Subject :
Year : Month :

Subject Year Month Day

مبانی مکانیک آلی

جلسه اول ـــــ

کتب

- Mechanism and theory in Organic chemistry (Lowry)
- Advanced Organic chemistry (Carry)
- Fundamental of Organic reaction mechanism (Harris)
- Quantum mechanism for Organic chemistry (Zimmerman)

نظریه پیوند ظرفیت یا والانس بوند

← نظریه لوئیس : پیوندها شامل به اشتراک گذاشتن الکترون ها است.

← نظریه کامل : همانگونه که پیوندهای یونی عمل می کنند.
پیوندها شامل از دست دادن الکترون توسط یکی و گرفتن آن توسط دیگری و تبدیل آنها به یون است.

← نظریه مولکولی : براساس مدل کوانتوم شکل گرفت.

← نظریه اوربیتال مولکولی : توسط هوند، هرکل و مولیکن ارائه شد.
معادلات با مباحث مکانیک کوانتوم بود.

www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

- بحث در مورد سیستم هایی که MO پیوندی π هستند
- تئوری هوکل - پایداری ترکیبات آلی با سیستم های π
- روش بندی انرژی سیستم های π

مثال ← مولکول H_2

برای تشریح الکترون در اتم مانند H از تابعی ریاضی کمک می‌گیریم که احتمال حضور e^- را برای ما پیش بینی می‌کند

H H $1S'_A$ $1S'_B$ →

ضد پیوندی $1S_A - 1S_B$

پیوندی $1S_A + 1S_B$

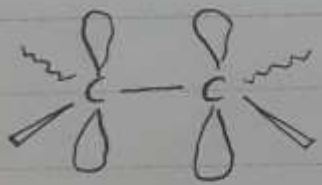
اگر بخواهیم از اوربیتال های اتمی، MO بسازیم از ترکیب خطی اوربیتال ها (یعنی جمع و منها کردن) می‌توانیم کمک بگیریم

(Linear Combination of Atomic Orbital) LCAO

یعنی اگر n اوربیتال اتمی داشته باشیم از ترکیب خطی آن‌ها n اوربیتال مولکولی حاصل می‌آید.

احتمال حضور e^- محدود مقدار بالا، $(1S_A \pm 1S_B)^2$ خواهد بود.

مثال ← اتیلن (C_2H_4)



کاهش

غاد اوربیتال p منفرد پیوند π (χ)

χ_1 χ_2

www.ShimiPedia.ir

Year Month

Subject Year Month Day

χ_1 χ_2 $\xrightarrow[LCAO]{\text{روش اوربیتال مولکولی}}$ $\Psi_2 = C_{12}\chi_1 - C_{22}\chi_2$

χ تابعی ریاضی که به اوربیتال اتمی مربوط است و احتمال حضور الکترون را در آن مشخص می‌کند

$\Psi_1 = C_{11}\chi_1 + C_{12}\chi_2$

برای نرمال شدن (جمع احتمالات برابر ۱) ضرایب به آنها اضافه می‌شود

← روش کلی LCAO به دست آوردن انرژی الکترون‌ها در مولکول‌ها

$$\Psi = C_1\chi_1 \pm C_2\chi_2$$

هدف به دست آوردن انرژی و شکل اوربیتال‌های مولکولی با روش خطی یعنی محاسبه C_1 و C_2

$$E = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi \, d\tau}{\int \Psi^2 \, d\tau}$$

$$E = \frac{\int (C_1\chi_1 + C_2\chi_2) H (C_1\chi_1 + C_2\chi_2) \, d\tau}{\int (C_1\chi_1 + C_2\chi_2)^2 \, d\tau}$$

$$= \frac{C_1^2\int \chi_1 H \chi_1 \, d\tau + C_1C_2 \int \chi_1 H \chi_2 \, d\tau + C_1C_2 \int \chi_2 H \chi_1 \, d\tau + C_2^2 \int \chi_2 H \chi_2 \, d\tau}{C_1^2 \int \chi_1^2 \, d\tau + 2C_1C_2 \int \chi_1\chi_2 \, d\tau + C_2^2 \int \chi_2^2 \, d\tau}$$

$H_{ii} = \int \chi_i H \chi_i \, d\tau = \alpha$ $\quad (H_{ii} = H_{jj} = \dots)$

انرژی یک الکترون متعلق به هر یک از پیوند

Coulomb Integral

3

www.ShimiPedia.ir

$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j \, dv$ ← Resonance Integral

انرژی کولنی هسته با الکترون

برهمکنش هسته با الکترون که به هم وصل شده‌اند.

$S_{ii} = \int S_i^2 \, dv = 1$ Normalization Integral

$S_{ij} = \int S_i S_j \, dv =$ Overlap Integral

نسبت همپوشانی

اگر توابع برای دو اتم یا اتم مربوط به یک اتم را نشان دهند S_{ij} باید صفر شود

$$\int \chi_1 H \chi_1 \, dv = \int \chi_2 H \chi_2 \, dv$$

(شرط هرمیتی بودن H)

$$C_1^2 H_{11} + 2C_1C_2 H_{12} + C_2^2 H_{22} = E\,(C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22})$$

(انرژی جدید + هنوز مجهول)

شرط ضرایب باید برای انتخاب بهترین که E مینیمم شود تعیین شوند

$$\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0 \quad , \quad \frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$$

۱- حاصل از طرفین مشتق جزئی می‌گیریم نسبت به C_1:

$$2C_1H_{11} + 2C_2H_{12} = \frac{\partial E}{\partial C_1}(C_1^2 S_{11} + 2C_1C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22}) + E(2C_1S_{11} + 2C_2S_{12})$$

$$C_1(H_{11} - ES_{11}) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

۲- حاصل از طرفین نسبت به C_2 مشتق جزئی می‌گیریم:

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year : Month :

Subject Year Month Day

$C_1(H_{21} - ES_{21}) + C_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \quad \leftarrow \left(= \frac{\partial E}{\partial C_2}\right)$

چون $C_1 = C_2 = 0$ یک جواب معادله است ولی مطابق اصل ماتریس پس دترمینان دستگاه را برابر صفر قرار داده و جواب غیر صفر را پیدا می‌کنیم:

معادلات سکولار
$$\begin{cases} C_1(H_{11} - ES_{11}) + C_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \\ C_1(H_{21} - ES_{21}) + C_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix}$$

تقسیم بر β ⟶
$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} \longrightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} = X \longrightarrow \begin{vmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{vmatrix}$$

دترمینان $= X^2 - 1 = 0 \qquad X = \pm 1$

$X = +1$ ⟶ $\frac{\alpha - E}{\beta} = 1 \xrightarrow{\times(-)}$ چون مخرج کسر منفی است $\frac{E - \alpha}{-\beta} = \frac{E - \alpha}{|\beta|} = 1$ (مخرج مثبت)

$$E - \alpha = |\beta| \longrightarrow E = \alpha + |\beta|$$

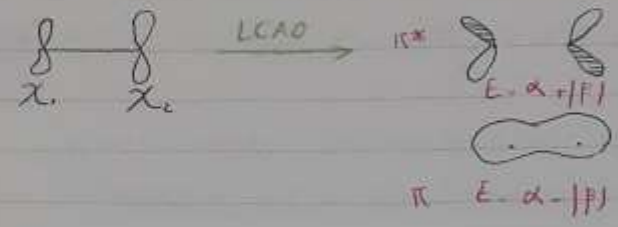
$X = -1$ ⟶ $E = \alpha - |\beta|$

حال مقادیر ویژه انرژی به دست آمده را در معادلات سکولار قرار می‌دهیم:

$E = \alpha + |\beta|$, $E = \alpha - |\beta|$

www.ShimiPedia.ir

Year. Month Day. Subject.



$\psi_2 = C_{12}\chi_1 + C_{22}\chi_2$

$\psi_1 = C_{11}\chi_1 + C_{21}\chi_2$

برای محاسبه C_1 و C_2 دترمینان معادلات سکولار:

$$\begin{cases} C_1(\alpha - E) + C_2(\beta) = 0 \\ C_1(\beta) + C_2(\alpha - E) = 0 \end{cases}$$

تقسیم بر β

$$\begin{cases} C_1\left(\frac{\alpha - E}{\beta}\right) + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2\left(\frac{\alpha - E}{\beta}\right) = 0 \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} C_1 X + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2 X = 0 \end{cases}$$

$X = -1$

$$\begin{cases} -C_1 + C_2 = 0 \\ C_1 - C_2 = 0 \end{cases} \longrightarrow C_1 = C_2 \quad \text{شرط اول}$$

$C_1^2 + C_2^2 = 1$ شرط دوم

$$\longrightarrow C_1 = C_2 = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$$

بنابراین شکل کلی ψ به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$$

یا

$$\psi_1 = \left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)\chi_1 + \left(\frac{-1}{\sqrt{2}}\right)\chi_2$$

تمرین ← $X = 1$ را در نظر گرفته و مقدار ψ_2 را محاسبه کنید.

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year Month

Subject. Year Month Day

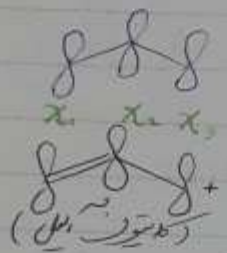
اگر χ_1 و χ_2 انتگرال نرمالیزه باشند:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$$

مثال سه اتم آلیل

حال فرض کنیم که به جای دو اوربیتال P، سه اوربیتال P با هم هم پوشانی داشته باشند.



(کاتیون آلیل)

$$\psi_3 = C_{13}\chi_1 + C_{23}\chi_2 + C_{33}\chi_3$$
$$\psi_2 = C_{12}\chi_1 + C_{22}\chi_2 + C_{32}\chi_3$$
$$\psi_1 = C_{11}\chi_1 + C_{12}\chi_2 + C_{31}\chi_3$$

ضرایب میزان مشارکت χ_1، χ_2، χ_3 را در ۴ حالت مشخص می‌کنند.

تمرین ←

$$E = \frac{\int \psi H \psi \, d\tau}{\int \psi^2 \, d\tau}$$

(معادلات سکولر را به دست می‌آوریم)

$$\begin{cases} C_1(H_{11} - ES_{11}) + C_2(H_{12} - ES_{12}) + C_3(H_{13} - ES_{13}) = 0 & \left(\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0\right) \\ C_1(H_{21} - ES_{21}) + C_2(H_{22} - ES_{22}) + C_3(H_{23} - ES_{23}) = 0 & \left(\frac{\partial E}{\partial C_2} = 0\right) \\ C_1(H_{31} - ES_{31}) + C_2(H_{32} - ES_{32}) + C_3(H_{33} - ES_{33}) = 0 & \left(\frac{\partial E}{\partial C_3} = 0\right) \end{cases}$$

(دترمینان)

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{vmatrix}$$

www.ShimiPedia.ir

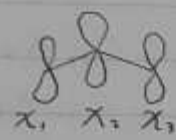
Year Month Day Subject

تمرین

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

$x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad x(x^2-1)=0 \qquad x = \pm 1, 0$

$x = -\sqrt{2}$ (غیرپیوندی) $\qquad E = \alpha + |\beta|\sqrt{2}$



LCAO ⟶ $x = 0$ (پیوندی) $\qquad E = \alpha$

$x = -\sqrt{2}$ (پیوندی) $\qquad E = \alpha - |\beta|\sqrt{2}$

تمرین: ضرایب C_1, C_2, C_3 را به دست آورید.

(جلسه بعد) انرژی π را برای اتیلن و کاتیون آلیل حساب می‌کنیم

جلسه‌ی دوم ⟵

- اتیلن $\chi_1, \chi_2 \xrightarrow{LCAO}$ { π^* $E = \alpha + |\beta|$ $x = 1$; π $E = \alpha - |\beta|$ $x = -1$

$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$ $\qquad N = 1$

$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$ $\qquad N = 0$

node (گره)

ابدیتی‌های AM و MO تفاوت‌هایشان و شباهت‌هایشان را بنویسید و مقایسه کنید.

www.ShimiPedia.ir

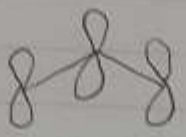
Subject :
Year Month

Subject Year Month Day

1 1 ---- { — LUMO = Lowest Unoccupied MO
⇅ HOMO = Highest occupied MO

• کاتیون، آنیون، رادیکال آلیل

$\chi_1 . \chi_2 . \chi_3 \xrightarrow{LCAO}$ { $E = \alpha + \sqrt{2}|\beta|$; $E = \alpha$; $E = \alpha - \sqrt{2}|\beta|$



$(\chi = \sqrt{2})\ \psi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3$ ⇅ ⇅ — N=2

$(\chi = \alpha)\ \psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}\chi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\chi_3$ ⇅ — N=1

$(\chi = -\sqrt{2})\ \psi_3 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3$ ⇅ ⇅ N=0

کاتیون → ⇅ — LUMO (NBMO)
⇅ HOMO

— LUMO
رادیکال → 1 (HOMO)
⇅

— (LUMO)
آنیون → ⇅ HOMO
⇅

www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

روش پرتوی برای حل مسائل مکانیک کوانتوم (Co factor)

$$\begin{array}{c|cc} & \chi_1 & \chi_2 \\ \chi_1 & \chi & 1 \\ \chi_2 & 1 & \chi \end{array}$$

$\chi_1 \times \chi_2 = \chi_2 \times \chi_1 = 1$

$\chi_1 \times \chi_1 = \chi_2 \times \chi_2 = \chi$

$\chi^2 - 1 = 0 \Rightarrow \chi = 1, -1$

$A_{ij} \propto (-1)^{i+j}$ (سطر و ستون ذلخواه حذف میکنیم)

$A_{11} = |\chi|$

$A_{12} = -|1|$

A_{ij}	$\chi = -1$ (ضد)	ضریب نرمال ψ	$\chi = 1$ (ضد)	ضریب نرمال ψ
$\|\chi\| = A_{11}$	-1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$-\|1\| = A_{12}$	-1	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	-1	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$

(ضریب غیر نرمال) $\frac{1}{\sqrt{(-1)^2+(-1)^2}}$ $\frac{1}{\sqrt{1^2+(-1)^2}}$

این ضرایب غیر نرمال هستند:

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

$2a^2 = 1 \quad a = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$

$\chi = 1 \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$

$\chi = -1 \quad \psi_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$

www.ShimiPedia.ir

Year Month

Subject Year Month Day

سیستم اول

	x_1	x_2	x_3
x_1	X	1	0
x_2	1	X	1
x_3	0	1	X

$X(X^2-1) - X - X(X^2-2) = -X = 0, -\sqrt{2}, \sqrt{2}$

A_{ij}	$X=-\sqrt{2}$	ψ_1	$X=0$	ψ_2	$X=\sqrt{2}$	ψ_3
A_{11}	1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	1	$\frac{1}{2}$
A_{12}	$\sqrt{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	0	0	$-\sqrt{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$
A_{13}	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	1	$\frac{1}{2}$
ضریب نرمالیزه	$\frac{1}{\sqrt{1^2+(\sqrt{2})^2+1^2}}$		$\frac{1}{\sqrt{(-1)^2+(1)^2}}$		$\frac{1}{\sqrt{1^2+(\sqrt{2})^2+1^2}}$	

$$A_{11} = \begin{vmatrix} X & 1 \\ 1 & X \end{vmatrix} (-1)^2 = X^2 - 1$$

$$A_{12} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & X \end{vmatrix} (-1)^3 = -X$$

$$A_{13} = \begin{vmatrix} 1 & X \\ 0 & 1 \end{vmatrix} (-1)^4 = 1$$

$X = \sqrt{2} \quad \psi_3 = \frac{1}{2}x_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}x_2 + \frac{1}{2}x_3$

$X = 0 \quad \psi_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}x_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}x_3$

$X = -\sqrt{2} \quad \psi_1 = \frac{1}{2}x_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}x_2 + \frac{1}{2}x_3$

A_{ij}

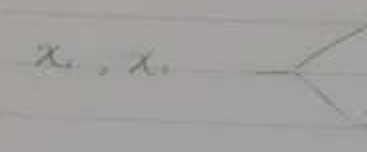
$i =$ شماره سطر

$j =$ شماره ستون

www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

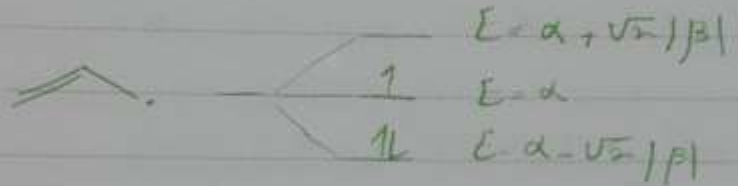
محاسبه انرژی سیستم π برای اتیلن



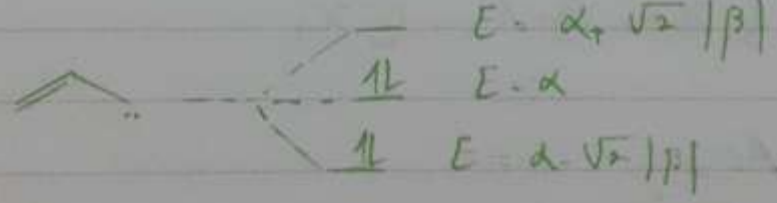
$$E_\pi = 2(\alpha - |\beta|)$$

محاسبه E_π برای مولکول بوتادین، مولکول مزدوج

$$E_\pi = 2(\alpha - \sqrt{2}|\beta|)$$



$$E_\pi = 2(\alpha - \sqrt{2}|\beta|) + \alpha$$



$$E_\pi = 2(\alpha - \sqrt{2}|\beta|) + 2\alpha$$

www.ShimiPedia.ir

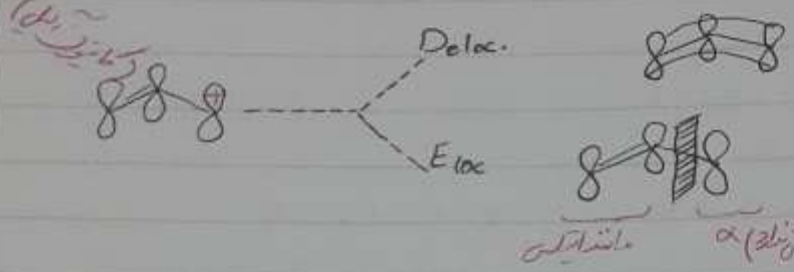
Subject :
Year Month :

Subject Year Month Day

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{J} n_i E_i$$

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{J} n_i (\alpha + x|\beta|)$$

Localization Energy = E_{loc} (مستقر شده E)



(+) $E_{loc} = 2(\alpha - |\beta|) + (0 \times \alpha)$

(·) $E_{loc} = 2(\alpha - |\beta|) + (1 \times \alpha)$

(··) $E_{loc} = 2(\alpha - |\beta|) + (2 \times \alpha)$

Delocalization Energy = DE

$DE = E_\pi - E_{loc}$

تمرین ← DE برای سیستم آلیل حساب کنید.

تمرین ← سیستم بوتادی ان و هگزاتریان را بدست آورید
(به روش معادلات سکولار و دترمینان حل شود)

www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

حلکه سوم ←

سیم حلقی :

	x_1	x_2	x_3
x_1	x	1	1
x_2	1	x	1
x_3	1	1	x

$(x-1)(x(x-1)+2) = 0 \qquad x = 1, 1, -2$

x_1, x_2, x_3 ——

$x = +1 \qquad E = \alpha + |\beta|$

$x = -2 \qquad E = \alpha - 2|\beta|$

- $E_R = 2(\alpha - 2|\beta|)$

  $D.E = 2(\alpha - 2|\beta|) - 2(\alpha - |\beta|) = -2|\beta|$

- $E_R = 2(\alpha - 2|\beta|) + (\alpha + |\beta|)$

  $D.E = 3\alpha - 3|\beta| - [2(\alpha - |\beta|) + \alpha] = -|\beta|$

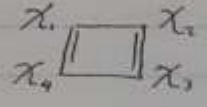
- $E_R = 2(\alpha - 2|\beta|) + 2(\alpha + |\beta|)$

  $= 4\alpha - 2|\beta| - [2(\alpha - |\beta|) + 2\alpha] = 0$

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year : Month :

Subject Year Month Day



	x_1	x_2	x_3	x_4
x_1	X	1	0	1
x_2	1	X	1	0
x_3	0	1	X	1
x_4	1	0	1	X

$x = -2, 0, 0, 0, 2$

x_1, x_2, x_3, x_4 — 1 1 — $E = \alpha + 2|\beta|$

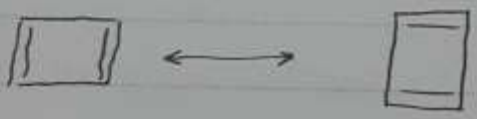
$E = \alpha$

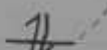
$E = \alpha - 2|\beta|$

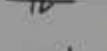
$E_\Pi = 2(\alpha - 2|\beta|) + 2\alpha - 4\alpha - 4|\beta|$

$D.E = 2(\alpha - 2|\beta|) + 2\alpha - 2(2(\alpha - |\beta|)) = 0$

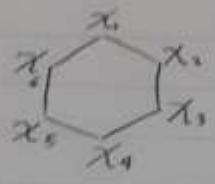
← شواهد تجربی نشان می‌دهد که طول پیوند کاملاً مستقل است یعنی دو الکترون با صورت حفت در یکی از اوربیتال‌ها نزدیک‌تر می‌شوند در صورتی که اگر هر دو اوربیتال هم‌زمان تحریک شده باشند طول پیوندها یکی شود.







