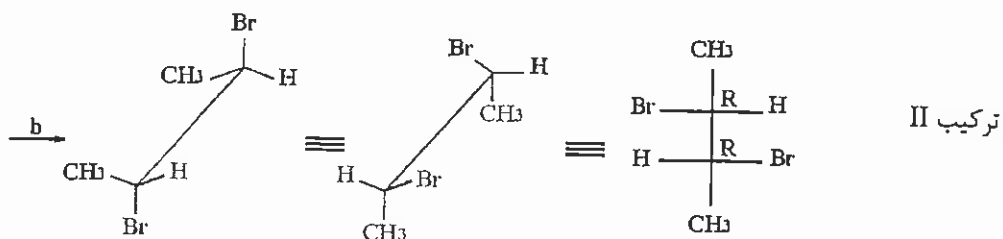
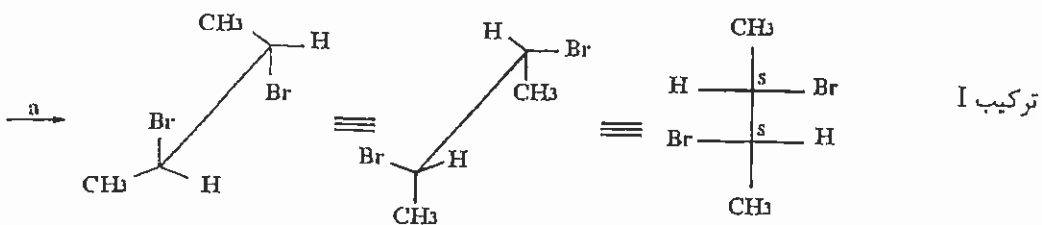
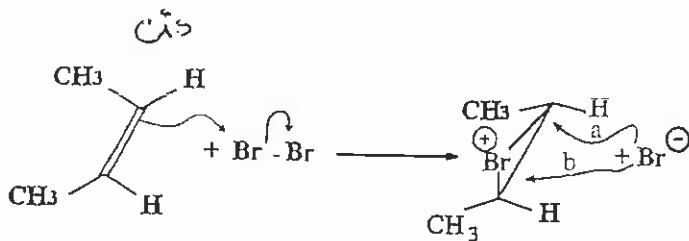
حل : در این جا حلقه یون برمونیوم به دلیل ممانعت فضایی گروه متیل در سطح اندو (endo) تشکیل می شود.



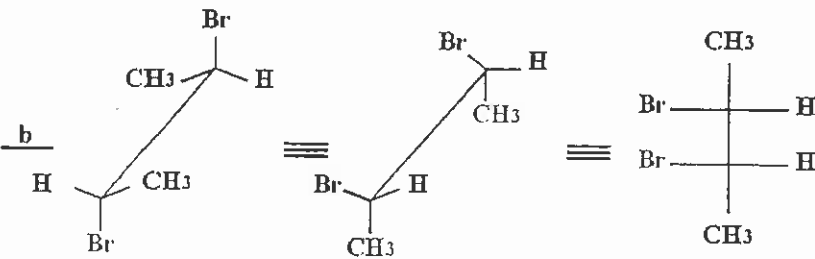
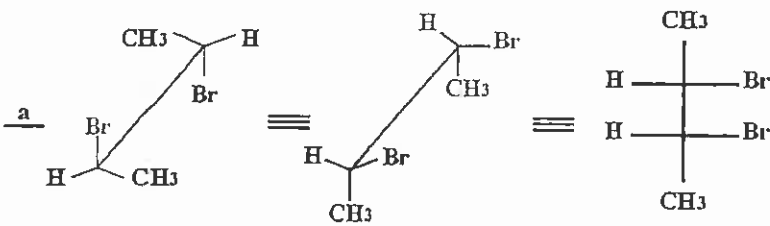
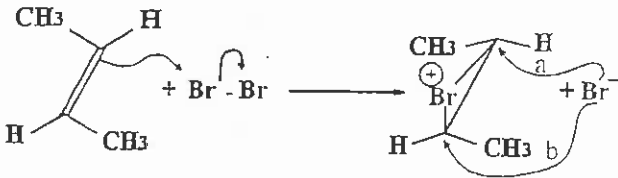
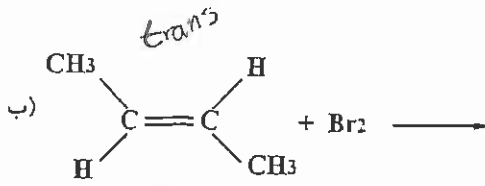
تمرین : محصول واکنش های زیر را از نظر فضایی به دست آورید.



حل : افزایش Br_2 به آلکن ها به صورت آنتی است.



ترکیب I و II نسبت به هم آنانتیومرند.



یک محصول که مزو است به دست می آید.

نکات:

۱- وقتی آلکن ترانس است افزایش انتی به آن منجر به محصول مزو می شود.

۲- وقتی آلکن سیس است افزایش انتی به آن منجر به محصول انانتیومری می شود.

۳- وقتی آلکن ترانس است افزایش سین به آن منجر به محصول انانتیومری می شود.

۴- وقتی آلکن سیس است افزایش انتی به آن منجر به محصول مزو می شود.

نکته: افزایش همه هالوزن ها به جر فلونور به آلکن یک واکنش فصا ویژه stereo specific است.

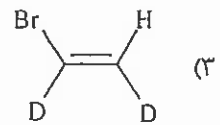
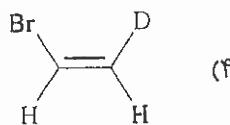
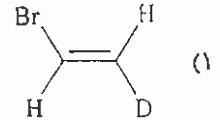
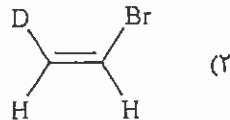
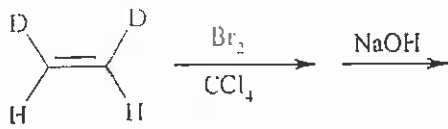
واکنش فصاگزین (stereo selective): اگر از بین دو یا چند دیاسترئومر ممکن، یکی بیشتر ایجاد شود، آن واکنش فصاگزین

است.

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

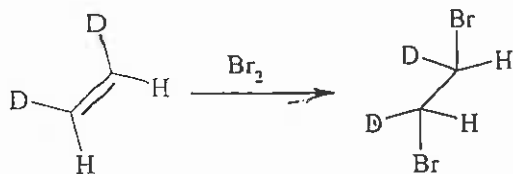
تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

(بروردن ۶۹)



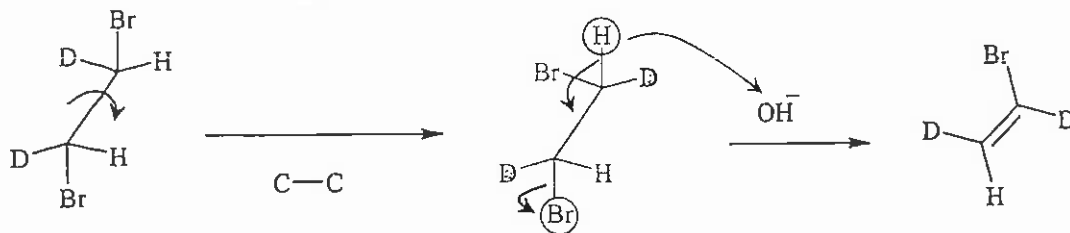
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

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

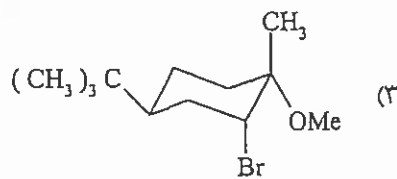
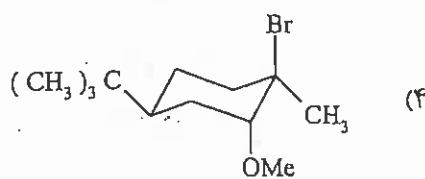
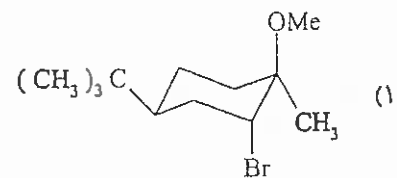
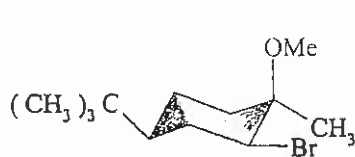


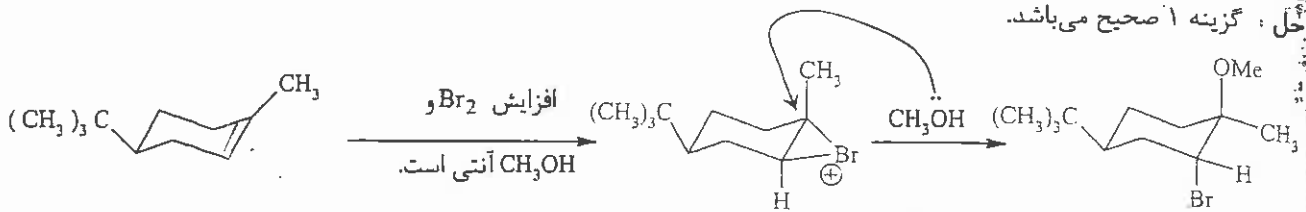
در این جا باید حذف E₂ یا حذف 1 و 2 روی دهد. با توجه به این که کندن هیدروژن از دوتریم آسان تر است.

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



تمرین ۱ وقتی برم به ترکیب 4 - ترسیوبوتیل - 1 - متیل سیکلوهگزان در متانول اضافه می شود کدام ساختمان زیر حاصل می شود؟ (ورودی)

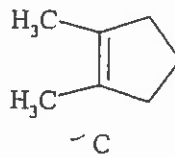
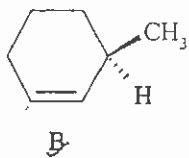
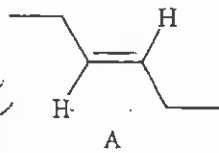




(۶۹) D
H

(ورودی ۸۵)

تمرین : از ترکیب های زیر کدام در واکنش با برم در CCl_4 یک جفت انانتیومر تولید می نماید؟



C و A (۴)

C (۳)

B (۲)

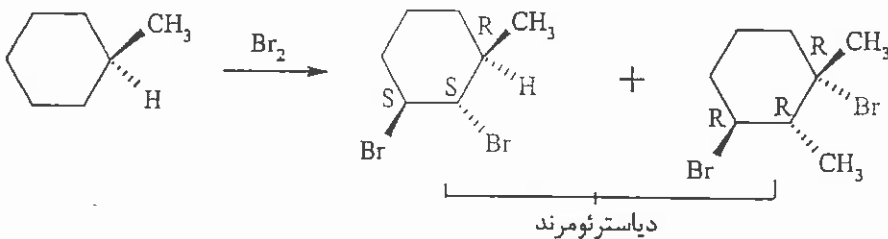
A (۱)

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

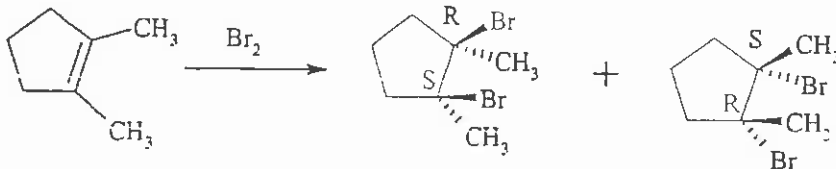
ترکیب A یک آلکن ترانس است افزایش Br_2 روی آلکن های افزایش آنتی است. افزایش آنتی روی آلکن ترانس محصول مزو را

می دهد.

ترکیب B یک مرکز کایرال دارد. از افزایش Br_2 روی این آلکن دو جفت دیاسترنومر حاصل می شود یعنی:



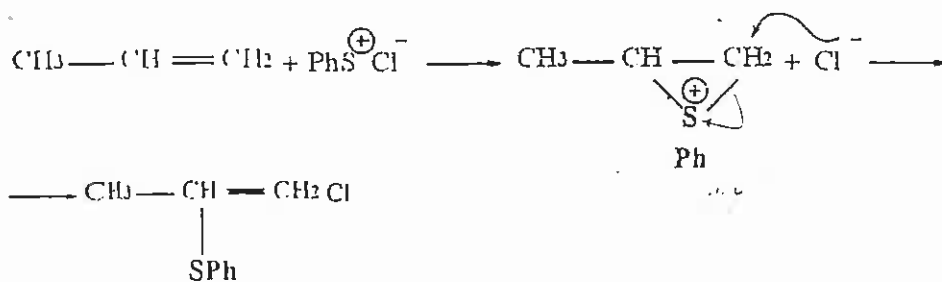
فقط در مورد ترکیب C یک جفت انانتیومر حاصل می شود.



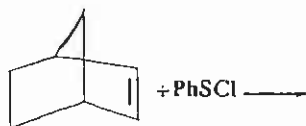
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



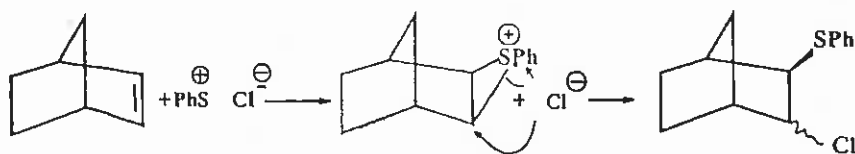
حل : PhS به پیوند دوگانه اضافه می شود و حلقه های سولفونیم را تشکیل می دهند. حلقه های سولفونیم پایدار بوده و کمتر تمایل به باز شدن دارند. سایر این ترکیب ها نیست. دارد از طریق یک واکنش S_N2 حلقه را باز کند یعنی به جای خلوت حمله می کند.



