



مدرسان شریف

فصل اول

«مبانی شیمی آلی»

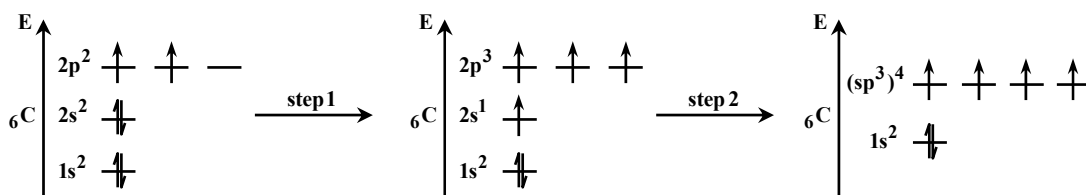
درسنامه (I): ساختار الکترونی اتم کربن در ترکیب‌های آلی



شیمی آلی به شیمی هیدروکربن‌ها معروف است. در ترکیب آلی حداقل یک پیوند کربن - هیدروژن (C-H) وجود دارد. با توجه به این تعریف کربنیک اسید (H_2CO_3) یک ترکیب معدنی است اما فرمیک اسید (H_2CO) یک ترکیب آلی است؛ زیرا پیوند کربن - هیدروژن در کربنیک اسید وجود ندارد اما در فرمیک اسید وجود دارد.

کربن با هیبریداسیون sp^3

آرایش الکترونی اتم کربن به صورت $1s^2, 2s^2, 2p^2$ می‌باشد. اولین شرط برای تشکیل پیوندهای کووالانسی داشتن الکترون فرد است، همچنان‌که مشاهده می‌شود اتم کربن دارای ۲ الکترون فرد می‌باشد، پس اتم کربن در اصل نمی‌تواند بیشتر از ۲ پیوند کووالانسی تشکیل دهد. اما اتم کربن در تمام ترکیب‌های پایدار خود ۴ پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهد. این عمل چگونه ممکن است؟ اتم کربن در هنگام تشکیل پیوند شیمیایی با دیگر عناصرها ابتدا برانگیخته می‌شود و ۱ الکترون از اربیتال $2s^2$ به اربیتال $2p^2$ انتقال پیدا می‌کند. در این حالت آرایش الکترونی جدید اتم کربن به صورت $1s^2, 2s^1, 2p^3$ در می‌آید که ۴ الکترون فرد لازم را برای تشکیل ۴ پیوند کووالانسی در اختیار اتم کربن قرار می‌دهد. اربیتال‌های p با اربیتال‌های s فرق می‌کنند. این اربیتال‌ها از نظر سطح انرژی، از نظر شکل اربیتالی و هم از نظر گسترش اربیتالی با هم متفاوت هستند و از طرفی اربیتال‌های p بر روی محورهای مختصات در اطراف هسته بر هم عمودند. با این آرایش الکترونی جدید پیشنهاد شده انتظار می‌رود که اگر، اتم کربن با ۴ اتم یکسان مانند هیدروژن، ۴ پیوند کووالانسی تشکیل دهد، از لحاظ خصوصیت‌های شیمیایی (طول پیوند، انرژی پیوند، زاویه پیوند) یکی از پیوندها با سه پیوند دیگر متفاوت باشد. اما اگر ساده‌ترین مولکول آلی، متان را مورد بررسی قرار دهیم، متوجه می‌شویم که هر ۴ پیوند در ساختار متان دارای خصوصیت‌های شیمیایی یکسانی هستند و ساختار شیمیایی متان به صورت چهاروجهی منتظم با زاویه‌های پیوندی تقریبی 109.5° و طول پیوند $C-H$ ، 1.1 \AA بوده و مولکولی غیرقطبی می‌باشد. خصوصیت‌های پیوندهای شیمیایی متان یکسان است و این نشان می‌دهد که اربیتال‌های s اتم‌های هیدروژن با اربیتال‌های یکسانی از اتم کربن همپوشانی کرده‌اند، در این حالت گفته می‌شود که در اتم کربن هیبریداسیون اربیتالی اتفاق افتاده است. هیبریداسیون مولکول متان از نوع sp^3 می‌باشد، یعنی ۳ عدد اربیتال p با یک عدد اربیتال s هیبرید می‌شود و ۴ عدد اربیتال هیبریدی sp^3 را تولید می‌کنند. این اربیتال‌ها، خصوصیت‌هایی میانگین از خصوصیت‌های اربیتال‌های اولیه را دارند و در بهترین حالت در فضای اطراف هسته، به صورت چهاروجهی و به طرف رأس‌های یک هرم متساوی‌الاضلاع جهت‌گیری می‌کنند. در شکل بعد چگونگی عمل هیبریداسیون sp^3 برای اتم کربن نمایش داده شده است.

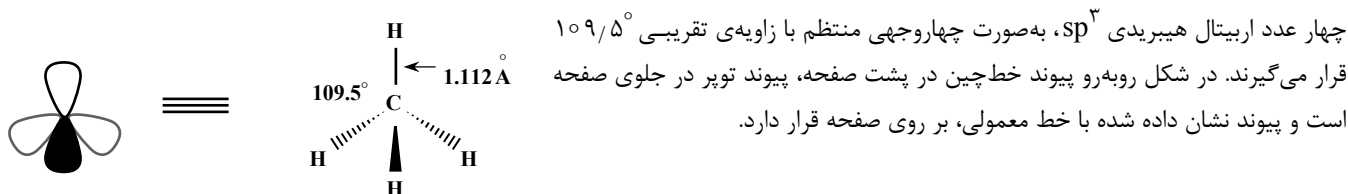
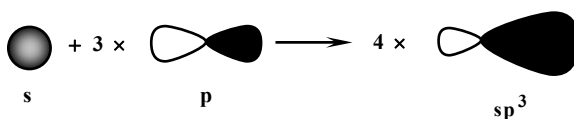


Step 1: $2p^2$ به اربیتال $2s^2$ از الکترون از اربیتال $2s^2$ به اربیتال $2p^2$ برانگیخته شدن

Step 2: sp^3 هیبریداسیون از نوع

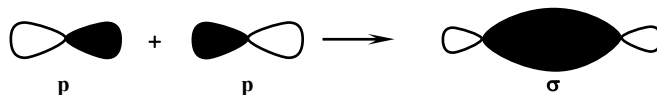


در شکل زیر یک عدد اربیتال S با سه عدد اربیتال p هیبرید شده است و چهار عدد اربیتال هیبریدی sp^3 تشکیل شده است.

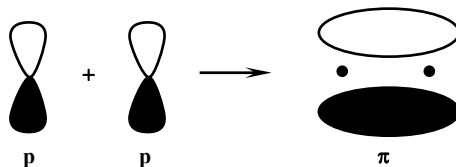


اتم کربن با هیبریداسیون sp^3 چهار پیوند سیگما (σ) تشکیل می‌دهد. اتم کربن بسته به شرایط انجام واکنش می‌تواند هیبریداسیون‌های sp^2 و sp را نیز تشکیل دهد. در هیبریداسیون sp^2 اتم کربن سه پیوند σ و یک پیوند پای (π) تشکیل می‌دهد و در هیبریداسیون sp دو پیوند σ و دو پیوند π تشکیل می‌دهد.

یادآوری: پیوند σ از همپوشانی سر به سر اربیتال‌ها حاصل می‌شود و پیوند π از همپوشانی پهلو به پهلو اربیتال‌ها، مانند اربیتال‌های p حاصل می‌شود. در شکل زیر، همپوشانی سر به سر اربیتال‌های P که منجر به تشکیل پیوند σ می‌شود، نشان داده شده است.



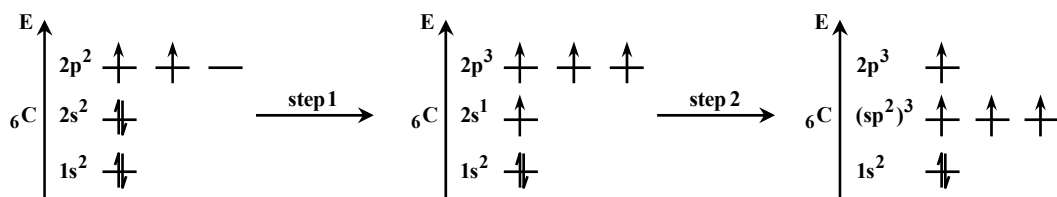
در شکل زیر، همپوشانی پهلو به پهلو اربیتال‌های p که منجر به تشکیل پیوند π می‌شود، نشان داده شده است.



نکته ۱: پیوند π از پیوند σ سست‌تر می‌باشد و راحت‌تر در واکنش‌های شیمیایی شرکت می‌کند. زیرا در پیوند π ابر الکترونی بیشتر در بالا و پایین اربیتال مولکولی پیوندی قرار دارد، ولی در پیوند σ ابر الکترونی بیشتر مابین هسته‌های درگیر در پیوند قرار دارد، هر چه پوشش ابر الکترونی در فضای ما بین دو هسته بیشتر باشد، پیوند شیمیایی مربوطه پایدارتر می‌باشد.

کربن با هیبریداسیون sp^2

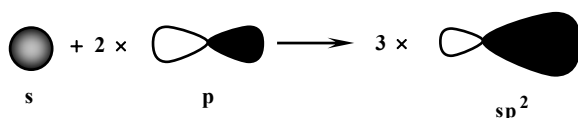
با توجه به شرایط انجام واکنش، اتم کربن می‌تواند هیبریداسیون sp^2 را تشکیل دهد. در این هیبریداسیون یک اربیتال S با دو اربیتال p هیبرید می‌شوند و سه اربیتال جدید sp^2 را حاصل می‌کنند که در پایدارترین حالت نسبت به هم در یک صفحه با زاویه‌ی 120° قرار می‌گیرند، یک اربیتال p باقیمانده، عمود بر صفحه‌ی مسطح مثلثی می‌باشد. اتم کربن به تنهایی نمی‌تواند این هیبریداسیون را تشکیل دهد و باید در کنار اتم کربن دیگر یا اتمی که قابلیت تشکیل این هیبریداسیون را داشته باشد (مانند: اکسیژن، گوگرد، فسفر و نیتروژن) قرار گیرد. هنگامی که دو اتم کربن با هیبریداسیون sp^2 کنار هم قرار می‌گیرند، اربیتال‌های p آن‌ها از پهلو همپوشانی کرده و پیوند π را ایجاد می‌کنند و تشکیل پیوند دوگانه را می‌دهند. در شکل زیر چگونگی عمل هیبریداسیون sp^2 برای اتم کربن نشان داده شده است.



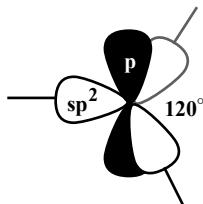
Step ۱: $2p^2$ به $2s^2$ اربیتال از اربیتال شدن الکترون

Step ۲: sp^2 نوع هیبریداسیون

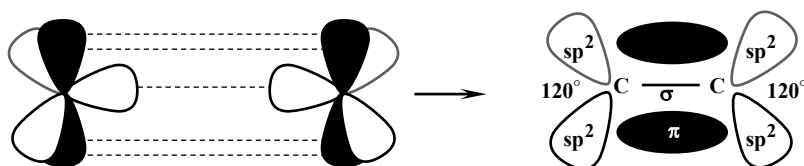
در شکل زیر یک عدد اربیتال S با دو عدد اربیتال p هیبرید شده است و سه عدد اربیتال هیبریدی sp^2 تشکیل شده است.



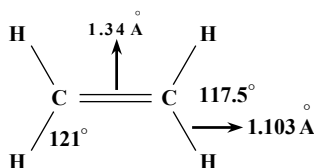
سه عدد اربیتال sp^2 هیبریدی حاصل، به صورت مثلث مسطح با زاویه‌ی تقریبی 120° نسبت به هم قرار می‌گیرند. شکل زیر:



شکل زیر چگونگی تشکیل پیوند دوگانه‌ی کربن - کربن را نشان می‌دهد:

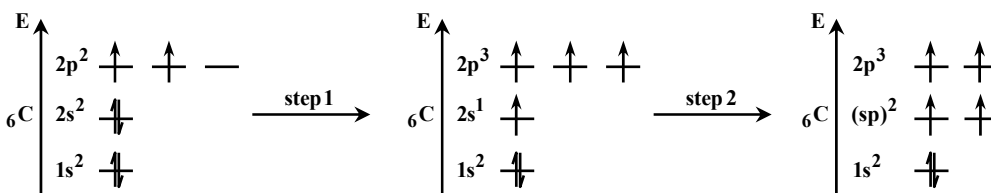


پیوند دوگانه‌ی کربن - کربن در دسته‌ای از ترکیب‌های آلی به نام آلکن‌ها یافت می‌شود. از این دسته ترکیب‌ها ساده‌ترین آن‌ها گاز اتیلن می‌باشد. ساختار شیمیایی این ترکیب در شکل زیر نشان داده شده است:

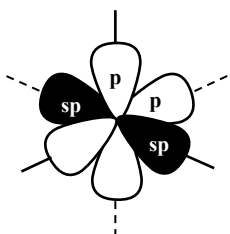
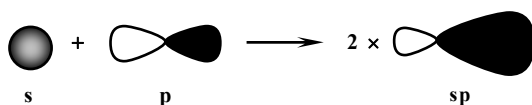


کربن با هیبریداسیون sp

با توجه به شرایط انجام واکنش، اتم کربن می‌تواند هیبریداسیون sp را تشکیل دهد. در این هیبریداسیون یک اربیتال S با یک اربیتال p هیبرید می‌شود و دو اربیتال جدید sp را تشکیل می‌دهند که در پایدارترین حالت نسبت به هم در یک خط با زاویه‌ی 180° قرار می‌گیرند. دو اربیتال p باقیمانده عمود بر آن‌ها می‌باشند. اتم کربن به تنهایی نمی‌تواند این هیبریداسیون را تشکیل دهد و باید در کنار اتم کربن دیگر یا اتمی که قابلیت تشکیل این هیبریداسیون را داشته باشد (مانند: نیتروژن) قرار گیرد. هنگامی که دو اتم کربن با هیبریداسیون sp کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. اربیتال‌های p آن‌ها از پهلو همپوشانی می‌کند و دو پیوند π را ایجاد می‌کنند و تشکیل پیوندی سه‌گانه را می‌دهند. در شکل زیر چگونگی عمل هیبریداسیون sp برای اتم کربن نشان داده شده است.



در شکل زیر یک عدد اربیتال S با یک عدد اربیتال p هیبرید شده است و دو عدد اربیتال هیبریدی sp تشکیل شده است.



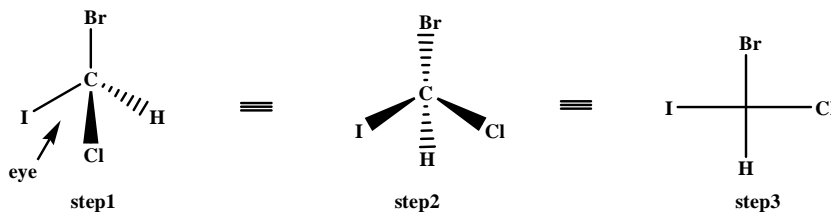
دو عدد اربیتال sp هیبریدی حاصل، به صورت خطی با زاویه‌ی تقریبی 180° نسبت به هم قرار می‌گیرند. شکل روبه‌رو:

درسنامه (۱۴): چگونگی رسم طرح‌های فیشر برای ترکیب‌های آلی



طرح‌های فیشر

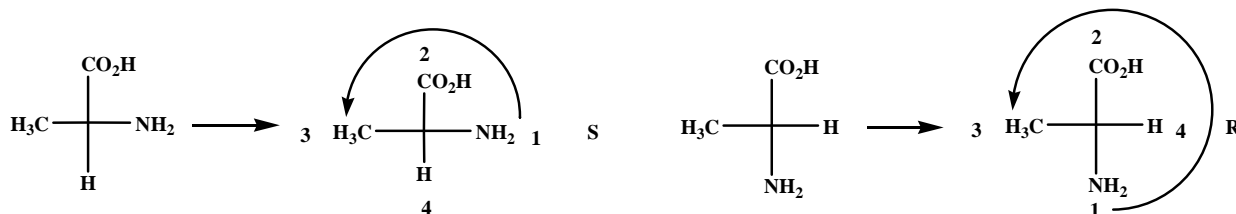
فرم صلیبی فیشر برای نمایش ساده‌تر اتم‌ها در اطراف مرکز کایرال استفاده می‌شود، در این فرم گروهی از اتم‌ها که روی محور افقی قرار دارند رو به بیننده و به طرف بیرون صفحه هستند و اتم‌هایی که بر روی محور عمودی قرار دارند، دور از بیننده و پشت صفحه قرار دارند. در زیر چگونگی رسم طرح فیشر نمایش داده شده است، از زاویه‌های مختلف می‌توان به مولکول نگاه کرد و برای مولکول طرح فیشر رسم نمود. طرح‌های فیشر، نمایش فضایی برای مولکول‌های با بیش از یک مرکز کایرال را بسیار راحت‌تر می‌نمایند.



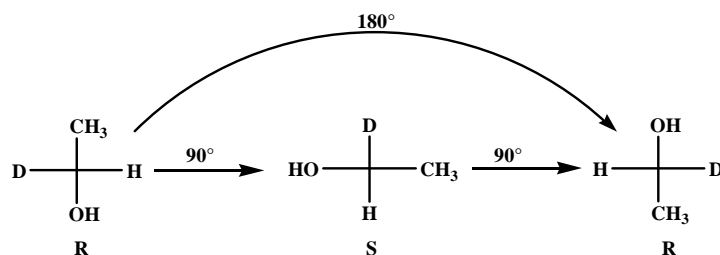
چگونگی تعیین کنفیگراسیون در طرح‌های فیشر

برای تعیین کنفیگراسیون یک مولکول از روی طرح فیشر آن، می‌توان مولکول را به حالت اولیه برگرداند و از مجموعه قاعده‌های ذکر شده‌ی قبلی استفاده کرد یا از دستورالعمل زیر استفاده نمود:

- با استفاده از قوانین کان - اینگولد - پریلوگ گروه‌های اطراف مرکز کایرال را اولویت‌بندی می‌کنیم.
- از اولویت ۱ به سمت اولویت ۳ حرکت می‌کنیم، اگر اولویت ۴ بر روی محور عمودی باشد، جهت حرکت را در راستای عقربه‌های ساعت R و برخلاف حرکت عقربه‌های ساعت S می‌نامیم. اگر اولویت ۴ بر روی محور افقی باشد، جهت حرکت در راستای عقربه‌های ساعت S و بر خلاف حرکت عقربه‌های ساعت R نامیده می‌شود. به عنوان مثال:

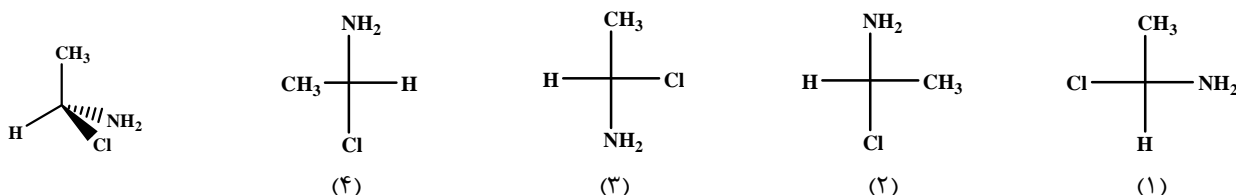


نکته ۸: اگر فرم فیشر 90° یا 270° درجه چرخانده شود، انانتیومر آن حاصل می‌شود و اگر 180° یا 360° درجه چرخانده شود، تغییری در آن حاصل نمی‌شود. به هیچ‌وجه نباید جای اتم‌ها را در یک طرح فیشر عوض نمود. مثال:



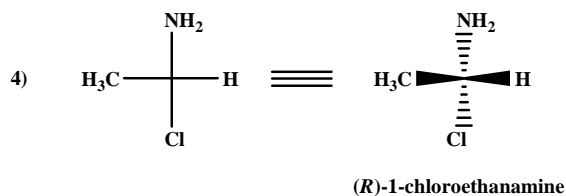
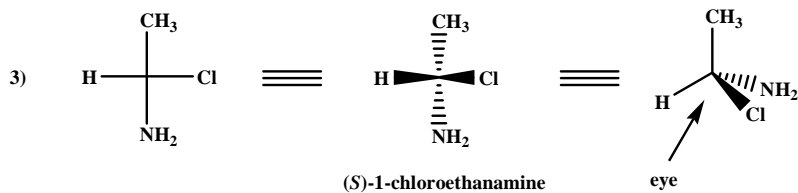
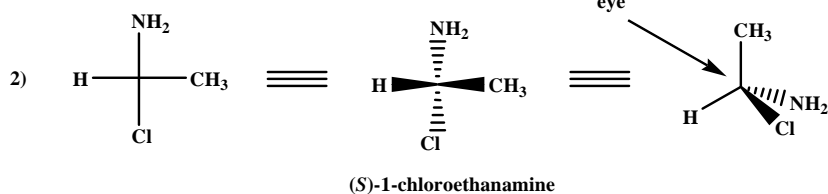
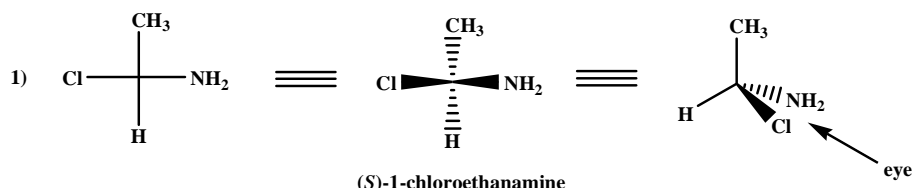
نکته ۹: طرح فیشر فقط بر روی صفحه کاغذ چرخانده می‌شود.

مثال ۸: کدام طرح فیشر مربوط به ترکیب زیر نمی‌باشد؟

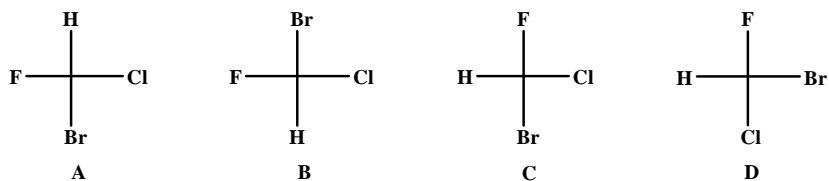




پاسخ: گزینه «۴» کنفیگراسیون هر یک از طرح‌های فیشر در زیر تعیین شده است:

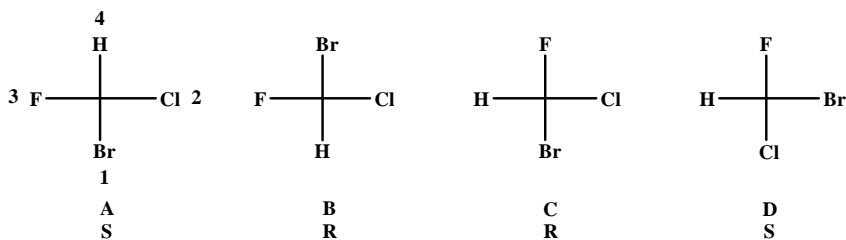


مثال ۹: با توجه به ساختارهای فیشر داده شده برای ترکیب CHClBrF کدام توضیح صحیح نمی‌باشد؟

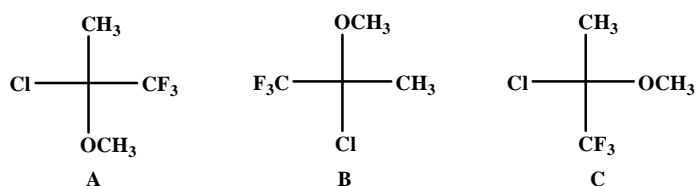


- (۱) A و C انانتیومرند.
- (۲) A و B انانتیومرند.
- (۳) A و D انانتیومرند.
- (۴) A و D یکسانند.

پاسخ: گزینه «۳» کنفیگراسیون مولکول‌های داده شده در زیر تعیین شده است:

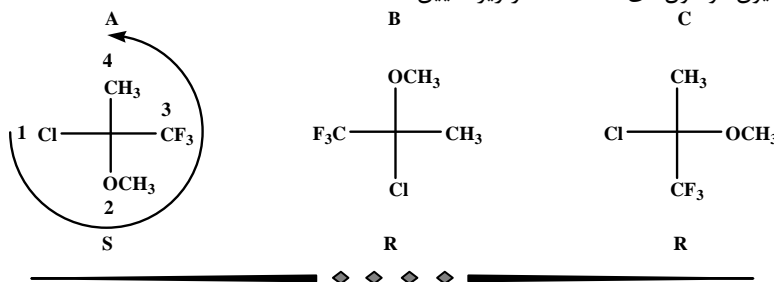


مثال ۱۰: ارتباط سه ساختمان مقابل از نظر فضایی به کدام صورت است؟

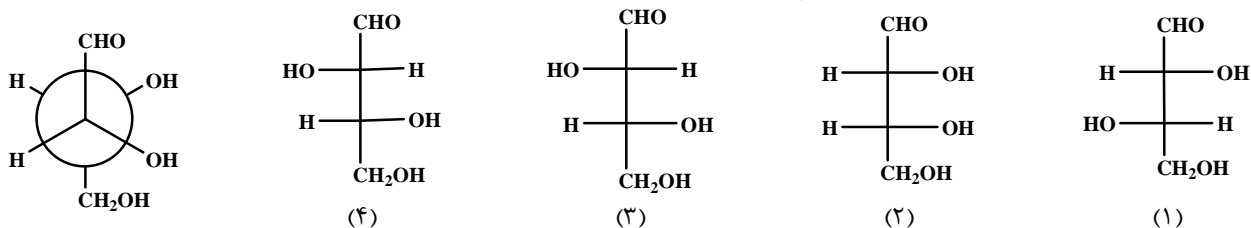


- (۱) A و B یکسانند، C و B تصویر آینه‌ای هستند.
- (۲) A و B تصویر آینه‌ای، C و B تصویر آینه‌ای هستند.
- (۳) A و B تصویر آینه‌ای، C و B یکسان هستند.
- (۴) A و B و C یکسانند.

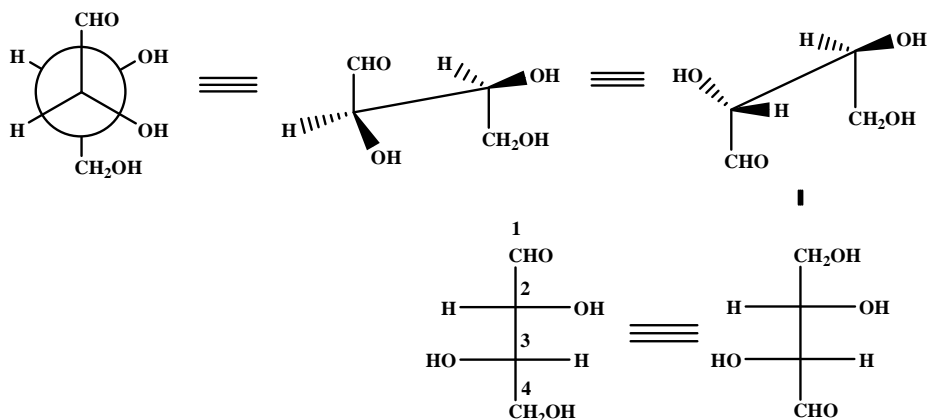
پاسخ: گزینه «۳» کنفیگراسیون مولکول‌های داده شده در زیر تعیین شده است:



مثال ۱۱: کدام فرمول تصویر فیشر نماینگر تصویر نیومن مقابل است؟

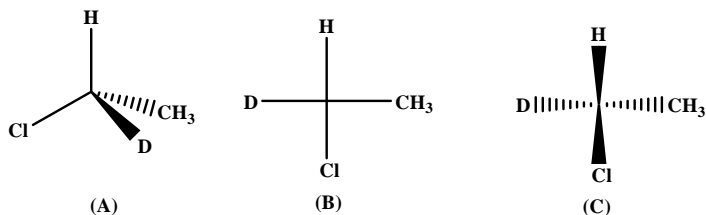


پاسخ: گزینه «۱»

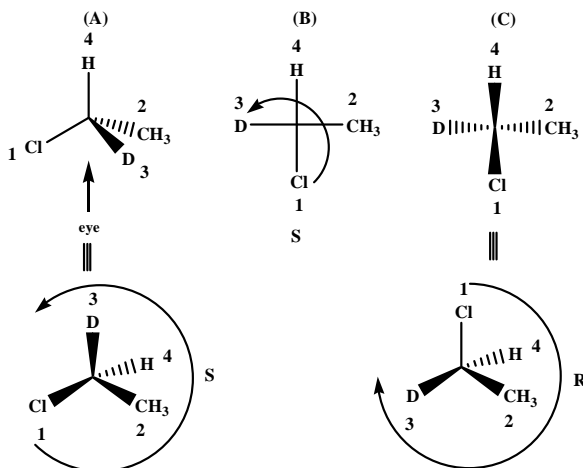


مثال ۱۲: در مورد ترکیبات زیر کدام گزینه صحیح است؟

- (۱) A و B یکسانند، A و C انانتیومرند.
- (۲) A و C یکسانند، B و C انانتیومرند.
- (۳) A و B و C یکسانند.
- (۴) B و C یکسانند، A و B انانتیومرند.