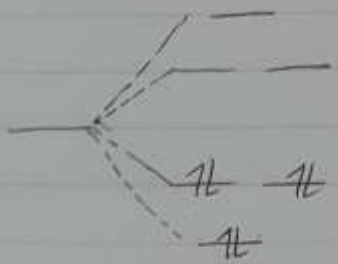
www.ShimiPedia.ir



	χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5	χ_6
χ_1	χ	1	0	0	0	1
χ_2	1	χ	1	0	0	0
χ_3	0	1	χ	1	0	0
χ_4	0	0	1	χ	1	0
χ_5	0	0	0	1	χ	1
χ_6	1	0	0	0	1	χ

$\chi = -2, -1, -1, +1, +1, +2$

$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4, \chi_5, \chi_6$



$E_\pi = 2(\alpha - 2|\beta|) + 4(\alpha - 1|\beta|) = 6\alpha - 8|\beta|$

$D.E = 6\alpha - 8|\beta| - 3[2(\alpha - |\beta|)] = -2|\beta|$

روش دیگر برای محاسبه ترازها

اتیلن

۱- یافتن تقارن

۲- ساختن اوربیتال‌های گروهی بر پایه تقارن

۳- دسته‌بندی اوربیتال‌ها بر اساس تقارن و ناتقارن

۴- حساب کردن مقادیر χ به طور جداگانه برای گروه‌های متقارن و ناتقارن

S = Symetry

A = Antisymetry

www.ShimiPedia.ir

Year Month Day

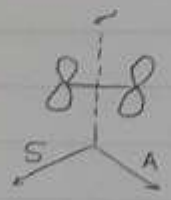
Subject

$\sigma(x_1 + x_2) = \sigma x_1 + \sigma x_2 = x_1 + x_2$

$\sigma(x_1 + x_2) = +1(x_2 + x_1)$

$\sigma(x_1 - x_2) = \sigma(x_1) - \sigma(x_2) = -(x_1 - x_2)$

$\sigma(x_1 - x_2) = -1(x_1 - x_2)$

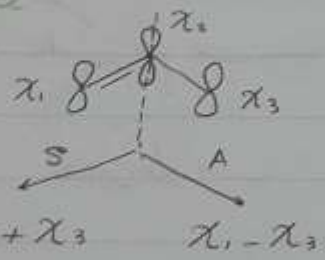


$x_1 + x_2$ $x_1 - x_2$

S ~ $\begin{vmatrix} x_1+x_1 & x_1+x_2 \\ x_1+x_2 & x+x \end{vmatrix} = 0 \quad 2+2x=0 \quad x=-1$

A ~ $\begin{vmatrix} x_1-x_1 & x_1-x_2 \\ x_2-x_1 & 2x-2 \end{vmatrix} = 0 \quad 2x-2=0 \quad x=1$

○ مثال



$x_1 + x_3$ $x_1 - x_3$

x_2

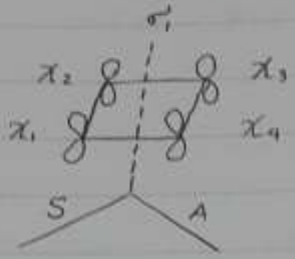
S ~ $\begin{vmatrix} x_1+x_3 & x_1+x_3 & x_2 \\ x_1+x_3 & 2x & 2 \\ x_2 & 2 & x \end{vmatrix} = 0$

$2x^2 - 4 = 0 \quad x = \pm\sqrt{2}$

www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

حلقه چهارم و پنجم ← حل تمرین



x_1+x_4 $\quad$ x_1-x_4

x_2+x_3 $\quad$ x_2-x_3 $\xrightarrow{A}$ $(x_1-x_4)-(x_2-x_3)$

σ_2 ---------- $(x_{2,3})$ $\quad$ | S

$(x_{1,4})$ $\quad$ $(x_1-x_4)+(x_2-x_3)$

S $\quad$ A

$x_1+x_4+x_2+x_3$ $\quad$ $x_1+x_4-(x_2+x_3)$

حلقه ششم ←

روش نرم افزار frost

حال سطوح انرژی که در دو محاسبات بدست می آید از طریق آسانتر محاسبه می کنیم

← ششم حلقه‌ی که می‌خواهیم سطوح انرژی آن را محاسبه کنیم در نظر 4 حداقل بگیریم به طوری که کل دو دره پاشی باشد

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year : Month :

Year Month Day
Subject

شعاع حلقه ها برابر $2|\beta|$ در نظر گرفته شده است.

کلوخه پنتاگونال:

$E = \alpha + 2|\beta|$
$E = \alpha$
$E = \alpha - 2|\beta|$

حل تقابلی رزونانس با حلقه سطوح انرژی به صورت زیر خواهد بود

کلوخه هگزاگونال:

$E = \alpha + 2|\beta|$
$E = \alpha$
$E = \alpha - 2|\beta|$

کلوخه هپتاگونال:

$E = \alpha + 1.618|\beta|$
$E = \alpha - 0.618|\beta|$
$E = \alpha - 2|\beta|$

کلوخه اکتاگونال:

$E = \alpha + 2|\beta|$
$E = \alpha + |\beta|$
$E = \alpha - |\beta|$
$E = \alpha - 2|\beta|$

کلوخه انیاگونال:

$E = \alpha + 1.802|\beta|$
$E = \alpha + 0.496|\beta|$
$E = \alpha - 1.248|\beta|$
$E = \alpha - 2|\beta|$

www.ShimiPedia.ir

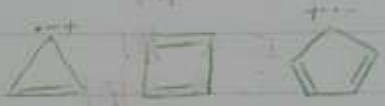
بنزن کلوا کی استرا انیل
در تقریب

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

الکترون تک ندانسته باشد

← برای اینکه سیستم هوکل حلقوی باشد: اصطلاح لاپ ستر باشد (تعداد الکترون زوج) باشد. در صورتی که سیستال باید زوج الکترون داشته باشد یعنی سیستم باید $4n+2$ الکترون داشته باشد. n تعداد سطح دچنبره می‌باشد (سطح از الکترون پر شد)
سیستم باید حلقوی باشد و پیوندهای دوگانه متناوب داشته باشد و مسطح باشد.
لاپ ستر بودن سیستم باعث پایداری خاص این سیستم شد، در نتیجه هر سیستم حلقوی که شرایط لاپ را داشته باشد آروماتیک لاپ ستر می‌باشد.

سیستم‌های موبیوس Mobius



در سیستم‌های هوکل در پایین‌ترین سطح انرژی $n=0$ است و بعد زوج زوج تعداد نودها تغییر می‌کند.

پس با عوض شدن علامت لوب‌ها π نیز ایجاد خواهد شد

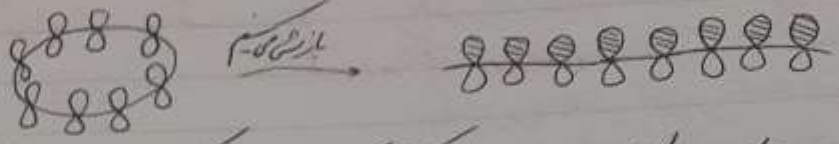
www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year : Month :

Year Month Day

Subject

سیستم هموتوپی را در نظر می‌گیریم که n اوربیتال دارد.



بازش می‌کنیم

دیسک هموتوپی به هم وصل می‌کنیم که سطح شکل با سطح دیگر متصل شود. این سیستم یک سیستم با یک نود می‌باشد و به آن سیستم هموتوپی شناخته می‌شود. این حالت در بعضی از حالت‌های گذار در حدود 10^{-12} ثانیه دیده می‌شود و پایدار نیستند.

اگر سیستم هموتوپی با شد دیگر سطوح انرژی از طریق داریم؟ مزایت به دست خواهد آمد.

داریم: زیرمان

سیستم هموتوپی با طوری قرار دهیم که دارای شعاع 2/81 a.u طوری که یکی از ضلع‌ها - جای را در سه‌ی محیط قرار دهد. محل تلاقی دو سیستم با دارای سطح انرژی اوربیتال‌ها را به دست می‌دهد

سکلوید - بیضی

سیستم هموتوپی در صورتی که به دست می‌آید که تعداد الکترون‌های $4n$ الکترون باشد. در این صورت سیستم آروماتیک هموتوپی خواهد بود.

www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

ترکیبات آبدوماتیک

آبدوماتیک هوکل:
حلقوی، پیوندهای مزدوج، مسطح، $N = 4n+2$

آبدوماتیک هوبیوس:
دربرگیرنده‌ی حالت انرژی $N=1$ است.
حلقوی، پیوندهای مزدوج، مسطح، $4n$

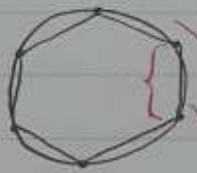
جمع بندی

- روشی برای محاسبه‌ی سطوح انرژی و شکل ریاضی توابع موج اوربیتال مولکولی: روش هوکل
- روشی دیگر: مزایا
- سیستم‌های هوبیوس و سطوح انرژی و دیگر خصوصیات
- کمیت‌های اساسی سطوح انرژی و شکل ریاضی توابع موج
- طاسیر: الکترون، دانسیته‌ی بار، مرتبه‌ی پیوند و...

جایگاه بحث ← اگر ترکیبی خیر حلقوی باشد، روش استفاده از دیگر مزایا برای پیدا کردن سطوح انرژی آلیلی است.

آلیلی

تعداد اتم‌ها = $2m+2$ ← m = تعداد کربن



ما اتم‌های بالا و پایین را حذف کرده و تعداد فرد سطوح را در نظر می‌گیریم.

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year : Month :

Subject : Year Month Day

جلسه هشتم

کمیت‌هایی بر اساس سطح انرژی و شکل ریاضی توابع موج

۱- چگالی الکترون electron density

چگالی الکترون در سیستم π برای هر کربن برابر حاصل‌ضرب ضریب c در مقدار $q_r = \sum_j n_j c_{rj}^2$

سیستم آلیل

———	$J=3$	$x=\sqrt{2}$	$E=\alpha+\sqrt{2}\lvert\beta\rvert$
———	$J=2$	$x=0$	$E=\alpha$
⇅	$J=1$	$x=-\sqrt{2}$	$E=\alpha-\sqrt{2}\lvert\beta\rvert$

شاخه‌ی سطح انرژی

$$\psi_{x=\sqrt{2}} = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\chi_1 + \frac{1}{2}\chi_3$$
$$\psi_{x=0} = \frac{\sqrt{2}}{2}\chi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\chi_3$$
$$\psi_{x=-\sqrt{2}} = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3$$

برای کربن اول و دوم و سوم $\Rightarrow q_r$

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

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

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

$2e^-$ در π $\quad$ $1e^-$ $\quad$ $+$

www.ShimiPedia.ir

یعنی اگر یک N_A بخواهد به سیستم کاتیون Na^+ حمله کند از سمت کربن اول و یا سوم این کار را انجام می‌دهد زیرا دانسیته الکترون کمتری دارند.
هرچه دانسیته الکترون کمتر باشد آن بخش مولکول الکترون‌دوست‌تر است.

۲- دانسیته بار charge density

$$\delta_r = 1 - q_r$$

برای سیستم Li^+:

$$q_1 = q_3 = \frac{1}{2}$$
$$\delta_1 = \delta_3 = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$
$$\delta_2 = 1 - q_2 = 1 - 1 = 0$$

دانسیته بار برای یون H^+ نشان می‌دهد که کربن با کمبود الکترون دور کربن را مشخص می‌کند.

تمرین ← برای Li^+ و Na^+ محاسبه کنید q_r و δ_r را

Li^+:

$$q_1 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 = 1$$
$$q_2 = 2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 = 1$$
$$q_3 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 1$$
$$\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = 1 - 1 = 0$$

Na^+:

$$q_1 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 = \frac{3}{2}$$
$$q_2 = 2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 = 1$$
$$q_3 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = \frac{3}{2}$$

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year Month

Subject Year Month Day

تعیین سه معادله‌ی q_0 ، δ_0 برای سیستم پرتاری ان .

$2(0.37)^2 + 2(0.6)^2 \cdot q_0 = 1$

$2(0.6)^2 + 2(0.37)^2 \cdot q_0 = 1$

$2(0.6)^2 + 2(0.37)^2 \cdot q_0 = 1$

$2(0.37)^2 + 2(0.6)^2 \cdot q = 1$

$\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = 1-1 = 0$

۳- مرتبه‌ی پیوند Bond Order

مرتبه‌ی پیوند بین دو کربن ها در تقریب پرتوی

$P_{r,s} = \frac{2}{2} n_r C_r C_s$

تعیین سه معادله‌ی $P_{r,s}$ در سیستم پرتاری ان

$\psi_1 = 0.37\chi_1 - 0.6\chi_2 + 0.6\chi_3 - 0.37\chi_4$

$\psi_2 = 0.6\chi_1 - 0.37\chi_2 - 0.37\chi_3 + 0.6\chi_4$

$\psi_3 = 0.6\chi_1 + 0.37\chi_2 - 0.37\chi_3 - 0.6\chi_4$

$\psi_4 = 0.37\chi_1 + 0.6\chi_2 - 0.6\chi_3 + 0.37\chi_4$

$P_{1,2} = 2(0.37 \times 0.6) + 2(0.6 \times 0.37) = 0.88$

$P_{2,3} = 2(0.6 \times 0.6) + 2(0.37 \times -0.37) = 0.45$

$P_{3,4} = 2(0.6 \times 0.37) + 2(0.37 \times -0.6) = 0.88$

www.ShimiPedia.ir

یعنی رتبه کربن ۱ و ۲ و ۳ برابر ۲ و ۲ و ۲ و ۱ یعنی مجموع پیوندهای کربنا ۱ تر تعداد پیوند شیر هوا شود

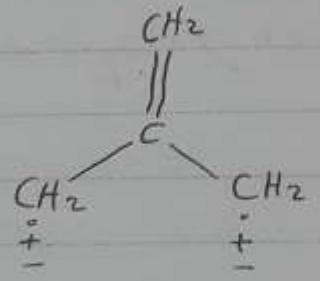
۴ - ظرفیت آزاد Free Valence Ind.

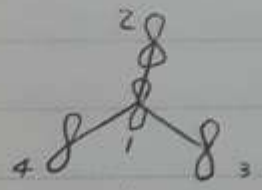
فقط برای یک کربن محاسبه می‌شود. هرچه بیشتر آمد نشان دهنده میزان فعالیت (واکنش پذیری) مولکول در موقعیت کربن مورد نظر می‌باشد کربن مورد نظر چه مقدار ظرفیت پر نشده دارد.

$$F_r = 1.732 - \Sigma P_{r,s}$$

کربن رادیکال انتخاب می‌کند که Bond O. برای آن کمترین مقدار باشد یعنی کربن از تمام ظرفیت خود استفاده کرده است.

o Trimethylenemethane
(تری متیلن، تری آمینون، تری رادیکال)





حال اگر بیاییم برای کربن وسطی B.O را به دست آوریم عدد به دست آمده مجموع ۳ عدد می‌باشد

$$P_{4,1} + P_{2,1} + P_{3,1} = 1.732$$

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year Month

Year Month Day
Subject

کربن و سلط ، سوال که مرجع وای بیاست و تقیک ده کول هارا تا آول ... بخیم.

تمرین ... سطر F_0 ها برای تولیدی الکترونیک آورده

$F_1 = 1.732 - P_{1,2} = 1.732 - 0.88 = 0.852$

$P_{1,2} = 0.88$

$F_2 = 1.732 - (0.88 + 0.95) = 0.9$

$F_3 = 1.732 - (0.88 + 0.95) = 0.9$

$F_4 = 1.732 - 0.88 = 0.852$

یعنی کاشی تولیدی کربن او 9 شتر لرقیه است و ظرفیت کامل تولید شتری بیت ، کربن خرد داشت.

(هرچه F_0 بیشتر باشد یعنی $P_{1,2}$ کمتر بوده و کاشی تولیدی بیشتر خواهد بود)

۵ - رابطه ای بین انرژی سطح و ظرفیت شکل پراکنش کانال چیست

$E_T = \alpha + E'_T$

$E'_T = -2 \sum C_i C_{i+1} |\rho|$

برای قوی کربن عامد

برای سیستم آبل ۵

$E_T = \alpha + E'_T$

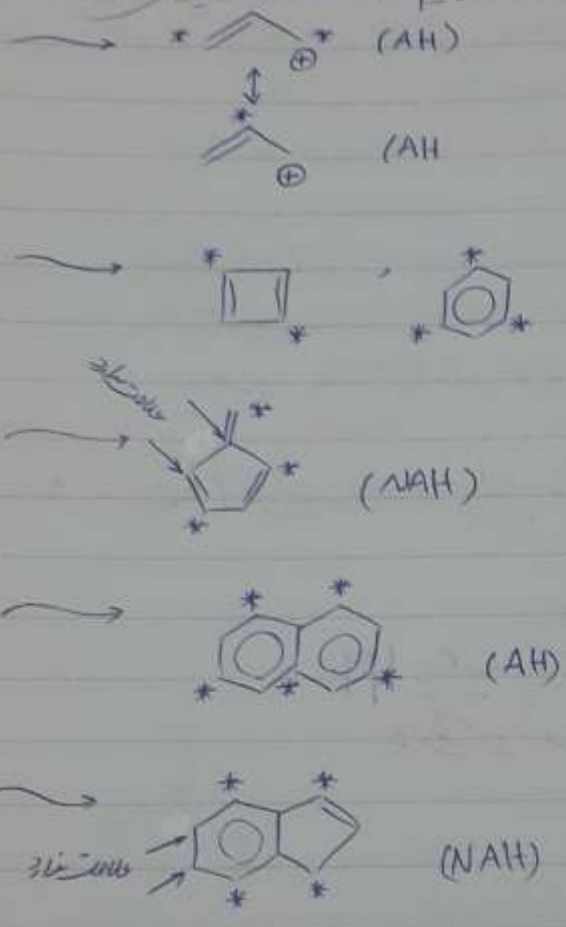
$E'_T = -2|\rho| \left(\left(\frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{2}}{2}\right) + \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \times \frac{1}{2}\right) \right) = -2 \left(\frac{2\sqrt{2}}{4} \right) = -\sqrt{2}$

$E_T = \alpha - \sqrt{2}|\rho|$

$E_T = \alpha - 2|\rho| \left(\left(\frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{2}}{2}\right) + \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \times \frac{1}{2}\right) \right) = \alpha \sqrt{2}|\rho|$

www.ShimiPedia.ir

(متناوب) Alternant Hydrocarbon (AH)
(نامتناوب) Non Alternant Hydrocarbon (NAH)



(تعداد کربن فرد) odd AH ——— AH
(تعداد کربن زوج) even AH

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year : Month :

Subject Year Month Day

← Odd AH ها تک سطح $E=\alpha$ دارند که حالت اوربیتال مولکولی غیر پیوندی NBMO دارند.

← برای این مولکول ها روش ساده تری برای محاسبات وجود دارد.

← دسته بندی به AH یا NAH برای رسیدن به نظم اوربیتال های مولکولی و محاسبات ساده تر است.

← برای AH ها مرتبه $X=0$ سطح انرژی ست به هم ترین جواب هستند.

برای بوتادین

$$\psi_4 = 0.37\chi_1 - 0.6\chi_2 + 0.6\chi_3 - 0.37\chi_4$$
$$\psi_3 = 0.6\chi_1 - 0.37\chi_2 - 0.37\chi_3 + 0.6\chi_4$$

$X=0$

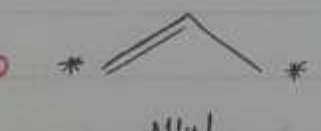
$$\psi_2 = 0.6^{*}\chi_1 + 0.37\chi_2 - 0.37^{*}\chi_3 - 0.6\chi_4$$
$$\psi_1 = 0.37^{*}\chi_1 + 0.6\chi_2 + 0.6^{*}\chi_3 + 0.37\chi_4$$

← برای بدست آوردن ψ_0 کربن های ستاره دار را تغییر فاز می دهیم و تقریبا ترسیم می کنیم با برخورد.