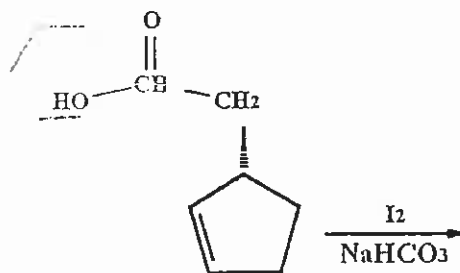
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



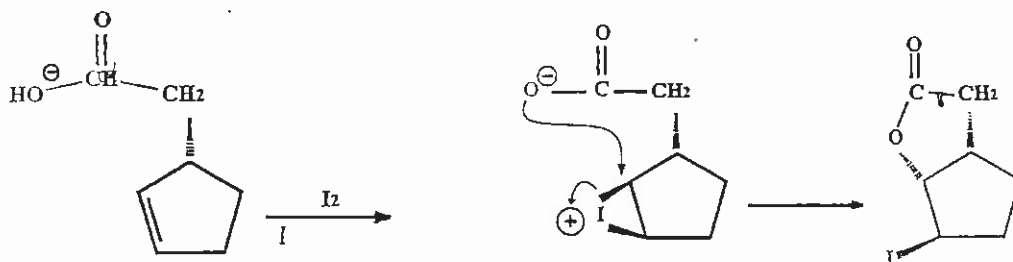
حل : حلقه سولفونیم در جای خلوت (exo) تشکیل می شود. یعنی :



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

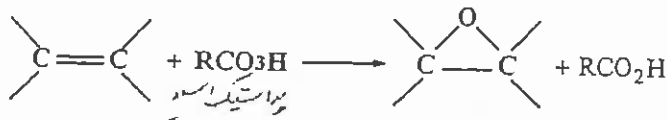


حل :



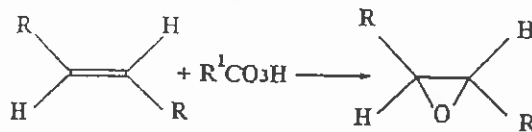
افزایش پراسیدها به آلکن‌ها

از واکنش پراسیدها با آلکن‌ها حلقه اپوکسید تشکیل می‌شود:

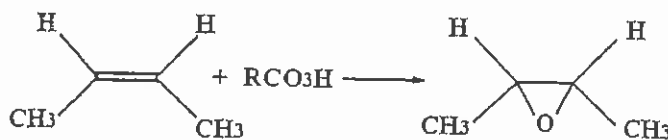


نکات:

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

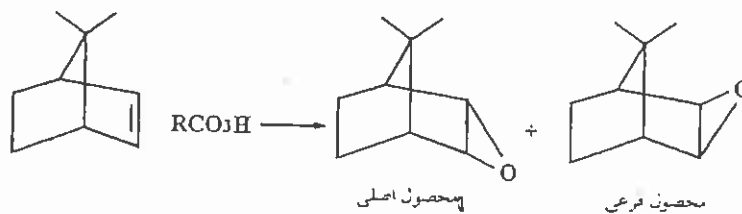


مثال:

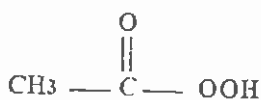


۲- ایجاد اپوکسید همواره در جای خلوت است.

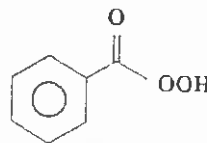
مثال:



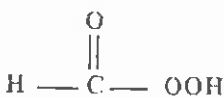
۳- انواع پراسیدها استفاده شده در این واکنش عبارتند از:



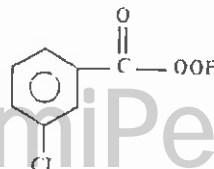
پراسیتیک اسید



بربنزویک اسید



پروفرمیک اسید

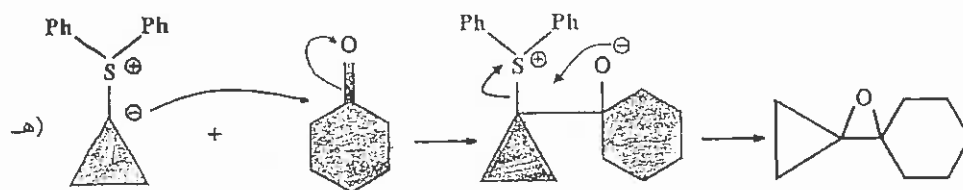
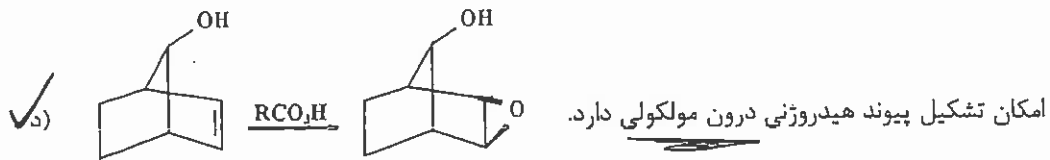
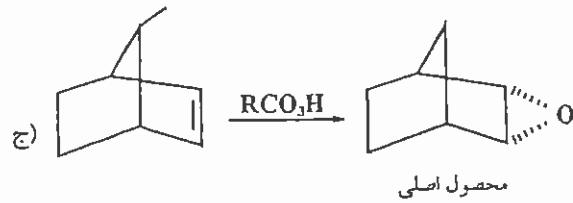
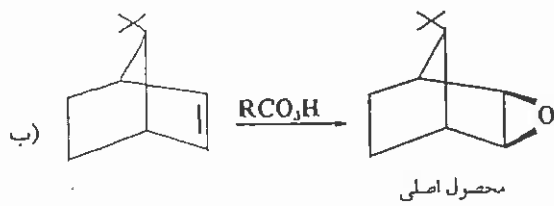
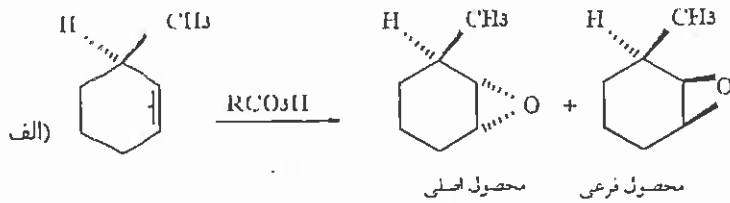


متاکلروپربنزویک اسید

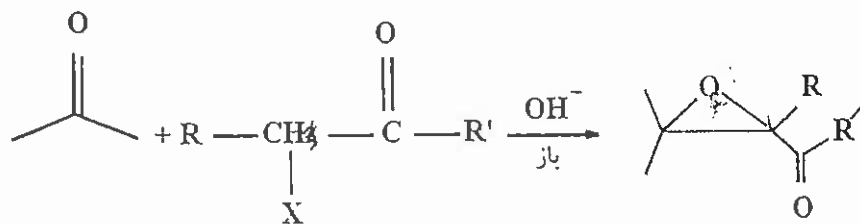
۴- حلقه‌هایی که کسب به با کسب شدن، محیط‌های آسیدی و بازی حساس هستند و شکسته می‌شوند. اگر اسید حاصل از پراسید در آب محلول باشد، این اسید حلقه اکسید را حتماً به گدازد. اسید را به شکل حلقه اکسید $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ است. حلقه

حاصل از ایوکسیداسیون قدرت اسیدی بالایی دارد و در آب محلول است. بهترین براسید برای ایوکسیداسیون آلکن‌ها متاکلروپریبزنونیک اسید (mCPBA) است.

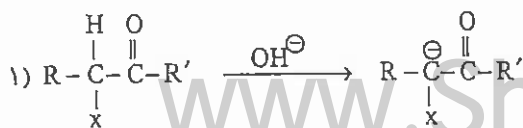
تمرین : محصول واکنش‌های زیر چیست؟

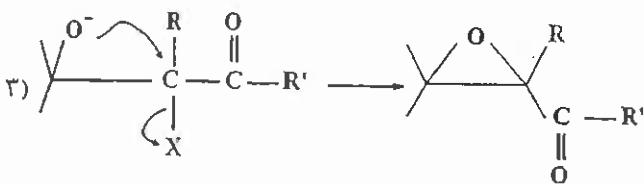
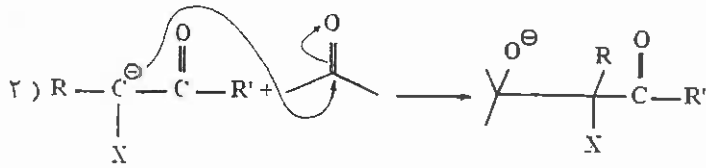


واکنش دارزن (Darzen) : این واکنش روش دیگری برای تهیه ایوکسیدها است.

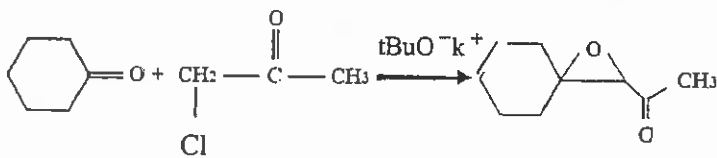


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است :

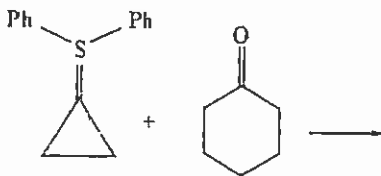




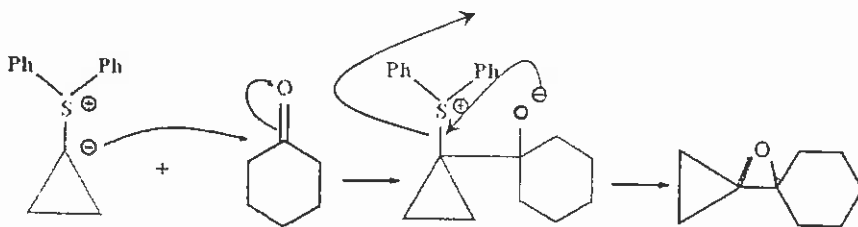
مثال ۱



تمرین ۱ محصول واکنش زیر چیست؟



حل :



واکنش های اپوکسیدها:

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

کن ها

(الف)

ب)

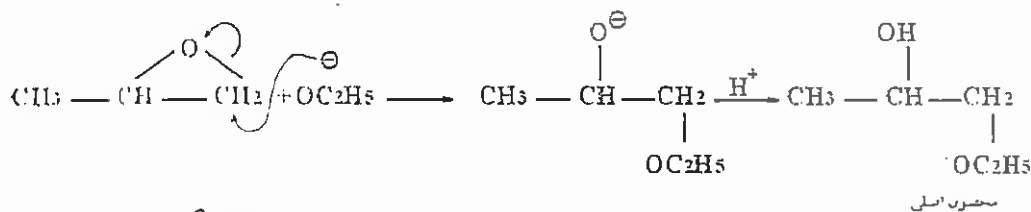
ج)

د)

۱

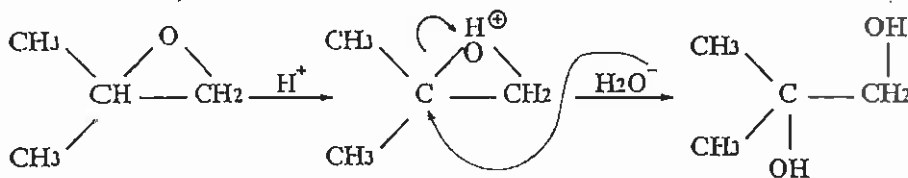
ط)

۱)

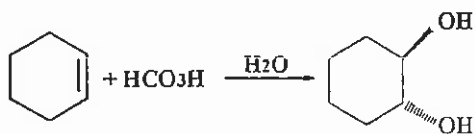
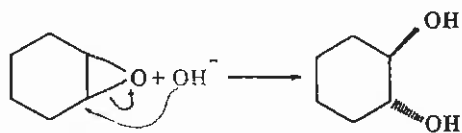


مستقرتر

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

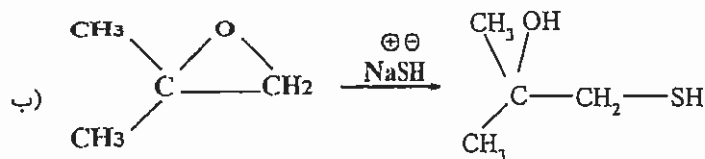
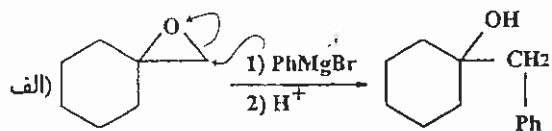


نکته : محصول باز شدن اپوکسیدها از نظر فضایی آنتی است.

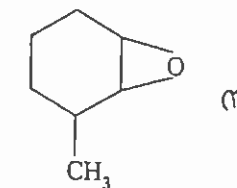
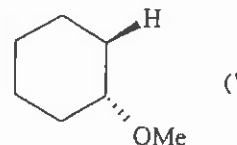
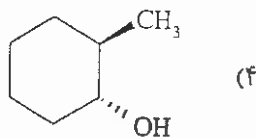
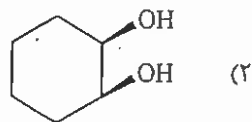
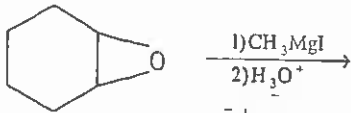


تذکره : HCO_3H یک پراسیدقوی محلول در آب است.

تمرین : محصول واکنش‌های زیر چیست؟



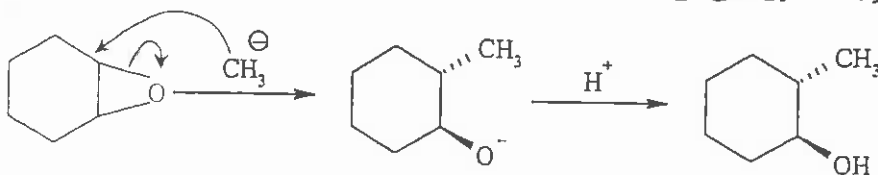
(ورودی ۷۰)



تمرین : بهترین محصول ممکن واکنش زیر کدام است؟

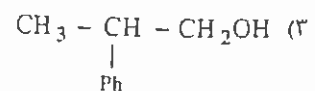
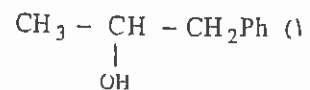
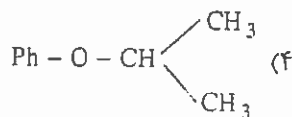
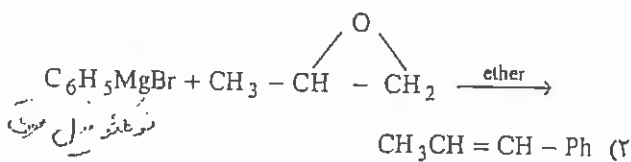
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

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



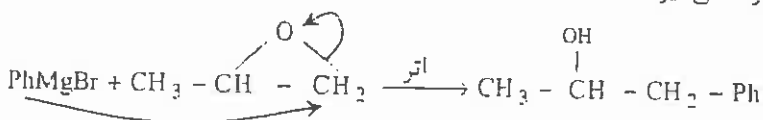
(ورودی ۷۶)

تمرین : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



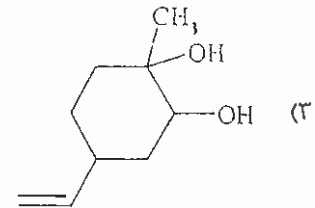
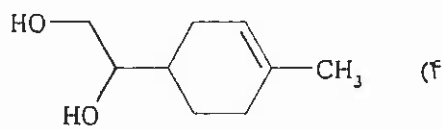
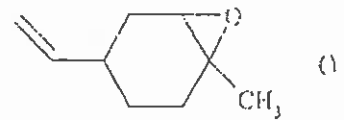
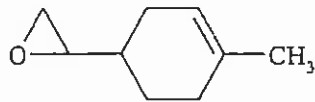
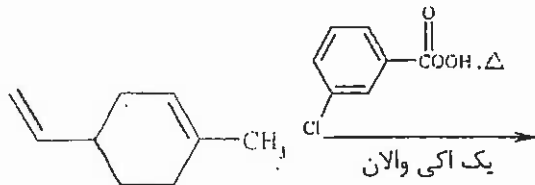
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

حمله نوکلئوفیلی روی اپوکسید از حای خلوت صورت می گیرد.



