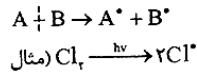


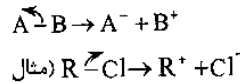
پیوندها

پیوندها انواع مختلف دارند. در ترکیبات آلی بیشترین پیوندها از نوع کووالانسی هستند که از به اشتراک گذاشتن الکترونها بوجود می‌آیند. در واکنشهای شیمی آلی پیوندها شکسته شده و پیوندهای جدیدی تشکیل می‌شوند. مثلاً:

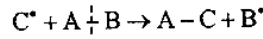
تفکیک همولیز: که هر اتم سهم الکترونی خودش را دارد.



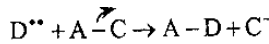
تفکیک هترولیز: که یک اتم دارای جفت الکترونی پیوندی و دیگری فاقد آن است.



واکنشهای همولیتیک:



واکنشهای هترولیتیک:



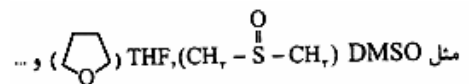
- برای اینکه جسمی بصورت محلول در بیاید ما نیاز به حلال داریم لذا:

۱- حلال غیر قطبی که همان دو قطبی مولکول صفر است مثل: تتراکلرید کربن، بنزین، نفت، هگزان ...

۲- حلال قطبی

الف- پروتیک(Protic): حلالی است که پروتون H مستقیماً به عناصر الکترونگاتیو O, F, N و S متصل باشد. مثل: آب، آمونیاک و تیولها (RSH) ...

ب- آپروتیک(Aprotic): حلالی است که پروتون H به این عناصر مذکور متصل نباشد.

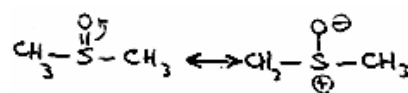


چگونگی انحلال یک ترکیب در حلال:

در حلال پروتیک زمانی نمک(NaCl) در آب حل می‌شود که بین Na و Cl فاصله ایجاد شود که از طرف سر منفی آب (O⁻) به سر مثبت نمک (Na⁺) حمله کرده و باعث جدا شدن آن از Cl⁻ می‌شود به همین ترتیب Cl⁻ به H⁺ حمله می‌نماید.

لذا حل شدن در یک حلال پروتیک هم ناشی از سولواته شدن کاتیون است و هم آنیون. (وقتی جسمی سولواته شود، فعالیتش کم می‌شود).

در حلال آپروتیک، بار مثبت موجود در مولکول DMSO آشکار نیست لذا کمک به سولواته شدن نمی‌کند در نتیجه حل شدن در حلال آپروتیک فقط ناشی از سولواته شدن کاتیونهاست. (پس یک آنیون در حلال آپروتیک فعالتر است چون سولواته نمی‌شود)



بررسی قدرت نوکلئوفیلی(فعالیت) هالوژنها در حلال پروتیک و آپروتیک:

X	پروتیک	آپروتیک
F ⁻		
Cl ⁻		
Br ⁻		
I ⁻		

- آنیونها در حلال پروتیک سولواته می‌شوند اما آنیونی که کمتر سولواته می‌شود فعالیتش برای حمله بیشتر است. F⁻ چون پیوند هیدروژنی می‌دهد (با حلال) لذا با حلال دوست بوده و فعالیتش کم می‌شود پس I⁻ از همگی کم فعالیت‌تر است.

- همچنین شعاع یون Cl⁻ از Br⁻ کمتر است و I⁻ از Br⁻، پس تمرکز بار منفی در این یونها کمتر می‌شود بنابراین در حلال آپروتیک هر کدام که ذاتاً پایدارترند فعالیتشان کمتر است.

- در فاز گازی نیز مثل حلال آپروتیک است یعنی هر کدام که ذاتاً پایدارتر باشند فعالیتشان کمتر است. عبارت دیگر هر کدام که جرمش کمتر باشد فعالیتش بیشتر است (چون نیروی جاذبه کمتر است).

نکته: RO⁻ هم باز است و هم نوکلئوفیل، بنابراین:

مشاهده می‌شود که O⁻ در حلال پروتیک باز قویتری (فعالیت بیشتری) است. چون کمتر سولواته می‌شود و OCH₃⁻ در حلال آپروتیک باز قویتری می‌باشد.

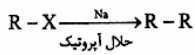
در فاز گازی باز هم روند طبق حلال آپروتیک است.

RO ⁻	پروتیک	آپروتیک
CH ₃ O ⁻		
CH ₃ CH ₂ O ⁻		

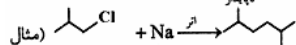
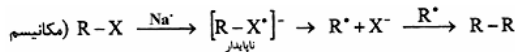
آلکانها:

راههای تهیه آلکانها: مهمترین منبع تهیه آلکانها نفت خام است.

(۱) روش ورتز:



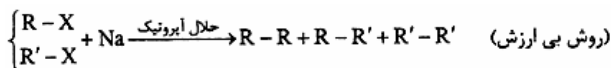
Na و R - X به نسبت مولی یکسان است.



- واکنش زیر درون مولکولی است و خیلی سریعتر از برون مولکولی انجام می‌شود (اول Br بیرون می‌رود چون پیوندش سستتر است سپس Cl)

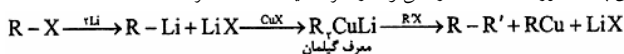


عیب روش ورتز: ما نمی‌توانیم آلکانهای نامتقارن تولید کنیم.

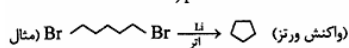
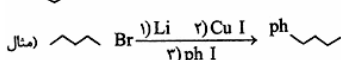
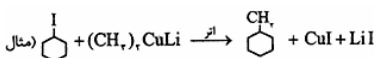


سخت ترین بخش در سنتز، جدا سازی است بویژه اگر خواص فیزیکی آنها بهم نزدیک باشد.

لذا برای بدست آوردن آلکان نامتقارن می‌توان از معرف گیلمان استفاده کرد:



در کتاب مورسبون- بوید نوشته شده که R - X حتماً باید نوع اول باشد ولی در کتابهای دیگر اینطور نوشته و گفته که با انواع دوم و سوم واکنش صورت می‌گیرد اما فقط سرعت کمتر می‌شود.

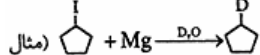


توجه: علاوه براینکه حلال باید آپروتیک باشد می‌بایست خشک باشد.

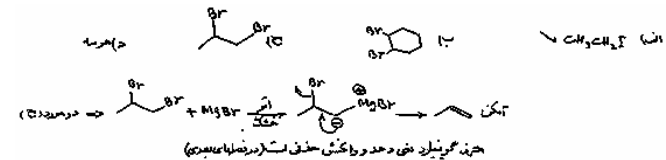
(۲) استفاده از معرف گرینارد:



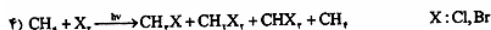
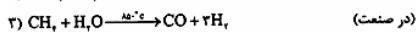
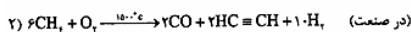
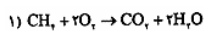
R: آلیفاتیک



مثال: کدام یک از ترکیبات زیر معرف گرینارد پایداری می‌دهد؟



(۳) احیاء آلکن ها و آلکین ها:

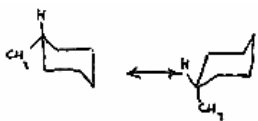


I شرکت نمی‌کند و انجام نمی‌شود و F نیز همراه با تخریب و انفجار است لذا انجام نمی‌دهند.

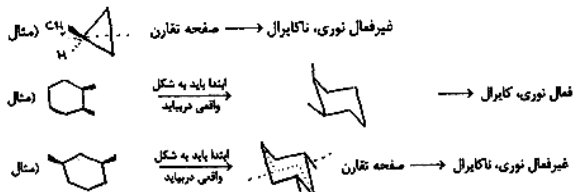
- واکنش F₂ (فلوئوراسیون) با آلکانها حالت گذار (T.S) زود رس دارد اما واکنش I₂ با واکنش T.S دیررس دارد در واکنش زود رس T.S خصلت مواد اولیه را دارد و در واکنش دیررس T.S خصلت محصولات را دارد.

- پس وقتی که گروه ترشیوبوتیل در حالت ۱ و ۴ باشد دیگر حالت Chair بهترین حالت نیست و حالت Twist Bont پایدارتر است.

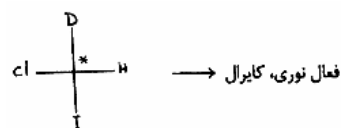
حالت Ringinversion وقتی کلیه گروههای موجود در موقعیت استوایی به محوری می‌روند و گروههای موجود در موقعیت محوری به استوایی می‌روند به آن حالت Ringinversion گویند.



شیمی فضایی (Stereo Chemistry): در این فصل راجع به فعالیت نوری ترکیبات بحث می‌شود: باید در مولکول دنبال دو عامل بگردیم یکی صفحه تقارن و دیگری مرکز تقارن. هر کدام از این عوامل پیدا شد مولکول فعال نوری نبوده و کایرال نیز می‌باشد. (از دیدگاه شیمی معدنی، اگر ترکیبی گروه تقارن آن C_n یا D_n باشد کایرال است و اگر S_{2n} یا i یافت شد مولکول کایرال نیست و ناکایرال است.)

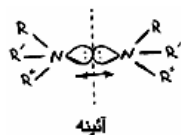


کایرالیته ناشی از چیست؟ مرکز کایرال اولین عاملی است که مولکول باید دارا باشد اگر چهار گروه مختلف به یک مرکز متصل باشد آن مرکز را مرکز کایرال می‌گوییم که گروه تقارنی مولکول روبرو C_1 است.

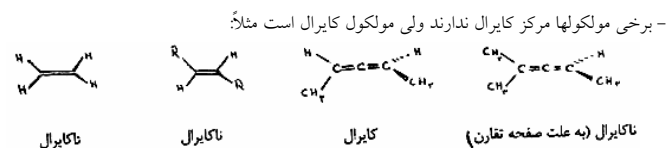
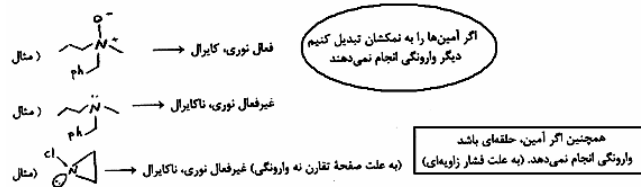


گاهی مولکولهایی هستند که مرکز کایرال دارند اما چرخش نوری (فعالیت نوری) ندارند که به این ترکیبات، ترکیبات مزو می‌گویند.

نکته: آمینها وقتی که سه گروهشان متفاوت باشد زوج الکترون بعنوان گروه چهارم محسوب می‌شود لذا طبق تعریف کایرال اند. ولی در دستگاه پلایمر این آمین فعالیت نوری ندارد در حالیکه باید داشته باشد علت آن این است که نیتروژن عملی بنام وارونگی (inversion) انجام می‌دهد که باعث می‌شود نیتروژنها به همدیگر تبدیل شوند و بصورت مخلوط را سمیک ظاهر شود. (زوج الکترون باعث وارونگی می‌شوند که اگر این زوج الکترون گرفته شوند دیگر این عمل رخ نمی‌دهد).



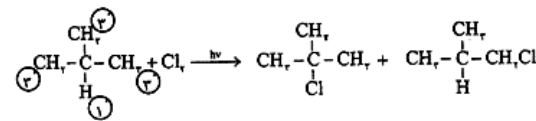
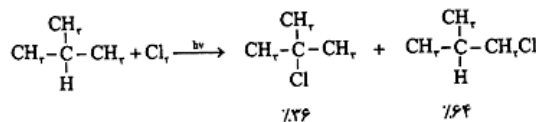
مثلاً:



پیکربندی (کنفوگراسیون)

شناسنامه ترکیبات کایرال پیکربندی آنهاست، که با R و S نشان می‌دهند.

روش تعیین R و S:



X	H ₁	H ₂	H ₃
Cl	۱	۳/۸	۵
Br	۱	۸/۲	۱۶۰۰

$H_{10} \times 1 = 9$ (سلکتیو) $\Rightarrow 9 + 5 = 14$

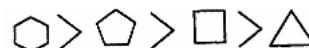
$H_{10} \times 5 = 5$ (سلکتیو) $\Rightarrow 9 + 5 = 14$

کل H_{10} ۱۴

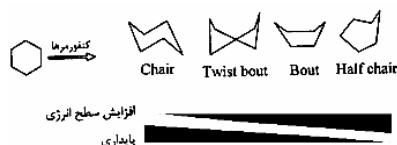
$100 - 64 = 36$ $X = 73\%$ $100 - 36 = 64$

Cl جای H₁₀ می‌نشیند H₁₀ جای Cl می‌نشیند

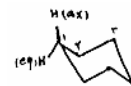
فعالیت کلر نسبت به برم کمتر است پس سرعت آن زیاد است و قدرت انتخاب کمی دارد. در حالیکه برم انتخابی عمل می‌کند لذا سرعت آن کمتر است.



کنفورمها:

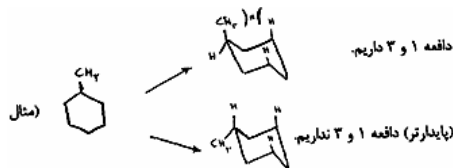


نکته: در واکنشهای حلقه‌های پنج نایی و شش تایی حلقه‌های مناسبی هستند و حلقه‌های بزرگتر و کوچکتر سختتر تشکیل می‌شوند.

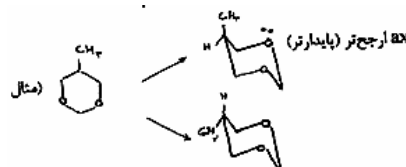


- در فرم صندلی (Chair) در موقعیت هر کربن داریم که یکی موقعیت محوری (axi) است و دیگری استوایی (eq)

- گروههای حجیم اگر دافعه ۱ و ۳ نداشته باشند در موقعیت محوری (axi) قرار خواهند گرفت ولی اگر دافعه‌های ۱ و ۴ وجود داشته باشند موقعیت استوایی را ترجیح خواهند داد.



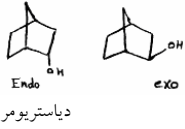
توجه: هر دافعه متیل - هیدروژن سطح انرژی را به مقدار ۰/۹ kcal/mol بالا می‌برد.



هر چه گروه بزرگتر و حجیم‌تر شود دافعه نیز بیشتر می‌شود. گروه‌تریسیون بوتیل دافعه ۱ و ۳ با هیدروژن بیش از 5 kcal/mol سیستم را ناپایداری می‌نماید. بهترین کنفورمر برای ترشیوبوتیل به قرار زیر است:



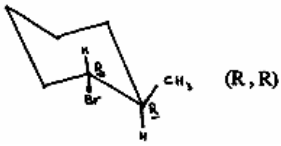
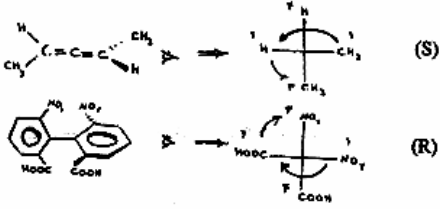
۲) سیستم پلی سایکلیک که Endo و exo داشته باشد



تعیین کردن کنفوراسیون ترکیبات غیر اشباع و حلقه دار:

- در این موارد بایستی طوری به سیستم نگاه کرد که تمام کربنهای آلن یا حلقه های اسپیرو یا فیل در یک راستا دیده شوند.

در شماره گذاری قسمت جلو ابتدا شماره گذاری می‌گیرد سپس پشت.

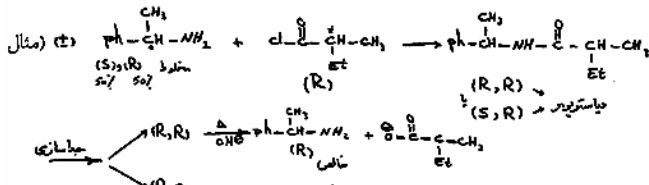


انانتیومرها و دیاستریومرها: انانتیومرها ترکیباتی هستند که تصویر آینه‌ای یکدیگر بوده و بر هم منطبق نمی‌شوند که تمام خصوصیات فیزیکی آن یکسان است (اگر در چرخش نور پلاریزه که یکی چپ گرد و دیگری راست گرد است) همچنین خصوصیات شیمیایی یکسانی دارند (اگر در واکنش یا یک ترکیب کایرال، محیط کایرال و کاتالیست). چپ گرد (-)، راست گرد (+)، مخلوط راسمیک (±).

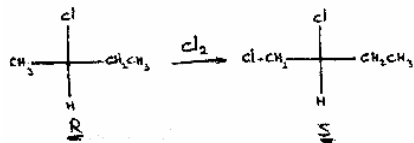
- انانتیومرها چون خواص فیزیکی یکسانی دارند لذا جدا سازی آنها مشکل است. (مخلوط راسمیک: مخلوطی از انانتیومر چپ گرد و راست گرد)

- دیاستریومرها ترکیباتی هستند که تصویر آینه‌ای یکدیگر نیستند و بر هم منطبق نمی‌شوند و خصوصیات فیزیکی متفاوتی نیز دارند به همین دلیل جداسازی آنها از یک دیگر راحت است. همچنین خصوصیات شیمیایی مشابهی دارند.

نکته: برای اینکه بتوان انانتیومرها را از هم جدا کرد بایستی رابطه انانتیومری را به رابطه دیاستریومری تبدیل کرد سپس آنها را از هم جدا کرد.

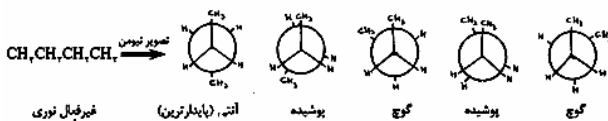


نکته مهم: تا زمانی که پیوندهای متصل به یک مرکز کایرال شکسته نشوند کنفوراسیون آن مرکز تغییر نمی‌کند (اگر چه ظاهر آن R یا S تغییر کند).



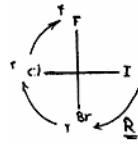
چرخش نوری: میزان چرخش نوری به غلظت بستگی دارد. اگر غلظت نصف شود چرخش نوری نیز نصف می‌شود.

فرمهای کنفوراسیون:

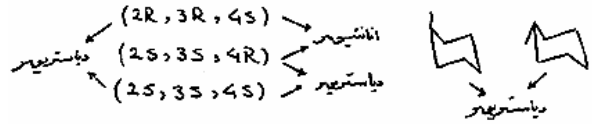


۱- روش فیشر (صلیبی): ساده ترین روش برای تعیین R و S روش فیشر (صلیبی) است. در این روش به استخلافی که عدد اتمی بزرگتر دارد عدد ۱ را می‌دهیم و به استخلافی که عدد اتمی کوچکتر دارد عدد ۲ را می‌دهیم.

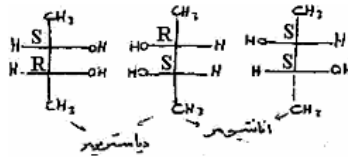
توجه: در روش فیشر گروه هایی که در محور افقی قرار دارند به ما نزدیک می‌شوند و گروه هایی که در محور عمودی هستند از ما دورند (ضمناً بهتر است که مولکول را طوری ببینیم که شماره ۴ در محور عمودی قرار گیرد).



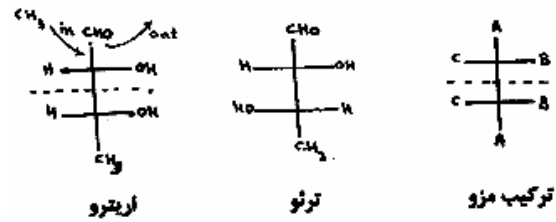
مثال: ترکیباتی که کنفوراسیونهای زیر را دارند با هم چه نسبتی دارند؟



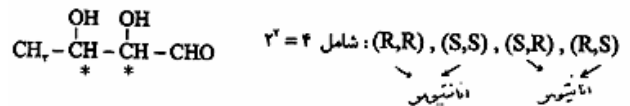
نکته: برای دیاستریومر بودن لزومی ندارد که ترکیب کایرال باشد. (مزو ترکیبی است که بر تصویر آینه ای خودش منطبق است).



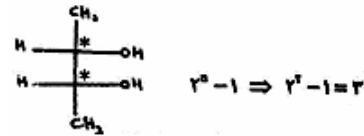
اریترو و تروتو: اریترو ترکیبی است که اگر دو گروهی که متفاوت هستند در دو مرکز کایرال یکسان شود مزو بدست می‌آید ولی اگر دو گروه متفاوت یکسان نشوند مزو بدست نمی‌آید که به آن ترکیب تروتو گویند.



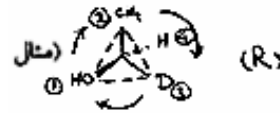
تعداد ایزومرهای نوری از رابطه 2ⁿ بدست می‌آید که n تعداد مرکز کایرال است.



نکته: اگر مولکولی بتواند فرم مزو داشته باشد تعداد ایزومرهای نوری یکی کمتر خواهد بود.



۲- فرم مثلثی: ابتدا شماره های ۱ و ۲ و ۳ را تعیین می‌نماییم سپس یک مثلث تشکیل می‌دهیم بطوریکه ۱ و ۲ در مثلث اجباری هستند و ۳ را اختیاری، در نهایت کنفوراسیون را تعیین می‌نماییم. غیر فعال نوری، چون مزو است.



x وقتی که دو ترکیب تصویر آینه ای همدیگر نباشند پس انانتیومر نیستند و وقتی که بر هم منطبق نباشند پس یکسان هم نیستند لذا دیاستریومرند.

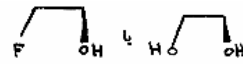
x بعضی مواقع بدون تعیین کنفوراسیون می‌توان نسبت را تشخیص داد:

۱) سیستم موقعیت استوایی و محوری داشته باشد

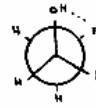


ج) ترکیب (B) بعلت پیوند دوگانه، چون هیبرید sp^2 دارد در اثر کشندگی بیشتر کربن را مثبت تر کرده و نوکلئوفیل به آن راحتتر حمله می کند. (هر چه درصد خصلت S بیشتر شود الکترون گاتیوتیه بیشتر شده لذا کشندگی بیشتر می شود).

پایدارترین فرم برای بوتان آنتی است چون حداقل دافعه را دارا می باشد. اما گاهی فرم گویج پایدارتر است به شرطی که پیوندهای درون مولکولی در مولکول وجود داشته باشد مثل: دی اولها



مثال FCH_2CH_2OH



گویج، پایدارتر (پیوند هیدروژنی)

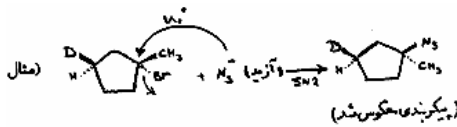
انواع واکنش های SN_2 :

چهار نوعند:

- ۱) $CH_3I + ph_3P \rightarrow [CH_3 - P^+ ph_3] I^-$ مثلاً $Nu \rightarrow \dots$ خنثی + ماده اولیه خنثی
- ۲) $(CH_3)_3S^+ + ph_3P \rightarrow ph_3P^+ - CH_3 + (CH_3)_3S$ مثلاً $Nu \rightarrow \dots$ خنثی + ماده اولیه باردار
- ۳) $CH_3I + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^-$ مثلاً $Nu \rightarrow \dots$ باردار + ماده اولیه خنثی
- ۴) $(CH_3)_3S^+ + OH^- \rightarrow CH_3OH + (CH_3)_3S$ مثلاً $Nu \rightarrow \dots$ باردار + ماده اولیه باردار

x اگر یک حلال از قطبیت کم به قطبیت زیاد برویم فقط در واکنش اولی (۱) سرعت افزایش می یابد و در سه مورد دیگر سرعت کاهش می یابد. (چون در واکنش اولی به قطبی تر شدن می رود لذا با افزایش قطبیت حلال سرعت افزایش می یابد).

مثال: محصول عمده واکنش زیر چیست؟



** چون N_3^- از زاویه 180° حمله کرده پس CH_3 پشت رفته و N_3 جلو قرار می گیرد. (چون واکنش SN_2 حمله از زاویه 180° صورت می گیرد).

وقتی می خواهیم در مورد واکنشی نظر دهیم باید مولکول را بشناسیم و گروههای عاملی را بشناسیم سپس وظیفه جزء دوم واکنش دهنده را نیز بشناسیم:

(۱) یک جزء منفی می تواند پروتون بگیرد. (به شرط آنکه قدرتش را داشته باشد)

(۲) گروه ترک کننده را بیرون بیاورد.

(۳) هالوژن بگیرد.

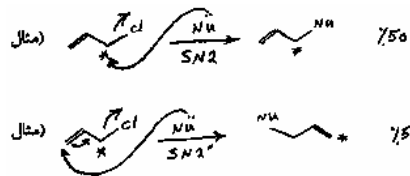
(۴) به گروه کربونیل حمله کند.

- در واکنش SN_2 ما نیاز به نوکلئوفیل قوی داریم، مثل: F^- و CN^- و $RCOO^-$ و N_3^- و RS^- و RSH و S^{2-} و $NaSH$ و ...

** لذا نوکلئوفیل خوب در واکنش SN_2 شرکت می کند.

نکته: برخی از ترکیبات هم بعنوان باز عمل می کنند و هم بعنوان نوکلئوفیل (دو خاصیت) مثل:

- واکنش SN_2 :



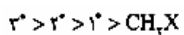
۲- واکنش جانشینی نوکلئوفیلی یک مولکولی (SN_1):

(۱) سینتیک مرتبه اول دارد (یعنی نوکلئوفیل در تعیین سرعت واکنش بی اثر است).

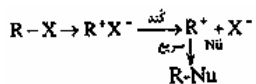
$Rate = k[RX]$

(۲) اگر واکنش بر روی مرکز کایرال صورت بگیرد راسمیزه شدن رخ می افتد.

(۳) ترتیب شرکت آکیل هالیدها:



مکانیسم: اول، کربوکاتیون بوجود می آید سپس Nu^- به آن حمله می کند. مرحله کند واکنش که مرحله تعیین کننده سرعت نام دارد تشکیل کربوکاتیون است و چون کربوکاتیون نوع 3° پایدارتر است لذا سریعتر از همه شرکت می کند.



عوامل مؤثر در پایداری یک کربوکاتیون:

۱- پدیده فوق مزدوج شدن (Hyper Conjugation):

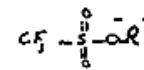
۲- پدیده رزنانس (Resonans):

۳- زوج الکترون غیر پیوندی: پدیده متصل بودن اتمهایی که دارای زوج الکترون غیر پیوندی هستند (نظیر N و O و S و مقدار کمی هالوژنها) بشدت کربوکاتیون را پایداری می کنند.

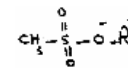
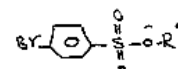
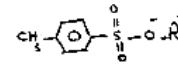
واکنشهای جانشینی نوکلئوفیلی (SN_1, SN_2, SN_1', SN_2'):

در این واکنشها یک گروه ترک کننده وجود دارد که نوکلئوفیلی جایگزین آن خواهد شد (پس شرط انجام این واکنشها وجود گروه ترک کننده است).

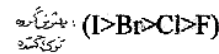
بهترین گروههای ترک کننده می توانند نمونههای ذیل باشند:



** گروه ترک کننده وقتی خارج شد یا آنیون است یا گروه خنثی.



(۵) هالوژنها: که بهترین آنها I^- است چون پیوندش سستتر است ولی پیوند C-F از همه محکمتر است



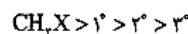
۱- واکنش جانشینی نوکلئوفیلی دو مولکولی (SN_2):

(۱) سینتیک مرتبه دوم دارد (یعنی سرعت واکنش هم به غلظت نوکلئوفیلی (Nu^-) و هم ترکیب (RX) بستگی دارد).

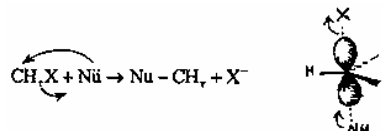
$Rate = k[RX][Nu]$

(۲) اگر این واکنش بر روی یک مرکز کایرال صورت گیرد همراه با معکوس شدن کنفگراسیون است.

(۳) ترتیب شرکت آکیل هالیدها:



مکانیسم: وقتی واکنش SN_2 بر روی یک مرکز کایرال صورت بگیرد در حالت T.S آن مرکز از sp^3 به sp^2 تغییر هیبرید می دهد. در اثر این تغییر هیبرید اوربیتال P ظاهر می شود که بر صفحه sp^2 عمود است این اوربیتال محل ورود نوکلئوفیل (Nu^-) و خروج گروه ترک کننده است به همین دلیل می گویند حمله Nu از زاویه 180° صورت می گیرد و به همین علت کنفگراسیون معکوس می شود.



مثال: کدامیک از ترکیبات زیر در واکنش SN_2 سریعتر شرکت می کند؟

الف) $Ph-CH_2-CH_2-Cl$ ب) $Ph-CH_2-CH_2-I$ ج) $CH_3-CH(I)-CH_3$ د) الف و ب

جواب (ب) درست است.

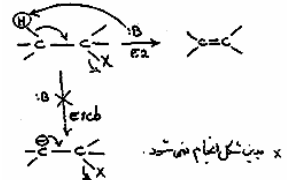
سؤال: کدامیک سریعتر شرکت می کند؟



(A)

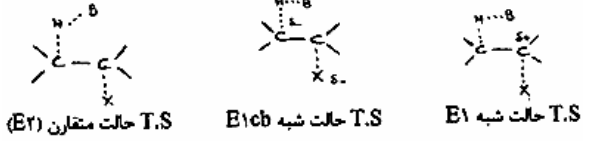


(B)



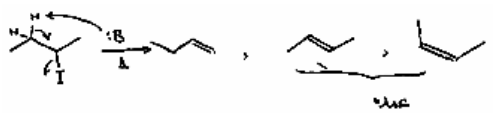
همانطوری که مشاهده می کنید گرفتن پروتون و خارج شدن هالوژن همزمان است و ما حد واسط کربانیونی نداریم (یعنی از طریق E1cb پیش نمی رود). بدین شکل انجام نمی شود.

انواع حالت های گذار یک واکنش E2:

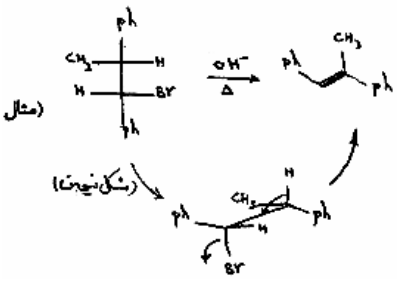
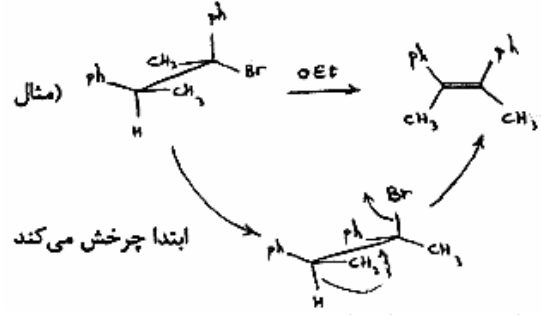
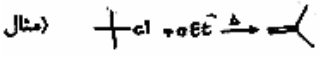


توجه مهم: موقعی که ترک کننده ما ضعیف باشد مثل: F, نمکهای چهارتایی آمونیوم و نمکهای چهارتایی سولفونیوم، مکانیسم بصورت E1cb خواهد بود.

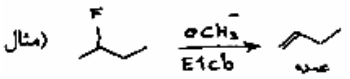
محصول عمده در واکنش E2:



قاعده سایترف: در واکنش حذفی E2 محصولی عمده است که تعداد گروه آلکیل بیشتری به پیوند دوگانه متصل باشد تشکیل می شود.



- وقتی که هیدروژن با گروه ترک کننده آنتی نباشد محصول آنتی سایترف بوجود می آید (برخلاف قاعده سایترف). (که مثال زدیم)
- اگر گروه ترک کننده F باشد محصول آنتی سایترف تشکیل می شود زیرا حالت گذار آن شبه E1cb است و چون کربن جزئی بار منفی پیدا کرده لذا آنتی سایترف پیش خواهد رفت و آن بدلیل پایدار بودن کربانیونهای نوع اول نسبت به بقیه کربانیونهاست (3 > 2 > 1)

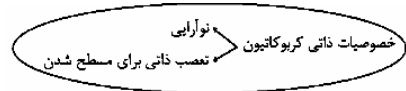


۳- اگر باز بسیار حجیم باشد به جایی که خلوت تر باشد حمله می کند (آنتی سایترف)

۴- متصل بودن حلقه های سه تایی به یک کاتیون:



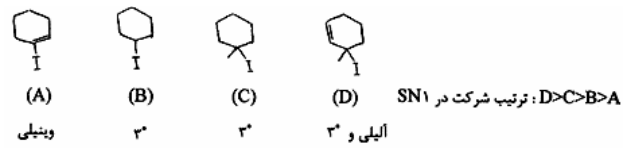
تریسیکلوپروپیل متیل کاتیون بدلیل داشتن پیوندهای خمیده سیگما از طریق فضا با اوربیتال P کربوکاتیون، همپوشانی می کند. نکته:



EtOH چون نوکلئوفیل ضعیف است لذا در خارج کردن گروه ترک کننده قدرت کافی را ندارد بنابراین از طریق SN1 پیش می رود.

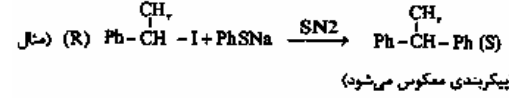
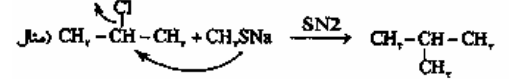
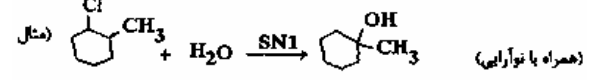
ترتیب کلی شرکت کربوکاتیونها در واکنش SN1:

مثال: ترتیب شرکت کربوکاتیون زیر را در واکنش SN1 مشخص نمایید:



تأثیر حلال بر واکنش SN1:

بهرتر است از حلال های پروتیک استفاده کنیم چرا که حلال پروتیک هم کاتیون و هم آنیون را سولواته می کند و حد واسط ما هم کاتیون است و هم آنیون.



آلکن ها:

راههای تهیه آلکنها:

۱) واکنشهای حذفی (E1 و E2):

واکنش حذفی E2:

۱- سینتیک مرتبه دوم دارند.

Rate = k[RX][B]

۲- اثر ایزوتوپی بزرگی در مورد هیدروژن نشان می دهند (یعنی اگر بجای هیدروژن، دو تریتم قرار دهیم سرعت واکنش شدت کاهش می یابد).

۳- اثر عنصری بزرگی در مورد هالوژنها نشان می دهند (یعنی اگر گروه ترک کننده I باشد بیشترین سرعت را مشاهده می کنیم و اگر F باشد کمترین سرعت. و این بدلیل آن است که I ترک کننده (سه تر) بهتری است و انرژی پیوند آن کمتر است).

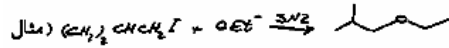
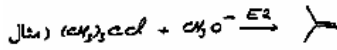
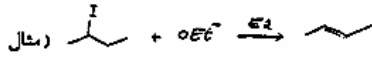
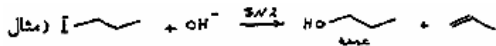
۴- ترتیب شرکت آلکیل هالیدها: 3 > 2 > 1

۵- همراه با تعویض پروتون نمی باشند.

مکانیسم: اگر سیستمی داشته باشیم یک گروه ترک کننده باشد و کربن مجاور هیدروژن نیز داشته باشد و هیدروژن حالت آنتی با گروه ترک کننده باشد با افزودن یک بار (B:) همزمان با گرفتن یک پروتون بوسیله باز هالوژن هم از سیستم خارج می شود. (به حذف E2، حذف α یا β یا هافمن نیز می گویند).

مقایسه واکنشهای حذفی E2 با SN2:

هرگاه آلکیل هالید نوع اول بدون ازدحام فضایی باشد در واکنش با اینگونه ترکیبات محصول SN2 عمده خواهد بود و اگر آلکیل هالیدهای نوع دوم و سوم و یا اول ازدحام دارد باشند محصول E2 عمده خواهد بود.



توجه: LiH, KH, NaH همیشه باز می باشند اما ترکیباتی مثل RO⁻, RS⁻, OH⁻... بعنوان نوکلئوفیل بسیار خوب عمل می کنند.

واکنش حذفی E1:

1- مسیبتی مرتبه اول دارد.

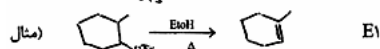
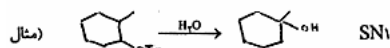
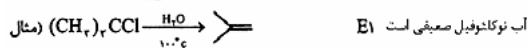
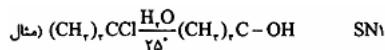
Rate = k[RX]

2- حد واسط آن کربوکاتیون است و نوآرایی صورت می گیرد.

3- ترتیب شرکت آلکیل هالیدها: 3 > 2 > 1

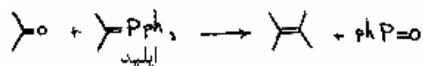
نکته: حلال پروتیک برای واکنش E1 خوب است.