پاسخ: گزینه «۱» کنفیگراسیون ترکیب‌ها در شکل زیر نشان داده شده است:





درسنامه (۵): خصوصیت‌های ترکیب‌های آلی با بیش از یک مرکز کایرال



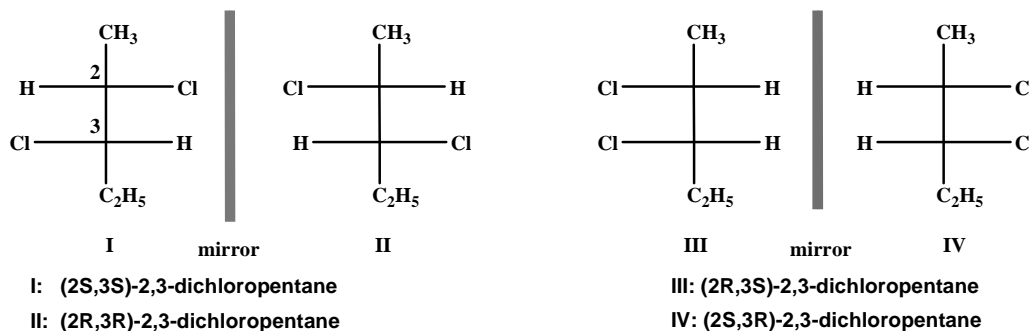
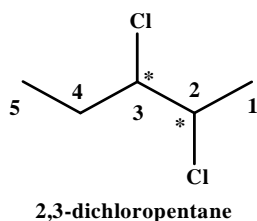
ترکیب‌های با بیش از یک مرکز کایرال

با افزایش تعداد مراکز کایرال، تعداد ایزومرهای فضایی نیز افزایش پیدا می‌کند. حداکثر تعداد ایزومرهای فضایی برای ترکیبی که دارای n مرکز کایرال است، 2^n می‌باشد. ترکیب‌هایی که بیش از یک مرکز کایرال دارند، علاوه بر آناتیومر دارای دیاستریومر نیز می‌باشند.

دیاستریومرها

دیاستریومرها ایزومرهای فضایی هستند که آناتیومر هم نمی‌باشند. دیاستریومرها دارای خصوصیت‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی می‌باشند، به این علت می‌توان آن‌ها را با روش‌های ساده جداسازی مانند تقطیر جزء به جزء یا تبلور جداسازی نمود.

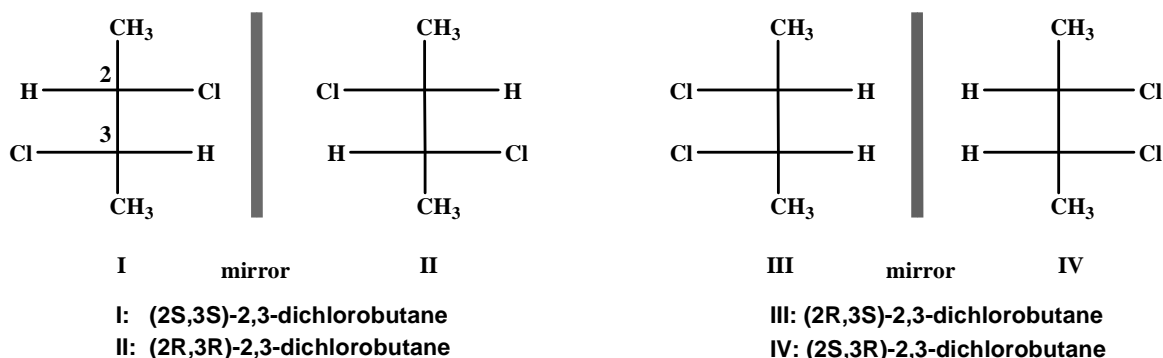
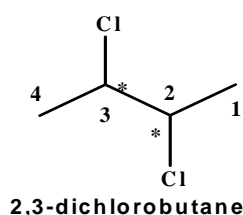
در زیر ایزومرهای فضایی ۲،۳-دی کلرو پنتان رسم شده است. این ترکیب دارای دو مرکز کایرال است، بنابراین برای آن می‌توان حداکثر ۴ ایزومر فضایی رسم نمود.



به شکل بالا توجه کنید، رابطه‌ی ترکیب‌های I, II, III, IV برای ۲،۳-دی کلرو پنتان به صورت زیر است:

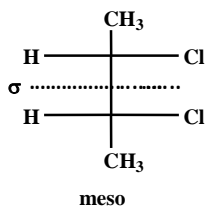
(I با II) و (III با IV) آناتیومر هستند، (I و II) با (III و IV) دیاستریومر هستند. (I و II) را از (III و IV) با استفاده از روش‌های جداسازی معمول می‌توان، از همدیگر جدا نمود.

در مثال زیر ایزومرهای فضایی ۲،۳-دی کلرو بوتان رسم شده است. این ترکیب دارای دو مرکز کایرال است، بنابراین برای آن می‌توان حداکثر ۴ ایزومر فضایی رسم نمود.



رابطه‌ی ترکیب‌های I, II, III, IV برای ۲، ۳-دی کلرو بوتان به صورت زیر است:

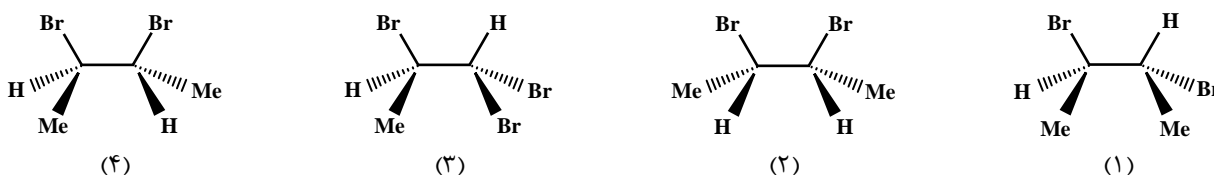
(I با II) انانتیومر هستند، (III و IV) یکسان هستند و به اصطلاح گفته می‌شود یک ترکیب مزو است. (I و II) با (III یا IV) دیاستریومر هستند. (II و I) را از (III یا IV) با استفاده از روش‌های جداسازی معمول می‌توان، از همدیگر جدا نمود.



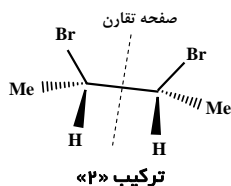
ترکیب مزو: ترکیب مزو ترکیبی است که با وجود داشتن مراکز کایرال بر تصویر آینه‌ای خودش قابل انطباق است. ایزومرهای فضایی (III یا IV) برای مولکول ۲، ۳-دی کلرو بوتان یک ترکیب مزو می‌باشند زیرا طبق شکل مقابل دارای صفحه‌ی تقارن (σ) می‌باشد. ترکیب مزو، آکیرال است و فعالیت نوری ندارد.

نکته ۱۰: همچنان که ملاحظه می‌شود، وجود مرکز کایرال در یک مولکول، صددرصد موجب نمی‌شود که مولکول فعال نوری باشد. به عبارت دیگر مولکول می‌تواند مرکز کایرال داشته باشد و فعال نوری هم نباشد. همچنین مولکول‌هایی وجود دارند که مرکز کایرال ندارند اما فعال نوری نیز می‌باشند. این مولکول‌ها با بیشتر شدن آگاهی ما از ساختار شیمیایی مواد مختلف، در بخش‌های بعدی مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

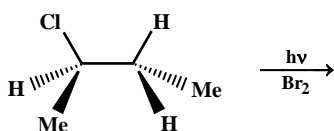
مثال ۱۳: کدام یک از ترکیب‌های زیر «فعال نوری» نمی‌باشند؟ (سراسری ۹۱)



پاسخ: گزینه «۲» ترکیبی فعال نوری است که صفحه تقارن یا مرکز تقارن نداشته باشد. ترکیب‌های «۱» و «۳» و «۴» نه صفحه تقارن دارند نه مرکز تقارن پس فعال نوری هستند ولی ترکیب گزینه‌ی «۲» دارای صفحه تقارن می‌باشد و فعال نوری نیست.



مثال ۱۴: از برم‌دار کردن کربن شماره ۳ ترکیب (R)-۲-کلرو بوتان چند استریوایزومر تولید می‌شود و این ایزومرها چه ارتباطی با هم دارند؟ (سراسری ۹۱)



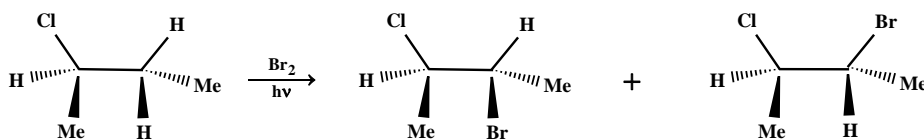
(۱) دو ایزومر که انانتیومرند.

(۲) دو ایزومر که دیاستریومرند.

(۳) چهار ایزومر که دو تا انانتیومرند.

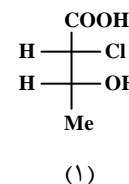
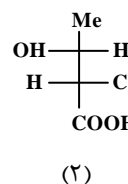
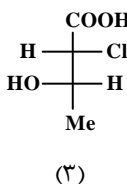
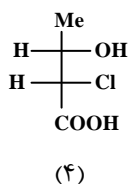
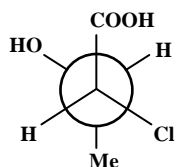
(۴) چهار ایزومر که دو تا دیاستریومرند.

پاسخ: گزینه «۲»



ترکیب (۱) و (۲) دو ایزومر همدیگر می‌باشند که نه بر همدیگر قابل انطباق هستند و نه تصویر آینه‌ای همدیگر هستند پس دیاستریومر همدیگر هستند. در صورتی که کربن شماره ۲ کایرال نبود دو ایزومر انانتیومر همدیگر بودند.

مثال ۱۵: ساختار فیشر ترکیب زیر کدام است؟ (سراسری ۹۱)

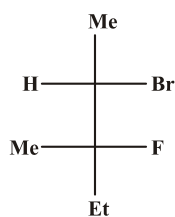




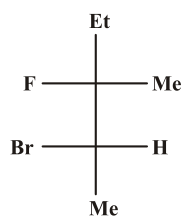
پاسخ: گزینه «۱» ترکیب مورد نظر دو مرکز کایرال دارد. یکی از راه‌های رسیدن به پاسخ صحیح این است که R و S دو مرکز کایرال را در مولکول مورد نظر تعیین کرده و با مراکز کایرال گزینه‌ها مطابقت داد. در ترکیب مورد نظر کربن شماره ۲ (طبق قواعد کان - اینگولد - پرلوگ، اولویت ۱، COOH: اولویت ۲، کربن شماره ۳: اولویت ۳ و H: اولویت چهارم را دارد) در صورتی که از ۱ ← ۲ ← ۳ حرکت کنیم به گونه‌ای که گروه ۴ (H) در پشت باشد، ساعتگرد می‌باشد پس کنفیگراسیون R می‌باشد و در کربن شماره ۳ (OH: اولویت ۱، کربن شماره ۲: اولویت ۲، Me: اولویت ۳ و H: اولویت ۴ را دارد) در صورتی که از ۱ ← ۲ ← ۳ حرکت کنیم به گونه‌ای که گروه چهارم در پشت باشد، ساعتگرد است پس کربن ۳ هم دارای کنفیگراسیون R می‌باشد. در ترکیب گزینه‌ی «۱» کربن ۲: R و کربن ۳: R، در ترکیب گزینه‌ی «۴»، کربن ۲: S و کربن ۳: R می‌باشد. توجه داشته باشید کربنی که گروه COOH به آن متصل است کربن شماره ۲ و مرکز کایرال دیگر کربن شماره ۳ می‌باشد.

مثال ۱۶: ارتباط شیمی فضایی ترکیب‌های زیر چگونه است؟

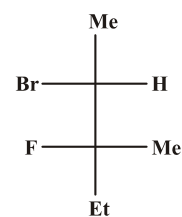
(سراسری ۹۴)



(x)



(y)



(z)

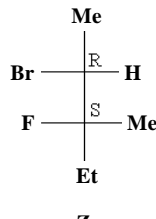
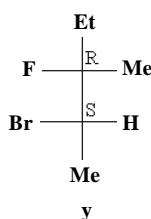
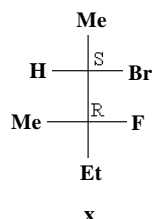
(۲) y, x انانتیومر، x, z یکسان، y, z دیاسترومر

(۴) y, x انانتیومر، x, z دیاسترومر، y, z یکسان

(۱) y, x یکسان، x, z انانتیومر، y, z انانتیومر

(۳) y, x دیاسترومر، x, z انانتیومر، y, z انانتیومر

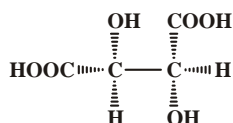
پاسخ: گزینه «۱»



مراکز فضایی در هر سه ترکیب روبه‌رو مشخص شده است. ترکیب X و Y یکسان هستند و تنها به صورت وارون همدیگر رسم شده‌اند. در ترکیب Z مراکز فضایی کاملاً عکس ترکیبات X و Y هستند و بنابراین رابطه انانتیومری با هم دارند.

(سراسری ۹۵)

مثال ۱۷: برای ترکیب زیر با ۲ مرکز کایرال، چند استریوایزومر وجود دارد؟



۱ (۱)

۲ (۲)

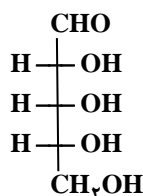
۳ (۳)

۴ (۴)

پاسخ: گزینه «۳» برای ترکیب با دو مرکز کایرال، حداکثر $2^2 = 4$ استریوایزومر وجود دارد، ولی از آنجایی که یک ایزومر مزو می‌دهد بنابراین، تعداد استریوایزومرها $4 - 1 = 3$ است (استریوایزومر همان ایزومر فضایی می‌باشد).

(سراسری ۹۷)

مثال ۱۸: آرایش فضایی مطلق مراکز کایرال مولکول روبه‌رو، کدام است؟



(۱) (۲R, ۳S, ۴R)

(۲) (۲R, ۳R, ۴R)

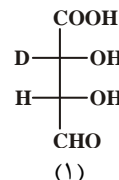
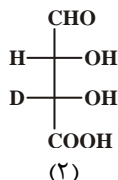
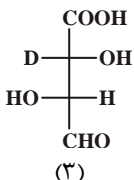
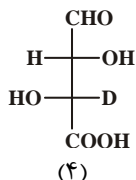
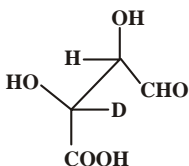
(۳) (۲S, ۳S, ۴S)

(۴) (۲S, ۳R, ۴S)

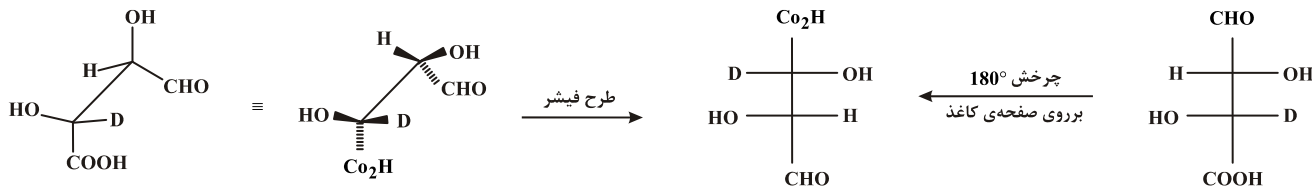
پاسخ: گزینه «۲» تعیین کنفیگراسیون مراکز کایرال این قند ۵ کربنه براساس قواعد کان - اینگولد - پرلوگ می‌باشد. در شماره‌گذاری کربن‌های آلدوزها، از کربن عامل آلدیدی شماره‌گذاری آغاز می‌گردد.

(دکتری ۹۵)

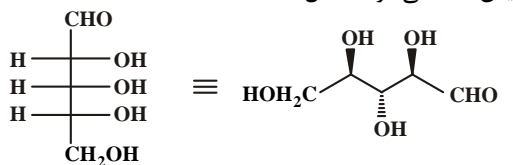
کدامیک از تصاویر زیر ساختار فیشر مولکول زیر می باشد؟



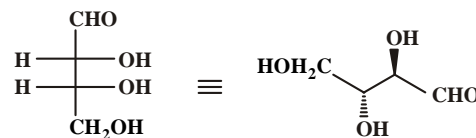
پاسخ: گزینه «۳» در رسم طرح‌های فیشر کربن شماره‌ی (۱) در بالای صفحه قرار می‌گیرد. در ترکیب داده شده با توجه به قواعد نامگذاری ترکیب‌های آلی به گروه CO₂H عدد (۱) تعلق می‌گیرد. بنابراین طرح‌های فیشری که در آنها CO₂H در پایین مولکول رسم شده است حذف می‌شوند، یعنی گزینه (۲) و (۴) نادرست هستند. از بین گزینه‌ی (۱) و (۳) با توجه به شکل زیر و بر طبق دستورالعمل رسم طرح‌های فیشر گزینه (۳) صحیح است.



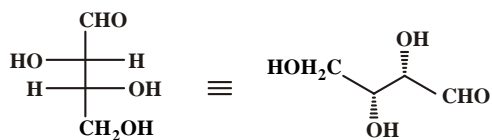
نکته ۱۱: طرح‌های فیشر برای مقایسه‌ی ترکیب‌های کایرال که ایزومر یکدیگر می‌باشند، بسیار مفید هستند اما در طرح‌های فیشر صورت‌بندی مولکول‌ها (صورت‌بندی پوشیده، ناپوشیده) نمایان نمی‌باشد. شیمی‌دان‌ها ترجیح می‌دهند ساختار ترکیب‌های خطی شامل ۲ یا چند مرکز کایرال را به صورت زیگ-زاگ (zig-zag) نمایش دهند. در این شکل‌ها کربن‌های زنجیر اصلی در صفحه قرار می‌گیرند و استخلاف‌ها در محل‌های کایرال به وسیله خط‌های توپر (بیرون صفحه) و هاشوری (پشت صفحه) نمایش داده می‌شوند. مثال:



(2R, 3R, 4R)-2,3,4,5-tetrahydroxypentanal
D-(-)-Ribose



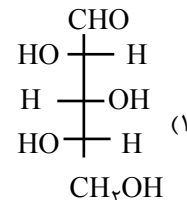
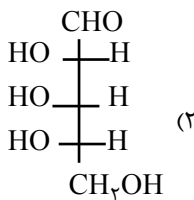
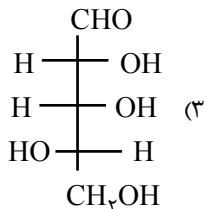
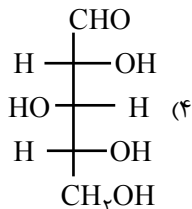
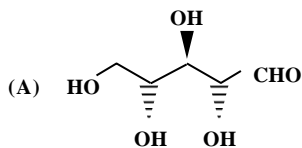
(2R, 3R)-2,3,4-trihydroxybutanal
D-(-)-Erythrose



(2R, 3R)-2,3,4-trihydroxybutanal
D-(-)-Therose

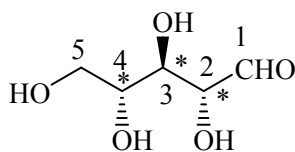
(سراسری ۸۹)

کدام گزینه انانتیومر ترکیب A را نشان می‌دهد؟





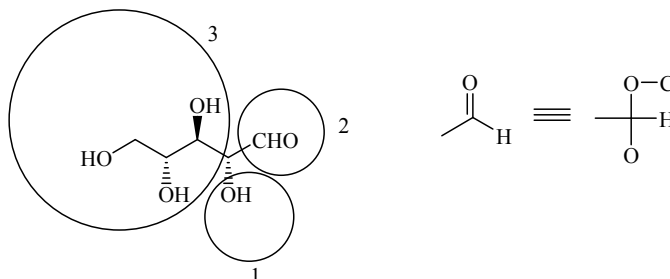
✓ پاسخ: گزینه «۲» برای پاسخ به این سوال ابتدا باید کنفیگراسیون (پیکربندی) مراکز فضایی کایرال (کربن‌های نامتقارن) را در مولکول داده شده براساس قواعد کان - اینگولد - پرلوگ مشخص کنیم.



با توجه به شکل مقابل کربن‌های شماره ۲، ۳ و ۴ مراکز کایرال هستند که با ستاره مشخص شده‌اند زیرا به چهار گروه متفاوت متصل شده‌اند. عامل آلدیدی در شماره‌گذاری مقدم‌تر است، لذا شماره‌گذاری از عامل آلدیدی انجام می‌شود. مطابق شکل مقابل:

الف) تعیین کنفیگراسیون کربن شماره (۲):

ابتدا گروه‌های کربنی متصل به مرکز کایرال شماره ۲ را مشخص می‌کنیم، سپس طبق قواعد کان - اینگولد - پرلوگ آن‌ها را اولویت‌بندی می‌کنیم.



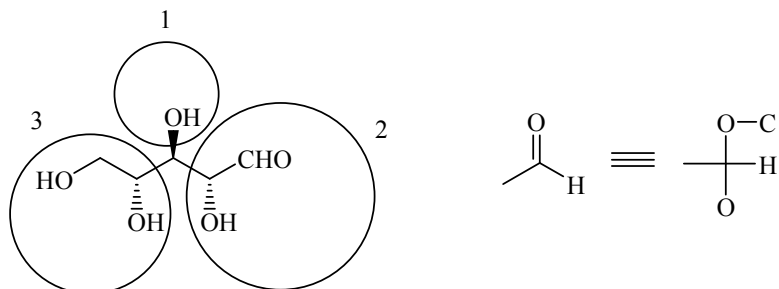
هم‌چنان که ملاحظه می‌شود در این کربن گروه ۴ که هیدروژن است در جلوی مولکول قرار دارد و کشیده نشده است. حرکت از گروه ۱ به سمت گروه ۲ و سپس به سمت گروه ۳ در خلاف جهت حرکت عقربه‌های ساعت است؛ لذا پیکربندی این کربن S به نظر می‌رسد ولی با توجه به اینکه گروه با اولویت ۱ در پشت مولکول و گروه با اولویت ۴ در جلوی مولکول است، پس پیکربندی این کربن R است.

ب) تعیین کنفیگراسیون کربن شماره (۳):

ابتدا گروه‌های کربنی متصل به مرکز کایرال شماره ۳

را مشخص می‌کنیم، سپس طبق قواعد کان - اینگولد

- پرلوگ آن‌ها را اولویت‌بندی می‌کنیم.

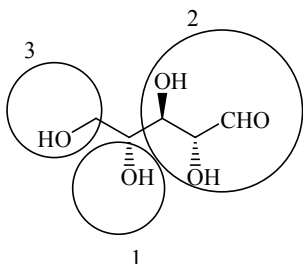


هم‌چنان که ملاحظه می‌شود در این کربن گروه ۴ که هیدروژن است در پشت مولکول قرار دارد و کشیده نشده است. حرکت از گروه ۱ به سمت گروه ۲ و سپس به سمت گروه ۳ در جهت حرکت عقربه‌های ساعت است؛ لذا پیکربندی این کربن R است.

پ) تعیین کنفیگراسیون کربن شماره (۴):

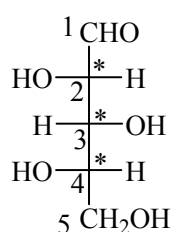
ابتدا گروه‌های کربنی متصل به مرکز کایرال شماره ۴ را مشخص می‌کنیم،

سپس طبق قواعد کان - اینگولد - پرلوگ آن‌ها را اولویت‌بندی می‌کنیم.

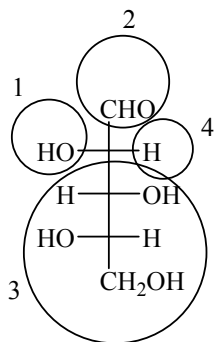


هم‌چنان که ملاحظه می‌شود در این کربن گروه ۴ که هیدروژن است که در جلوی مولکول قرار دارد و کشیده نشده است. حرکت از گروه ۱ به سمت گروه ۲ و سپس به سمت گروه ۳ در خلاف جهت حرکت عقربه‌های ساعت است، لذا پیکربندی این کربن S به نظر می‌رسد ولی با توجه به اینکه گروه با اولویت ۱ در پشت مولکول و گروه با اولویت ۴ در جلوی مولکول است، پس پیکربندی این کربن R است.

بنابراین کنفیگراسیون (پیکربندی) کربن‌های کایرال برای این مولکول به صورت ۲R، ۳R، ۴R است. پس آنانتیومر آن باید به صورت ۲R، ۳R، ۴R باشد.



حال به بررسی کنفیگراسیون مراکز کایرال در مولکول‌های داده شده در پاسخ‌ها می‌پردازیم. کنفیگراسیون یکی از مولکول‌ها تعیین شود کافی است و کنفیگراسیون سایر مولکول‌ها را از روی آن به راحتی می‌توان تعیین نمود. ابتدا کنفیگراسیون مولکول گزینه‌ی (۱) را تعیین می‌کنیم. عامل آلدیدی در شماره‌گذاری مقدم‌تر است. لذا شماره‌گذاری از عامل آلدیدی انجام می‌شود. کربن‌های شماره ۲، ۳ و ۴ مراکز کایرال هستند که با ستاره مشخص شده‌اند زیرا به چهار گروه متفاوت متصل شده‌اند. مطابق شکل مقابل:



الف) تعیین کنفیگراسیون کربن شماره (۲):

ابتدا گروه‌های کربنی متصل به مرکز کایرال شماره ۲ را مشخص می‌کنیم، سپس طبق قواعد کان - اینگولد - پرلوگ آن‌ها را اولویت‌بندی می‌کنیم.

هم‌چنان که ملاحظه می‌شود در این کربن گروه ۴ که هیدروژن است در محور افقی طرح فیشر مولکول قرار دارد. حرکت از گروه ۱ به سمت گروه ۲ و سپس به سمت گروه ۳ در جهت حرکت عقربه‌های ساعت است، لذا پیکربندی این کربن R به نظر می‌رسد ولی با توجه به اینکه گروه با اولویت ۴ که هیدروژن است در محور افقی طرح فیشر مولکول قرار دارد، پس پیکربندی این کربن برعکس می‌شود و S است.

ب) تعیین کنفیگراسیون کربن شماره (۳):

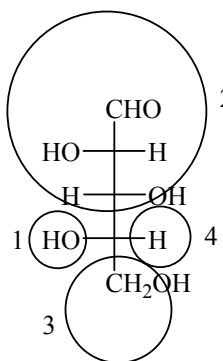
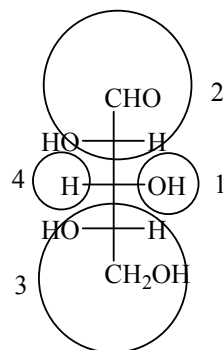
ابتدا گروه‌های کربنی متصل به مرکز کایرال شماره ۳ را مشخص می‌کنیم، سپس طبق قواعد کان - اینگولد - پرلوگ آن‌ها را اولویت‌بندی می‌کنیم.

هم‌چنان که ملاحظه می‌شود در این کربن گروه ۴ که هیدروژن است در محور افقی طرح فیشر مولکول قرار دارد. حرکت از گروه ۱ به سمت گروه ۲ سپس به سمت گروه ۳ در خلاف جهت حرکت عقربه‌های ساعت است، لذا پیکربندی این کربن S به نظر می‌رسد ولی با توجه به اینکه گروه با اولویت ۴ که هیدروژن است در محور افقی طرح فیشر مولکول قرار دارد، پس پیکربندی این کربن برعکس می‌شود و R است.

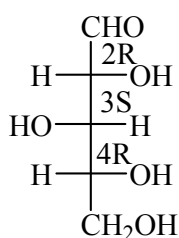
ب) تعیین کنفیگراسیون کربن شماره (۴):

ابتدا گروه‌های کربنی متصل به مرکز کایرال شماره ۴ را مشخص می‌کنیم، سپس طبق قواعد کان - اینگولد - پرلوگ آن‌ها را اولویت‌بندی می‌کنیم.

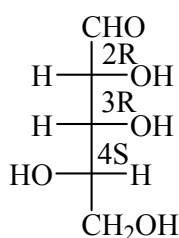
هم‌چنان که ملاحظه می‌شود در این کربن گروه ۴ که هیدروژن است در محور افقی طرح فیشر مولکول قرار دارد. حرکت از گروه ۱ به سمت گروه ۲ سپس به سمت گروه ۳ در جهت حرکت عقربه‌های ساعت است، لذا پیکربندی این کربن R به نظر می‌رسد ولی با توجه به اینکه گروه با اولویت ۴ که هیدروژن است در محور افقی طرح فیشر مولکول قرار دارد، پس پیکربندی این کربن برعکس می‌شود و S است.



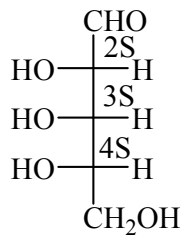
بنابراین کنفیگراسیون (پیکربندی) کربن‌های کایرال برای این مولکول به صورت ۲R، ۳R، ۴R است. پس این ترکیب نمی‌تواند انانتیومر مولکول داده شده باشد. در مولکول گزینه‌ی (۱) که کنفیگراسیون آن تعیین شد با جابجا کردن هریک از گروه‌های H و OH در طرفین یک کربن با دیگر کنفیگراسیون آن کربن برعکس می‌شود لذا با توجه به کنفیگراسیون مولکول گزینه‌ی (۱)، کنفیگراسیون سایر مولکول‌ها در گزینه‌های دیگر به صورت زیر است:



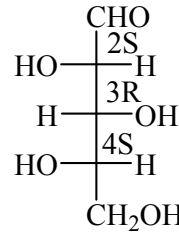
(4)



(3)



(2)



(1)

بنابراین با توجه به کنفیگراسیون مولکول‌های داده شده فقط مولکول گزینه (۲) انانتیومر مولکول داده شده است.