تمرین : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۷)

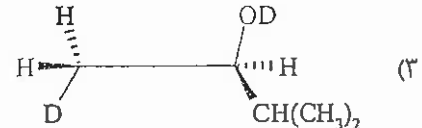
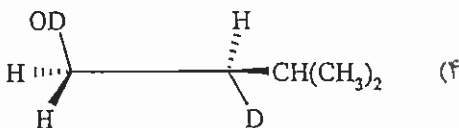
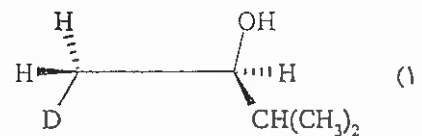
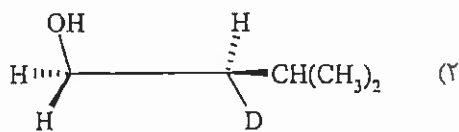
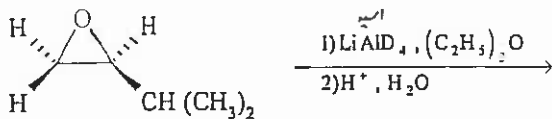


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

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

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

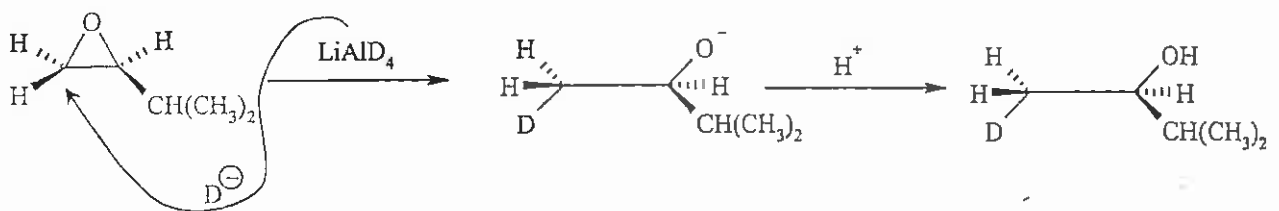
(ورودی ۷۷)



حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

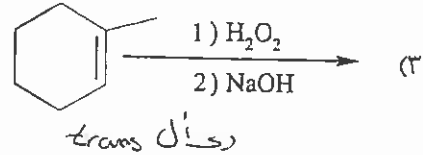
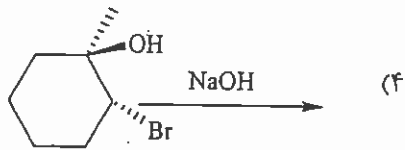
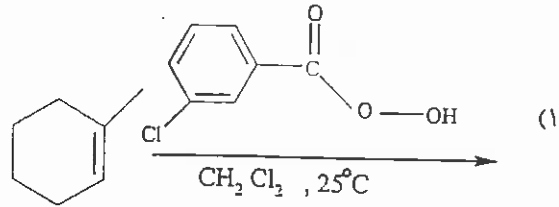
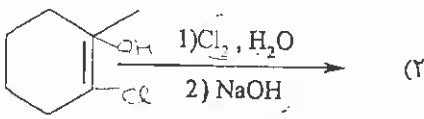
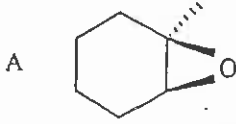
LiAlH_4 ، H^\ominus به عنوان نوکلئوفیل ایجاد می کند که از جهت آنتی و از جای خلوت به اپوکسید حمله می کند و آن را باز

می کند.



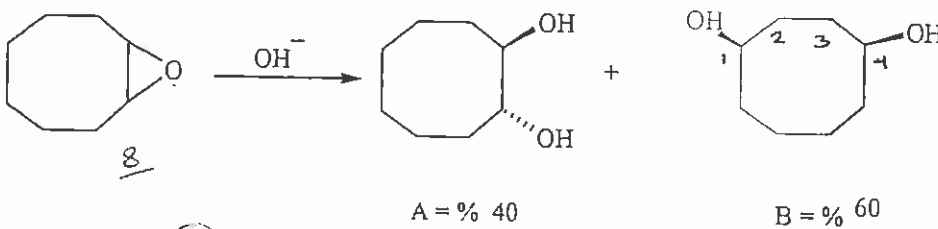
(ورودی ۸۵)

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



حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

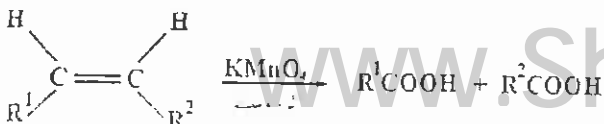
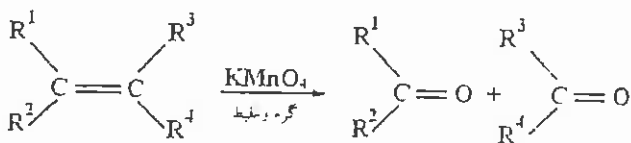
نکته مهم: در حلقه های بزرگ هشت تایی و بزرگ تر پدیده ای به نام ترانس آنولار وجود دارد. به عنوان مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید:



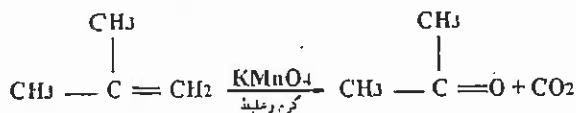
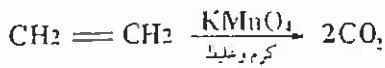
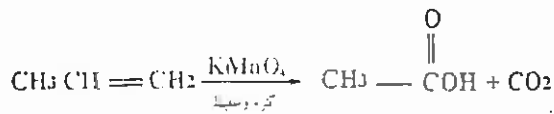
محصول B که یک محصول 1, 4 سین است، حاصل پدیده ترانس آنولار می باشد. در حلقه های نه تایی محصول 1 و 5 و در حلقه های ده تایی محصول 1 و 6 را داریم.

واکنش آلکن ها با $KMnO_4$ گرم و غلیظ :

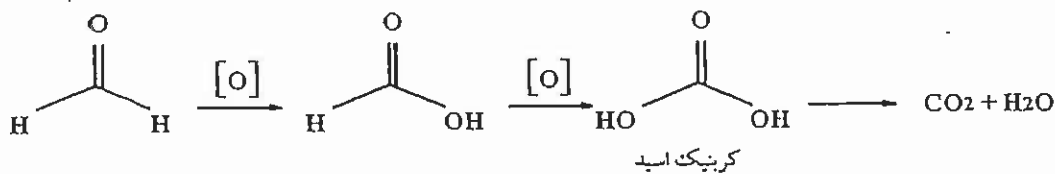
$KMnO_4$ گرم و غلیظ پیوند دوگانه آلکن ها را می شکند و کتون، کربوکسیلیک اسید و دی اکسید کربن تولید می کند.



مثال :

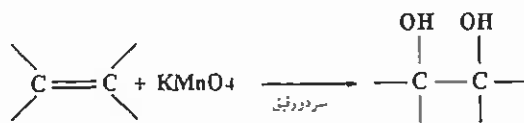


نکته : در این واکنش در ابتدا آلدئید تشکیل می شود که در حضور KMnO_4 به کربوکسیلیک اسید اکسید می شود. اگر آلدئید حاصل فرمالدئید باشد به کربنیک اسید اکسید می شود که در انتها به CO_2 و H_2O تبدیل می گردد.

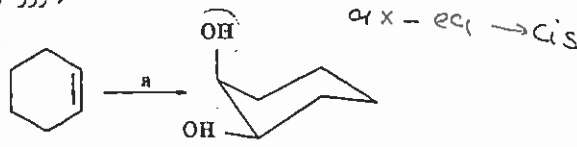


واکنش آلکن ها با KMnO_4 سرد و رقیق یا تتراکسید اسمیم:

آلکن ها در اثر واکنش با تتراکسید اسمیم (OsO_4) یا KMnO_4 سرد و رقیق به دی ال سین تبدیل می شوند.



(ورودی ۷۰)

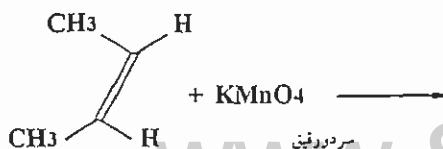


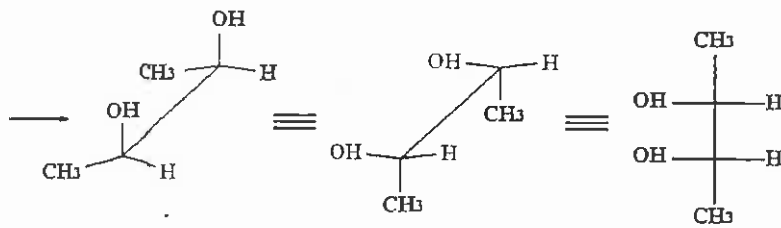
تمرین : برای تبدیل زیر کدام گزینه مناسب است؟

- (۱) KMnO_4 سرد و رقیق
(۲) پراسید و OH^-
(۳) OsO_4
(۴) گزینه ۱ و ۳

حل : در محصول OH ها با هم سین هستند پس گزینه ۱ و ۳ صحیح است. گزینه ۲ منجر به دی ال می شود که OH ها با هم ترانس هستند.

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

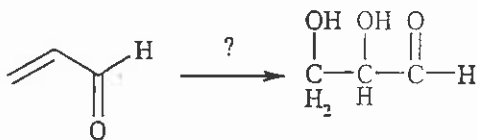




حل : دی‌ال سین می‌دهد.

یادآوری : افزایش سین به ایرومرسیس محصول مزو می‌دهد.

تمرین : مراحل تبدیل زیر چیست؟

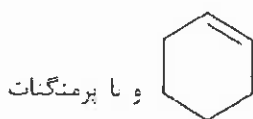
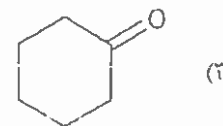
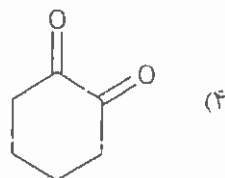
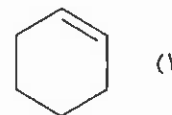
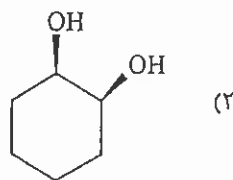
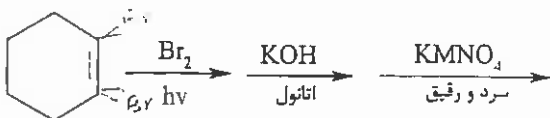


حل : برای جلوگیری از اکسایش آلدئید توسط $KMnO_4$ ابتدا آلدئید را محافظت می‌کنیم و سپس در واکنش با $KMnO_4$ سرد و رقیق دی‌ال را ایجاد می‌کنیم و در انتها، از گروه آلدئیدی محافظت زدایی می‌کنیم.

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

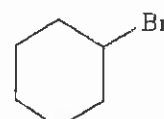
(ورودی ۸۶)

تمرین : محصول نهایی واکنش زیر چیست؟



و با پرمنگنات

حاصل می‌شود و با OH^- حذف آنی و آلکن به دست می‌آید.

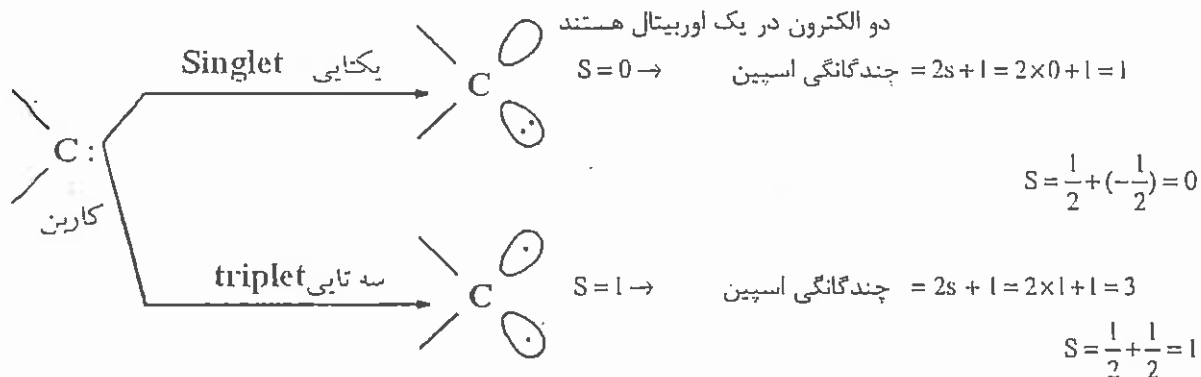


حل : ابتدا محصول

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

افزایش کاربن به آلکن‌ها

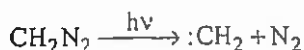
کاربن‌ها حد واسطه‌هایی بسیار فعال در شیمی آلی هستند. در کاربن‌ها کربن دو استخلاف و یک زوج الکترون دارد. پس کربن در لایه ظرفیت خود شش الکترون دارد و هشت‌تایی نیست و بسیار فعال است. کاربن‌ها به دو فرم سه‌تایی و یکتایی وجود دارند.



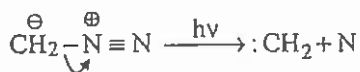
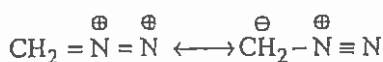
در مورد کاربن متیلن فرم سه‌تایی پایدارتر است. زیرا طبق قاعده هوند، دو الکترون در دو اوربیتال قرار دارند و سطح انرژی پایین‌تر و پایداری بیشتر وجود دارد. کاربن CH_2 : در زمان پیدایش به صورت یکتایی است، ولی بعداً به کاربن سه‌تایی تبدیل می‌شود.

مهم‌ترین روش‌های تهیه کاربن عبارتند از :

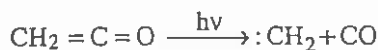
۱- فتولیز دی‌آزومتان:



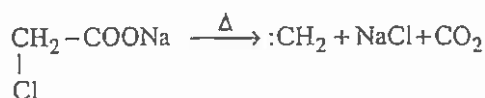
دی‌آزومتان دو فرم رزونانسی دارد.