حلقه ۷ هفتم ←

Odd Alternant Hydrocarbon

(NBMO) $n=0$ حالت های اوربیتال مولکولی غیر پیوندی



Allyl

www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

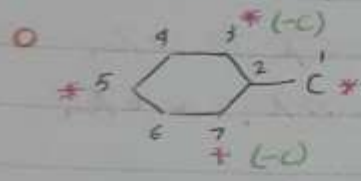
$$\Psi_{NBMO} = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3$$

به کربنی که ستاره خورده عربی یا عدد نزاری میدیم (C_2)

به C_3 و C_1 عدد عدد هستند ($C_1 = C_3$)

باید نرمال نیز باشد

$$(C_1)^2 + (-C_1)^2 = 1 \qquad C_1 = C_3 = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$$



$phCH_2$

$$\Psi_{NBMO} = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + C_4\chi_4 + C_5\chi_5 + C_6\chi_6 + C_7\chi_7$$

$$C_1\chi + C_2 = 0$$
$$C_2\chi + C_3 + C_7 + C_1 = 0$$
$$C_2 + C_3\chi + C_4 = 0$$
$$C_4\chi + C_3 + C_5 = 0$$
$$C_4 + C_5\chi + C_6 = 0$$

$$C_2 = C_4 = C_6$$
$$C_1 + C_3 + C_7 = 0$$
$$C_3 + C_5 = 0$$
$$C_5 + C_7 = 0$$

$$(2\ell)^2 + (-\ell)^2 + (-\ell)^2 + (\ell)^2 = 1 \qquad \ell = \frac{1}{\sqrt{7}}$$

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year Month

Subject Year Month Day

$$\psi_{NBMO} = \frac{2}{\sqrt{7}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{7}}\chi_3 + \frac{1}{\sqrt{7}}\chi_5 - \frac{1}{\sqrt{7}}\chi_7$$

ترکیبات آروماتیک — Aromaticity

مقایسه انرژی سیستم π بایک پیوند خطی که از نظر تعداد کربن با ترکیب آروماتیک یکسان است

(E_R) بنزن

(E_R') هگزاترین ان

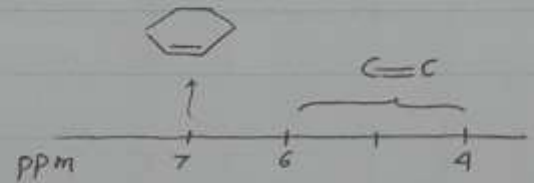
1) Dewar Resonanes Energy

$$DRE = E_R' - E_R$$

- $DRE > 0$ آروماتیک
- $DRE = 0$ غیر آروماتیک
- $DRE < 0$ آنتی آروماتیک

$$A = \Delta H_f' - \Delta H_f$$

2) NMR

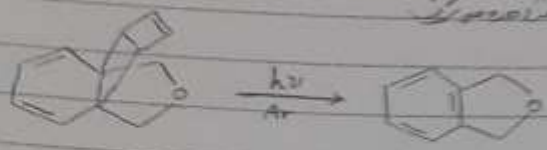


جلسه ی هفتم ←

www.ShimiPedia.ir

Subject

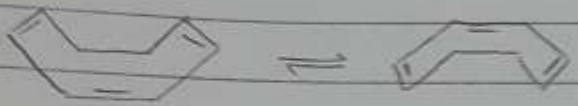
YEAR: MONTH: DATE:

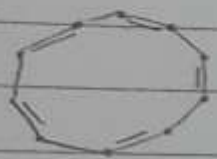


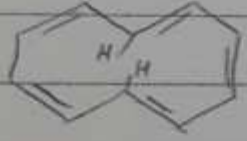
[4] Annulene

[8] Annulene

Annulene [6]







spira

www.ShimiPedia.ir

Subject
YEAR MONTH DATE

$CH_2 \rightarrow 1.2$ ppm $\rightarrow$ .5

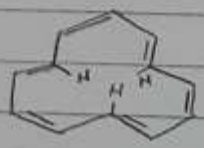
در این ترکیب آروماتیک است. $C=CH \rightarrow 4-6$ ppm $\rightarrow 7.5$ و نیست

اگر آروماتیک بودن مولکول پیرنخا = و باید با هم ورق بزنند و ببینند که در مورد ... چه گفته شده است.

گرچه $4n+2$ است ولی چون غیرمسطح است غیر آروماتیک است.

Annulen [12]

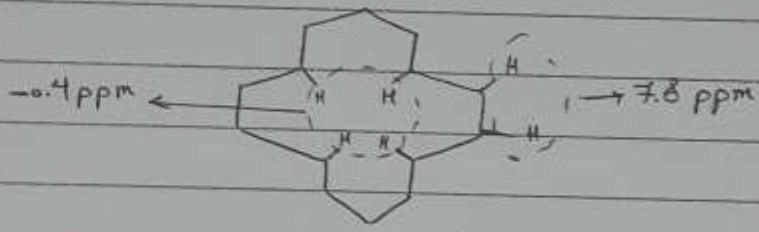
خروجی $17\pi e^-$ نشان می‌دهد که پارامغناطیس است.

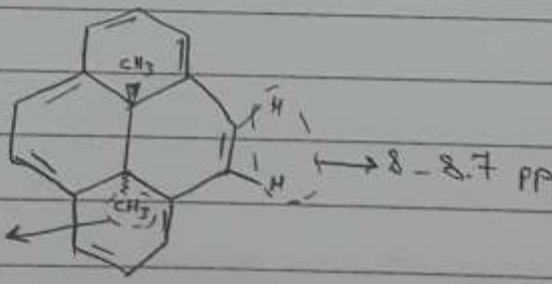


پروتون‌های داخلی هم دیگر را خنثی می‌کنند در آروماتیک ولی در غیر آروماتیک دقیقاً عکس است.

Annulen [14]

طبق NMR آروماتیک است.





آروماتیک است!

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year : Month :

Subject Year Month Day

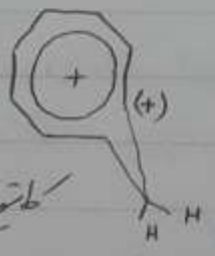
جلسه دهم ←

ترکیبات هومو آروماتیک — Homoaromaticity

اگر یک ترکیب حلقوی دارای پیوندهای دوگانه باشد و دو عضو نقاط آن CH_2 یکبار متیلن این پیوندها را از بین ببرد اگر همه پیوندهای دوگانه به شکل مولکول در صفحه و تمام CH_2 ها بالای صفحه قرار گیرند و امکان هم پیوستگی اوربیتال‌های پیوندهای دوگانه برقرار شود ترکیب هومو آروماتیک خواهد بود.

اگر این ترکیب (سیکلو اکتاتترائن) مسطح باشد ترکیب آنتی آروماتیک خواهد بود و همچون شکل فضایی ترکیب تاقبی می‌باشد ترکیب غیر آروماتیک می‌باشد

اگر به سیکلو اکتاتترائن یک اسید قوی FSO_3H اضافه کنیم ترکیب پروتونه می‌شود



کاتیون هومو تروپیلیوم

www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

Pericyclic Reaction واکنش های پریسیکلی

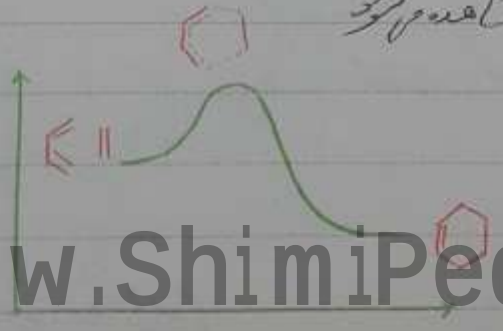
$\sigma \rightleftharpoons \pi$

- واکنش هایی گفته می‌شود که در آنها تغییرات پیوند π و σ انجام می‌شود (تعدادی پیوند σ شکسته و تعدادی پیوند π تشکیل می‌شود یا بالعکس)
- فعال است. در این واکنش ها تنها حامل تغییر کند
- در واکنش های تعادلی فعال است تعادل به سمتی بود که پیوند σ تشکیل می‌شود

دیلز آلدر ←

دسته بندی واکنش های پریسیکلی

- ویژگی مشترک انواع واکنش ها این است که تمام انواع از لحاظ مکانیسمی concerted هستند یعنی کلیه تغییرات پیوندی در یک مرحله اتفاق می‌افتند
- در این واکنش ها در دیاگرام انرژی / پیشرفت واکنش فقط یک تله مشاهده می‌شود



www.ShimiPedia.ir

Subject : Year Month

Year Month Day

Subject

سه دسته بندی واکنش های پریسیکلی

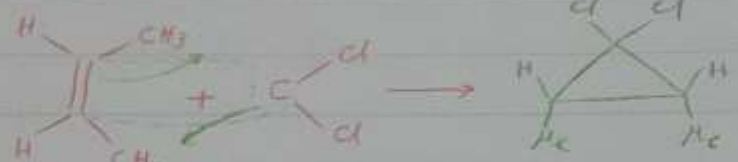
1 - Cycloaddition (حلقه زایی)
2 - Electrocyclic
3 - Sigmatropic

۱- حلقه زایی

- [2+2]

2e π 2e π

- [4+2]

-  [2+2]

- [2+2]

Nitrene Aziridine

← واکنش هایی که یکی از واکنش دهنده ها فقط یک اتم دارد واکنش های کلوتروپیک Chelotropic (مثال سوم و چهارم)

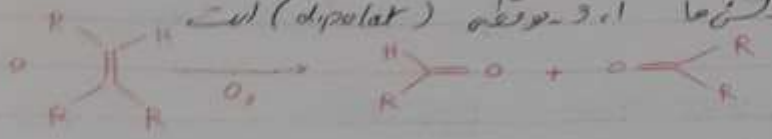
:C=O ، $\overset{\ddots}{N}R$ ، :CCl_2

← اگر الکن یک واکنش [4+2] باشد (یعنی دیلز آلدر) دسته ای از واکنش های پریسیکلی هستند که ... می گیرند.

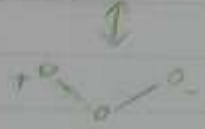
www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

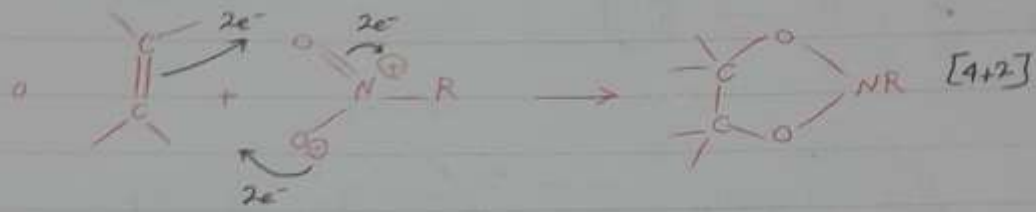
نام این واکنش ها ۱،۳-دوقطبی (dipolar) است



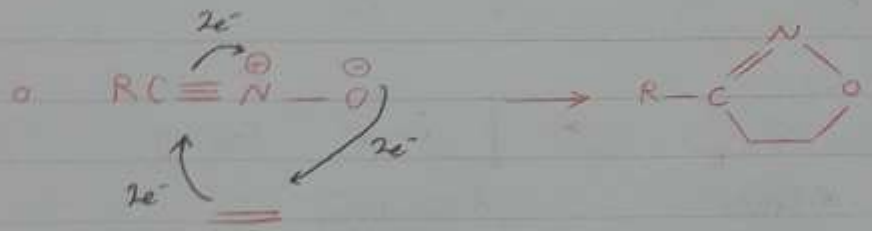
[2+4]



1,3-dipolar



[4+2]



[4+4]

← چون این واکنش ها از نظر مکانیسمی کامبرینت هستند و لحاظ فضایی یک شیء فضایی خاصی به آنها غالب می شود.

← دهانه ی واکنش ها شرایط واکنش بسیار مهم است. اینکه از چه حلال و چه دمایی

www.ShimiPedia.ir

Subject :

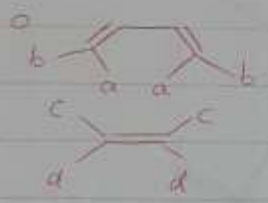
Subject Year Month Day

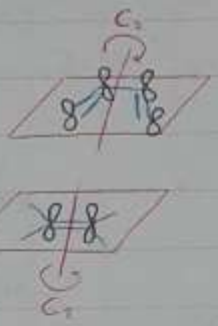
استفاده کنیم موی محصول نهایی تأثیر خواهد داشت.

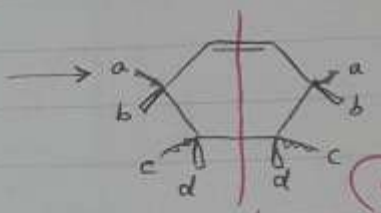
دسته بندی از کاتالیزورها واکنش { نوری / حرارتی

حلقه یازدهم ←

شیمی سنتز واکنش های حلقه زایی







(دو نیم یک مرد صفحه هستند)
(هم پوشانی مناسب بین اوربیتال ها)
P عمود بر صفحه باید انجام شود)

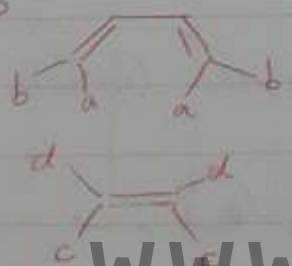
مولکول غیر کایرال است

مولکول به تقارن آینه ای بودن منطبق است پس کایرال نیست

← اگر مولکول دارای محور C_2 باشد (واکنش دهنده) هر دو طرف مولکول هم مولکول باشد و دو محصول نهایی انانتیومر خواهند بود.

← اگر مولکول صفحه ای باشد هر دو طرف صفحه ای که مولکول در آن قرار دارد انانتیومر خواهند بود و محصول ها سیس یا ترانس نامتقارن خواهند بود.

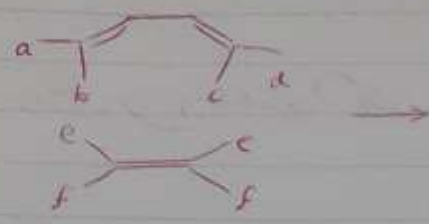
دو نمونه a و b دیاستریومر هستند



www.ShimiPedia.ir

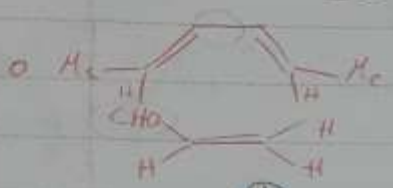
Year. Month. Day. Subject.

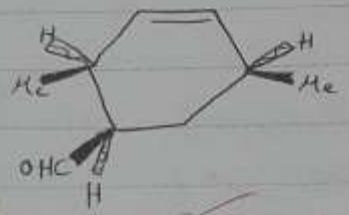
تمرین ←



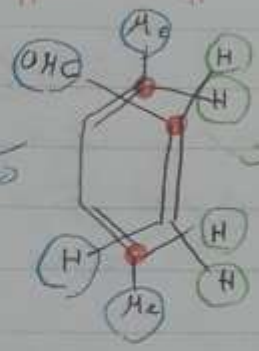
قاعده‌ی Alder (Endo) :

اثر آلکیل در گروه‌های الکترون‌کشنده روی هالوژن‌های سیستم π داشته باشد بهتر است (آلدهید) گروه‌های سیستم π به سمتی باشد که پیوند در حال شکل است (به سمت حامل) به سمت پیوندهایی که در حال شکل است.



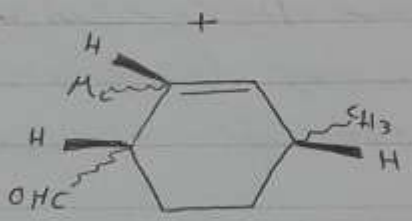


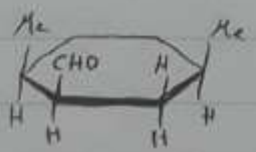
محصول عامه صفر کمتر از ۱ است



دریک سمت

دریک سمت





(غالبی هاورث)

(فضا آرین) ← واکنش انجام شده استریوسلکتیو است. (stereoselective)

← آلکن‌های دهنده‌ها اگر هر یک نیتریل باشند محصولات نیز اگر هر دو نیتریل باشند.

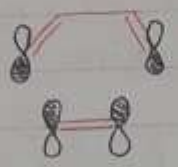
(الفا و بتا)

www.ShimiPedia.ir

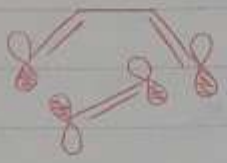
Subject :
Year Month

Subject. Year Month Day

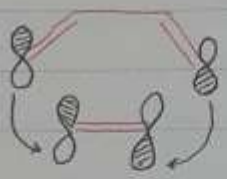
واکنش [2+4] مخاطره است زیرا Concerted است و با سیم آن.



از صفحه پایین استفاده کرده
Suprafacial (نسبی)
از صفحه بالا استفاده کرده
Suprafacial (نسبی)
} Supra - Supra



Suprafacial (نسبی)
Antrafacial (دور)
} Supra - Antara



Antarafacial
Antarafacial
} Antara - Antara

← از نظر تئوری واکنش می‌تواند Antara - Ant L Supra - Supra اتفاق بیفتد (وضعیت های مجاز) ولی به دلیل وضعیت ها غیر مجاز خواهد بود.

← از نظر عملی (در عمل) Antara - Antara غیر مجاز خواهد بود.

www.ShimiPedia.ir

Sina

جدول قوانین:

	حرارتی (thermal)	نوری (photochemical)
[4+2]	✓ Supra-Supra	Supra-Antara
	Antara-Antara	Antara-Supra
[2+2]	Supra-Antara	✓ Supra-Supra
	Antara-Supra	Antara-Antara

* pericyclic ⟹ [2+2] , نوری , Supra-Supra

Sina

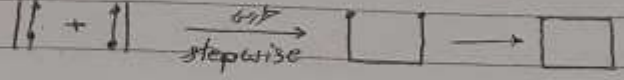
www.ShimiPedia.ir

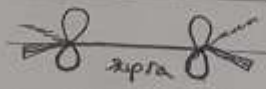
(1)

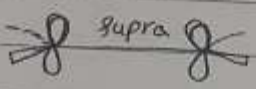
Subject :

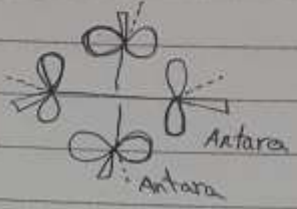
Year : Month :

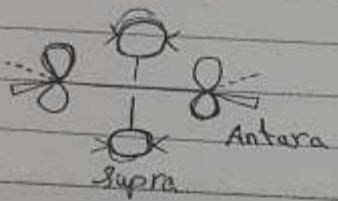
* [2+2] concerted stepwise





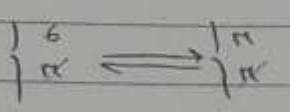


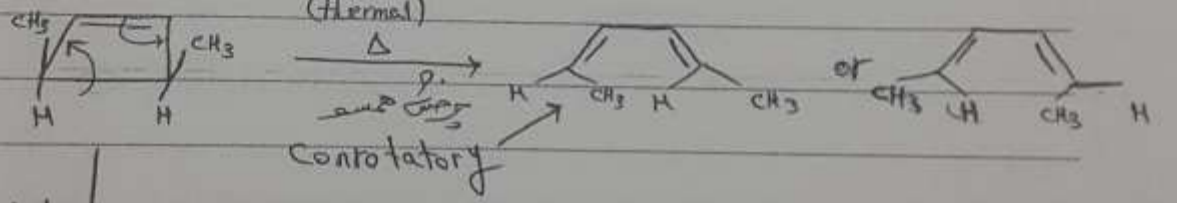




Electrocyclic Reaction:

$6 \rightleftharpoons \pi$





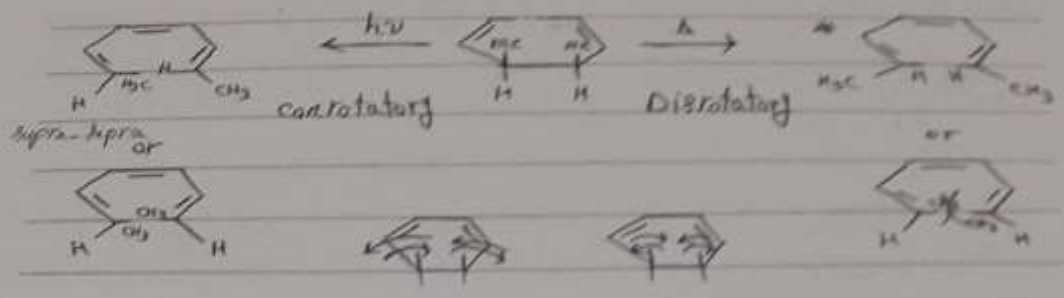
Sina

41

www.ShimiPedia.ir

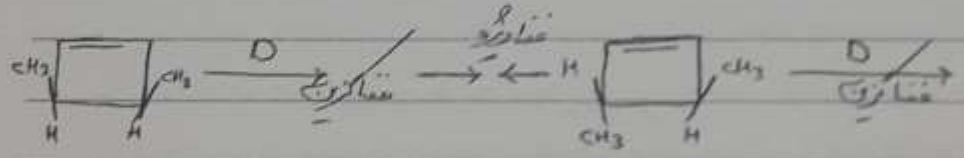
Subject :