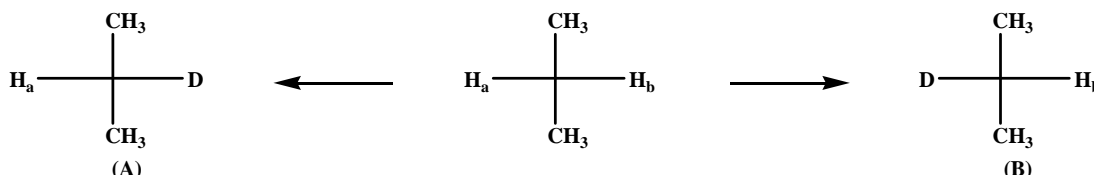


درسنامه (۷): تفاوت بین هیدروژن‌های هموتوپیک، آنانتیوتوپیک و دیاستروتوپیک

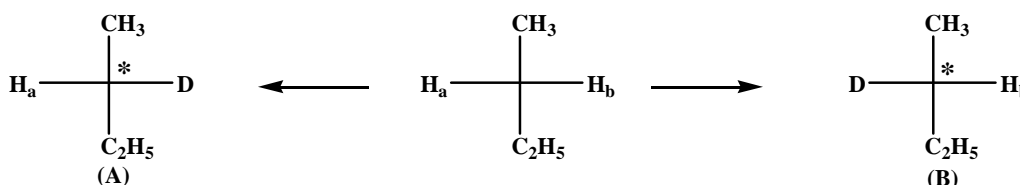


هیدروژن‌های هموتوپیک، آنانتیوتوپیک، دیاستروتوپیک

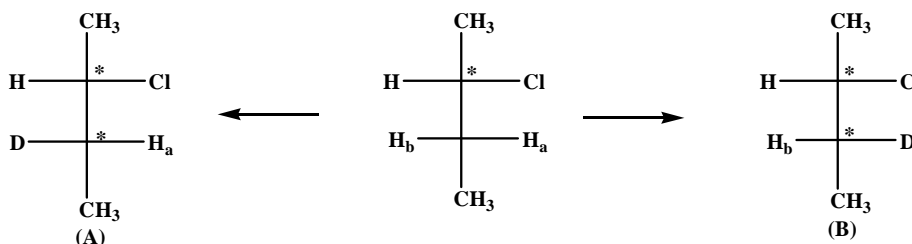
هیدروژن‌های هموتوپیک: به یک جفت هیدروژن گفته می‌شود که اگر هر کدام از آن‌ها با گروه دیگری جایگزین شود، ایزومر فضایی یکسانی را حاصل کنند. برای مثال در مولکول پروپان هیدروژن‌های کربن شماره ۲ هیدروژن‌های هموتوپیک می‌باشند، زیرا مولکول حاصل کایرال ندارد. از جایگزینی هیدروژن‌های a و b با اتم دیگری مانند دوتریم مولکول‌های A و B حاصل می‌شوند که با هم یکسان هستند و کنفیگراسیون یکسانی دارند.



هیدروژن‌های آنانتیوتوپیک: به یک جفت هیدروژن گفته می‌شود که اگر هر کدام از آن‌ها با گروه دیگری جایگزین شود، ایزومرهای فضایی حاصل آنانتیومر همدیگر باشند. برای مثال در مولکول بوتان هیدروژن‌های کربن شماره ۲ هیدروژن‌های آنانتیوتوپیک می‌باشند، زیرا مولکول حاصل کایرال دارد. از جایگزینی هیدروژن‌های a و b با اتم دیگری مانند دوتریم مولکول‌های A و B حاصل می‌شوند که با هم آنانتیومر هستند و کنفیگراسیون متفاوتی دارند.

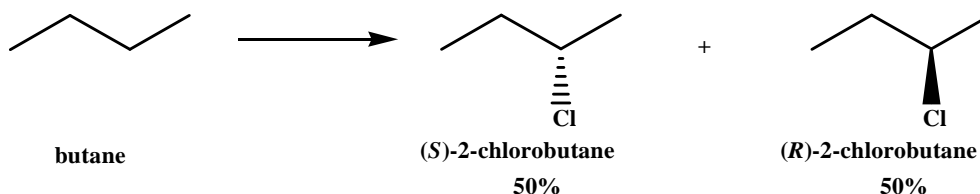


هیدروژن‌های دیاستروتوپیک: به یک جفت هیدروژن گفته می‌شود که اگر هر کدام از آن‌ها با گروه دیگری جایگزین شود، ایزومرهای فضایی حاصل دیاستریومر همدیگر باشند. مثلاً در مولکول ۲-کلرو بوتان هیدروژن‌های کربن شماره ۳ هیدروژن‌های دیاستروتوپیک می‌باشند، زیرا در مولکول حاصل کربن کایرال جدیدی حاصل می‌شود. از جایگزینی هیدروژن‌های a و b با اتم دیگری مانند دوتریم مولکول‌های A و B حاصل می‌شوند که دیاستریومر هم هستند و کنفیگراسیون متفاوتی دارند.

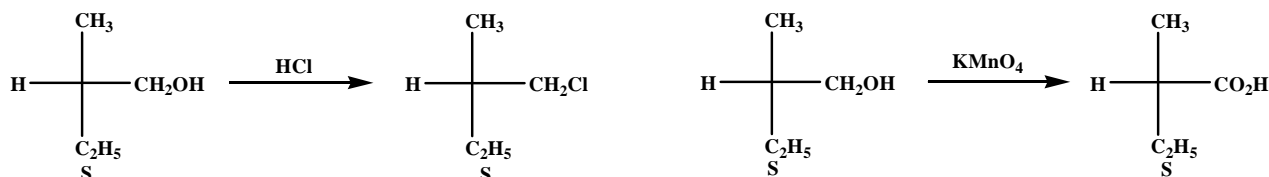


چند نکته‌ی مهم در رابطه با واکنش‌های ماده‌های فعال نوری:

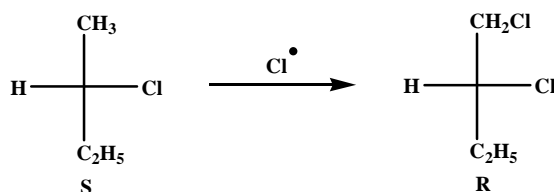
۱- واکنش دهنده‌هایی که غیرفعال نوری هستند، محصول‌های غیرفعال نوری تولید می‌کنند. مثال:



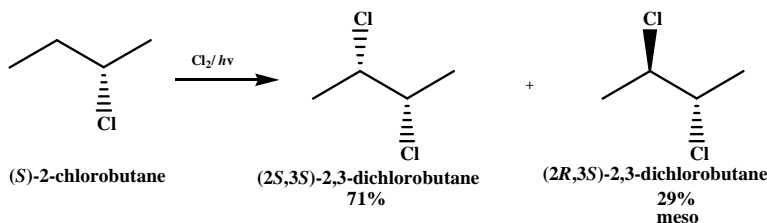
بوتان مولکولی غیرفعال نوری می‌باشد، کلردار شدن بوتان باعث ایجاد محصول ۲- کلرو بوتان راسمیک می‌شود، که از لحاظ نوری فعالیت از خود نشان نمی‌دهد. ۲- واکنشی که در آن پیوند متصل به مرکز کایرال نمی‌شکند، همراه با حفظ کنفیگراسیون در اطراف مرکز کایرال می‌باشد. برای مثال، در واکنش‌های زیر واکنش بر روی مرکز کایرال انجام شده است اما پیوند متصل به مرکز کایرال شکسته نشده است، در نتیجه کنفیگراسیون اطراف مرکز کایرال حفظ شده است.



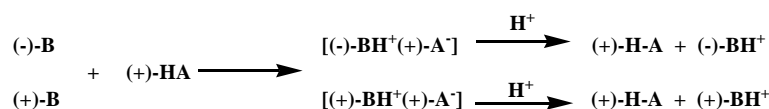
نکته ۱۲: در یک واکنش شیمیایی فقط با استفاده از حروف R و S نمی‌توان تشخیص داد که دو مولکول متفاوت مرتبط به هم دارای کنفیگراسیون یکسان یا کنفیگراسیون متضاد هستند. کنفیگراسیون‌ها باید رسم شوند، سپس با همدیگر مقایسه می‌شوند. برای مثال، در واکنش کلردار شدن ۲- کلرو بوتان که اتم کلر بر روی کربن شماره ۱ قرار گرفته است، کنفیگراسیون مولکول حفظ گردیده است. اما حرف S به حرف R تبدیل شده است.



۳- اگر در ترکیبی که فعال نوری است، مرکز کایرال جدیدی ایجاد شود، محصول واکنش نیز فعال نوری خواهد بود زیرا محصولی از مقدارهای نابرابر دو دیاستریومر تشکیل خواهد شد. مثال:



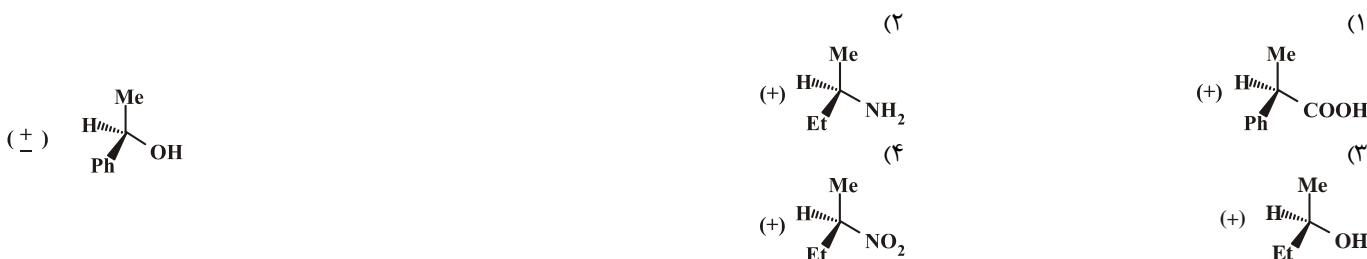
۴- مخلوط راسمیک با استفاده از یک واکنشگر فعال نوری می‌تواند به مخلوطی از دیاستریومرها تبدیل شود. مخلوط دیاستریومرها قابل تفکیک می‌باشد و این روشی برای جداسازی انانتیومرها از همدیگر است. مثال:



نکته ۱۳: بیشتر جداسازی‌های انجام شده، مبنی بر واکنش‌های بازهای آلی با اسیدهای آلی و تشکیل نمک استوار است.

(سراسری ۹۶)

مثال ۲۱: کدام مولکول جهت جداسازی مخلوط راسمیک ترکیب زیر، مناسب است؟

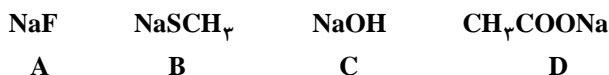


پاسخ: گزینه «۱» مخلوط راسمیک با استفاده از یک واکنشگر فعال نوری به مخلوطی از دیاستریومرها تبدیل می‌شوند که بیشتر براساس واکنش‌های بازهای آلی با اسیدهای آلی استوار است. در این سؤال الکل داده شده نقش باز آلی را دارد که بوسیله‌ی یک اسید آلی قابل جداسازی است. فقط گزینه (۱) اسید آلی است.

ج) اثر حلال

در واکنش‌های با مکانیسم S_N1 ، چون در مرحله‌ی کند واکنش (مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت) کربوکاتیون تولید می‌شود، حالت گذار یونی می‌باشد و به مراتب ممان دو قطبی بیشتری از مواد اولیه دارد. برای پایداری بیشتر حالت گذار، بهتر است از حلال‌هایی استفاده شود که قادر به حلال‌پوشی کاتیون‌ها و آنیون‌ها باشند یعنی حلال‌های پروتیک مناسب‌تر می‌باشند. از این رو آب و حلال‌هایی که به مقدار زیاد آب یا اسید استیک دارند، برای انجام واکنش با مکانیسم S_N1 مناسب‌تر هستند، برای مثال سرعت یونیزاسیون tert - بوتیل کلرید در آب (حلال پروتیک) 8000 مرتبه از استون (حلال آپروتیک) قطبی) و 10 میلیون مرتبه از هگزان (حلال آپروتیک غیرقطبی) بیشتر است.

کج مثال ۷: ترتیب قدرت هسته دوستی (Nucleophilicity) آنیون‌های زیر در حلال متانل کدام است؟ (سراسری ۸۶)



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

پاسخ: گزینه «۳» حلال متانل، یک حلال پروتیک می‌باشد و همانند آب عمل می‌کند. به طور کلی حلال‌های پروتیک (مثل متانل و آب) هم آنیون و هم کاتیون را حلال‌پوشی می‌کنند و از فعالیت هر دو می‌کاهند و هر چه دانسیته بار (نسبت بار به حجم یون‌ها) بیشتر باشد، حلال‌پوشی زیادتر بوده و فعالیت آن بیشتر کاهش می‌یابد. پس فعالیت هسته دوستی F^- و OH^- از CH_3COO^- و SCH_3^- کمتر است چون بار همه یکسان می‌باشد ولی حجم F^- و OH^- کمتر از دو تای دیگر است. فقط در گزینه ۳ این ترتیب رعایت شده است.

کج مثال ۸: ترتیب قدرت هسته دوستی گونه‌های زیر در واکنشی که در محیط آب و استون انجام می‌شود کدام است؟ (سراسری ۹۰)



پاسخ: گزینه «۱» هر چه مولکول یا یون کمتر حلال‌پوشی شود، قطبش‌پذیری و قدرت هسته دوستی آن بیشتر می‌شود.

کج مثال ۹: کدام یک از ترکیب‌های زیر هسته دوست قوی‌تری است؟ (سراسری ۹۱)



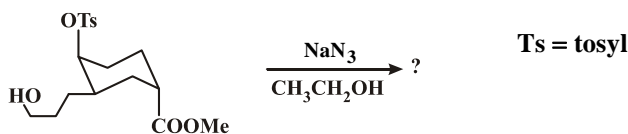
پاسخ: گزینه «۱» ترکیبی هسته دوست قوی است که جفت الکترون‌های N در گروه $-NH_2$ بیشتر در دسترس باشد. ترتیب قدرت هسته دوستی ترکیبات به صورت روبرو می‌باشد:
 $H\ddot{O}-NH_2 > \ddot{Cl}-\ddot{N}H_2 > \ddot{N}H_3 > CH_3CONH_2$
 گروه کربونیل یک گروه کشنده می‌باشد و همچنین زوج الکترون N می‌تواند با آن رزونانس کند و قدرت بازی و قدرت هسته دوستی آن را کاهش دهد. گروه Cl و HO با داشتن زوج الکترون ناپیوندی باعث می‌شوند زوج الکترون ناپیوندی N بیشتر در دسترس باشد، قدرت هسته دوستی $H\ddot{O}-\ddot{N}H_2$ بیشتر است، زیرا اکسیژن نیز می‌تواند به عنوان نوکلئوفیل عمل کند ولی کلر نمی‌تواند.

کج مثال ۱۰: کدام یک از مولکول‌های زیر هسته دوست قوی‌تری است؟ (سراسری ۹۲)



پاسخ: گزینه «۴» قدرت هسته دوستی ترکیب ۴ بیشتر است زیرا، الکترون‌گاتیویته‌ی نیتروژن از اکسیژن کمتر است. از طرفی، این ترکیب دارای ۲ عدد نیتروژن است.

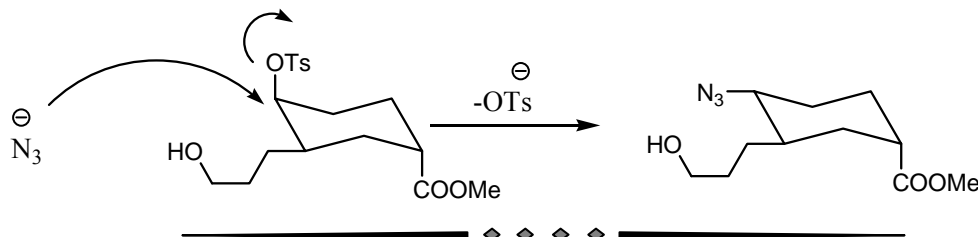
کج مثال ۱۱: انجام واکنش زیر با مکانیسم S_N2 منجر به تشکیل کدام محصول می‌گردد؟ (سراسری ۹۲)



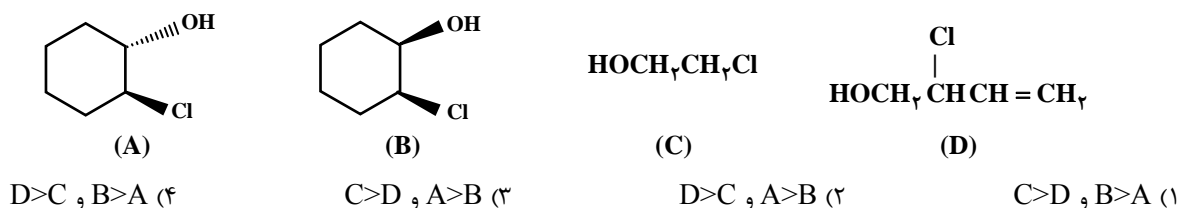
- (۱) (۲) (۳) (۴)



پاسخ: گزینه «۲» OTs گروه ترک‌کننده‌ی خوبی می‌باشد. صورت سؤال به انجام واکنش از طریق مکانیسم S_N2 اشاره نموده است. پس مکانیسم انجام واکنش از طریق حمله از پشت گروه ترک‌کننده می‌باشد. گروه ترک‌کننده در موقعیت محوری است، بنابراین همچنان‌که در شکل زیر نشان داده شده است، حمله‌ی هسته دوست از طریق موقعیت استوایی صورت می‌گیرد.

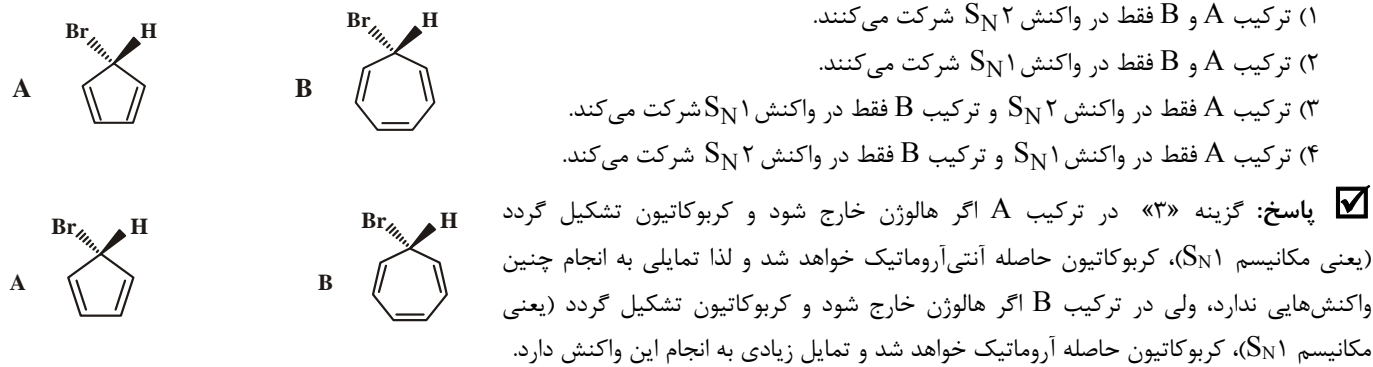


مثال ۱۲: در هر یک از جفت ترکیب‌های زیر، کدام ترکیب سریع‌تر با یون هیدروکسید واکنش می‌دهد؟ (سراسری ۹۱)

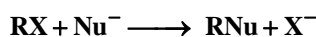


پاسخ: گزینه «۲» در همه‌ی آن‌ها یون Cl^- از مولکول مورد نظر جدا شده و یون هیدروکسید OH^- جایگزین آن می‌شود. ترکیب D سریع‌تر از ترکیب C با یون هیدروکسید واکنش می‌دهد. چون الکترون‌های π پیوند دوگانه در بیرون راندن Cl^- و پایدارتر کردن کربوکاتیون حاصل کمک می‌کند. ترکیب A نیز سریع‌تر از ترکیب B با یون هیدروکسید واکنش می‌دهد چون گروه Cl در موقعیت آنتی نسبت به گروه OH قرار دارد و جفت‌الکترون‌های ناپیوندی OH^- از پشت، کربوکاتیون در حال تشکیل را پایدارتر می‌کند و به بیرون راندن Cl^- کمک می‌کند. در صورتی‌که گروه Cl و OH مولکول نسبت به همدیگر syn باشند، حالت‌گذار کمتر پایدار شده و انرژی بیشتری لازم است تا واکنش صورت گیرد.

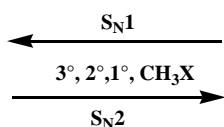
مثال ۱۳: کدام گزینه در مورد دو ترکیب A و B صحیح است؟ (سراسری ۹۳)



مثال ۱۴: کدام حلال برای افزایش سرعت واکنش زیر مناسب‌تر است؟ (سراسری ۹۳)



پاسخ: گزینه «۴» در واکنش‌های جانشینی، هرچه نوکلئوفیل آزادتر باشد، فعالیت بیشتری نیز خواهد داشت. حلال‌های قطبی آپروتیک فقط توانایی سلولواته کردن کاتیون‌ها را دارند و استفاده از این حلال‌ها باعث می‌شود که آنیون (یعنی نوکلئوفیل) به‌صورت کاملاً جدا و آزاد از کاتیون قرار گیرد.



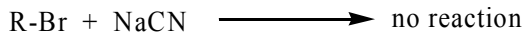
نکته ۴: در حالت کلی رقابت بین آلکیل هالیدها برای واکنش‌های S_N1 و S_N2 به‌صورت مقابل است.

ماده‌هایی که قادر به تولید کربوکاتیون‌های پایدار باشند، در واکنش با مکانیسم S_N1 شرکت می‌کنند. هالیدهای نوع اول در صورتی که قادر به ایجاد کربوکاتیون‌های پایدار باشند، در واکنش با مکانیسم S_N1 شرکت می‌کنند. برای مثال آلکیل هالیدها و بنزیل هالیدها در واکنش با مکانیسم S_N1 شرکت می‌کنند.

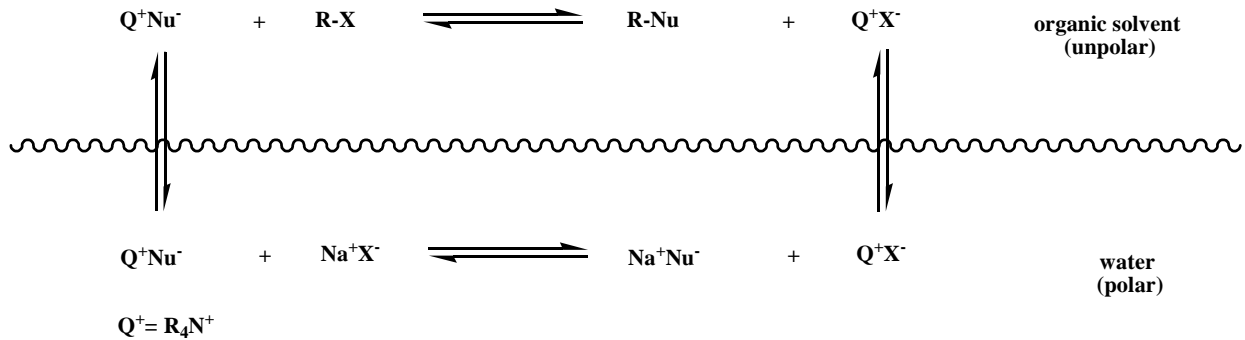
نکته ۵: واکنش‌های با مکانیسم S_N1 در حضور نمک بهتر انجام می‌شود، چون نمک قدرت یونی محلول را افزایش می‌دهد و حالت گذار را پایدارتر می‌کند. اما اگر نمک آنیونی را وارد محیط واکنش کند که به عنوان گروه ترک‌کننده نیز باشد، با توجه به اثر یون مشترک سرعت انجام واکنش را کاهش می‌دهد.

کاتالیزورهای انتقال فاز

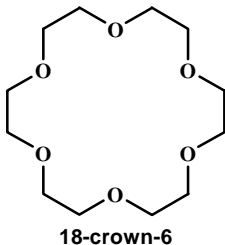
واکنش زیر که دارای مکانیسم S_N2 است، انجام نمی‌شود، زیرا مواد واکنش دهنده در دو فاز متفاوت قرار دارند:



اما اگر به محیط واکنش مقداری نمک آمونیوم (یا نمک چهارتایی آمونیوم، Q^+) اضافه شود، واکنش به سرعت پیشرفت می‌کند. زیرا طبق مکانیسم ارائه شده، یون آمونیوم هم خاصیت لیپوفیلی (چربی دوستی) و هم خاصیت هیدروفیلی (آب‌دوستی) دارد و می‌تواند بین دو فاز مربوطه حرکت کند، که در این حرکت خود آنیون‌ها را نیز جابه‌جا می‌کند. به چنین موادی که می‌توانند بین دو فاز لیپوفیلی و هیدروفیلی جابه‌جا شوند و سرعت انجام واکنش‌های شیمیایی را افزایش دهند، کاتالیزور انتقال فاز می‌گویند. کاتالیزورهای انتقال فاز نیروهای غیرفعال کننده‌ی آنیونی مانند حلال پوشی و جفت شدن یون‌ها را کاهش می‌دهند و با قسمت چربی دوست خود $R-X$ و با بار خود، نوکلئوفیل را حل می‌کنند.

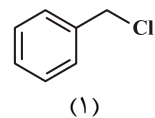
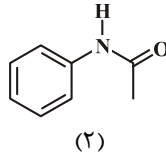
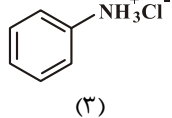
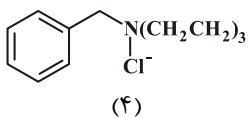


از دیگر کاتالیزورهای انتقال فاز می‌توان به اترهای تاجی شکل اشاره کرد. مانند:



(سراسری ۹۳)

مثال ۱۵: مناسب‌ترین کاتالیزور انتقال فاز برای واکنش زیر کدام است؟



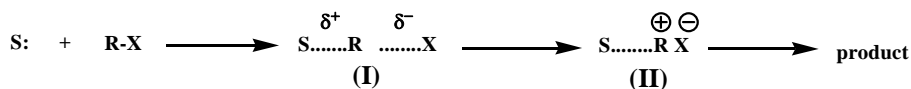
پاسخ: گزینه «۴» در این واکنش CN^- به‌عنوان نوکلئوفیل عمل می‌کند، ولی چون KCN در محیط آلی نامحلول است، بنابراین باید به‌جای پتاسیم، از یک کاتیون آلی بزرگ که قطبیت اندکی داشته باشد استفاده کرد تا بتواند آنیون سیانید را با خود به فاز آلی منتقل کند.

سولولیز (امداد نوکلئوفیلی به‌وسیله حلال)

به واکنش‌های جایگزینی نوکلئوفیلی که در آن‌ها خود حلال به عنوان نوکلئوفیل عمل می‌کند، سولولیز گفته می‌شود. مکانیسم انجام واکنش برای سابستریتهای نوع اول از نوع S_N2 و برای سابستریتهای نوع سوم از نوع S_N1 می‌باشد. برای سابستریتهای نوع دوم یک واکنش دو مرحله‌ای بیشتر شبیه S_N1 است، یعنی یک واسطه‌ی کربوکاتیونی ایجاد می‌شود که با حمله‌ی حلال ایجاد شده است و این کربوکاتیون حاصل هنوز با حلال و گروه ترک‌شونده در ارتباط است.



شکل زیر:

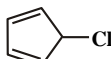


(سراسری ۹۷)

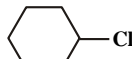
مثال ۱۶: سرعت سلولیز کدام یک از مولکول‌های زیر در حلال AcOH بیشتر است؟



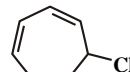
(۴)



(۳)

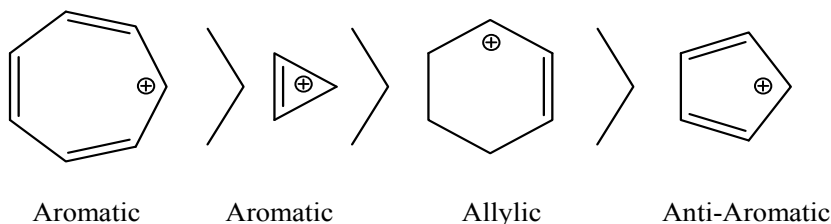


(۲)



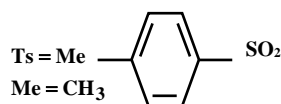
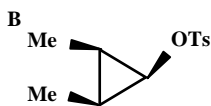
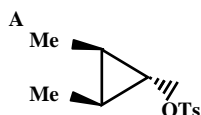
(۱)

پاسخ: گزینه «۱» در سلولیز کربوکاتیون تولید می‌شود. کربوکاتیون حاصله از گزینه شماره (۱) به علت آروماتیک بودن بسیار پایدار است و تشکیل شدن آن راحت است؛ پس سرعت انجام واکنش در این ترکیب از بقیه بیشتر است. ترتیب سرعت انجام واکنش به صورت زیر است:



(سراسری ۸۵)

مثال ۱۷: کدام گزینه در مورد سرعت حلال کافت (سلولیز) دو ترکیب A و B در استیک اسید صحیح است؟



(۲) فقط B در استیک اسید سلولیز می‌شود.

(۱) سرعت حلال کافت B بیشتر از A است.

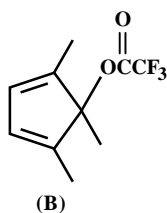
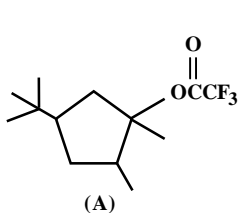
(۴) سرعت حلال کافت A بیشتر از B است.

(۳) فقط A در استیک اسید سلولیز می‌شود.

پاسخ: گزینه «۴» حلال کافت A از B سریع‌تر است حلال کافت همان امداد نوکلئوفیلی به وسیله‌ی حلال است که حالت گذار آن شبیه واکنش S_N۲ است، بنابراین هر چه ممانعت فضایی اطراف گروه ترک‌کننده کمتر باشد، سرعت سلولیز نیز بیشتر خواهد بود.