۲- فتولیز کیتین:

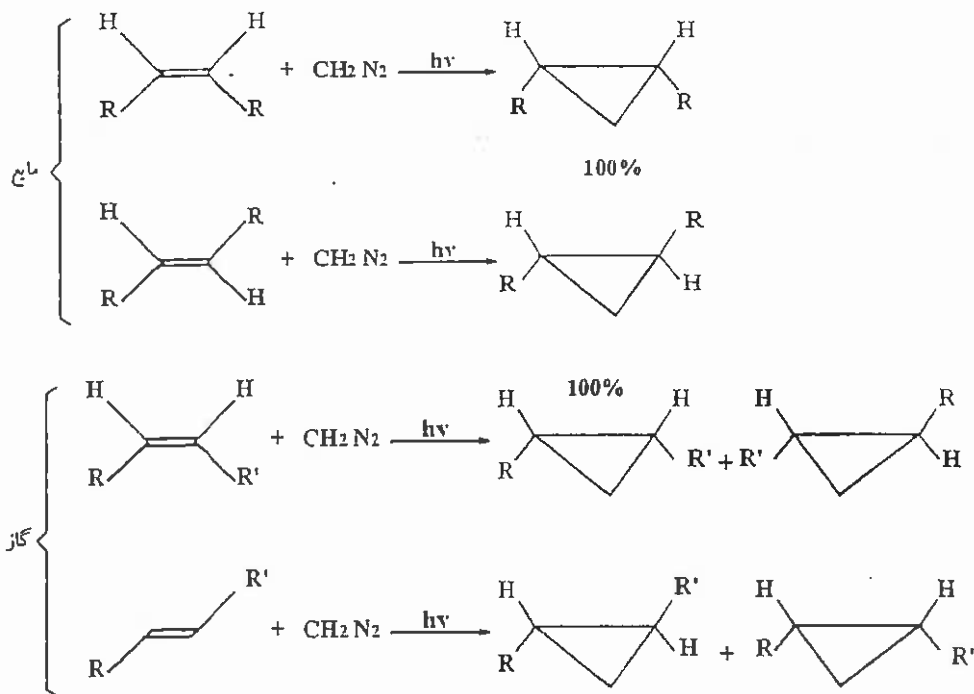


۳- حرارت دادن α - کلرواستات:

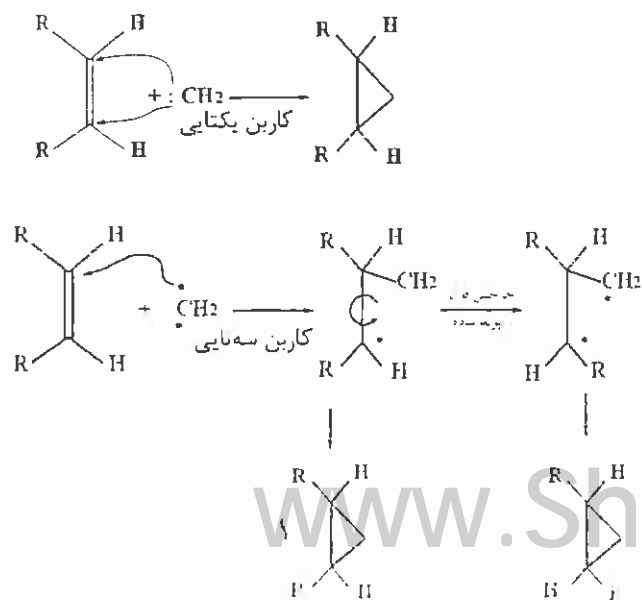


واکنش‌های کاربن :

یکی از مهم‌ترین واکنش‌های کاربن افزایش به بیوند دوگانه است.



وقتی به دی‌آزومتان $h\nu$ بزنیم کاربن یکتایی تشکیل می‌شود. در صورت حضور مولکول آلکن به صورت مایع در کنار 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 فضاویژه نیست و مانند دی‌رادیکال عمل می‌کند. این مسئله بخصوص وقتی تشدید می‌شود که در محیط واکنش گازهای بی‌اثری مثل N_2 یا آرگون نیز حضور داشته باشند.



لایه

نر و

CF

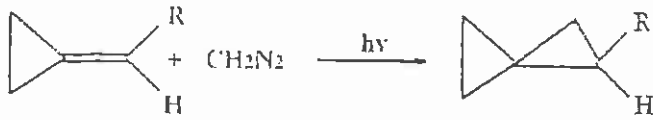
CF

ε
Cl

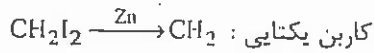
Cl

Cl
C

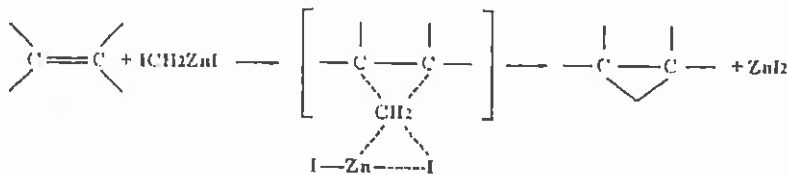
مثال :



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



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



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

دارند.

روش تهیه دی‌هالوکاربن:

از هالوفرم و یک باز قوی استفاده می‌شود.



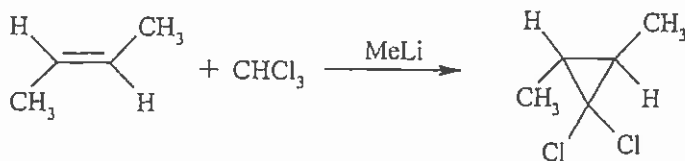
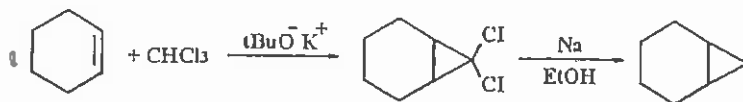
حالوفرم CHX_3



دی‌هالوکاربن

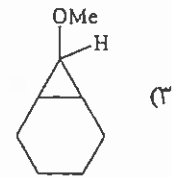
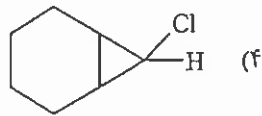
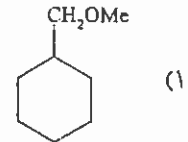
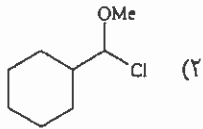
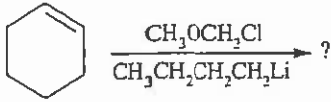
✓ به این واکنش حذف 1 و 1 یا حذف α نیز گفته می‌شود. زیرا هم هالوژن و هم هیدروژن هر دو از یک کربن حذف می‌شوند.

مثال :

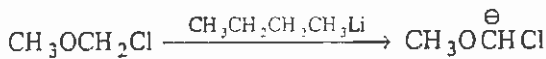
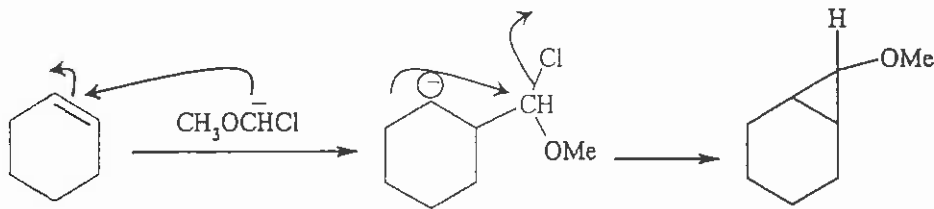


(ورودی ۸۶)

تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



حل :

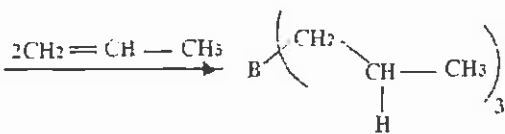
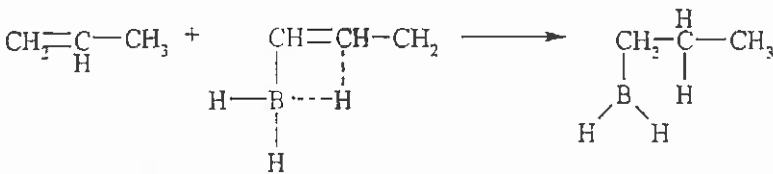


گزینه ۳ صحیح است.

هیدروبودار شدن - اکسایش: روشی برای تهیه الکل‌ها از آلکن‌ها

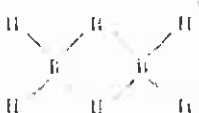
آلکن‌ها با واکنشگر دی بوران $(\text{BH}_3)_2$ متحمل هیدروبودار شدن می‌شوند و آلکیل بوران‌ها (R_3B) را ایجاد می‌کنند. مکانیسم

افزایش بوران‌ها به آلکن‌ها به صورت زیر است:



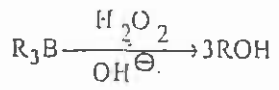
نکته

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



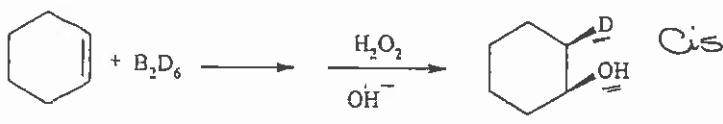
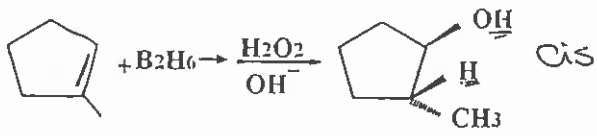
به دلیل همین خاصیت اسیدی به عنوان الکتروفیل به پیوند دوگانه حمله می‌کند و با گرفتن دو الکترون کربن‌سین ایجاد می‌کند. کربوکاتیون حاصل باید از جهتی ایجاد شود که پایدارتر باشد. هم‌زمان بور یک هیدروژن به کربن حامل بار (+) می‌دهد. از دست دادن هیدروژن از همان سمتی است که بور افزوده شده است، یعنی افزایش سین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

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

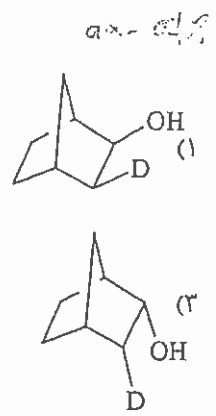
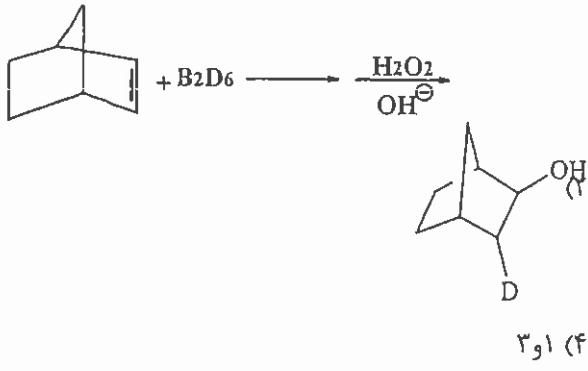


الکل حاصل از کل این واکنش، یک محصول آنتی مارکوف نیکوف است که در آن H و OH به صورت سین قرار دارند.

مثال :

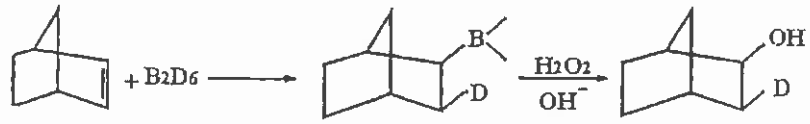


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



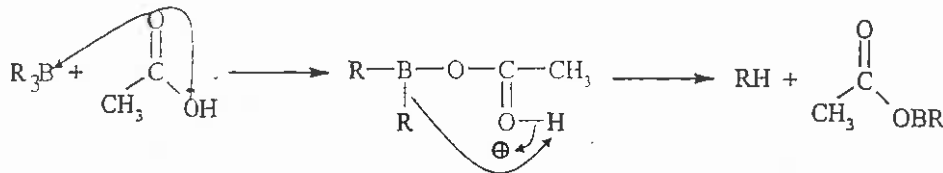
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

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

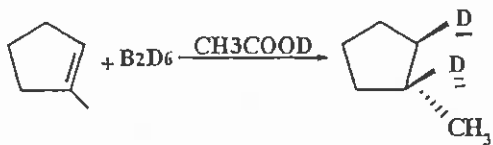


۳- در این واکنش نوآرایی کربوکاتیون وجود ندارد. زیرا کربوکاتیون باز در محیط ایجاد نمی‌شود.

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



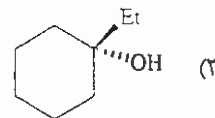
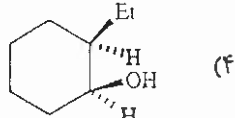
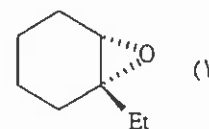
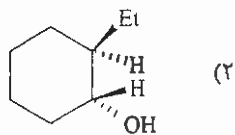
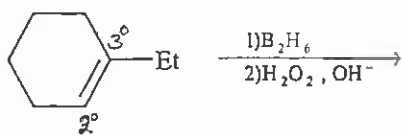
مثال:



میراست به هیدرو
یا H یا D
چگونه واکنش می‌دهد؟

(ورودی ۷۱ و ۷۴)

تمرین: محصول واکنش مقابل کدام است؟

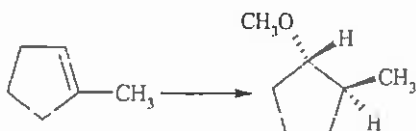


حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

افزایش OH و H در واکنش هیدروبودار شدن - اکسایش بر خلاف قاعده مارکوف نیکوف و سین است.

(ورودی ۷۴)

تمرین: چگونه می‌توان تبدیل زیر را انجام داد؟



1) B₂H₆ 2) H₂O₂, OH⁻ 3) Na 4) CH₃Br (۲)

1) H₂O⁺ 2) Na 3) CH₃Br (۱)

1) H₂O⁺ 2) CH₃OH, P₂O₆ (۴)

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

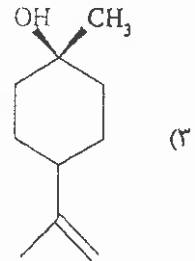
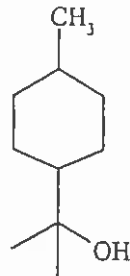
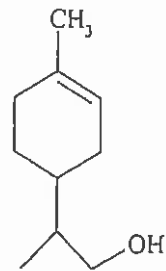
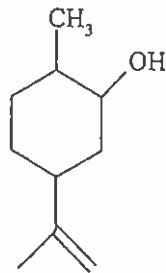
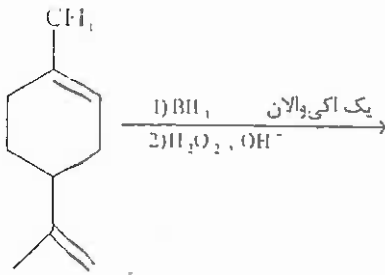
حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

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



تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟

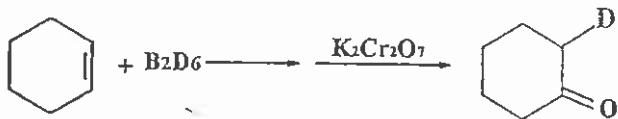
(ورودی ۷۸)



حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

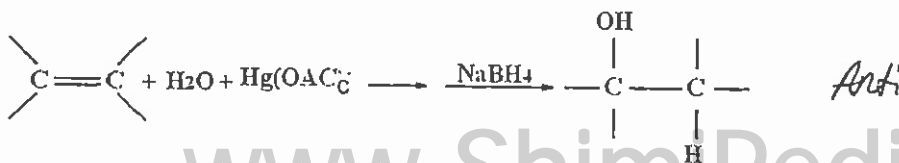
همواره پیوند دوگانه پر استخلاف تر (غنی تر از الکترون) مورد حمله الکتروفیل قرار می گیرد. می دانیم که افزایش OH و H در فرآیند هیدروبودار شدن و اکسایش برخلاف قاعده مارکوف نیکوف و سین است.