Year : Month :



	Δ	h.v
4n	conrotatory	Disrotatory
4n+2	Disrotatory	conrotatory

واکنش‌های الکترون‌دوست حلقوی که از یک حالت گذار حلقوی عبور می‌کنند و فقط یکی از استریوایزومرهای ماده اولیه را به محصول استریوشیمی خاصی تبدیل می‌کند واکنش‌گر از ماده اولیه ایزومر خاصی را به محصول استریوشیمی خاصی تبدیل می‌کند ← واکنش‌گر stereospecific



gioselective

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} \underset{\text{major}}{CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H-CH_3} + CH_3CH_2-CH_2Br$$

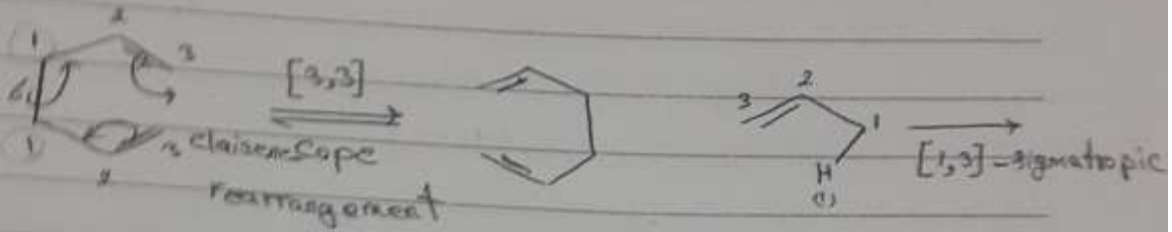
chemoselective ← واکنش‌گر می‌تواند با یک گروه عاملی واکنش دهد و گروه‌های عاملی دیگر در مولکول بدون تغییر باقی بمانند

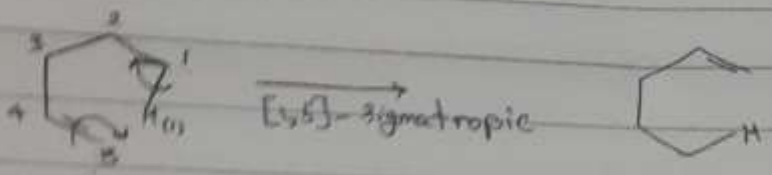
www.ShimiPedia.ir

Subject:
Year: Month:

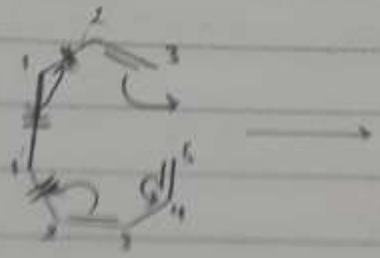
Sigmatropic

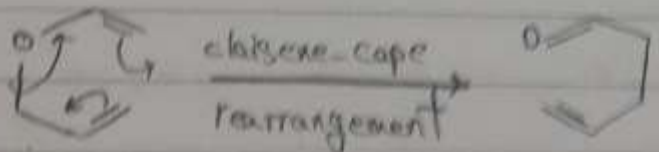
R کربن متصل به sp³ می‌کند





[3,5]-sigmatropic

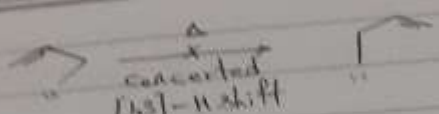




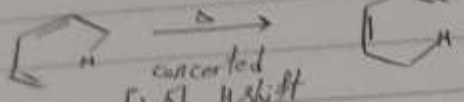
www.ShimiPedia.ir

Subject:
Year: Month:

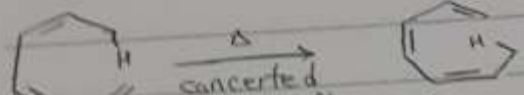
جابجایی هیدروژن: Supra-Supra نوع

1. 

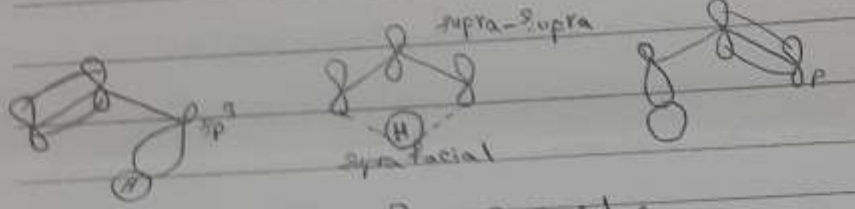
توری غیرمجاز / انجام نمی‌گیرد

2. 

مجاز / انجام می‌گیرد

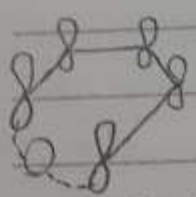
3. 

غیرمجاز / انجام می‌گیرد

4. 

[1,3] shift توری
- Supra-Antara: انجام می‌شود / مجاز ← از نظر تئوری امکان‌پذیر نیست
- Supra-Supra: غیرمجاز

[1,5] shift توری
- Supra-Supra: انجام می‌گیرد / مجاز
- Supra-Antara: غیرمجاز

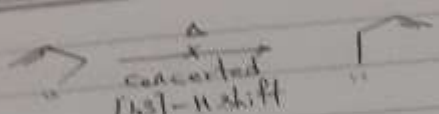

Supra-Supra

Sina

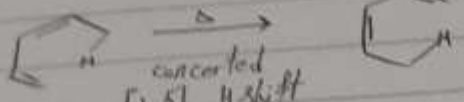
www.ShimiPedia.ir

Subject:
Year: Month:

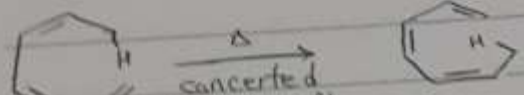
جابجایی هیدروژن: Supra-Supra نوع

1. 

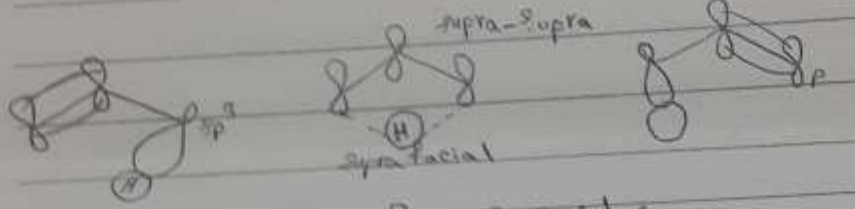
توری غیرمجاز / انجام نمی‌گیرد

2. 

مجاز / انجام می‌گیرد

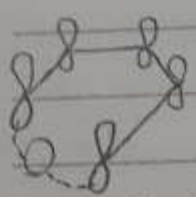
3. 

غیرمجاز / انجام می‌گیرد

4. 

[1,3] shift توری
- Supra-Antara: انجام می‌شود / مجاز ← از نظر تئوری امکان‌پذیر نیست
- Supra-Supra: غیرمجاز

[1,5] shift توری
- Supra-Supra: انجام می‌گیرد / مجاز
- Supra-Antara: غیرمجاز

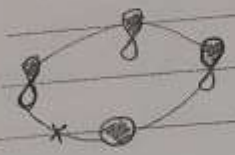

Supra-Supra

Sina

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year : Month :

Supra-Antara



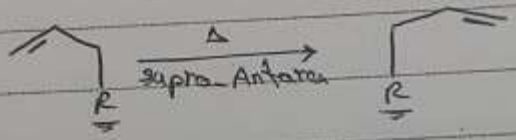
N=1

اگر N فرد باشد ← سیستم موبیوس ← $4n$ الکترونی

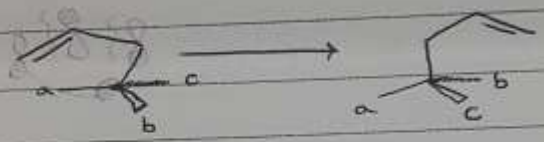
$4n+2$ الکترونی

آروماتیک ← مجاز

جمله سوم:

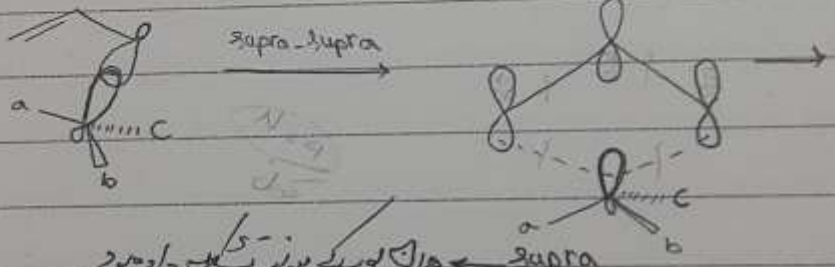


- دلیل این تغییر چیست؟ به دلیل اینکه حالت گذار Supra-Antara ناپایدار می‌باشد.



N=2 → Hückel → $4n$ → Aromatic

غیرمجاز



حالت دگرینی

Supra ← حالت دوبه‌یک پیوندی کیلی داده شود.

تغییر دگرینی

Sina

www.ShimiPedia.ir

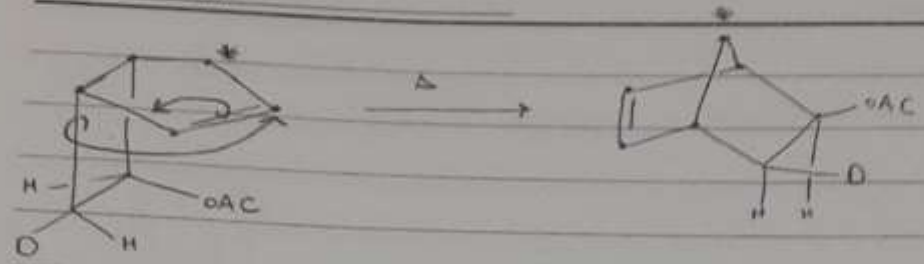
Antara

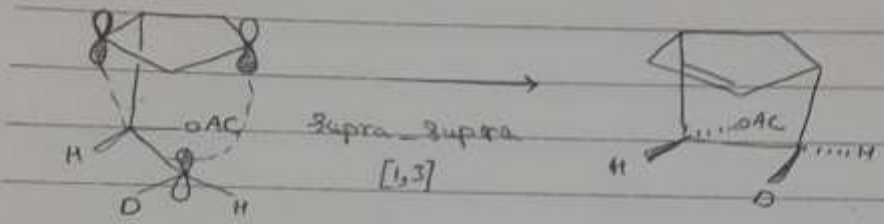
N=3 → Möbius → $4n$ → Aromatic

مجاز

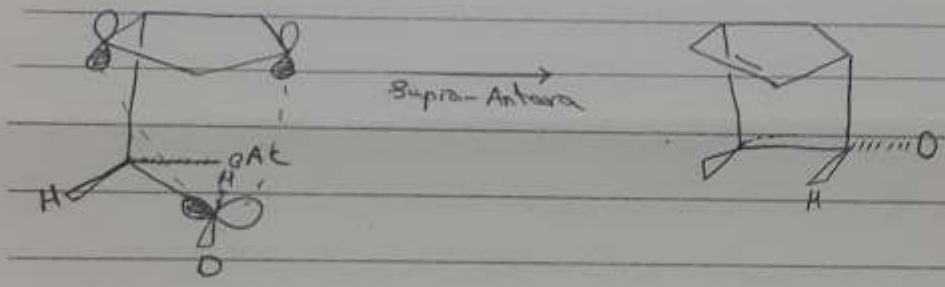
Subject :

Year : Month

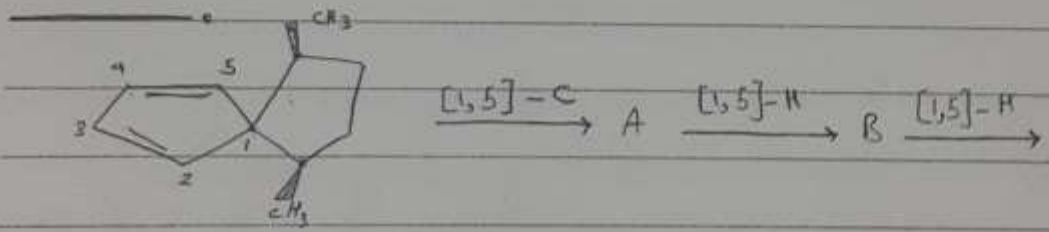


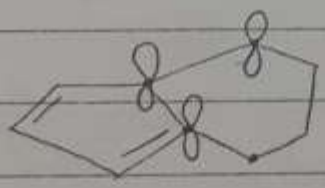


حفظ پیکربندی



تغییر پیکربندی



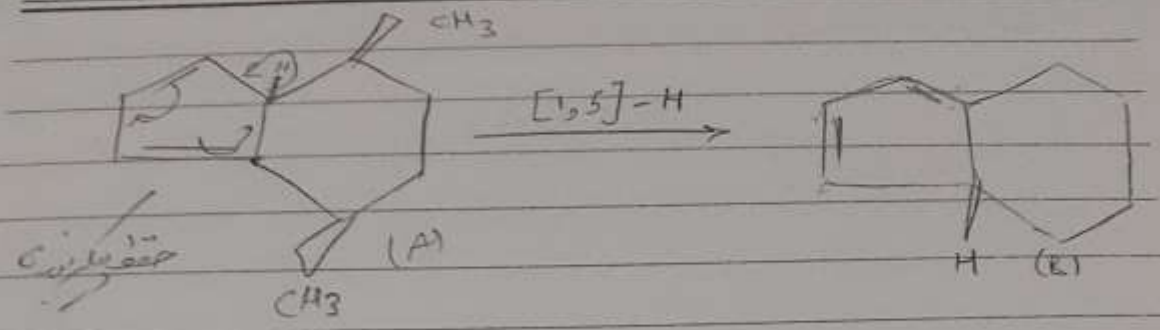


www.ShimiPedia.ir

Sina

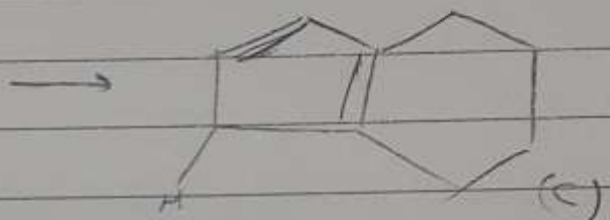
Subject :

Year : Month :

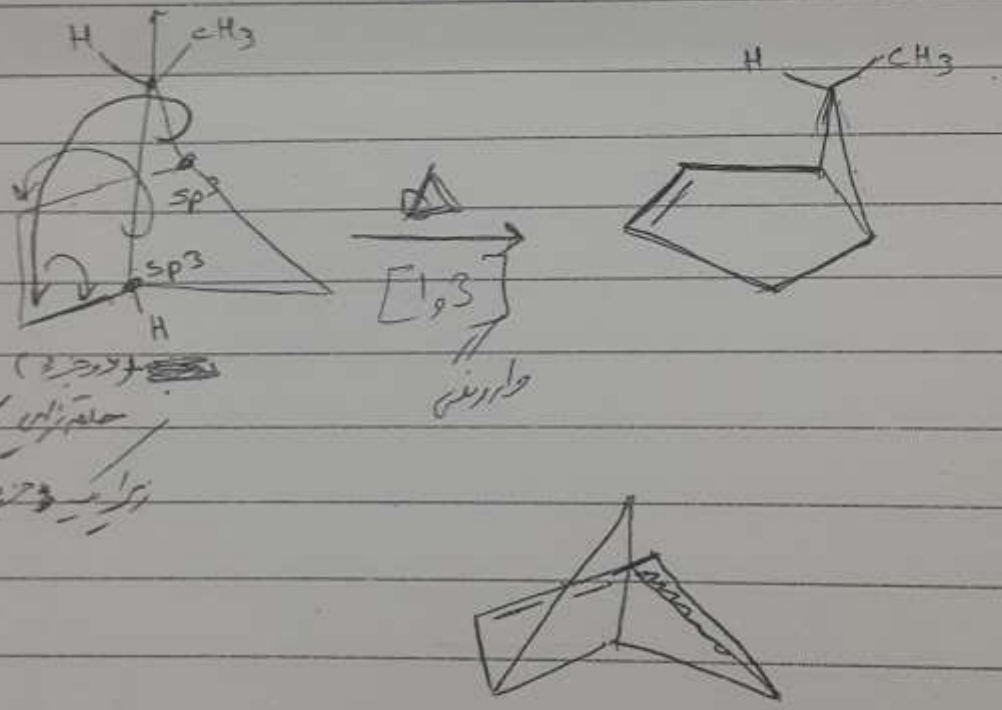


(A) (B)

Supra - Supra

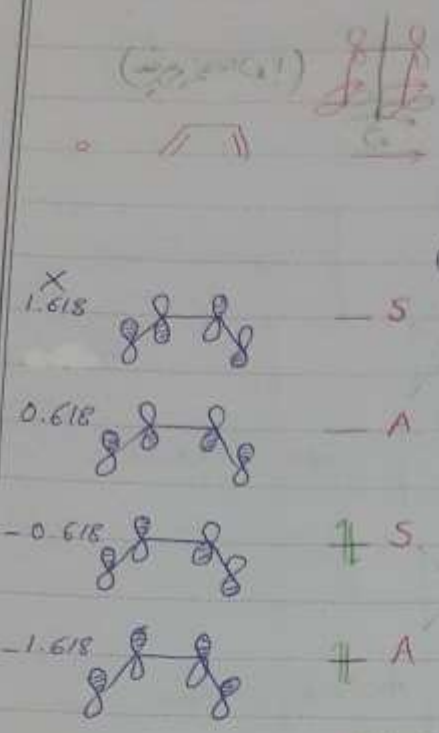


(C)



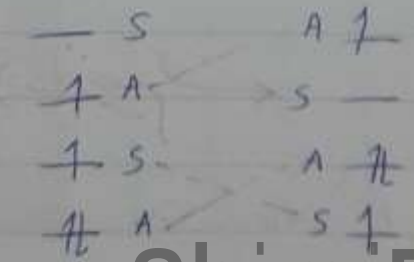
www.ShimiPedia.ir

Sina



مدل ارتیال مارک یک منظر تقاری که در سیر هاکشن حفظ می‌شود - دسته‌های متقارن و نامتقارن تبدیل می‌کنیم.