(سراسری ۹۱)

مثال ۱۸: کدام عبارت در مورد سلولیز دو ترکیب A و B صحیح است؟



(۱) A سریع‌تر سلولیز می‌شود.

(۲) B سریع‌تر سلولیز می‌شود.

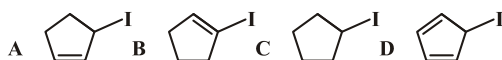
(۳) سرعت سلولیز A با B برابر است.

(۴) در A و B واکنش سلولیز انجام نمی‌شود.

پاسخ: گزینه «۱» ترکیبی سریع‌تر حلال کافت می‌شود که ترکیبات حاصل از حلال کافت پایدارتر باشند. در ترکیب A گروه -C(=O)CF₃ ممانعت فضایی زیادی با گروه ترشیوبوتیل (→) دارد و سریع‌تر حلال کافت می‌شود.

(سراسری ۹۲)

مثال ۱۹: ترتیب افزایش سرعت سلولیز ترکیب‌های زیر کدام است؟



D > B > C > A (۴)

D > A > C > B (۳)

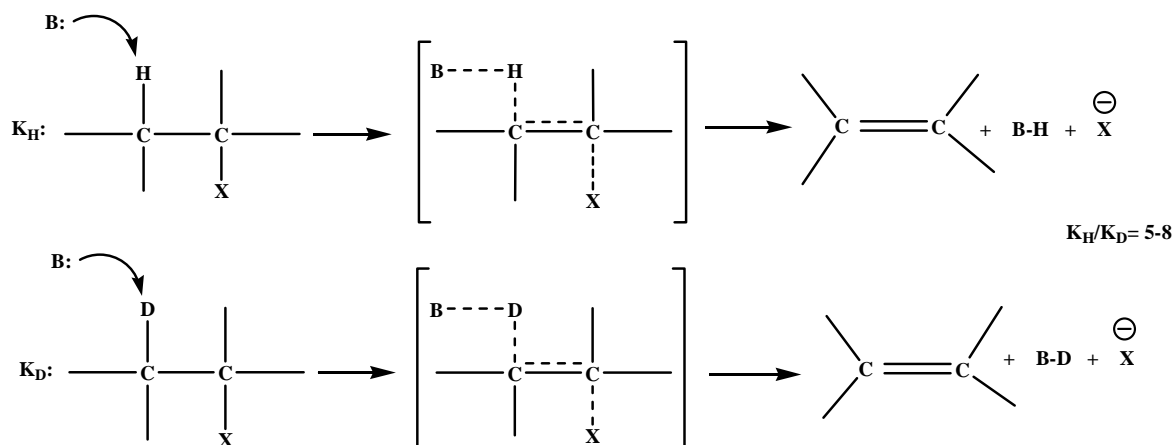
C > A > B > D (۲)

A > C > B > D (۱)

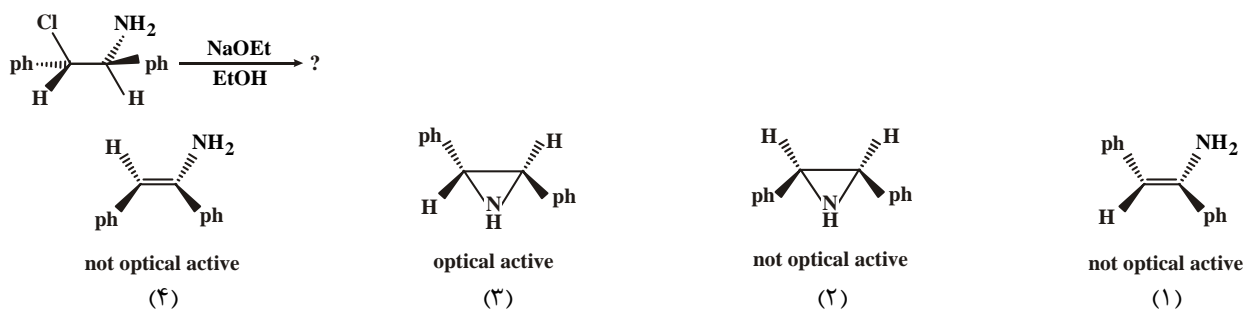
پاسخ: گزینه «۱» در سلولیز، حلال به عنوان نوکلئوفیل عمل می‌کند و مکانیسم واکنش برای سبستریت‌های نوع دوم، بیشتر از نوع S_N۱ بوده که در یک واکنش دومرحله‌ای منجر به تولید کربوکاتیون می‌شود. کربوکاتیون پایدارتر راحت‌تر تولید می‌شود در نتیجه، پیش‌ماده‌ی آن سریع‌تر در واکنش سلولیز شرکت می‌کند. کربوکاتیون حاصل از ماده‌ی D خصلت ضدآروماتیکی دارد. کربوکاتیون حاصل از ماده‌ی A آلیلی است. کربوکاتیون حاصل از ماده‌ی C نوع دوم است و کربوکاتیون حاصل از ماده‌ی B وینیلی می‌باشد.



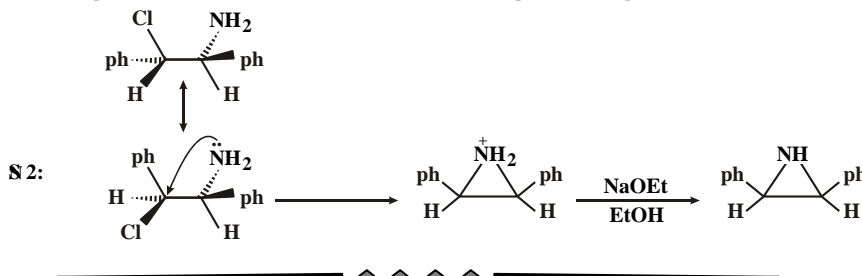
شکل زیر:



مثال ۲۴: اگر از ماده‌ی اولیه‌ی فعال نوری در واکنش زیر استفاده شود، کدام عبارت و ساختار برای محصول واکنش، صحیح است؟ (دکتری ۹۵)

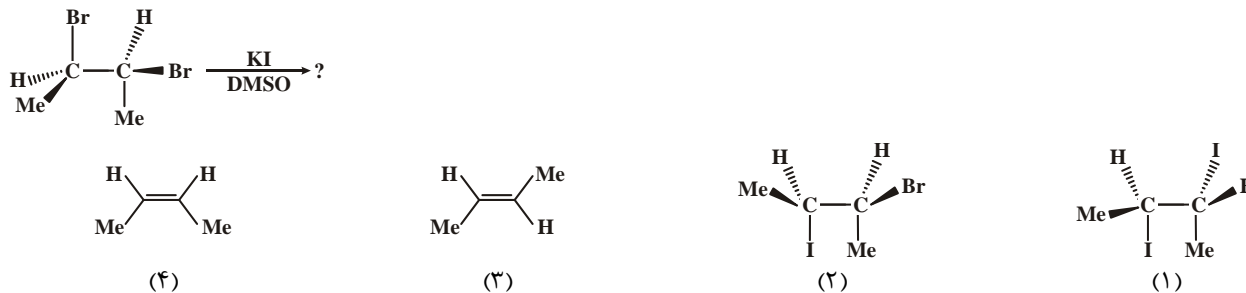


پاسخ: گزینه «۲» در این واکنش، واکنش حذفی و جایگزینی در رقابت هستند که برتری با واکنش جایگزینی درون مولکولی است.

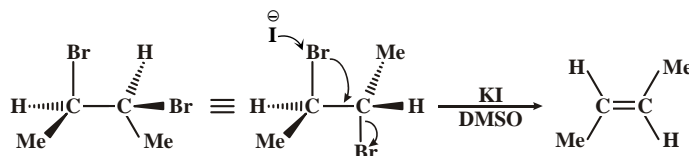


(دکتری ۹۵)

مثال ۲۵: محصول اصلی واکنش زیر، کدام است؟



پاسخ: گزینه «۳» در حضور KI و حلال DMSO حذف E₂ صورت می‌گیرد.



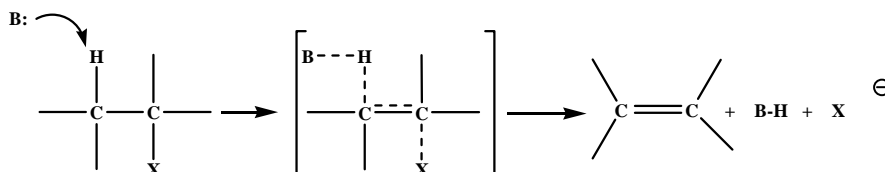
درسنامه (۱۴): واکنش‌های شیمیایی حذفی در ترکیب‌های آلی

واکنش‌های حذفی درجه‌ی ۲ (E₂)

این دسته از واکنش‌ها را از جنبه‌های زیر مورد بررسی قرار می‌دهیم:

الف) سینتیک واکنش

واکنش‌های با مکانیسم E₂ درجه‌ی ۲ می‌باشند و معادله‌ی سرعت این واکنش‌ها به صورت $Rate = k[RX][B]$ است، یعنی در مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت آلکیل هالید و باز دخالت دارند. یعنی همزمان با شکسته شدن پیوند C-H و C-X پیوند دوگانه‌ی کربن-کربن و پیوند B-H (باز-هیدروژن) تشکیل می‌گردد.



ب) استریو شیمی واکنش

بیشتر وقت‌ها حذف به صورت آنتی می‌باشد. زیرا در حذف سین ممانعت فضایی و دافعه بین گروه ترک‌شونده و باز وجود دارد. اما بعضی از مولکول‌ها که نمی‌توانند شکل آنتی به خود گیرند، حذف سین را انجام می‌دهند.

پ) گروه ترک‌شونده

چون در مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت، گروه ترک‌شونده خارج می‌شود پس نیاز به گروه ترک‌شونده‌ی قوی می‌باشد. ترتیب ترک‌شوندگی هالوژن‌های مختلف به صورت $R-I > R-Br > R-Cl > R-F$ است. به این اثر، اثر عنصری نیز گفته می‌شود. آلکیل یدیدها 25000 بار سریع‌تر از آلکیل فلوریدها در واکنش‌های حذفی با مکانیسم E₂ شرکت می‌کنند.

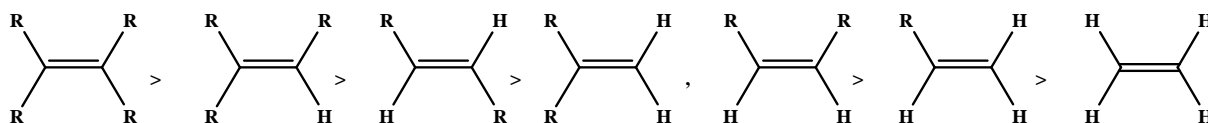
ت) قدرت باز

باز در معادله‌ی سرعت واکنش دخالت دارد پس هر چقدر قدرت و غلظت باز بیشتر باشد سرعت واکنش نیز بیشتر می‌باشد. بازهای مناسب برای واکنش با مکانیسم E₂ عبارتند از: KOH الکلی، پتاسیم ترسیو بوتوکسید $[(CH_3)_3CO^-K^+]$ ، لیتیم دی ایزوپروپیل آمین $[(CH_3)_2CHLi]$ که به LDA) نیز معروف است.

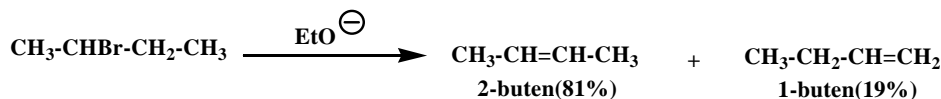
ث) جهت‌گیری در تشکیل آلکن

جهت‌گیری در تشکیل آلکن‌ها بر اساس قاعده‌ی سایتزف است.

قاعده‌ی سایتزف: در واکنش هیدروهالوژن زدایی از آلکیل هالیدها، آلکن پر استخلاف‌تر (آلکن پایدارتر) تولید می‌شود. زیرا حالت گذار در واکنش E₂ خلصت آلکنی دارد، هر چه آلکن مربوطه پایدارتر باشد، انرژی اکتیواسیون واکنش نیز کمتر خواهد بود. ترتیب پایداری آلکن‌ها به صورت زیر است:



مثال: در واکنش حذف HBr از ۲-برمو بوتان توسط اتوکسید سدیم، ۲-بوتن (آلکن دو استخلافی) بیشتر از ۱-بوتن (آلکن تک استخلافی) تشکیل می‌شود. شکل زیر:



ج) نوع آلکیل هالید

ترتیب فعالیت آلکیل هالیدها در یک واکنش حذفی با مکانیسم E₂ به صورت $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ است. زیرا آلکیل هالید نوع بالاتر دارای H_β بیشتری است و همچنین آلکن حاصله از آن پراستخلاف‌تر می‌باشد.

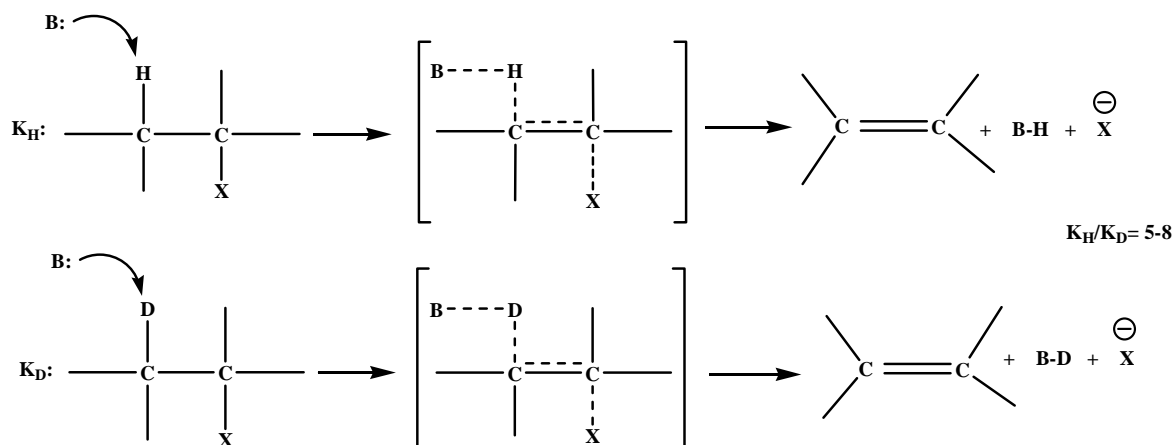
چ) اثر ایزوتوپی

برای اثبات مراحل انجام واکنش، می‌توان از اثر ایزوتوپی استفاده کرد، زیرا ایزوتوپ‌ها به دلیل داشتن عدد جرمی متفاوت با سرعت‌های متفاوتی در واکنش‌های شیمیایی شرکت می‌کنند. برای مثال در واکنش‌های حذف هیدروژن، دوتریم که سنگین‌تر از هیدروژن می‌باشد، این واکنش را کندتر انجام می‌دهد، به این تفاوت سرعت واکنش، اثر ایزوتوپی نوع اول گفته می‌شود. در واکنش حذفی با مکانیسم E₂ اثر ایزوتوپی دیده می‌شود، زیرا شکسته شدن پیوند C-H در مرحله‌ی

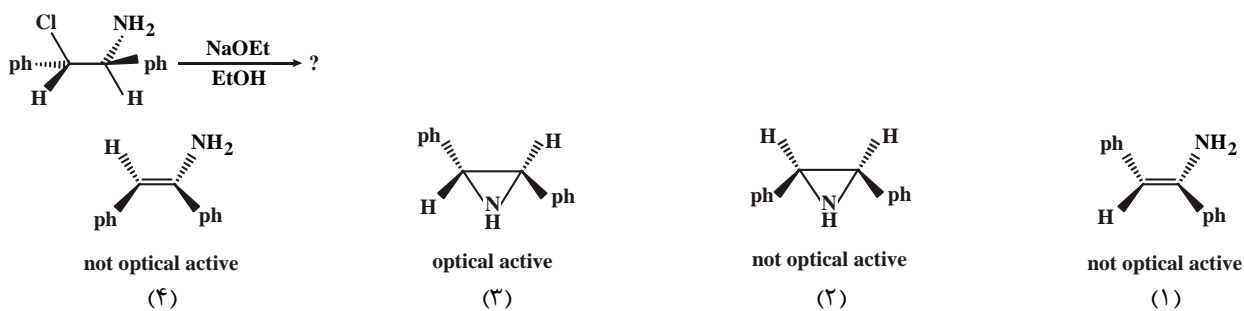
تعیین‌کننده‌ی سرعت قرار دارد. اگر به جای هیدروژن دوتریم جایگزین شود سرعت انجام واکنش ۵-۸ برابر کندتر $(\frac{K_H}{K_D} = 5-8)$ خواهد شد.



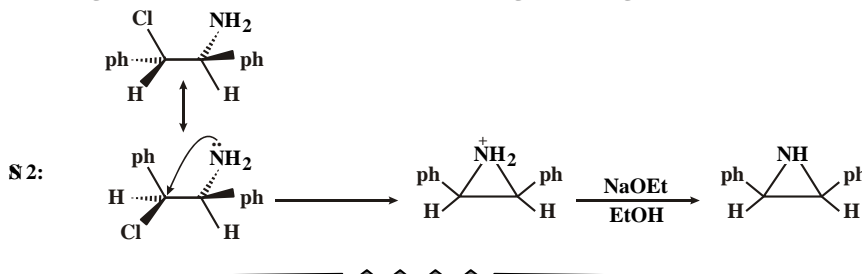
شکل زیر:



مثال ۲۴: اگر از ماده‌ی اولیه‌ی فعال نوری در واکنش زیر استفاده شود، کدام عبارت و ساختار برای محصول واکنش، صحیح است؟ (دکتری ۹۵)

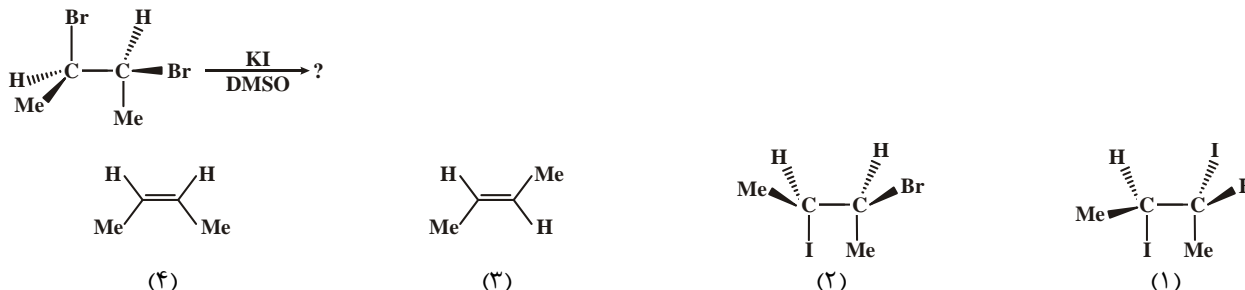


پاسخ: گزینه «۲» در این واکنش، واکنش حذفی و جایگزینی در رقابت هستند که برتری با واکنش جایگزینی درون مولکولی است.

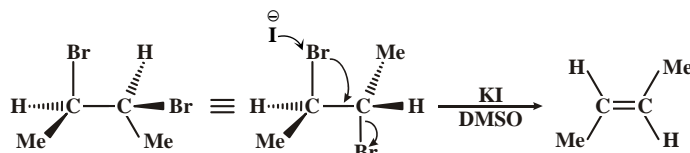


(دکتری ۹۵)

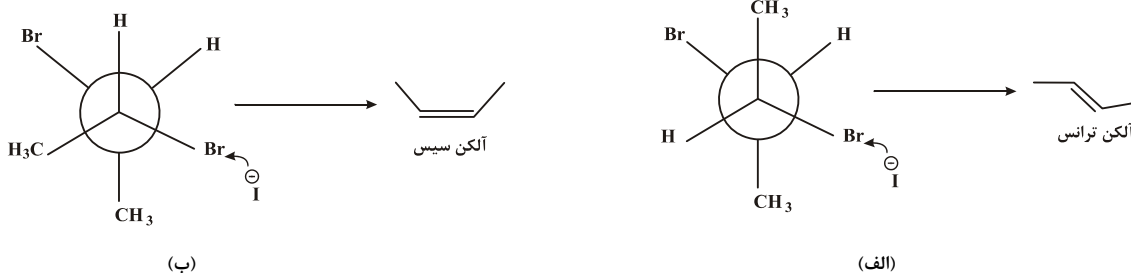
مثال ۲۵: محصول اصلی واکنش زیر، کدام است؟



پاسخ: گزینه «۳» در حضور KI و حلال DMSO حذف E2 صورت می‌گیرد.

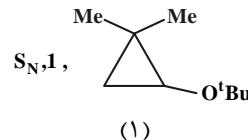
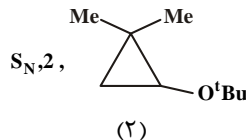
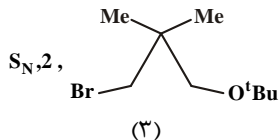
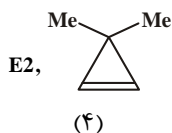
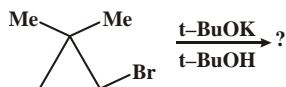


در این واکنش، محلول اصلی واکنش آلکن ترانس می‌باشد. زیرا برای تولید محصول سیس در طرح نیومن، گروه‌های متیل به صورت فرم گوی قرار می‌گیرند که سطح انرژی مولکول را بالا می‌برد و حالت گذار را ناپایدار می‌کند، (شکل ب) ولی برای تشکیل محصول ترانس گروه‌های متیل در طرح نیومن به صورت آنتی نسبت به هم قرار می‌گیرند که مطلوب می‌باشد (شکل الف).



(سراسری ۹۵)

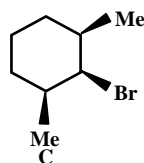
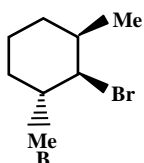
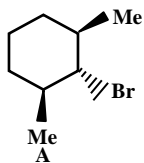
مثال ۲۶: نام مکانیسم و محصول اصلی واکنش زیر، کدام است؟



پاسخ: گزینه «۴» با توجه به اینکه $t\text{-BuOK}$ یک باز قوی می‌باشد، واکنش حذفی E_2 ارجح است (Br^- گروه ترک‌کننده‌ی قوی نمی‌باشد).

(سراسری ۸۱)

مثال ۲۷: کدام یک از ترکیب‌های زیر واکنش E_2 انجام می‌دهند؟

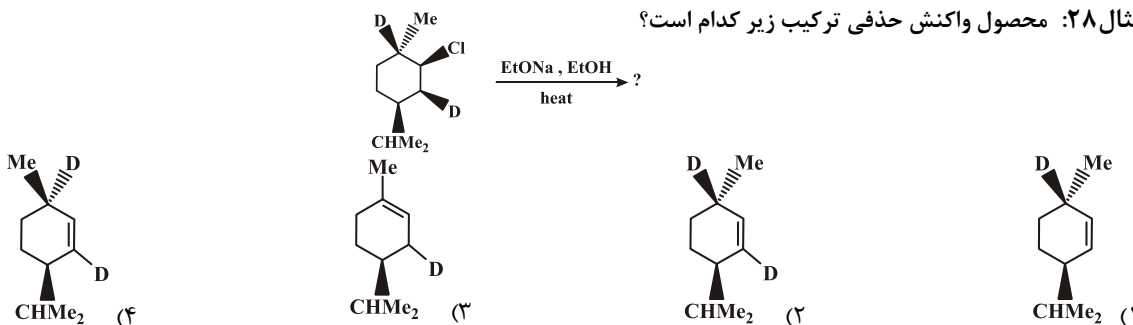


- A (۱)
- B, C (۲)
- A, B (۳)
- A, C (۴)

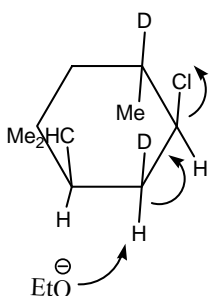
پاسخ: گزینه «۲» برای این که حذف E_2 انجام گیرد باید سیستم دارای گروه ترک‌کننده (در این جا Br) باشد و هیدروژن آنتی در کربن مجاور آن موجود باشد. گرفتن پروتون به وسیله باز و خارج شدن هالوژن به صورت هم زمان انجام می‌گیرد. به واکنش حذفی E_2 ، واکنش حذفی β و همچنین واکنش حذفی وارونه نیز می‌گویند. ترکیب A هیدروژن آنتی بر روی کربن مجاور ندارد. بنابراین نمی‌تواند حذف E_2 انجام دهد.

(سراسری ۹۲)

مثال ۲۸: محصول واکنش حذفی ترکیب زیر کدام است؟



پاسخ: گزینه «۲» واکنش حذفی E_2 صورت می‌گیرد. در حذف E_2 ، H یا D در موقعیت آنتی نسبت به گروه ترک‌کننده بر روی کربن مجاور (در این مثال Cl) حذف می‌شود.



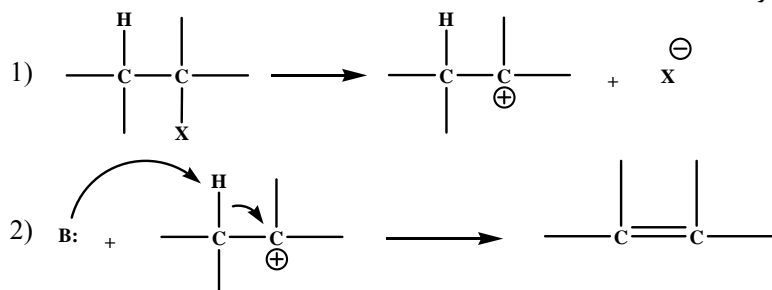


واکنش‌های حذفی درجه ۱ (E1)

این دسته از واکنش‌ها را از جنبه‌های زیر مورد بررسی قرار می‌دهیم:

الف) سینتیک واکنش

این واکنش‌ها درجه‌ی (۱) بوده و معادله‌ی سرعت آن‌ها به صورت $\text{Rate} = k[\text{RX}]$ است. یعنی این که در مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت فقط آلکیل هالید دخالت دارد. بر این اساس مکانیسم دو مرحله‌ای زیر ارائه می‌شود:



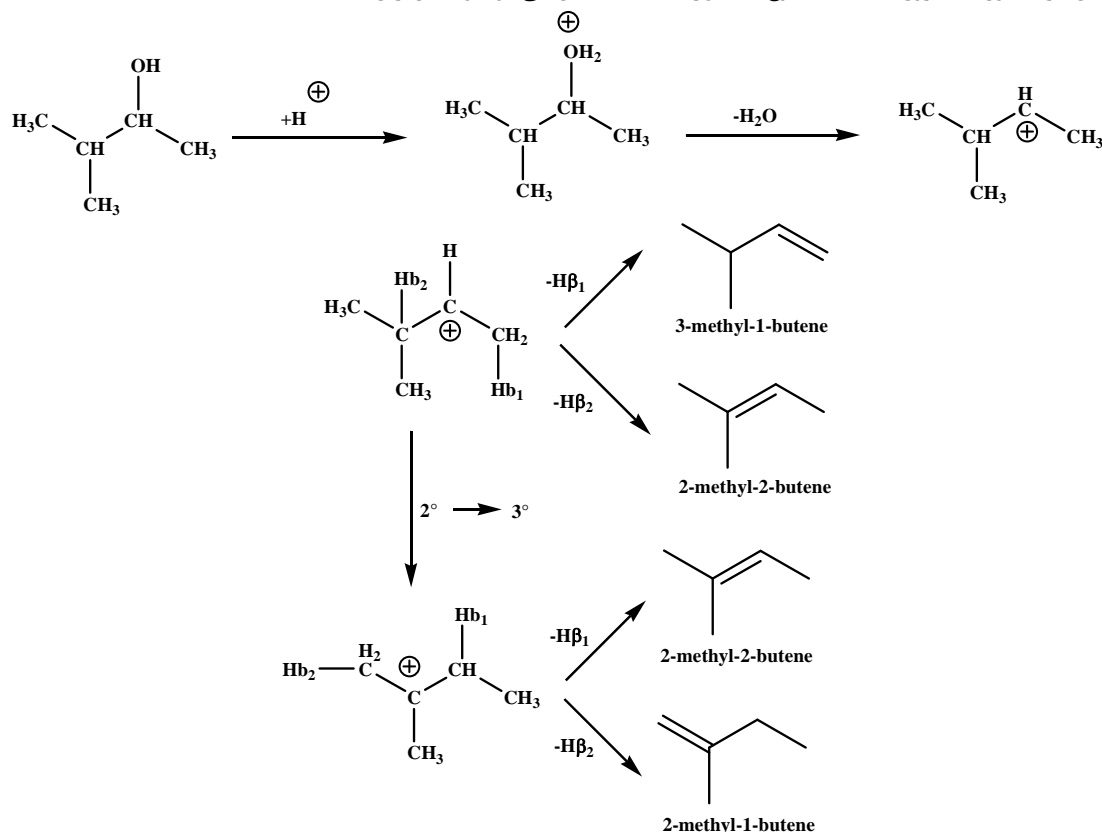
با توجه به مکانیسم ارائه شده، واکنش در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله‌ی اول که تشکیل کربوکاتیون است و مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت واکنش نیز می‌باشد. مرحله‌ی دوم که H_{β} حذف می‌شود و آلکن تولید می‌شود سریع می‌باشد و در تعیین سرعت واکنش دخالتی ندارد.

ب) استریو شیمی واکنش

با توجه به تشکیل کربوکاتیون و دو مرحله‌ای بودن واکنش، استریو شیمی مشخصی نمی‌توان برای این واکنش ارائه کرد.