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

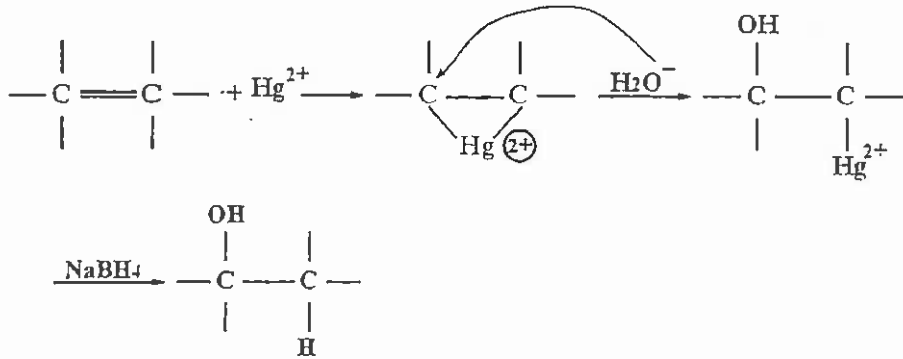


اکسی مر کوریزاسیون - دمر کوریزاسیون (مر کورزدایی)

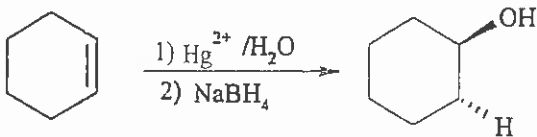
روش دیگری برای تهیه الکل ها از آلکن ها است.



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



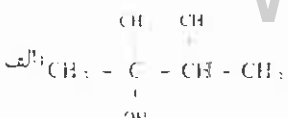
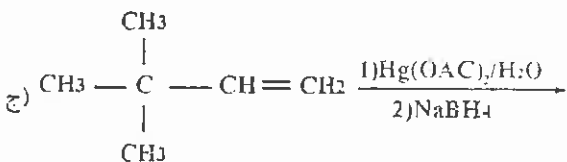
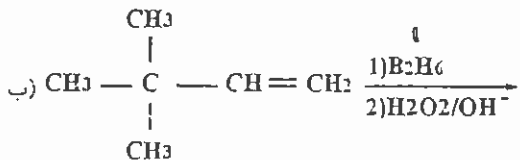
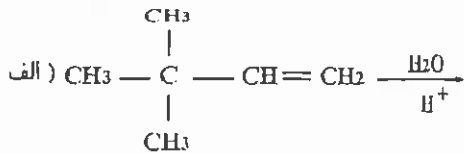
مثال:



نکته:

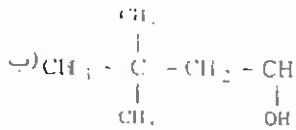
- ۱- در این روش افزایش عناصر آب به آلکن برای تهیه الکل ها طبق قاعده مارکوف نیکوف است.
- ۲- از آنجائیکه کربوکاتیون آزاد در محیط نداریم پس نوآرایی کربوکاتیون ها در این روش نیز انجام نمی گیرد.
- ۳- محصول حاصل از افزایش در این روش به صورت آنتی است.

تمرین: محصول واکنش های زیر چیست؟

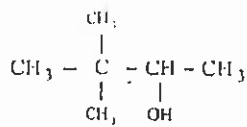


حل:

طبق فائین مارکوف بیگوف - همراه با نوآرایی

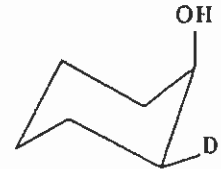
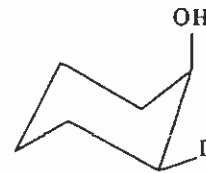
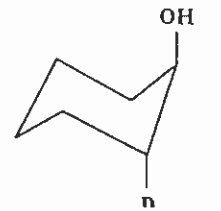
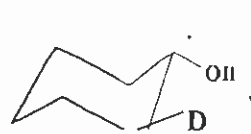
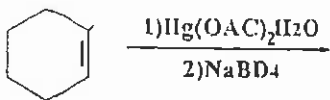


برخلاف مارکوف نیکوف - بدون نوآرایی



طبق مارکوف نیکوف - بدون نوآرایی

تمرین : محصول ارجح واکنش زیر کدام است؟

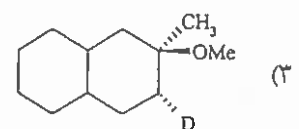
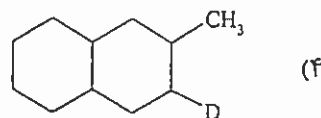
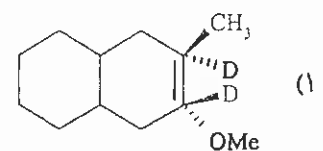
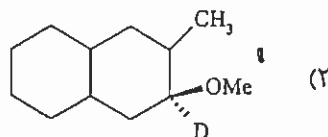
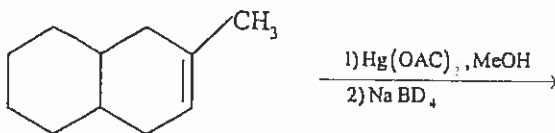


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

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

تمرین : محصول اصلی واکنش کدام است؟

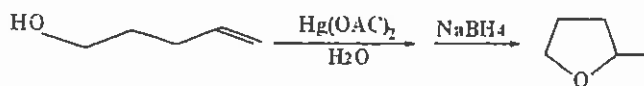
(ورودی ۸۰)



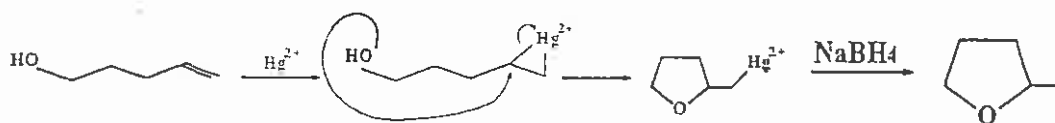
جواب : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

افزایش OH و H در فرآیند اکسی‌مرکوریزاسیون - مرکورزدایی به صورت مارکوف نیکوف و آنتی است. در این جا حلال واکنش MeOH (متانول) است. بنابراین به جای OH, MeO اضافه می‌شود.

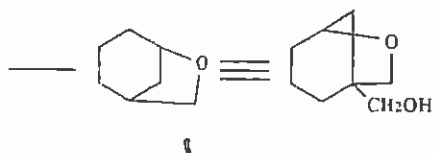
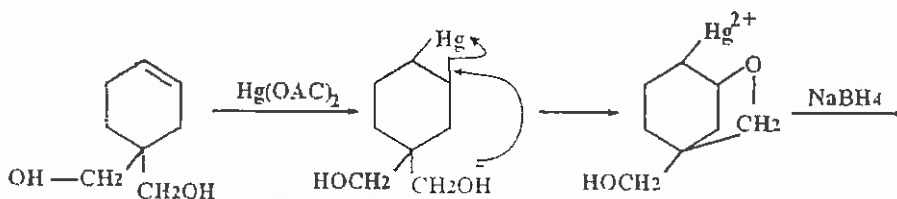
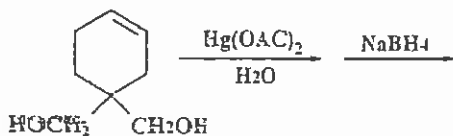
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



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



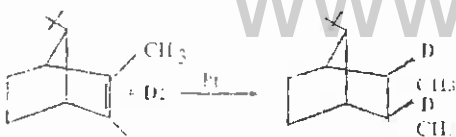
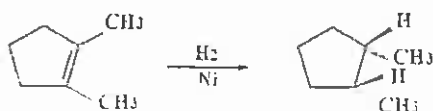
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



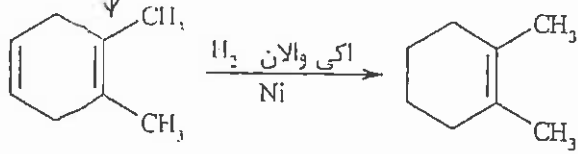
احیای آلکن‌ها:

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

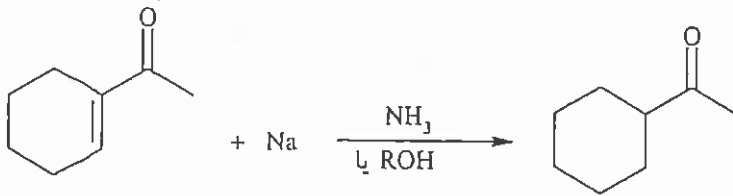
صورت می‌گیرد.



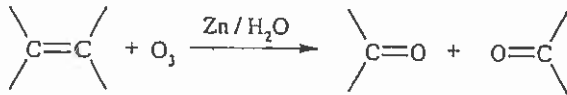
نکته: از بین پیوندهای دوگانه، پیوند دوگانه‌ای زودتر احیا می‌شود که ناپایدارتر است. مثال:



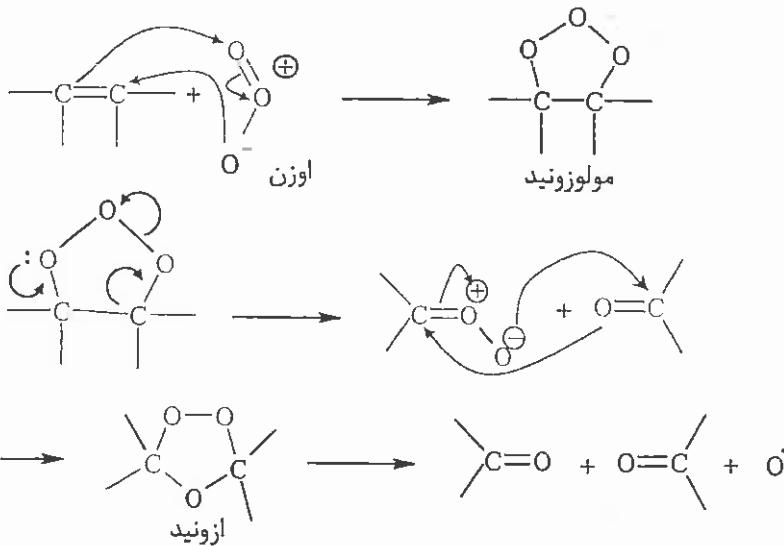
نکته: برای احیا اختصاصی پیوند دوگانه مزدوج با گروه کربونیل از حل کردن سدیم یا لیتیوم در آمونیاک مایع یا الکل استفاده می‌کنند.



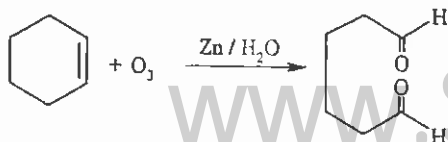
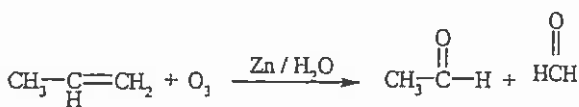
واکنش ازونولیز آلکن‌ها:



مکانیسم:



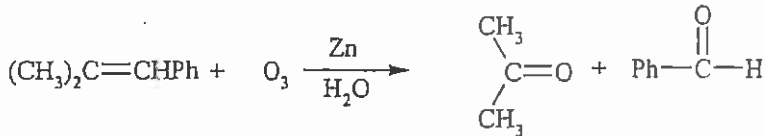
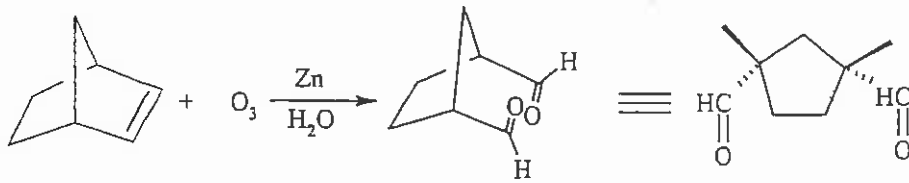
مثال:



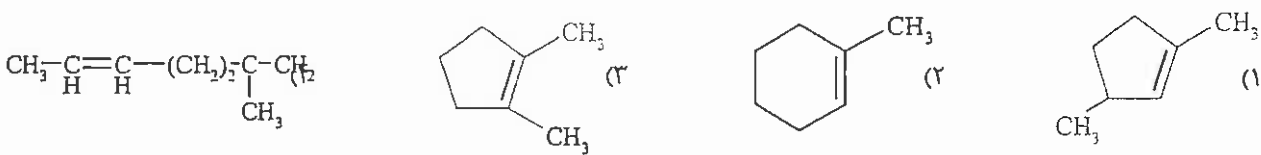
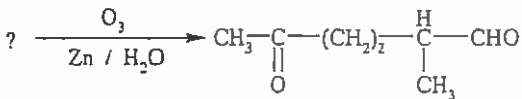
تکنه : اکسیژن رادیکالی حاصل با آب واکنش می‌دهد و تشکیل آب اکسیژنه می‌دهد. آب اکسیژنه حاصل می‌تواند آلدئیدهای ایجاد شده از واکنش ازونولیز را اکسید کند. به همین دلیل Zn به محیط اضافه می‌شود که اکسیژن را جذب کند.



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



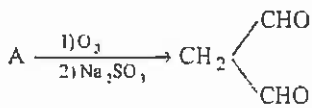
تمرین : کدام ترکیب در اثر ازونولیز محصول زیر را می‌دهد؟



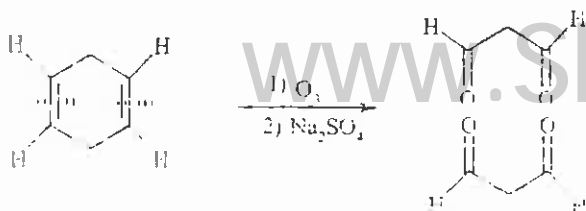
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۶)

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

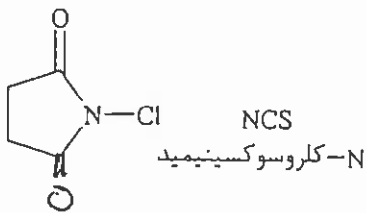
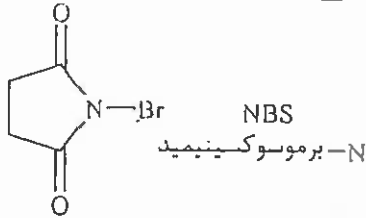


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

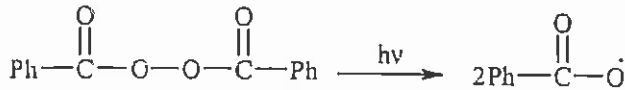


واکنش‌های جایگزینی رادیکالی در موقعیت آلیلی :

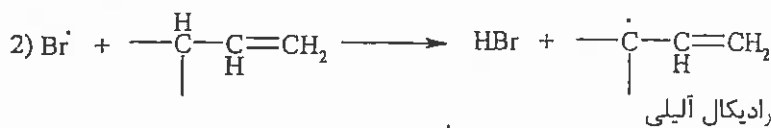
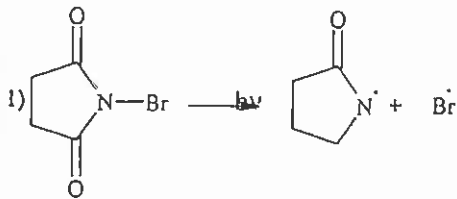
برای هالوژناسیون آلکن در موقعیت آلیلی از N-برموسوکسینیمید (NBS) یا N-کلروسوکسینیمید (NCS) استفاده می‌کنیم.