دو صورت را بیابیم تا بین سطح ابری هاکشن تفاوت بگذاریم و - محصول دریابیم بین سطح ابری رسم هاکشن مجاز خواهد بود.



www.ShimiPedia.ir

Year Month Day

Subject

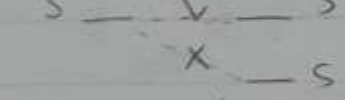
حالت دوم که در حالت برانگیخته هست دو پیوند بین سطح اوربیتال حالت برانگیخته سزیع و به پایدارترین حالت برانگیخته تبدیل میشود

A	A
S	A
A	S
S	S

اساس این روش:

۱- تقارن مو (MO) ها در طول کدام تثبیت میماند

۲- خطوط هم تقارن یکدیگر را قطع نمی‌کنند

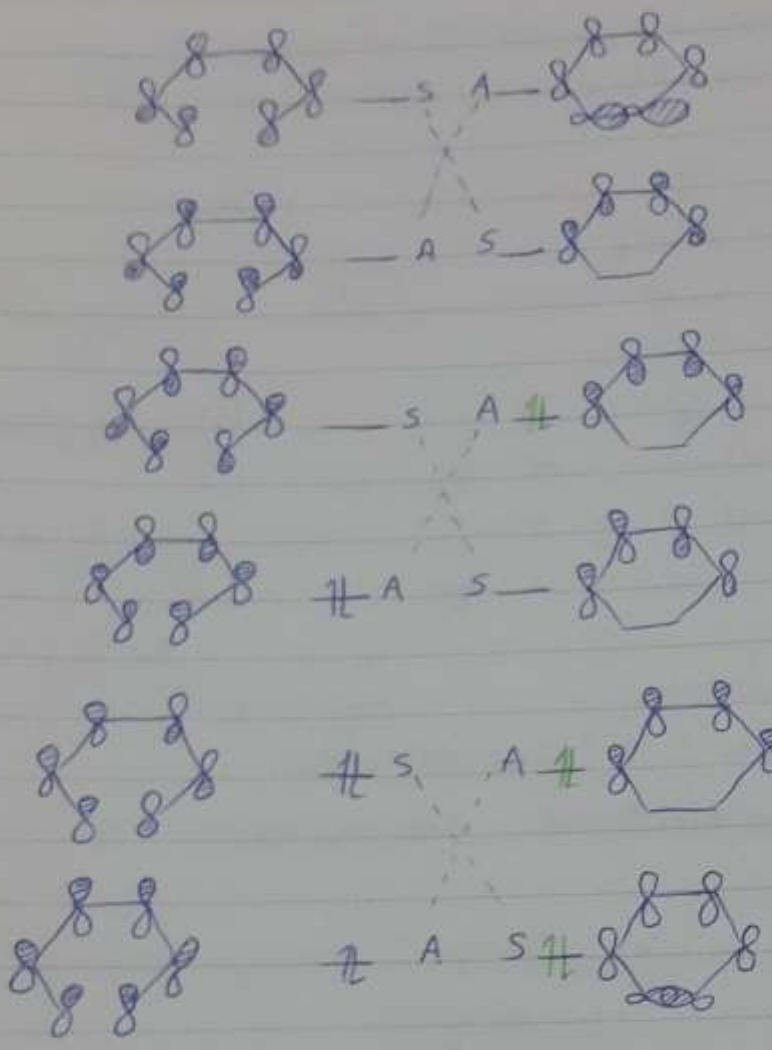


(ΔE بین سطوح اوربیتال باید کمترین مقدار باشد)

www.ShimiPedia.ir

Subject

Year Month Day



Δ , Con ← این ماکرو غیر مجاز می‌باشد (تصویر بالا)

بدین ← همین ماکرو با در صفت خطی بودن مجاز می‌گردد.
(Con, lin)

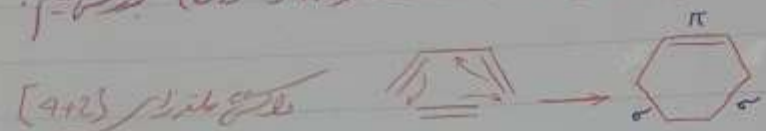
Δ , Dis ← این ماکرو مجاز می‌باشد

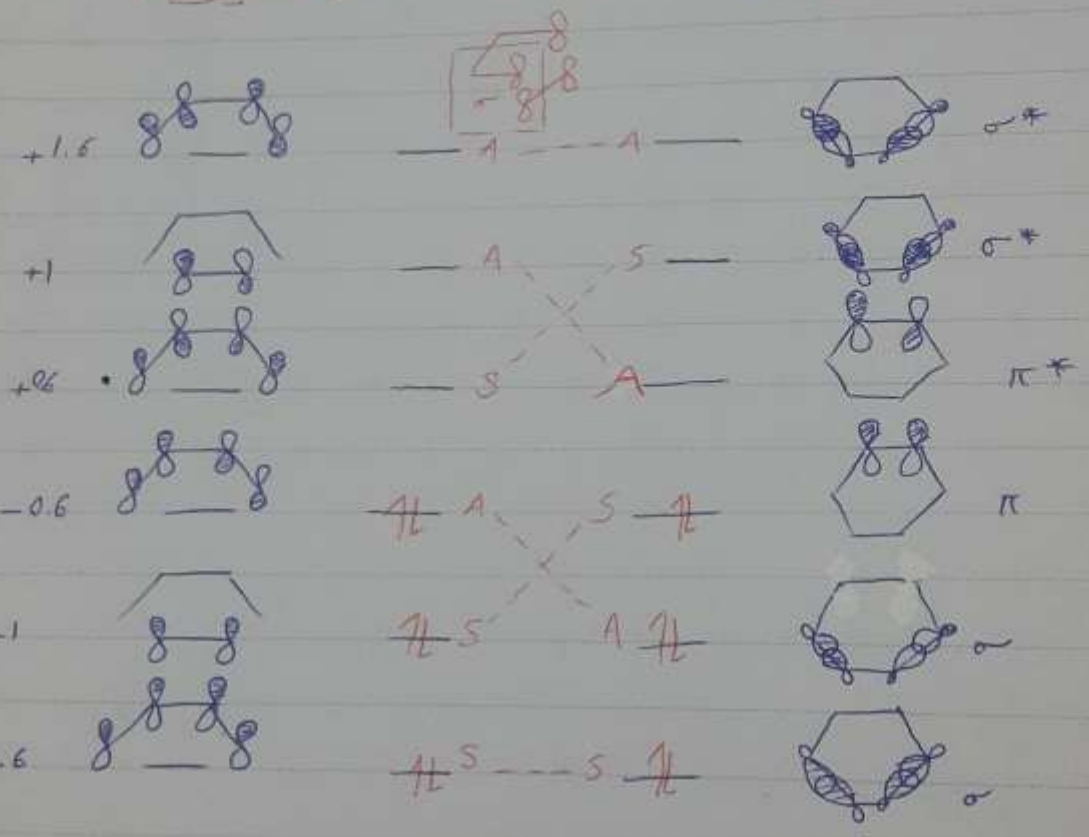
www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year Month

Year Month Day
Subject

تمرین سه عنصر نکاتی خاصه صفت (Ds ، Dz) بررسی کنید.

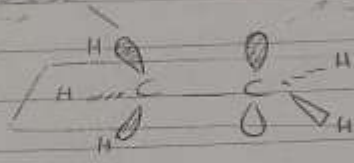


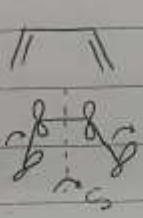


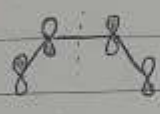
www.ShimiPedia.ir

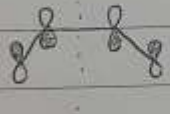
D → (Donor)

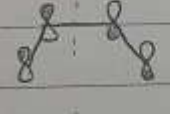
جلسه هفدهم و نوزدهم

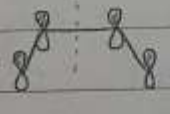


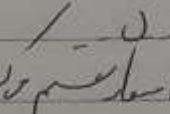


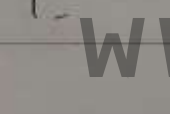




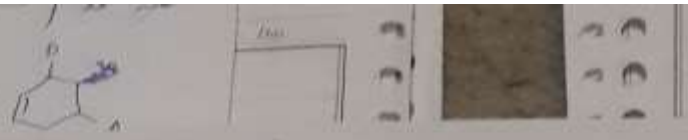








www.ShimiPedia.ir



همگی کلاستن ها را بیان این چنین وضعیت انرژی ها را هم بیان را اوربیتال رسم کنیم.

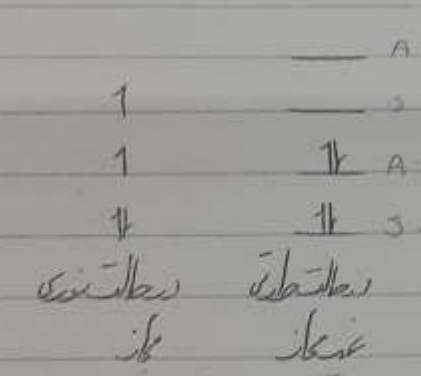
طوری بیان اوربیتال مکمل باید تمام از ابتدا تا انتها حفظ شود

اسفاده از بیان این چنین وضعیت انرژی داشتیم و محصول هم حالت پایه باشد ← نمادات.

اگر خواهیم بدون رسم کنیم ماده اولیه را در اولین حالت برانگیخته رسم کنیم. (با قدرت آزاد شده)

سپس عنصر انجام دهند.

اگر واکنش را diradalay رسم کنیم. عنصر تمام است. (با قدرت آزاد شده)

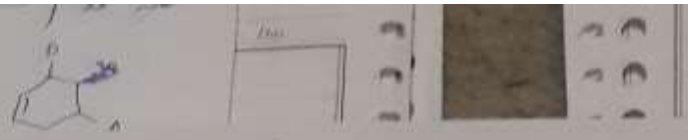


در محصول هم خط ارتباط باید بدون قطع باشد خط هم تمام نکلیا قطع نکند و باید سطح انرژی که شکلیا داشتند باشند.

در حالت پایه هم ماده اولیه در اولین حالت برانگیخته است در هم محصول ← مجاز

حالت آخری را بررسی نکنیم.

www.ShimiPedia.ir
TAT



همگی کلاستن ها را بیان این چنین وضعیت انرژی ها را هم بیان را اوربیتال رسم کنیم.

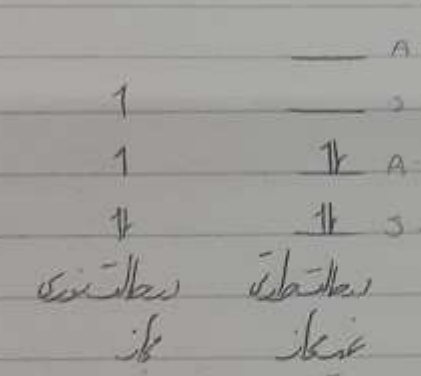
طوری بیان اوربیتال مکمل باید تمام از ابتدا تا انتها حفظ شود

اسفاده از بیان این چنین وضعیت انرژی داشتیم و محصول هم حالت پایه باشد ← نمادات.

اگر خواهیم بدون رسم کنیم ماده اولیه را در اولین حالت برانگیخته رسم کنیم. (با قدرت آزاد شده)

سپس عنصر انجام دهند.

اگر واکنش را diradalay رسم کنیم. عنصر تمام است. (با قدرت آزاد شده)

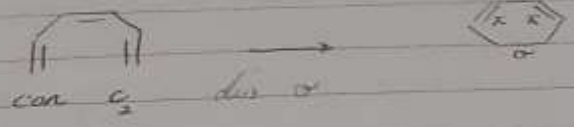


در محصول هم خط ارتباط باید بدون قطع باشد خط هم تمام نکلیا قطع نکند و باید سطح انرژی که شکلیا داشتند باشند.

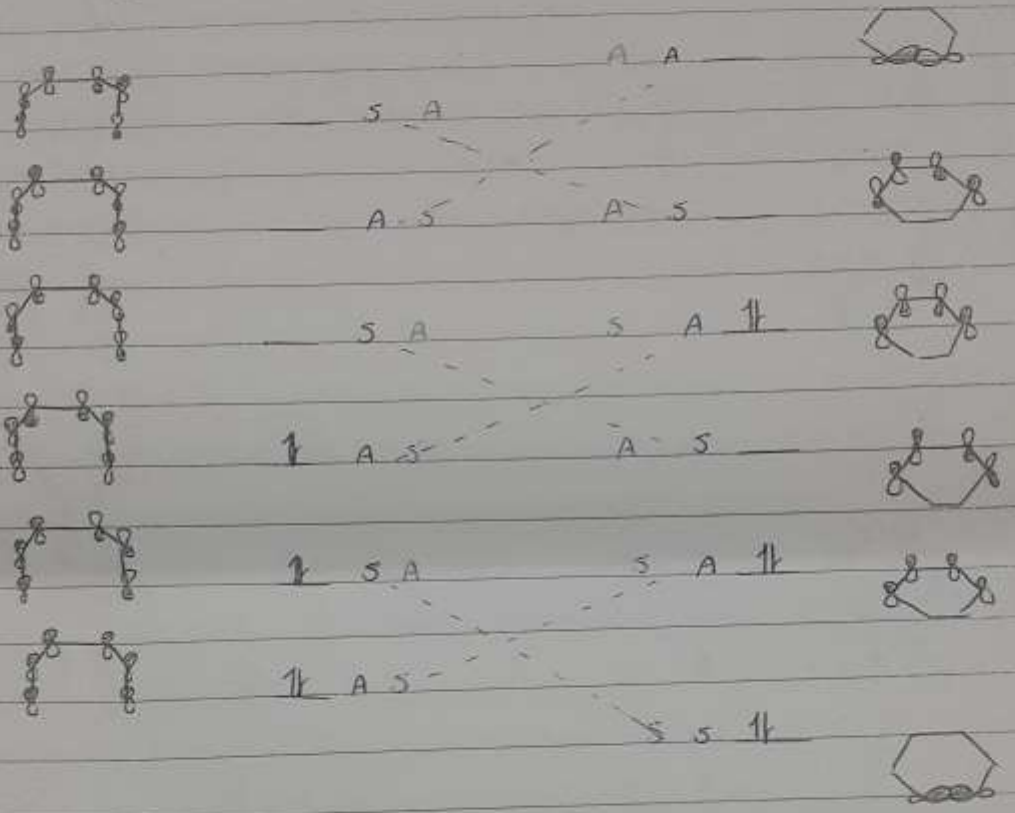
در حالت پایه هم ماده اولیه در اولین حالت برانگیخته است در هم محصول ← مجاز

حالت آخری را بررسی نکنیم.