نکته: هر چه درجه حرارت بالاتر رود محصول E1 عمده خواهد بود (معمولاً از 180° به بالا واکنشها حذفی اند). در غیر اینصورت SN1 ارجح تر است.

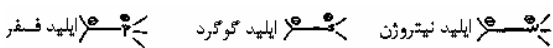


در مثال اخیر چون حلال ذکر نشده پس حذفی E1 می باشد، نوآرایی نیز اتفاق افتاده است (برای اینکه کربوکاتیون کاری می کند که پایدارتر شود و آن نوآرایی است).

2- واکنش ویتگ (Wittig): در واکنش ویتگ یک آلدنید یا کتون با یک ایلید فسفر واکنش می کند و به ما آلکن و ترکیب فینل فسفید می دهد.



ایلید: اگر یک کربن منفی به یک هترو اتم مانند نیتروژن، فسفر، گوگرد، سلنیم... متصل باشد به آن ایلید می گویند.

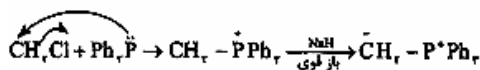


هرچه تعداد فرم های رزنانسی بیشتر شود ایلید پایدارتر است پس ایلید نیتروژن از همه ناپایدارتر است، و ایلید فسفر از همه پایدارتر است (P > S > N پایدارای ایلید)؛ چون در ایلید فسفر فقط بار مثبت وجود دارد بنابراین همدیگر را جذب کرده و پایداری افزایش می یابد ولی در ایلید گوگرد زوج الکترون گوگرد کمی آنرا ناپایدارتر ایلید فسفر می نماید.

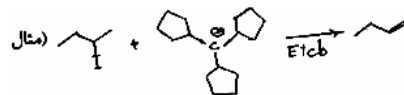
اگر طیف NMR از ایلیدها بگیریم می بینیم که فرم ایلید از فرم این بیشتر است (وقتی که اتمها بزرگتر می شوند همپوشانی کمتر می شود، پس در فرم این چون همپوشانی خوبی ندارد پس حالت ایلید پایدارتر است).

توجه: اگر ایلید فسفر با آلدنید یا کتون واکنش دهد محصول آلکنی بدست خواهد آمد.

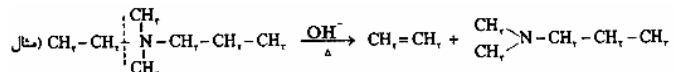
راههای تهیه ایلید:



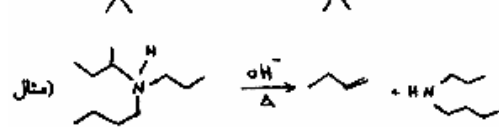
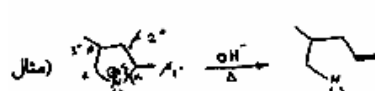
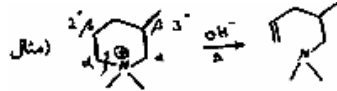
باز قوی می زنیم جهت کندن پروتون؛ (چرا سود نمی زنیم؟ برای اینکه سود اکسیژن دارد و فسفر تمایل زیادی به گرفتن اکسیژن دارد و آنگاه ایلید نخواهیم گرفت).



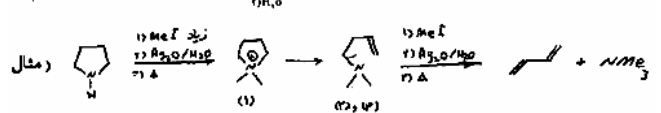
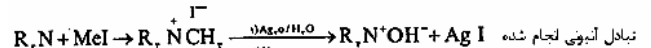
4- در نمکهای چهار تایی آمونیوم وقتی در واکنشهای حذفی شرکت می کنند بصورت آنتی سایترف (آنتی سایترف یا هافمن) پیش می روند. بدلیل اینکه T.S آنها شبه EtCb است یعنی در حالت گذار، کربن خصلت کربانیونی دارد.



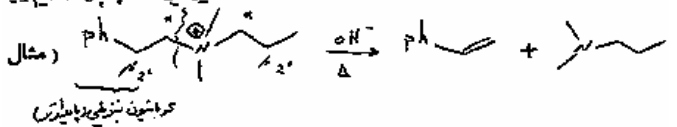
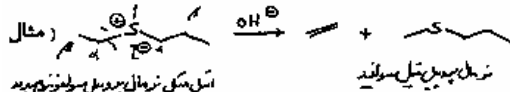
ابتدا کربن های β را تعیین می کنیم آنگاه پروتون از کربن نوع پائین تر (γ) کنده شود پیوند دوگانه بین α و β تشکیل گردد.



طرز تهیه نمکهای چهارتایی آمونیوم:



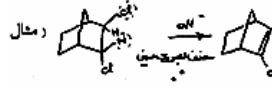
5- نمکهای سولفونیوم نیز برخلاف قاعده سایترف (آنتی سایترف) پیش می روند. در این ترکیبات نیز حالت گذار خصلت EtCb دارد و به همین دلیل حذف آنتی سایترف (هافمن) صورت می گیرد.



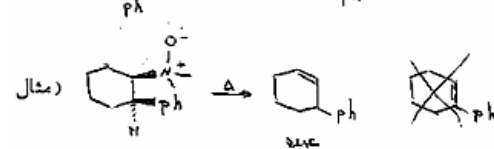
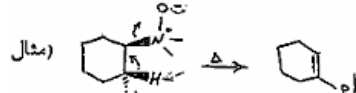
نکته: رادیکال، آنیون و کاتیون بنزیلی پایدارند.

در چند مورد حذف بصورت آنتی نیست و بصورت سین صورت می گیرد:

1- ترکیبات پری سایکلیک معمولاً حذف را بصورت سین انجام می دهند.



2- ترکیبات اکسیل حذف سین را انجام می دهند.

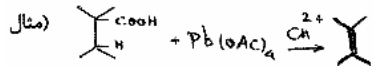
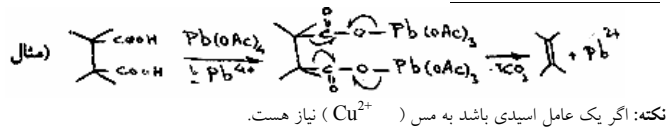


چون حذف بصورت سین است پس H بالایی کنده می شود

چون فاصله H پائینی از اکسیل زیاد بوده و قادر نیست آنرا بگیرد.

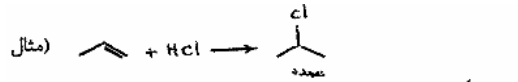
سمومی که مورد استفاده است می‌تواند ترکیبات گوگرد (بدبو ایت لذا استفاده کمی دارند)، جیوه (سمی است و استفاده نمی‌شود) و یا کینولین (که بیشترین استفاده را دارد) باشند.

۶- استفاده از استات سرب IV:

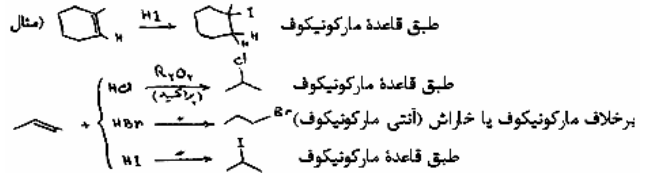


واکنشهای آلکنها: ۱- افزایشی ۲- اکسایش و کاهش ۳- جانشینی

۱- واکنشهای افزایشی آلکنها:



طوری H⁺ به آلکن اضافه می‌شود که پایدارترین کربوکاتیون بوجود آید که به این قاعده، قاعده مارکونیکوف گویند. (که گاهی با نوآرایی همراه است).



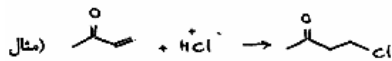
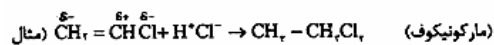
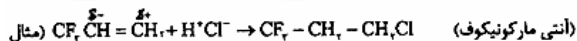
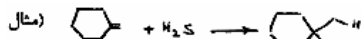
- امروزه مشخص شده که H در محیط پراکسید بصورت رادیکال بوده، یعنی طوری اضافه می‌شود که رادیکال پایدارتر بوجود آید.

- در این واکنش اگر از محیط خارج HBr اضافه کنیم سرعت کم می‌شود (پس HBr رادیکالی عمل می‌کند).

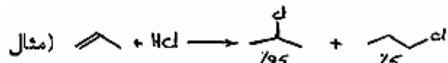
- در این واکنش اگر از محیط خارج HCl اضافه کنیم سرعت تغییر نمی‌کند (پس HCl بصورت یونی عمل می‌کند).

- اگر HBr را به یک آلکن اضافه کنیم بصورت یونی عمل می‌کند ولی اگر اپوکسید اضافه کنیم بصورت رادیکالی عمل می‌کند.

- نیز هم بصورت رادیکالی (در محیط پراکسید) و هم بصورت یونی (در محیط غیر پراکسید) عمل می‌کند. در محیط پراکسید رادیکال HS آغازگر واکنش است در صورتیکه در محیط غیر پراکسید آغازگر واکنش است.

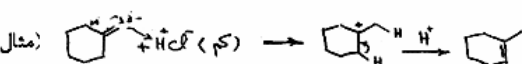
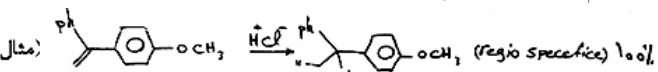


جهت‌گیری (Regio Selective) و ویژه (Regio Specefice):



در اینجا واکنش‌گزینی عمل کرده پس در مبحث مارکونیکوف و خارش بحث‌گزینی مطرح است و لذا (Regio Selective) می‌گوییم

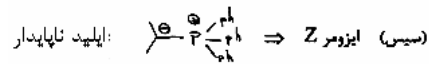
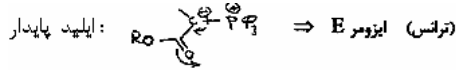
- ولی اگر محصولی ۱۰۰٪ تشکیل شد جهت ویژه است (Regio Specefice) که اگر حد واسط را ۱۰۰٪ نمایم محصول نیز ۱۰۰٪ می‌شود.



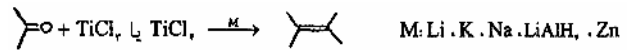
ایلید پایدار: ایلیدی است که علاوه بر پایدار شدن بوسیله بار مثبت و منفی (بار مثبت فسفر و کرباتیون) بوسیله عامل دیگری مانند رزنانس پایدار شود. ایلید پایدار ایزومر هندسی ترانس یا E را بعنوان محصول عمده تولید می‌کند.

ایلید ناپایدار: ایلیدی است که کرباتیون فقط بوسیله بار مثبت فسفر پایدار می‌شود و عامل دیگری در پایداری نقشی ندارد.

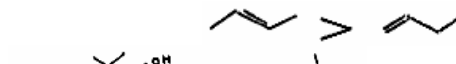
ایلید ناپایدار هنگام واکنش با آلدنید یا کتون ایزومر هندسی سیس یا Z را بعنوان محصول عمده تولید می‌کند.



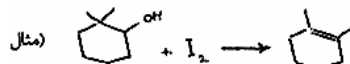
۳- واکنش مک موری:



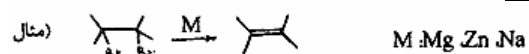
۴- آگیری از آلکنها: اگر یک الکل را با اسید غلیظ حرارت دهیم آلکن بدست می‌آید.



نکته: می‌توان بجای اسید از ید نیز استفاده کرد:

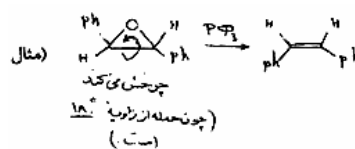


۵- راه دیگر تهیه آلکنها:



نکته: اگر دی‌برمو بوتان را با NaI در حضور استون حرارت دهیم باز هم آلکن بدست می‌آوریم.

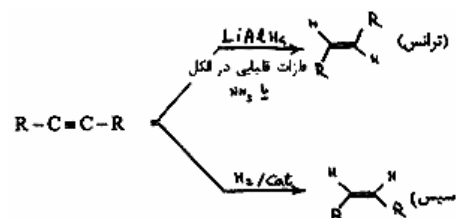
x اپوکسیدها بوسیله نوکلئوفیلها باز می‌شوند:



چرا محصول سین شد؟

چون حمله از زاویه 180° است لذا چرخش می‌کند و Ph پایین می‌آید.

۶- احیاء آلکین‌ها: راه دیگر تهیه آلکنهاست.



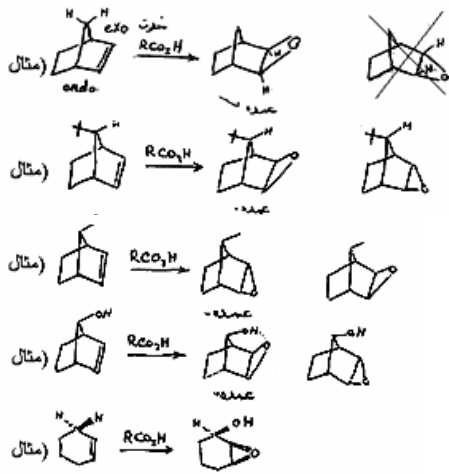
دو نوع کاتالیست داریم:

۱- کاتالیست‌های همگن: وقتی در حلال قرار گیرند بصورت محلول در می‌آیند مثل کاتالیست ویلکینسون (Ph₃)₃RhCl

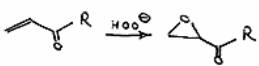
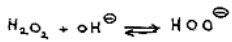
Pd/ Cat

۲- کاتالیست‌های ناهمگن: فلزاتی مثل Pt, Ni, Pd در حلال حل نمی‌شوند و بصورت جامدند یا کاتالیست لیندلار (Pd/ BaSO₄/CaCO₃) یا (Pd/ Cat)

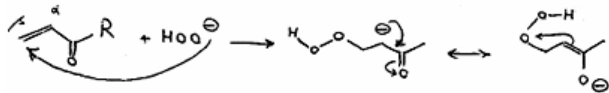
در اینجا آلکن تولید شده می‌تواند احیا شود و به آلکان تبدیل شود لذا برای توقف واکنش در مرحله آلکنی بایستی کاتالیست را مسموم کرد. این کاتالیست سموم، نقاط فعال کم شده و واکنش در مرحله آلکنی با راندامان بالا متوقف می‌شود.



نکته: اگر یک الکی‌الان بر اسید به ترکیبی که هم پیوند دوگانه داخل حلقه‌ای (ترمی‌نالی) بزنیم داخل حلقه‌ای ارجح‌تر است و سریع اپوکسید می‌دهد.
 نکته: اگر آلکن با گروه‌های کشنده مزدوج باشد در صد اپوکسید شدن با پر اسید کاهش می‌یابد (و در مواردی اصلاً انجام نمی‌شود) برای رفع این مشکل بجای پر اسید از آب اکسیژنه و سود استفاده می‌کنند که آنیون HOO^- بوجود می‌آید.

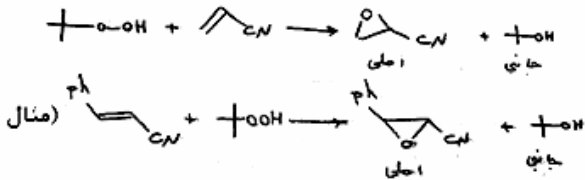


- حال اگر آلکن با گروه‌های الکترون کشنده مزدوج شود:

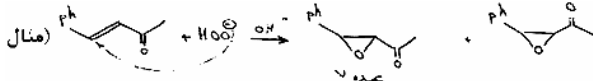


- قویترین گروه‌های کشنده به ترتیب: $\text{N}_2^+ > \text{NO} > \text{NO}_2 > \text{CN} > \text{CO}$

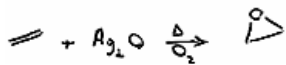
- اگر CN بعنوان گروه کشنده باشد به آمید هیدرولیز می‌شود (که عامل این هیدرولیز است) - برای رفع این مشکل بوسیله $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ از ترکیب tBuOOH استفاده می‌کنیم.



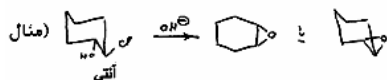
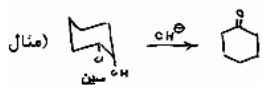
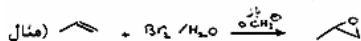
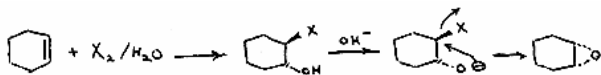
- وقتی از H_2O_2 استفاده می‌کنیم افزایش بصورت سین است و جرخش نمی‌کند.



سز اتیلن اکسید در صنعت:

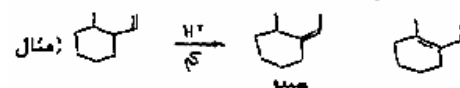
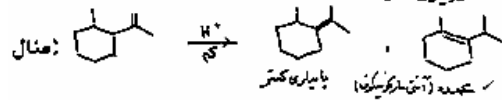
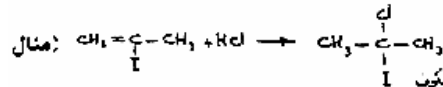
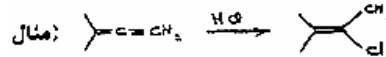


راه دیگر تهیه اپوکسیدها: اگر X_2 را در محیط آب به آلکنی اضافه کنیم هالوهیدرین می‌گیریم (وقتی که هالوهیدرین می‌سازیم OH با X حالت آنتی دارد).

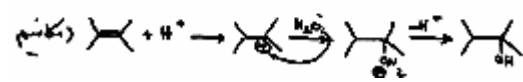
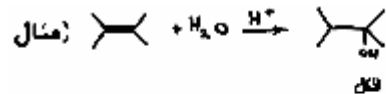


استفاده از ایلیدهای گوگرد جهت تهیه اپوکسیدها:

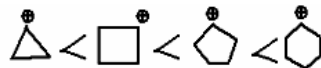
- کلمه (کم) یعنی اینکه واکنش افزایشی نیست و HCl یعنی و بعنوان کاتالیز است (پس HCl یک آلکن را به آلکن پایدارتر تبدیل می‌کند و خودش شرکت نمی‌کند)، یک آلکن ترمینالی خارج حلقه تمایل دارد که داخل حلقه بیاید.
 نکته: آلکن مزدوج با حلقه‌های آروماتیک پایدار است.



افزایش آب به آلکن‌ها: با افزایش آب به آلکن در حضور H^+ ، الکل بدست می‌آید.

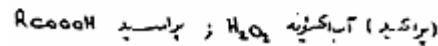
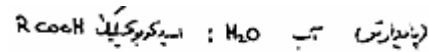


مثال: کدامیک از کربوکاتیونهای زیر پایدارتر است؟

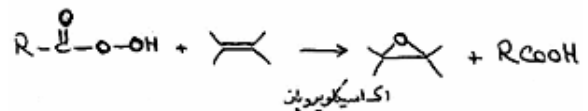


فشار زیاد به بالا (بسیار پایدار)

افزایش پر اسید به آلکن‌ها:

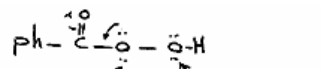


اگر یک پر اسید با آلکن واکنش دهد یک اپوکسید و یک کربوکسیلیک اسید می‌گیریم.



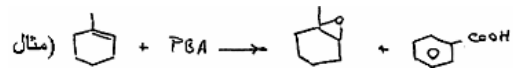
x گاهی می‌نویسند $(\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2)$ یعنی همان پر اسید است.

- اگر در یک واکنش بین دو یاستریومر یکی از دیاستریومرها ۱۰۰٪ انتخاب گردد به آن StereoSpesifice گویند. (یعنی فضا ویژه)

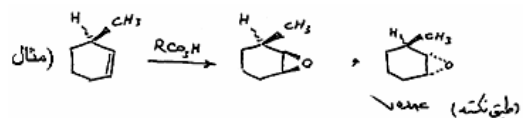


این اکسید در واکنش شرکت نمی‌کند. لذا در واکنش شرکت نمی‌کند.

x اپوکسیدها به محیط های اسیدی و قلیایی حساسند و در این محیطها حلقه اپوکسیدی باز خواهد شد: پر اسیدی برای واکنش مناسب است که اسید حاصله در واکنش سبب باز شدن حلقه اپوکسیدی نشود. که بهترین آن پر اسید MCPBA است.

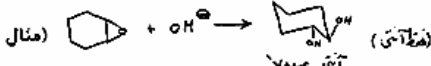
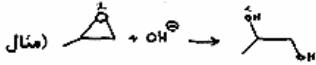
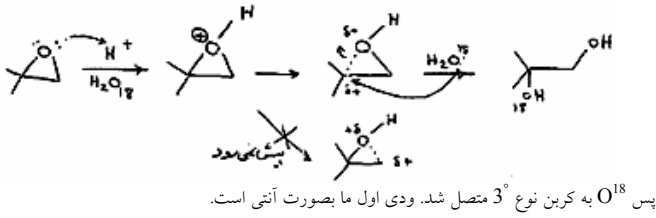


نکته: پراسیدها از سطحی واکنش می‌کنند که ازدحام فضایی کمتر است.



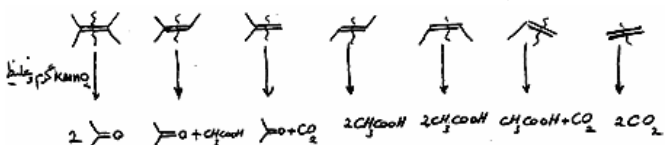
نکته: اگر روی پل (در ترکیب دو حلقه‌ای) در ناحیه واکنش استخلافی وجود داشت در آن endo نسبت به exo خلوت‌تر خواهد بود.

ولی در محیطهای اسیدی:



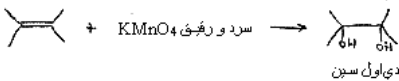
۲- واکنشهای اکسایش و کاهش آلکنها:

- واکنش $KMnO_4$ گرم و غلیظ با آلکنها:

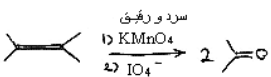
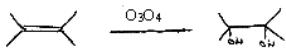


x تنها اسیدی که اکسایش بیشتری روی آن انجام شد اسید فرمیک بود که به CO_2 تبدیل شد. اسید فرمیک در اثر واکنش $KMnO_4$ چه گرم و چه سرد و معرف تولنس به CO_2 تبدیل (اکسید) می شود. آلدئیدها با $KMnO_4$ سرد و رقیق اکسید می شوند چه برسد به گرم و غلیظ.

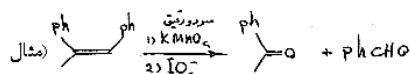
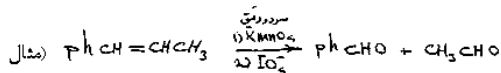
واکنش $KMnO_4$ سرد و رقیق با آلکنها: از واکنش $KMnO_4$ سرد و رقیق با آلکنها همیشه دی اول سین می گیریم:



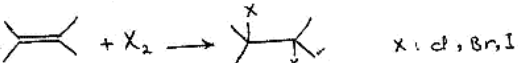
نکته: به جای $KMnO_4$ سرد و رقیق در تهیه دی اولهای سین از آلکنها می توان از تتراکسید اکسیژنوم استفاده کرد. (O_3O_4)



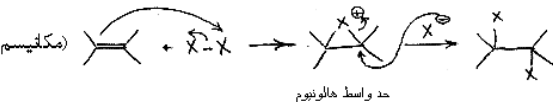
x $KMnO_4$ سرد و رقیق با IO_4^- یعنی همان $KMnO_4$ گرم غلیظ.



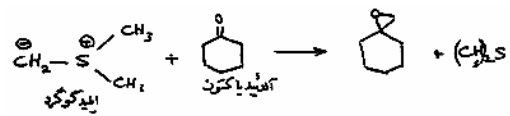
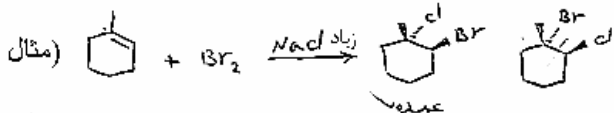
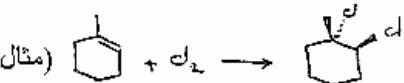
افزایش هالوژنها به آلکنها:



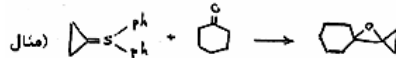
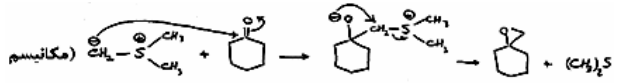
به این واکنش Stereo Spesefice می گویند. (زیرا که باز شدن بصورت آنتی است).



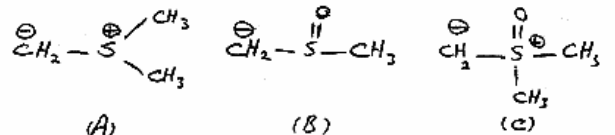
توجه: اگر F باشد Stereo Spesefice نیست (چون F^+ نداریم هنگام تشکیل حد واسط فلورونیوم) در واقع حلقه فلورونیوم تشکیل نمی شود. پس کربوکاتیون آزاد داریم و احتمال حمله از دو سطح وجود دارد.



توجه: ایلید فسفر: همیشه آلکن می دهد. ایلید گوگرد: اپوکسید می دهد.



ایلیدهای گوگرد:

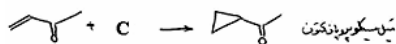
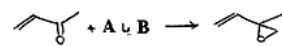


ایلیداری: $A < B < C$ (بنابراین سرعت واکنش ایلید (C) از (A) و (B) کمتر است چون پایدارتر است).
 ایلیداری در اسلن زینانس و ایلیداری در اسلن زینانس
 ایلیداری در اسلن زینانس و ایلیداری در اسلن زینانس

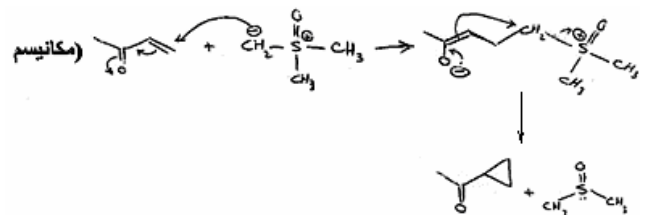
ایلیداری: $A < B < C$ (بنابراین سرعت واکنش ایلید (C) از (A) و (B) کمتر است چون پایدارتر است).



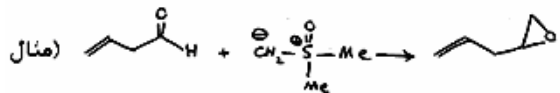
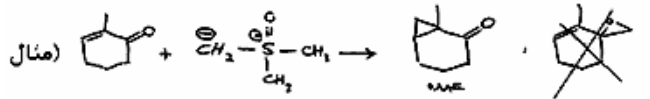
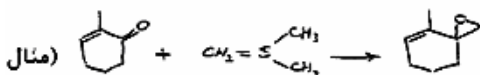
- حال اگر گروه کربونیلی داشته باشیم و با پیوند دوگانه مزدوج باشد آنگاه:



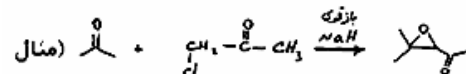
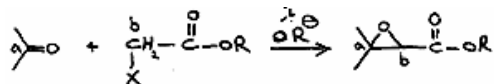
توجه: اگر یادتان باشد گفتیم Br از Cl فعالیت کمتری دارد و سرعت آن کم است لذا اینجا نیز به همین منوال است.



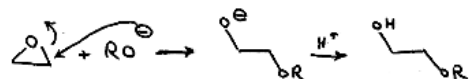
Cl بجای اینکه به گروه کربونیل حمله کند به پیوند دو گانه حمله کرده پس انتخابی عمل کرد.



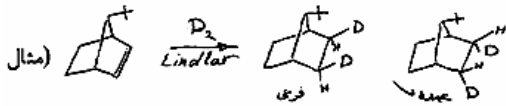
واکنش دارزن: راهی دیگر برای تهیه اپوکسید است.



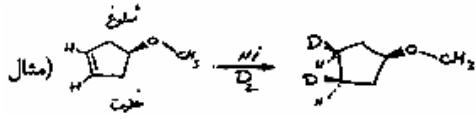
واکنش اپوکسیدها: اپوکسیدها ترکیباتی هستند که به نوکلئوفیلها، محیطهای اسیدی و محیطهای قلیایی حساسند در این شرایط حلقه اپوکسیدی باز خواهد شد.



در محیطهای قلیایی حلقه اپوکسیدی از جای خلوت مورد حمله قرار می گیرد و باز می شود، در مجاورت نوکلئوفیلهای قوی نیز از جای خلوت مورد حمله قرار می گیرد.

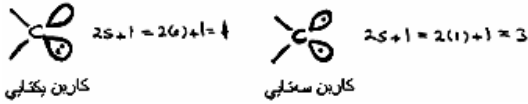


x اگر برخوردی بین کاتالیست و عامل ازدحام دار باشد احیا شدن از همان ناحیه شلوع صورت می گیرد.



افزایش کاربن ها به آلکن ها:

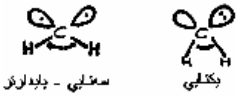
- کاربن می تواند دو فرم یکتایی (Singlet) و یا سه تایی (Triplet) داشته باشد:



کاربن یکتایی

کاربن سه تایی

متیلن (CH₂): ساده ترین کاربن است که دو فرم یکتایی و سه تایی دارد که حالت سه تایی آن پایدارتر است.

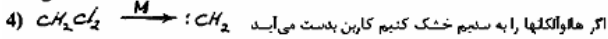
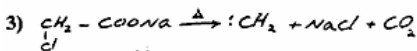
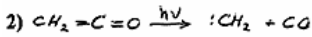
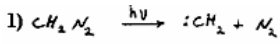


سه تایی - پدیدار

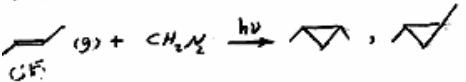
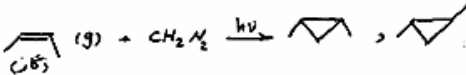


یکتایی

راههای تهیه کاربن:

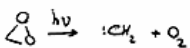
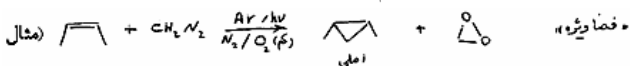


توجه: کربن نسبت به اکسیژن نوکلئوفیل بهتری است چون بار منفی روی اکسیژن پایدارتر است ولی روی کربن ناپایدار، بنابراین در فرم ناپایدارتر، تمایل به واکنش پذیری بیشتر است لذا کربن منفی نوکلئوفیل قویتر و بهتری است.



** علت؟! دی آزومتان، کاربن یکتایی بوجود می آورد که اگر به آن زمان دهیم به فرم سه تایی تبدیل می شود ولی اگر زمان (فرصت) ندهیم در حالت یکتایی واکنش کرده، آنگاه افزایش سین رخ می دهد در حالیکه اگر به فرم سه تایی تبدیل شود مانند دی رادیکال عمل کرده و رادیکال جداگانه در واکنش شرکت می کند.

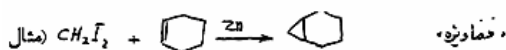
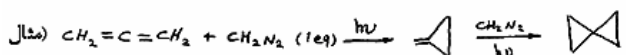
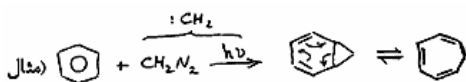
x اکسیژن ترکیبی است که رادیکالها را به دام می اندازد (فرصت چرخش نمی دهد).



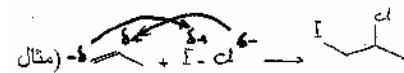
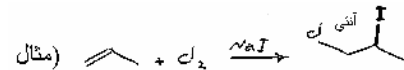
- اکسیژن چون پارامغناطیس است یعنی تک الکترون دارد و می خواهد یک الکترون دیگر بگیرد که تکمیل شود پس از طریق یکتایی پیش می رود.

توجه: اگر اکسیژن زیاد باشد دیگر تولید کاربن یکتایی نمی کند.

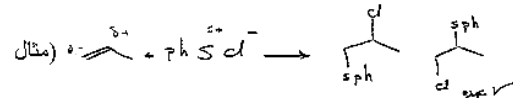
- CH_2N_2 آنقدر فعال هست که حتی قادر است به یک ترکیب آروماتیک هم حمله کند.



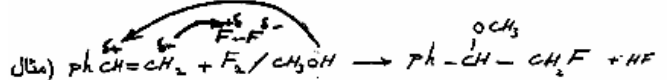
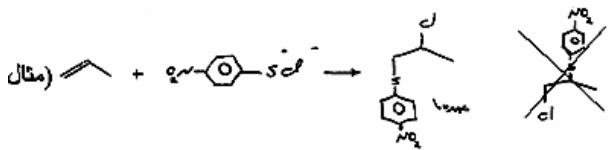
نکته: اگر در محیط واکنش، نوکلئوفیل قوی با غلظت بالا باشد می تواند در باز کردن حلقه هالونیوم رقابت کند و در این شرایط بوسیله همین OH⁻ در محیط باز می شود.



- ابتدا حلقه یدونیوم تشکیل می شود چرا که I^{δ+} است و الکترونیهای پیوند π به طرف I^{δ+} می روند و بعداً Cl^{δ-} حمله را به حلقه یدونیوم انجام داده و آنرا باز می کند

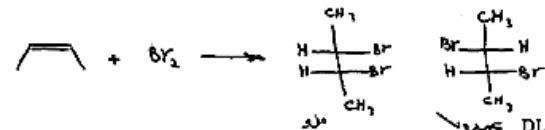


؟! حلقه های سولفونیوم پایدار بوده و تمایل به باز شدن کمتری نشان می دهند در این حالت Nu⁻ بایستی از طریق یک واکنش SN2 این حلقه را باز کند لذا بجای خلوت حمله خواهد کرد. ولی اگر روی Ph گروههای کشنده قرار دهیم حلقه سولفونیوم حاصله ناپایدار بوده و شروع به گسستن پیوند خود با کربن می کند بنابراین Nu⁻ به کربنی متصل می شود که کربوکاتیون پایدار دهد (که آنگاه محصول اولی درست بود).



x F₂ وقتی واکنش می کند که کربوکاتیون آزاد داریم (چون حلقه هالونیوم تشکیل نمی شود)

مثال: محصول واکنش زیر کدام است؟



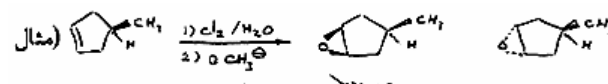
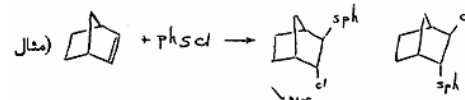
نکته: اگر آلکن ترانس باشد و افزایش آنتی به آن صورت بگیرد، محصول مزو خواهد شد.

اگر آلکن سیس باشد و افزایش سیس به آن صورت بگیرد، محصول مزو خواهد شد.

اگر آلکن سیس باشد و افزایش آنتی به آن صورت بگیرد، محصول زوج انانتیومری (DL) خواهد شد و از مزو خبری نیست.

اگر آلکن ترانس باشد و افزایش سیس به آن صورت بگیرد، محصول زوج انانتیومری (DL) خواهد شد.

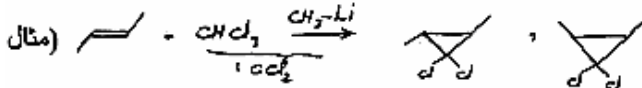
همانطوری که اپوکسید شدن از جای خلوت صورت می گرفت تشکیل حلقه سولفونیوم (هالونیوم) نیط از جای خلوت است.



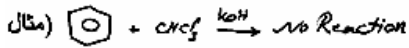
xx حلقه هالونیوم چون در جای خلوت تشکیل می شود، آب مجبور است از ناحیه شلوع حمله کند تا حلقه هالونیوم را باز کند لذا حلقه اپوکسیدی در جای شلوع تشکیل خواهد شد. (اگر از طریق پراسید پیش برویم حلقه اپوکسیدی در جای خلوت تشکیل می شود).

نتیجه: برای تشکیل حلقه اپوکسی در جای خلوت بایستی آلکن را با پراسید واکنش داد و برای تشکیل اپوکسید در جای شلوع بایستی از طریق هالوهیدرین ها پیش رفت.

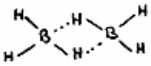
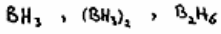
احیا شدن آلکن ها: احیا شدن آلکن ها به آلکنها بوسیله واکنش H₂ در حضور کاتالیست صورت می گیرد این واکنش بصورت افزایش سین به آلکنها خواهد بود مکانیسم آن مشابه مکانیسم احیاء آلکینهاست.



- CHCl₃ فعالیت کمی دارد و نمی‌تواند به حلقه‌های آروماتیک حمله نماید.



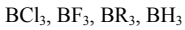
ترکیبات بور (B):



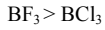
این ساختار همسایگی می‌شود که B حالت اکتد پیدا کند و پایدارتر شود.

توجه: وقتی دما بالا باشد طیف نگار قادر نیست که تشخیص دهد کدام متیل روی پل قرار دارد لذا یک پیک می‌دهد. و وقتی که دما پایین باشد دو تا پیک می‌گیریم (به نسبت 2 به 1).

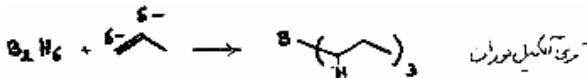
ترکیبات زیر به خاطر داشتن اوربیتال خالی اسیدلویس‌اند.