پ) نوآرایی

به دلیل تشکیل کربوکاتیون، امکان نوآرایی وجود دارد و در نتیجه محصول‌های ناشی از نوآرایی نیز در صورت امکان دیده می‌شود. برای مثال از واکنش ۳-متیل-۲-بوتانل در حضور کاتالیزور اسیدی سه نوع محصول مختلف حاصل می‌شود. واکنش زیر:



ت) قدرت باز

با توجه به معادله‌ی سرعت واکنش، باز در مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت واکنش حضور ندارد، پس قدرت و غلظت باز در سرعت انجام واکنش تأثیر چندانی ندارد.

ث) گروه ترک‌شونده

چون در مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت، گروه ترک‌شونده خارج می‌شود، پس نیاز به گروه ترک‌شونده قوی می‌باشد.

ج) جهت‌گیری در تشکیل آلکن

جهت‌گیری در تشکیل آلکن‌ها براساس قاعده‌ی سایترف است.



مدرسان شریف

فصل ششم

«آلکن‌ها»

آلکن‌ها، هیدروکربن‌های سیرنشده هستند و حداقل یک پیوند دوگانه‌ی کربن - کربن در ساختار مولکولی آن‌ها وجود دارد. فرمول عمومی آلکن‌ها C_nH_{2n} است. این ترکیب‌ها در آب نامحلول هستند، ولی در حلال‌های غیرقطبی حل می‌شوند. دانسیته‌ی این ترکیب‌ها از آب کمتر است. قطبیت آلکن‌ها ضعیف است اما ممان دوقطبی آلکن‌ها از آلکان‌ها بیشتر است، زیرا الکترون‌های π سست بوده و به راحتی جابه‌جا می‌شوند. در این ترکیب‌ها پیوند دوگانه واکنش‌پذیری خاص خود را دارد و چرخش حول پیوند دوگانه ممکن نمی‌باشد، به این علت این ترکیب‌ها می‌توانند ایزومر هندسی داشته باشند.

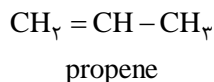
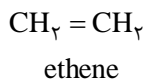
درسنامه (I): نامگذاری آلکن‌ها و بررسی ساختار شیمیایی آن‌ها



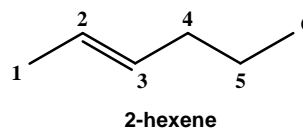
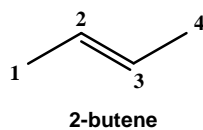
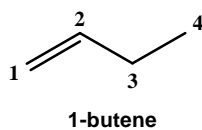
نامگذاری آلکن‌ها

آلکن‌ها براساس قواعد نامگذاری IUPAC به صورت زیر نامگذاری می‌شوند:

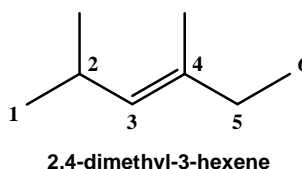
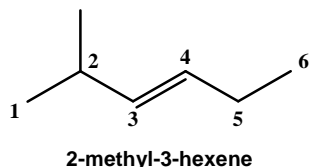
۱- طولانی‌ترین زنجیر کربنی که حاوی پیوند دوگانه‌ی کربن - کربن است، به عنوان زنجیر اصلی انتخاب می‌شود و نام آن در پایان نام مولکول ذکر می‌شود و به پسوند *ene* ختم می‌شود. مثال:



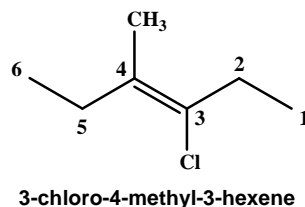
۲- جابه‌جایی پیوند دوگانه ایجاد ایزومر ساختاری می‌نماید، شماره‌گذاری زنجیر اصلی از جهتی انجام می‌شود که به اولین کربن پیوند دوگانه عدد کمتری تعلق گیرد، مثال:



۳- سایر قواعد نامگذاری همانند آلکان‌ها می‌باشد و هنگامی که محل پیوند دوگانه برای نامگذاری در اولویت نباشد از قاعده‌ی مجموع اعداد کمتر استفاده می‌شود، مثال:



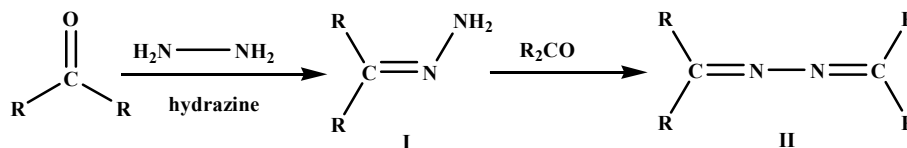
اگر قاعده‌ی مجموع اعداد کمتر هم اولویت شماره‌گذاری را تعیین نکند از تقدم حرف‌های الفبای انگلیسی برای اولویت‌بندی استفاده می‌شود، مثال:



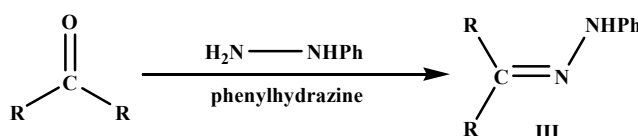


(۴) واکنش با سایر مشتقات آمین‌ها:

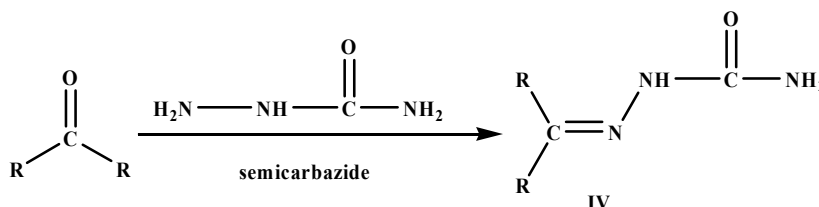
آلدهیدها و کتون‌ها با هیدرازین واکنش داده و هیدرازون (I) را تولید می‌نمایند. هیدرازون دوباره می‌تواند با آلدهید یا کتون وارد واکنش شود و آزین (II) را تشکیل دهد.



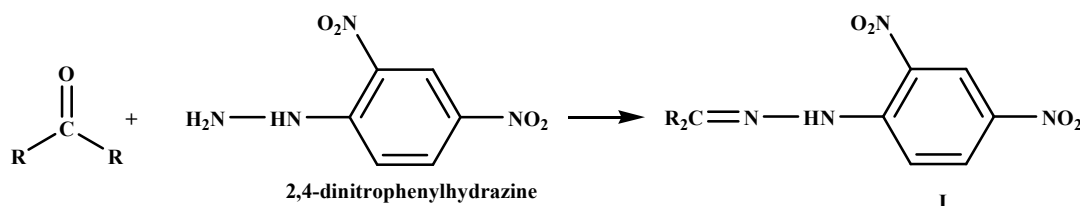
آلدهیدها و کتون‌ها با فنیل هیدرازین واکنش داده و فنیل هیدرازون (III) را تولید می‌نمایند.



آلدهیدها و کتون‌ها با سمی کاربازید واکنش می‌دهند و سمی کاربازون (IV) را تولید می‌کنند.



آلدهیدها و کتون‌ها با ۲،۴-دی نیترو فنیل هیدرازین واکنش می‌دهند و ۲،۴-دی نیترو فنیل هیدرازون (I) (نارنجی رنگ) را تولید می‌نمایند. از این واکنش برای شناسایی آلدهیدها و کتون‌ها استفاده می‌شود.



(سراسری ۹۴)

مثال ۱۰: کدام یک از ترکیب‌های زیر با واکنشگر PhNHNH_2 قابل شناسایی است؟

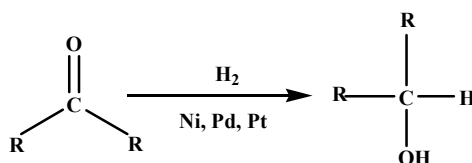


پاسخ: گزینه «۳» مشتقات فنیل هیدرازین برای شناسایی آلدهیدها و کتون‌ها استفاده می‌شود.

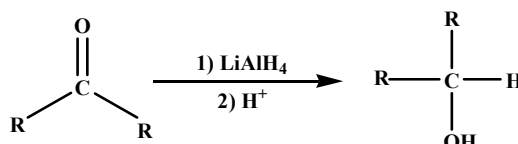
ج) احیا آلدهیدها و کتون‌ها

الف) احیا آلدهیدها و کتون‌ها به الکل‌های متناظرشان:

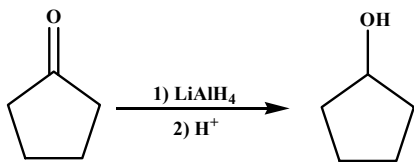
(۱) احیا توسط گاز هیدروژن در حضور کاتالیزور:



(۲) احیا توسط لیتیم آلومینیم هیدرید:

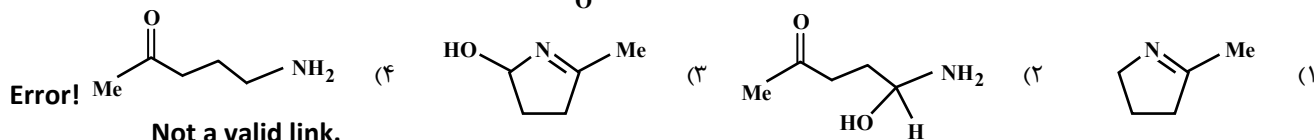
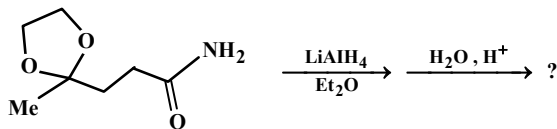


مثال:



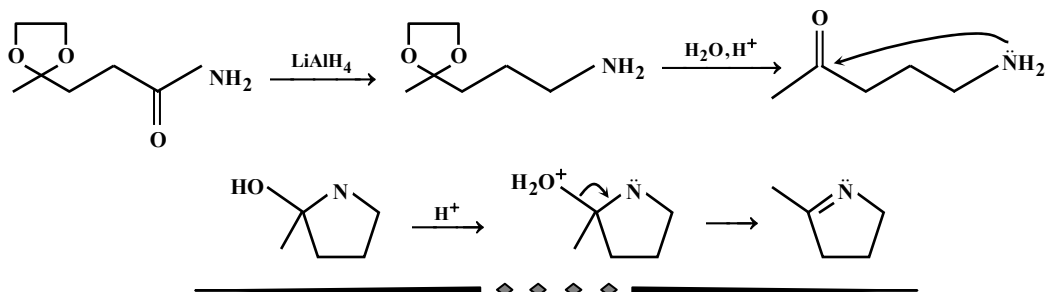
(سراسری ۹۱)

مثال ۱۱: کدام گزینه محصول واکنش را نشان می‌دهد؟

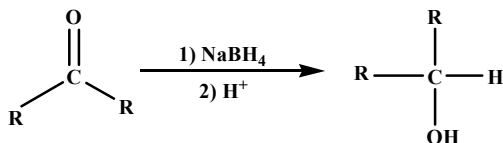


Error! Not a valid link.

پاسخ: گزینه «۱»

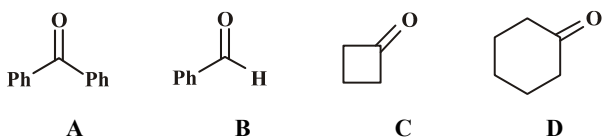


(۳) احیا توسط سدیم بوروهیدرید:



(سراسری ۹۶)

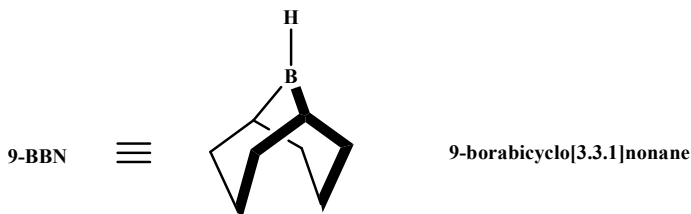
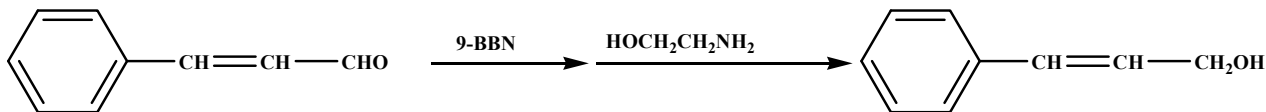
مثال ۱۲: ترتیب سرعت واکنش کاهش ترکیب‌های کربونیل زیر با $NaBH_4$ ، کدام است؟



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

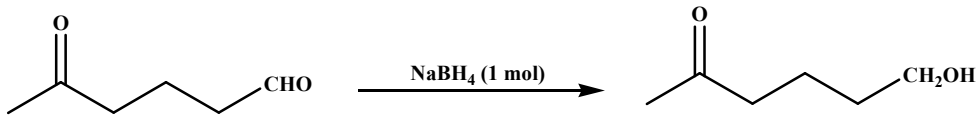
پاسخ: گزینه «۲» در این سری ترکیبات ممانعت فضایی در اطراف گروه کربونیل در ترکیب A که یک کتون است از همه بیشتر است و در ترکیب B از همه کمتر است. هرچه ممانعت فضایی در اطراف گروه کربونیل کمتر باشد، سرعت واکنش احیا با سدیم بوروهیدرید بیشتر است و برعکس. پس ترکیب B از همه واکنش‌پذیرتر و ترکیب A از همه واکنش‌پذیری کمتری دارد. این روند فقط در گزینه‌ی (۲) مشاهده می‌شود.

نکته ۱۰: برای احیا گروه کربونیلی در مجاورت پیوند دوگانه می‌توان از ۹-BBN و سپس هیدرولیز توسط اتانل آمین استفاده نمود. مثال:

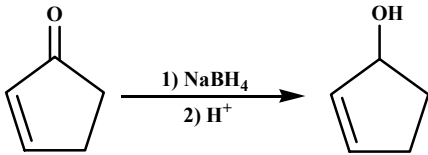




نکته ۱۱: سدیم بوروهیدرید در شرایط عادی آلدئیدها را احیا می‌کند اما کتون‌ها را احیا نمی‌کند. مثال:

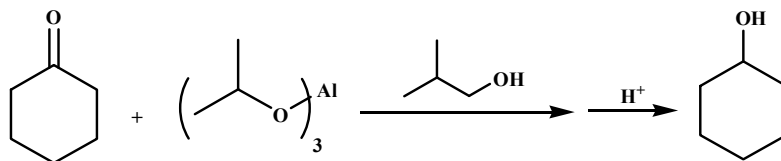


نکته ۱۲: سدیم بوروهیدرید پیوند دوگانه را احیا نمی‌کند و گروه کربونیل را احیا می‌کند. مثال:



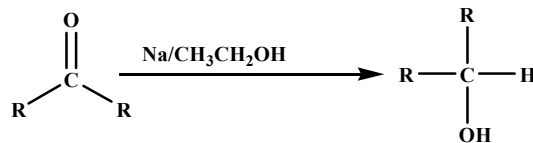
۴) احیا مروین – پاندروف – ورلی (MPV) Meerwein – Panndorf – Verley :

اگر یک کتون در حلال ایزوپروپانل شامل آلومینیم ایزوپروپوکسید حل شود، کتون به الکل تبدیل می‌شود و مقدار هم مول آن از ایزوپروپانل به استون تبدیل می‌شود. این روش بسیار انتخابی است و فقط مواد کربونیل‌دار را احیا می‌کند. مثال:

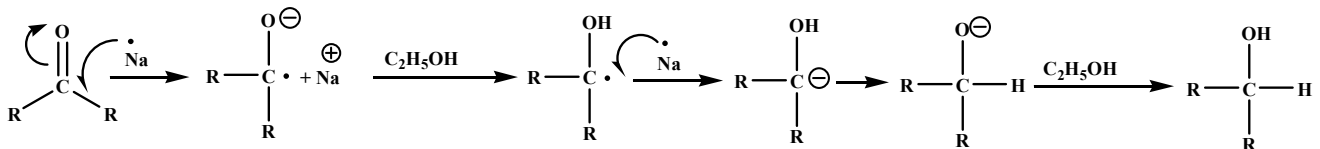


۵) احیا توسط سیستم احیاگر $\text{Na} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

آلدئیدها و کتون‌ها توسط سدیم در حلال اتانل به الکل‌های متناظرشان احیا می‌شوند. مثال:

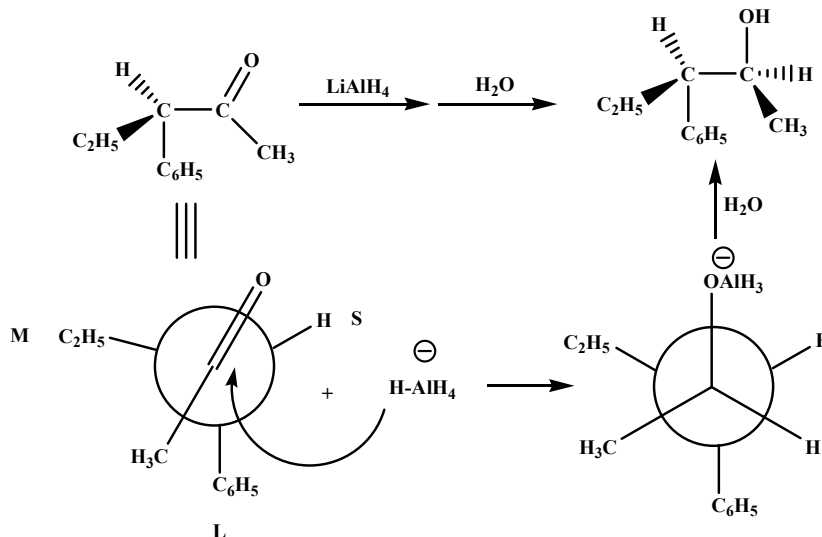


مکانیسم انجام واکنش به صورت زیر است:



۶) قاعده‌ی کرام در مورد احیا ترکیب‌های کربونیل‌دار آلیفاتیک:

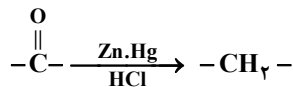
جهت افزایش یک نوکلئوفیل، به یک گروه کربونیل مجاور مرکز کایرال تحت شرایط سینتیکی را می‌توان توسط قاعده‌ی کرام تا حد زیادی پیش‌بینی نمود. طبق این قاعده کتون مربوطه، به صورت طرح نیومن آن رسم می‌شود، به طوری که اکسیژن گروه کربونیل بین استخلاف‌های کوچک و متوسط مرکز کایرال واقع شود. سپس نوکلئوفیل از سمتی به گروه کربونیل حمله داده می‌شود که ممانعت فضایی کمتری دارد. مثال:



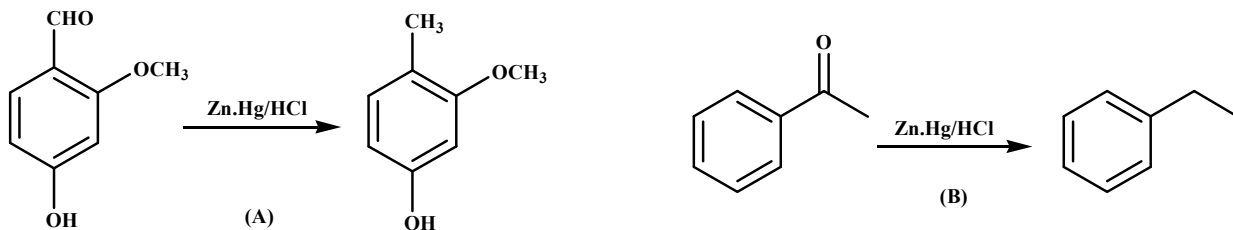
نکته ۱۳: این قاعده برای ترکیب‌هایی که فاقد گروه‌های بازی مانند OH و NH_۲ بر روی کربن کایرال هستند به خوبی قابل اطلاق است، چون این گروه‌ها می‌توانند با ماده‌ی کاهنده کوئوردینه شوند و قاعده‌ی کرام را نقض کنند.

(ب) احیا گروه کربونیل به متیلن در آلدئیدها و کتون‌ها:

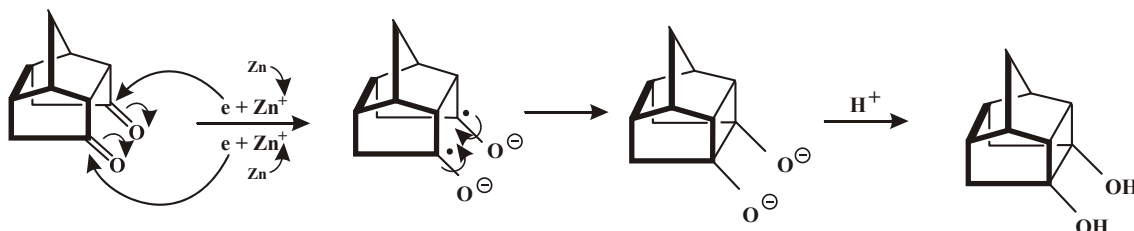
(۱) احیا کلمنسن: گروه کربونیل در آلدئیدها و کتون‌ها با ملغمه‌ی روی (Zn.Hg) در حضور هیدروکلریک اسید (HCl) به گروه متیلن احیا می‌شود.



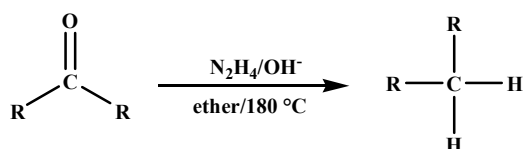
مثال:



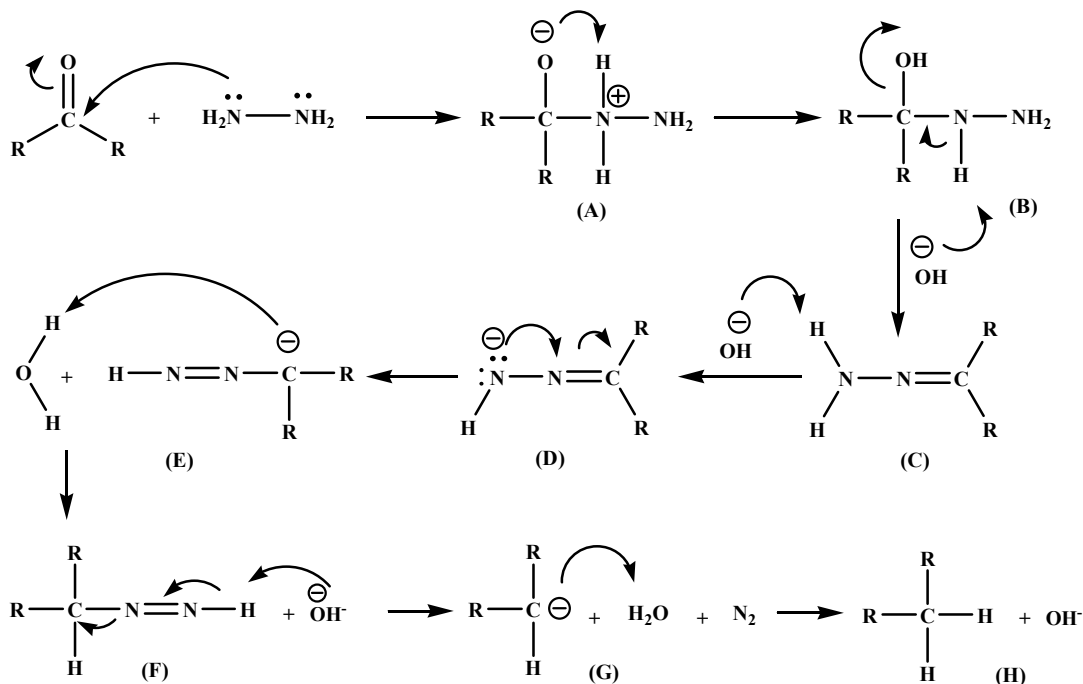
نکته ۱۴: هنگامی که دو گروه کتونی در مجاورت هم باشند، احیا کلمنسن یک دیول دوقلو با بازده بالا را تولید می‌کند. مثال:



(۲) احیا ولف - کیشنر: گروه کربونیل در آلدئیدها و کتون‌ها در حضور هیدرازین در محیط قلیایی و حرارت به متیلن احیا می‌شود. این روش احیا برای موادی که به محیط اسیدی حساس می‌باشند، مفید می‌باشد.



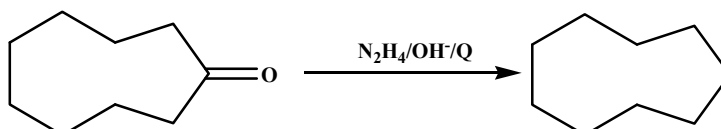
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



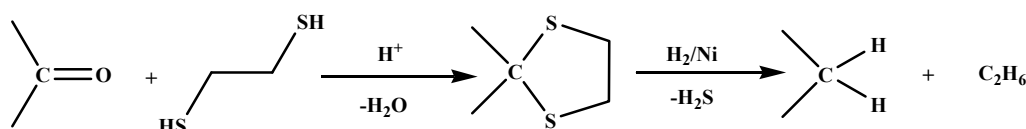


هیدرازین با استفاده از جفت الکترون‌های آزاد روی اتم نیتروژن به گروه کربونیل حمله می‌کند در این حالت ترکیب (A) حاصل می‌شود که با انتقال یون هیدرونیوم از نیتروژن به اکسیژن ترکیب (B) حاصل می‌گردد. یون هیدروکسید (OH^\ominus) موجود در محیط واکنش، هیدروژن روی اتم نیتروژن را جذب می‌کند که با برگشت جفت الکترون‌های آزاد نیتروژن بر روی کربن، (OH^\ominus) از مولکول خارج می‌گردد و ترکیب (C) تولید می‌شود. یون هیدروکسید با گرفتن پروتون از نیتروژن باعث ایجاد ترکیب (D) می‌شود، جفت الکترون‌های آزاد روی نیتروژن پیوند جدیدی مابین N و N ایجاد می‌کنند در نتیجه پیوند π مابین C و N شکسته می‌شود و کاربانیون (E) حاصل می‌شود. کاربانیون (E) با گرفتن پروتون از محیط واکنش به ترکیب (F) تبدیل می‌شود. یون هیدروکسید از ترکیب (F) پروتون می‌گیرد و با برگشت جفت الکترون‌های روی نیتروژن، گاز N_2 آزاد می‌شود و کاربانیون (G) حاصل می‌گردد. کاربانیون (G) از محیط واکنش پروتون می‌گیرد و تبدیل به ترکیب (H) می‌گردد.

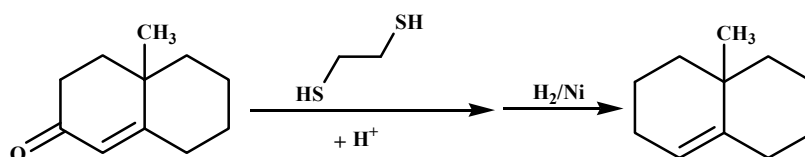
مثال:



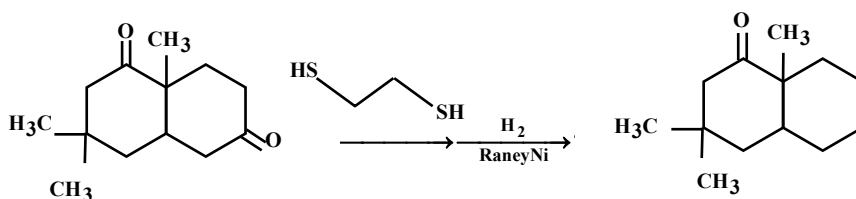
۳) احیا گروه کربونیل به متیلن برای ترکیب‌های حساس به محیط بازی و اسیدی: اگر آلدهیدها و کتون‌ها به محیط بازی و اسیدی حساس باشند، نمی‌توان از احیا کلمنسن یا ولف - کیشنر استفاده نمود. یک گروه کربونیل را می‌توان بدون در نظر گرفتن pH به یک گروه متیلن احیا نمود. این عمل با تبدیل گروه کربونیل به گروه تیو استال (یا تیوکتال) و سپس احیا آن توسط گاز هیدروژن در حضور نیکل رانی (Raney Nickel) انجام می‌گیرد.



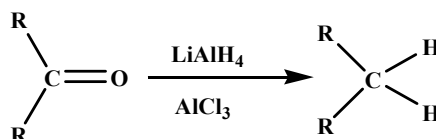
در واکنش زیر پیوند دو گانه کربن - کربن دست نخورده باقی می‌ماند.



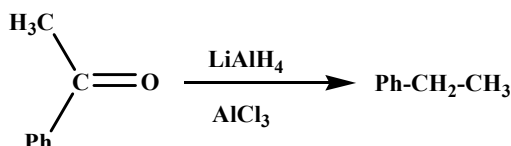
در واکنش زیر گروه کربونیلی احیا می‌شود که دارای ممانعت فضایی کمتری باشد. گروه کربونیل سمت راست دارای ممانعت فضایی کمتری می‌باشد و راحت‌تر احیا می‌شود.