www.ShimiPedia.ir
TAT



con C_2 dis σ

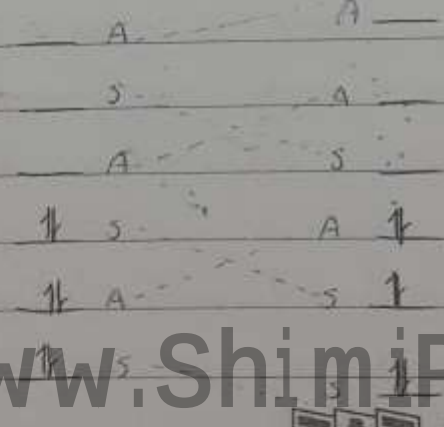


ناهمجاز ← con ، △

همجاز ← dis ، △

همجاز ← hD

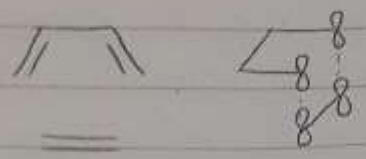
ناهمجاز ← hD



www.ShimiPedia.ir

- برای هیدروکربن‌های حالت‌دار cis - trans را بنویسید؟

والنس طرفین



انرژی محصولات
حالت سنتاز است

supra supra

A — A

A —

— A

S —

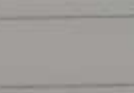
— S

A —

S

A

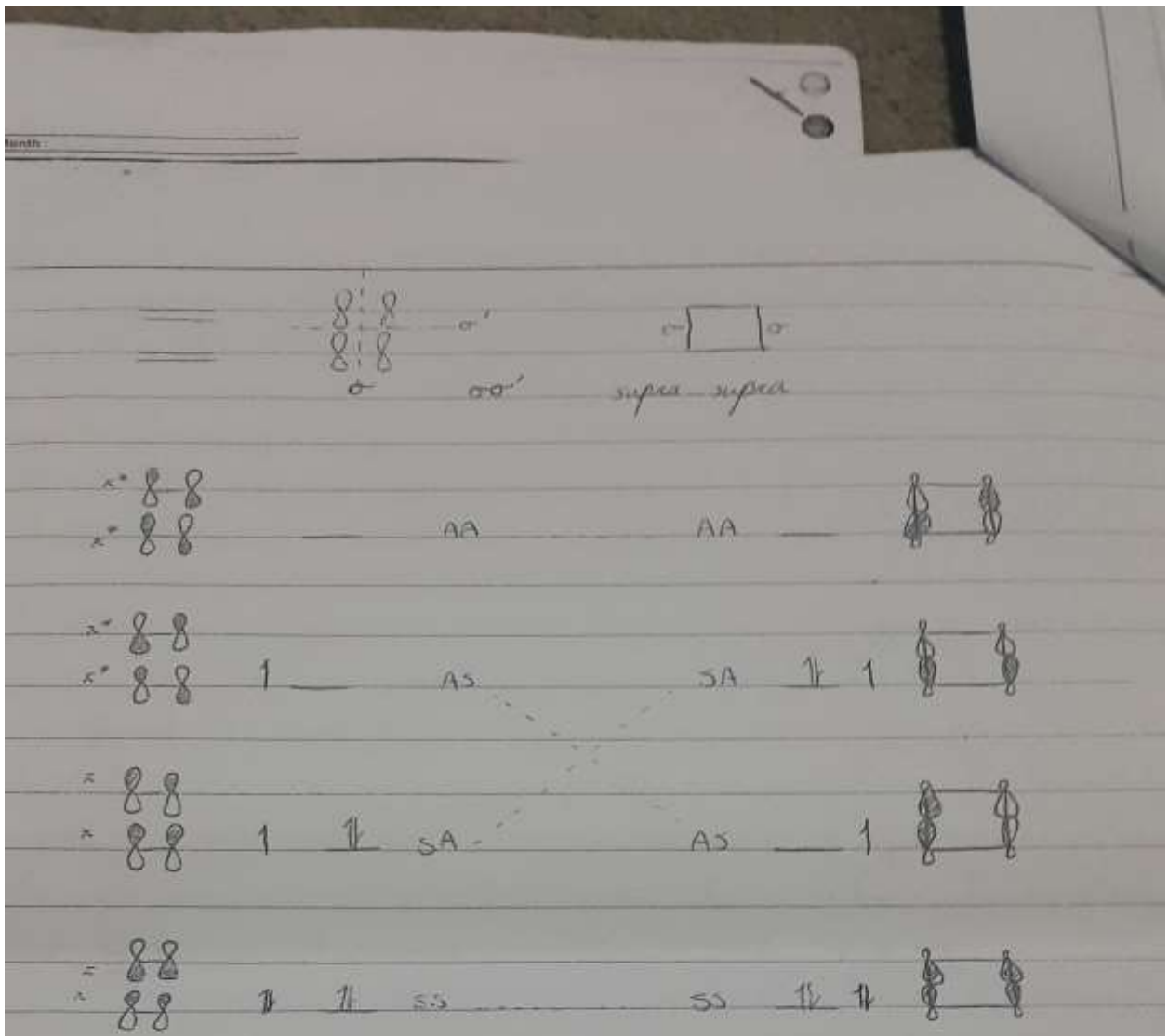
S



سوپرا سوپرا حالت ← مجاز

همین والنس‌ها در حالت سنتاز چه‌طور است؟

www.ShimiPedia.ir



supra supra [2+2] ← غیاز △

" " ← باز hν

Frontier orbital interactions برهم‌کنش اربیتال‌های مرزی

مقصود از اربیتال‌های مرزی همان HOMO و LUMO است

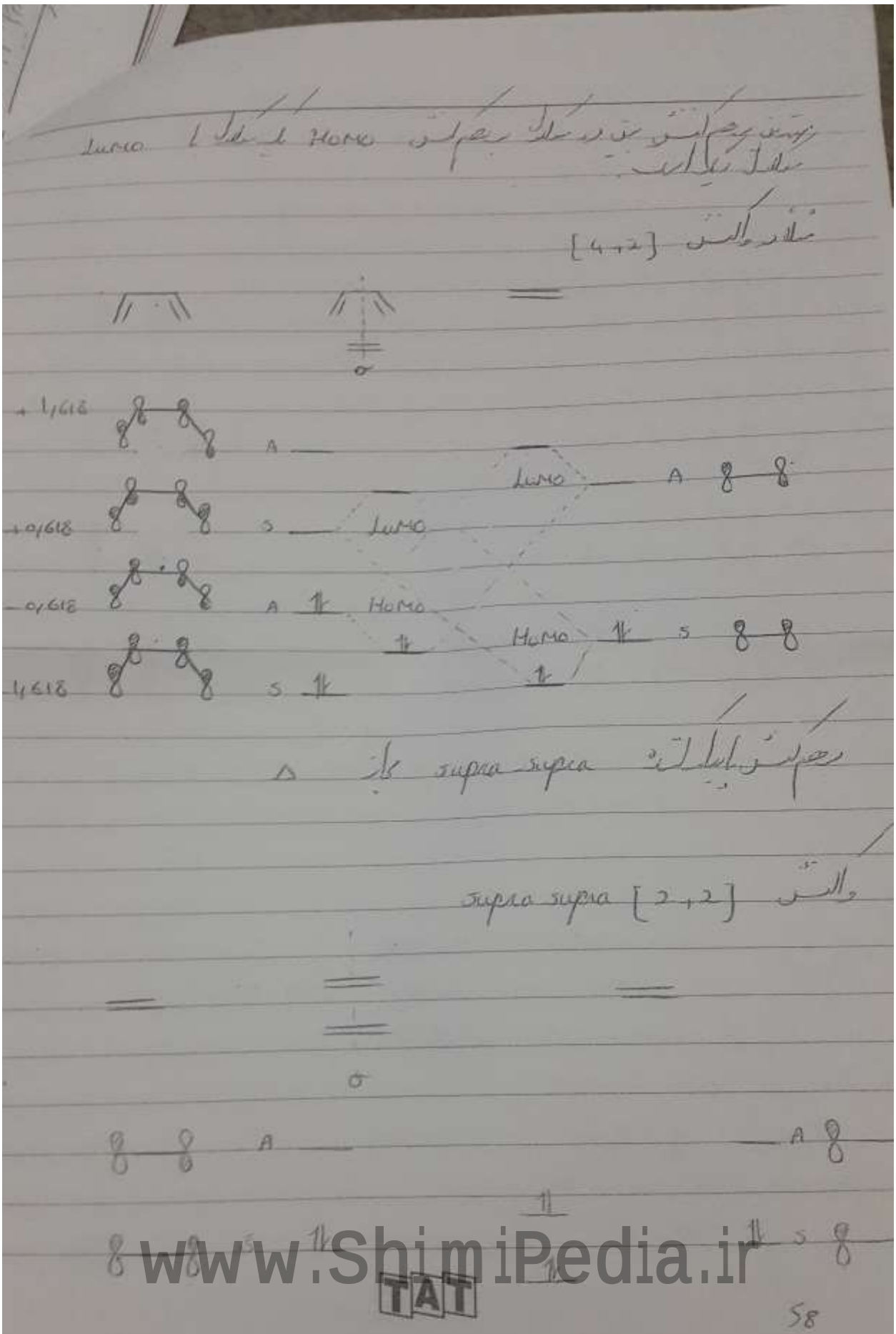
Lowest unoccupied highest occupied

LUMO

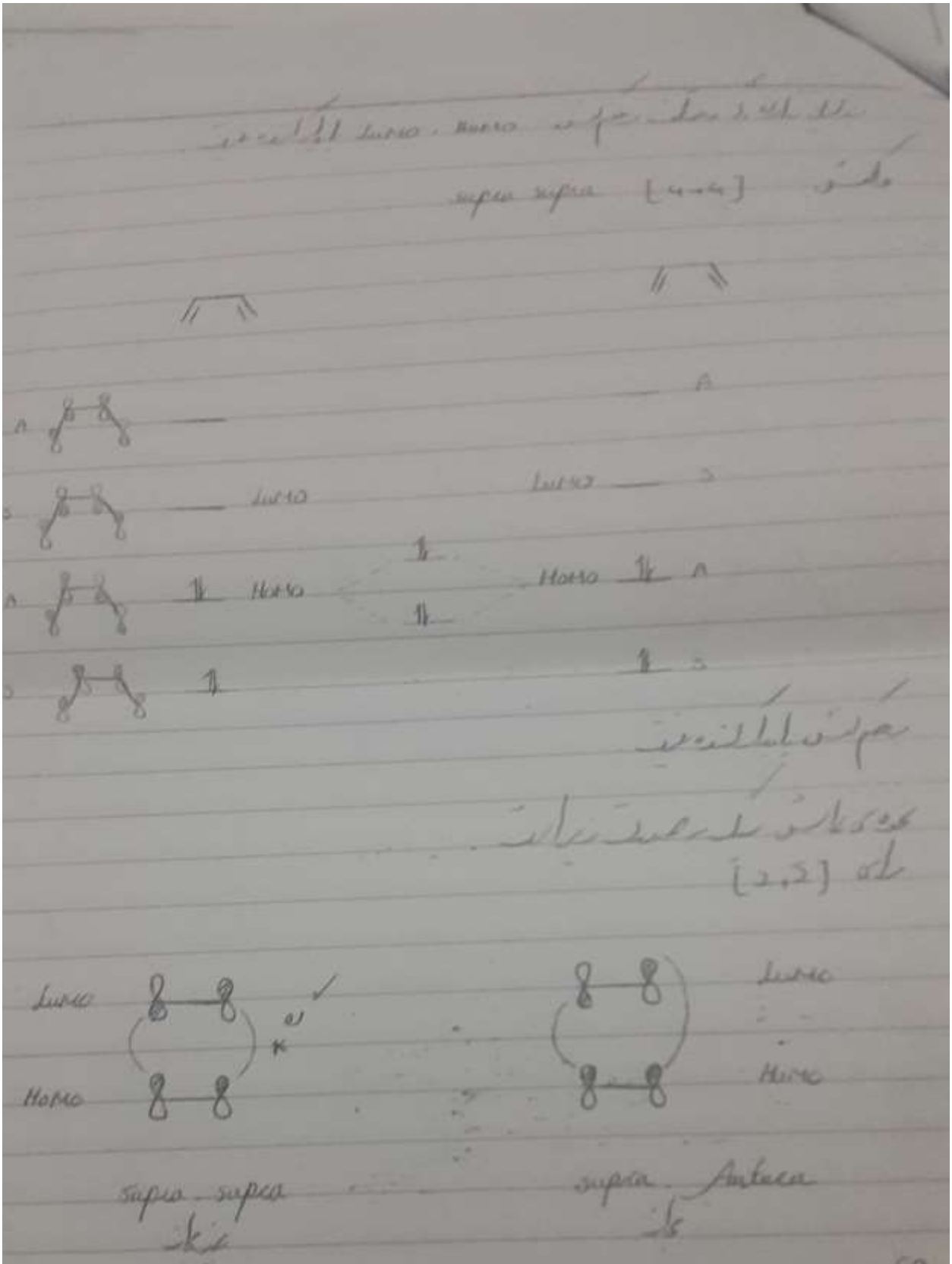
HOMO

www.ShimiPedia.ir

57

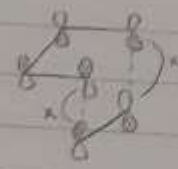


www.ShimiPedia.ir



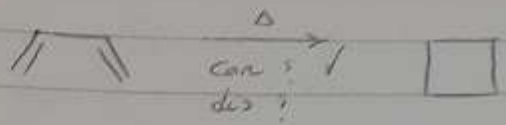
www.ShimiPedia.ir

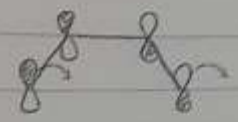
[4n+2]



Homo

supra supra → شکاف





Homo

حتما Homo را انتخاب کنیم

بدون con یا Nude بدون

دقت کنید

/ / /

در کلیه ی الکترون های

(هم طرف هم بدنه ایجاد میشود

بنابراین ملاک محاسبات است)

	Δ	hD
4n	con	dis
4n+2	dis	con

/ /

در کلیه ی حلقه ای

(یک 4n+2 ملاک طرح

و یک 4n ملاک انجام

واکنش است)

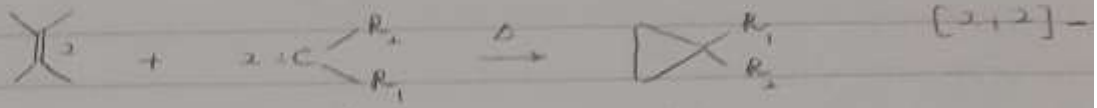
	Δ	hD
4n	S-A A-S	✓ S-S A-A
4n+2	✓ supra-supra A-A	S-A A-S

TAT
www.ShimiPedia.ir

pericyclic واکنش‌های

واکنش‌های حلقه‌ای

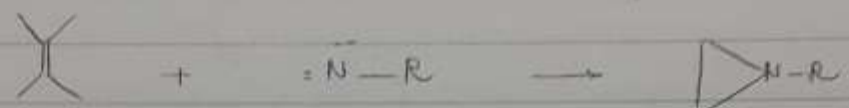
cheletropic ← واکنش‌های حلقه‌ای که در آن‌ها دو پیوند تازه در یک اتم ایجاد می‌شود



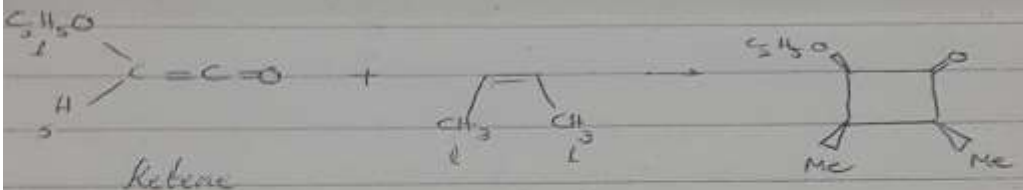
[2+2]

carbene

supra Antara



Nitrene Aziridine



Ketene

Allene

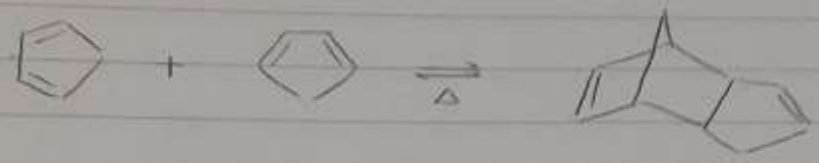
واکنش [2+2] حالت ایجاد عایق مثل مثال بالا

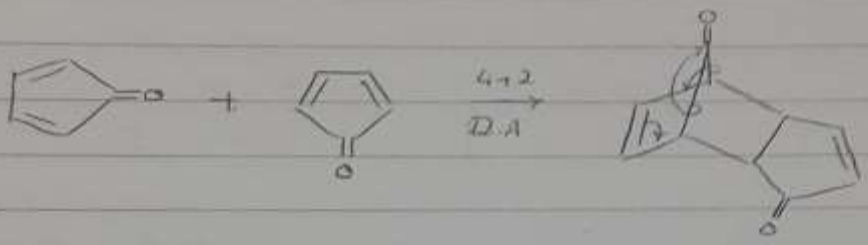
واکنش [4+2]

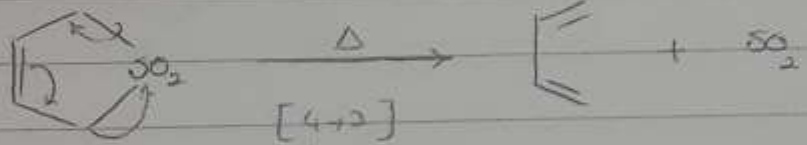
واکنش‌های cheletropic اغلب (یک) Retro انجام شده‌اند.

www.ShimiPedia.ir

مثلا ... تا دیان در حالت سیس حیث پر هست ... که خواهیم از ضد
سکلیه تا دیان استفاده کنیم که ... اجازه دهیم

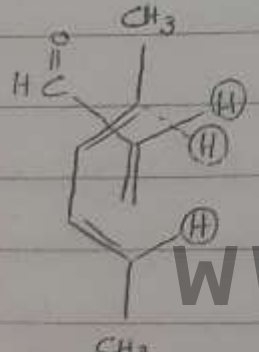






کلیه ... تا دیان ها ... هستند ...

مثل ... های کلیه [4+2] :

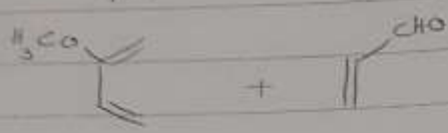


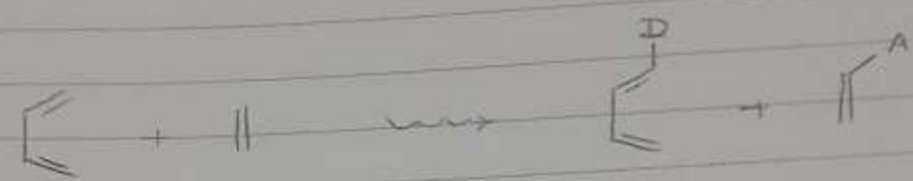
... باید ... باشند

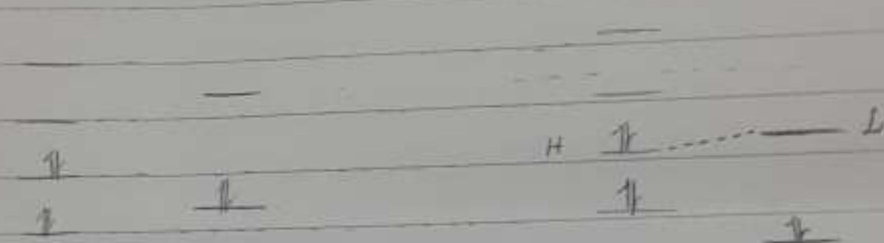
www.ShimiPedia.ir

TAT

اثرات استخلاف در واکنش [4+2] را هم به کمک نمودار سطوح انرژی اوربیتال‌های مولکولی بررسی می‌کنیم.







با استخلاف‌های D و A سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO تغییر پیدا می‌کند.
با استخلاف D سطح انرژی بالا و با استخلاف A سطح انرژی پایین می‌آید.

www.ShimiPedia.ir

TAT

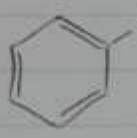
Year Month Day Subject

جلسه نوزدهم ←

ابزارهای بررسی مکانیسم واکنش ها

۱- استفاده از معادله Hammett

← به کمک این معادله تأثیرات الکترونی استخلاف بررسی و مکانیسم واکنش مشخص می شود. (الکترون دهنده یا الکترون کشنده بودن)



سیستم Hammett بنزوئیک اسید را انتخاب کرد واکنش تفکیک بنزوئیک اسید (واکنش اسیدی) را انجام داد.

$$K_a = \frac{[ph coo^-][H^+]}{[ph COOH]} \quad (a = H \;,\; K_a = K_H)$$

← حال گروه های مختلف را به جای حلقه قرار می دهیم و تأثیرات الکترونی را بررسی می کنیم:

$$K_a = \frac{[X ph coo^-][H^+]}{[X ph COOH]} \quad (a = X \;,\; K_a = K_X)$$

www.ShimiPedia.ir

Subject :

Subject Year Month Day

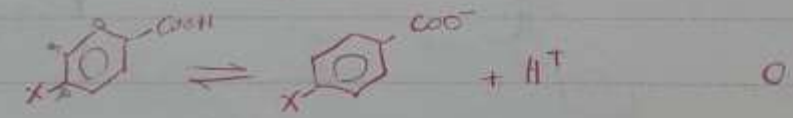
ثابت $\log \frac{K_x}{K_H}$ برای هر گروه استخلاف ماخوذ خواهد بود که نشان دهنده میزان استخلاف (ثابت σ_x) است.

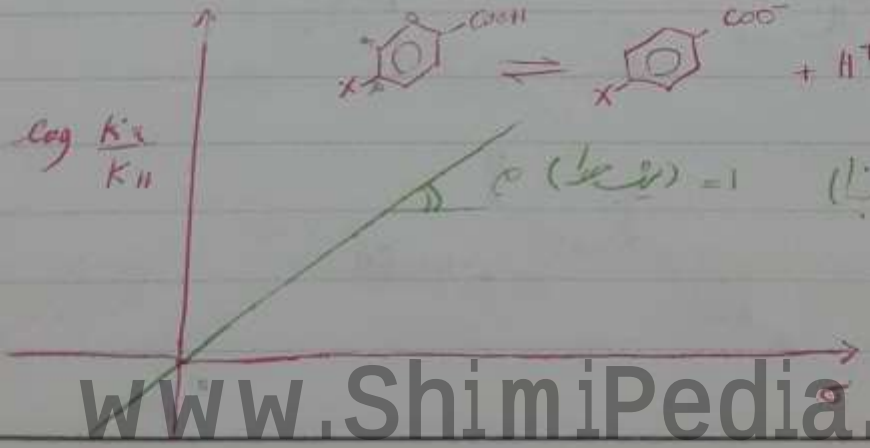
- در صورتی که استخلاف H باشد، σ_x صفر خواهد بود. $(K_x = K_H)$
- در صورتی که استخلاف الکترون کشنده باشد $\sigma_x > 0$ خواهد بود. $(K_x > K_H)$
- در صورتی که استخلاف الکترون دهنده باشد $\sigma_x < 0$ خواهد بود. $(K_x < K_H)$

اثرات الکترونی شامل اثرات القایی و رزونانسی خواهد بود.

در صورتی که X در موقعیت متا باشد، اعدادی که برای σ_x بدست می‌آید متفاوت خواهد بود.

استخلاف X	σ_p	σ_m
$-NH_2$	-0.62	0
$-OCH_3$	-0.209	0.11
$-CH_3$	-0.17	-0.06
$-F$	0.05	0.34
$-I$	0.23	0.35
$-H$	0.0	0.0
$-CO_2CH_3$	0.45	0.33





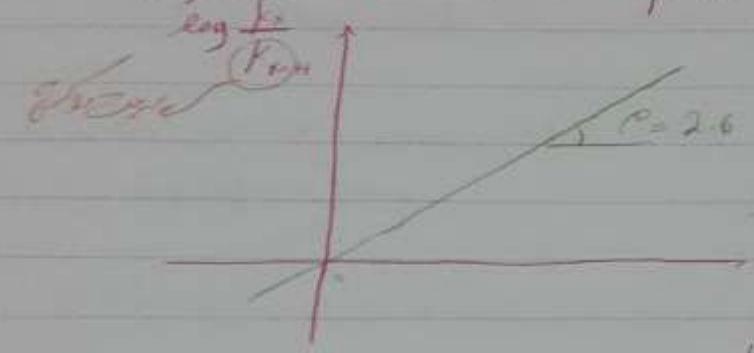
www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

هیدرولیز استر کربوکسیلات:

هیدرولیز را توانید هم در محیط اسیدی و هم قلیایی انجام شود

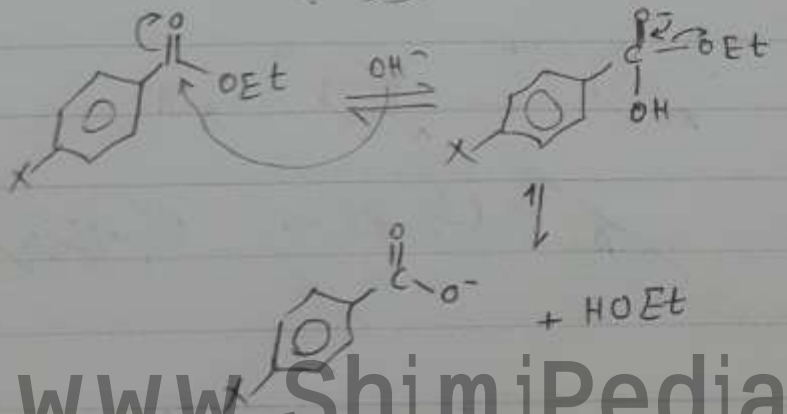
- ما در اینجا بررسی می‌کنیم که هیدرولیز در محیط قلیایی انجام می‌شود



($PhCOOH \rightleftharpoons Ph(CO^- + H^+)$)

- ثابت‌های الکترونی برای هر دو واکنش از یک نوع می‌باشد، هم واکنش هیدرولیز و هم واکنش اسیدوباز.

- در واکنش هیدرولیز هرچه X الکترون‌کشنده‌تر باشد کربن مثبت‌تر و حمله Nu^- به آن آسان‌تر خواهد بود.



www.ShimiPedia.ir

Subject :

Subject Year Month Day

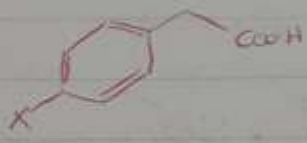
هم جور دادن از ثابت تعادل الکترون جاذب‌تر است. پس جور دادن از ثابت تعادل الکترون (بیشتر بار) کمتر است. هرچه بیشتر جذب کردن بیشتر می‌شود یعنی با تغییر ساختار تأثیرات بیشتری روی سرعت واکنش اتفاق می‌افتد. هرچه m بیشتر باشد حساسیت واکنش به تأثیرات الکترونی استخلاف بیشتر خواهد بود.

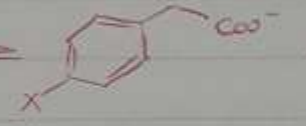
← بررسی علامت m

← m همواره به حاصل علامت مثبت یا منفی باشد.

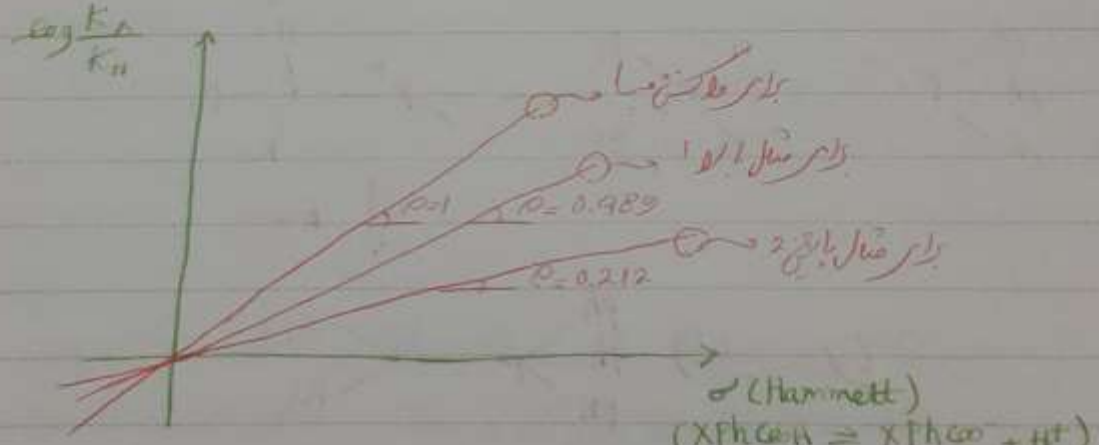
← از نظر مقدار هرچه قدر |m| بزرگتر باشد حساسیت واکنش به اثرات الکترونی استخلاف بیشتر است.