BCl3 اسیدلویس قوی‌تری است چون اندازه Cl با B همخوانی ندارد و فقط الکترون می‌کشد ولی در BF3 چون از لحاظ اندازه B با F همخوانی دارد (در یک تناوب‌اند) لذا از لحاظ اسیدی:

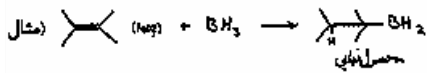
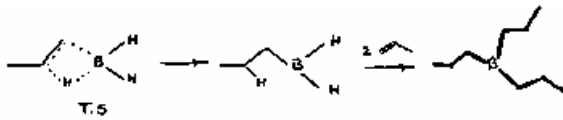


واکنش ترکیبات بور با آلکنها:



- افزایش بصورت آنتی مارکونیکوف و بصورت سین است، اگر دو سطح آلکن از لحاظ ازدحام فضایی متفاوت باشد از سمت خلوت افزایش صورت می‌گیرد.

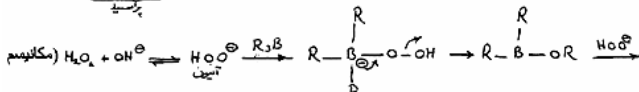
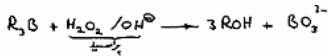
- به محض اینکه به بور بار منفی دهیم یکی از اجزایش را بیرون انداخته، چون تحمل بار منفی را ندارد.



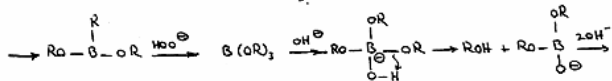
- این ازدحام فضایی باعث می‌شود که تا زمانی که BH3 در محیط هست واکنش صورت نگیرد.

کاربرد بورانها:

- تبدیل به الکله:

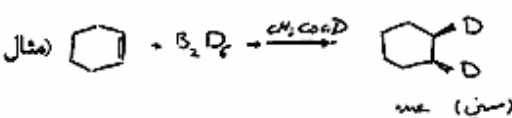
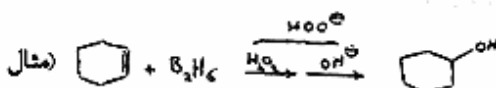
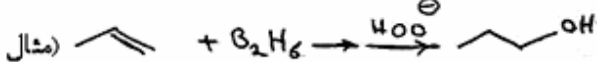


B تصحیح برین زنده‌اند لایک کرده که گفته و اینگونه می‌اندازد.

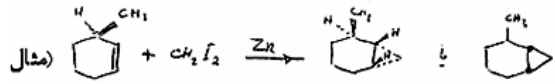


* اگر R کاربیل باشد واکنش با حفظ کنترل‌گسیه پیش می‌رود.

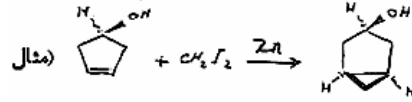
نتیجه: پس یکی از کاربردهای BR3 تهیه الکلهای آنتی مارکونیکوف است.



- بار منفی تمایل دارد بیشتر در کنار فلزات باشد (بویژه واسطه) پس تولید کاربن متیلن آزاد نمی‌کند چون بار منفی روی کربن در اینجا پایدار است.

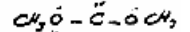


- حال اگر دو سطح آلکن از لحاظ ازدحام فضایی متفاوت باشد افزایش از جای خلوت انجام می‌گیرد.
- اگر عاملی که ازدحام فضایی دارد با Zn برخورد (Interaction) داشته باشد تشکیل حلقه سیکلو پروپان از همان سمت است.



کاربن‌هایی که فرم یکتایی پایدار دارند:

اگر کربن کاربن به هترو اتمی با زوج الکترون غیر پیوندی متصل باشد آن کاربن به فرم یکتایی پایدارتر خواهد بود. زیرا این زوج الکترون می‌تواند در اوربیتال خالی کاربن قرار گیرد و کربن حالت اکتد پیدا کند.



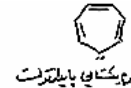
مطلب دیگر در مورد این است که بیشتر است.

فرم یکتایی پایدارتر است. دهه فوکس کلرین

دی‌متوکسی کاربن آنقدر پایدار است که حتی می‌توان آنرا در یخچال نگهداری کرد.

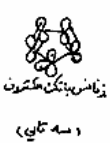
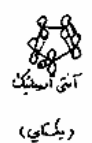
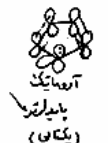
- کربن و اکسیژن در یک ردیف قرار دارند و از لحاظ اندازه نزدیک بهم می‌باشند در نتیجه همپوشانی اوربیتالی راحت‌تر و به خوبی با هم برقرار می‌کنند.

- در دو ترکیب زیر هر دو سیستم فرم یکتایی پایدارتری دارند در حلقه پنج ضلعی، اوربیتال پر موازی اوربیتالهای قرار می‌گیرد لذا سیستم با شش الکترون آروماتیک خواهد بود در حالیکه در حلقه هفتایی اوربیتال خالی موازی پیوندهای هست و اوربیتال پر عمود بر آن قرار می‌گیرد لذا سیستم با شش الکترون آروماتیک خواهد بود.

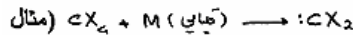
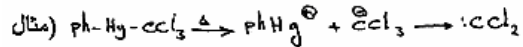
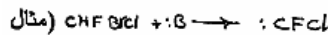
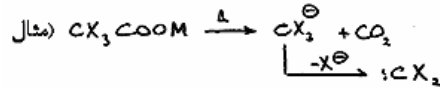


فرم یکتایی پایدارتر است

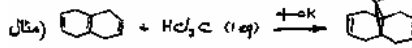
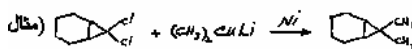
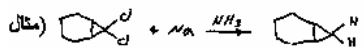
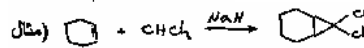
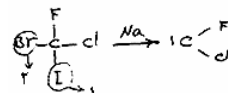
فرم یکتایی پایدارتر است



نکته: اگر نمکهای تری هالوآستات را حرارت دهیم با از دست دادن CO₂ تولید کاربن می‌کنند.



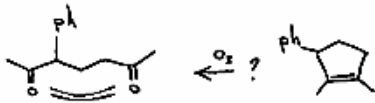
مثال: محصول کاربنی واکنش زیر را بنویسید؟



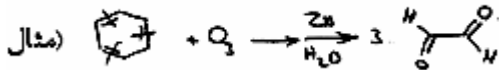
x کاربنی که تعداد استخلافهای بیشتری داشته باشد راحت می‌تواند واکنش دهد.

Zn × چه قبل و چه بعد از H₂O₂ همان است چون احیا کننده است ولی اکسنده مان را (O₃) باشد قبل از H₂O₂ برزیم و هیچ اکسنده خارجی نباید در هیچ مرحله‌ای اضافه گردد چون آلدئید از بین می‌رود.

مثال: کدام ماده است که از ازنولیز آن فقط ترکیب زیر تشکیل می‌شود؟

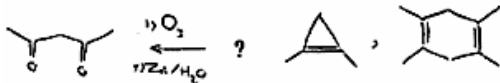


توجه: وقتی یک محصول بدهند امکان اینکه ترکیب حلقوی باشد زیاد است.

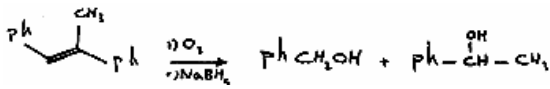


ازنولیز ترکیبات آروماتیک دشوار است ولی در اینحالت حتی در شرایط سخت امکانپذیر است.

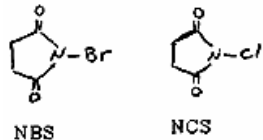
مثال: کدام ماده است که از ازنولین آن فقط ترکیب زیر حاصل می‌گردد؟



نکته: اگر در واکنش ازنولیز به جای معرف‌هایی که مانع اکسایش آلدئید می‌شدند از NaBH₄ استفاده شود آلدئید و کتون بدست نمی‌آید و الکل محصول واکنش خواهد بود. مثلاً:

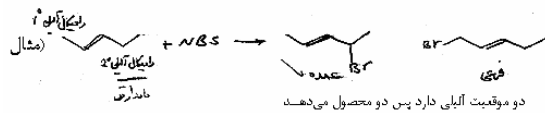
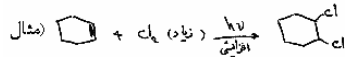
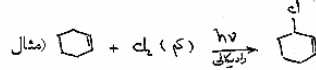
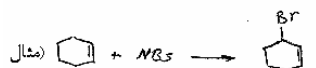
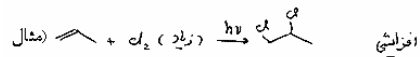
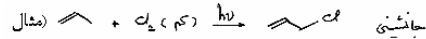


افزایش NCS و NBS به آنکها:



- اگر NCS و NBS با آلکنی واکنش کنند به ترتیب Br و Cl در موقعیت آلیلی و بنزیلی قرار می‌گیرند برای انجام این واکنش معمولاً آلکن با NCS یا NBS در حلالی مثل CCl₄ یا هگزان حل شده و برای شروع واکنش یک آغاز گر رادیکالی مانند پراکسید یا نور ماوراء بنفش لازم است به محض شروع شدن، دیگر نیازی به این آغاز گرها نخواهد بود.

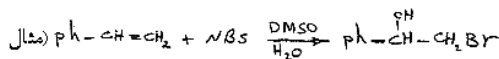
- در این واکنش غلظت هالوژن در مقدار کم همیشه ثابت می‌ماند (یعنی تولید شده و بلافاصله مصرف می‌شود).



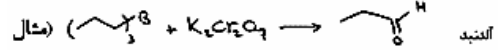
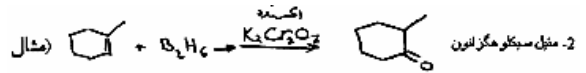
x گاهی اوقات واکنش NCS یا NBS را در یک حلال قطعی انجام می‌دهند:

- وقتی که قطبیت حلال زیاد باشد دیگر واکنش رادیکالی نیست بلکه واکنش از یک حد واسط یونی عبور خواهد کرد.

- اگر آلکنی در محیطی با قطبیت زیاد با NBS واکنش دهد واکنش یونی اتفاق می‌افتد و افزایش می‌باشد.

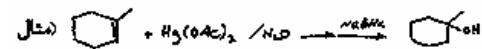
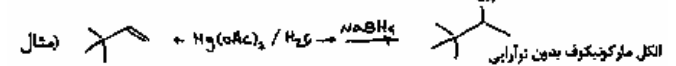
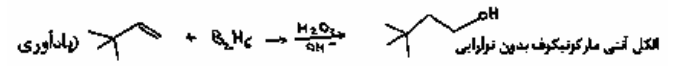
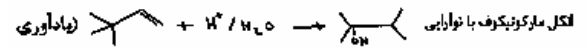


نکته: ترکیبات بوران بوسیله K₂Cr₂O₇ اکسید می‌شوند:

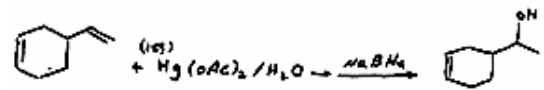


توجه: آلدئید تشکیل شده باید بوسیله تقطیر از سیستم خارج شود تا اکسایش بیشتر روی آن صورت نگیرد.

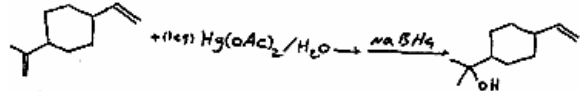
واکنشهای اکسی مرکوریشن و دی مرکوریشن: جهت تهیه الکل مارکونیکوف بدن نوآرایی است. (چون کربوکاتیون آزاد نداریم).



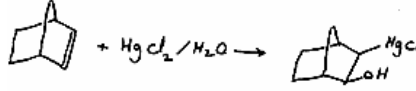
نکته ۱: ترکیبات جیوه به آلکنهای ترمینالی (زنجیری) تمایل بیشتری دارند و لذا ابتدا با آنها وارد واکنش می‌شوند. مثلاً:



نکته ۲: ترکیبات جیوه به آلکنهای ترمینالی دو استخلافی علاقه بیشتری دارند تا تک استخلافی. مثلاً:

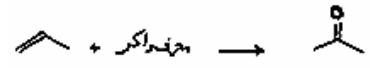


نکته ۳: در مورد زیر حلقه مرکورینم تشکیل نمی‌شود.

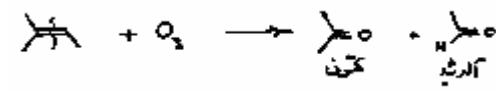


واکنش واکر (Wacker Reaction):

معرف این واکنش: [H₂O, DMF, O₂, CuCl₂, PdCl₂] است. که وقتی به آلکنی برزیم کتون یا آلدئید بدست می‌آید.



ازنولیز:

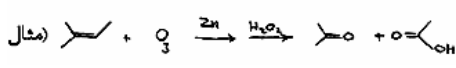
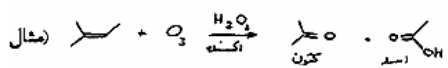
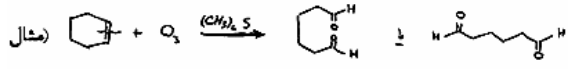
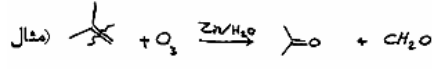


- یک اکسیژن اضافی است که باعث می‌شود آلدئید بدست آمد اکسید شود لذا بایستی شرایطی را فراهم کرد که مانع از اکسیداسیون آلدئید شود:

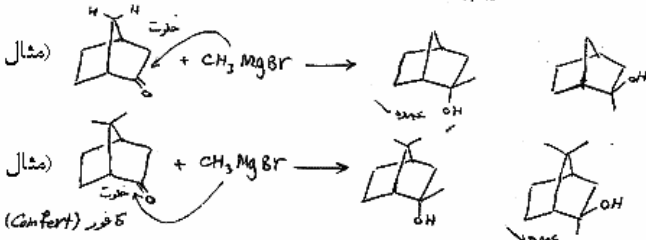
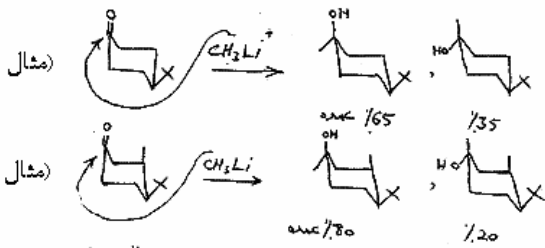
۱- افزایش Zn و آب

۲- افزایش ترکیبات مرکاپتو و سولفیت (مانند R₂S)

۳- افزایش H₂ و کاتالیزت در فشار کم

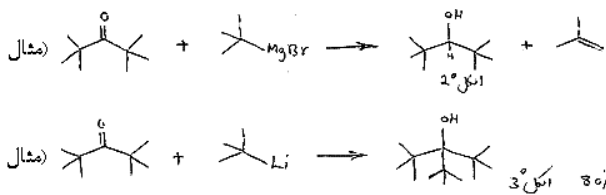


x وقتی حلال گرینارد بکار می‌بریم نباید در محیط الکل (OH⁻) داشته باشیم یعنی سایت پروتون دهنده (پروتیک) باشد اگر چنین سایتی وجود داشته باشد باستانی آنرا محافظت نمود.



x اگر کتون ازدحام فضایی داشته باشد و معرف گرینارد نیز حجیم باشد تشکیل الکل نوع سوم کاهش یافته و در این حالت در صورتی که معرف گرینارد بتواند یک یون هیدرید مهاجرت دهد کتون را به الکل نوع دوم تبدیل می‌نماید.

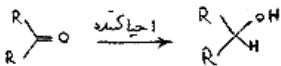
- دانشمندان متوجه شدند با استفاده از ارگانولیتیم به جای معرف گرینارد الکل‌های نوع 3^o با راندمان خوب تشکیل می‌شوند.



توضیح: پیوند C-Li خصلت کووالانسی بیشتری دارد ولتیم بعنوان یک کی‌لیت دهنده خوب با اکسیژن کونی تشکیل کی‌لیت داده و مراکز واکنش بهم نزدیک شده و واکنش انجام می‌شود.

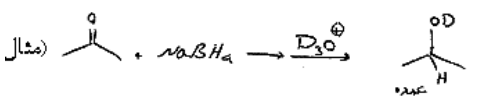
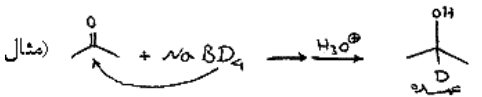
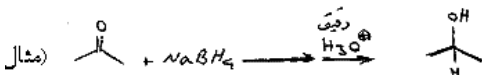


احیاء آلدئیدها و کتونها: راه دیگر تهیه الکلهاست.



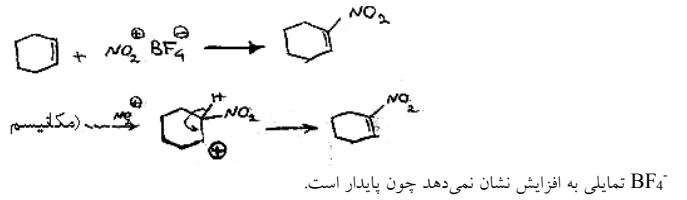
- با استفاده از احیاء کننده‌های NaBH4, LiAlH4, NaBH3CN, B2H6, 9-BBN, H2/Cat می‌توان آلدئیدها و کتونها را احیاء کرد.

- LiAlH4 احیاء کننده قویتری نسبت به NaBH4 و NaAlH4 است (و باید در محیط خشک و آپروتیک بکار برود) چون Li بخاطر بار مؤثر هسته بیشتری که دارد می‌تواند با اکسیژن کوردینه شود و بار اکسیژن مثبت شده و اکسیژن مثبت، الکترو نخواهی بیشتری دارد لذا گروه کربونیل فاعلتر خواهد شد.

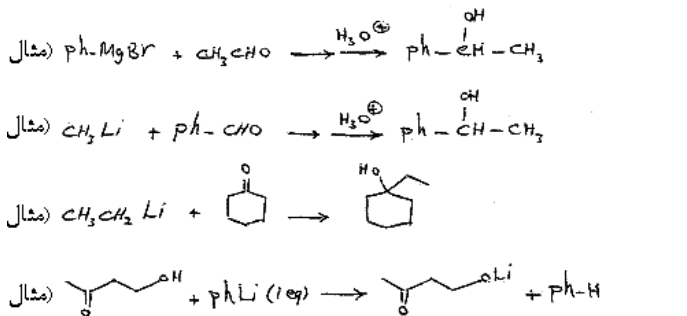
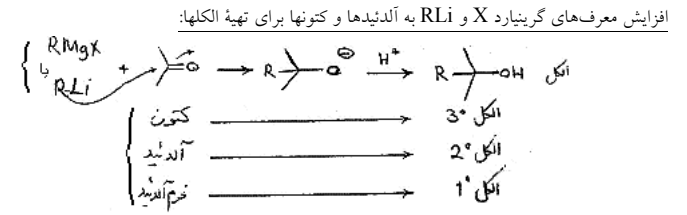
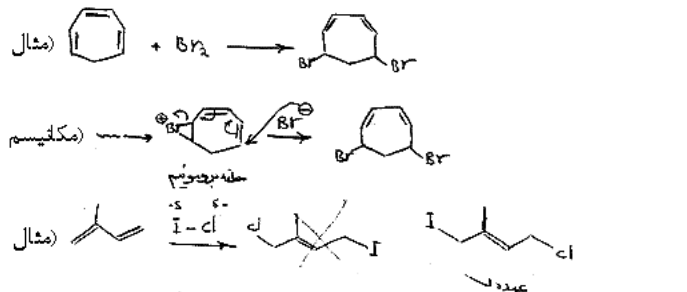
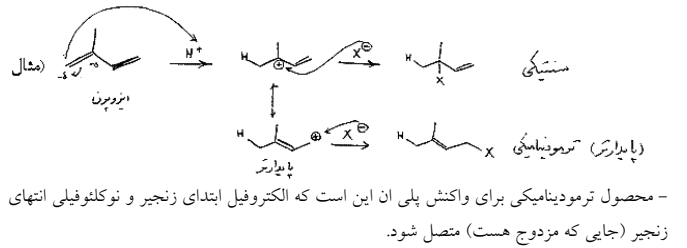
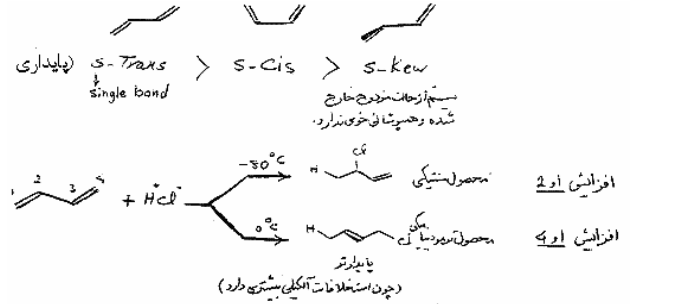


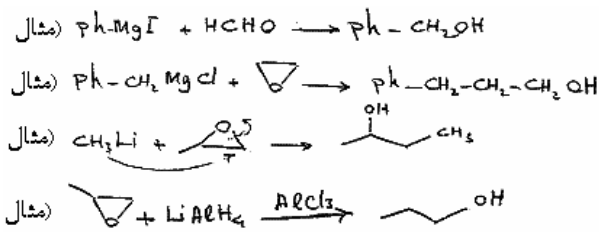
x آلدئیدها سریعتر از کتونها احیاء می‌شوند.

نیتراسیون آلکنها:



سیستم‌های مزدوج:







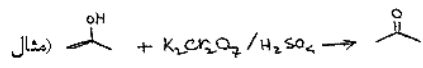
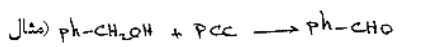
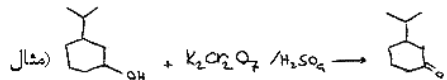
اکسیداسیون الکها:

- 1 اکسایش اکل 1 → آلدید
- 2 اکسایش اکل 2 → کتون
- 3 اکسایش اکل 3 → no reaction

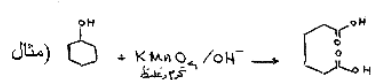
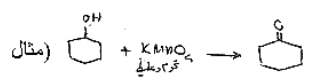
- خطری که این گونه واکنشها را تهدید می کند اینست که آلدید ممکن است مجدداً در محیط اکسید شده و به اسید تبدیل شود در این گونه موارد در صورتیکه هدف رسیدن به آلدید باشد بایستی بطریقی آلدید را از محیط خارج کرد مانند: تقطیر در ضمن اکسایش در صورتیکه امکان خارج کردن آلدید نیست بایستی با تغییر معرف، معرفی را انتخاب کرد که آلدیدها را اکسید نکند.
 - معرفهایی که بیشتر برای اکسیداسیون مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند: از ترکیبات گرم +6 و ترکیبات Mn که ترکیبات Cr⁶⁺ در موارد زیر یافت می شوند.

- 1) K₂Cr₂O₇ / H₂SO₄ 2) CrO₃ / H₂SO₄ / H₂O
- 3) CrO₃ / H₂SO₄ / H₂O (الستون) 4) CrO₂ / پیپرین / معرف جونز
- 5)  معرف پیپرینوم کلروکرومات PCC
- 6)  معرف دی پیپرینوم دی کرومات PDC

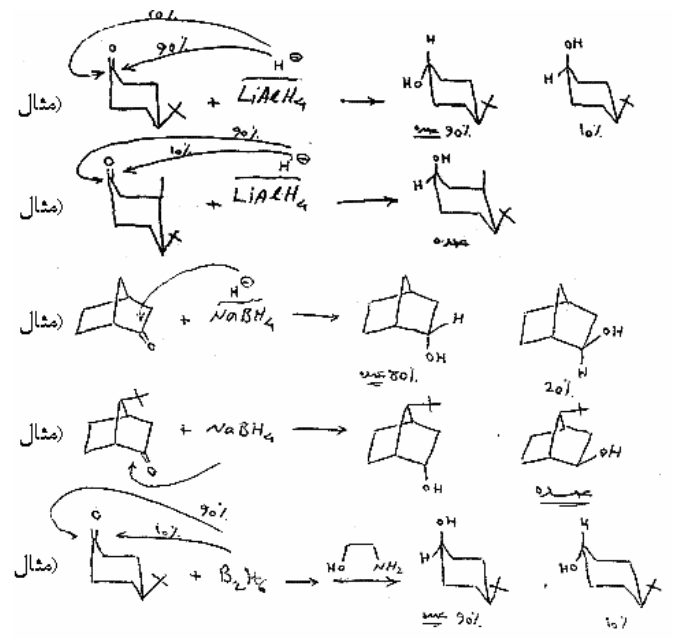
نکته: اگر به معرف سارت (پیپرین / CO₃)، HCl غلیظ اضافه شود توده متخلخلی و نارنجی رنگ بوجود می آورد که به آن PCC می گویند.
 - امکان اکسایش آلدیدها در سه معرف اول، وجود دارد لذا اگر آلدید نقطه جوش کمی داشته باشد می توان ضمن تقطیر آنرا از محیط خارج کرد. در غیر اینصورت در این محیطها اکسید خواهد شد پس بایستی از سایر معرفها استفاده کرد.
 - دو معرف اول: با پیوندهای دوگانه نیز واکنش می کنند لذا مولکولهای دارای پیوند دوگانه اکسید می شود (پس بهترین آنها PCC است).
 x معرف جونز و سارت با پیوند دوگانه کاری ندارند.



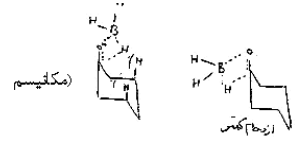
xx KMnO₄ گرم و غلیظ بعنوان یک اکسند قوی الکهای نوع اول را به اسید و نوع دوم را به کتون اکسید می نماید.



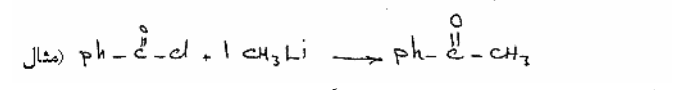
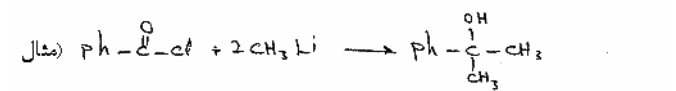
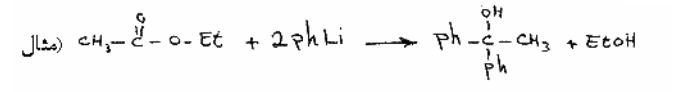
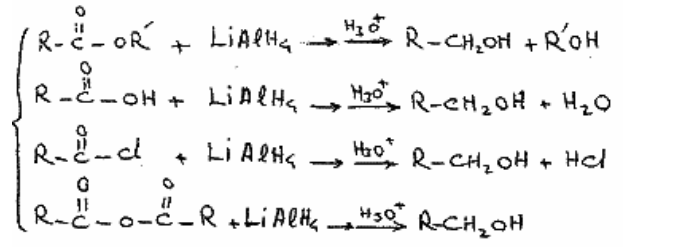
نکته: MnO₂ فعال قادر است الکهای آلیلی، بنزلی، α-هیدروکسی کونها و α-هیدروکسی آلدیدها را به آلدید یا کتون اکسید نماید و بر الکهای معمولی بی اثر است.



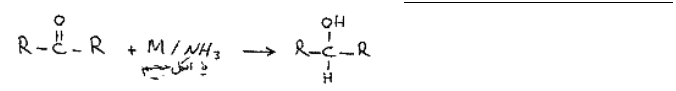
چون B₂H₆، H⁻ ندارد و B بایستی الکترون بپذیرد و بعد H⁻ را دور کند و در نتیجه دو تا T.S خواهیم داشت:



x حال اگر به جای B₂H₆، AlH₃ بدهند باز هم همان محصول بدست می آید.
 - نقش آمینو الکل (HOCH₂CH₂NH₂): ترکیب B(OR) را به الکل مربوطه اش تبدیل می کند چون یک لیگاند دودندانه ای است و باعث می شود آلکوکسید بور بصورت بور (B) خارج شود.
 - اگر استرها، اسیدها و... با معرفهای احیاء کننده قوی (LiAlH₄ و H₂/Cat) احیاء کنیم به الکل نوع اول تبدیل می شود.

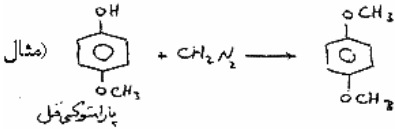
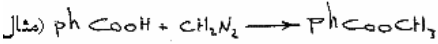
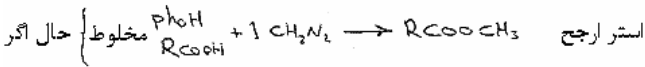
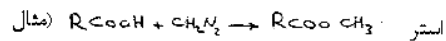
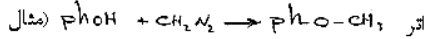


- اگر نوکلئوفیلی در محیط باشد ترتیب حمله کردن آن بدین ترتیب است:
 $R-C(=O)-X > R-C(=O)-O-C(=O)-R > RCHO > R-C(=O)-R > R-C(=O)-OR > R-C(=O)-NR_2$
 آمید استر کتون آلدید دی استر هالوکتون

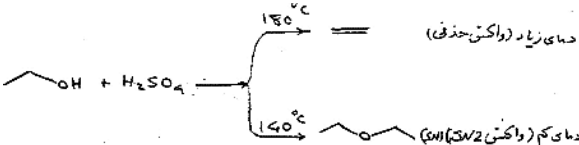


- اسید قوی، اسیدی است که هم با بی کربنات خشی می شود و هم با سود.

- اسید ضعیف، اسیدی است که فقط با سود خشی می شود ولی با بی کربنات واکنش نمی کند.

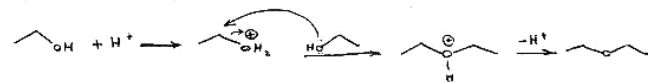


تبدیل الکلها به اتر:



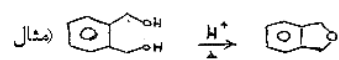
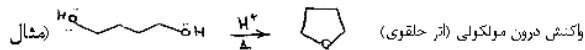
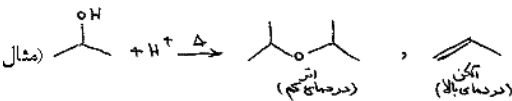
- اگر یک الکل را در دمای پایین تر از آنچه که به آلکن تبدیل می شود با اسید حرارت دهیم تبدیل به اتر خواهد شد مکانیسم این واکنش بسته به نوع الکل، می تواند SN1 یا SN2 باشد.

- اگر الکل 1° باشد ترجیحاً مکانیسم SN2 خواهد بود:

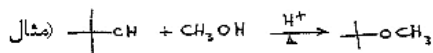


- اگر الکل 3° باشد مکانیسم SN1 خواهد بود ولی اگر نوع 2° باشد مکانیسم های SN1 و SN2 هر دو احتمال دارند که رخ دهند (محیط می تواند سبب ارجحیت یکی از این دو مکانیسم شود).

- اگر محیطی با قطبیت کم یا غیر قطبیت استفاده شود مکانیسم SN2 ارجح است در حالیکه در محیط های قطبی به خصوص پروتیک SN1 ارجح است.

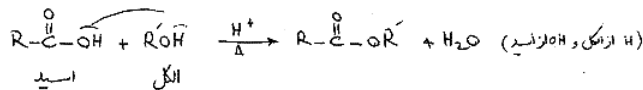


نکته: اگر یکی از الکل های بکار برده شده در واکنش نوع 3° باشد اثر نامتقارن مورد نظر ستر می شود:

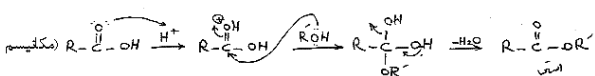


علت! الکل نوع 3° سریعاً کربوکاتیون پایدار می دهد و الکل دیگر بعنوان نوکلئوفیل به کربوکاتیون اضافه می شود.

استری شدن:

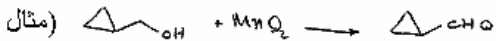
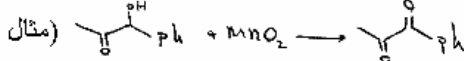
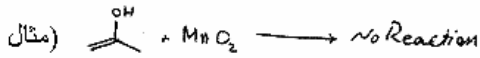
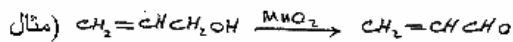
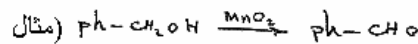
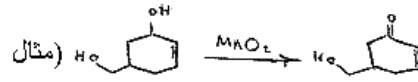


- اگر بجای الکل از تیول استفاده کنیم تیواستر بدست می آوریم و اگر اکسیژن موجود در الکل را نشاندار کنیم اکسیژن نشاندار در آب ظاهر نمی شود لذا با این دو دلیل می توان گفت که آب تشکیل شده شامل پروتون الکل و OH اسید است.

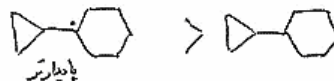
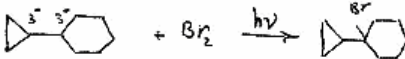


- هر چه R' ازدحام فضایی بیشتری داشته باشد سرعت واکنش استری شدن کندتر است. استری که ازدحام فضایی اش بیشتر باشد دیرتر تشکیل می شود و در واکنش هیدرولیز نیز کندتر شرکت می کند.

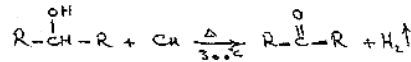
نیتراسیون الکلها:



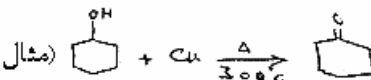
x برم به جای هیدروژنهای نوع سوم می نشیند:



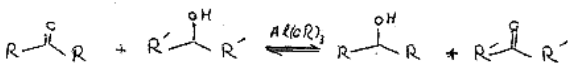
- الکل های نوع 1° و 2° در صورتیکه با فلز مس حرارت داده شوند به ترتیب آلدئید و کتون تولید می کنند.



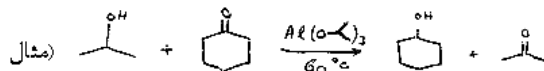
- چون دما بالاست H_2 خارج شده و عمل احیا صورت می گیرد.



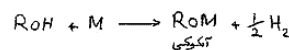
واکنش آوین-آور (Open-Auer): در اینجا یک آلدئید یا کتون در حضور الکل نوع 1° و 2° در مجاورت $Al(OR)_3$ آلدئید یا کتون را به الکل و الکل را به کتون یا آلدئید تبدیل می کند.



- در صورتیکه یکی از اجزاء واکنش بطریقی از سیستم خارج شود واکنش در آن جهت یک طرفه خواهد بود.



واکنش الکلها با فلزات گروه اول:



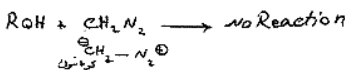
سوال: کدام الکل در این واکنش سرعت بیشتری دارد؟

ج) بستگی به نوع حلال دارد.

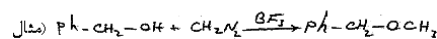
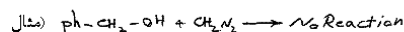
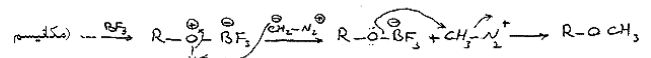
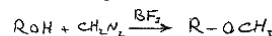
در حلال پروتیک: سرعت واکنش متانول از تریسیوتانول بیشتر است.

در حلال آپروتیک: سرعت واکنش تریسیوتانول از متانول بیشتر است. (همچنین در فاز گازی)

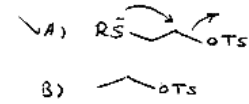
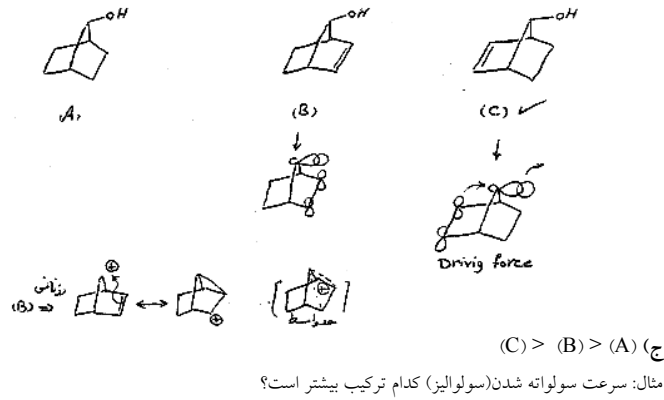
واکنش الکلها با دی آزومتان:



چون کربانیون توانایی لازم را برای گرفتن پروتون را ندارد اما در حضور اسید لوئیس مثل: BF_3

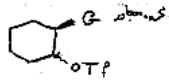


نکته: اگر اسیدیته ترکیبات افزایش یابد (نظیر فلها و اسیدهای کربوکسیلیک) دی آزومتان می تواند بدون استفاده از اسیدلوئیس با این ترکیبات واکنش کرده و به ترتیب تولید اتر و استر می نماید.