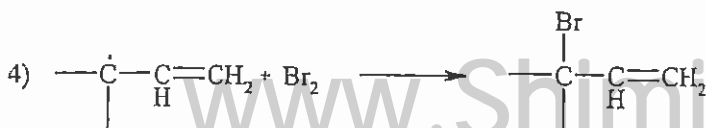
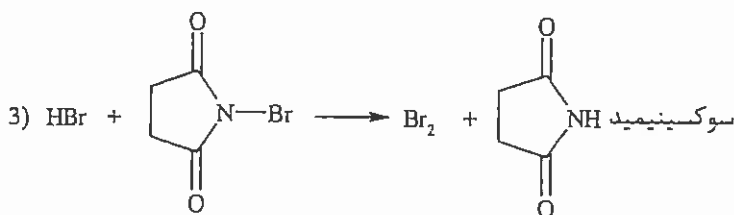
نکته: برای آغاز واکنش این واکنشگر با آلکن، یک آغازگر رادیکالی یا نور لازم است که فقط برای شروع واکنش است. یکی از آغازکننده‌ها بنزوئیل پراکسید است که در اثر نور به راحتی رادیکال ایجاد می‌کند.



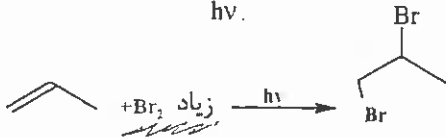
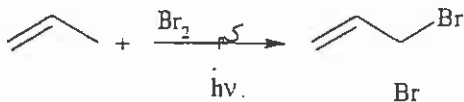
مکانیسم :



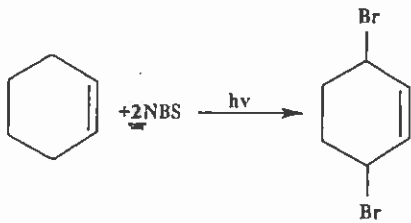
رادیکال آلیلی به دلیل وجود دو فرم رزونانسی پایدار است :



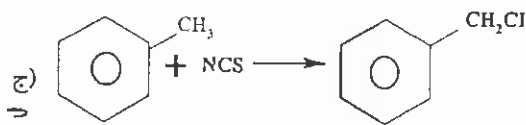
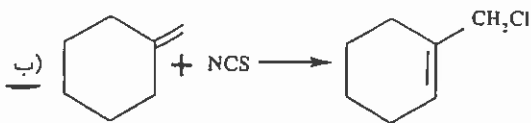
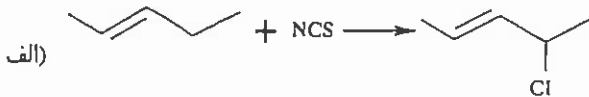
نکته : با توجه به این مکانیسم مشاهده می شود که غلظت Br_2 همیشه کم و در مقدار ثابت است، که فقط قادر به واکنش جانثینی رادیکالی است. اگر مقدار هالوژن زیاد باشد، واکنش یونی افزایش الکتروفیلی به پیوند دوگانه را انجام می دهد.



تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

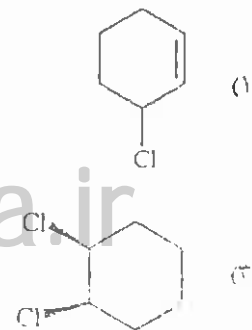
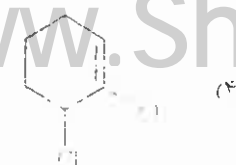
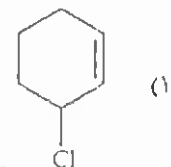
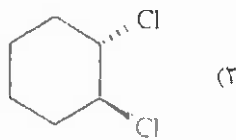
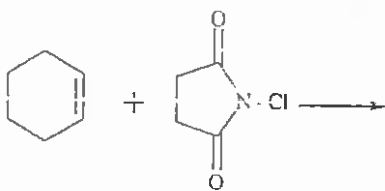


تمرین : محصول ارجح واکنش های زیر چیست؟



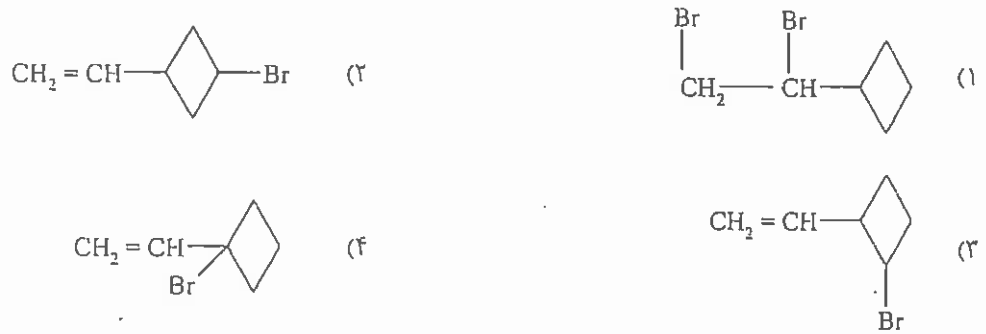
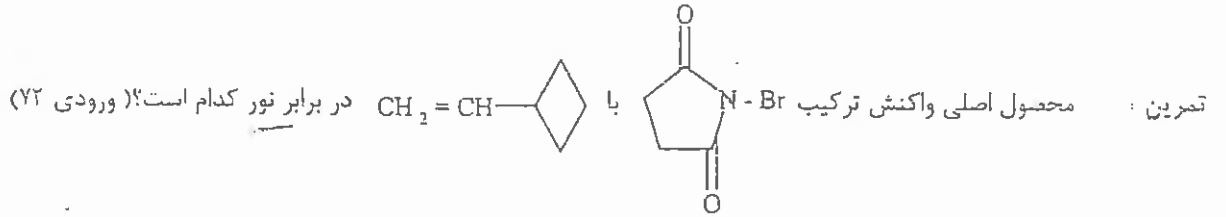
(ورودی ۷۱)

تمرین : محصول واکنش زیر کدام است؟



حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

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

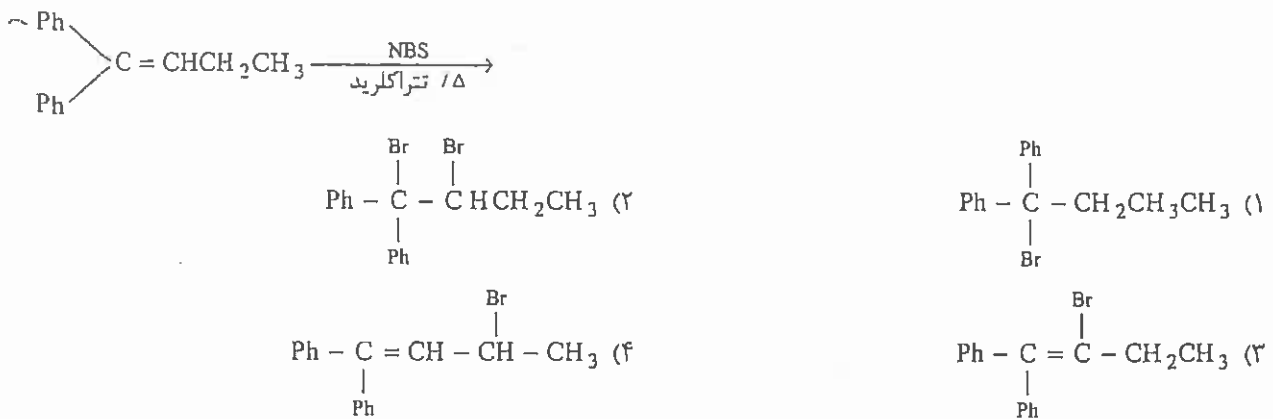


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

NBS موقعیت آلیلی را برم دار می کند.

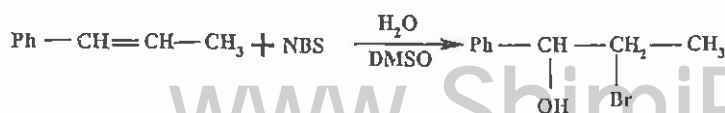
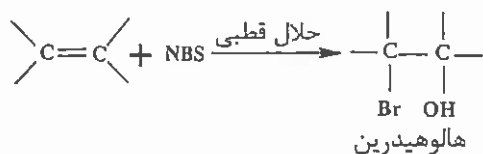
تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۶)

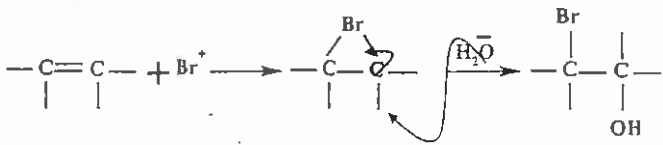


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

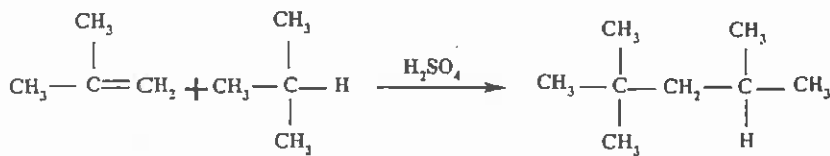
نکته : NBS یا NCS در حلال قطبی تولید Br^{\oplus} یا Cl^{\oplus} می کنند، که می تواند به عنوان الکتروفیل به پیوند دوگانه اضافه شود.



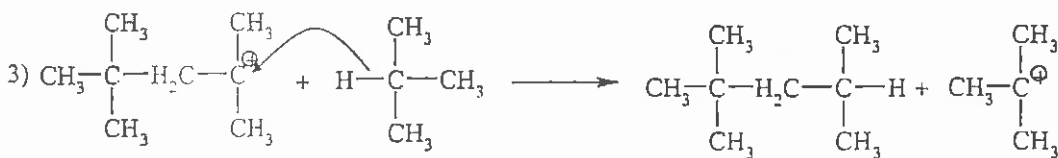
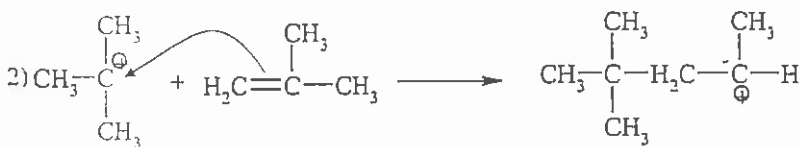
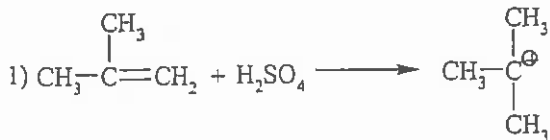
مکانیسم



آکیل دار شدن آلکن ها:

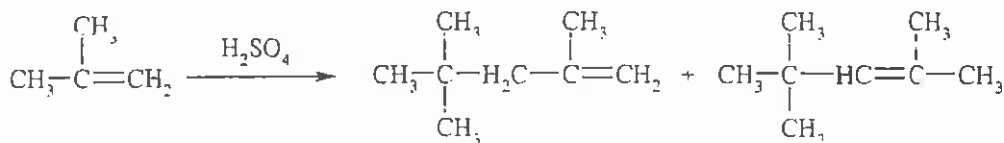


مکانیسم:



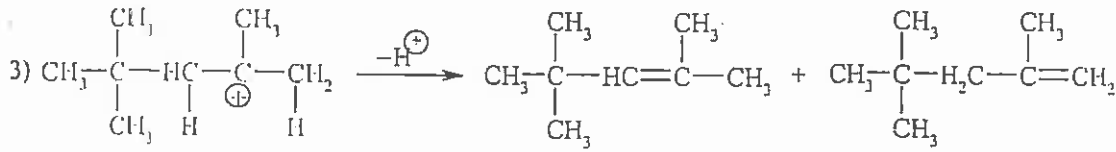
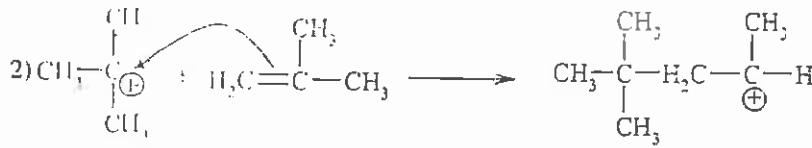
کربوکاتیون حاصل دوباره واکنش را از اول شروع می کند.

دیمر شدن آلکن ها:



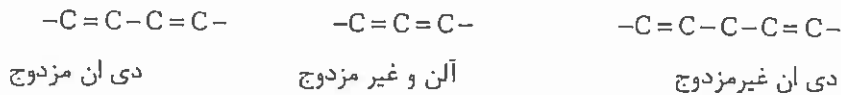
مکانیسم:



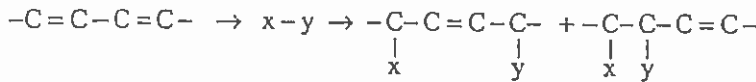


دی‌ان‌های مزدوج

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

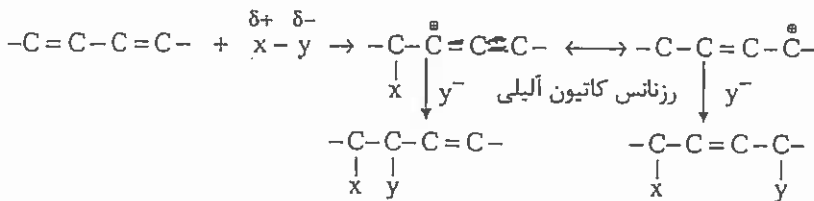


دی‌ان‌های مزدوج واکنش افزایش الکتروفیلی را انجام می‌دهند و دو محصول را ایجاد می‌کنند.