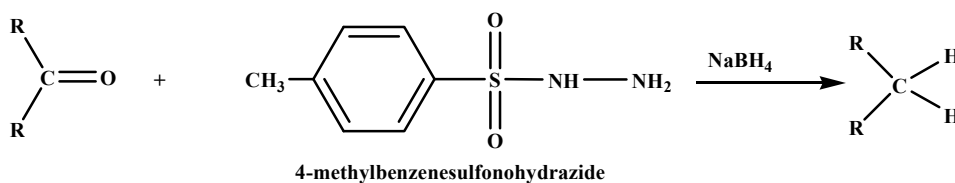
۴) احیا گروه کربونیل به متیلن توسط سیستم $\text{LiAlH}_4 / \text{AlCl}_3$:



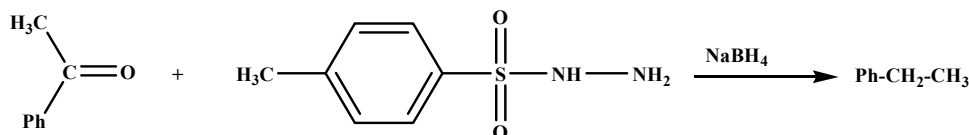
مثال:



۵) احیا گروه کربونیل به متیلن توسط سدیم بوروهیدرید در حضور ۴ - متیل بنزن سولفونوهیدرازید:

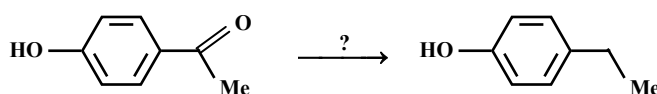


مثال:



(سراسری ۹۱)

مثال ۱۳: برای تبدیل زیر کدام روش مناسب‌ترین است؟



۹ - BBN, HOCH₂CH₂NH₂ (۴)

NaHSO₃ (۳)

Zn, HCl (conc) (۲)

H₂NNH₂ / NaOH (۱)

پاسخ: گزینه «۲» به طور کلی سه روش برای تبدیل گروه کربونیل به گروه CH₂ یا گروه متیلن وجود دارد:

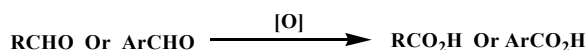
۱- کاهش (احیای) کلمنسن: که در آن از ملقمه روی و HCl گرم و غلیظ استفاده می‌شود.

۲- احیای ولف - کیشنر: که در آن از یک بازقوی (NaOH) و هیدرازین (N₂H₄) استفاده می‌شود و واکنش تحت شرایط حرارت انجام می‌شود.

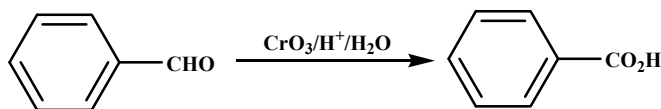
۳- احیای مازینگو: که در آن ابتدا از SH-SH در حضور یک اسید لویییس (BF₃) استفاده می‌شود و در مرحله بعد توسط هیدروژن در حضور کاتالیزور نیکل رانی احیا می‌شود.

چ) اکسایش آلدهیدها و کتون‌ها:

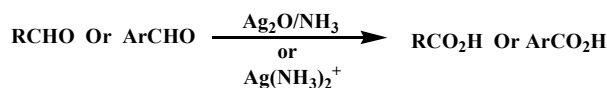
آلدهیدها نسبت به کتون‌ها به آسانی به کربوکسیلیک اسیدهای متناظرشان اکسید می‌شوند. اکسایش واکنشی است که در آن آلدهید بیشترین اختلاف را با کتون دارد. آلدهیدها به وسیله همان واکنشگرهایی که الکل‌های ۱° و ۲° را اکسید می‌کنند، اکسید می‌شوند.



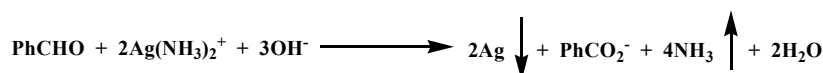
مثال:



تست تولنس (Tollens' Test): در این تست از نیترات نقره آمونیاکی که حاوی یون Ag(NH₃)₂⁺ است، استفاده می‌شود. اکسایش آلدهیدها با کاهش یون نقره به نقره فلزی همراه است که به اصطلاح گفته می‌شود آینه نقره‌ای تشکیل می‌شود.

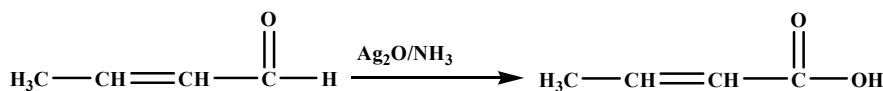


مثال:



نکته ۱۵: کتون‌ها به تست تولنس جواب مثبت نمی‌دهند.

نکته ۱۶: معرف تولنس پیوند دوگانه را اکسید نمی‌کند. مثال:





مدرسان شریف

فصل دوازدهم

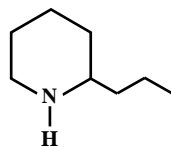
«آمین‌ها»

درسنامه (I): بررسی ساختار شیمیایی و فیزیکی آمین‌ها

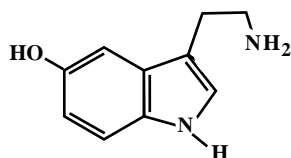


مقدمه

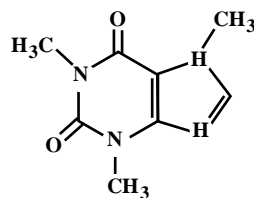
از میان ترکیب‌های آلی که قدرت بازی قابل توجهی داشته و می‌توانند کاغذ تورنسل را آبی کنند، می‌توان به آمین‌ها اشاره کرد. آمین‌ها برحسب تعداد گروه‌های متصل به نیتروژن به پنج دسته‌ی آمونیاک (NH_3)، آمین‌های 1° (RNH_2 , ArNH_2)، آمین‌های 2° (R_2NH , Ar_2NH , Ar_2NH)، آمین‌های 3° (R_3N , $\text{Ar}_2\text{R}_2\text{N}$, Ar_3N) و نمک چهارتایی آمونیوم ($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$) طبقه‌بندی می‌شوند. ترکیب‌های طبیعی فراوانی وجود دارد که در ساختار شیمیایی خود دارای عامل آمینی هستند. به دسته‌ای از این ترکیبات که از گیاهان استخراج می‌شوند آلكالوئیدها گفته می‌شود، در شکل زیر ساختار شیمیایی تعدادی از آلكالوئیدها نشان داده شده است.



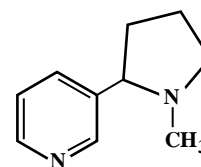
coniine
poison hemlock



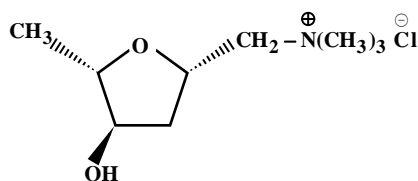
Serotonin
An important neurochemical



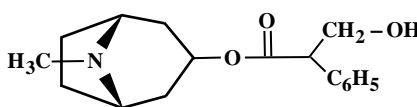
Caffeine



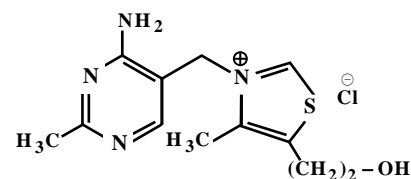
Nicotine(tobacco)



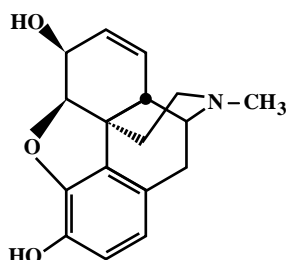
Muscarine
(from *Amanita muscaria*)



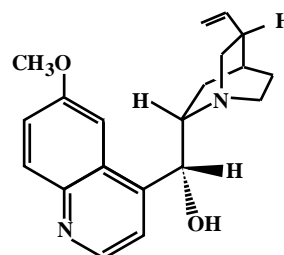
Atropine



Thiamine
Vitamin B₁



Morphine (opium)
analgesic



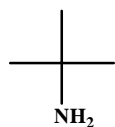
Quinine
antimalarial

نکته ۱: عبارت اختصاصی نمک آمونیوم می‌تواند برای هر مجموعه از ۵ نوع مختلف ترکیب‌های $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$, $\text{R}_3\text{HN}^+\text{X}^-$, $\text{R}_2\text{N}^+\text{X}^-$ به کار گرفته شود.

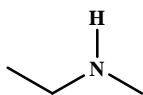


نامگذاری آمین‌ها

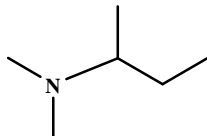
آمین‌های آلیفاتیک با نامیدن گروه یا گروه‌های آلکیل متصل به اتم نیتروژن و به دنبال آن افزودن کلمه‌ی آمین (amine) نامگذاری می‌گردند. آمین‌های پیچیده‌تر با افزودن پیشوند آمینو (amino-) به نام زنجیر اصلی نامگذاری می‌گردند. مثال:



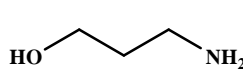
tert-butylamine



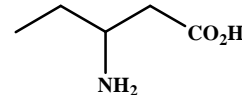
ethylmethylamine



sec-butyl dimethylamine

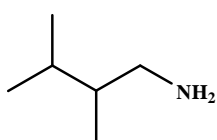


3-aminopropanol

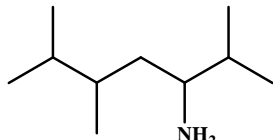


3-aminopentanoic acid

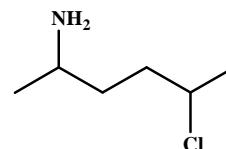
در روش آیوپاک طولانی‌ترین زنجیر حاوی گروه آمین به عنوان زنجیر اصلی انتخاب می‌شود و ترکیب از جهت شماره‌گذاری می‌شود که به گروه عاملی آمین عدد کمتری تعلق گیرد. در پایان نام مولکول کلمه‌ی آمین (amine) آورده می‌شود.



2,3-dimethyl-1-butanamine

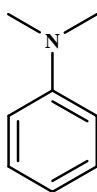


2,5,6-trimethyl-3-heptanamine

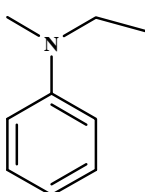


5-chloro-2-hexanamine

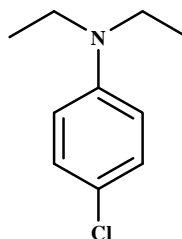
آمین‌های آروماتیک که در آن‌ها نیتروژن مستقیم به یک حلقه‌ی آروماتیک متصل است، بیشتر به صورت مشتقات ساده‌ترین آمین آروماتیک یعنی آنیلین نامیده می‌شوند.



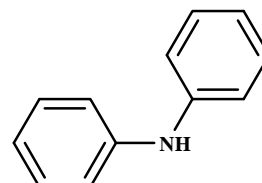
N,N-dimethylaniline



N-ethyl-N-methylaniline

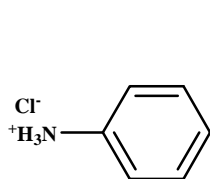


4-chloro-N,N-diethylaniline

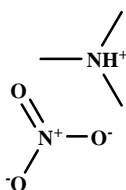


diphenylamine

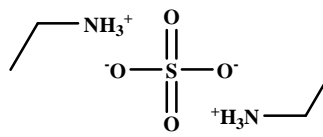
نمک آمین‌ها را به طور معمول با تعویض کلمه‌ی آمین با کلمه‌ی آمونیوم (ammonium) یا آنیلین با کلمه‌ی آنیلینیوم و افزودن نام آنیون (کلراید، نیترات، سولفات و غیره) نامگذاری می‌کنند.



anilinium chloride



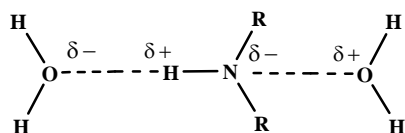
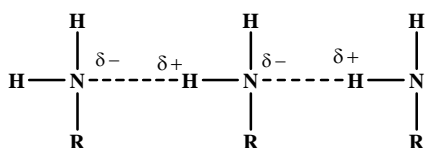
trimethylammonium nitrate



ethylammonium sulfate

خاصیت‌های فیزیکی آمین‌ها

آمین‌ها ترکیب‌های قطبی هستند و به جز آمین‌های ۳°، بین مولکول‌های خود پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهند. آمین‌ها نقاط جوش بالاتری از ترکیب‌های غیرقطبی با وزن مولکولی مشابه دارند، اما نقاط جوش آن‌ها از الکل‌ها و کربوکسیلیک اسیدها کمتر است. شکل روبه‌رو:



آمین‌های ۱°، ۲° و ۳° با وزن مولکولی پایین (تا ۶ کربن) کامل در آب محلول هستند و این امر به خاطر پیوند هیدروژنی گسترده‌ی موجود بین آمین‌ها و آب نسبت داده می‌شود. شکل روبه‌رو:



نکته ۲: پیوند هیدروژنی آمین‌ها ($\delta^+ \delta^-$ N-H.....N) از پیوند هیدروژنی الکل‌ها ($\delta^+ \delta^-$ O-H.....O) ضعیف‌تر است به این دلیل نقطه‌ی جوش آمین‌ها در مقایسه با نقطه‌ی جوش الکل‌های هم‌وزنشان کمتر است. جدول زیر:

ماده	C_2H_6	CH_3OH	CH_3NH_2	C_3H_8	C_2H_5OH	$C_2H_5NH_2$
وزن مولکولی	۳۰	۳۲	۳۱	۴۴	۴۶	۴۵
نقطه‌ی جوش °C	-۸۸/۶	۶۵	-۶/۰	-۴۲	۷۸/۵	۱۶/۶

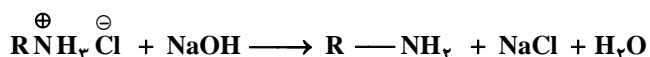
نکته ۳: افزایش تعداد گروه‌های آلکیل در آمین‌ها باعث کاهش نقطه‌ی جوش می‌گردد، زیرا قدرت پیوند هیدروژن را کاهش می‌دهد. در جدول زیر نقطه‌ی جوش آمین‌های مختلف با یکدیگر و همچنین با آلکان‌ها و الکل‌های هم‌وزنشان مقایسه شده است. آمین ۱° نقطه‌ی جوش بیشتری از آمین ۲° دارد، همچنین نقطه‌ی جوش آمین ۲° از آمین ۳° بیشتر است. آمین ۳° نقطه‌ی جوش شبیه به اتر هم‌وزن خود دارد.

ماده	C_4H_{10}	C_4H_9OH	$C_3H_7NH_2$	$C_4H_9NHCH_3$	$(CH_3)_3CH$	$(CH_3)_2CHOH$	$(CH_3)_2CHNH_2$	$(CH_3)_2N$
وزن مولکولی	۵۸	۶۰	۵۹	۵۹	۵۸	۶۰	۵۹	۵۹
نقطه‌ی جوش °C	-۰/۵	۹۷	۴۸	۳۷	-۱۲	۸۲	۳۴	۳

آمین‌ها همانند آمونیاک قدرت بازی دارند و با اسیدهای رقیق (مانند HCl) ترکیب می‌شوند و نمک‌های آمونیوم را تشکیل می‌دهند. مثال:



این نمک‌ها با بازها وارد واکنش شده و آمین‌ها را آزاد می‌کنند. مثال:

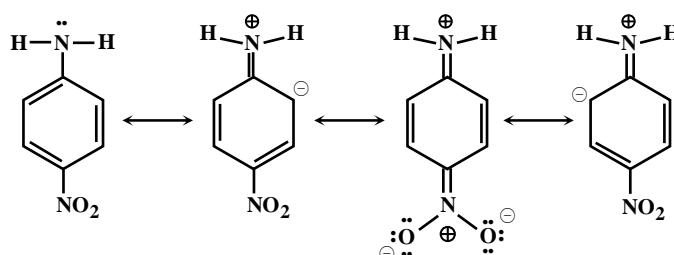


قدرت بازی تعدادی از آمین‌ها در جدول زیر با یکدیگر مقایسه شده است.

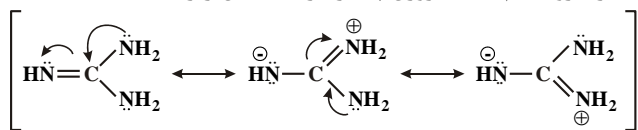
شماره	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰
ماده				NH_2					$R-C(=O)NH_2$	CH_3CN
pK_a	۱۱/۰	۱۰/۷	۱۰/۷	۹/۳	۵/۲	۴/۶	۱/۰	۰/۰	-۱/۰	-۱۰/۰

۵ آمین آخر از ۴ آمین اول جدول بالا، قدرت بازی ضعیف‌تری دارند. عامل‌های مختلفی در کاهش قدرت بازی آمین‌ها مؤثر است. هیبریداسیون اتم نیتروژن در پیریدین (۵) از نوع sp^2 است در حالی که در استونیتریل (۱۰) از نوع sp است. در هر یک از این ماده‌ها جفت الکترون آزاد اتم نیتروژن به علت افزایش خصلت اربیتال S در نوع هیبریداسیون (نسبت به هیبریداسیون sp^3) به هسته‌ی اتم نیتروژن نزدیک‌تر است، در نتیجه تمایل تشکیل پیوند با پروتون کاهش می‌یابد.

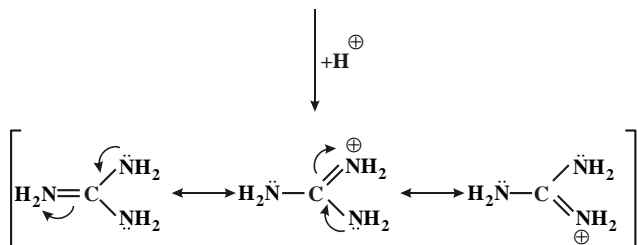
عامل دیگر که باعث کاهش قدرت بازی آمین‌ها می‌شود، غیرمستقر شدن جفت الکترون آزاد اتم نیتروژن است که در آنیلین (۶) و پارانیتروانیلین (۷) به علت وجود حلقه‌ی آروماتیک مشاهده می‌شود. به طوری که آنیلین به مراتب باز ضعیف‌تری از سیکلوهاگزیل آمین (۲) می‌باشد. شکل زیر چگونگی عدم استقرار جفت الکترون آزاد اتم نیتروژن را در پارانیتروانیلین نشان می‌دهد.



نکته ۴: اگرچه رزونانس جفت الکترون‌های آزاد نیتروژن در آمین‌ها به علت غیرمستقر شدن جفت الکترون غیرآزاد دانسیته‌ی ابر الکترونی را بر روی اتم نیتروژن کاهش می‌دهد و باعث کاهش قدرت بازی آمین‌ها می‌شود، استثنایی در این مورد وجود دارد. برای مثال قدرت بازی محلول آبی گوانیدین در حدود محلول‌هایی از سدیم هیدروکسید (NaOH) است به طوری که pK_a برای این ترکیب برابر ۱۳/۶ است. زیرا با پروتونه شدن این ترکیب بار مثبت حاصله می‌تواند توسط رزونانس جفت الکترون‌های آزاد روی اتم‌های نیتروژن پایدار گردد. شکل زیر:



پایداری حاصل از طریق رزونانس کم است.



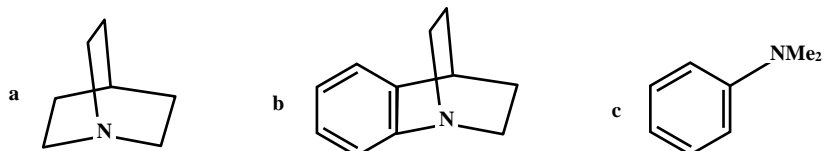
پایداری حاصل از طریق رزونانس زیاد است.

نکته ۵: ترتیب قدرت بازی آمین‌ها در فاز گازی به صورت $R_3N > R_2NH > RNH_2 > NH_3$ زیرا در فاز گازی افزایش گروه‌های متصل به نیتروژن افزایش قدرت بازی آمین را سبب می‌شود، زیرا گروه‌های آلکیل الکترون دهنده هستند و به پخش بار مثبت روی نیتروژن و پایداری آمین مربوطه کمک می‌کنند.

نکته ۶: ترتیب قدرت بازی آمین‌ها در محلول به صورت $NH_3 > RNH_2 > R_2NH > NR_3$ زیرا علت این امر، اثر حلال‌پوشی می‌باشد زیرا هر قدر فضای اطراف نیتروژن با گروه‌های آلکیل بیشتری پر شود، ممانعت فضایی اطراف نیتروژن بیشتر می‌شود و حلال‌پوشی کمتر می‌شود و به همان اندازه برای حلال مشکل‌تر خواهد بود تا بار مثبت را پایدار کند.

(سراسری ۸۷)

مثال ۱: ترتیب قدرت بازی زیر کدام است؟



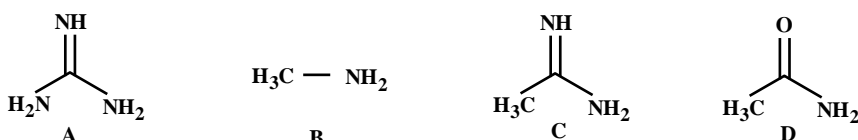
- ۱) $a > b > c$
- ۲) $b > a > c$
- ۳) $b > c > a$
- ۴) $c > b > a$

پاسخ: گزینه «۱» در ترکیب C جفت الکترون نیتروژن به طور مستقیم در رزونانس شرکت می‌کند پس قدرت بازی آن از دو ترکیب دیگر کمتر است پس گزینه ۳ و ۴ حذف می‌شوند. از بین گزینه ۱ و ۲ گزینه ۱ پاسخ صحیح است زیرا در ترکیب b نیز حلقه‌ی فنیل از طریق القایی و رزونانس خصلت بازی نیتروژن را کاهش می‌دهد.

یادآوری: خصلت بازی نیتروژنی بیشتر است که جفت الکترون تنهای آن بیشتر در دسترس باشند.

(سراسری ۹۰)

مثال ۲: ترتیب قدرت بازی ترکیب‌های زیر چگونه است؟



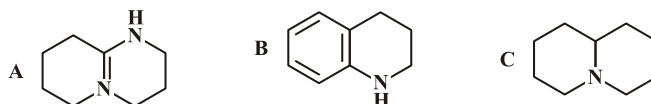
- ۱) $A > C > B > D$
- ۲) $A > B > D > C$
- ۳) $B > C > D > A$
- ۴) $B > D > C > A$

پاسخ: گزینه «۱» قدرت بازی این ترکیب‌ها ناشی از جفت الکترون‌های آزاد اتم نیتروژن است. ترکیب A سه اتم نیتروژن و ترکیب C دو اتم نیتروژن و ترکیب B و D هر کدام یک اتم نیتروژن دارند، بنابراین قدرت بازی ترکیب A بیشتر از C و آن هم بیشتر از B و D است. قدرت بازی ترکیب B بیشتر از D است زیرا در D جفت الکترون‌های آزاد اتم نیتروژن با گروه کربونیل در رزونانس است که از خاصیت بازی اتم نیتروژن می‌کاهد، در حالی که در ترکیب B اتم نیتروژن به گروه متیل (گروه الکترون‌دهنده) متصل است که باعث افزایش قدرت بازی آمین مربوطه می‌شود.



(سراسری ۹۴)

مثال ۳: کدام گزینه ترتیب قدرت بازی برای ترکیب‌های زیر را به درستی نشان می‌دهد؟



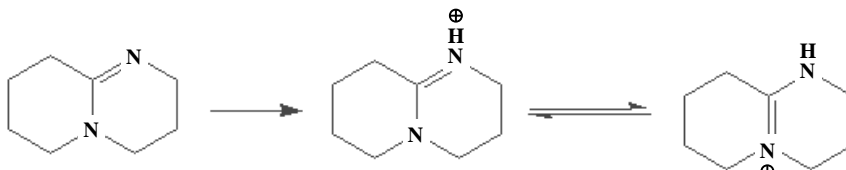
C > A > B (۴)

B > C > A (۳)

A > C > B (۲)

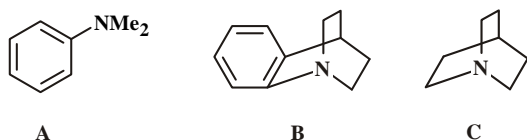
A > B > C (۱)

پاسخ: گزینه «۲» آمیدین‌ها ترکیباتی با قدرت بازی بالاتر از آمین‌های معمولی هستند زیرا کاتیون حاصل از پروتونه شدن نیتروژن در آن‌ها می‌تواند توسط رزونانس پایدار شود. در آنیلین‌ها جفت الکترون روی نیتروژن آزاد نیست و در رزونانس با حلقه آروماتیک قرار دارد، بنابراین قدرت بازی کمتری از آمین‌های معمولی دارد. پس ترتیب قدرت بازی چنین است: آمیدین < آمین آلیفاتیک معمولی < آنیلین



(دکتری ۹۵)

مثال ۴: ترتیب افزایش قدرت بازی در ترکیب‌های زیر، کدام است؟



C > B > A (۱)

C > A > B (۲)

B > A > C (۳)

A > C > B (۴)

پاسخ: گزینه «۱» هرچه جفت الکترون آزاد نیتروژن بیشتر در دسترس باشد، خاصیت بازی آن بیشتر است. با توجه به این‌که جفت الکترون آزاد نیتروژن در A و B با حلقه فنیل می‌تواند رزونانس کند، بنابراین کمتر در دسترس بوده و خاصیت بازی کمتری از C دارند. پس گزینه‌های (۳) و (۴) حذف می‌شوند. از بین A و B، با توجه به این‌که N در B در حلقه تحت فشار می‌باشد و با حلقه مسطح نیست و رزونانس کمتری نسبت به A دارد، بنابراین خاصیت بازی بیشتری از A دارد. هر چه حلقه کوچک‌تر باشد، خاصیت بازی بیشتری دارد.

معرف‌های بازی مهم

رایج‌ترین باز، سدیم هیدروکسید (NaOH) در اغلب حلال‌های آلی غیرمحلول است، بنابراین نمی‌تواند به عنوان یک معرف بازی مناسب در دامنه‌ی وسیعی از واکنش‌های آلی به کار برده شود. اغلب معرف‌های بازی آلی شامل نمک‌های آلکوکسیدها، نمک‌های آمینی و نمک‌های اسیدی هستند. از آنجایی که الکل‌ها خاصیت اسیدی بیشتری از آمین‌ها را دارند، در نتیجه قدرت بازی، بازهای مزدوج آن‌ها از آمیدها (بازهای مزدوج آمین‌ها) کمتر است. در جدول زیر بازهای آمینی مهم آورده شده است.

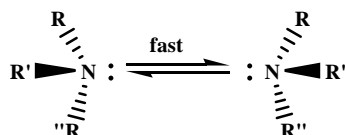
نام باز	پیریدین	تری اتیل آمین	Hunig's Base	DBU	Barton's Base	پتاسیم ترسیو بتوکسید	Sodium HMDS	LDA
فرمول شیمیایی		(C ₂ H ₅) ₃ N				(CH ₃) ₃ CO [⊖] K [⊕]	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ N [⊖] Na [⊕]	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ NLi
pK _a	۵/۳	۱۰/۷	۱۱/۴	۱۲	۱۴	۱۹	۲۶	۳۵/۷

پیریدین اغلب به عنوان خارج‌کننده‌ی اسیدهای معدنی در انجام واکنش‌های شیمیایی به کار می‌رود. خاصیت بازی و نوکلئوفیلی آن می‌تواند با تغییر ازدحام فضایی در اطراف نیتروژن بازی آن تغییر داده شود. برای مثال ۲، ۶-دی‌متیل پیریدین با pK_a = ۶/۷ نمونه‌ای از آن است. یا ۴-دی‌متیل آمینو پیریدین پس از پروتونه شدن از طریق رزونانس پایدار می‌شود و دارای pK_a = ۹/۷ می‌باشد. باز هونینگ (Hunig's Base) به علت ازدحام فضایی بسیار بالا در اطراف اتم نیتروژن تقریباً غیرنوکلئوفیل است و همانند DBU در حلال‌های غیرقطبی جهت انجام واکنش‌های حذفی E_۲ به کار می‌رود. باز بارتون (Barton's Base) قوی است و در عین حال نوکلئوفیل ضعیفی است و در موردی که به یک باز خنثی نیاز است اما DBU و یا آمین‌های دیگر مناسب نمی‌باشند، در انجام واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی به کار گرفته می‌شود.

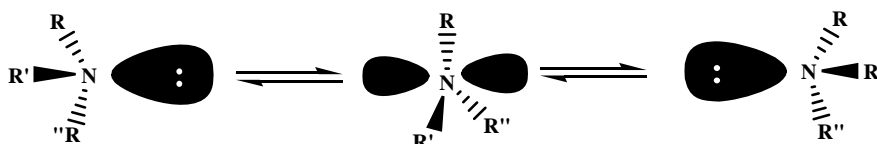
آلکوکسیدها بازهای قوی هستند و اغلب در الکل‌های متناظرشان (مانند: $t\text{-BuOK}/t\text{-BuOH}$) به کار گرفته می‌شوند یا اینکه برای واکنش‌پذیری بیشتر در DMSO استفاده می‌شوند. دو باز آمیدی معرفی شده (LDA, sodium HMDS) به طور وسیعی برای تولید انولات‌ها از ترکیب‌های کربونیل‌دار به کار گرفته می‌شوند.