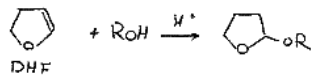
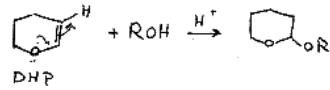
در مولکول (A) روبرو گروه داریم که می‌تواند در خارج کردن OTs (گروه ترک کننده) کمک کند اما در مولکول (B) خیر.

x زمانی بیشترین تأثیر سرعت از ناحیه گروه مجاور صورت می‌گیرد که گروه مجاور بتواند با اوربیتال پستی گروه ترک کننده همپوشانی کند بجای آنی که گروه کمک کننده نسبت به گروه خارج شونده حالت آنتی داشته باشد.



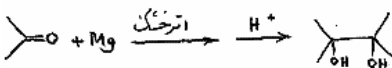
اگر I=G باشد راحت تر زوج الکترون می‌دهد.

چگونگی محافظت الکها جهت جلوگیری از شرکت در واکنشها (Protect of Alcohol):



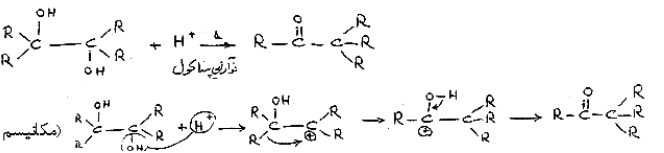
اگر یک گروه دهنده‌ای به ابتدای یک پلی ان متصل باشد انتهای آن پلی ان ابر الکترونی ایجاد می‌شود.

واکنش پیناکول (Pinacol Reaction): اگر یک آلدنید یا کتون در حضور فلز Mg قرار بگیرد و اتر خشک، آنگاه دی ال مقارن بدست خواهد آمد (به جای Mg می‌توان از Zn, Na یا Li استفاده کرد).



دی اولهای مجاور:

(1) شرکت دی الهای مجاور در نوآرایی پیناکول: یک نوع نوآرایی کربوکاتیونی است.



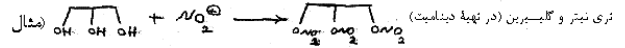
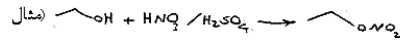
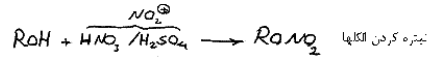
در نوآرایی پیناکول:

محصول آن آلدنید یا کتون است.

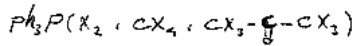
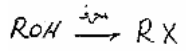
حد واسط آن کربوکاتیونی است که کربن مجاورش یک OH است.

ترتیب مهاجرت: Ph > H > R

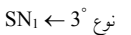
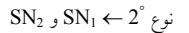
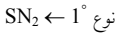
توجه: اگر گروههای دهنده در موقعیت ارتو و پارای فنیل قرار بگیرند سرعت مهاجرت افزایش می‌یابد و گروههای کشنده باعث کاهش سرعت مهاجرت می‌شوند.



تهیه آلکیل هالید:



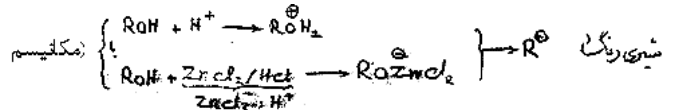
x مکانیسم تبدیل بستگی به نوع الکل دارد:



نکته: اگر این واکنش در حلالی استفاده شود که خاصیت نوکلئوفیلی نداشته باشد یا در غیاب حلال انجام شود کنتروگراسیون محصول عکس مولکول اولیه می‌شود، اما اگر از حلالی مانند اتر، در اکسان و یا THF که تا حدودی خاصیت نوکلئوفیلی ضعیفی دارند استفاده شود کنتروگراسیون در محصول با ماده اولیه یکسان است.

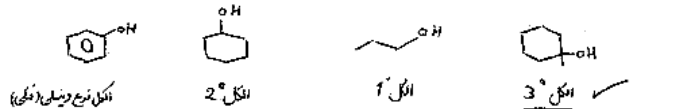
تست لوکاس: در آزمایشگاه برای شناسایی نوع الکل از معرف لوکاس استفاده می‌کردیم (HCl/ZnCl2)

ZnCl2 - حتماً باید خشک باشد. الکهای نوع سوم سریعاً به این تست جواب مثبت می‌دهند و الکل نوع دوم بعد از 5 دقیقه و الکل نوع اول در دمای محیط هیچگونه واکنشی نمی‌دهد.

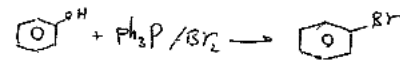


بعلت اینکه کربوکاتیون الکل نوع سوم پایدارتر است لذا سریعتر تشکیل می‌شود. اگر این محلول شیری رنگ را چند تهیه بگذاریم در سطح آن لایه روغنی تشکیل می‌شود و آن همان آلکیل هالید تشکیل شده است.

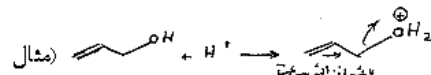
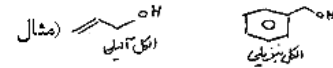
مثال: کدامیک از الکهای زیر سریعتر به تست لوکاس جواب مثبت می‌دهند؟



x هرگز فنل به معرف لوکاس جواب مثبت نمی‌دهد. تنها ترکیب فسفر می‌تواند اکسیژن را از ترکیب آروماتیک بکند (به شرطی که باز فسفر مثبت باشد)



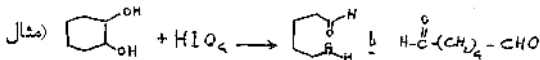
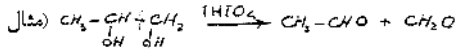
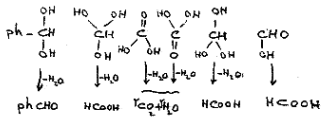
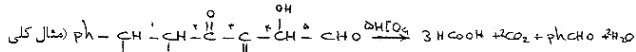
نکته: الکهای آلیلی و بنزیلی به دلیل داشتن نیروی جلو برنده (Driving force) سریعتر از الکهای نوع سوم به تست لوکاس جواب مثبت می‌دهند.



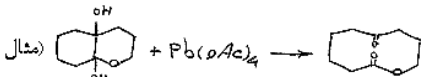
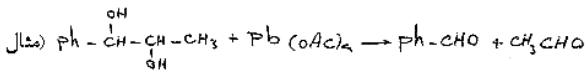
مثال: کدام ترکیب سریعتر به تست لوکاس جواب می‌دهد؟

x به تعداد پیوندهای دی اولی باید HIO_4 استفاده نمود.

- نه تنها دی اولهای مجاور بلکه α -هیدروکسی کتونها، α -دی کتونها و α -هیدروکسی آلدنیدها در این واکنش شرکت می کنند و اگر دی اولها غیر مجاور باشند شرکت نمی کنند مثلاً β -هیدروکسی کتونها در این واکنش شرکت نمی کنند.

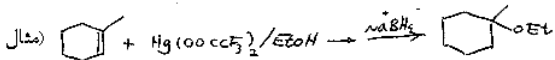
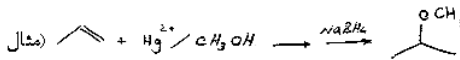


x استات سرب IV نیز می تواند همین عمل را انجام دهد:



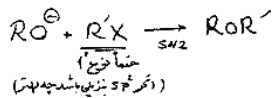
اترها:

راههای تهیه اترها: در مطالب قبل کمی گفتیم و الان فقط به مثال اکتفا می کنیم.

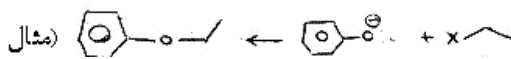


x وقتی که می خواهید از الکل با یک آلکن برای تهیه اتر از Hg^{2+} استفاده کنند معمولاً آتیون آن باید پایدارتر باشد لذا $(\text{OOCF}_3)_2^{2-}$ استفاده می کنند.

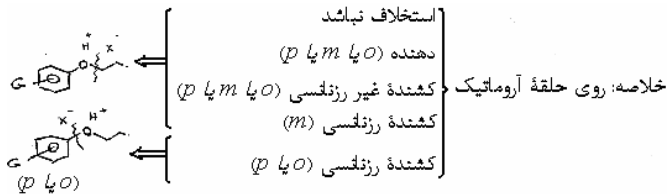
ستز ویلیامسون:



- ستز ویلیامسون را می توان برای اترهایی که قسمت آروماتیکی و آلیفاتیکی دارند بکار برد.

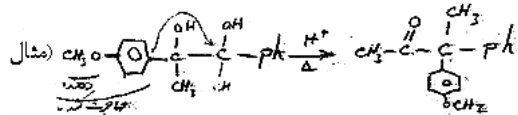
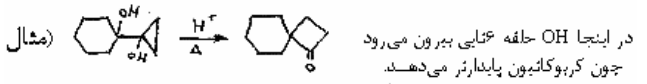
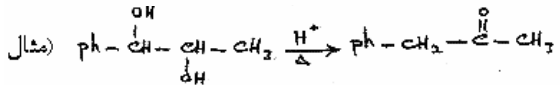
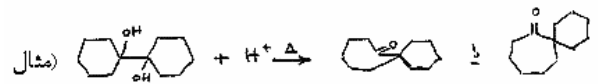
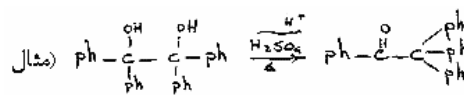


- اگر روی حلقه آروماتیک استخلافی نباشد یا استخلاف گروه کشنده غیر رزناسی باشد و یا گروه کشنده رزناسی در موقعیت متا باشد فقط اتصال اکسیژن با بخش آلیفاتیک شکسته می شود.
(کشندههای رزناسی والقائی: CN^- , NO^- , CO^- , NO_2^- , N_3^- ; کشنده القائی غیر رزناسی: CF_3)

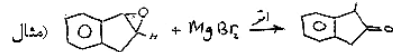
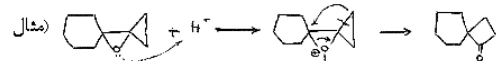
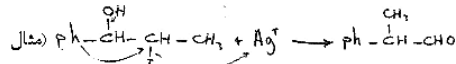


- هر چه بار منفی بیشتر باشد سرعت واکنش بیشتر خواهد شد.

- اگر هر کدام از هالوژنها روی حلقه باشند سرعت تغییر می کند یعنی: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ (چون F شدیداً کشنده الکترون است لذا الکترون خودش را گرفته و خارج می شود). چون مرحله تعیین کننده سرعت است (مرحلهای که آروماتیسیت حلقه بهم می خورد) و مرحله تند مرحلهای است که آروماتیک تشکیل می شود (هالوژن در مرحله سریع خارج می شود لذا نقشی در سرعت واکنش ندارد).

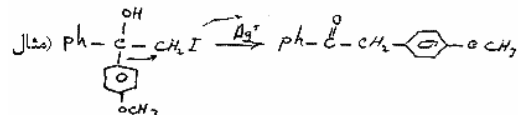
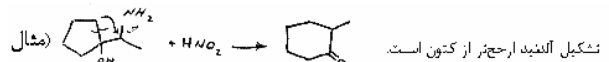
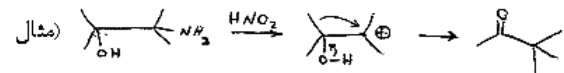


(۲) اپوکسیدها نیز می توانند در این نوآرایی شرکت کنند:



(۳) آمینو الکلهای مجاور هم که آمین نوع 1° دارند نیز می توانند در این نوآرایی شرکت نمایند.

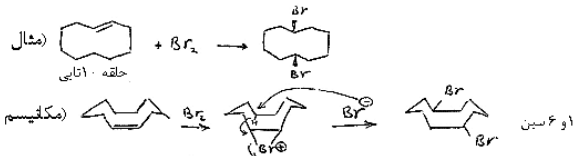
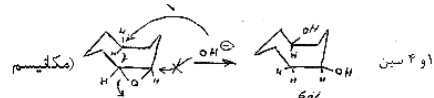
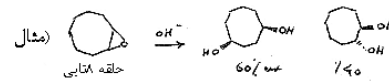
توجه: اسید نیتر و وجود ندارد لذا آنرا در محیط واکنش بوجود می آوریم (از واکنش NaNO_2 و NH_3 و H_2SO_4).



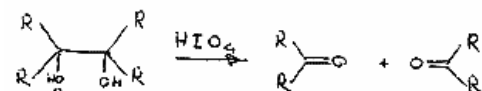
(۴) ترانس آنولار (Trans Annular):

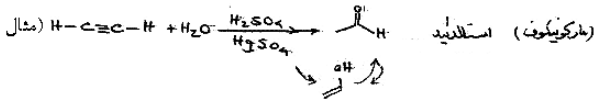
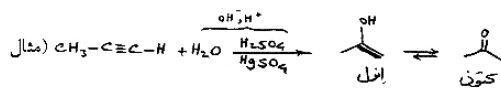
پدیده ترانس آنولار در حلقه های هشتایی، نه تایی و ده تایی دیده می شود که:

- حلقه ۸ تایی ← محصول عمده او ۴ سین
- حلقه ۹ تایی ← محصول عمده او ۵ سین
- حلقه ۱۰ تایی ← محصول عمده او ۶ سین



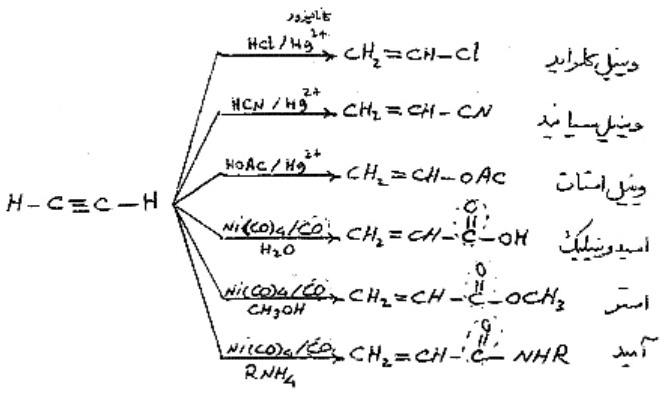
(۵) واکنش با پیریدیک اسید: دی اول مجاور با پیریدیک اسید، کتون بدست می دهد.



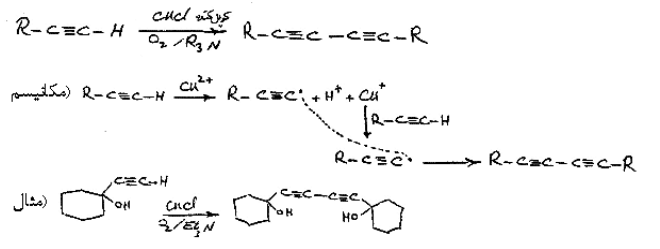


پیوند هیدروژنی درون مولکولی (که شکل انولی در اینجا غالب و پایدار است).
توجه: فنل ترکیبی است که فرم انولی اش 100% پایدارتر از فرم کنونی آن است.

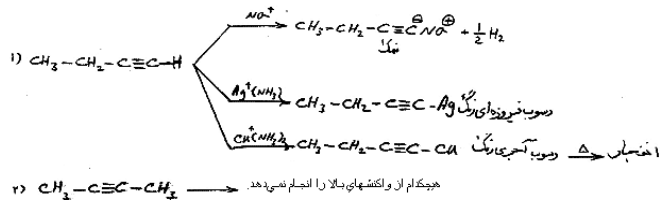
b- واکنشهای استیلنی در صنعت:



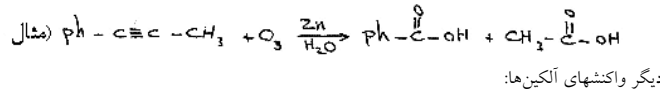
۱- کوپل کردن ترکیبات استیلنی:



۲- چگونگی تشخیص ترکیبات استیلنی ترمینالی از غیر ترمینالی:



c- ازتولیز آلکینها: از ازتولیز آلکینها، اسید بدست می آید.



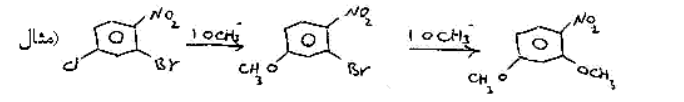
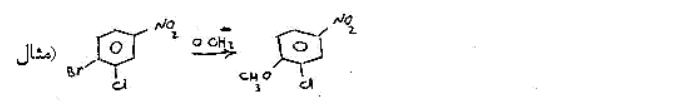
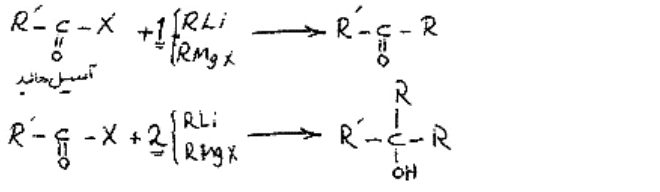
دیگر واکنشهای آلکینها:



- پیوند سه گانه هیبرید SP دارد ویراحتی اکسید نمی شود چون الکترونگاتیویته بالایی دارد.

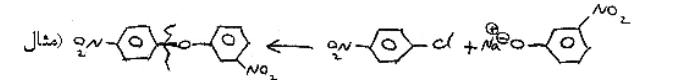
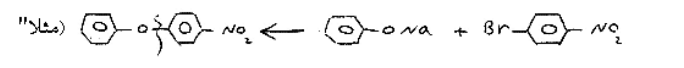
آلدئیدها و کتونها:

قبلاً چند روش اکسیداسیون الکلهای نوع اول و دوم را گفتیم (جهت تهیه آلدئید و کتون) که اکنون چند راه دیگر را بررسی می کنیم.

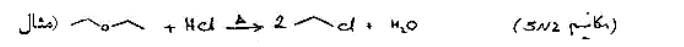
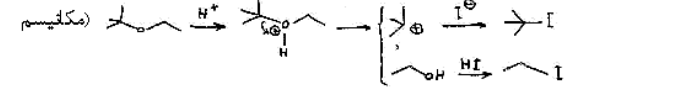
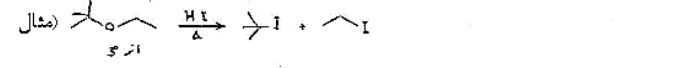
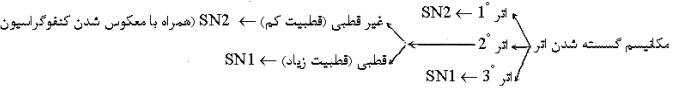


نکته: رزناس باعث کاهش قدرت بازی و افزایش قدرت اسیدی می شود (ترکیبی که کمتر رزناس بدهد بازی تر است).

نکته: اگر هر دو بخش اتر آروماتیک باشند به روش ویلیامسون بایستی اتصال اکسیژن از حلقه ای شکسته شود که گروههای کشنده رزناسی در موقعیت ارتو و پارا داشته باشد.



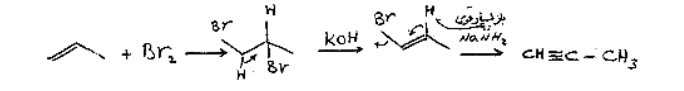
- اترها ترکیباتی خنثی هستند که بیشتر بعنوان حلال مورد استفاده قرار می گیرند. در محیطهای قلیایی و اسیدی رقیق پایدارند، فقط در محیطهای اسیدی غلیظ ضمن حرارت دادن شدید شکسته می شوند. معمولاً برای شکستن اترها از HX غلیظ استفاده می شود که ترتیب آنها HI بهتر از HBr بهتر از HCl است. (مکانیسم گسسته شدن می تواند بستگی به نوع اتر داشته باشد که SN1 باشد یا SN2).



آلکین ها و ترکیبات استیلنی:

آلکین ها هیبرید SP دارند و نسبت به سایر ترکیبات الکترو نگاتیویته کربن بیشتر است (چون 50% خلصت S دارد).

راههای تهیه ترکیبات استیلنی:

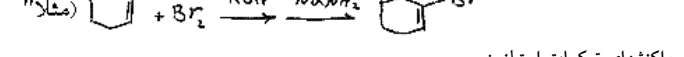


* این روش روکنده می شود چپین روکنده

کننده ترمینال در آلکینها بیشتر برای KOH

نقش سود آمید (NaNH2): معمولاً برای حذف دوم، باز قویتری بکار می برند تا سرعت واکنش بیشتر شود ولی حتی اگر مقدار KOH را بیشتر کنیم می توانیم به محصول برسیم (ولی با سرعت کمتر).

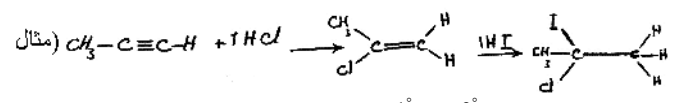
توجه: در حلقه هفتایی و بزرگتر اصلاً پیوند سه گانه تشکیل نمی گردد.



واکنشهای ترکیبات استیلنی:

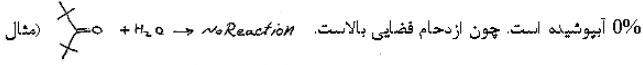
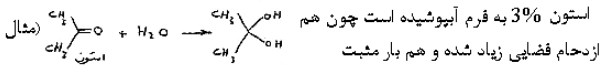
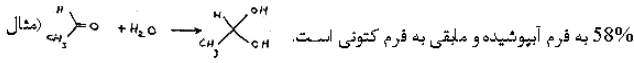
a- واکنشهای افزایشی: این ترکیبات واکنشهای افزایشی را که ابتدا الکتروفیل به پیوند دوگانه اضافه می شود کندتر از آلکینها انجام می دهند اما در واکنشهایی که ابتدا نوکلئوفیل به پیوند سه گانه اضافه می شود سریعتر و راحت تر شرکت می کنند. این ترکیبات احیاء شد نشان سریعتر از آلکینهاست.

(۱) واکنشهای افزایشی HX با ترکیبات استیلنی:

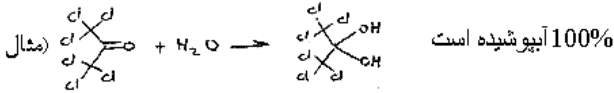


توجه: کربوکاتیون وینیلی نوع 2 از نوع 1 پایدارتر است.

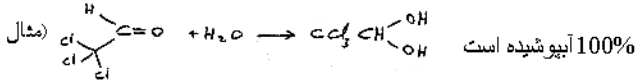
(۳) افزایش آب و اسید به آلکینها: با افزایش آب و اسید به آلکین، آلدئید یا کتون بدست می آوریم.



x حجم Cl با CH_3 تقریباً برابر است ولی:



چون تا کلر بعنوان گشده قوی عمل کرده و بار مثبت را تشدید می کنند.

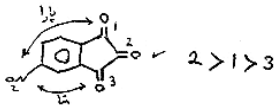


توجه: بنزآلدئید 0% آبوشیده است (در واقع آبوشی نمی شود) چون کربن آن می تواند با حلقه رزنانس دهد و بار مثبت بنزآلدئید پایدار نیست.

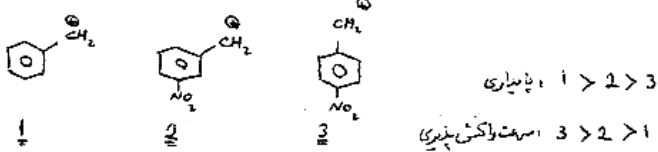


چون بار مثبت روی حلقه سه تایی ناپایدار است.

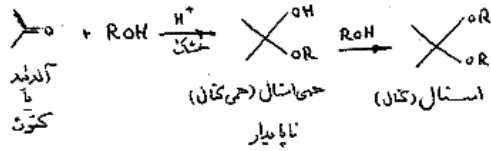
مثال: سرعت آبوشی کدام گروه کربونیل بیشتر است؟



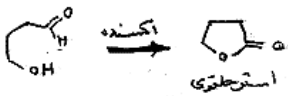
مثال: کدامیک از کربوکاتیونهای زیر پایدارترند؟



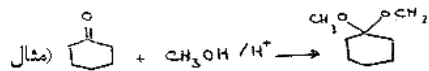
افزایش الکل به آلدئید و کتون (در حضور کاتالیزور اسیدی):



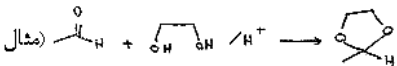
نکته: همی استالها و همی کتالهای حلقوی پنج یا شش ضلعی پایدارند:



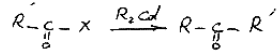
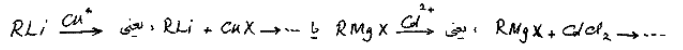
نکته: قندها، همی استالهای قوی هستند.



- بدین طریق می توان گروههای آلدئید و کتون را محافظت کرد تا در واکنش شرکت نکنند.

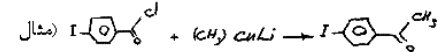
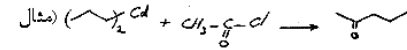
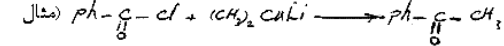
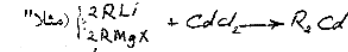
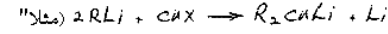


مثلاً: چون آلدئید فعالتر از کتون است چه کنیم که محصول روبرو بدست آید یعنی آلدئید وارد واکنش نشود؟

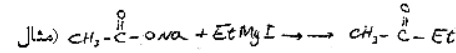
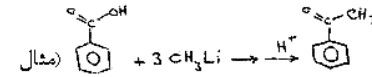


افزایش آسیل هالید به معرف گرینارد، جهت تهیه آلدئید و کتون است.

نکته: اگر بار منفی در کنار فلزات واسطه قرار بگیرد پایدارتر خواهد شد چرا که از اوربیتالهای d برای پایداری بار منفی استفاده می شود و تمایل به واکنش پذیری بعدی کم می شود. به همین دلیل:

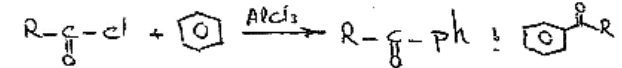


افزایش ۲ مول از معرف های گرینارد به اسیدهای کربوکسیلیک در محیط اسیدی، راه دیگر تهیه آلدئید و کتون است.

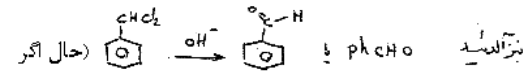
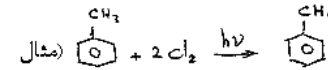


یک مول کافئات
رژون پروتون اسیدی

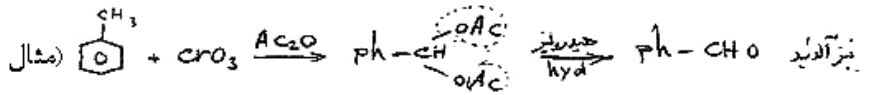
واکنش فریدل کرافتس: جهت تهیه آلدئیدها و کتون از این واکنش استفاده می کنند.



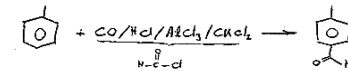
واکنش رادیکالی روی شاخه جانبی حلقه: که این هم راه دیگری برای تهیه آلدئیدها و کتونهاست.



واکنش انیدریداستیک و Cr^{6+} با شاخه جانبی حلقه: جهت آلدئیدها و کتونهاست.

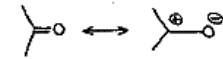


واکنش گاترن-کخ: این واکنش نیز برای تهیه آلدئید و کتون است.



در اینجا دیگر با شاخه جانبی کاری نداریم بلکه هر چه هست روی حلقه می باشد.

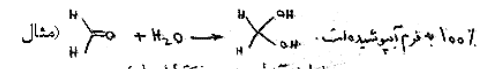
واکنشهای افزایش آلدئیدها و کتونها:



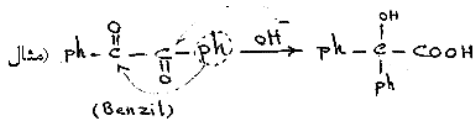
- هر عاملی که باعث شود بار مثبت تشدید شود واکنشهای افزایشی به گروه کربونیل، سریعتر رخ می دهد.

- اگر Rها ازدحام فضایی داشته باشند سرعت واکنشهای افزایشی را کاهش می دهند.

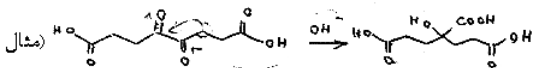
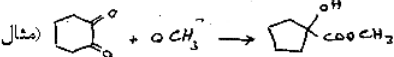
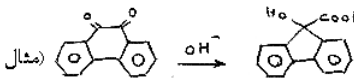
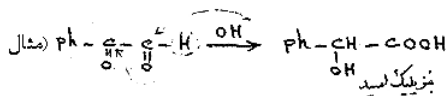
- ساده تر واکنش افزایشی، افزایش آب به گروه کربونیل است:



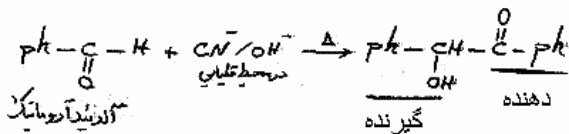
مثال $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})_2$ ۱۰۰% به فرم آبوشیده است.



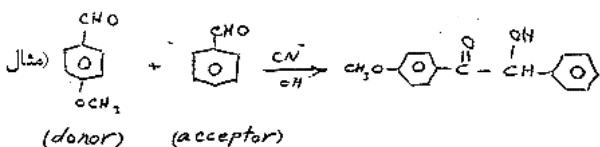
نکته: OH⁻ همیشه به گروه فعالتر (مثلاً آلدهیدی) حمله می‌کند.



تراکم بنزونی (Bezoine Condensation):

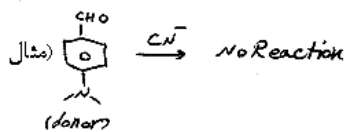
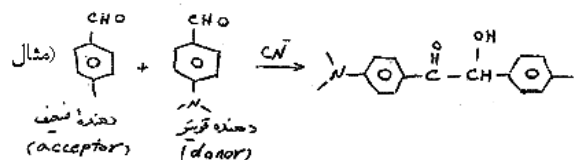


اگر آلدهیدها متفاوت باشند محصول تشکیل شده بصورتی است که گروه کربونیل از (دهنده) آمده و عامل الکلی از (گیرنده) (acceptor) گرفته شده.



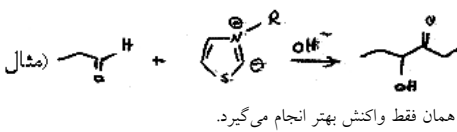
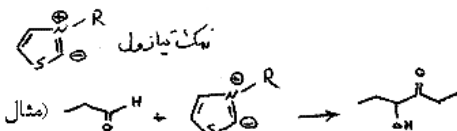
x حلقه‌ای که در موقعیت ارتو و پارا گروه دهنده دارد donor است و آلدهیدی (حلقه‌ای) که دهنده‌ای ندارد یا کشته دارد acceptor است.

x اگر CN⁻ به بنز آلدهید حمله کند محصول سنتیکی است و اگر به آن آلدهید دیگر حمله کند محصول ترمودینامیکی است و مسلماً محصول ترمودینامیکی است.

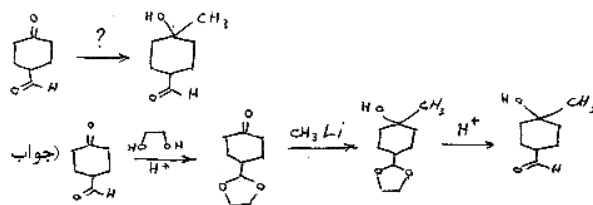


چون آلدهید اخیر فقط donor است و هیچگاه acceptor محسوب نمی‌شود لذا با خودش هیچگونه واکنشی نمی‌دهد ولی با آلدهیدهای دیگر بعنوان donor واکنش می‌کند.

توجه: اگر به جای CN⁻ از تiazول زیر استفاده شود واکنش انجام خواهد شد و محصول α- هیدروکسی کتون تشکیل خواهد شد (در اینجا دیگر تراکم متقاطع صورت نمی‌گیرد چون اگر دو تا آلدهید بکار بردیم چهار محصول بدست می‌آوریم و مشکل جداسازی خواهیم داشت).



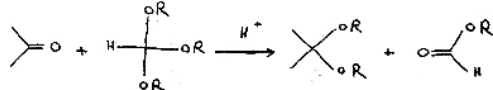
- پس اگر OH⁻ بزینم محصول همان فقط واکنش بهتر انجام می‌گیرد.



در اینجا به جای آب استر فرمیک اسید ارتواستر (تری آلکیل ارتوفرمیت) بدست می‌آید که برای واکنش مضر نیست.

افزایش اپوکسیدها به آلدهید و کتون: راه دیگر تهیه استالها و کتالهاست.

افزایش معرف‌های گرینارد و ارگانولیتیم به ارتواسترها: راه دیگر تهیه استالها و کتالهاست.

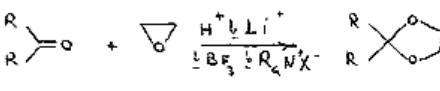


افزایش معرف‌های گرینارد و ارگانولیتیم به ارتواسترها: راه دیگر تهیه استالها و کتالهاست.

افزایش اپوکسیدها به آلدهید و کتون: راه دیگر تهیه استالها و کتالهاست.

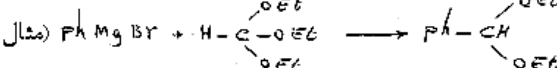
افزایش معرف‌های گرینارد و ارگانولیتیم به ارتواسترها: راه دیگر تهیه استالها و کتالهاست.

افزایش معرف‌های گرینارد و ارگانولیتیم به ارتواسترها: راه دیگر تهیه استالها و کتالهاست.

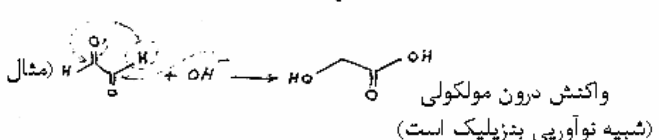
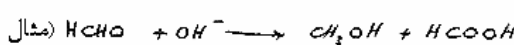
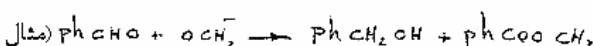
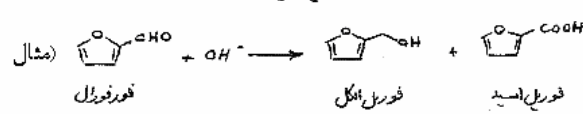
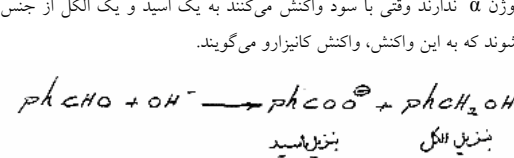


افزایش معرف‌های گرینارد و ارگانولیتیم به ارتواسترها: راه دیگر تهیه استالها و کتالهاست.

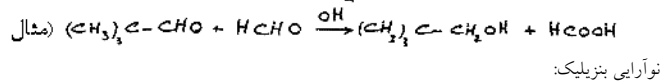
افزایش معرف‌های گرینارد و ارگانولیتیم به ارتواسترها: راه دیگر تهیه استالها و کتالهاست.

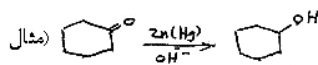
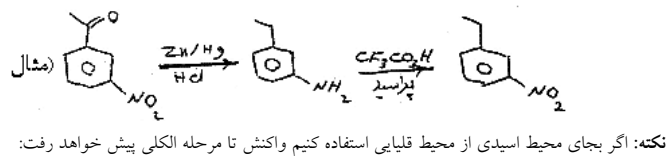


واکنش کانیزارو: آلدهیدهایی که هیدروژن α ندارند وقتی با سود واکنش می‌کنند به یک اسید و یک الکل از جنس همان آلدهید تبدیل می‌شوند که به این واکنش، واکنش کانیزارو می‌گویند.

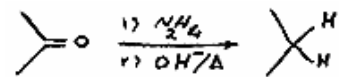


نکته: اگر دو آلدهید متفاوت با هم مخلوط شوند مجموعاً چهار محصول می‌گیریم و ارزش سنتز ندارد (که این واکنش‌ها را کانیزاروی متقاطع یا مخلوط گویند) اما اگر یکی از آلدهید باشد همیشه فرم آلدهید به اسید و آلدهید دیگر به الکل احیا می‌شود.

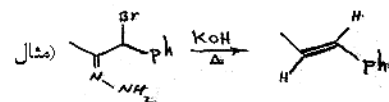
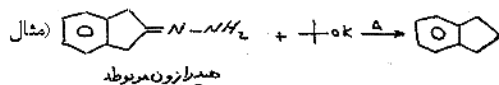
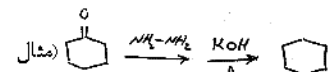




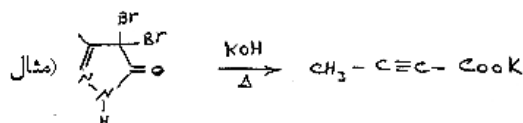
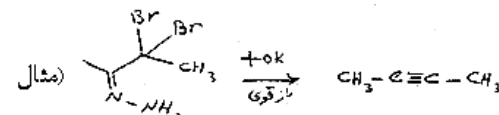
(۲) احیاء ولف کیشتر:



x عاملی که باعث می شود واکنش به سمت راست پیش برود تولید گاز اکسیژن است.

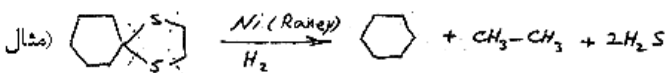


x اگر دو هالوژنه باشد پیوسته سه گانه خواهد شد (در این واکنش هرچه باز قویتر باشد سرعت واکنش بیشتر است).