← برای برخی واکنش‌ها ممکن است m=0 باشد یعنی اثر این استخلاف بر واکنش به اثرات الکترونی استخلاف بستگی ندارد





مثال ۱



مثال ۲

www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

← هرچه فاصله گروه سایت واکنش (COOH) نسبت به استخلاف شروع شده م کمتر می‌شود

کندی ← ↑ تندی

← م مثبت

← وقتی م مثبت است یعنی استخلافات الکترون کشنده مثل ... افزایش می‌دهند

← وقتی م منفی است یعنی استخلافات الکترون دهنده سرعت را افزایش می‌دهند

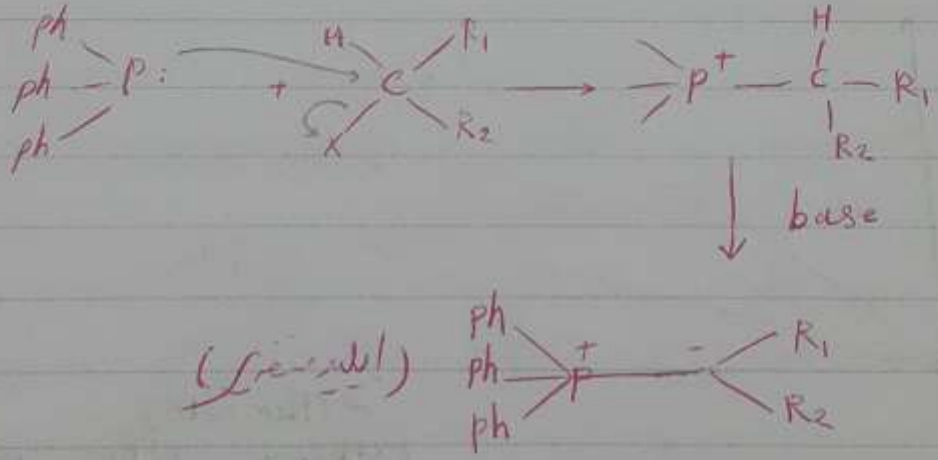
← وقتی م مثبت است یعنی در حالت گذار نسبت به ماده اولیه الکترون بیشتر است.

← وقتی م منفی است یعنی در حالت گذار نسبت به ماده اولیه الکترون کمتر است.

← به طور کلی وقتی م مثبت است در حالت گذار بخشی بار منفی دارد.

← وقتی م منفی است به طور کلی بخشی بار مثبت دارد.

← ۵ واکنش وینیگ

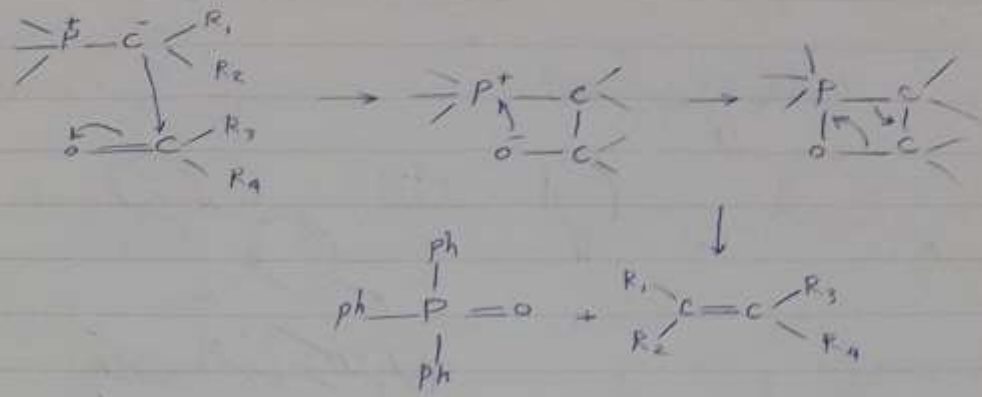


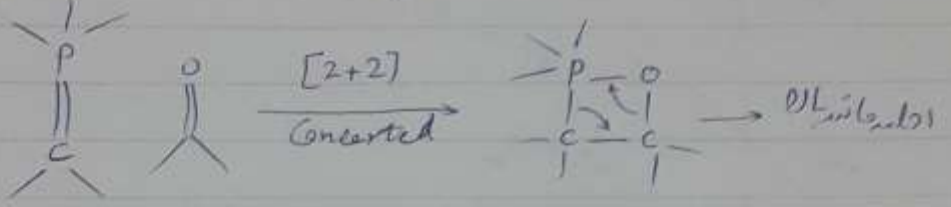
(ایلید سوزی)

www.ShimiPedia.ir

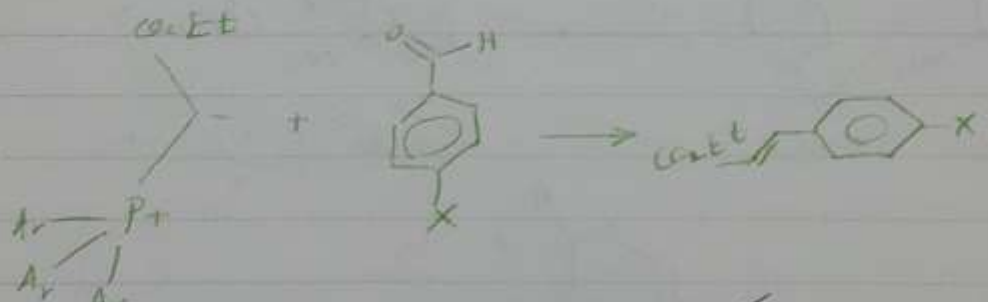
Subject Year Month Day

سه مکانیسم تشکیل آلکن از ایلید و آلدهید یا کتون

① 

② 

سه یکی از راه‌های بررسی مکانیسم واکنش و تشخیص آن استفاده از معادله‌ی Hammett است.



سه برای پرسش‌های کنکور باید تعدادی از σ های آلدهید تغییر دهیم و برای آن مقدار σ و ρ را محاسبه کنیم.

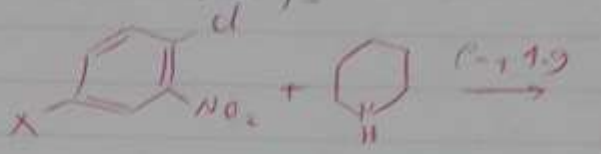
سه ρ برای این واکنش +2.7 می‌باشد که نشان می‌دهد مکانیسم این مسیر اول انتخابی که شکل گرفتن بار منفی در طی

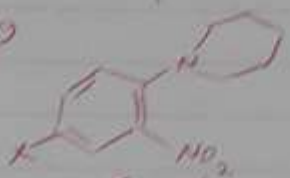
www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

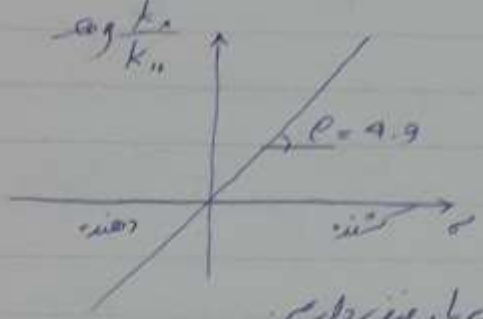
سه واکنش هایی که در آن یک NH و یک گروه کربونیل داریم ۵ عضوی
واپس می‌دهند. (افزایش NH به گروه کربونیل)

(مکانیسم افزایش حذفی)

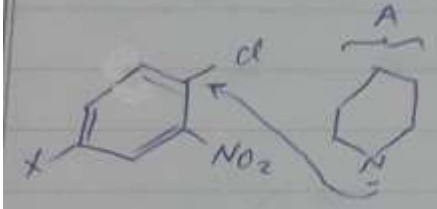


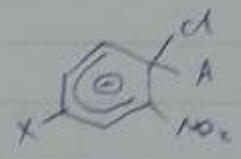


(واکنش حاکمیتی نوکلئوفیلی)



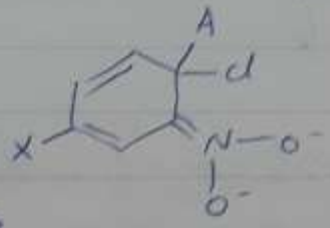
ρ مثبت نشان می‌دهد در TS بخش بار منفی داریم.

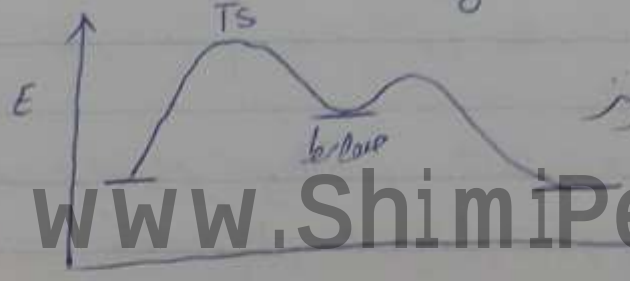




(حدواسط)

NO_2 به بخش بار کمک می‌کند.



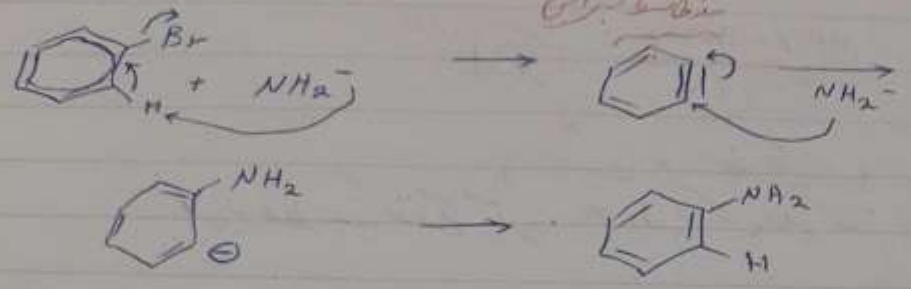


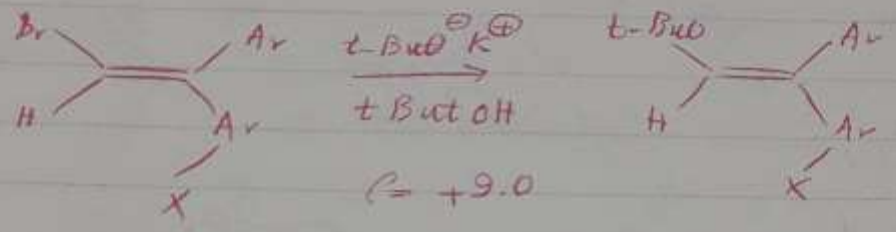
پایدار شدن حدواسط، TS آن نیز
پایدار می‌شود پذیرفته حدواسط

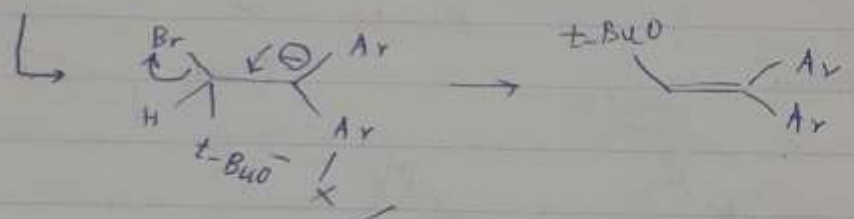
www.ShimiPedia.ir

پذیرفته واکنش

← تمرین: مکانیسم حذفی از این برای حلقه بنزین (دهکتو بنزاین)

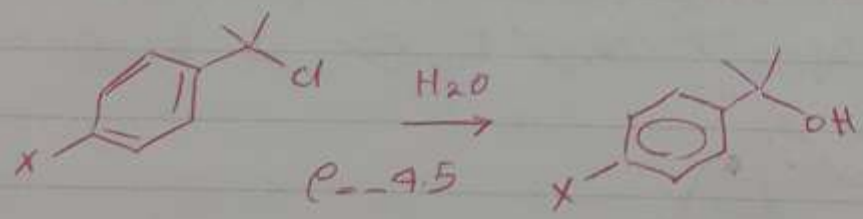






(مکانیسم افزایشی - حذفی آلکن‌ها)

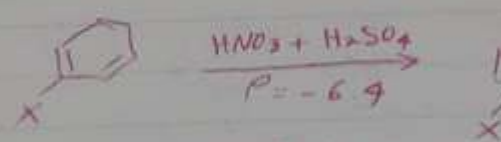
← ρ منفی



مکانیسم مربوط به SN_1 و ...

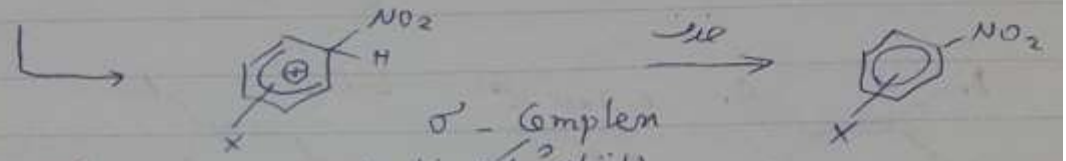
www.ShimiPedia.ir

○ واکنش نیترودین حلقه بنزن



(سرعت X سمی‌تر)

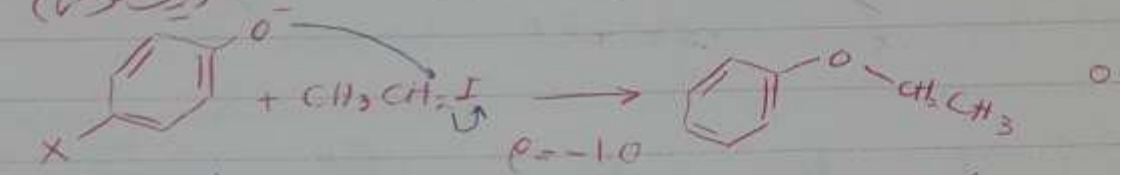
بنابراین به صلاحیت کننده‌گی گروه X دارد که NO_2 کدام باشد



σ - Complex

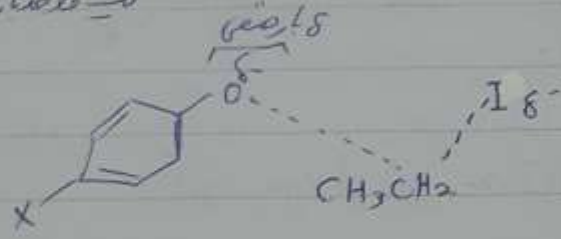
(الفرایش الکترونیلی)

(یون متوکسی)



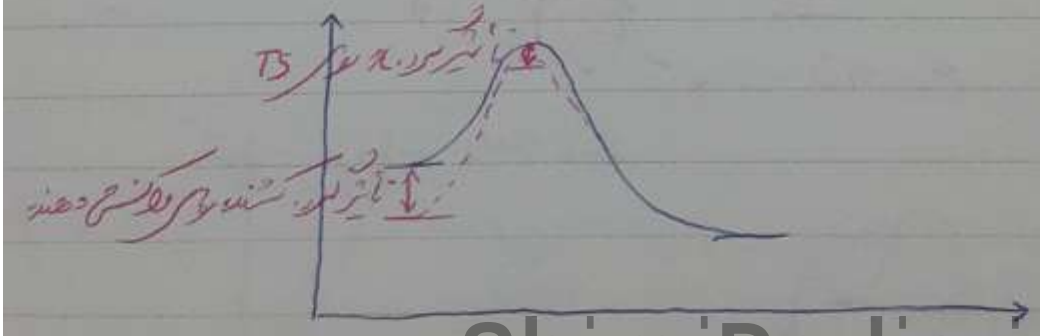
یک واکنش مرحله‌ای

(مکانیسم S_N2)



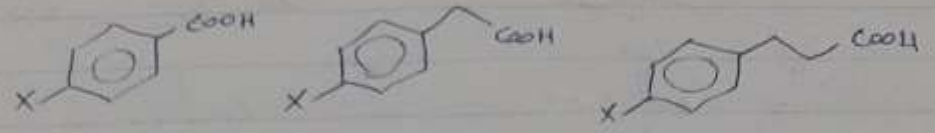
← پس بار منفی کاهش پیدا کرده در TS،

← یون متوکسی با گروه‌های کشنده بایدار می‌شود نسبت به TS.



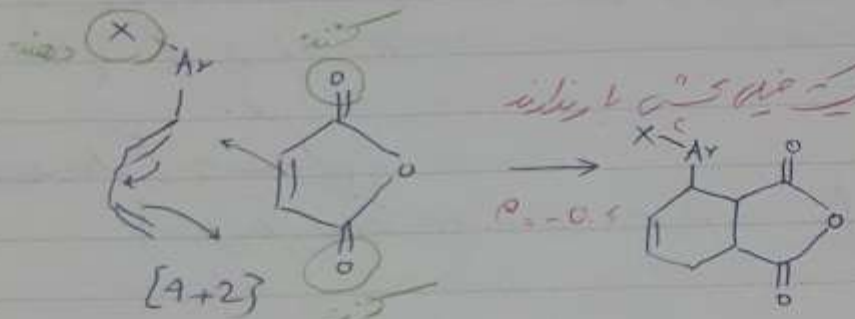
www.ShimiPedia.ir

ـــ ρ = ... (علتی بر اثرات الکترونی استخلاف ها نوشته شد)



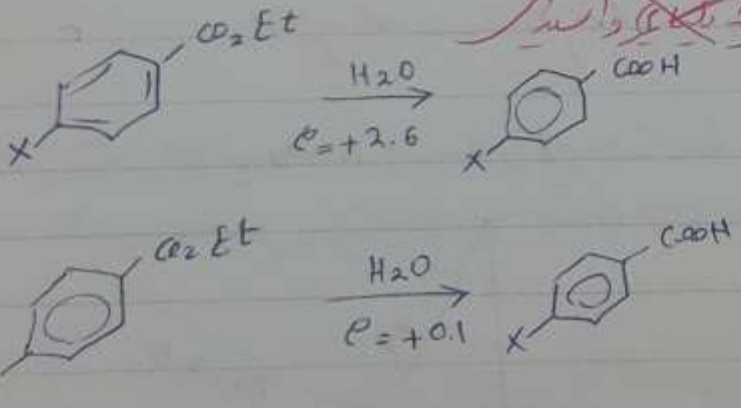
ρ = 1 ρ = 0.489 ρ = 0.212

ـــ X در موقعیت مناسبی نیت که تأثیر الکترونی مطلوب را در سایت واکنش بگذارد.



ـــ باید روی یکی الکترون دهنده و روی یکی الکترون کشنده بگذاریم تا واکنش [4+2] بهتر انجام شود گروه‌های کربونیل کشنده‌اند پس بهتر است X گروه دهنده باشد.

هیدرولیز استر در محیط بازی



www.ShimiPedia.ir

- در یک واکنش تمام مراحل جدا کننده در شکل معادله سرعت تاثیر دارند.
- با بررسی معادله می توان گفت کدام الکترونگاتیو تر است و سرعت واکنش را بالاتر خواهد برد.

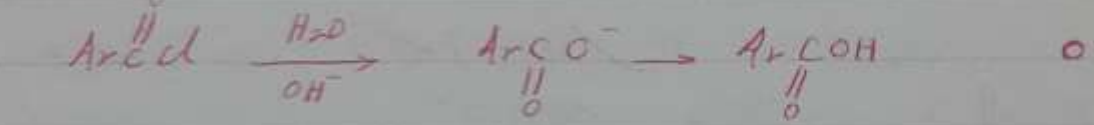
- معادله کلی هامت به شکل

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho\sigma \quad \text{(ثابت تفکیک معادله سرعت)}$$

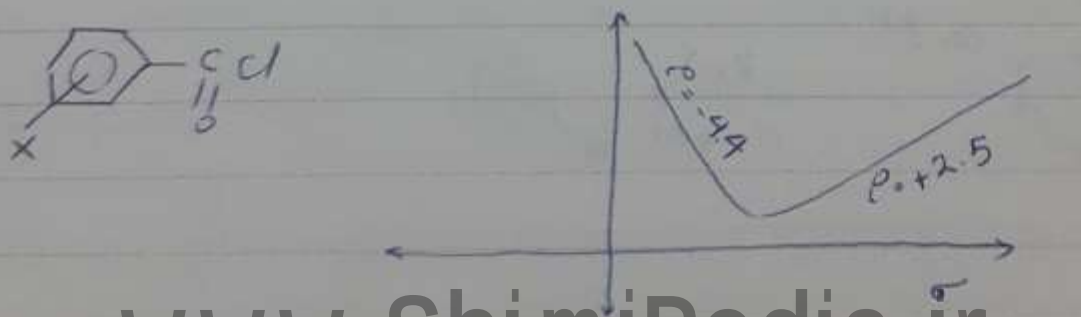
- معادلات هامت خطی نیستند

None linear Hammett equation

- علتی برای شکست شکل معادله به صورت خطی نیست.