پیکربندی آمین‌ها (شیمی فضایی نیتروژن)

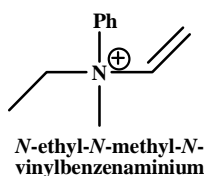
در آمین‌ها نیتروژن دارای هیبریداسیون sp^3 است. بنابراین آمین‌ها هرمی شکل هستند و اگر نیتروژن به سه گروه مختلف متصل شده باشد، آن مولکول کایرال است و به دو شکل انانتیومری زیر وجود دارد:



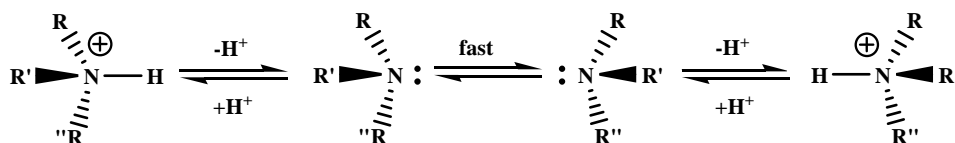
اما در عمل چنین انانتیومرهایی قابل جداسازی نمی‌باشند و جفت الکترون غیرمشترک نیتروژن با حرکت از یک طرف مولکول به طرف دیگر مولکول باعث وارونگی آمین مربوطه می‌شود. سرعت وارونگی آمونیاک در دمای اتاق تقریباً 1×10^{11} بار در ثانیه است. شکل زیر:



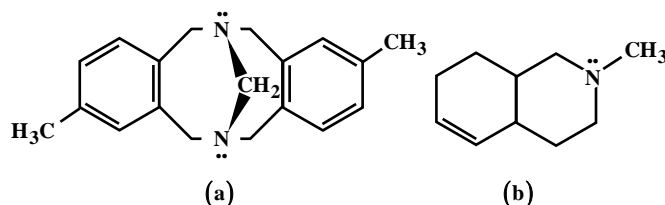
در ترکیب‌هایی که نیتروژن به ۴ گروه آلکیل مختلف متصل شده است، وارونگی صورت نمی‌گیرد و به صورت انانتیومرهای کنفیگراسیونی وجود دارند و از خود فعالیت نوری نشان می‌دهند، مانند شکل روبه‌رو:



بر خلاف نمک‌های آمونیوم چهارتایی سایر نمک‌های آمونیوم، به آمینی که از نظر پیکربندی ناپایدار است یونیزه می‌شود و با جذب مجدد پروتون توسط آمین، به شکل نمک آمونیوم راسمیک در می‌آیند. شکل زیر:



مثال: در ماده‌ی (a) Troger's base دو اتم نیتروژن توسط پل کربنی به هم متصل شده‌اند، در نتیجه عمل وارونگی در این ترکیب بر روی اتم‌های نیتروژن انجام نمی‌شود و ماده به صورت یک انانتیومر خالص قابل جداسازی است. اما در ماده‌ی (b) عمل وارونگی بر روی اتم نیتروژن انجام می‌شود و این ماده به صورت یک انانتیومر خالص قابل جداسازی نمی‌باشد.



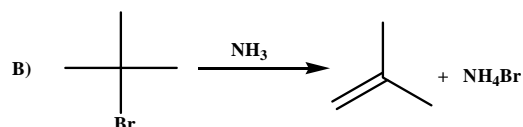
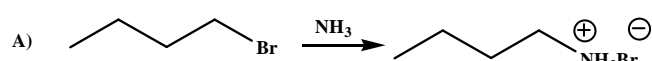
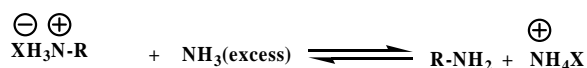
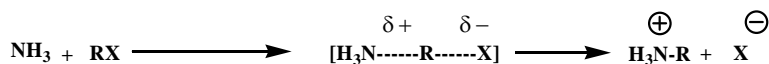


درسنامه (۲): روش‌های تهیه آمین‌ها



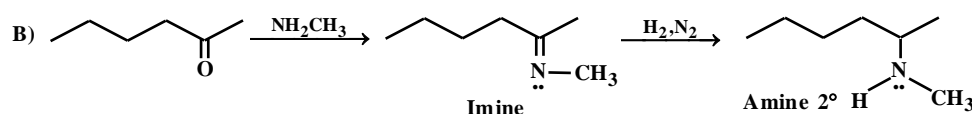
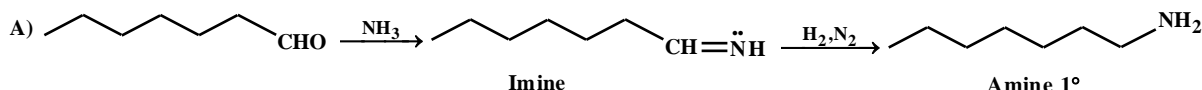
آمین‌ها به روش‌های زیر تهیه می‌شوند:

(الف) آمینوکافت آلکیل هالیدها: آمونیاک با آلکیل هالیدها ترکیب می‌شود و آلکیل آمین‌های نوع اول را تولید می‌کند. مونو آلکیل آمین‌ها نسبت به آمونیاک هسته دوست بهتری هستند، غیر از موردهایی که غلظت آلکیل هالید کم باشد، مونو آلکیل آمین با آلکیل هالید اضافی ترکیب می‌شود و مقدار قابل ملاحظه‌ای از آمین‌های سنگین‌تر را تولید می‌کند. این واکنش می‌تواند حتی منجر به تشکیل آمونیوم چهارتایی شود. شکل زیر:

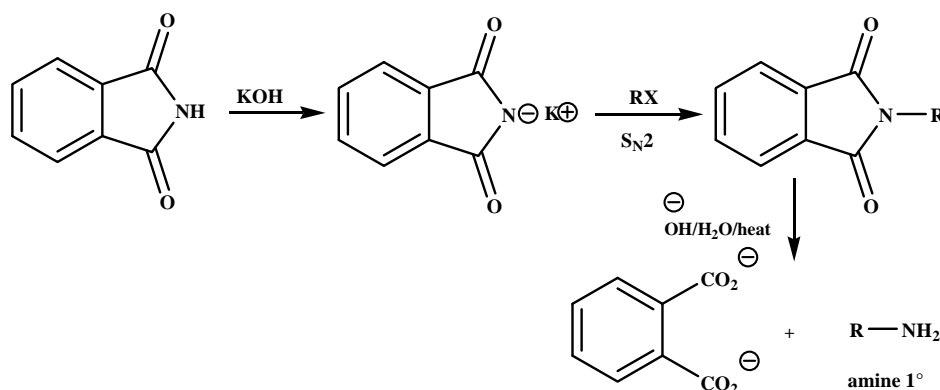


نکته ۷: NH_3 علاوه بر واکنش جانشینی، واکنش (A)، می‌تواند واکنش حذفی همانند، واکنش (B)، نیز انجام دهد، بنابراین واکنش جانشینی فقط برای آلکیل هالید 1° مناسب است و برای آلکیل هالید 3° مناسب نیست.

(ب) آمیناسیون کاهشی: در این روش آلدهید یا کتون با آمونیاک یا نوع اول واکنش می‌دهد و حد واسط ایمینی را تولید می‌کند، این حد واسط را می‌توان توسط گاز هیدروژن یا سدیم سیانو بوروهیدرید (NaBH_3CN) به یک آمین کاهش داد. مثال:



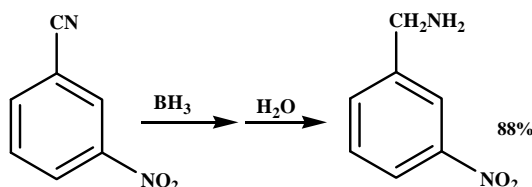
(پ) سنتز گابریل: سنتز گابریل واکنشی است که به وسیله‌ی آن آمین‌های نوع اول را تولید می‌کنند. این واکنش در فصل کربوکسیلیک اسیدها توضیح داده شده است. واکنش زیر:



(ت) احیا نیتریل‌ها: نیتریل‌ها (RCN) می‌توانند با بازده عالی به آمین‌های 1° (RCH_2NH_2) احیا شوند. گاز هیدروژن در حضور کاتالیزور مناسب یا لیتیم آلومینیم هیدرید یا دی بوران، نیتریل‌ها را به آمین‌های نوع اول کاهش می‌دهد. واکنش‌های زیر:

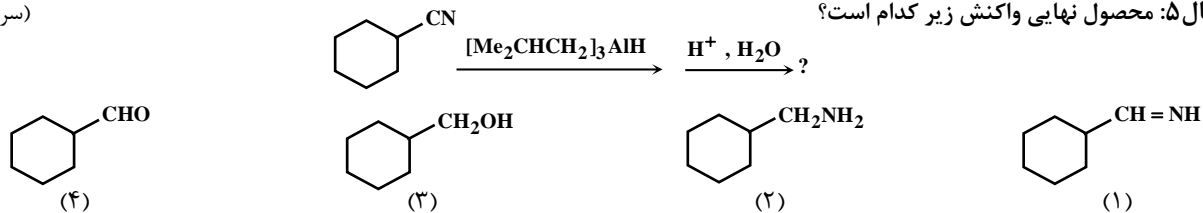


نکته ۸: دی بوران این مزیت را نسبت به لیتیم آلومینیم هیدرید دارد که به گروه نیترو و گروه استری حمله نمی‌کند. مثال:



(سراسری ۹۰)

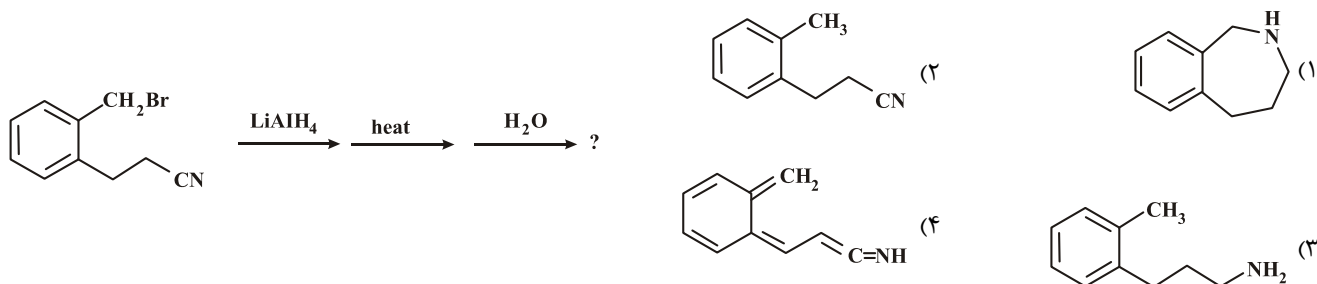
مثال ۵: محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟



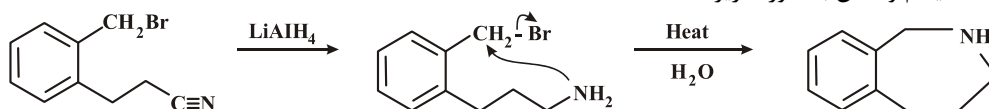
پاسخ: گزینه «۴» تری ایزوبوتیل آلومینیوم هیدرید یک معرف احیاکننده ضعیف است و در ساختار خود دارای یک اتم یون هیدرید است که با انتقال آن به گروه نیتریل، آن را به ترکیب حد واسط ایمینی تبدیل می‌کند. این ترکیب با هیدرولیز در محیط اسیدی به گروه آلدهیدی تبدیل می‌شود.

(سراسری ۹۶)

مثال ۶: محصول نهایی واکنش‌های زیر، کدام است؟

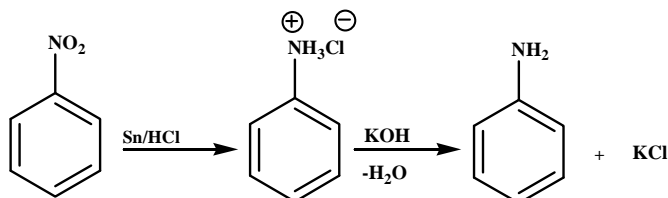


پاسخ: گزینه «۱» مکانیسم واکنش به صورت زیر است:

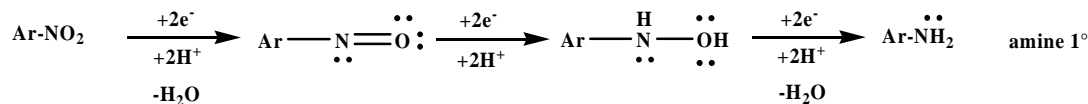


ث) کاهش ترکیب‌های نیترودار

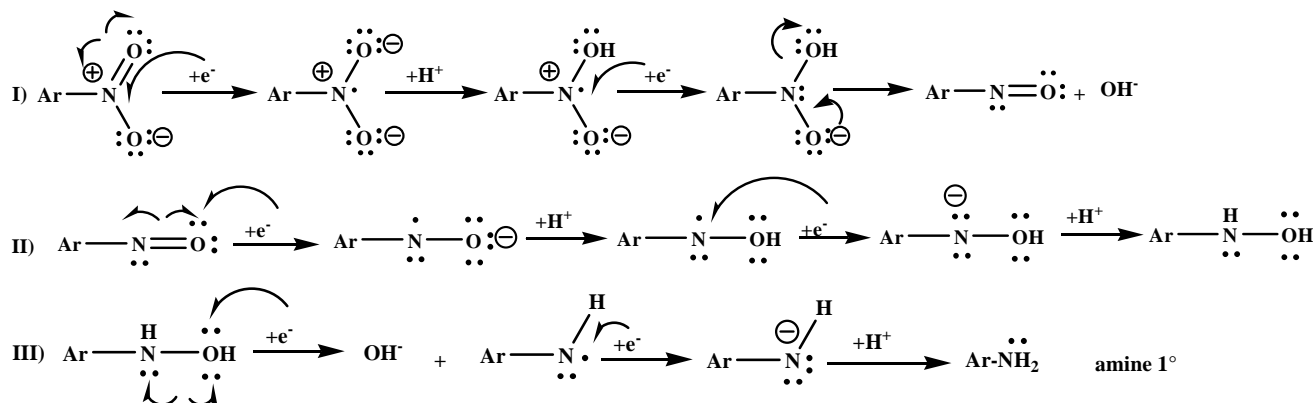
ترکیب‌های نیترو توسط عامل‌های احیاکننده نظیر Zn/HCl یا Sn/HCl به آمین‌های نوع اول متناظرشان احیا می‌شوند. این واکنش بیشتر برای ترکیب‌های نیتروی آروماتیک به کار می‌رود. مثال:



مرحله‌های کلی واکنش به صورت زیر است:

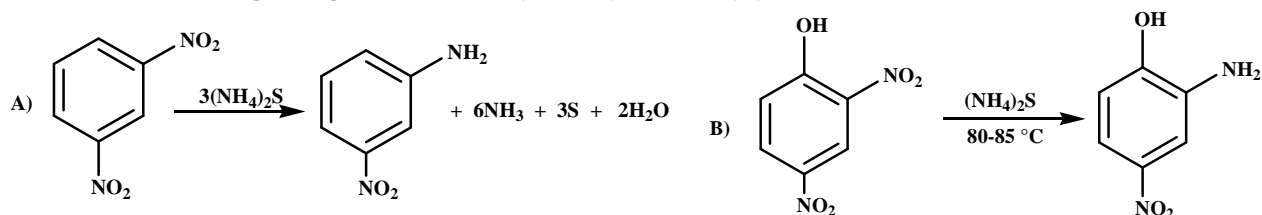


مکانیسم انجام واکنش به صورت زیر است:



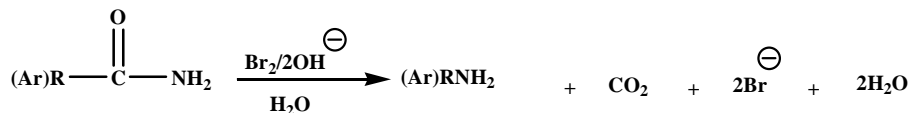


نکته ۹: گروه نیترو، در ترکیب‌های نیترو آروماتیک توسط $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ یا $\text{Na}_2\text{S}/\text{NH}_4\text{Cl}$ به صورت انتخابی احیا می‌شود. مثال:



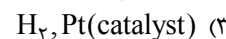
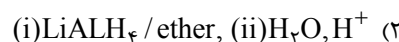
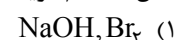
ج) فروپاشی هافمن

فروپاشی هافمن واکنش مناسبی برای تولید آمین‌های نوع اول است که نسبت به ماده‌ی اولیه‌ی خویش یک اتم کربن کمتر دارند. این واکنش در بخش کربوکسیلیک اسیدها توضیح داده شده است.



(دکتری ۹۵)

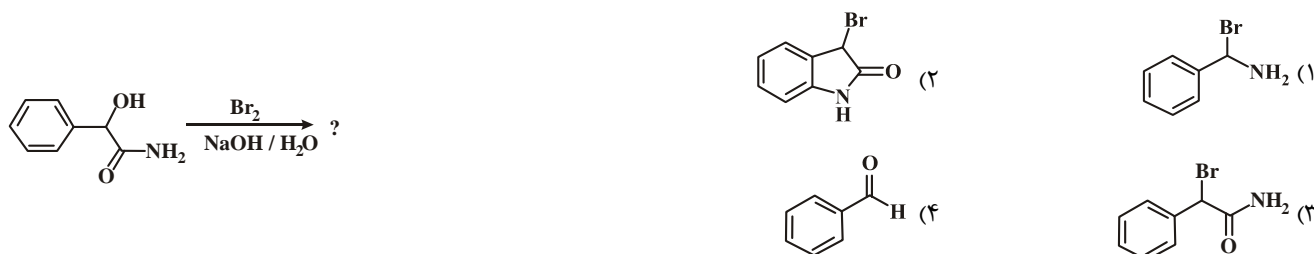
مثال ۷: کدام گزینه بهترین روش برای تبدیل زیر است؟



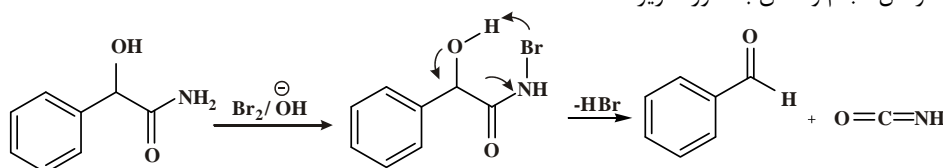
پاسخ: گزینه «۱» استفاده از ترکیبات گزینه‌های (۲) و (۳) باعث احیای گروه کربونیل به گروه CH_γ و استفاده از ترکیبات گزینه (۴) باعث تولید کربوکسیلیک اسید با یک کربن کمتر می‌شود، در حالی که استفاده از ترکیبات گزینه (۱) باعث حذف گروه کربونیل و تولید محصول مورد نظر می‌شود (حذف هافمن).

(سراسری ۹۶)

مثال ۸: محصول واکنش زیر کدام است؟

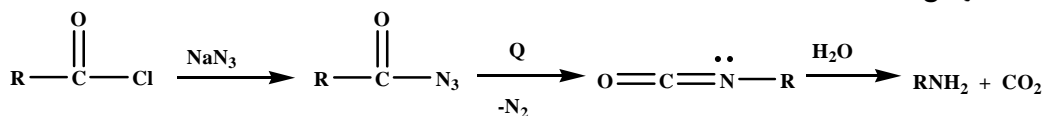


پاسخ: گزینه «۴» مراحل انجام واکنش به صورت زیر است:



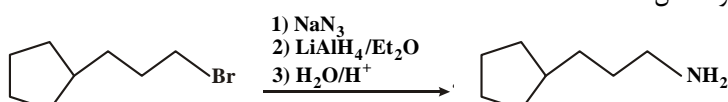
ج) نوآرایی کورتیوس

این واکنش در بخش کربوکسیلیک اسیدها توضیح داده شده است.



ح) احیا آزیدها

برای تبدیل آلکیل هالیدها به آمین‌ها بدون افزایش اتم کربن، می‌توان از واکنش جانشینی یون آزید (N_3^-) با هالوژن و سپس احیای آن توسط لیتیم آلومینیم هیدرید یا گاز هیدروژن در حضور کاتالیزور $\text{Pd}-\text{C}$ استفاده نمود. مثال:

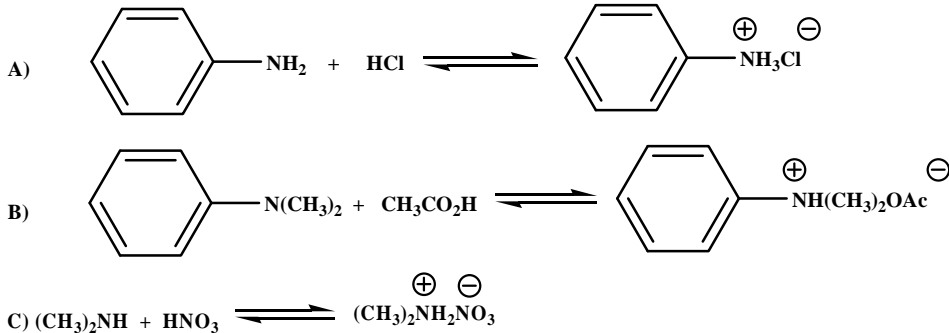


درسنامه (۳): واکنش‌های شیمیایی آمین‌ها

واکنش‌های آمین‌ها

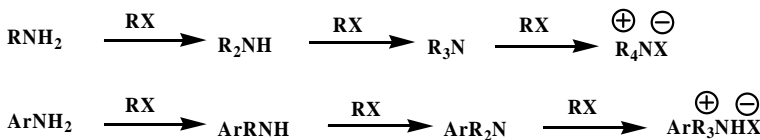
الف) واکنش آمین‌ها با اسیدها

همچنان که گفته شد آمین‌ها خاصیت بازی دارند و با اسیدها واکنش می‌دهند و نمک‌های آمونیوم متناظرشان را تولید می‌کنند. مثال:

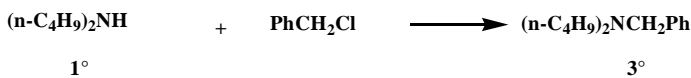


ب) آلکیلاسیون آمین‌ها

واکنش آمین‌ها با آلکیل هالیدها منجر به تولید آمین‌های نوع بالاتر می‌شود.

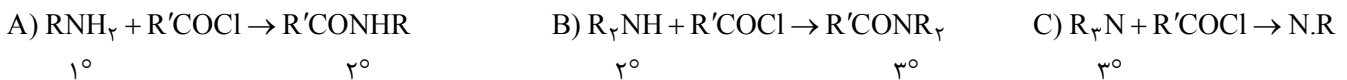


مثال:

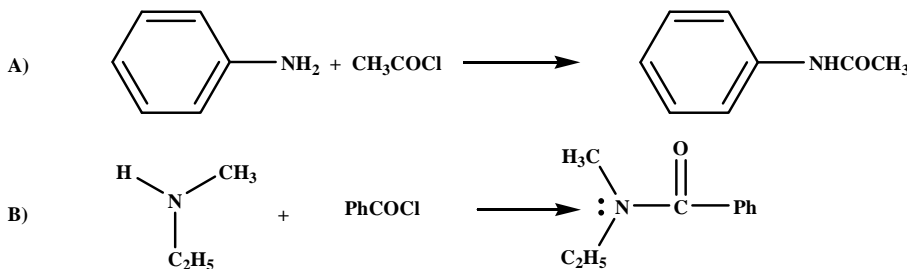


ب) واکنش با آسیل هالیدها

واکنش آمین‌ها با آسیل هالیدها منجر به تولید آمیدهای نوع بالاتر می‌شود. واکنش‌های زیر:

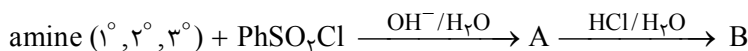


مثال:



ت) واکنش با سولفونیل کلریدها (تست هینزبرگ) (Hinsberg test)

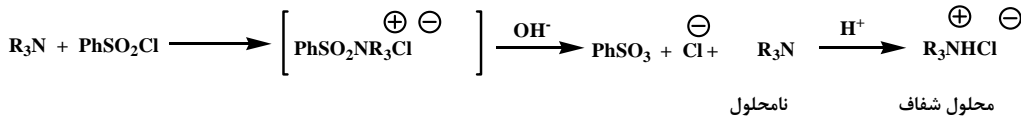
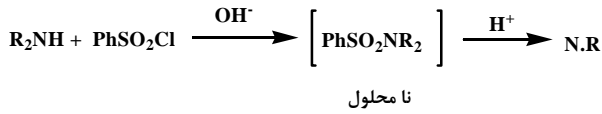
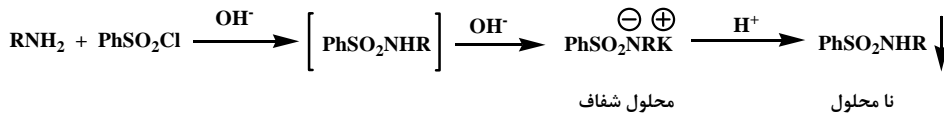
این تست برای تشخیص انواع مختلف آمین‌ها استفاده می‌شود. ابتدا آمین را با بنزن سولفونیل کلرید و مقدار اضافی از سدیم هیدروکسید مخلوط می‌کنند مرحله (A)، این مخلوط می‌تواند برای چند دقیقه پایدار باشد. سپس مخلوط واکنش را اسیدی می‌کنند، مرحله (B). نتیجه‌های زیر حاصل می‌شود:



آمین	A	B
۱°	واکنش انجام می‌گیرد و محصول در باز حل می‌شود.	حالت جامد پیدا می‌کند.
۲°	واکنش انجام می‌گیرد و محصول در باز حل نمی‌شود.	واکنش انجام نمی‌شود.
۳°	واکنش ممکن است انجام گیرد یا نگیرد. ولی محصول تجزیه می‌شود و آمین دیگری تولید می‌شود.	آمین حل می‌شود.

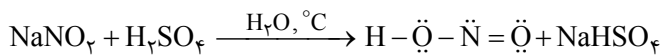


واکنش‌های انجام شده به صورت زیر است:

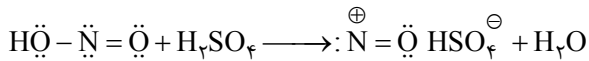


ث) واکنش آمین‌ها با نیتروز اسید (HONO)

نیتروز اسید، HONO ($\text{p}K_a = 3/3$) ناپایدار است. این اسید به روش زیر تهیه می‌شود:

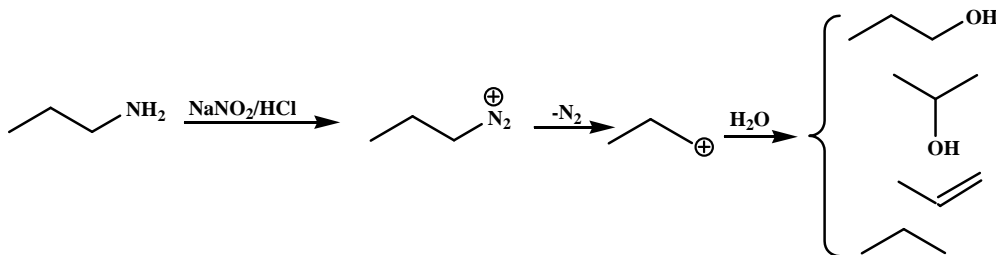


این ترکیب در داخل محیط واکنش الکتروفیل نیتروزینوم (NO^+) را تولید می‌کند.

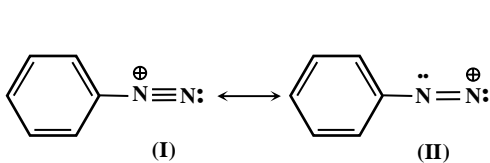
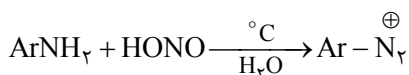


نکته ۱۰: نیتروزاسید را می‌توان از اسیدی کردن محلول آبی سدیم نیتريت با هیدروکلریک اسید نیز تهیه نمود. هر یک از انواع مختلف آمین‌ها به گونه‌ای متفاوت با نیتروز اسید واکنش می‌دهند، از این رو از این واکنش نیز می‌توان برای شناسایی انواع مختلف آمین‌های ۱°، ۲°، ۳° استفاده نمود. به طوری که واکنش آمین ۱° با نیتروز اسید محلول شفافی را حاصل می‌کند که از آن گاز N_2 خارج می‌شود. واکنش آمین ۲° با نیتروز اسید یک محصول روغنی غیرمحلول را تولید می‌کند، در حالی که آمین ۳° یک محلول شفاف از نمک آمونیومی را تولید می‌کند.

واکنش آمین‌های نوع اول با نیتروز اسید: آمین‌های نوع اول آلیفاتیک با محلول آبی و سرد نیتروز اسید ترکیب می‌شوند و نمک‌های دیازونیوم ($\text{R}-\text{N}_2^{\oplus}$) را تولید می‌کنند. این نمک‌ها به سرعت تجزیه شده و تولید انواع مختلفی از محصول‌ها را می‌کنند، به این دلیل این واکنش ارزش سنتزی ندارد. واکنش زیر:

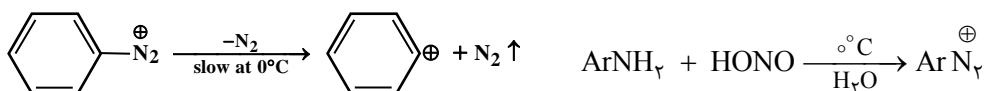


آریل آمین‌های ۱° با نیتروز اسید واکنش می‌دهند و به نمک‌های دیازونیوم به صورت زیر تبدیل می‌شوند.

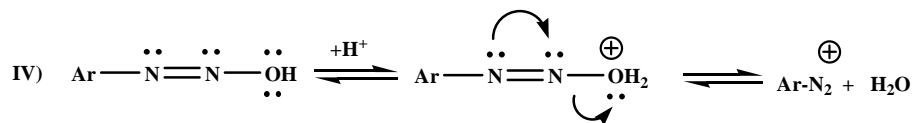
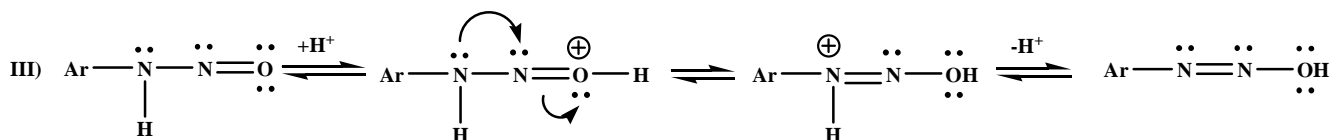
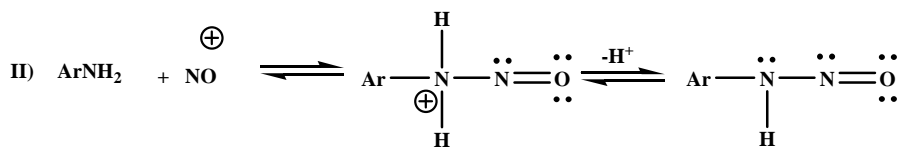
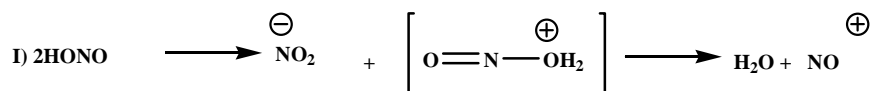


$\text{Ar}-\text{N}_2^{\oplus}$ به صورت دو فرم رزونانسی مقابل نشان داده می‌شود، سهم فرم رزونانس (I) بیشتر از فرم رزونانس (II) است، زیرا تعداد پیوندهای بین اتم‌های نیتروژن بیشتر است.