(۳) هیدروژنولیز تیواستال و تیوکتال و...:

پیوندهای (۱) CS (۲) CX (Cl و Br) (۳) CG (OR, OH, G) می توانند بوسیله هیدروژن شکسته شوند.



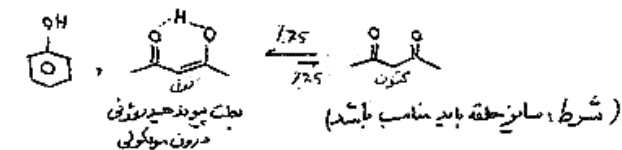
نیکل رانه (Ni-Raney): مخلوطی از نیکل و آلومینیوم و سود متخلخل است.



واکنش انولها و انولاتها (enol & enolate):



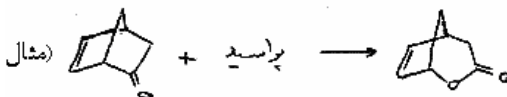
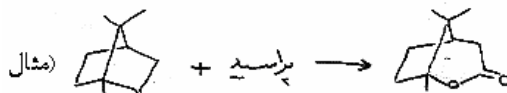
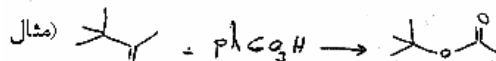
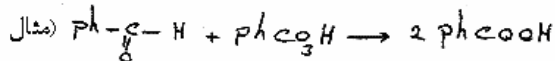
- انول و انولاتها ترکیبات ناپایداری هستند و در محیط واکنش تولید و مصرف می شوند. بعضی از انولها پایدارند مثل: فنل، که یک فرم انولی پایدار است (بخاطر حلقه آروماتیک) یا انولها زیر:



x اگر پیوند هیدروژن درون مولکولی حلقه های ۵ یا ۶ تایی تشکیل دهد می تواند سبب پایداری فرم انولی شود.

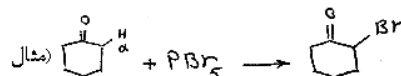
x اگر بجای متیل های فرم انولی بالا Ph یا PF₃ (یا هر گروه کشنده خوب) قرار دهیم آنگاه درصد کنونی صفر شده و درصد انولی 100% خواهد بود.

اکسایش بایر-ویلیگر: در این واکنش کتون با پراسیدی واکنش می کند و تبدیل به استر و اسید حاصل از پراسید می شود.

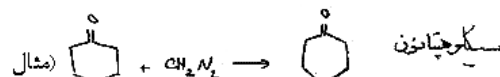
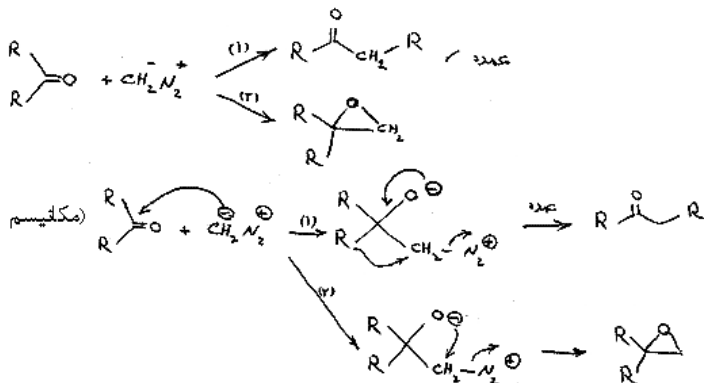


ترتیب مهاجرت: $H > 3^\circ > \text{سیکلوهگزان} > \text{Ph} > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3$

نکته مهم: اگر به جای PCl₅ از PBr₅ استفاده شود واکنش صورت نمی گیرد زیرا PBr₅ ناپایدار بوده و به PBr₃ و PBr₂ تجزیه می شود. چون حاصله (PBr₃+PBr₂) می تواند به جای هیدروژن α، Br قرار دهد.

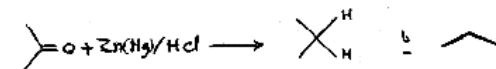


واکنش دی آزومتان با آلئیدها و کتونها:

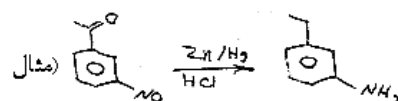
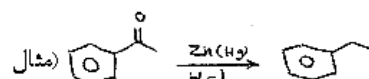
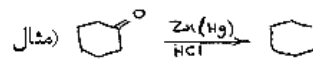


احیاء آلئیدها و کتونها: می توان با دو روش احیا کلمانسن و ولف کیشتر گروه کربونیل را به گروه متیل تبدیل و یا احیا نمود.

(۱) احیاء کلمانسن: با استفاده از ملغمه Zn(Hg)/HCl این واکنش انجام می شود.

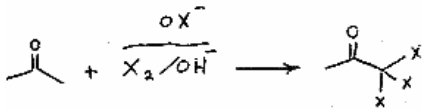


همه کتونها در این واکنش شرکت می کنند ولی برخی از آلئیدها در این واکنش شرکت نمی کنند. xx چون آلئیدها به الکل نوع اول می رسند لذا بعضی از آنها در این واکنش شرکت نکرده و فقط تا مرحله الکلی پیش می روند (مگر آلئیدهایی که کربوکاتیون پایدار دهند مثل: بنز آلئید).

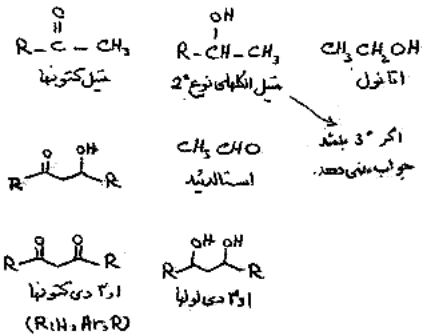


x گروههای NO و NO₂ در احیاء شدن سریعتر از گروههای کربونیل شرکت می کنند. پس چه کنیم که NO₂ احیاء نشود و فقط گروه کربونیل احیاء شود؟!

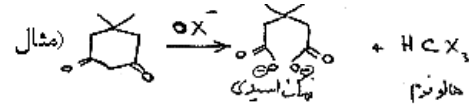
تست هالوفرم (ید و برم):



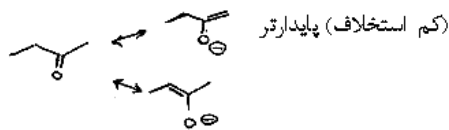
- بدلیل اینکه یدوفرم ترکیب جامد زرد رنگی می‌باشد وقتی که تشکیل می‌شود به معنای مثبت بودن جواب است ولی کلروفورم بی رنگ است لذا از ید اکثراً برای تست هالوفرم استفاده می‌کنند.
 چه ترکیباتی بطور ویژه به تست یدوفرم جواب مثبت می‌دهند؟
 - همه ترکیبات زیر به تست یدوفرم جواب مثبت می‌دهند.



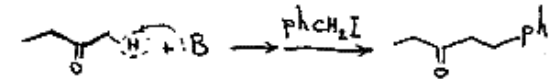
- یکی از خاصیت این معرفها (X₂ / OH⁻) خاصیت اکسندگی آنهاست: مثلاً متیل کتون اکسید می‌کند.



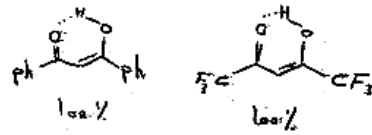
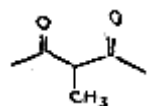
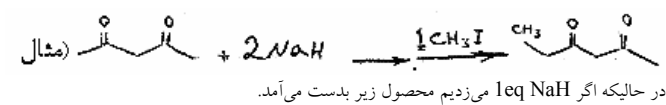
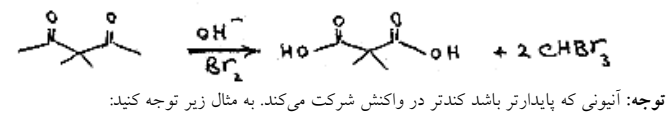
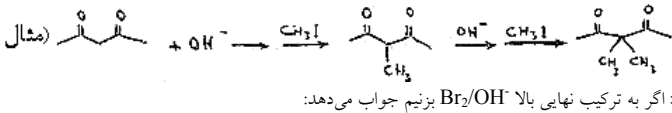
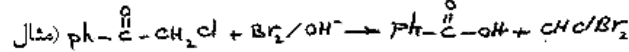
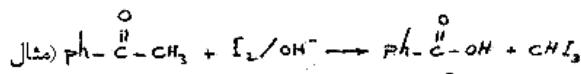
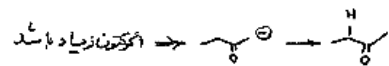
- هر جا کربوکاتیون پایدارتر بوجود آید واکنش ید و برم در آنجا انجام می‌شود (برخلاف انول، اتولات کم استخلاف پایدارتر او اتولات پر استخلاف است)



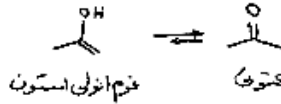
- می‌خواهیم محصول روبرو را با درصد بالاتری بدست آوریم:



لذا بایستی واکنش را در شرایط سنتتیک انجام دهیم: (۱) دمای پایین (۲) باز بسیار قوی (۳) عدم وجود کتون اضافی در محیط

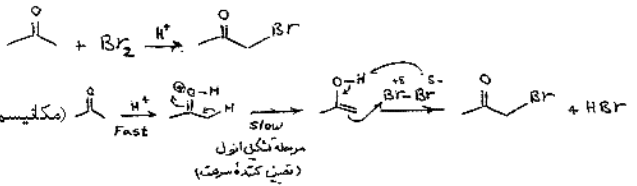


- بین فرم انولی و فرم کتون به آن تعادلی که وجود دارد آنرا توتومری گویند (در توتومری هم جای هسته و هم جای الکترونها عوض می‌شود).



- همانطوریکه می‌بینید در فرم انولی دو مکان برای واکنش وجود دارد، (۱) اکسیژن (۲) کربن (که اغلب در واکنش شرکت می‌کند).

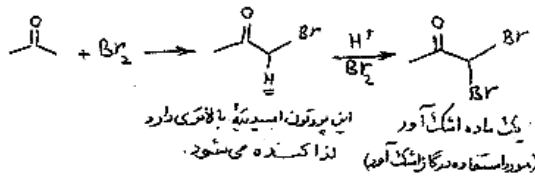
x برای اینکه استون با برم واکنش کند و به α-برمو استون تبدیل شود باید به فرم انولی در بیاید لذا مقداری اسید به محیط اضافه می‌کنیم تا به فرم انولی تبدیل شود. (دقت کنید که غلظت برم در سرعت واکنش تأثیری ندارد).



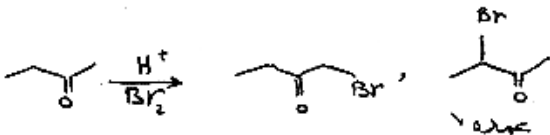
سوال: آیا ممکن است که هالوژن دیگری روی کربن بنشیند؟

(ج) نشستن هالوژن دوم در شرایط سخت‌تری اتفاق می‌افتد.

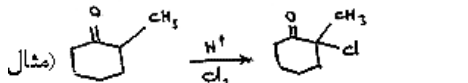
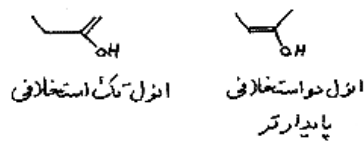
- بطور معمول یک هالوژن بیشتر قرار نمی‌گیرد ولی اگر شرایط را سخت‌تر کنیم (افزایش غلظت هالوژن و H⁺) حداکثر دو هالوژن می‌نشینند و فقط در یک موقعیت قرار می‌گیرد.



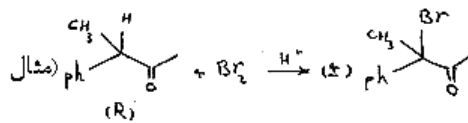
سوال: اگر کتون نامتقارن باشد آنگاه هالوژن در چه موقعیتی می‌نشیند؟



(ج) برای اینکه بدانیم کدام ماده تشکیل می‌شود باید مرحله تعیین کننده سرعت را ببینیم (انول): هر کدام که پایدارتر باشند سریعتر تشکیل شده و محصول عمده از همان انول پایدارتر بوجود می‌آید و همانطوریکه می‌دانیم انولی پایدارتر است که تعداد گروه آلکیل متصل به پیوند دوگانه بیشتر باشند).

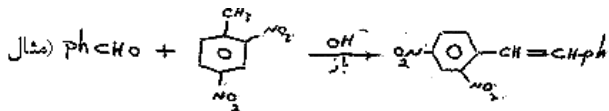


توجه: در مثال بالا حتماً باید در ماده اولیه هیدروژن α داشته باشیم اگر هیدروژن α نباشد واکنش رخ نمی‌دهد.



- احتمال اضافه شدن Br به هر موقعیت انول (مسطح) وجود دارد لذا محصول راسمیک (±) بدست می‌آوریم.

نکته: سرعت از دست دادن فعالیت نوری به غلظت Br₂ بستگی ندارد بلکه به تشکیل انول (که تعیین کننده سرعت است) بستگی دارد.

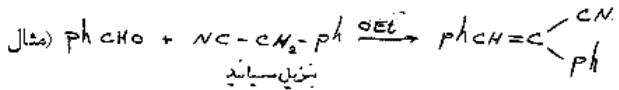
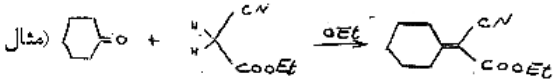


x رادیکال، آنیون (پایدارتر) و کاتیون بنزیلی پایدار است.

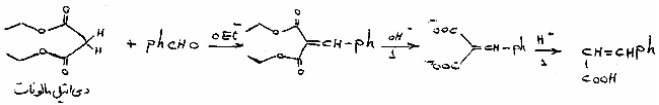
نکته:

- گروههای دهنده در موقعیت ارتو و پارا، رادیکال و کاتیون را پایدار می‌کنند.
- گروههای کشنده در موقعیت ارتو و پارا، آنیون را پایدار می‌کنند و رادیکال را ناپایدار می‌کنند.

واکنش کوپ:

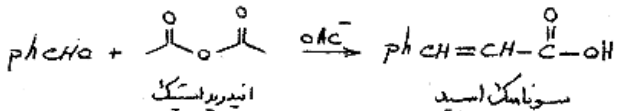


واکنش نووناگل:

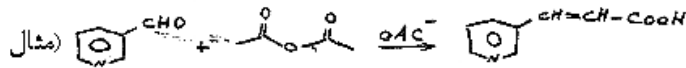
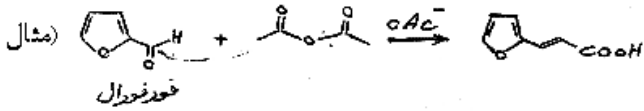


توجه: ظاهراً اسید استیک با بنزالدئید متراکم شده (ظاهر قضیه) در حالیکه به طور کلی بنزالدئید با اسید استیک متراکم نمی‌شود.

تراکم پرکین:



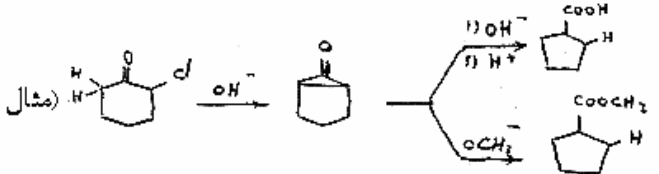
- بطور کلی واکنش انیدرید استیک در حضور یون استات با آلدئیدها را متراکم پرکین می‌نامند (که معمولاً آلدئید ما آروماتیک است).



x به تراکم پرکین می‌توان گفت که شبه آلدولی نیز هست.

نوآرایی فاورسکی (Favorski Reaction) یا حذف γ:

- ماده اولیه برای این نوآرایی یک α-هالوکتون است.

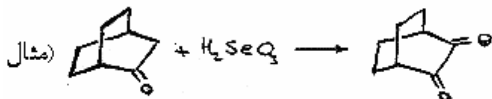
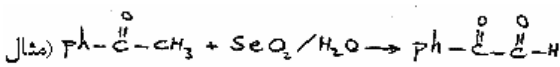


نکته (۱): به این واکنش، حذف γ نیز می‌گویند.

نکته (۲): اگر بجای OH⁻، OD⁻/D₂O استفاده شود محصول ترکیب زیر خواهد شد:

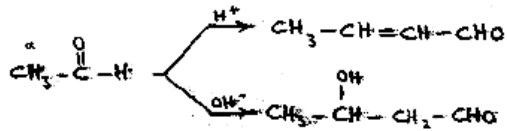
روش تهیه α-دی کتون:

اگر یک گروه کربونیل‌دار را با SeO₂ واکنش دهیم یک α-دی کتون بدست خواهیم آورد.

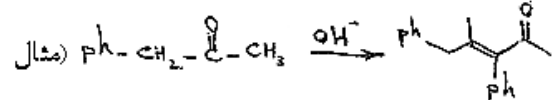


نکته: SeO₂ سمی است لذا از آن باندرد استفاده می‌کنند و برای همین از ترکیبات زیر می‌توان استفاده نمود:

تراکم آلدولی (Aldol Condensation): اگر آلدئید یا کتون پروتون α داشته باشد می‌تواند در این واکنش شرکت کند.

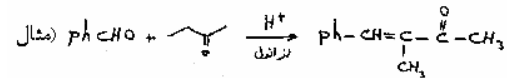
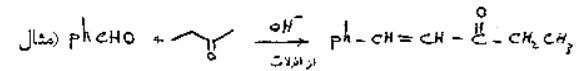
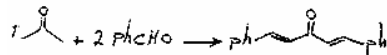
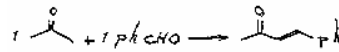


x آنولات در جایی تشکیل می‌شود که تعداد گروه آلکیل کمتر یا کشنده بیشتر باشد اما انول در جایی تشکیل می‌شود که تعداد گروههای آلکیل بیشتری وصل باشند.

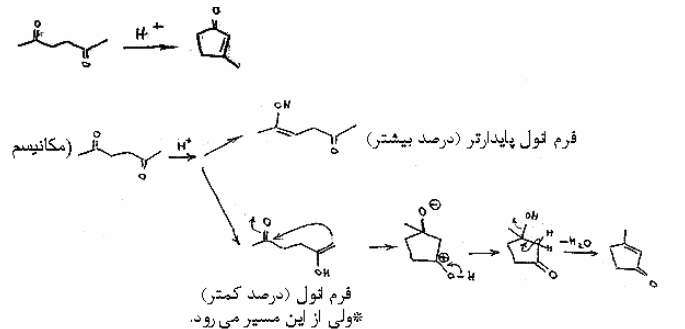


x در محیط قلیایی اگر مزدوج شدن زیاد باشد (بیش از چهار اتم) حذف آب در محیط قلیایی نیز صورت می‌گیرد چون سطوح انرژی به هم نزدیک شده و پایدار می‌شود لذا تمایل به حذف آب زیاد است. (بنابراین محصول چه در محیط قلیایی و چه در محیط اسیدی یکسان خواهد بود).

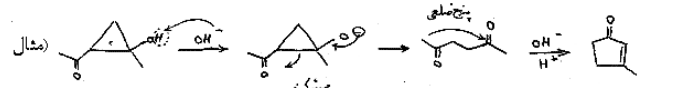
تراکم‌های آلدولی متقاطع (Cross Aldol Condensation):



- سرعت آنها از بین مولکولی بیشتر است (به شرطی که حلقه پنج یا شش عضوی تشکیل گردد و حلقه بزرگتر یا کوچکتر تشکیل نمی‌شود چون دشوار است).



x فرم انولی پایدارتر است که تعداد گروه آلکیل بیشتری دارد ولی واکنش از مسیر انولی پیش می‌رود که درصد کمتر (کم پایدارتر) دارد پیش می‌رود تا حلقه پنج ضلعی تشکیل گردد ولی اگر از درصد بیشتر پیش برود حلقه سه ضلعی بایستی بوجود آید که ناپایدار بوده و هرگز تشکیل نمی‌گردد.

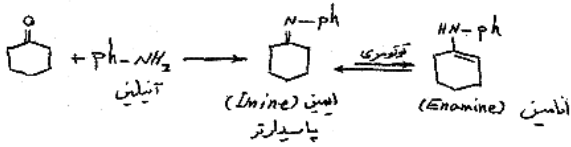


در این مثال بالا حلقه سه تایی ناپایدار به یک حلقه پنج ضلعی پایدارتر تبدیل شده.

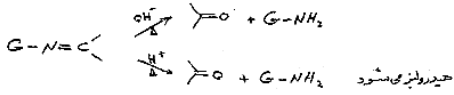
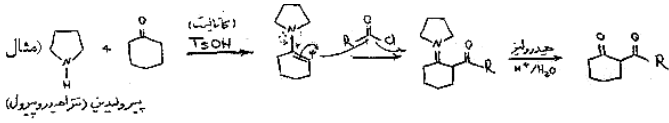


تراکم‌های شبه آلدولی:

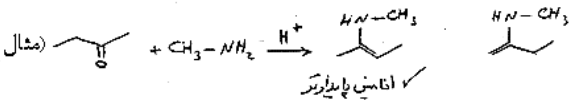
شبه آلدولی می‌گوییم چون ترکیبی که پروتون اسیدی دارد آلدئید یا کتون نیست.



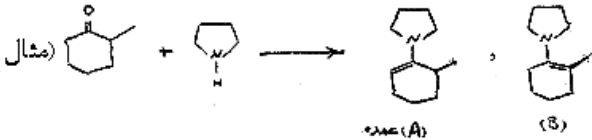
- انامین‌ها کاربرد گسترده‌ای در سنتز دارند:



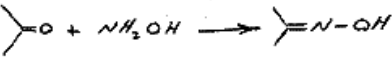
توجه: برای کتونهای متقارن مثل استون و سیلوکسازون و... تفاوتی نمی‌کند که از کدام طرف انامین بدهند.



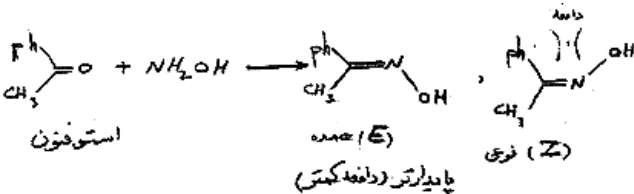
نکته: انامینی پایدارتر است که تعداد گروه آلکیل بیشتری به آن متصل باشد (مثل انول)



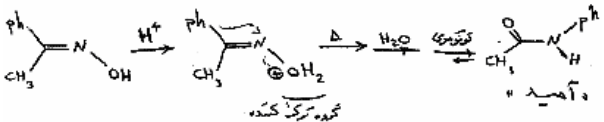
۱- طبق نکته‌ای که ذکر شد باید ترکیب (B) پایدار باشد اما محصول (A) عمده است و پایدارتر (اگر کتون حلقوی باشد این مشکل را داریم) این امر باعث شده که یک حسن در سنتز داشته باشیم:
 ۲- مشکل دیگر، تشکیل اکسیم است، که اگر یک آلدئید یا کتون با هیدروکسیل آمین واکنش دهد تشکیل اکسیم می‌دهد.



اکسیم‌ها دو فرم ایزومری E و Z دارند.

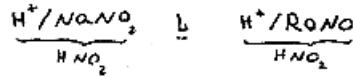


نوآوری بکمن: اگر OH اکسیم‌ها را به گروه‌های ترک کننده تبدیل کنیم نوآوری بکمن انجام می‌شود می‌توان این عمل را با استفاده از اسید سولفوریک غلیظ یا SOCl_2 , PCl_3 , PCl_5 , CoCl_3 , Ac_2O انجام داد. معمولاً اگر عامل حساس به محیط اسیدی نداشته باشیم از اسید سولفوریک استفاده می‌کنیم. (مثلاً آن عمل حساس اپوکسید باشد چون نسبت به اسید، شکسته می‌شود).

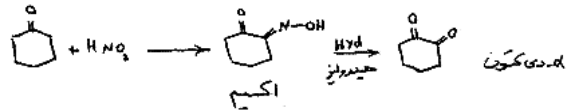


- اگر حرارت دهیم گروه آنتی نسبت به OH مهاجرت کرده و گروه ترک کننده را بیرون می‌اندازد. (پس محصول نوآوری بکمن، آمید است) (ترتیب مهاجرت $\text{H} > \text{Ph} > \text{R}$)
 چند نکته:

- همیشه گروه آنتی مهاجرت می‌کند
- مهاجرت با حفظ کنفگراسیون انجام می‌شود.
- فنیل سریعتر از آلکیل مهاجرت می‌کند.
- گروه‌های دهنده در موقعیت ارتو یا پارای فنیل، سرعت مهاجرت را افزایش می‌دهند ولی کشته برعکس.
- آمیدی که تشکیل می‌شود (محصول) اکسیژن آن از آب (در محیط) می‌آید به اکسیژنی که در ابتدا در مولکول بوده.

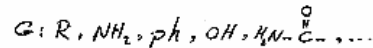
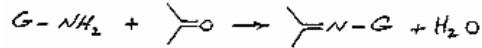


- اسید نیترو (HNO_2) با گروه‌های کربونیل تولید اکسیم می‌نماید:



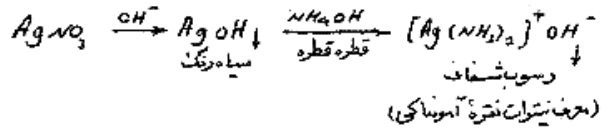
- این واکنش یک مرحله اضافی‌تر دارد و آن هیدرولیز اکسیم است (اما خطر جانبی ندارد) که α -دی کتون بدست می‌آید.

واکنشهای کتونها با G-NH_2 :

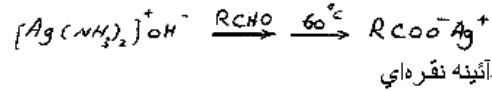


تمایز آلدئیدها از کتونها از (روش تشخیص):

۱- تست تولنس (Tollens test): این معرف را باید تازه تازه بکار برد (چون انفجاری است)



x اگر آمونیاک در محیط زیاد باشد آلدئید ما به امین تبدیل خواهد شد. لذا نباید NH_4OH یکبار اضافه کرد و قطره قطره اضافه می‌نماییم.



تشکیل آئینه نقره‌ای ← آلدئید است.

عدم تشکیل این آئینه ← آلدئید نیست.

نکته: ترکیباتی که به این تست تولنس جواب مثبت می‌دهند عبارتند از:

- ۱- α -هیدروکسی کتونها (R-CO-CH(OH)-R)
- ۲- هیدروکسیل آمین‌ها (RNHOH یا NH_2OH)
- ۳- Ph-NH-NH-Ph - Ph-NH-NH_2

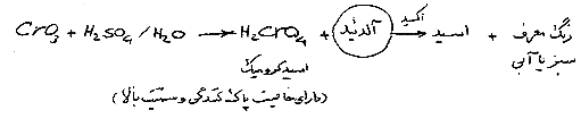
۲- تست بندیکت (Benedict test): که سترات مس II معرف آن است.

۳- تست فهلینگ (Fehling test): ترکیباتی که تست تولنس به آنها جواب مثبت می‌دهد فهلینگ نیز جواب می‌دهد.

۴- تست فوشین: به آلدئیدها جواب مثبت می‌دهد.

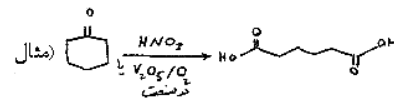
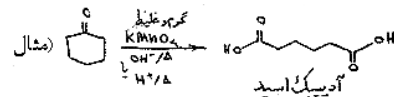
۵- تست بی‌سولفیت سدیم: NaHSO_3 اگر با کک احیا کنیم تیوسولفات بدست می‌آوریم. این ترکیب را اگر به آلدئیدها یا کتونهای کوچک (مثل استون) اضافه کنیم رسوب سفید رنگی ظاهر می‌شود این رسوب یک نمک بوده که در آب حل می‌شود ولی در حلال آلی رسوب می‌دهد.

۶- تست کرومیک اسید:

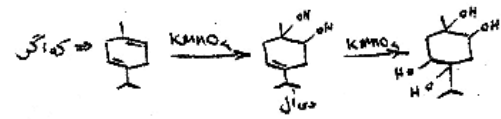
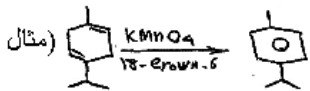
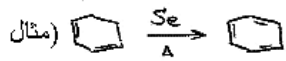


x کتونها این واکنش را انجام نمی‌دهند.

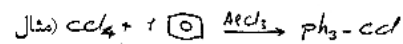
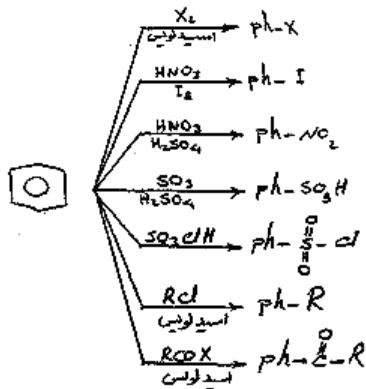
- اکسایش کتونها خیلی سخت‌تر از اکسایش آلدئیدهاست. KMnO_4 سرد و رقیق براحتی آلدئید را اکسید می‌کند ولی بر روی کتون‌ها بی‌اثر است.



کاربرد بعضی از ترکیبات مشتق شده از آلدئید و کتون:

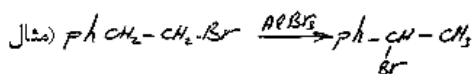
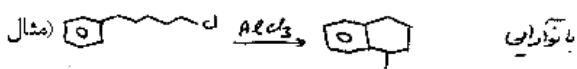
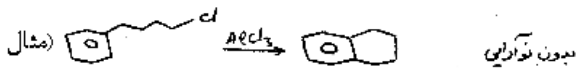


واکنش‌های بنزن:

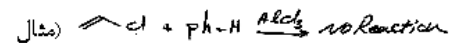
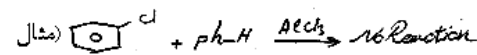


- در مثال اخیر Cl کنده نمی‌شود که جایش Ph بجسید چون ممانعت فضایی زیاد می‌شود (ولی می‌توان بجای Ph چیز دیگری که ممانعت کمتری دارد بجسید).

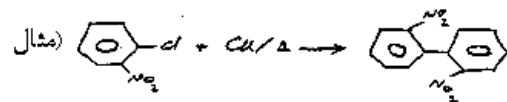
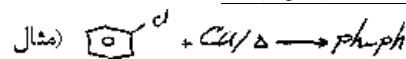
- یکی از محدودیت‌های واکنش‌های فریدل کرافتس انجام نوآرایی است.
 نکته: البته اگر حلقه ۵ تا ۶ تایی باشد فرصت برای نوآرایی کردن پیدا نمی‌شود ولی بزرگتر یا کوچکتر از آن نوآرایی می‌کند.



نکته: اگر هالوژنی روی باشد دوگانه یا حلقه بنزنی باشد هیچ اسید لویس قادر نیست آن هالوژن را جدا کند.



- هالو بنزن‌ها در حضور مس و حرارت (Cu/Δ) بی‌فیل می‌دهند:



بهترین کشورها: حلقه‌ها عمود بر هم هستند.

ترکیبات آروماتیک:

سه اصطلاح داریم: آروماتیک، آنتی آروماتیک، غیر آروماتیک

سیستم‌های آروماتیک بسیار پایدارند و آنتی آروماتیک بسیار ناپایدارند و غیر آروماتیک بینابین‌اند.
 ۱- آروماتیک:

(۱) از قاعده هوکل پیروی کند (4n+2) الکترون غیر مستقر داشته باشد.

(۲) رزنانس کامل داشته باشد و مانعی در رزنانس وجود نداشته باشد.

(۳) مسطح باشد.

۲- آنتی آروماتیک:

(۱) تعداد الکترونهای آنها 4n باشد. (وجود خارجی ندارند)

(۲) مسطح باشد.

(۳) رزنانس کند.

۳- غیر آروماتیک:

(۱) ممکن است 4n یا 4n+2 الکترون داشته باشد.

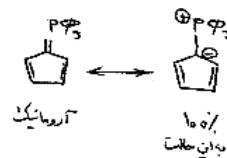
(۲) ممکن است رزنانس یا مسطح نباشد.

(۳) گاهی تعداد الکترونها نه 4n است و نه 4n+2.

- سر دسته ترکیبات آروماتیک بنزن است. چند نمونه از ترکیبات آروماتیک، آنتی آروماتیک و غیر آروماتیک را ذکر می‌کنیم:

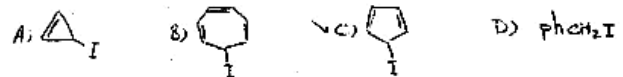
<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem> آروماتیک	<chem>C1=CC=C1</chem> آنتی آروماتیک	<chem>C1=CC=CC=C1</chem> آروماتیک
<chem>C3H3+</chem> آروماتیک	<chem>C7H7+</chem> آنتی آروماتیک	<chem>C7H7+</chem> آروماتیک
<chem>C1=CC=CC=C1</chem> غیر آروماتیک	<chem>C1=CC=C1</chem> آروماتیک	<chem>C1=CC=CC=C1</chem> آروماتیک

نکته: ترکیب زیر آروماتیک اند:



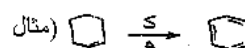
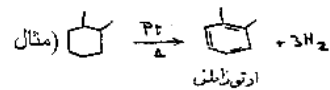
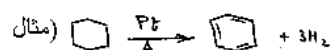
- گفته بودیم فسفر تمایل دارد بصورت ایلید باشد چون سیستم آروماتیک پایدار است لذا با هیچ آلدئید یا کتون این ترکیب واکنش نمی‌دهد.

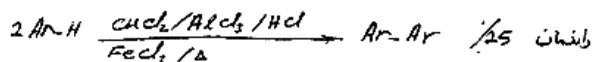
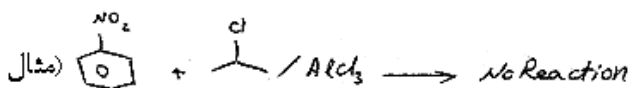
مثال: کدامیک از ترکیبات زیر با AgNO3 رسوب نمی‌دهند:



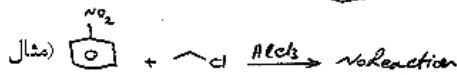
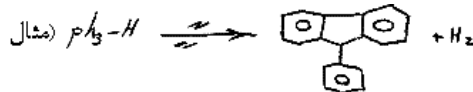
چون اگر I کنده شود سیستم آنتی آروماتیک می‌شود.

بنزن و راه‌های تهیه آن:

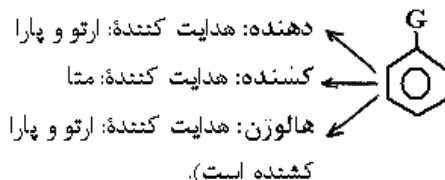




- البته اگر واکنش درونی مولکولی باشد راندمان بالاتر است.



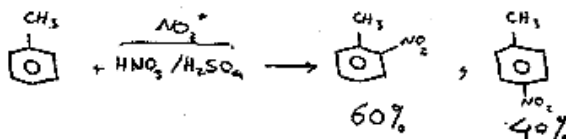
- اگر روی حلقه استخلافی باشد:



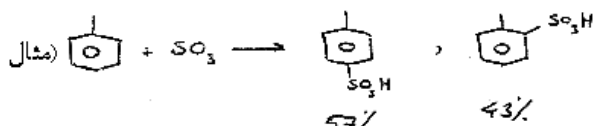
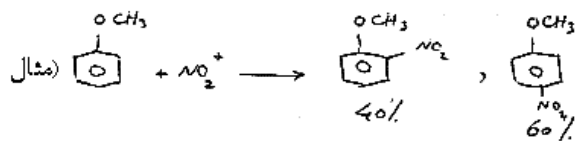
نکته: برای اینکه بدانیم محصول عمده ارتو است یا پارا باید به دو نکته زیر توجه کنیم:

حجم G و حجم الکتروقیل وارد شونده: (۱) اگر G حجیم باشد ← پارا
(۲) اگر الکتروقیل حجیم باشد ← پارا

یک واکنش رفرنس (مرجع)!

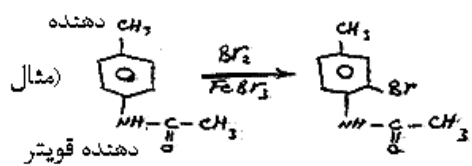
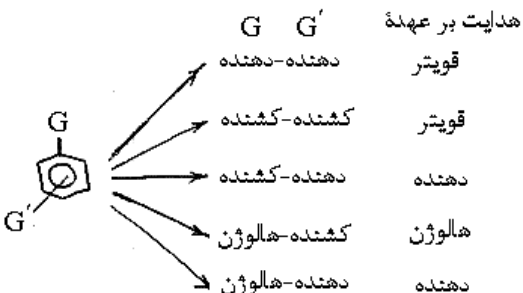


منظور از واکنش مرجع: هر گروهی که از CH_3 بزرگتر باشد محصول عمده پارا است و یا هر گروهی که از NO_2 بزرگتر باشد. باز هم محصول عمده پاراست (ازدحام فضایی مقداری از درصد ارتو می‌کاهد).