افزایش Nu به کربونیل است با ۲ حد ۲ تا سه.



www.ShimiPedia.ir

Subject Year Month Day

اثر استخلاف بر سرعت باشد لذا دقیق از تغییر ثابت تعادل تغییر می‌کند

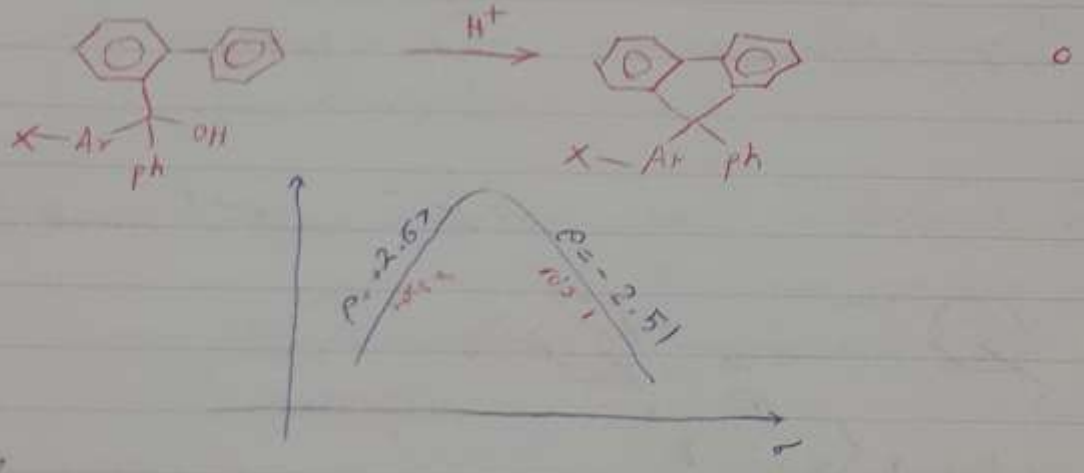
در مثالی که زده شد $\rho = 2.5$ مطابق همان است که انتظار داشتیم:

$$ArC(=O)Cl \xrightarrow{rds} Ar\overset{OH}{\underset{|}{C}}(=O)Cl \longrightarrow ArCOOH$$

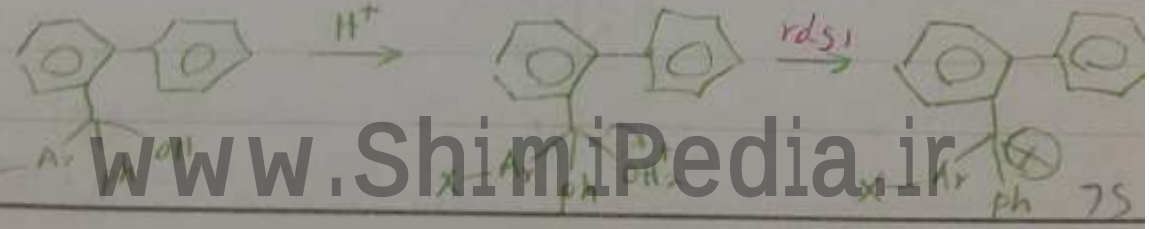
برای حالتی که ρ منفی است:

$$XArC(=O)Cl \xrightarrow{rds} XArC^{+}=O + Cl^{-} \longleftrightarrow ArC\equiv O^{+}$$

یون آسیلیوم



اثر شکننده به سمت بالا باشد با تغییر استخلاف X تغییری در مرحله rds اتفاق نمی‌افتد یعنی مکانیسم تغییری نمی‌کند و rds جابجا می‌شود



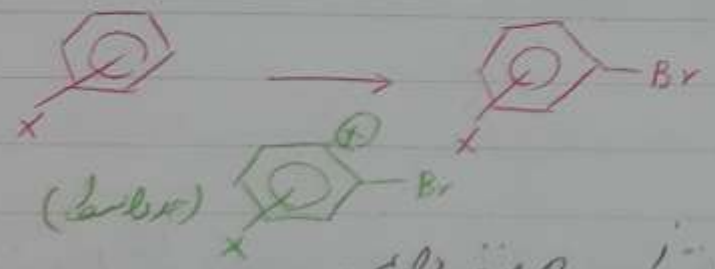
www.ShimiPedia.ir

Year Month Day Subject

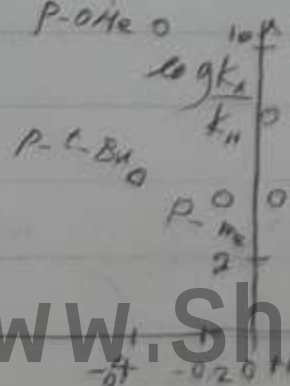
در مرحله rds1 :
دهنده : بردار ها کاهش یافته اند.
کننده : (p منفی)
در مرحله rds2 :
دهنده (p مثبت)
کننده : بردار ها افزایش یافته اند.

نتیجه کلی :
وقتی X ها الکترون دهنده باشند rds1 خیلی کندتر می‌شود و تعیین کننده سرعت واکنش می‌شود
وقتی X ها الکترون کشنده باشند rds2 خیلی کندتر می‌شود و تعیین کننده سرعت واکنش خواهد بود.

δ^+ ، δ^-

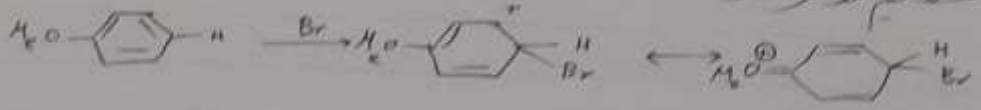


برای این واکنش اتصال p منفی داریم :



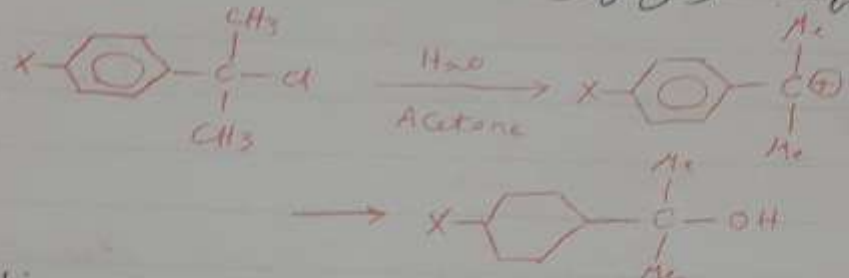
www.ShimiPedia.ir

phCOOH → phCOO⁻ + H⁺



این عامل یعنی رزونانس هستیم در واکنش ما یعنی بنزوئیک وجود ندارد و در واکنش ما انتظار میرفت که وجود داشته باشد تأثیرات دیگر این دسته واکنش ها بسیار بیشتر از رزونانس خواهد بود.
برای این دسته از واکنش ها معمولاً از معادله Hammett استفاده کرده

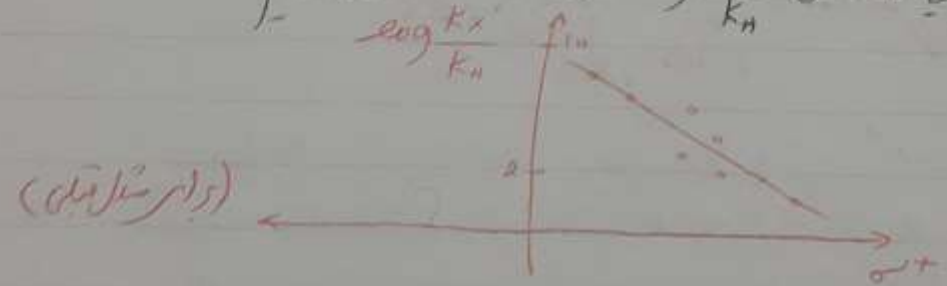
واکنش با سوبسترا



← در این واکنش اثر استریک بر رزونانس غلبه خواهد کرد و سرعت واکنش کاهش خواهد یافت.

برای محاسبه اثر استریک ← انجام خواهند شد

برای این واکنش $\log \frac{k_x}{k_H}$ ← در مقابل σ^+ رسم می‌کنیم

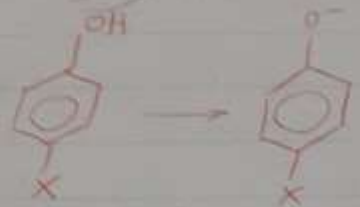


واکنش‌های خطی هستند.

← حال حالتی را در نظر می‌گیریم که در حلقه گسترش یک واحد از منفی دارد

www.ShimiPedia.ir

برای این دسته از واکنش‌ها نیز یک واکنش مبنای دیگر در نظر گرفته‌ایم.



$$\left(\log \frac{k_x}{k_H} = \sigma^-\right)$$

سه واکنش مبنا هستند که در آن‌ها اثرات فضایی استخلاف نیز در نظر می‌شود برای این سه واکنش داریم:

ثابت فضایی استخلاف

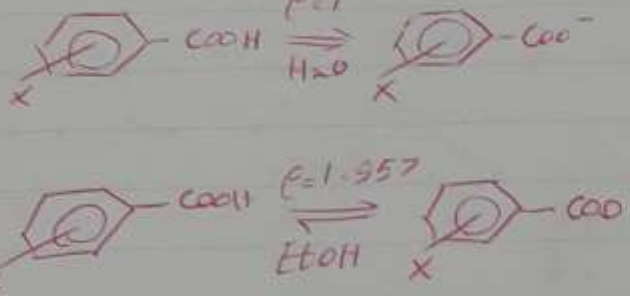
$$\log \frac{k_x}{k_H} = \rho^* \sigma^* + \delta E_s^0$$

(معادله تافت)

↓

حساسیت واکنش به اثرات فضایی استخلاف

۵ ترین

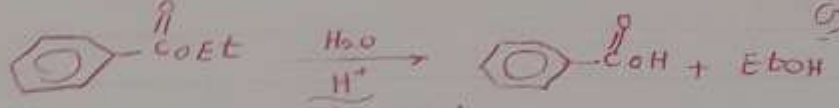


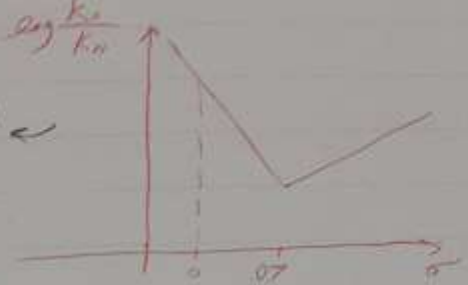
با توجه به اینکه در ترازیت حلال پوشی بیشتر می‌شود آب حلال پوشی بهتری را می‌کند و ثابت فضایی را ثابت نگه می‌دارد که امکان نفوذ حلال در دست می‌خورد دی در مورد اتانول حلال پوشی کمتری دارد و ثابت فضایی δ بیشتر خواهد بود.

www.ShimiPedia.ir

Subject
Date

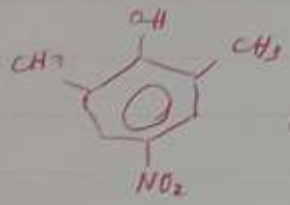
۵ تمرین



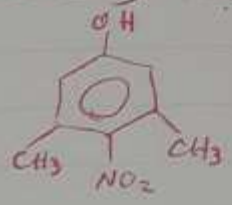


← افزایش سرعت با این ستون به جایی که تغییر در مکانیسم رخ داده است.

۵ تمرین (مربوط به اثرات حضور یا عدم حضور الکترون)

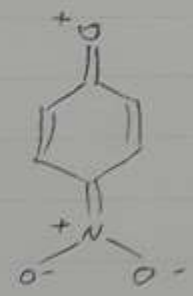


$pK_a = 7.16$

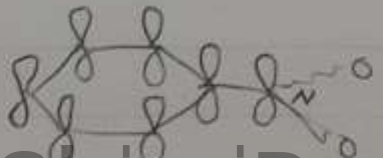


$pK_a = 8.24$

(علت به دلیل مزومری تبدیل می‌شود)



← برای رسیدن به این حالت NO_2 باید با حلقه هم صفحه شود و این در مولکول سخت حجیم بسیار دشوار خواهد بود



www.ShimiPedia.ir

www.ShimiPedia.ir

جلسه بیست و چهارم:

2- اثر ایزوتوپی

تغییراتی که در سرعت یک واکنش شیمیایی (حاکمیتی) را در پی داریم.

مرحله تعیین کننده سرعت واکنش چه است؟

گر پیوندی در مرحله تعیین کننده سرعت شکسته شود یا تشکیل شود، با اثرات آن را در اثر ایزوتوپی می‌توان دید.

حتماً شکست پیوند مرحله تعیین کننده سرعت باشد.

مرحله پیوند مورد نظر تعیین کننده باشد.

معمولاً اثر ایزوتوپی در هیدروژن انجام می‌شود.

$$M-C-H \xrightarrow{k_H}$$

$$M-C-D \xrightarrow{k_D}$$

$$\text{اثر ایزوتوپی} \rightarrow \frac{k_H}{k_D}$$

اگر پیوند مورد نظر شکسته شود ← اثر ایزوتوپی اولیه 1.5 - 6.5

(KIE) primary Kinetic Isotope effect

Sina

www.ShimiPedia.ir

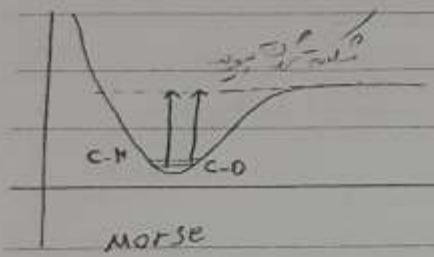
www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year : Month :

0.7 – 1.4 ← اثر ایزوتوپی ثانویه
(Sec. KIE) Secondary Isotope effect

اگر ثابت سرعت جایگزینی ایزوتوپی بزرگتر از یک شود
Normal ←
Inverse ← کوچکتر از یک

—C—H(D) $\xrightarrow{BD}$



$E_n = (n+1/2)h\nu = (n+1/2)hc\bar{\nu}$

$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ $\quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$

—C—H $\quad \mu = \frac{m_1 m_H}{m_1+m_H} = m_H$

—C—D $\quad \mu = \frac{m_1 m_D}{m_1+m_D} = m_D$

$\nu_H = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m_H}}$

$\nu_D = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m_D}}$

$\frac{\nu_H}{\nu_D} = \sqrt{\frac{m_D}{m_H}}$

$k = \frac{k'T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{kT}}$

ثابت سرعت واکنش ← ثابت بولتزمن

87

Sina

www.ShimiPedia.ir

Subject :

Year : Month :

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\frac{k'T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\neq}(H)}{RT}}}{\frac{k'T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\neq}(D)}{RT}}} = \frac{e^{-\frac{\Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}}{RT}}} =$$

If $\Delta S^{\neq}(D) = \Delta S^{\neq}(H)$

$$e^{\frac{\Delta H^{\neq}(D) - \Delta H^{\neq}(H)}{RT}} = e^{\frac{\frac{1}{2}hc\bar{\nu}_H - \frac{1}{2}hc\bar{\nu}_D}{RT}} =$$

$$e^{\frac{\frac{1}{2}hc\bar{\nu}_H\left(1 - \frac{\bar{\nu}_D}{\bar{\nu}_H}\right)}{RT}} = \exp\left(-\frac{0.1865}{T}\right)\nu_H$$

$$\frac{\bar{\nu}_D}{\bar{\nu}_H} = \frac{1}{1.35}, \frac{1}{1.4} = \sqrt{\frac{m_H}{m_D}} = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

تجربی — کوانتومی

$T = 25^{\circ}C$, 298 K , $\nu_H = 3000\ cm^{-1}$

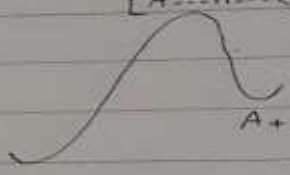
$$\frac{k_H}{k_D} = 6.5$$

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year : Month :

$A-H + B \longrightarrow A + B-H$

$[A \cdots H \cdots B]^{\neq}$ (D)

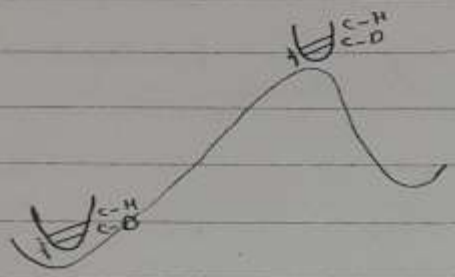


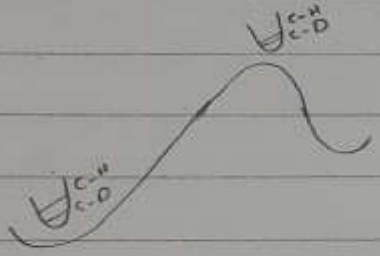
$A-H + B$ (D) — $A + B-H$ (D)

اگر کاهش سرعت کند باشد تا به بیشینه‌ی انرژی T_S نرسد و واکنش کند شود.
(حالت T_S)

$\frac{K_H}{K_D} = 1$ اثر ایزوتوپی مشاهده نمی‌شود.

اگر اختلاف انرژی‌ها کم باشد $\frac{K_H}{K_D} = 1$ دیده نمی‌شود.





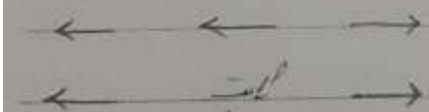
T_S بیشینه‌ی انرژی‌ها

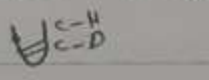
$\frac{K_H}{K_D} > 1$

(D)

A H B

C-H
C-D





متعارف ← تأثیر ایزوتوپی عادی $\frac{K_H}{K_D}$

www.ShimiPedia.ir

Subject :
Year : Month :

اگر Ts خطی باشد $\frac{K_H}{K_D}$ بیشترین مقدار خود می‌شود

BD $1.5 < KIE < 6.5$

(Ts) linear $KIE = 6.0$

(Ts) non linear $KIE = 3.0$

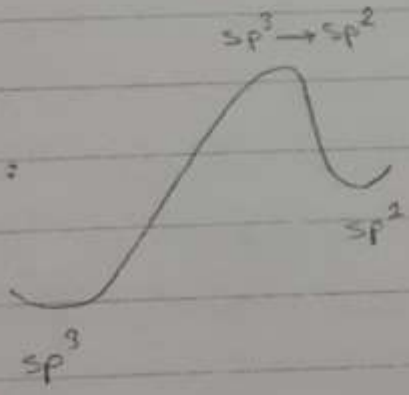
و وقتی فاصله زیاد می‌شود عوامل تأثیر ترتیب زیر می‌شود :

$sp^3 \longrightarrow sp^2$

sec KIE > 1 = 1.4

$sp^2 \longrightarrow sp^3$

sec KIE < 1 = 0.7



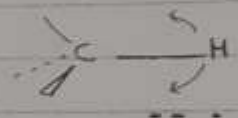
Sina

www.ShimiPedia.ir

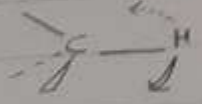
Subject :

Year : Month :

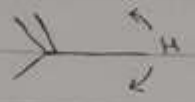
(in plane) (out of plane)

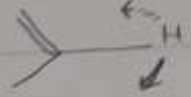


1350 cm^{-1}

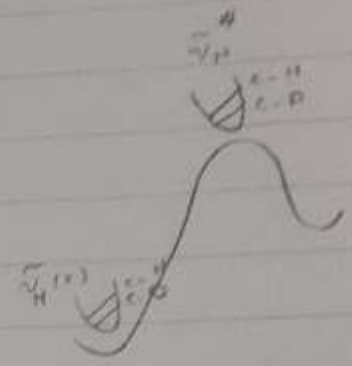


1350 cm^{-1}





800 cm^{-1}



$$\frac{k_H}{k_D} = \exp\left[-\frac{0.1865}{T}\left(\tilde{\nu}_H^{\#} - \tilde{\nu}_H(r)\right)\right]$$

1350 — 800 — reactant

$sp^2 \longrightarrow sp^3$

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp\left(\frac{-0.1865}{T}(1350 - 800)\right) = 0.71$$

$sp^2 \longrightarrow sp^3$

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp\left(\frac{-0.1865}{T}(800 - 1350)\right) = 1.41$$

Sina

www.ShimiPedia.ir