افزایش ۱ و ۴ افزایش ۱ و ۲

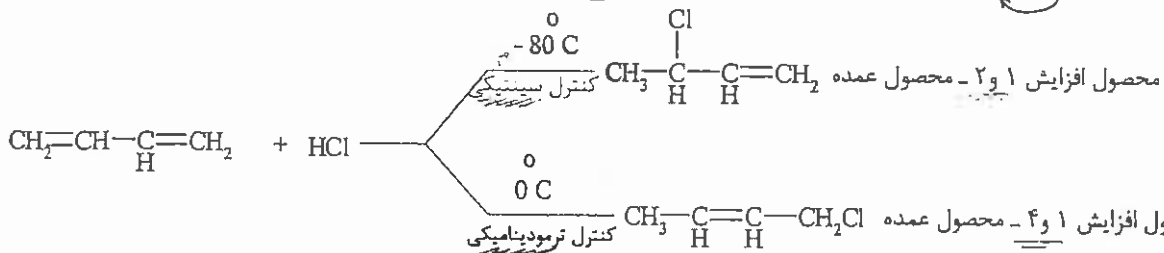
مکانیسم:



محصول افزایش ۱ و ۴ محصول افزایش ۱ و ۲

نکات:

- محصول افزایش ۱ و ۴، یک محصول ترمودینامیکی است که در دماهای بالاتر محصول ارجح است.
- محصول افزایش ۱ و ۲، یک محصول سینتیکی است که در دماهای پایین‌تر محصول ارجح است.



تذکره:

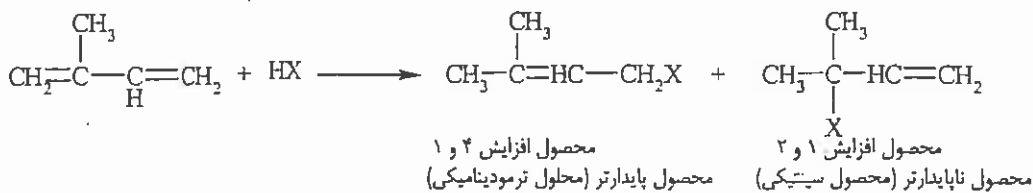
- وقتی دما را از -80°C به -40°C می‌رسانیم مشاهده می‌شود که نسبت دو محصول این واکنش برابر می‌شود.

۴. دما محیط متعادل ترمودینامیکی در کار چیست است

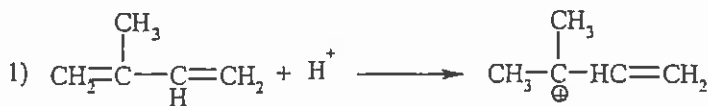
مؤسسه آموزش عالی آزاد پارسه | آگن ها | ۱۳۹۱

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

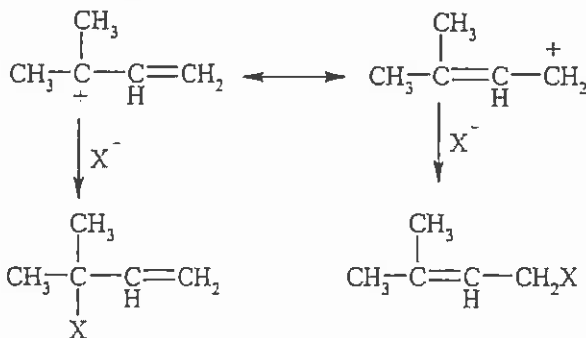
مثال :



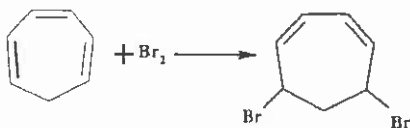
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است :



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



تمرین : محصول واکنش های زیر چیست؟



محصول افزایش ۱ و ۴ - محصول ترمودینامیکی

تذکر : دما ذکر نشده یعنی دمای محیط است.

(ورودی ۷۰)

تمرین : واکنش یونی گاز HCl با $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ کدام یک از مخلوط های زیر را تولید می کند؟

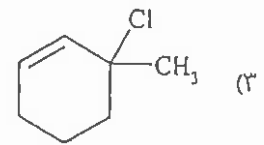
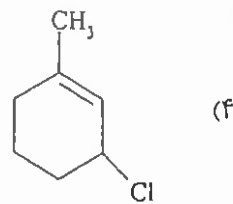
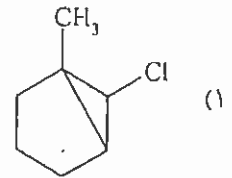
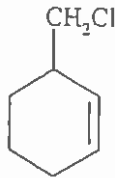
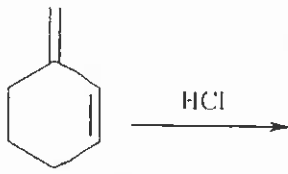
- ۱) $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$
- ۲) $\text{ClCH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{ClCH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$
- ۳) $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{ClCH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$
- ۴) $\text{ClCH}_2 - \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

افزایش ۱ و ۴ به صورت ۱ و ۲ را می دهند

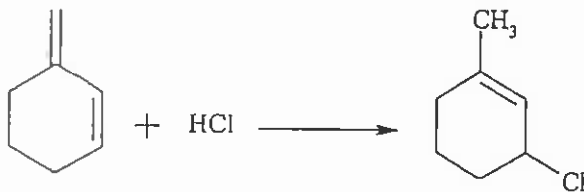
تمرین ۱ محصول ترمودینامیکی واکنش زیر کدام است؟

۱۰۰۰۰۰ (۷۹)



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

محصول ۱ و ۴ یک محصول ترمودینامیکی است.

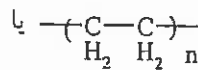


پلیمر شدن آلکن ها به روش رادیکال آزاد :

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

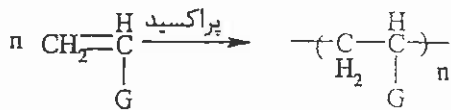


پلی اتیلن



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

انواع پلیمرها را می توان از این روش تهیه کرد.



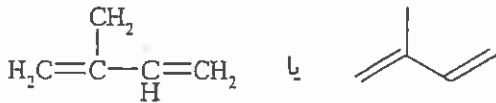
1) Proxide $\xrightarrow{\text{حرارت}}$ Rad.

2) Rad. + $\text{CH}_2 = \underset{\text{G}}{\text{CH}} \longrightarrow \text{Rad} - \text{CH}_2 - \underset{\text{G}}{\text{CH}}$.

3) Rad-CH- $\underset{\text{G}}{\text{CH}}$. + $\text{CH}_2 + \underset{\text{G}}{\text{CH}} \longrightarrow \text{Rad} - \text{CH}_2 - \underset{\text{G}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{G}}{\text{CH}}$. \longrightarrow ادامه

ایزوپرن و قاعده ایزوپرن :

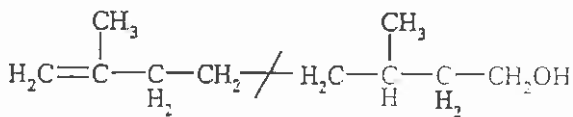
ایزوپرن یکی از واحدهای ساختمان در ترکیبات طبیعی پلی‌ان است. ایزوپرن مولکولی به ساختار زیر می‌باشد:



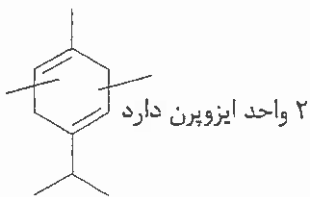
برای سهولت تشخیص تعداد واحدهای ایزوپرن یک سیستم زنجیری چهارکربنه، که کربن شماره (2) آن شاخه متیل یا متیلن دارد را

پیدا می‌کنیم.

مثال :



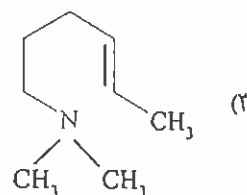
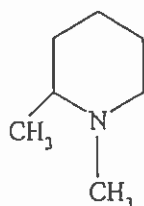
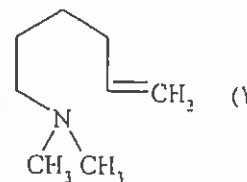
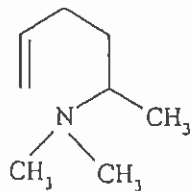
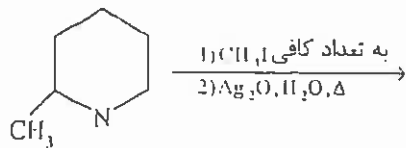
۲ واحد ایزوپرن دارد



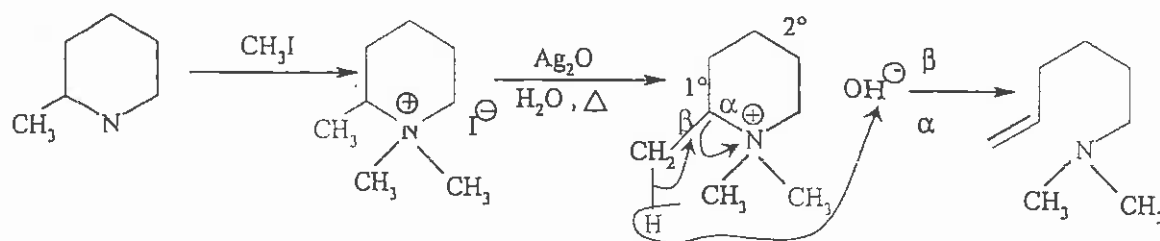
سوالات پایان فصل چهارم

۱ - محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۷ و ۷۸)

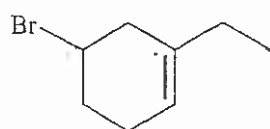


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



۲ - نام آیوپاک ترکیب مقابل چیست؟

(ورودی ۸۰)



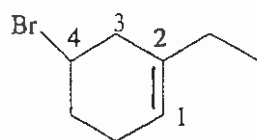
(۱) ۱ - برم - ۳ - اتیل - ۳ - سیکلوهگزان

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

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

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

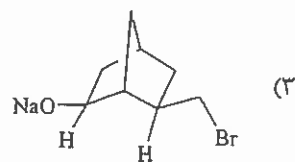
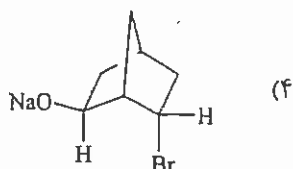
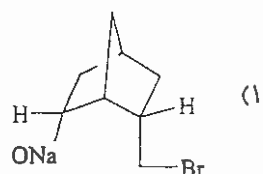
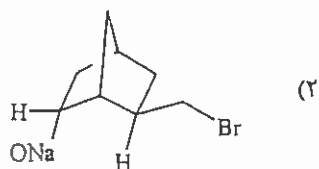
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



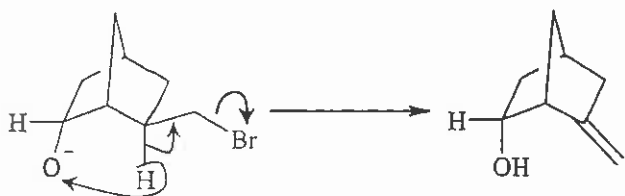
۴ - برم - ۲ - اتیل - ۱ - سیکلوهگزان

(ورودی ۸۰)

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



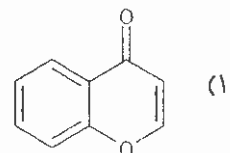
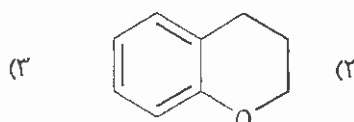
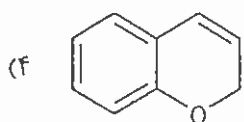
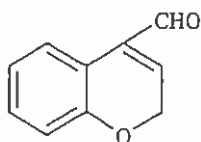
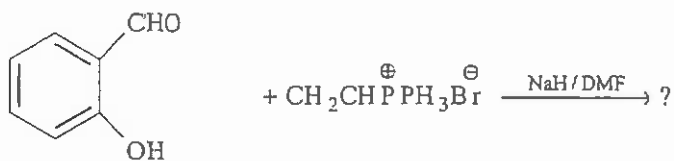
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



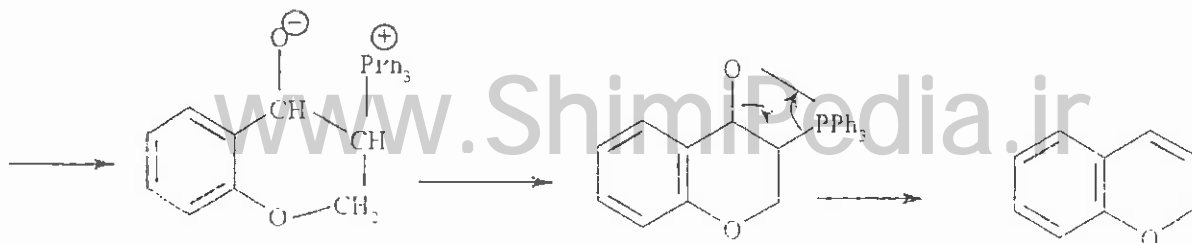
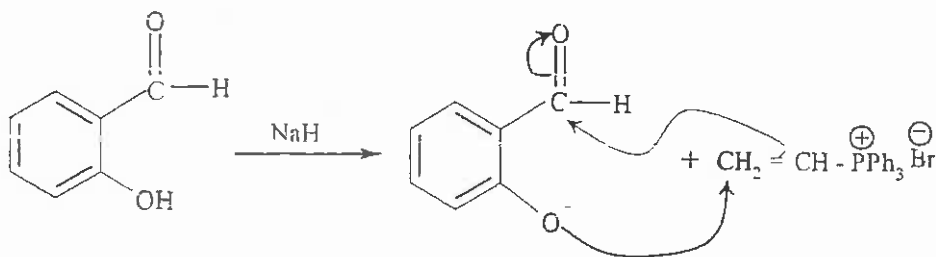
هیدروژن به O^- نزدیک است و هم چنین نسبت به Br آنتی است.