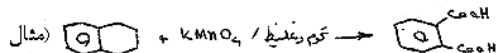
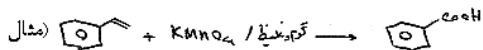
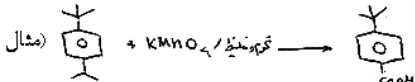
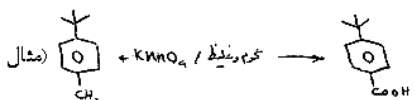


x واکنش سولفوناسیون حلقه‌های آروماتیک بی‌نظم‌ترین واکنش است لذا به دما حساسیت دارد و عمده و فرعی چندان تفاوتی از نظر مقدار درصد ندارند.

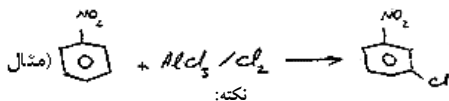
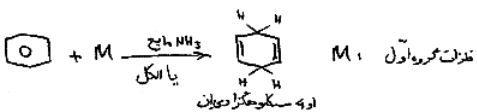
x حجم متیل برابر حجم کلر است.



گروه‌های آلکیلی که روی حلقه آروماتیک قرار گرفته‌اند اگر حداقل یک هیدروژن بنزیلی داشته باشند بوسیله معرف‌های (V_2O_5/O_2 ; $K_2Cr_2O_7/H^+$; $KMnO_4/\Delta/con.$) به $COOH$ اکسید می‌شوند.



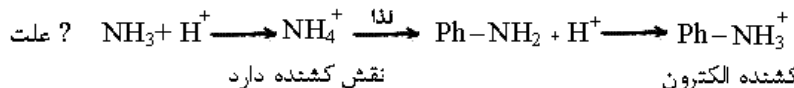
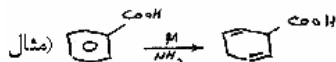
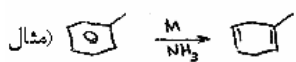
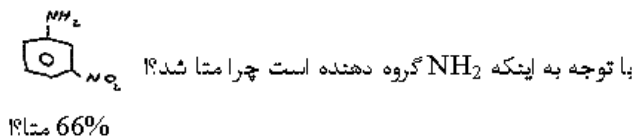
کاهش بیرج (Birch Reduction):



(۱) اگر گروه دهنده‌ای روی حلقه باشد افزایشی 2 و 5 داریم.

(۲) اگر گروه کشنده‌ای روی حلقه باشد افزایشی 1 و 4 داریم.

- عبارتی دیگر: اگر گروه دهنده‌ای داشته باشیم به پیوند دوگانه وصل می‌کنیم و اگر کشنده داشته باشیم به آن قسمتی که احیا شده وصل می‌کنیم.



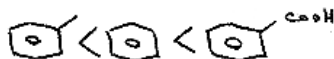
نقش کشنده دارد

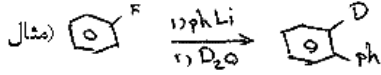
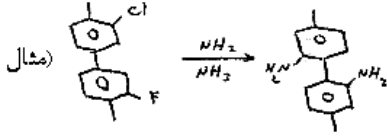
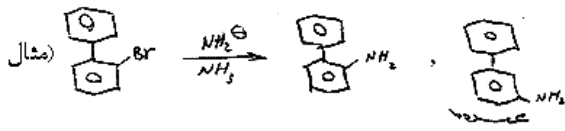
کشنده الکترون

x در حلقه‌هایی که گروه‌های کشنده روی حلقه قرار داشته باشد واکنش فریدل کرافتس رخ نمی‌دهد.

x اگر نیتروژن بصورت NH_2 , $R-NH$, NR_2 روی حلقه قرار داشته باشد واکنش فریدل کرافتس رخ نمی‌دهد زیرا اسید لوئیس به سرعت با این ترکیبات آمین واکنش کرده و اسید لوئیس از بین می‌رود (که این محدودیت واکنش فریدل کرافتس است).

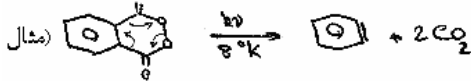
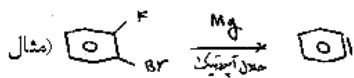
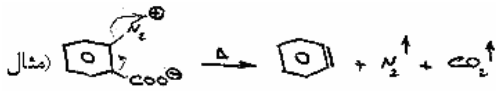
- سرعت کاهش بیرج:





x در همه موارد محصول عمده متا است.

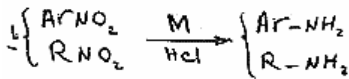
چند نمونه مثال کلی مهم:



آمینها:

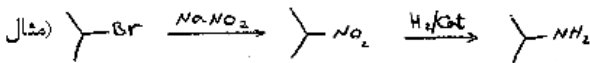
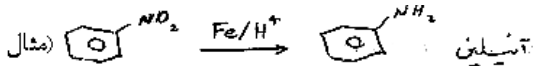
راههای تهیه آمینها:

۱- احیا گروههای نیترو:

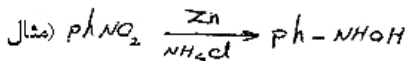


M: Fe, Sn, Zn, Al, ...

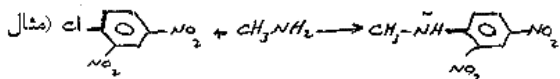
این واکنش یک واکنش قدیمی است که امروزه از H₂ / Cat استفاده می‌کنند.



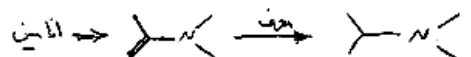
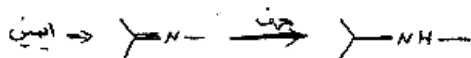
نکته: اگر به جای HCl از NH₄Cl استفاده شود واکنش در مرحله هیدروکسیل آمین متوقف می‌شود چون قدرت اسیدی NH₄Cl کم است لذا نمی‌تواند آنرا (OH⁻) بکند و ترک نماید.



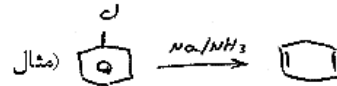
۲- واکنش آمونیاک و مشتقاتش با آلکیل هالیدهای نوع اول:



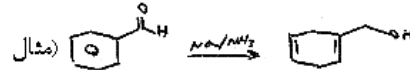
۳- احیاء ایمینو انامین‌ها:



معرفها: NaBH₃CN/H⁺, NaBH₄, LiAlH₄, H₂/ Cat



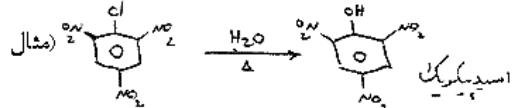
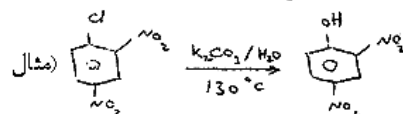
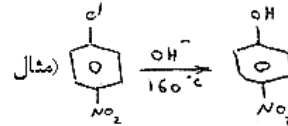
نکته: در مثال بالا چون سدیم در ابتدا کلر را بیرون می‌اندازد سپس تبدیل به بنزن شده آنگاه کاهش بیرج برای بنزن رخ خواهد داد.



نکته: در مثال بالا ابتدا آلدئید به الکل تبدیل شده (بنزیل الکل PhCH₂OH) سپس کاهش بیرج انجام می‌دهد.

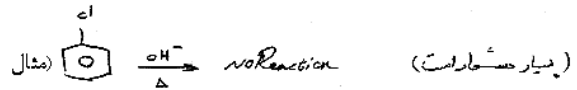
واکنشهای جانشینی توکلوفیلی روی سیستم آروماتیک (SNAr):

بنزن واکنشهای جانشینی و افزایشی نوکلوفیلی را به سختی انجام می‌دهد (ولی جانشینی الکتروفیلی را براحتی انجام می‌دهد).



وقتی که تعداد گروههای NO₂ بیشتر شود واکنش بهتر رخ می‌دهد.

x اگر بجای Cl و F قرار گیرد سرعت زیاد می‌شود و اگر Br بگذاریم سرعت کمتر می‌شود.



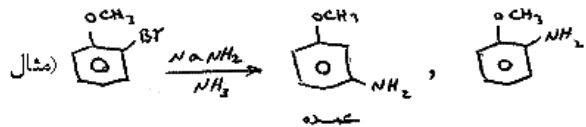
مکانیسم بنزاین:

- مکانیسم بنزاین برای ترکیب یا حلقه‌ای که هیدروژن α دارد رخ می‌دهد پس ترکیب روبرو واکنش بنزاین نمی‌دهد:



x اگر در آزمایشگاه باز قویتر مثل LiPh, LiR, RMgX, NH₂⁻ استفاده کنیم مکانیسم بنزاین انجام می‌شود.

نکته: وقتی بوسیله باز، بنزاین تولید شود مورد حمله خود باز موجود در محیط قرار می‌گیرد (چون حد واسط بسیار ناپایداری تولید می‌کند).

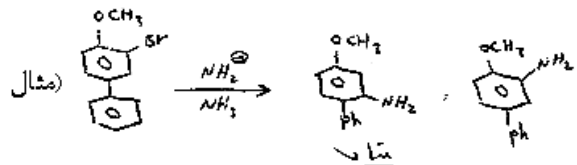


نکته:

(۱) اگر حلال پروتیک باشد، آنیون تشکیل شده در محیط، پروتون می‌گیرد.

(۲) اگر حلال آپروتیک باشد، بصورت گرانیون باقی می‌ماند تا از محیط به آن چیزی اضافه کنیم.

مکانیسم از طریق بنزاین است به جانشینی نوکلوفیلی.



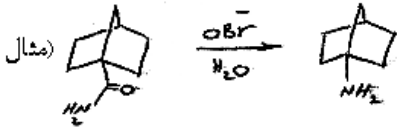
نکته: زمانی مکانیسم بنزاین نداریم که گروههای کشنده رزناسی در موقعیت ارتو و پارا باشند.

(ب) NO₂

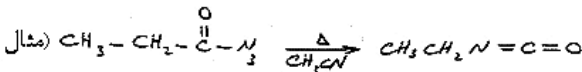
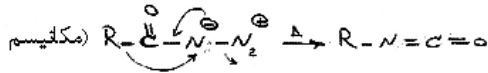
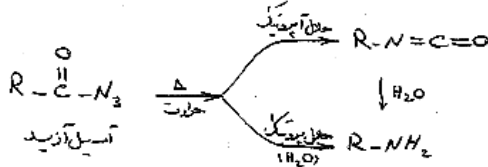
(د) OCH₃ هنده قوی ✓

(ف) Cl

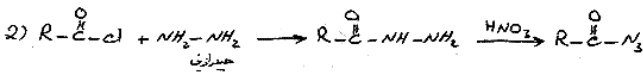
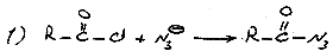
(ج) Me



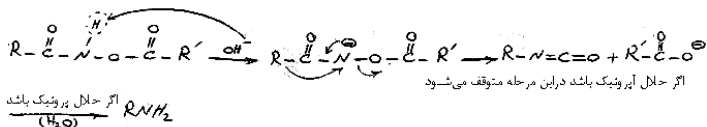
۹- نوآرایی کورتوس (آسیل آزیدها): این نوآرایی تمام ویژگیهای نوآرایی هافمن را دارد.



روش سنتز آسیل آزیدها:

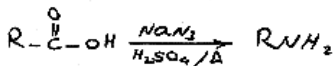


(۱۰) نوآرایی لوسن: این نوآرایی تمام ویژگیهای نوآرایی هافمن را دارد و یک ویژگی بیشتری که دارد اینست که هر چه R' کشندهتر باشد سرعت واکنش بیشتر است (چون ترک کننده بهتری می شود).

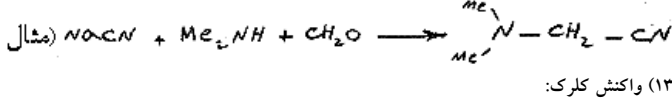
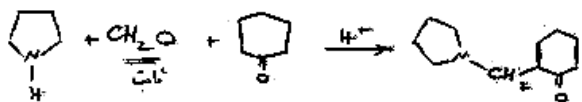


x اگر R'=CF₃ باشد نسبت به CH₃ سرعت واکنش بیشتر خواهد شد.

(۱۱) واکنش اشمنیت: این واکنش تمام ویژگیهای نوآرایی هافمن را دارد.

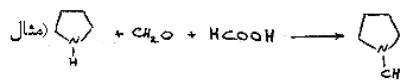
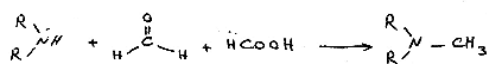


(۱۲) واکنش مانیک (مانیخ): در این واکنش آمینها به نوع بالاتر تبدیل می شود (1° ← 2° یا 2° ← 3°) که حتماً باید در واکنش فرم آلذید حضور داشته باشد.

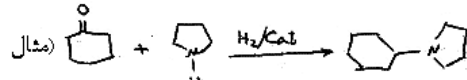
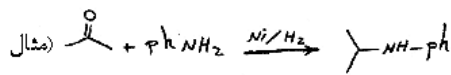
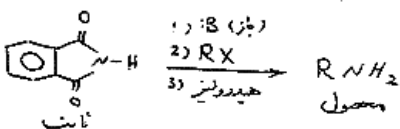


(۱۳) واکنش کلرک:

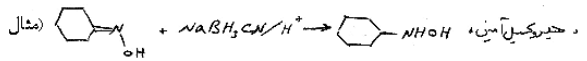
آمین نوع بالاتر → فرمیک اسید + فرم آلذید + آمین



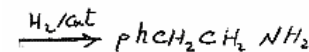
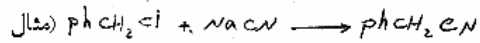
(۱۴) سنتز گابریل: این روش معروفترین و بهترین روش برای سنتز آمینهای نوع اول است.



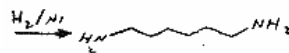
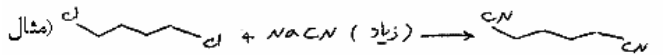
۴- احیاء اکسیمها: اکسیمها وقتی با H₂ / Cat یا LiAlH₄ واکنش کنند آمید نوع اول تشکیل می شود.



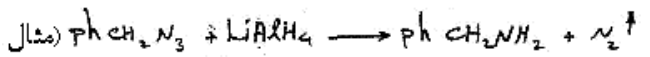
۵- احیاء ترکیبات سیانید: ترکیبات سیانید را با معرفهای احیا کننده قوی احیا می کنیم و به آمین نوع اول تبدیل می شوند.



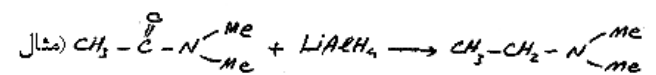
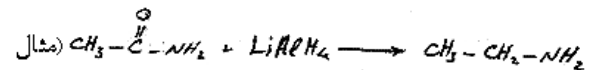
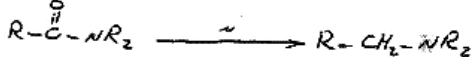
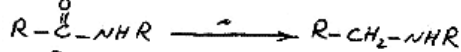
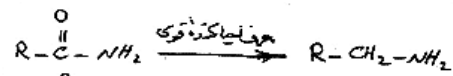
ویژگی این واکنش: آمین ما نسبت به آلکیل هالید اولیه یک کربن بیشتر دارد.



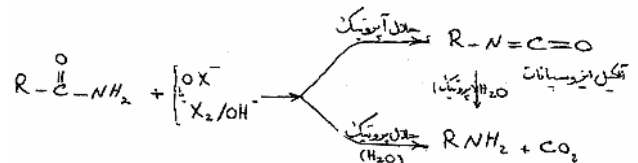
۶- احیاء آزیدها (N₃): آلکیل آزیدها به آمین نوع اول احیاء می شوند.



۷- احیاء آمیدها: وقتی که آمیدها با معرفهای احیا کننده قوی واکنش کنند به آمین احیا می شوند یعنی گروه کربونیل به CH₂ احیا می شود.



۸- نوآرایی هافمن:



ویژگیهای این واکنش هافمن:

(۱) اگر R کایرال باشد با حفظ کنفیگوراسیون پیش می رود.

(۲) آمیدهای آروماتیک سریعتر از آمیدهای آلیفاتیک در این واکنش شرکت می کنند یعنی:

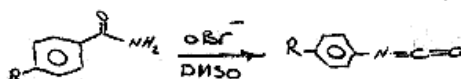
Ph-CO-NH₂ سریعتر از R-CO-NH₂ شرکت می کند.

زیرا: در حالیکه Ph مهاجرت می کند کربن چهار ظرفیت خودش را حفظ می کند ولی آلکیل در حالت گذار پنج ظرفیتی است.

(۳) گروههای دهنده در موقعیت ارتو و پارا سریعتر مهاجرت می کنند. (در نوآرایی پیناکول و بکمن داشتیم).

(۴) این یک نوآرایی درون مولکولی است نه بین مولکولی.

مثال: R در ترکیب زیر چه گروهی باشد تا بیشترین سرعت مشاهده شود؟



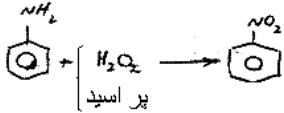
جواب) ترکیبی که اسیدینه کمتر (باز قویتر) دارد سریعتر هیدرولیز می شود. (A)
 نکته: هیدرولیز سولفونامیدها بسیار دشوارتر از آمید کربوکسیلیکها است.

xxx وقتی به آیلین آب و برم (Br₂ / H₂O) اضافه کنیم بدون نیاز به اسید لوئیس روی هر سه موقعیت حلقه، برم می نشیند.

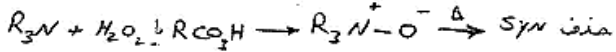
توجه: خانواده آیلین رنگ آب برم را بی رنگ می کنند.

- اگر SO₃H در موقعیت پارا و ارتو باشد با آب برم بی رنگ می شود.

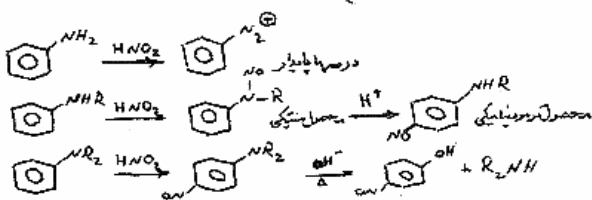
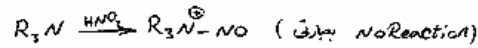
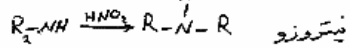
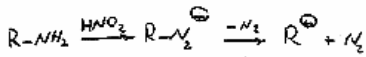
نکته: آیلین در واکنش با پر اسید یا آب اکسیژنه به نیترو بنزن تبدیل می گردد.



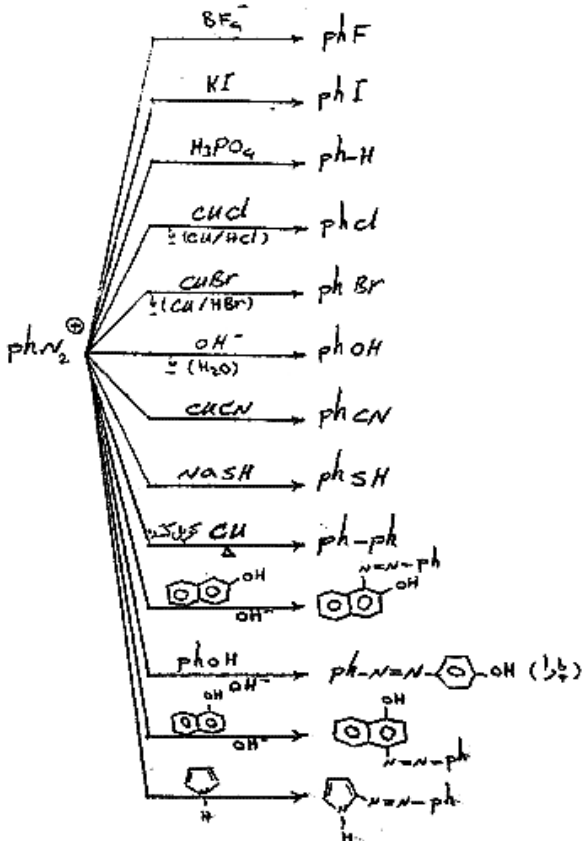
یادآوری: N-اکسیدها حذف را بصورت سین (Syn) انجام می دهند:



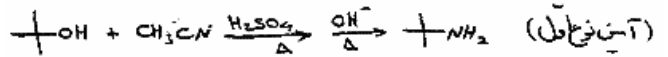
ترکیب آمینها با اسید نیترو:



- دیگر واکنشهای PhN₂⁺:



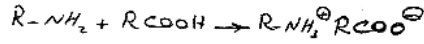
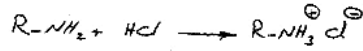
(۱۵) تهیه آمین از الکی که کربوکاتیون پایدارتر دهد.



xx این روش بهترین روش برای تهیه آمینهای نوع اول است که کربن آن نوع سوم است (که هیچ روش دیگری غیر از این روش وجود ندارد).

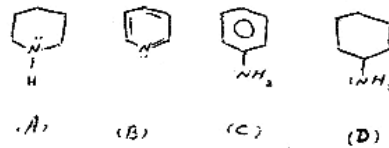
ترکیب شدن آمینها با اسیدها:

- آمینها قدرت بازی دارند و می توانند با اسیدها ترکیب شوند.



نکته: آمین آلیفاتیک از آمین آروماتیک قدرت بازی بیشتری دارد همچنین آمین آلیفاتیک نوع 2° از همه بازی تر است چون گروه آلیکلی اش از نوع 1° بیشتر است و ازدحام فضایی اش در نوع 3° کمتر است.

مثال: قدرت بازی آمینهای زیر را مقایسه کنید:

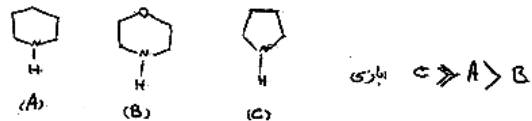


جواب: A > D > B > C



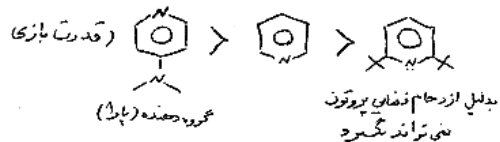
علت: نیتروژن روی پایه پل قرار دارد لذا نمی توان inversion کند بنابراین سریعتر در واکنش شرکت می کند و قدرت بازی بیشتری دارد از طرفی ممانعت فضایی کمتری دارد.

مثال: ترتیب قدرت بازی ترکیبات زیر را بنویسید:

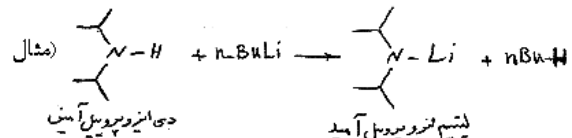
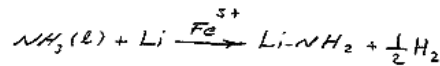


نکته: آمینهای آروماتیک بدلیل رزنانس نیتروژن با حلقه آروماتیک قدرت بازی کمتری دارند هر چه تعداد حلقه های آروماتیک متصل به نیتروژن بیشتر شود قدرت بازی بیشتر کاهش می یابد.

نکته: گروههای دهنده روی آمینهای آروماتیک در موقعیت ارتو و پارا قدرت بازی را افزایش می دهند و گروههای کشنده قدرت بازی را کاهش می دهند.



نکته: آمینها در مقابل بازهای قویتر از خودشان مانند RLi, RMgX, NaH, KH و فلزات گروه اول بعنوان پروتون دهنده عمل می کنند.

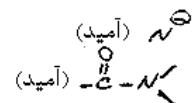


دی ایزوپروپیل آمین

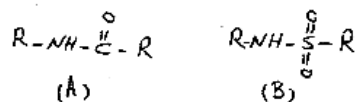
لیتیم نیترویدیل آمید

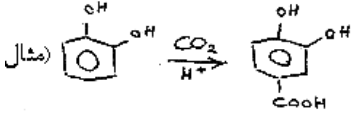
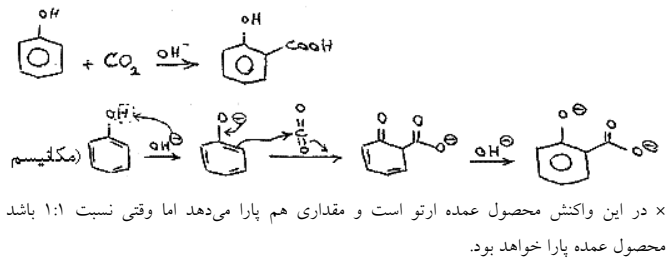
(LDA) باز بسیار قوی

توجه: در دو حالت از لفظ آمید استفاده می کنیم:

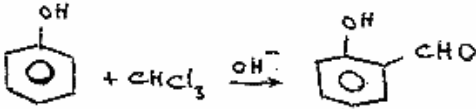


مثال: کدامیک از ترکیبات زیر را می توان سریعتر هیدرولیز نمود.





واکنش ریمر تیمن:

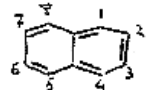


xx معرفهای زیر عامل آلدئیدی را روی حلقه آروماتیک قرار می‌دهند:

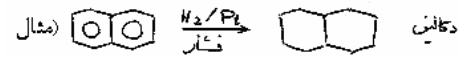
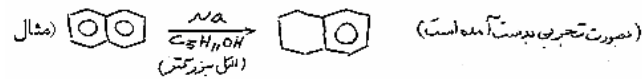
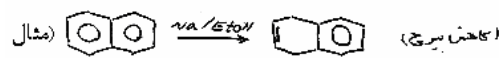
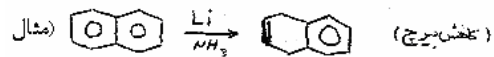
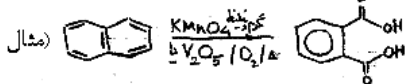
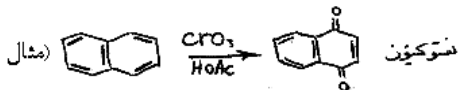
ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای:

در اینجا نفتالن، آنتراسن، فنانترون و آزلن مورد بررسی قرار می‌گیرند که تمام این ترکیبات آروماتیک می‌باشند.

نفتالن: این ترکیب با ۱۰ الکترون آروماتیک است و سه فرم رزناسی دارد (یک حلقه‌ای ← سه فرم رزناسی، سه حلقه‌ای ← چهار فرم رزناسی ...)

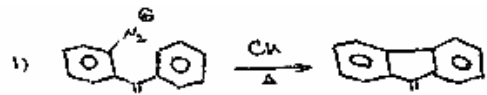
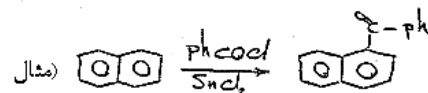
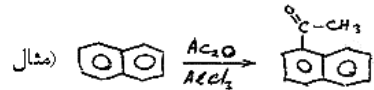
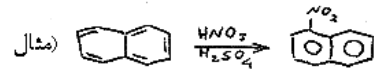


- این ترکیبات وقتی که در واکنش شرکت می‌کنند طوری عمل می‌کنند که حالت شش تایی بنزنی آسیب نبیند (حالت Sextet) چون مولکول مایل هستند تا آنجایی که ممکن است این حالت شش تایی بنزنی در درونشان بیشتر باشد لذا:



واکنشهای جانشینی الکتروفیلی نفتالن:

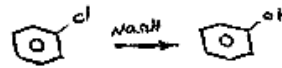
- نفتالن واکنشهای جانشینی الکتروفیلی را در موقعیت ۱ انجام می‌دهد (کرنهای وسط به آنها شماره تعلق نمی‌گیرد چون نه استخلاف می‌پذیرند و نه در واکنش شرکت می‌کنند).



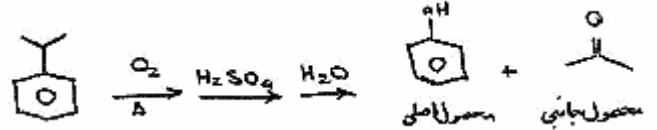
فنولها:

راههای تهیه فنولها:

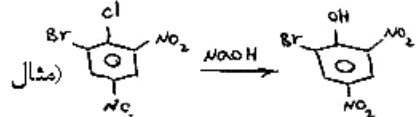
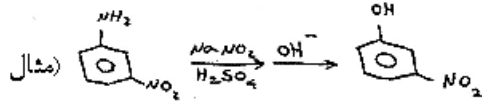
۱) واکنش کلرو بنزن با سود:



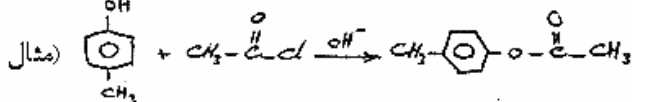
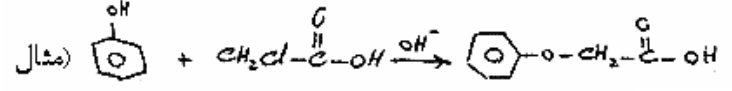
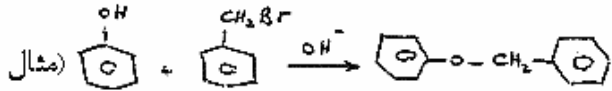
۲) روش کیومن:



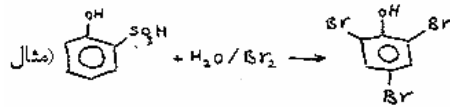
x وقتی که دهنده داشته باشیم حد واسط کربوکاتیونی پایدار شده و سرعت واکنش بیشتر می‌شود.



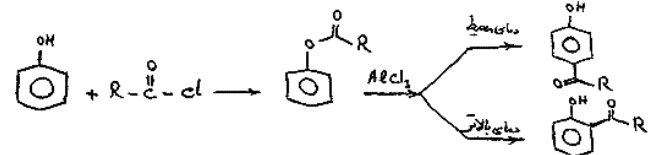
واکنشهای فنلها: قبلاً در این مورد گفته بودیم لذا فقط به مثال‌های زیر اکتفا می‌کنیم.



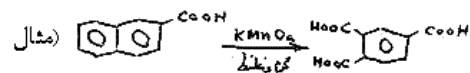
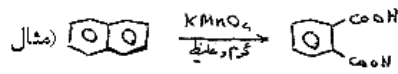
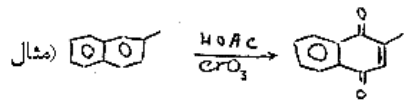
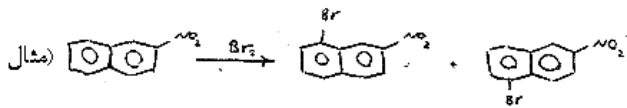
نکته: اگر گروه SO₃H در موقعیت ارتو یا پارا قرار داشته باشد در حین برم‌دار شدن با آب برم از روی سیستم آروماتیک حذف خواهند شد مثلاً:



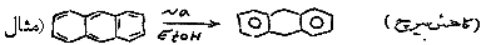
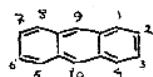
نوآرایی فرایز:



واکنش کلب:

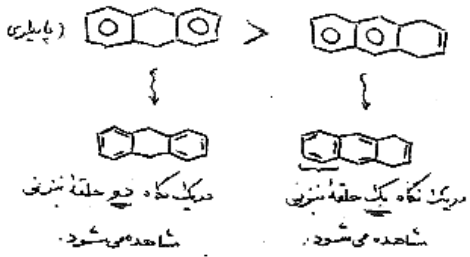


(۲) آنتراسن: ترکیبی است سه حلقه‌ای و با چهارده الکترون آروماتیک است و چهار فرم رزناسی دارد. این ترکیب تمام واکنشهای خود را در موقعیت 9 و 10 انجام می‌دهد (احیا-اکسیداسیون-کاهش بیرج و جانشینی ...)

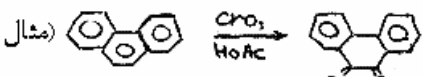
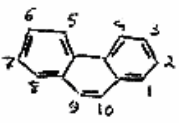


x چون سیستم تمایل دارد (قبلاً گفته بودیم) طوری عمل کند که دو حالت بنزنی (بعبارتی حداکثر حالت‌های بنزنی) را داشته باشد مثلاً ترکیب زیر یک حلقه بنزنی در آن دیده می‌شود لذا تشکیل نمی‌شود.

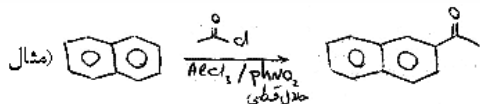
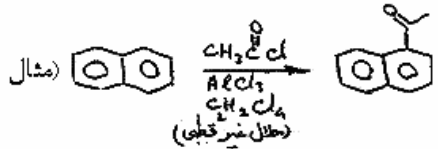
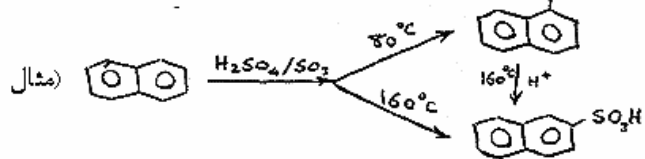
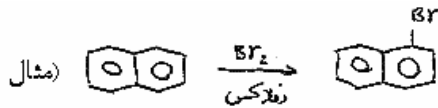
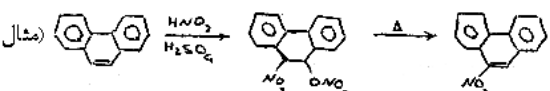
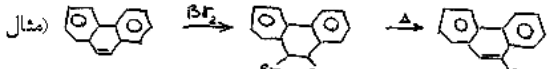
- آنتراسن برای آنکه واکنش جانشینی الکتروفیلی را انجام دهد ابتدا واکنش افزایشی در موقعیت 9 و 10 را انجام داده و سپس در اثر حرارت یا افزودن باز، به محصول جانشینی الکتروفیلی تبدیل می‌شود. مثال: پایدارترین دی هیدرو آنتراسن کدام است؟



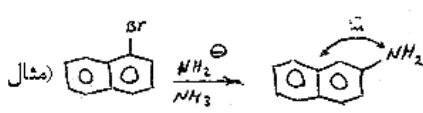
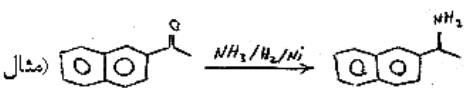
(۳) فناترن: این ترکیب آروماتیک پنج فرم رزناسی دارد و از آنتراسن پایدارتر است و همانند آنتراسن تمام واکنشها را در موقعیت 9 و 10 انجام می‌دهد.



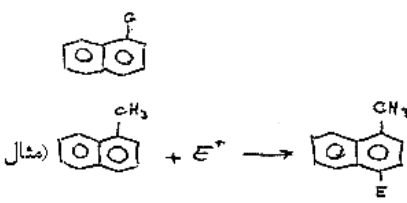
- فناترن همانند آنتراسن ابتدا واکنش افزایشی را انجام می‌دهد سپس جانشینی الکتروفیلی.



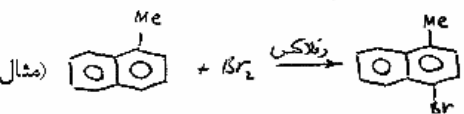
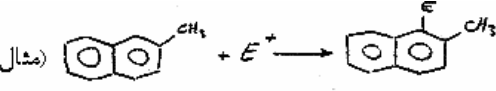
- حلال PhNO₂ قطبی بوده که با اسید لوئیس کمپلکس داده و حجیم می‌شود لذا استخلاف را در جایی خلوت (موقعیت ۲) جایگزین خواهد کرد.



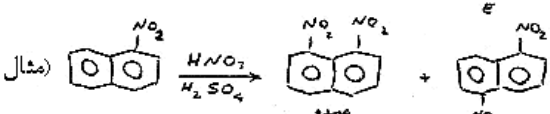
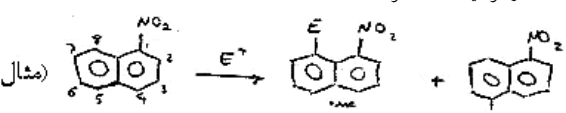
در مثال اخیر ابتدا بنزین می‌گیریم سپس می‌بایست NH₂ در موقعیت متا قرار گیرد. نکته: اگر گروه دهنده همان حلقه‌ای که به آن متصل است فعال می‌باشد و اگر کشنده باشد حلقه خویش غیر فعال و حلقه مجاورش فعال خواهد بود.



نکته: (۱) اگر دهنده در موقعیت 1 باشد الکتروفیل در موقعیت 4 جایگزین می‌شود.
 (۲) اگر دهنده در موقعیت 2 باشد الکتروفیل در موقعیت 1 جایگزین می‌شود.

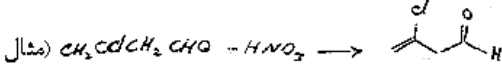
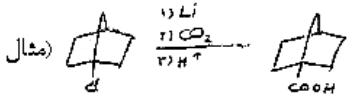
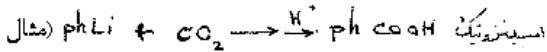


نکته: حال اگر گروه کشنده روی حلقه باشد (در موقعیت 1) الکتروفیل بعدی (E⁺) به موقعیت 5 و 8 هدایت می‌شود (که در موقعیت 8 محصول عمده است).

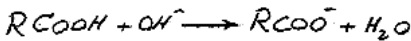


نکته: اگر گروه کشنده در موقعیت 2 باشد الکتروفیل بعدی (E⁺) به موقعیت 5 و 8 هدایت می‌شود و راندمان محصولات بسیار بهم نزدیک است.

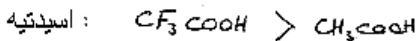
(۳) افزایش معرف گرینارد به CO₂: (البته از ارگانولیتیم نیز می توان استفاده کرد).



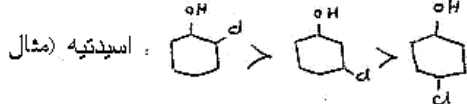
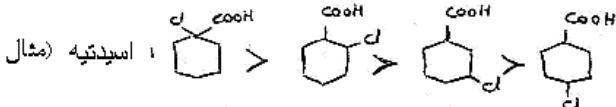
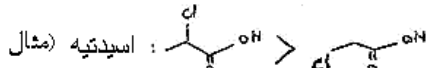
واکنشهای کربوسیلیک اسیدها:



x هر چه R کشنده تر باشد اسیدیتیه بیشتر است (کمتر pKa) و سرعت واکنش بیشتر می شود.

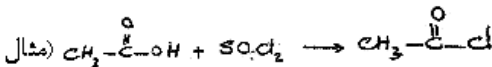
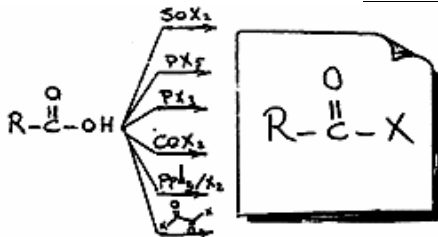


x هر چه گروههای کشنده به مرکز واکنش نزدیکتر باشند اسیدیتیه بیشتر است.



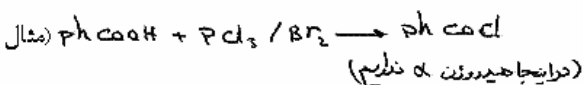
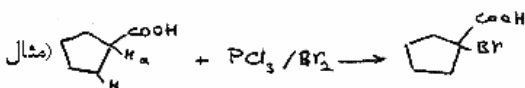
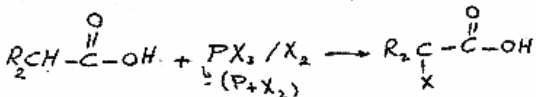
نکته: گروههای کشنده بر روی حلقه بنزویک بخصوص در موقعیت ارتو و پارا باعث کاهش اسیدیتیه می شوند اما در موقعیت ارتو باعث ارتو باعث افزایش اسیدیتیه می شوند (بر خلاف انتظار).

تبدیل کربوسیلیک اسیدها به آسید هالیدها:



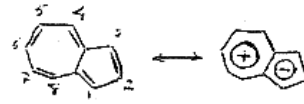
واکنش هل-ولهارد-زایلنسکی:

شرط ← کربن α، هیدروژن داشته باشد.

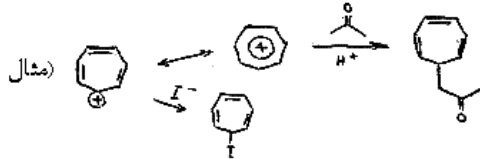
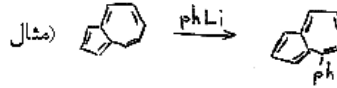
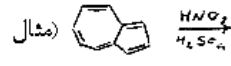


x اگر سوکسینیک اسید (CH₂(COOH)₂) را با اتیلرید استیک حرارت دهیم اتیلرید حلقوی بدست می آید.

(۴) آزلون: این ترکیب آروماتیک از نفتالین ناپایدار است (چون نفتالین از نظر شباهت به بنزن نزدیکتر است).



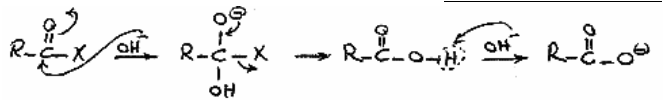
نکته: آزلون واکنشهای جانشینی الکتروفیلی را در موقعیت 1 انجام می دهد و واکنشهای جانشینی نوکلئوفیلی را در موقعیت 4 انجام می دهد. (اولین ترکیبی که هر دو واکنش جانشینی را انجام می دهد).



کربوسیلیک اسیدها و مشتقات آنها:

راههای تهیه کربوسیلیک اسیدها:

(۱) هیدرولیز مشتقات آسید هالید:

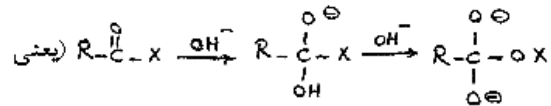


چند نکته:

(۱) هر چه R کشنده تر باشد سرعت هیدرولیز بیشتر است (چون بار مثبت را تشدید می کند).

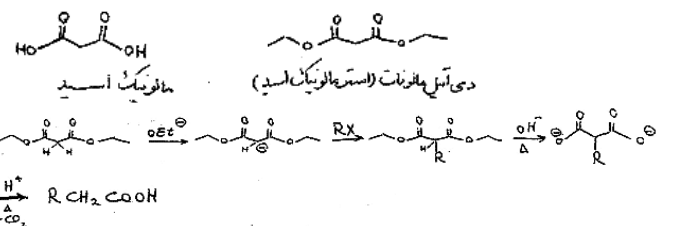
(۲) سرعت هیدرولیز هالوژنها از همه بیشتر است.

(۳) هیدرولیز این مشتق وقتی صورت می گیرد که مرتبه واکنش نسبت به سود 2 باشد (یعنی 2 مول سود می خواهیم).



- اگر X ما NR₂ باشد سرعت کمتر است (چون نسبت به OH ترک کننده خوبی نیست).

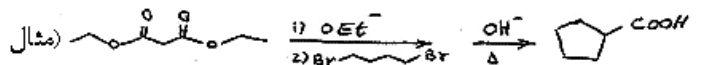
(۲) استفاده از استرمالونیک اسید:



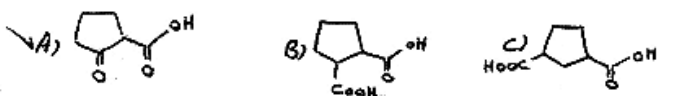
چند نکته:

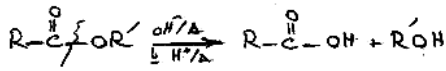
(۱) حذف CO₂ در محیط قلیایی بسیار مشکل است چون اگر در محیط قلیایی حذف انجام شود دی آنیون (R-CH=CH(OH)₂) بوجود می آید اما در محیط اسیدی کربونیل پروتونه شده و به هیچ آنیونی منتهی نمی شود.

(۲) ترکیباتی CO₂ از دست می دهند که به کربن α آنها گروههای کشنده رزنانسی متصل باشد.

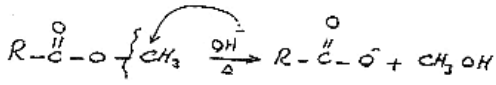


مثال: کدامیک از ترکیبات زیر سریعتر CO₂ از دست می دهند؟

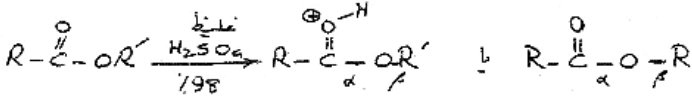




نکته مهم: اما اگر R' متیل باشد OH⁻ می‌تواند مستقیماً به متیل حمله نماید و نمک کربوکسیلات بعنوان گروه ترک کننده خارج شود.



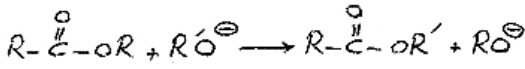
- اما اگر استر را در محیط اسیدی غلیظ حرارت دهیم (آب نباشد) استرها به شکل زیر (یعنی اکسیژنهای پروتونه) هستند.



- در نتیجه پیوند α و β خواهد شکست و اگر R' کربوکاتیون پایدار دهد بیشتر شکست β صورت خواهد گرفت ولی اگر R' متیل باشد (R'=CH₃) فقط شکست α مشاهده خواهد شد و در بقیه موارد هر دو شکست ممکن است.

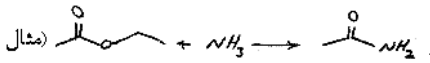
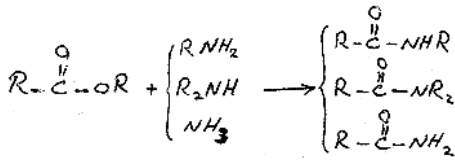
واکنش استرها:

(۱) واکنش ترانس استریفیکاسیون:

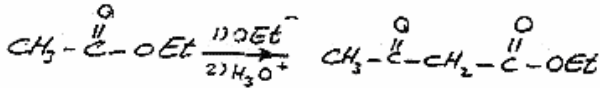


این واکنش معمولاً در واکنشهای درون مولکولی مشاهده می‌شود.

(۲) واکنش آمینولیز استر:

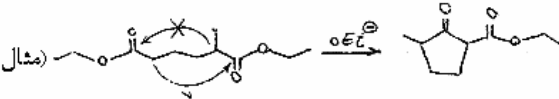
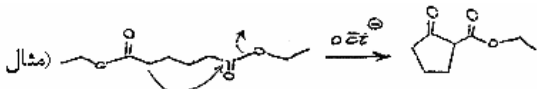


(۳) تراکم کلایزن: استری که هیدروژن α دارد اگر بوسیله یک بار حرارت داده شود این واکنش رخ می‌دهد. معمولاً برای اجتناب از واکنشهای جانبی باز استفاده شده از جنس الکل بخش استرهاست.

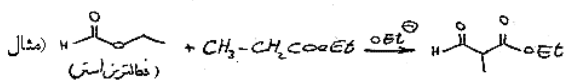
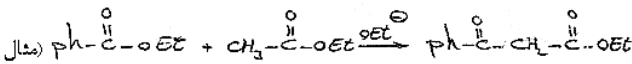


نکته: واکنش کلایزنی که ازدحام فضایی دارد در محیط قلیایی ناپایدار است و به استر اولیه هیدرولیز می‌شود.

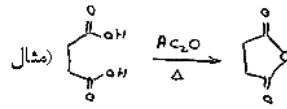
تراکم کلایزن درون مولکولی:



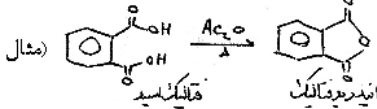
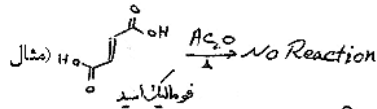
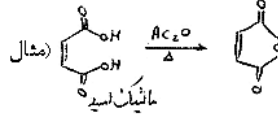
تراکم کلایزن مقاطع:



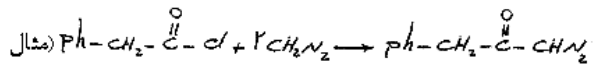
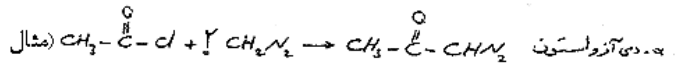
نکته: کتونهای که پروتون α دارند دارای اسیدیته بیشتری نسبت به پروتون α استرها هستند در نتیجه می‌توانند در تراکم کلایزن شرکت کنند.



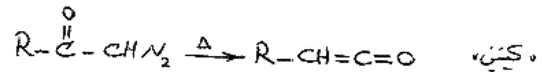
لذا در اینجا دیگر ماده آنگیر ما همان انیدرید استیک خواهد بود



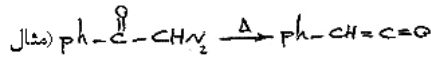
x در ترکیب (A) دو عامل اسیدی به دو پیوند دوگانه وصلند و فاصله آنها بهم نزدیک نیست ولی در ترکیب (B) دو عامل اسیدی به یک پیوند دوگانه وصلند و لذا فاصله آنها بهم نزدیک است و انیدرید تشکیل می‌دهند.



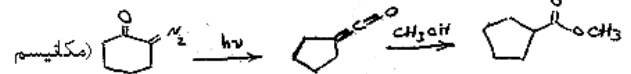
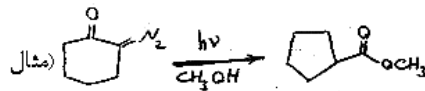
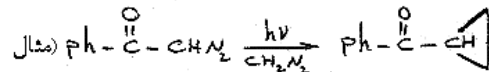
کاربرد α-دی آروکتونها:



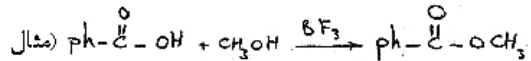
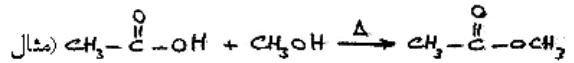
این واکنش تمام ویژگیهای نوآرایی هافمن را دارد (شبه واکنش کورتیوس)



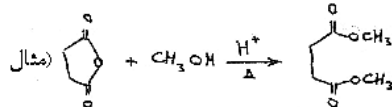
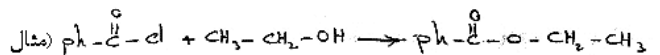
نکته: در این واکنش بجای Δ می‌توان Cu/Δ یا Ag₂O/Δ یا hv نیز استفاده کرد:



واکنش استری شدن:



x برای اینکه واکنش سریعتر انجام شود از فعالترین مشتق اسیدها (آسیل هالید) استفاده می‌شود.

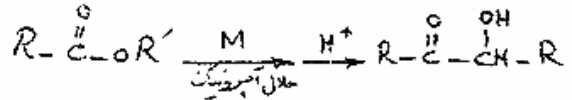


هیدرولیز استرها:

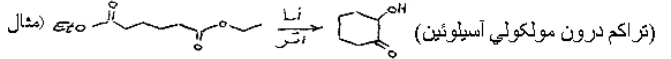
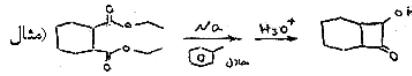
- استری که ازدحام فضایی آن زیاد باشد سرعت هیدرولیز آن کند است (وبلکس)

xx هیدرولیز استرها در هر دو محیط صورت می‌گیرد (در هر محیط اگر R' کارپارال باشد کنفوگراسیون آن عوض نمی‌شود چون بطور کلی حمله به آن صورت نمی‌پذیرد و حمله به گروه کربونیل است).

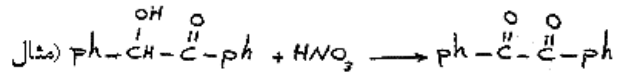
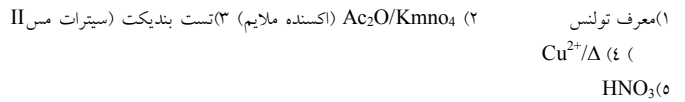
جواب) این ترکیب اگر رزنانس بکند به امید جواب می دهد لذا چون رزنانس نمی کند پس به آمیدها جواب نمی دهد بنابراین این ترکیب هم به تست کتون و هم آمین جواب می دهد (چون قسمت کتونی و آمینی آن با هم در ارتباط نیست و هر کدام جداگانه به تست خاص خود جواب می دهد)



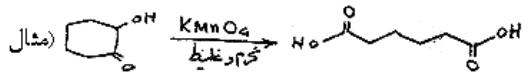
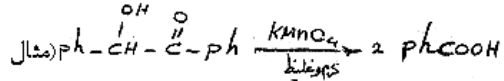
- با این روش حتی توانسته اند که حلقه های چهارتایی بسازند.



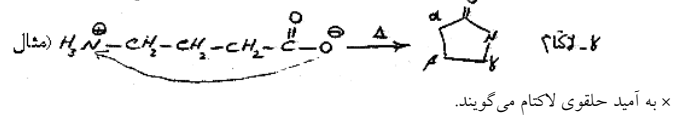
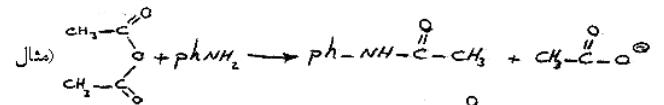
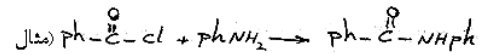
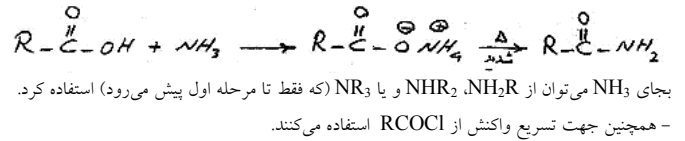
α- هیدروکسی کتونها با معرف های زیر به α-دی کتون اکسید می شوند:



نکته: اکسید آسیون شدید α- هیدروکسی کتونها منجر به تشکیل دو مول اسید خواهد شد.

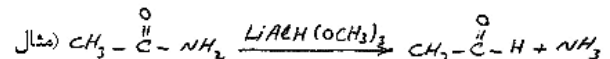
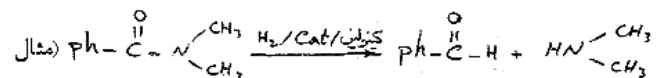
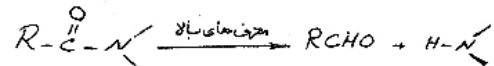
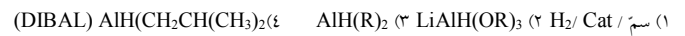


آمیدها:



احیا شدن آمیدها بوسیله معرف های ضعیف:

- احیا شدن آمیدها بوسیله معرف های زیر به آلانید منتهی می شود.



مثال: ترکیب روبرو:



(ب) به تست آمیدها جواب می دهد.

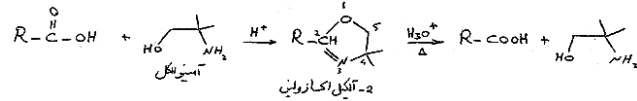
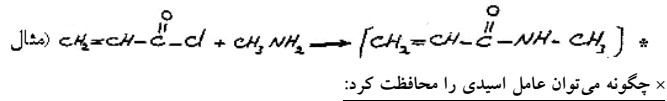
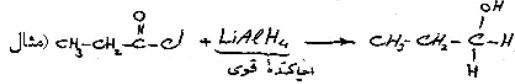
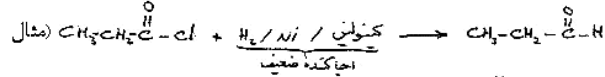
(الف) به تست کتونها جواب می دهد

(د) هم به تست کتونها و هم آمینها جواب می دهد ✓

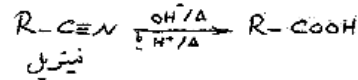
(ج) به تست آمین ها جواب می دهد

آسیل هالیدها:

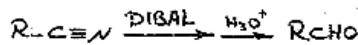
احیا شدن آسیل هالیدها: احیا کردن آسیل هالیدها به آلانید یا الکل منتهی می شود اگر از احیا کننده های ضعیف استفاده شود در مرحله آلانیدی متوقف می شود اما اگر احیا کننده قوی باشد به الکل احیا می شود.



نکته: R-CN جزو مشتقات اسیدهاست چون وقتی که هیدرولیز می شود اسید می دهد (چه در محیط اسیدی و چه در محیط بازی).

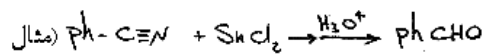
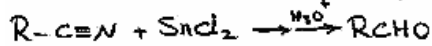


احیاء نیتریل ها بوسیله معرف های احیا کننده ضعیف:

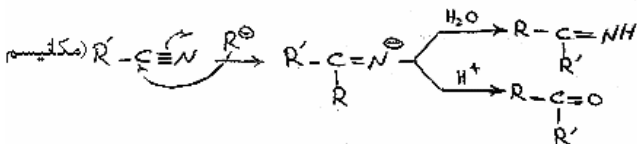
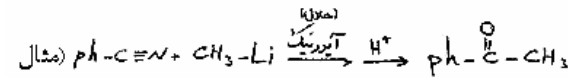
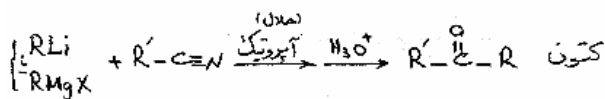


احیاء استفان (Stephen Reduction):

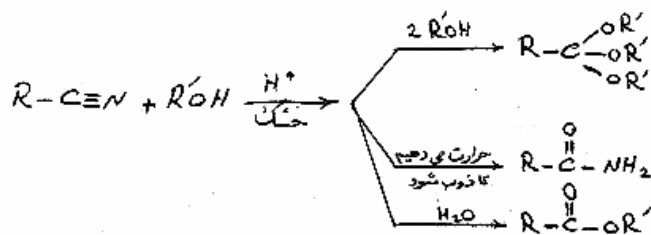
- در واکنش استفان: نیتریل به آلانید تبدیل می شود.



- تبدیل نیتریل به کتون:



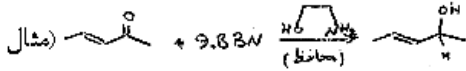
ترکیب نیتریل ها با الکل در اسید خشک:



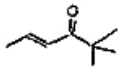
نکته: ارتواسترها به معرف گرینارد حساستند.

۵. B_2H_6 تمایل زیادی دارد که عامل های اسیدی را احیا نماید.

۶. $RMgX$ و RLi افزایش ۱ و ۲ می دهند.



یادآوری: کنونهایی که ازدحام فضایی دارند با $RMgX$ واکنش نمی کنند ولی با RLi واکنش می کنند.
 x وقتی راه برای افزایش ۱ و ۲ بسته باشد (ازدحام) سیستم از طریق افزایش ۱ و ۴ (مایکل) پیش می رود. مثل:

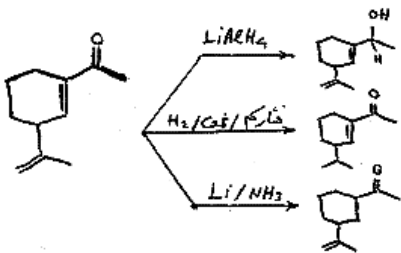


۷. وقتی گروه عاملی (-CO-X) باشد بدون استثناء تمام نوکلئوفیل ها به گروه کربونیل حمله خواهند کرد و افزایش ۱ و ۴ (مایکل) نداریم. در ترکیب زیر اگر خواستیم:

الف) گروه کربونیل را احیا کنیم ← از $LiAlH_4$ یا $9.BBN$ استفاده می کنیم.

ب) پیوند غیر مزدوج را احیا کنیم ← از فشار کم / H_2 / Cat استفاده می کنیم.

ج) پیوند مزدوج (داخل حلقه) را احیا کنیم ← از فلزات قلبایی یا ملغمه آنها در حلال پروتیک استفاده می کنیم.



توجه: ۱) فلزات و ملغمه آنها در محیط های پروتیک با پیوندهای غیر مزدوج کاری ندارند.

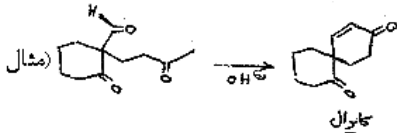
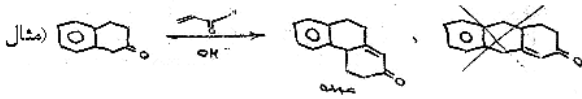
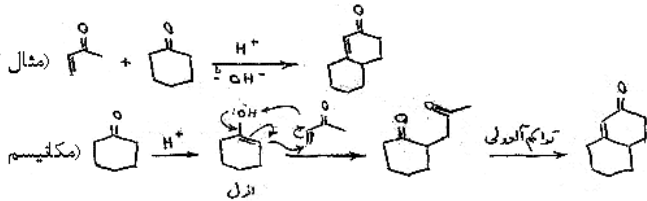
۲) $LiAlH_4$ با پیوندهای دوگانه ای که با کشته مزدوج نیستند کاری ندارند، یعنی:

حلقه زایی رابینسون (Robinson Annulation):

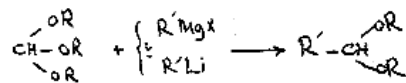
این واکنش شامل دو مرحله است:

۱) افزایش مایکل (یعنی حتماً تک ترکیب β,α غیر اشباع داریم).

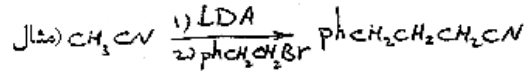
۲) تراکم آلدولی درون مولکولی



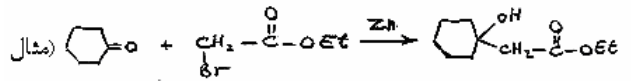
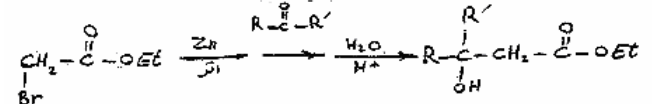
در مثال فوق در واقع همان حلقه زایی رابینسون است فقط در اینجا افزایش مایکل قبلاً رخ داده و فقط تراکم آلدولی باقیمانده است.



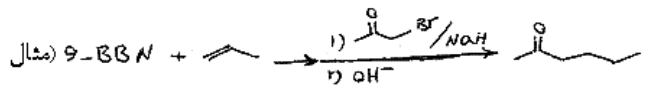
انتقاسی $Ph-C\equiv N + EtOH \xrightarrow{HCl} Ph-C(OEt)_3$ (زیاد)
 $pK_a \times$ استونیتریل با pK_a اتیل استات تقریباً برابر است لذا برای گذدن پروتون آن یک باز قوی استفاده می شود مثل LDA.



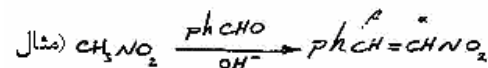
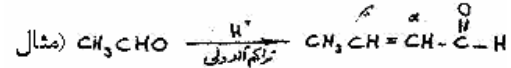
واکنش رفورماتسکی:



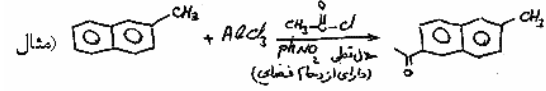
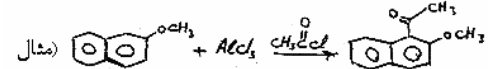
اینجا بور بصورت آتی مارکونیکوف اضافه می شود.



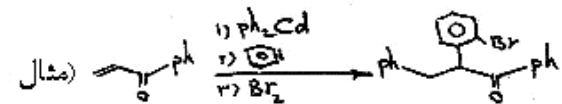
ترکیبات β,α غیر اشباع (Unsaturated β,α):



افزایش مایکل (واکنشهای افزایش ۱ و ۴ یا β,α غیر اشباع):



$R^+ x$ در کنار فلزات واسطه (مثل Cu) افزایش مایکل می دهد.



استثناءات: بعضی مواقع محصول واکنش مایکل (افزایش ۱ و ۴) فرعی است و محصول افزایش ۲ و ۴ عمده می باشد که:

۱. $LiAlH_4$ برای احیاء گروههای عاملی بایستی در دمای پائین بکار برده شود تا افزایش ۱ و ۲ صورت گیرد. اما اگر دما بالا باشد افزایش ۱ و ۴ خواهد بود (معمولاً در پرستش ها دما را ذکر نمی کنند و ما همان ۱ و ۲ را در نظر می گیریم.

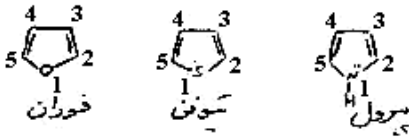
۲. $LiAlH_4$ گروه NO_2 را احیا نمی کند.

۳. $LiAlH_4$ بطور عمده افزایش ۱ و ۲ می دهد (همچنین $LiAl(OR)_3$ افزایش ۱ و ۲ می دهد)

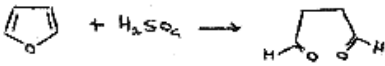
x اگر خواستیم درصد افزایش ۱ و ۲ بیشتر باشد از $LiAlH_4$ استفاده می کنیم.

۴. $9.BBN$ بطور عمده افزایش ۱ و ۲ می دهد.

بررسی چند هتروسیکل آروماتیک:

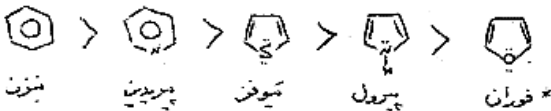


هر سه حلقه بالا با شش الکترون آروماتیک می‌باشند و هر کدام پنج فرم رزونانسی دارند. این ترکیبات به محیط های اسیدی نیتراسیون این حلقه ها بجای $\text{HNO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ از $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ استفاده می‌شود.



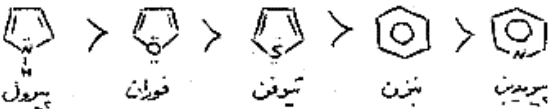
این ترکیبات بعثت داشتن گروههای دهنده قوی، واکنشهای جانشینی الکتروفیل را سریعتر از بنزن انجام می‌دهند ($\text{N}_2\text{S}_2\text{O}$ گروههای دهنده قوی اند)؛ زوج الکترون اکسیژن، گوگرد و نیتروژن در آروماتیسیته مصرف می‌شود.

ترتیب کاهش آروماتیسیته (خاصیت آروماتیکی):



x توجه: در بسیاری از موارد فوران بعنوان دی ان شرکت می‌کند (بعداً در واکنش دیلز آلدر می‌گوئیم).

ترتیب شرکت در واکنشهای جانشینی الکتروفیلی:

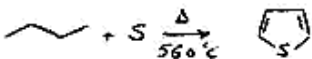


علت: اکسیژن و نیتروژن در یک تناوب (دوره) قرار دارند که همسایه کربن اند لذا براحتی عمل رزنانس را انجام می‌دهند.

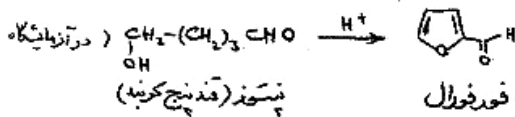
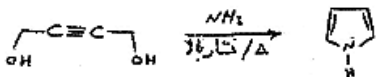
- اما گوگرد بعثت سایز بزرگترش نمی‌توان عمل رزنانس را براحتی انجام دهد.

- بین اکسیژن و نیتروژن چون اکسیژن الکترو نگاتیو تریه بیشتری دارد لذا در واکنش جانشینی الکتروفیلی سخت تر از پیرول شرکت می‌کند (این ترکیبات واکنش جانشینی الکتروفیلی را در موقعیت ۲ انجام می‌دهند).

x در صنعت: تیوفن را از واکنش گوگرد با بوتان بدست می‌آورند:



x در صنعت: پیرول را از واکنش استیلن در حضور آمونیاک در فشار بالا و حرارت تهیه می‌کنند:



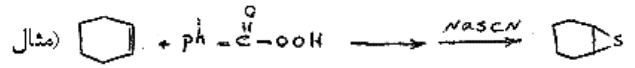
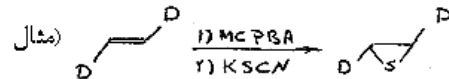
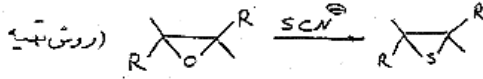
x تیوفن نسبت به بقیه ترکیبات کُندتر احیا می‌شود (چون خودش سم است و دیر احیا می‌شود).

ترکیبات هتروسیکل:

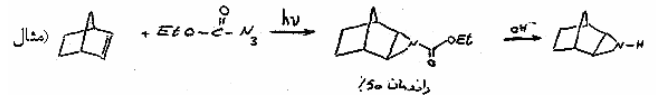
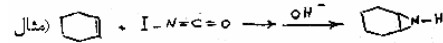
- به غیر از اتم کربن و هیدروژن به اتمهای دیگر هترو اتم می‌گویند لذا اگر این هترو اتمها در تشکیل حلقه ای بکار رفته باشند به آنها هتروسیکل می‌گوئیم؛ کوچکترین هتروسیکل حلقه سه تایی اتوکساید است.

ترکیبات سه عضوی گوگرد دار:

۱- تیا سیکلوپروپان (مثال)

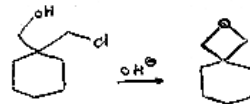


ترکیبات سه عضوی نیتروژن دار:



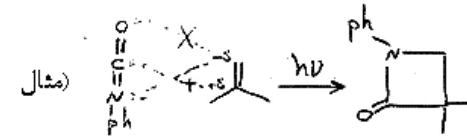
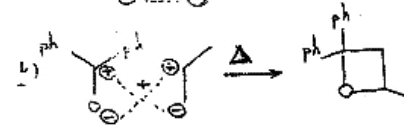
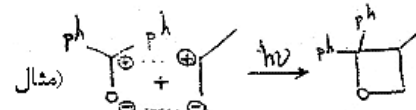
ترکیبات چهار عضوی:

- سنتز حلقه های چهار عضوی از سایر حلقه ها مشکلتر است.



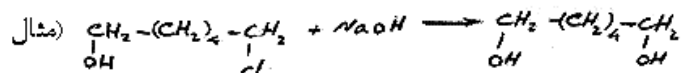
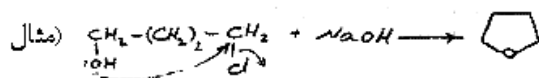
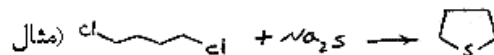
x یکی از روشهای سنتز موفق حلقه های چهارتایی، واکنشهای نوری است.

یک قاعده: در واکنشهای نوری (فتوشیمیایی) بخش مثبت مولکولها با هم واکنش می‌کند و بخش منفی نیز با هم واکنش می‌کنند در واکنشهای حرارتی (غیر نوری) مثبت با منفی و منفی با مثبت واکنش می‌کنند.



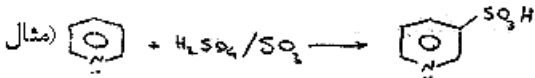
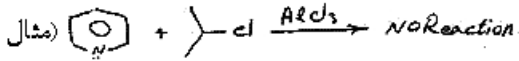
وقتی غیر نوری باشد مثبت با منفی و منفی با مثبت واکنش می‌کند.

ترکیبات پنج عضوی:



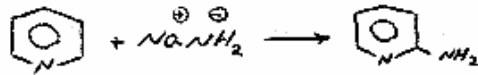
حلقه هفتایی تشکیل نمی‌شود چون ناپایدار است.

x اگر غلظت Br_2 دو برابر شود دومین محصول (دی بومو) عمده خواهد شد. (حلقه غیر فعال است لذا واکنش فریدل کرافتس را انجام نمی‌دهد).

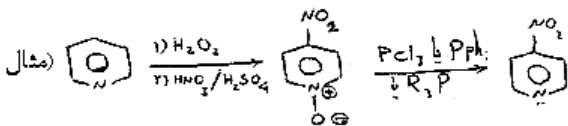
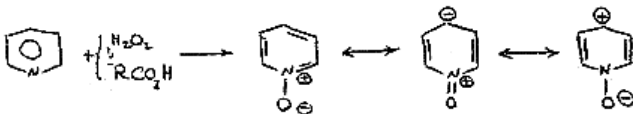


نکته: پیریدین بر خلاف بنزن که واکنش جانشینی نوکلئوفیلی نمی‌دهد پیریدین واکنش جانشینی نوکلئوفیلی را بصورت عمده در موقعیت ۲ و بصورت فرعی در موقعیت ۴ انجام می‌دهد.

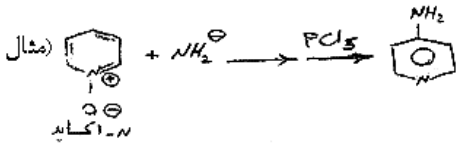
واکنش جی جی باین:



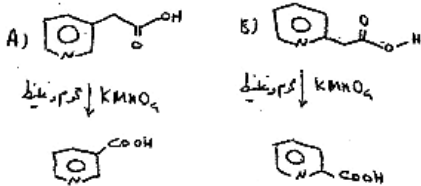
این ترکیب زیر هم واکنش جانشینی الکتروفیلی و هم نوکلئوفیلی را در موقعیت ۲ بطور فرعی انجام می‌دهد.



x تنها راهی که می‌توان NO_2 را در پیریدین در موقعیت ۴ قرار داد استفاده از N-اکساید است.

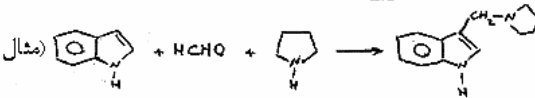
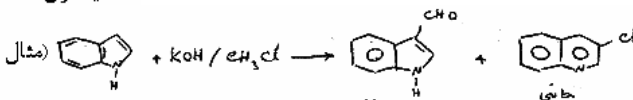
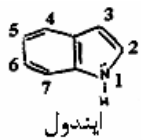


مثال: کدامیک از دو ترکیب زیر سریعتر CO_2 از دست می‌دهد؟



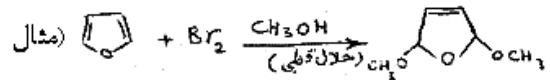
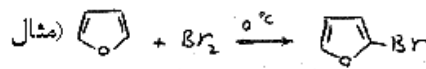
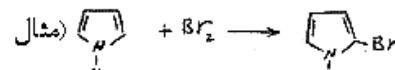
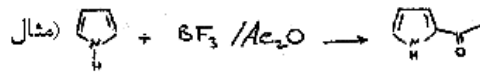
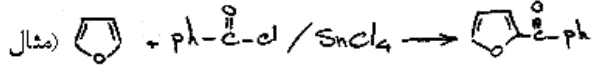
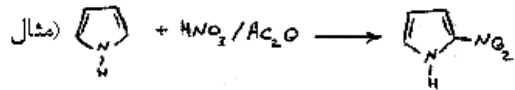
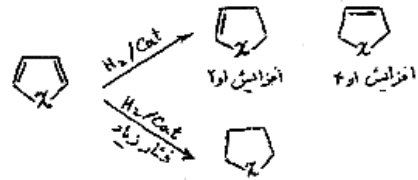
(B) سریعتر CO_2 از دست می‌دهد. (چون کرباتیون پایدار می‌دهد). ایندول (بنزی پیرول):

ایندول با ۱۰ الکترون آروماتیک است و فقط واکنشهای جانشینی الکتروفیلی را انجام می‌دهد (و بخش پیرولی شرکت می‌کند چون فعالتر است) همچنین تمام واکنشهای جانشینی الکتروفیلی را در موقعیت ۳ انجام می‌دهد.