(ورودی ۸۰ و ۸۴)

۲- محصول واکنش مقابل کدام است؟

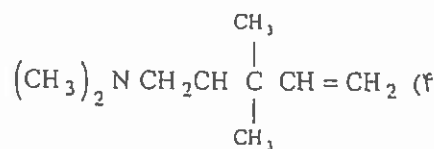
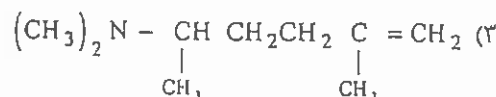
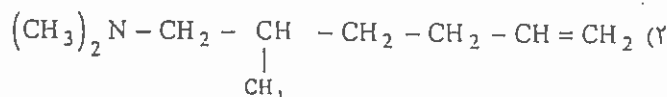
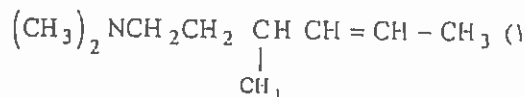
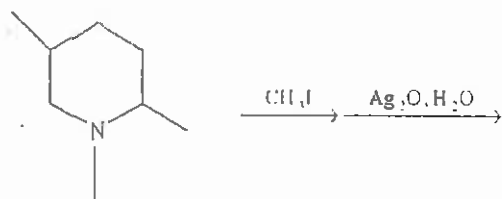


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

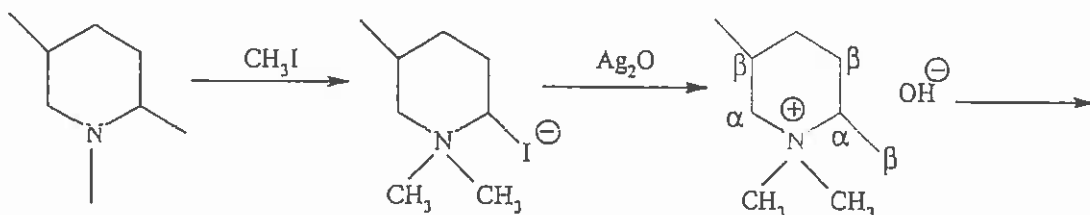


۵ - محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

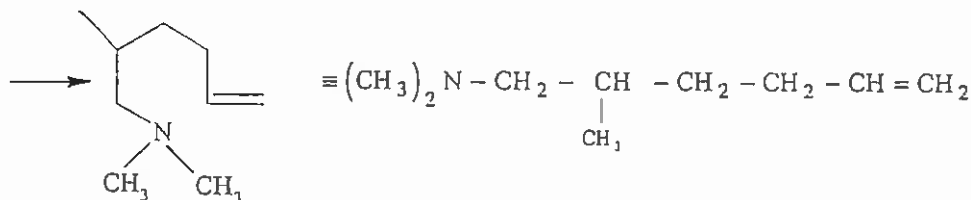
(رودی ۸۱)



حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

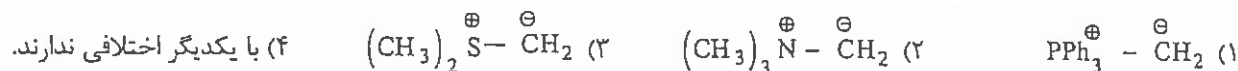


هیدروژن β نوع اول توسط OH^\ominus جدا می شود.



(رودی ۷۸)

۶ - کدام یک از ایلیدها ناپایدارترند؟



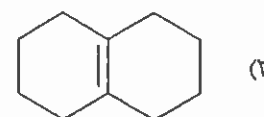
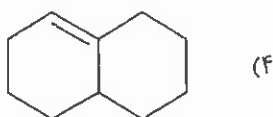
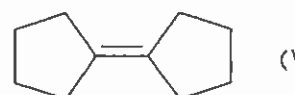
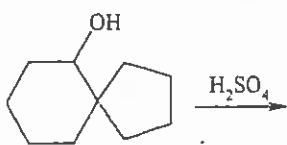
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

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

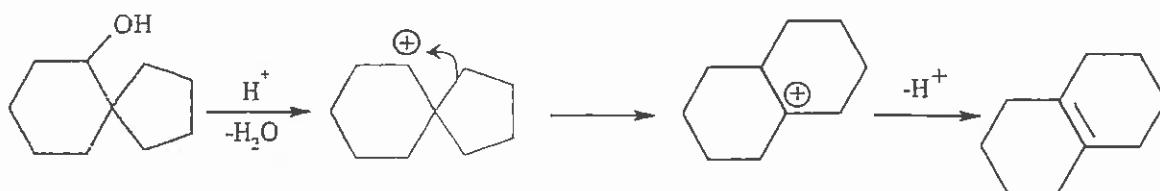
نیتروژن این گونه نیست (متن درس)

۷۶ - محصول اصلی واکنش مقابل چیست؟

(ورودی ۷۹)

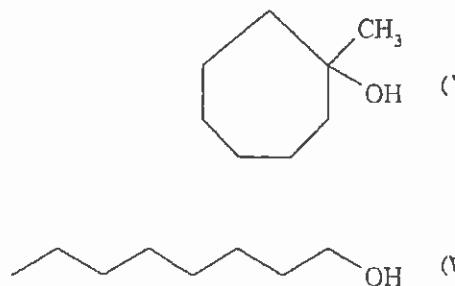
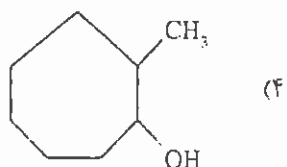
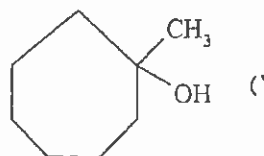
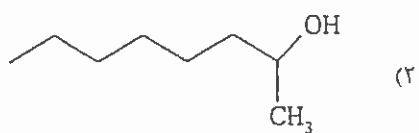
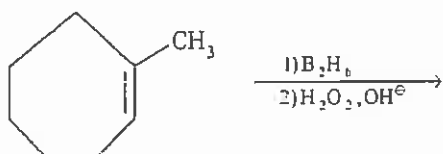


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



۸ - محصول واکنش زیر چیست؟

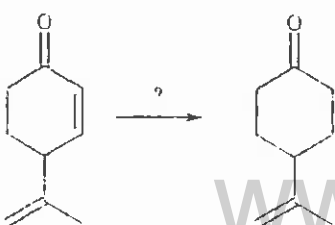
(ورودی ۷۶)



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

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

(ورودی ۷۷)

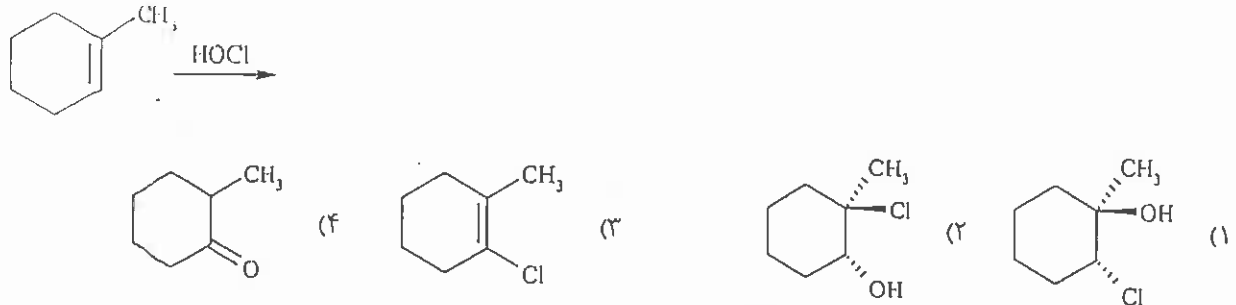


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

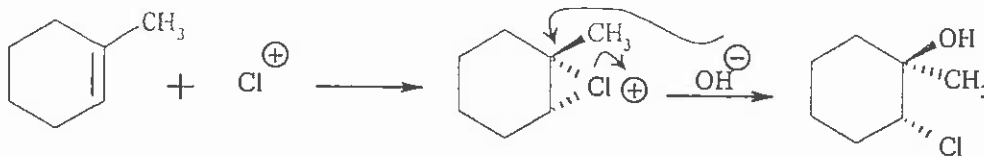
برای احیای اختصاصی پیوند دوگانه مزدوج با گروه کربونیل از حل کردن سدیم یا لیتیوم در آمونیاک مایع با الکل استفاده می کنند.

(ورودی ۷۷)

۱۰ - محصول اصلی واکنش زیر چیست؟

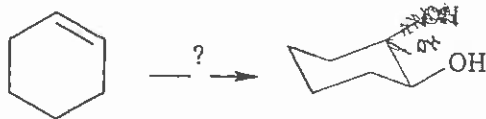


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



(ورودی ۷۷)

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



(۲) OsO_4

(۱) KMnO_4 سرد و رقیق

(۴) i) CH_3COOH ii) OH^-

(۳) KMnO_4 گرم و غلیظ

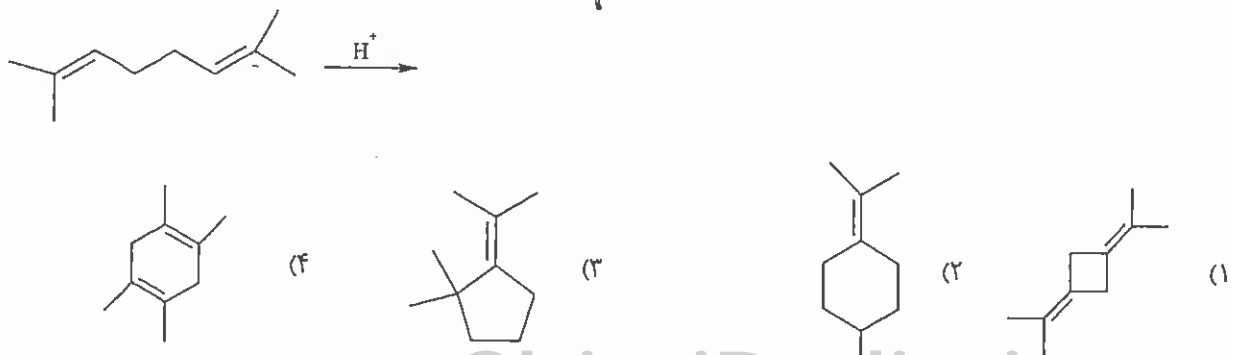
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

دو عامل OH^- با هم در موقعیت ترانس هستند گزینه های ۱ و ۲ منجر به دی آل سین می شوند. گزینه ۳ اسید کربوکسیلیک می دهد

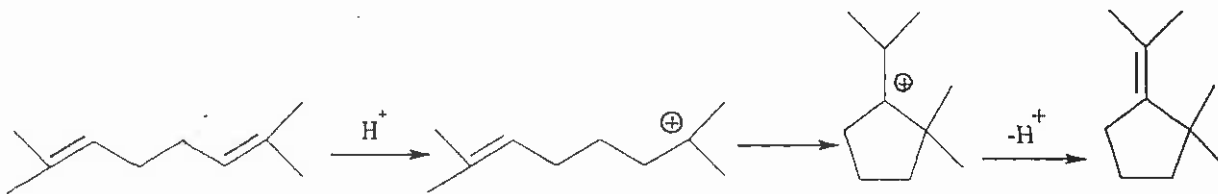
و فقط گزینه ۴ دی آل ترانس می دهد.

(ورودی ۷۷)

۱۲ - محصول واکنش زیر کدام است؟

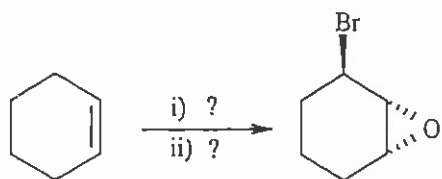


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



۱۳ - شرایط تبدیل زیر چیست؟

(ورودی ۷۸)



i) HBr ii) OH[⊖] (۲)

i) $\frac{Br_2}{CCl_4}$ ii) OH[⊖] (۱)

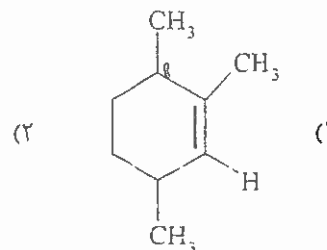
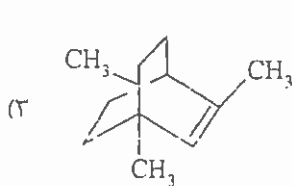
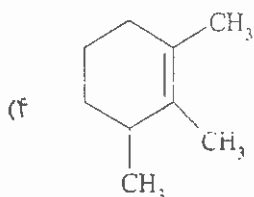
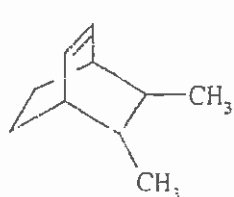
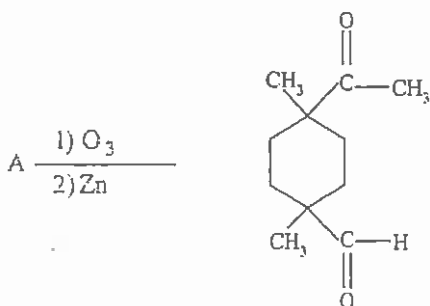
i) NBS, CCl₄, hv ii) KMnO₄ (۴)

i) NBS, CCl₄, hv ii) mCPBA (۳)

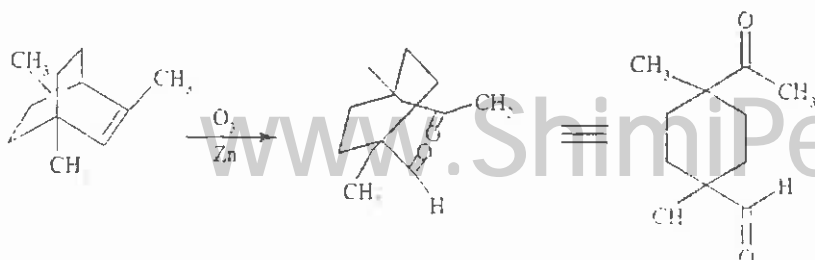
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۱۴ - ساختار A کدام است؟

(ورودی ۷۸)

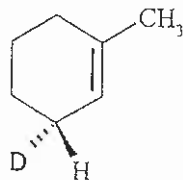
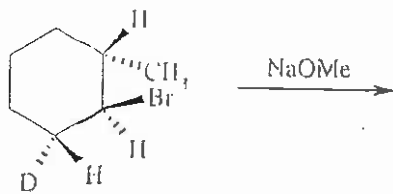


حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

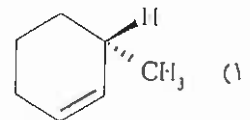


۱۵ - محصول واکنش زیر کدام است؟

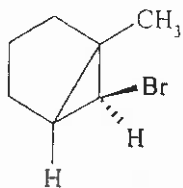
(ورودی ۷۸)



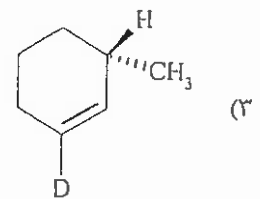
(۲)



(۱)



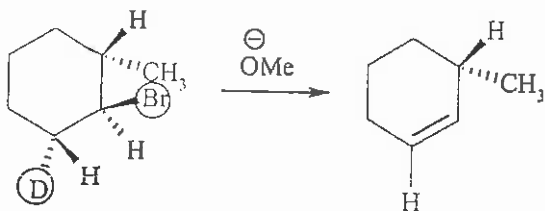
(۴)



(۳)

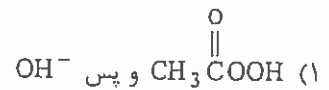
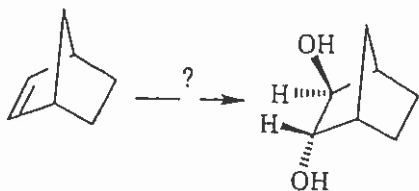
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

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



(ورودی ۷۸)

۱۶ - برای واکنش زیر کدام واکنشگر مناسب است؟



(۲) KMnO_4 گرم و غلیظ

(۳) KMnO_4 سرد و رقیق

(۴) OsO_4 و سود

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

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