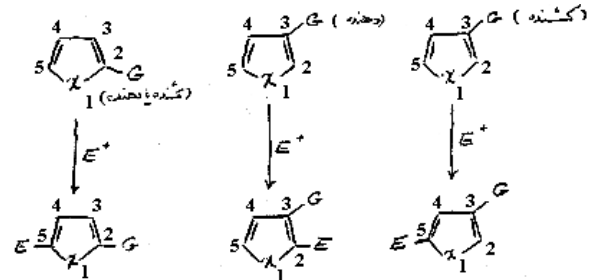


کیتولین (بنزو پیریدین):

این ترکیب واکنشهای جانشینی الکتروفیلی را در موقعیت ۸ و ۵ با نسبت تقریباً مساوی انجام می‌دهد در واکنشهای جانشینی نوکلئوفیلی را در موقعیت ۲ انجام می‌دهد. (این ترکیب سم کاتالستی نیز می‌باشد).



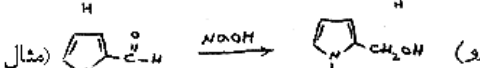
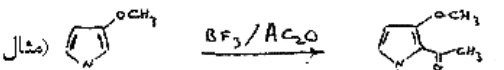
x حال اگر روی این سیستمها استخلافی وجود داشته باشد، استخلاف بعدی در کجا قرار بگیرد؟!



نکته ۱: اگر گروه کشنده یا دهنده در موقعیت ۲ داشته باشیم الکتروفیل به موقعیت ۵ خواهد رفت (چون تعداد فرمهای رزنانسی حلقه واسط بیشترین تعداد خواهد بود).

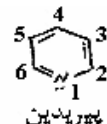
نکته ۲: اگر گروه دهنده در موقعیت ۲ یا ۴ داشته باشیم الکتروفیل به موقعیت ۲ خواهد رفت.

نکته ۳: اگر گروه کشنده در موقعیت ۲ یا ۴ داشته باشیم الکتروفیل به موقعیت ۵ خواهد رفت.

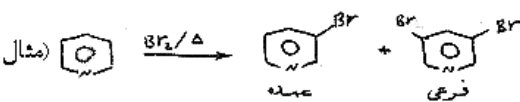
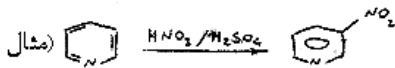


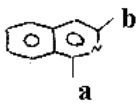
ترکیبات شش عضوی:

در اینجا پیریدین را بررسی می‌کنیم که با شش الکترون آروماتیک می‌باشد.

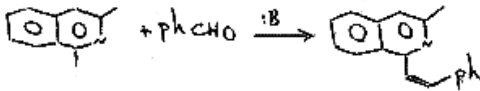


قدرت بازی پیریدین از پیرول بیشتر است (چون پیرول زوج الکترونش در آروماتیسته مصرف می‌شود).

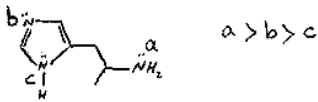




جواب/ متیل a خاصیت اسیدی دارد لذا می‌تواند در تراکم شبه آلدولی شرکت نماید.



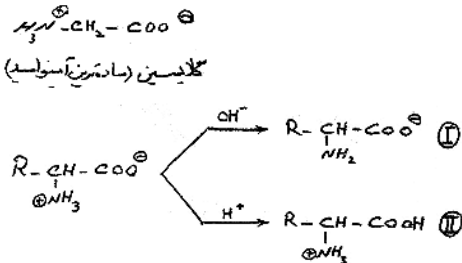
مثال: کدامیک از نیتروژنهای زیر خاصیت بازی بیشتری دارد؟



آمینو اسیدها:

- نقطه‌ی ذوب بالایی دارند و معمولاً در این نقطه تجزیه می‌شوند.
- در حلالهای غیر قطبی نامحلولند و در حلالهای مثل آب و الکل حل شده و محلول آنها دارای گشتاور دو قطبی می‌باشد.
- ثابت اسیدی و بازی بسیار پائینی دارند. (به همین علت بالا بودن نقطه ذوب، در حلالهای آلی نامحلولند)

- البته توجه داشته باشید آمینو اسیدها در نقطه ذوب بالا بصورت یونی هستند. یعنی:



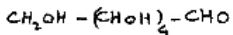
- آمینو اسید معمولی وقتی در آب قرار گیرد pH آن اسیدی است؛ وقتی که در محیط قلیایی قرار گیرد به فرم I و وقتی که در محیط اسیدی قرار گیرد به فرم II تبدیل خواهد شد.
- نکته ۱: در میدان الکتریکی ترکیب I به سمت آند (قطب مثبت) و ترکیب II به سمت کاتد (قطب منفی) مهاجرت خواهد کرد.

- نکته ۲: اگر غلظت ترکیبات I و II با هم برابر باشد هیچ‌گونه مهاجرتی به قطبها صورت نمی‌گیرد و این همان نقطه‌ی ایزوالکتریک است (که در این نقطه جسم حداقل حلالیت را دارد).
- راههای تهیه آمینو اسیدها:

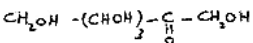
- استفاده از α -هالو کربوکسیلیک اسید:
 - استفاده از مالونونیک استر:
 - استفاده از فتال ایمید:
 - روش استریکر (Strecker):
- تست نین هیدرین (جهت شناسایی آمینو اسیدها):

منوسا کاریدها:

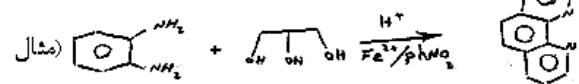
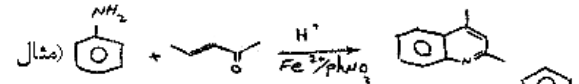
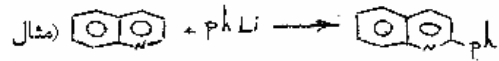
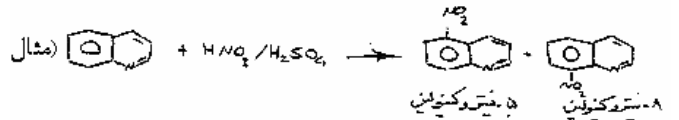
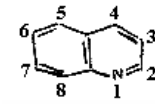
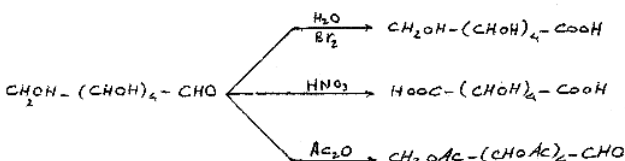
- منوسا کاریدها به دو دسته‌ی آلدوز و کتوز تقسیم می‌شوند:
- (۱) آلدوز (قندهایی که عامل آلدیدی دارند) مثل آلدوهگروز:



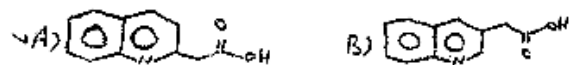
(۲) کتوز (قندهایی که عامل کتونی دارند) مثل کتوهگروز:



x گلوکز یک آلدوز می‌باشد و فروکتوز یک کتوز.

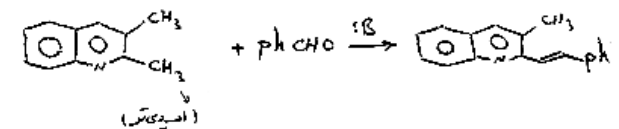


مثال: کدامیک از ترکیبات زیر سریعتر CO₂ از دست می‌دهد؟



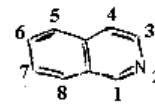
(A) سریعتر CO₂ از دست می‌دهد.

مثال: کدامیک از متیل‌های زیر در تراکم شبه آلدولی شرکت می‌کنند؟

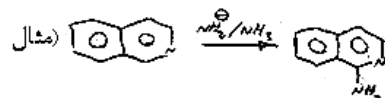
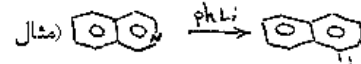
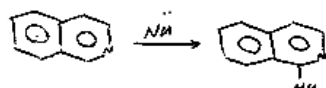
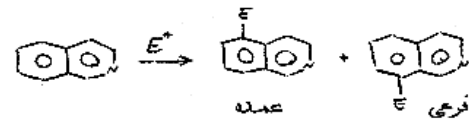


ایزوکینولین:

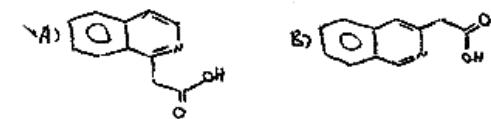
یک ترکیب هتروسیکل آروماتیک بوده که نیتروژن در موقعیت ۲ قرار گرفته است.



- ایزوکینولین واکنشهای جانبی الکتروفیلی را در موقعیت ۵ بعنوان عمده و در موقعیت ۸ بعنوان فرعی انجام می‌دهد. همچنین واکنشهای جانبی نوکلئوفیلی را در موقعیت ۱ انجام می‌دهد.
- x این ترکیبات در هر جا واکنش جانبی نوکلئوفیلی که انجام دهند در همان جا حذف CO₂ نیز انجام می‌دهند.



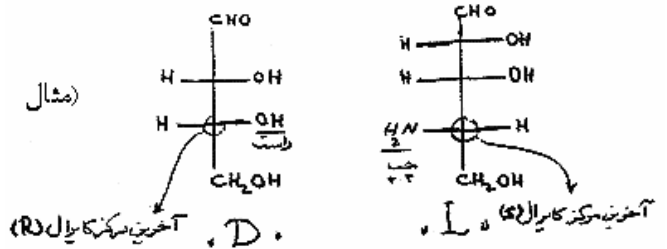
مثال: کدامیک از ترکیبات زیر CO₂ از دست می‌دهند؟



(A) می‌تواند CO₂ از دست بدهد.

مثال: کدامیک از متیل‌های زیر خاصیت اسیدی دارند و در تراکم شبه آلدولی شرکت می‌کنند؟

نکته: کنفوغراسیون D زمانی بکار می‌رفت که گروه عاملی آخرین مرکز کایرال اگر در سمت راست وجود داشت به آن می‌گفتند که کنفوغراسیون D دارد و اگر در سمت چپ وجود داشت به آن L می‌گفتند.



نکات مهم:

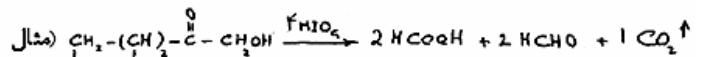
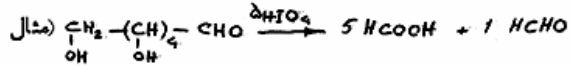
- ۱) آب-برم آلدوزها را به اسید اکسید می‌کند و برکتوزها بی‌اثر است.
- ۲) اسید نیتریک هم عامل آلدئیدی و هم الکی را به اسید اکسید می‌کند.
- ۳) OH ، Ac_2O ها را آسیله می‌کند.

تعریف ای-مر: دیاسترومرهایی که اختلاف آنها در کنفوغراسیون کربن شماره ۲ باشد به آنها ای-مر گویند (بنابراین ای-مرها، دیاسترومر هم هستند)

نکته: اگر $NaBH_4$ بصورت محلول و قطره‌قطره به لاکتون اضافه گردد، لاکتون به آلدئید احیاء می‌شود اگر بیشتر از حد معمول اضافه شود و یا برعکس، لاکتون را بصورت محلول قطره‌قطره به $NaBH_4$ اضافه کنیم لاکتون به الکل احیاء می‌شود.
 x ای-مرها چون خصوصیات فیزیکی متفاوتی دارند لذا می‌توان آنها را از یکدیگر جدا نمود.

چگونه می‌توان فهمید که قند چند کربنه است؟

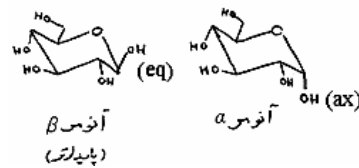
- بوسیله HIO_4 می‌توان پی برد که قند چند کربنه دارد و به چه شکل است.



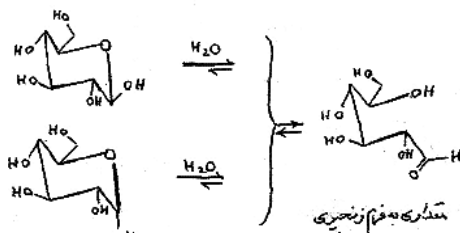
- ابتدا تصور می‌کردند که قندها فرم زنجیری دارند لذا برای آنها فرم زنجیری پیشنهاد شد اما بعداً متوجه شدند که این قندها به تست تولنس جواب مثبت می‌دهند ولی به تست بندیکت و فehلینگ جواب نمی‌دهند یا اینکه واکنش افزایش بوسولفیت دیدیم (NaHSO₃) را انجام نمی‌دهند بنابراین بعلت جواب منفی به این تست‌ها متوجه شدند که این مولکولها به فرم زنجیری کمتر وجود دارند و بیشتر به فرم حلقوی هستند.

- تست‌هایی که حساسیت دارند (مثل تولنس) به همان میزان کم فرم زنجیری جواب می‌دهند اما سایر معرف‌هایی که حساسیت کمتری دارند جواب نمی‌دهند.

- مثلاً گلوکز در شکل حلقوی می‌تواند دو فرم داشته باشد که این دو ترکیب دیاسترومروند.

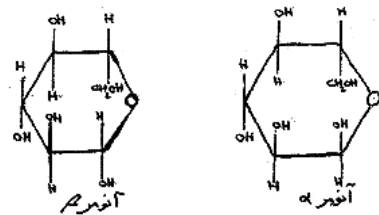


تعریف آنومر: دیاسترومرهایی که اختلاف آنها در کنفوغراسیون کربن شماره ۱ باشد آنومر می‌گویند.
 - گلوکز با فرم آنومری β پایدارتر است حلقه‌ی گلوکز یک همی‌استال است که این حلقه از واکنش OH کربن شماره ۵ و آلدئید (شماره ۱) حاصل شده است.



- این فرم زنجیری که تشکیل می‌شود می‌تواند دوباره به شکل آنومری قبلی‌اش یا دیگری در بیاید این عمل تبدیل شدن یک آنومر به فرم زنجیری بازش که در حال تعادل با آنومر دیگر باشد عمل متاوتواسیون می‌گویند.

x در آنومر β همه OHها یعنی اولی با دومی و دومی با سومی و... آنتی می‌باشد. یعنی:



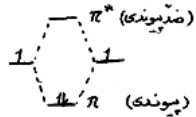
نکته: هر قندی که به تست تولنس جواب مثبت بدهد به آن قند احیاء کننده می‌گویند.

شیمی فیزیک آلی
واکنش‌های پرسیکلیک (Pericyclic Reactions):

- در این واکنشها پیوندها بطور هماهنگ (Concerted) و همزمان باز و بسته می‌شوند (شکسته و تشکیل می‌گردند) ویژگی خاص این واکنشها این است که الکتروفیل و نوکلئوفیل نداریم و تغییر حال تأثیری بر سرعت واکنش ندارد.

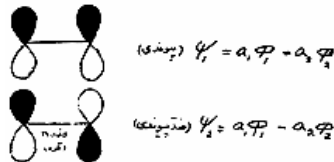
- این واکنشها به چهار دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از: ۱- الکتروسایکلیک (حلقه زا)
- ۲- حلقه‌افزا
- ۳- سیگماتروپیک
- ۴- چله تروپیک
- کلاً در واکنشهای پرسیکلیک، ما با پیوندهای π سرو کار داریم (یعنی جایی باز می‌شوند و در جایی که بسته می‌شوند)

پیوند π در اتیلن وجود دارد و اوربیتال مولکولی دارد (π^* , π)



- اوربیتال اتمی را با ψ نشان می‌دهیم و اوربیتال مولکولی را با Ψ نشان می‌دهیم. (به تعداد اوربیتالهای اتمی، همان مقدار اوربیتالهای مولکولی داریم).

- به عنوان مثال: اتیلن دو اوربیتال اتمی دارد بنابراین دو اوربیتال مولکولی داریم و... یا مثلاً بوتادی‌ان چهار اوربیتال اتمی و چهار اوربیتال مولکولی دارد؛ بطور ساده اوربیتالهای مولکولی را از ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی بدست می‌آوریم.



۱: سهمی است که ψ_1 در ψ_1 دارد.

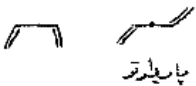
۲: سهمی است که ψ_2 در ψ_2 دارد.

- جایی که گره (node) قرار دارد دانسته ابر الکترونی صفر است. ضرب (یعنی A_1 یا A_2) وقتی که مثبت باشد یعنی هیچ گره‌ی ندارد مثلاً در ψ_2 علامت A_2 منفی است لذا یک گره داریم. تعداد گره‌ها از رابطه‌ی زیر بدست می‌آید:

۱ - شماره اوربیتال = تعداد گره

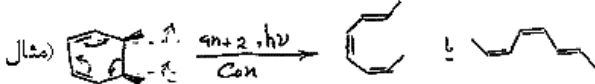
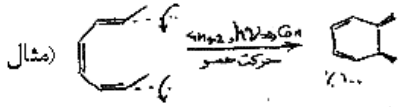
$9 = 10 - 1$ تعداد گره ψ_{10}

x هر چه تعداد گره بیشتر شود انرژی اوربیتال هم بیشتر می‌شود. مثلاً اوربیتال مولکول بوتادی‌ان.

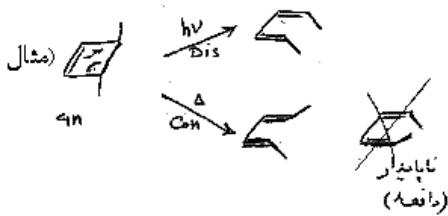
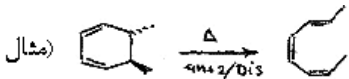


- گره را بایستی طوری قرار داد که همه‌ی اوربیتالها نسبت به آن عامل تقارن، یا متقارن باشند یا همگی نامتقارن. مثلاً اوربیتالهای مولکولی بوتادی‌ان.

نوع سیستم	شرایط	حرکت مجاز
4n	Δ	همسو
4n	hv	نا همسو
4n+2	Δ	نا همسو
4n+2	hv	همسو

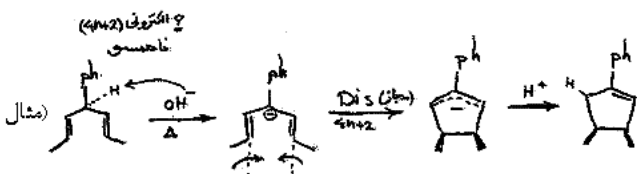
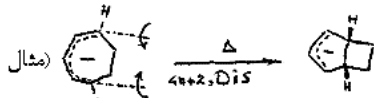


- در مثال اخیر هم بسته شدن حلقه و هم باز شدن حلقه می تواند انجام شود ولی باز شدن آن ارجح تر و به سمت پایداری بیشتری می رود (همچنین اگر خواستیم بفهمیم که سیستم چند الکترونی است از تعداد فلش های انتقال الکترون متوجه می شویم یعنی سه فلش ضریب دو، می شود شش، لذا سیستم 4n+2 الکترونی است).

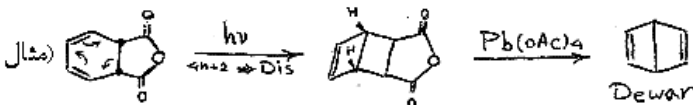


توجه: ۱- از دیدگاه مویوس سیستم 4n الکترون و تعداد گرهی فرد \leftarrow آروماتیک

۲- از دیدگاه هوکل سیستم 4n+2 الکترون و تعداد گرهی زوج یا صفر \leftarrow آروماتیک



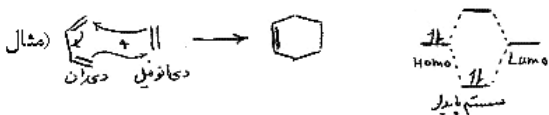
x یعنی ترکیب بصورت همولیتیک می شکند و تشکیل می گردد (برای همین حرارت شدید می دهیم).



۲) واکنشهای حلقه زایی (Cycloaddition):

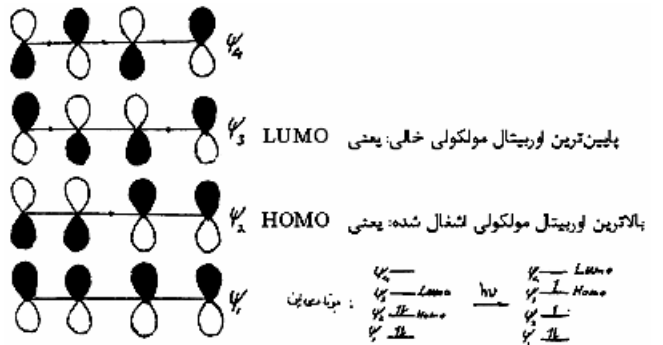
- برای توجیه این نوع واکنشها ما از اوربیتالهای مرزی (یعنی HOMO, LUMO) کمک می گیریم.

واکنش دیلز - آلدرد: واکنش بین یک دیان و یک دی نوفیل است.



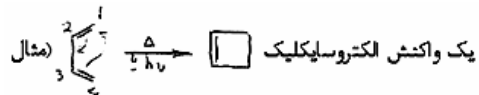
- در اینجا باید تمام اوربیتالهای موزی با هم ترکیب شوند.

- لذا در این واکنش یکی باید اوربیتال HOMO و دیگری باید اوربیتال LUMO خود را بیورد تا سیستم پایدار شود.

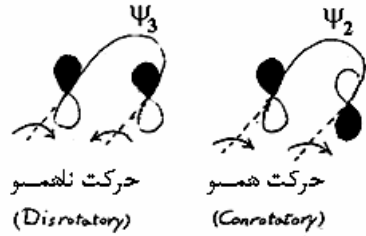


۱) واکنش های الکتروسایکلیک:

واکنشی که در آن یک پلی ان در اثر حرارت یا نور ماوراء بنفش به یک آلکن حلقوی تبدیل می شود را واکنش الکتروسایکلیک می نامند.



- به واکنش برگشت آن که به یک پلی ان خطی تبدیل می شود را نیز واکنش الکتروسایکلیک می نامند. در اینجا کربن های شماره ۱ و ۴ با هم پیوند سیگما می دهند (اوربیتالهای انتهایی) که اوربیتالهای آنها می توانند دو حالت داشته باشند:



- عامل تقارن در حرکت ناهمسو، صفحه تقارن (C_2) است.
- عامل تقارن در حرکت همسو، محور تقارن (C_2) است.

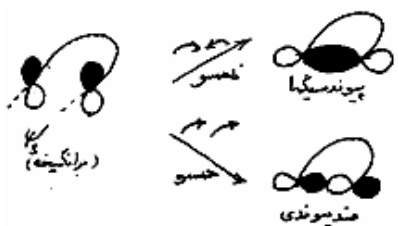
x وقتی حرکت همسو را انجام می دهیم و یا ناهمسو، به مقدار 90° باید بچرخد: HOMO ی بوتادی ان ψ_2 است (در حالت پایه) وقتی در شرایط حرارتی کار می کنیم الکترونها شرایط اولیه خود را دارند یعنی ψ_2 و ψ_1 پر است.

- در ψ_2 اوربیتالهای انتهایی بدین صورت هستند:



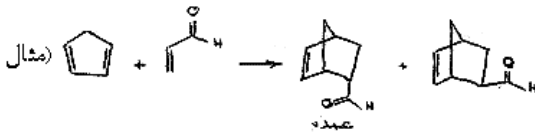
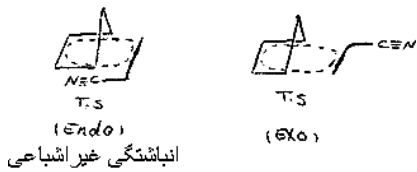
بنابراین ψ_2 ی بوتادی ان با حرکت همسو واکنش می کند تا بتواند آن مولکول بوجود آورد. (در شرایط حرارتی و پایه)

نکته: ولی اگر ما به ترکیب بوتادی ان hv (نور) بنابینیم یک الکترون به تراز بالاتر ψ_3 خواهد رفت لذا ψ_3 HOMO خواهد شد؛ در ψ_3 اوربیتالهای انتهایی آن بدین صورت هستند:

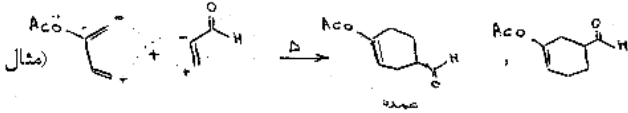


بنابراین ψ_3 ی بوتادی ان با حرکت ناهمسو واکنش می کند تا بتواند آن مولکول را بوجود آورد. (در شرایط فتوشیمیایی)

- پلی انهایی که در این واکنش شرکت می کنند از نظر تعداد الکترونها یا 4n هستند یا 4n+2 (که سردسته ی ترکیبات 4n+2، هگزاتری ان و ترکیبات 4n، بوتادی ان هست).



- در واکنش دیلزآلدر اگر دو محصول پارا و متا محتمل بود محصول پارا عمده خواهد بود.

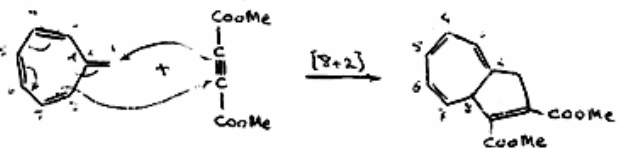


نکته: در هیچ واکنش دیلزآلدر امکان تشکیل دو محصول محتمل ارتو و پارا وجود ندارد.

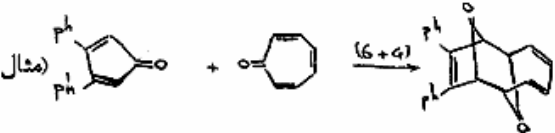
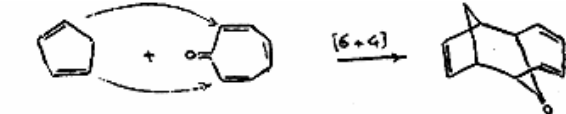
- مولکول زیر هرگز فرم S-S سیس ندارد و همیشه به فرم S- ترانس است لذا هیچگاه در واکنش دیلزآلدر بعنوان دیان شرکت نمی کند.



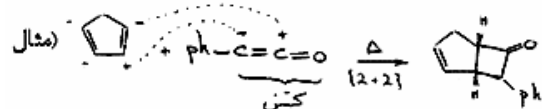
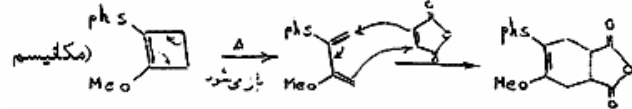
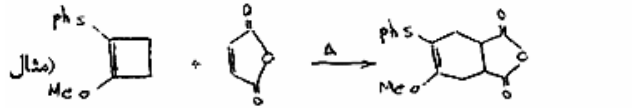
واکنش دیلز - آلدرد [8+2]



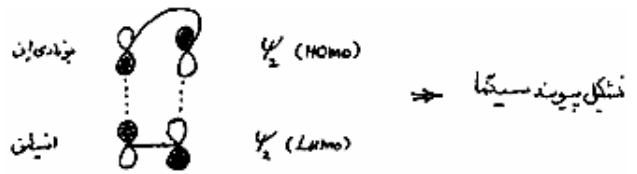
واکنش دیلز - آلدرد [6+4]



- لذا دو اتیلن در شرایط فتوشیمیایی بصورت Supra-Supra با هم واکنش کرده و تشکیل سیکلوتان را می دهند.



توجه: کیتین ها واکنش (2+2) را انجام می دهند (حتی در شرایط حرارتی).



به این نوع واکنش کردن Supra-Supra (تک رخ) می گویند که مثل افزایش Syn می باشد.

حال اگر افزایش آنتی بود می گفتیم Supra - Antra (دو رخ) صورت گرفته است.

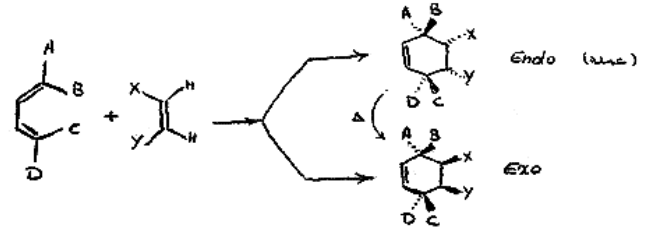
نکته:

اگر واکنش دیلزآلدر در شرایط حرارتی رخ دهد بصورت Supra-Supra انجام می گیرد.

اگر واکنش دیلزآلدر در شرایط فتوشیمیایی رخ دهد بصورت Supra - Antra انجام می گیرد.

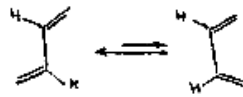
ویژگیهای واکنش دیلزآلدر:

۱- دیان باید به فرم S-S سیس باشد. ۲- هر چه دیان پراکترون تر و دیانوفیل کم الکترون تر باشد واکنش سریعتر انجام می شود. ۳- اگر در یک واکنش دو محصول Endo و Exo تشکیل شود محصول عمده Endo خواهد بود که سنتیکی است و در صورتیکه محصول سنتیکی حرارت داده شود به محصول ترمودینامیکی تبدیل خواهد شد. ۴- واکنش دیلزآلدر چون بصورت Supra-Supra رخ می دهد لذا یک افزایش Syn است. (در مثال کلی زیر A و D پشت صفحه کاغذ و B و C جلوی صفحه کاغذ می آیند همیشه).



X, Y گروه غیر اشباع می باشد.

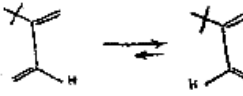
- می دانیم که بوتادیان برای واکنش دیلزآلدر باید به فرم S-S سیس در بیاید تا واکنش رخ دهد.



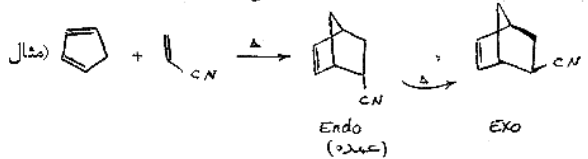
اما در مولکول روبرو تفاوتی بین فرم S-S سیس و S- ترانس وجود ندارد.



- مولکول روبرو اکثراً به فرم S-S سیس وجود دارد.

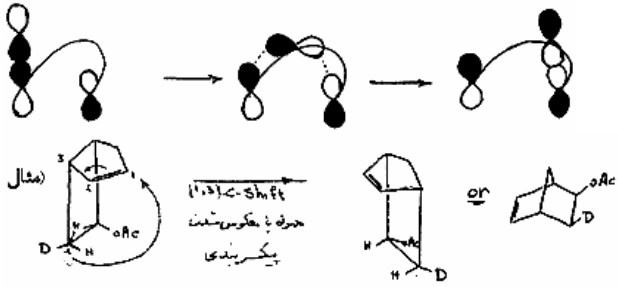


قبلاً گفتیم که فوران اکثراً بعنوان دیان عمل می کند:



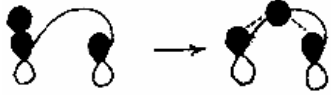
قاعده آلدرد: در واکنش دیلزآلدر در حالت T.S گذار) بدلیل برخورد (Intraction) بین پیوند غیر اشباع انباشتگی غیر اشباعی در مولکول ایجاد می شود.

[1,3]-R-shift بصورت SupraFacial مجاز است و همراه با معکوس شدن کنفگراسیون کربن مهاجرت کننده است.



[1,5]-H-shift (۳)

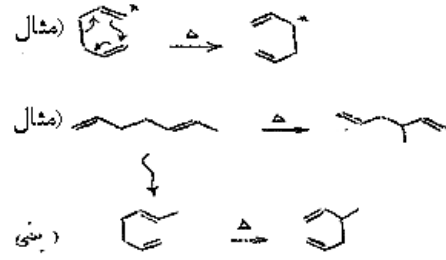
[1,5]-H-shift بصورت SupraFacial مجاز است.



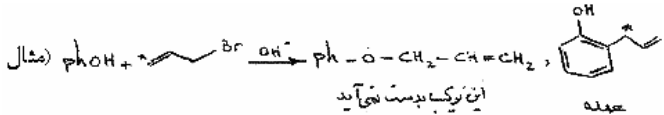
واکنشهای سیگماتروپیک [3,3] و [5,5]:

۱- سیگماتروپیک [3,3]: واکنش سیگماتروپیک [3,3] زمانی اتفاق می افتد که بین دو پیوند دوگانه‌ی غیر مزدوج سه پیوند ساده حضور داشته باشد.

نوآرایی کوب:

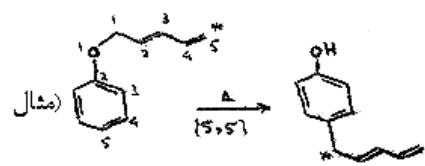


نوآرایی کلایزن:



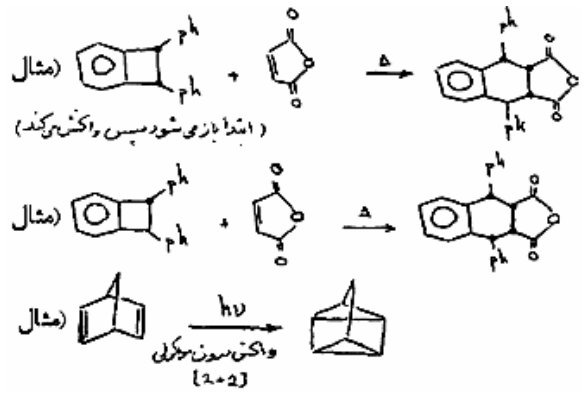
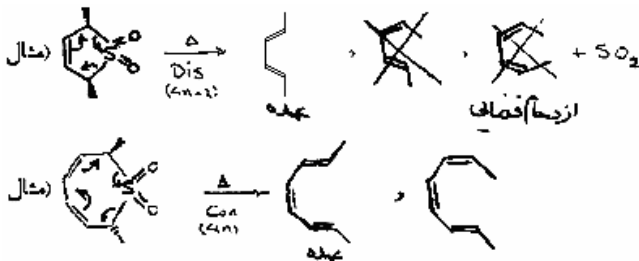
نکته: در بالا (نوآرایی کلایزن در مثال اول) مشاهده شده که کربن نشاندار شده در جایی دیگر قرار گرفته است لذا ثابت می شود که عمل سیگماتروپیک [3,3] رخ داده است.

۲- سیگماتروپیک [5,5]:



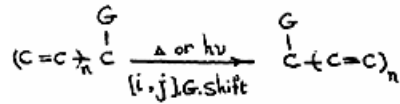
۴) واکنش های چله تروپیک (Cheletropic Reactions):

- این واکنش با حرکت ناهمسو (Disrotatory) انجام شده و در آن دو اتصال به یک اتم شکسته می شود.



۳) واکنشهای سیگماتروپیک (Sigmatropic Reactions):

واکنشهای سیگماتروپیک را بصورت شمای کلی زیر نشان می دهند:



بطور ساده فرض می شود که در این واکنش همپوشانی بین رادیکال G و یک رادیکال آلیل می باشد؛ که ازسیستم آلیلی Homo آن مورد نظر می باشد (از اوربیتال Homo کمک گرفته می شود) - ساده ترین سیستم آلیلی، سه کربنه است که Homo آن به شکل زیر است:

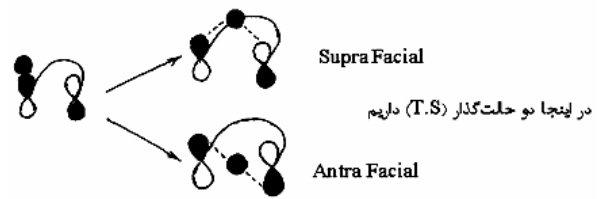


توجه: چون گره با اوربیتال اتمی ۲ برخورد کرده، لذا سهم آن اوربیتال اتمی در Homo صفر می شود. - دومین آلیل/ پنج کربنه است، که Homo آن ψ_2 است و دو گره دارد: توجه: چون گره با اوربیتالهای اتمی ۲ و ۴ برخورد کرده، لذا سهم آن اوربیتالها در Homo صفر می شود.



نکته: هرچه در مورد سیستم های آلیلی سه کربنه می گوئیم یعنی مانند سیستم $4n$ است و هر چه در مورد آلیل پنج کربنه می گوئیم مانند $4n+2$ است.

[1,3]-H-shift (۱)



- اگر G از بالای زنجیر جدا شد و به همان بالا نشست ← SupraFacial

- اگر G از بالای زنجیر جدا شد و به پایین اضافه شد ← Antra Facial

در اینجا [1,3]-H-shift از لحاظ تقارن اوربیتالی بصورت Antra Facial مجاز است اما شکل هندسی مولکول طوری است که امکان [1,3]-H-shift را نمی دهد لذا هیچگاه [1,3]-H-shift نداریم ولی می توانیم [1,7]-H-shift بصورت Antra Facial داشته باشیم و مجاز و عملی می باشد. (بعلت طولیل بودن زنجیر)