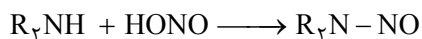
نمک‌های آرندیاژونیوم از نمک‌های دیازونیوم آلیفاتیک پایدارتر می‌باشند، زیرا (۱) پیوند $\text{C}-\text{N}$ در آن‌ها قوی‌تر است (۲) آرندیاژونیوم‌ها با از دست دادن گاز N_2 به کربوکاتیون‌های آریلی تبدیل می‌شوند که در مقایسه با کربوکاتیون‌های آلکیلی بسیار ناپایدارتر می‌باشد.



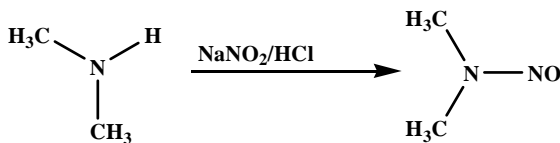
مکانیسم انجام واکنش به صورت زیر است:



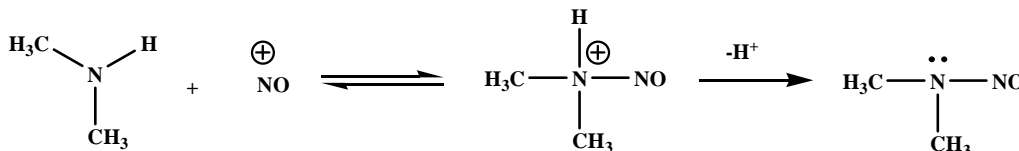
واکنش آمین‌های نوع دوم با نیتروز اسید: آمین‌های نوع دوم (آلکیل و آریل) با نیتروز اسید ترکیب می‌شوند، N-نیتروز آمین زرد رنگ را تولید می‌کنند. این ترکیب‌ها سمی هستند. واکنش زیر:



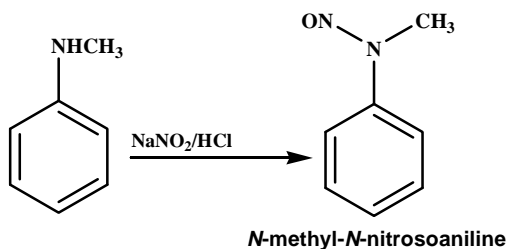
مثال:



مکانیسم انجام واکنش به صورت زیر است:

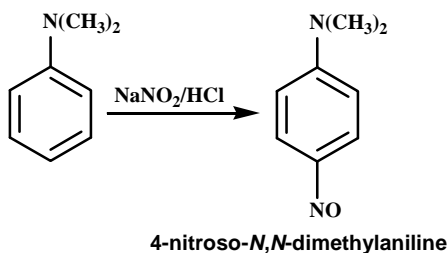


مثال:



واکنش آمین‌های نوع سوم با نیتروز اسید:

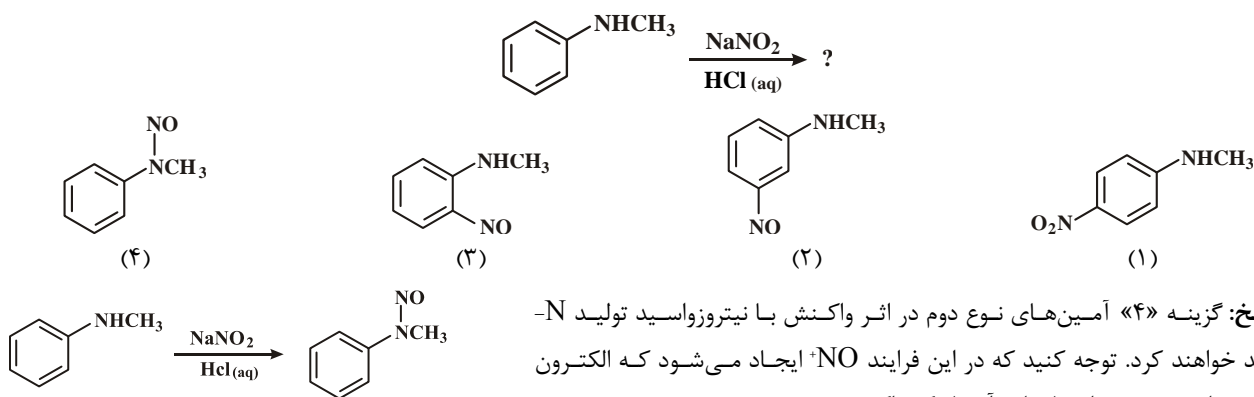
آلکیل آمین‌های نوع سوم با نیتروز اسید، واکنش نمی‌دهند. آریل آمین‌های نوع سوم به سرعت با نیتروز اسید ترکیب می‌شوند. پارا-نیتروز آریل آمین‌ها را تولید می‌کنند. مثال:





مثال ۹: محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

(سراسری ۹۳)

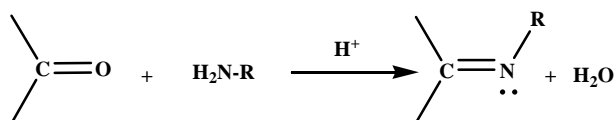


پاسخ: گزینه «۴» آمین‌های نوع دوم در اثر واکنش با نیتروزواسید تولید N -نیتروزواسید خواهند کرد. توجه کنید که در این فرایند NO^+ ایجاد می‌شود که الکترون دوست ضعیفی است و نمی‌تواند با حلقه آروماتیک واکنش دهد.

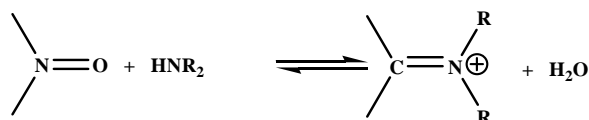
ج) واکنش آمین‌ها با آلدئیدها و کتون‌ها

واکنش آمین‌های نوع اول و دوم با ترکیب‌های کربونیل‌دار در فصل آلدئیدها و کتون‌ها بررسی شده است.

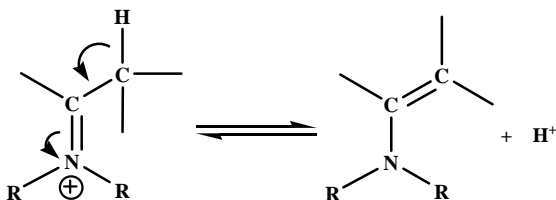
۱) واکنش آمین‌های نوع اول با آلدئیدها و کتون‌ها منجر به تشکیل ایمین یا شیف باز (Schiff base) می‌شود. به ایمین حاصل از آلدئیدها، آلدیمین و به ایمین حاصل از کتون‌ها، کتیمین گفته می‌شود.



۲) واکنش آمین‌های نوع دوم با آلدئیدها و کتون‌ها منجر به تشکیل نمک ایمینیوم می‌شود. واکنش زیر:

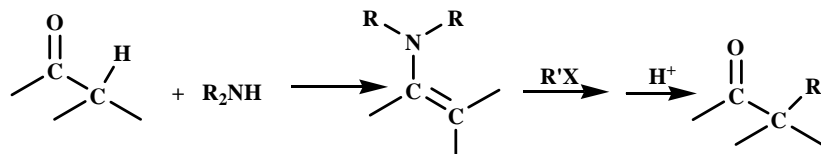


اگر هیدروژنی روی کربن متصل به کربن دارای پیوند دوگانه وجود داشته باشد، این پروتون می‌تواند حذف شود و یون ایمینیوم را به انامین (enamine) که ترکیب خنثی است تبدیل کند. واکنش روبه‌رو:

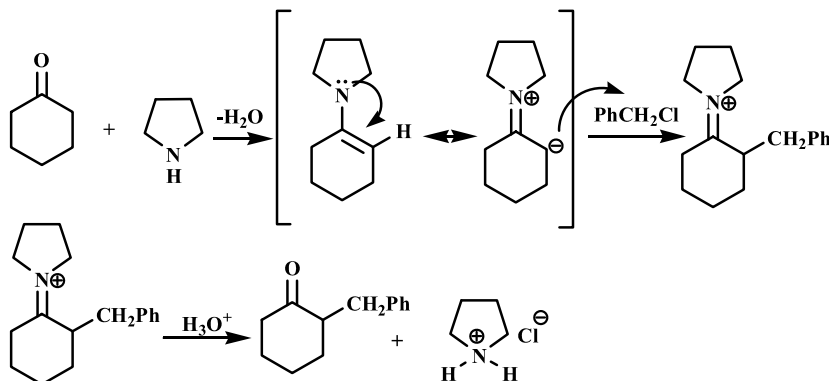


نکته ۱۱: انامین‌ها می‌توانند با محلول آب و اسید رقیق ترکیب شوند و ترکیب کربونیل‌دار را دوباره تولید نمایند.

نکته ۱۲: واکنش استورک: یکی از موردهای استفاده‌ی انامین‌ها، آلکیل‌دار کردن ترکیب‌های کربونیل‌دار است. این واکنش به واکنش استورک معروف است. α -آلکیل‌دار کردن یک کتون غیرفعال با تبدیل آن به یک انامین امکان‌پذیر است. واکنش زیر:

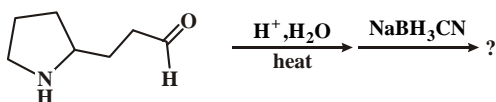


مثال:

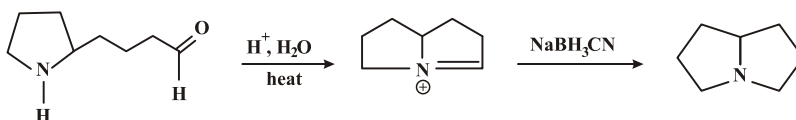


مثال ۱۰: محصول نهایی واکنش زیر، کدام است؟

(سراسری ۹۵)



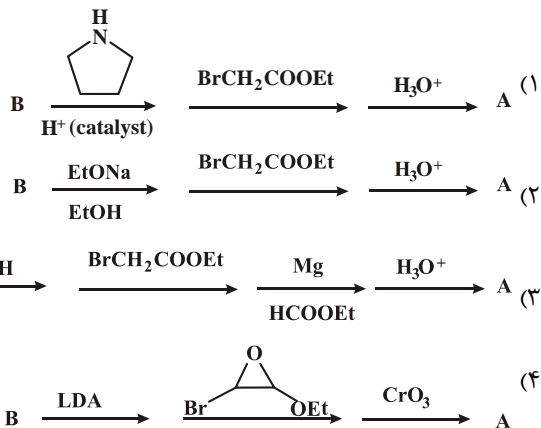
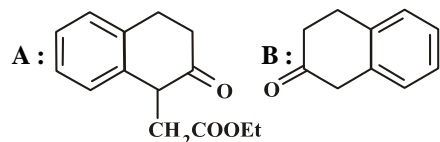
پاسخ: گزینه «۴» واکنش از نوع آمیناسیون - کاهش بورچ درون مولکولی می‌باشد و مراحل انجام واکنش به صورت زیر است:



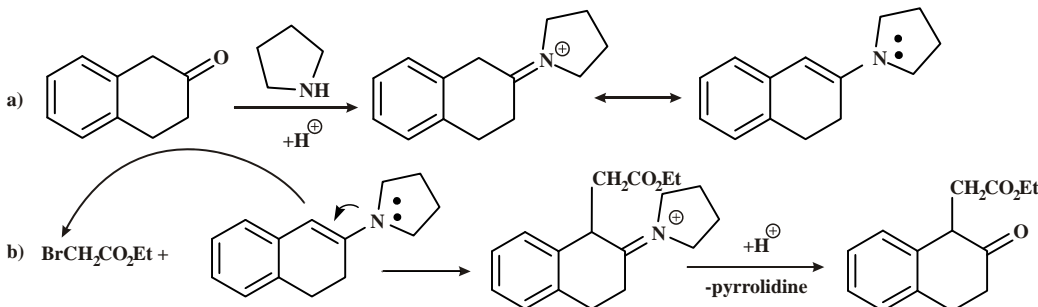
در این واکنش ابتدا ایمین به صورت درون مولکولی و به عنوان حدواسط تولید می‌شود. نقش NaBH_3CN سدیم سیانوبوروهیدرید به عنوان یک عامل احیاگر ملایم می‌باشد که محیط اسیدی برای فعالیت آن مناسب‌تر است.

(سراسری ۹۶)

مثال ۱۱: بهترین گزینه برای سنتز A از B کدام است؟

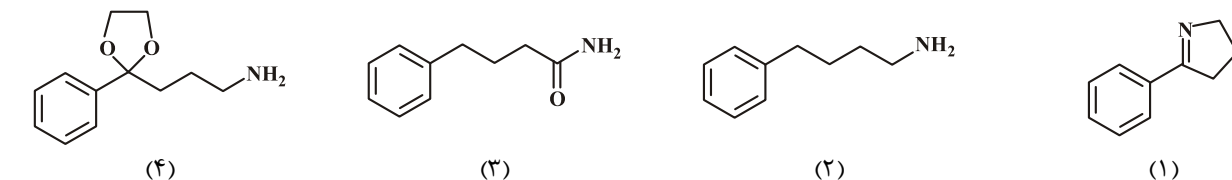
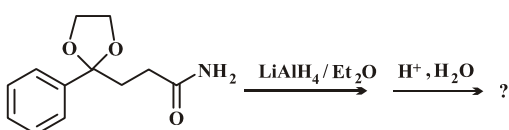


پاسخ: گزینه «۱» برای فعال کردن هیدروژن‌های آلفا نسبت به گروه کربونیل در ترکیب‌های کربونیل‌دار از یک آمین نوع دوم مانند پیرولیدین یا مورفولین استفاده می‌شود. مراحل انجام واکنش به صورت زیر است:



(سراسری ۹۷)

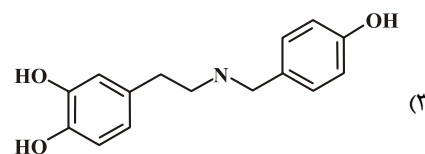
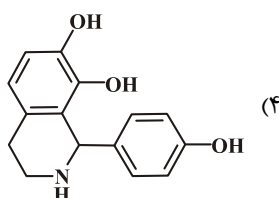
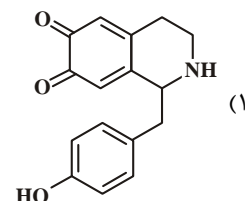
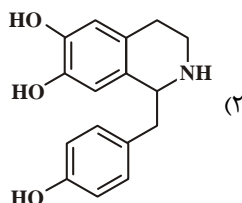
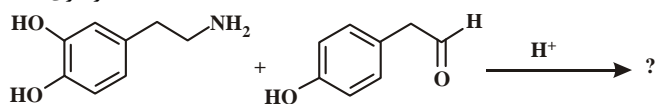
مثال ۱۲: محصول نهایی واکنش زیر، کدام است؟



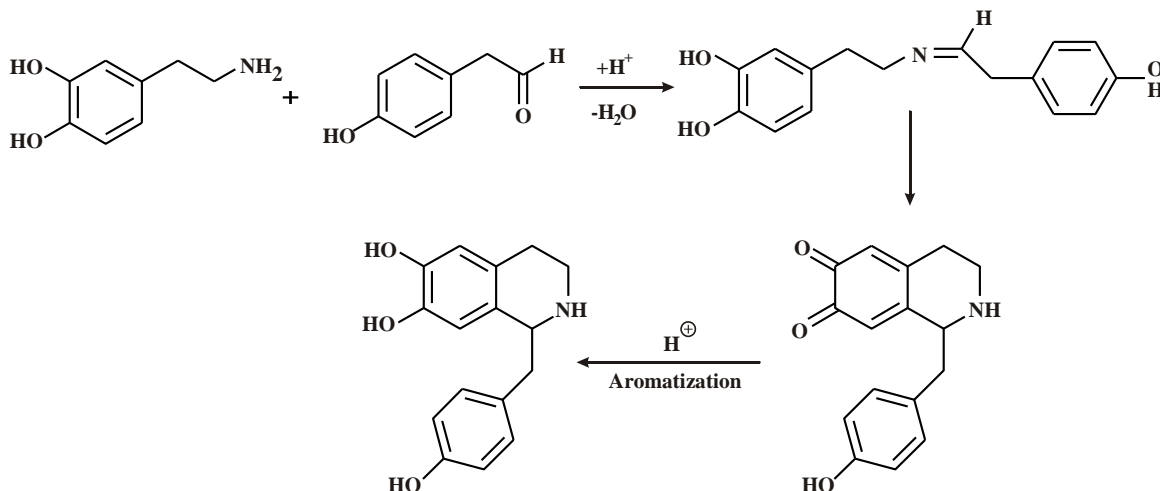
✓ پاسخ: گزینه «۱» در این واکنش لیتیم آلومینیوم هیدرید گروه کربونیل عامل آمیدی را به گروه متیلن احیا می‌کند. در مرحله بعد از گروه عاملی کتونی محافظت‌زدایی می‌شود و با آزاد شدن گروه کربونیل کتونی واکنش تراکمی مابین این گروه و آمین نوع اول انجام می‌شود که نتیجه آن تشکیل ایمنی حلقوی در گزینه (۱) است.

کلمه مثال ۱۳: محصول واکنش زیر کدام است؟

(سراسری ۹۶)



✓ پاسخ: گزینه «۲» مراحل انجام واکنش به صورت زیر است. گزینه‌ی (۱) نمی‌تواند صحیح باشد؛ زیرا در نهایت مولکول برای کسب پایداری بیشتر آروماتیک می‌شود.



در این سری از واکنش‌ها محصول گزینه‌ی (۱) تولید می‌شود. ولی در نهایت محصول گزینه‌ی (۱) به محصول گزینه‌ی (۲) تبدیل می‌شود. چون محصول گزینه‌ی (۲) آروماتیک‌تر و پایدارتر است. در واقع محصول گزینه‌ی (۱) یک حد واسط است و محصول نهایی نیست.

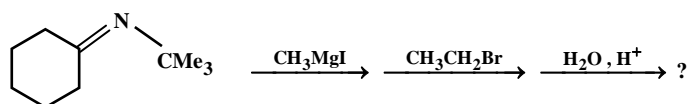
نکته: در انجام واکنش‌های شیمیایی دو فاکتور اساسی وجود دارد:

الف) تغییر بی‌نظمی که اگر همراه با افزایش باشد مطلوب است و اگر همراه با کاهش باشد نامطلوب است. در واکنش داده شده دو مولکول تبدیل به دو مولکول می‌شود (محصول و مولکول آب)، بنابراین تغییری در بی‌نظمی مشاهده نمی‌شود.

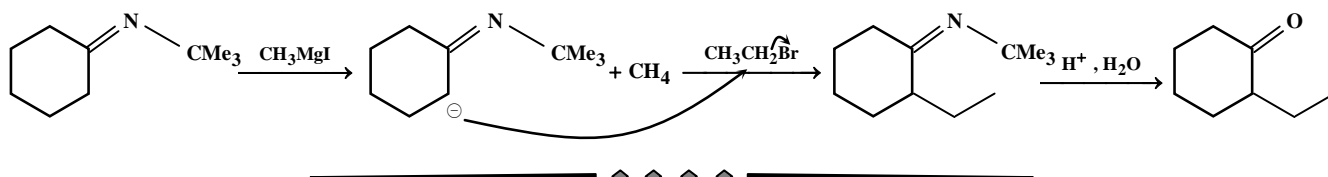
ب) تغییرات آنتالپی واکنش که اگر منفی باشد، یعنی واکنش گرماده است و مطلوب است و اگر مثبت باشد، یعنی واکنش گرماگیر است و مطلوب نیست و برای انجام واکنش نیاز به اعمال انرژی است. اگر به روی سؤال هم دقت کنید از دو ماده‌ی آروماتیک برای شروع واکنش استفاده کرده است که بسیار پایدار هستند. همچنین از حرارت استفاده نشده است و فقط کاتالیزور اسیدی (اسید برونشتد) وجود دارد. در انجام واکنش‌های شیمیایی معمولاً به محصولات پایدارتر می‌رسیم. اگر محصول گزینه‌ی (۱) انتخاب شود، این محصول فقط یک حلقه‌ی آروماتیک دارد و یک حلقه‌ی غیرآروماتیک دارد که در نهایت یعنی از مواد اولیه ناپایدارتر است و این یعنی واکنش باید انرژی اکتیواسیون بالایی داشته باشد و حتی در حضور کاتالیزور نیز نیاز به حرارت خواهد داشت که شرایط واکنش این را نشان نمی‌دهد که فرایند مطلوبی نیست. اما در گزینه‌ی (۲) مولکول دارای دو حلقه‌ی آروماتیک است و ماده نسبت به مواد اولیه ناپایدارتر نیست و واکنش در حضور کاتالیزور می‌تواند به صورت خودبخودی انجام شود.

کجه مثال ۱۴: محصول نهایی سری واکنش‌های زیر کدام است؟

(سراسری ۹۱)

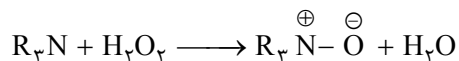


پاسخ: گزینه «۴»



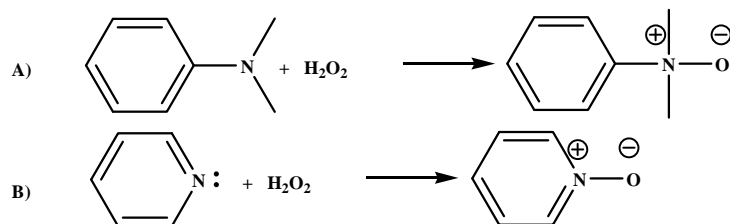
ج) اکسایش - حذف کوپ

تمام آمین‌ها به راحتی اکسید می‌شوند، اکسایش آمین‌های نوع سوم منجر به تولید آمین اکسید نوع سوم می‌شود که از اهمیت خاصی برخوردار هستند.

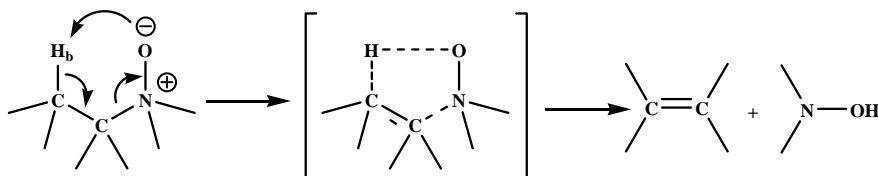


برای اکسایش از پروکسیدها و پراسیدها استفاده می‌شود.

مثال:

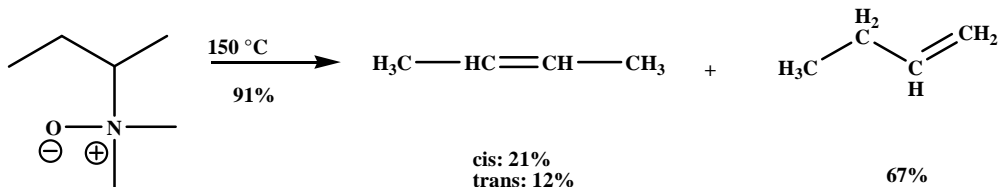


اگر آمین اکسیدی که حاوی Hβ مناسبی است تا حدود ۱۵۰ °C گرم شود، تجزیه می‌شود و آلکن و مشتق هیدروکسیل آمین را تولید می‌کند. این واکنش از کمپلکس فعال حلقوی عبور می‌کند و عمل حذف به صورت سین می‌باشد.

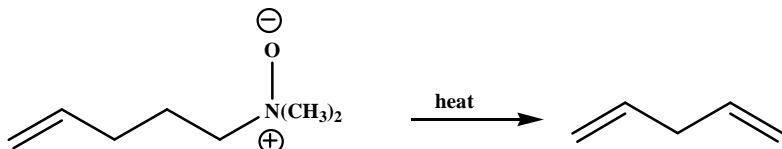


نکته ۱۳: در حذف کوپ اگر دو نوع هیدروژن β وجود داشته باشد، توزیع محصول بر مبنای آماری پیش‌بینی می‌شود. همچنین اگر امکان تولید

آلکن‌های سیس و ترانس وجود داشته باشد، ایزومر ترانس بیشتر تولید می‌شود. برای مثال در واکنش زیر برای تولید محصول ۱- بوتن، سه هیدروژن β و برای تولید محصول ۲- بوتن، ۲ هیدروژن β وجود دارد. پس احتمال تولید محصول ۱- بوتن از لحاظ آماری بیشتر از محصول ۲- بوتن است.

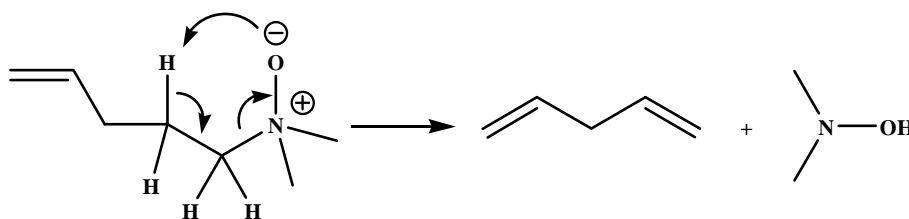


مثال:

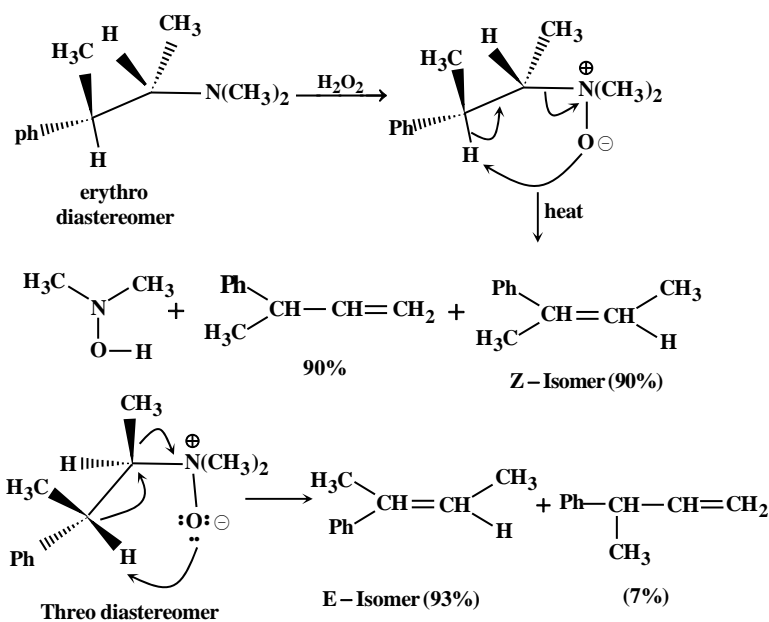




مکانیسم واکنش به صورت زیر است:

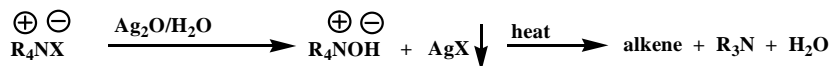


نکته ۱۴: در واکنش حذف کوپ از ایزومر اریتره محصول Z و از ایزومر ترثو محصول E به عنوان محصول اصلی واکنش تولید می‌شود. مثال:

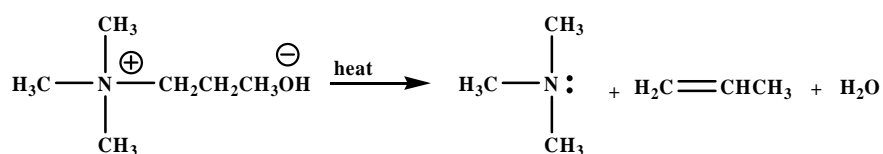


(ج) حذف هافمن

نمک‌های چهارتایی آمونیوم با اکسید نقره واکنش می‌دهند و بر اثر حرارت طی انجام واکنش حذفی آلکن‌ها را تولید می‌کنند. واکنش زیر:

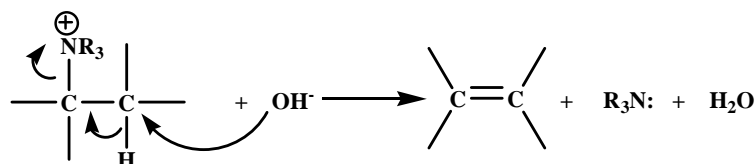


مثال:



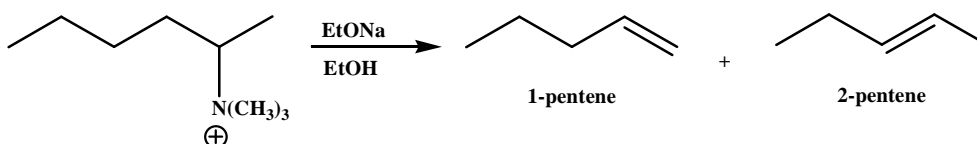
واکنش حذف هافمن به طور عموم به صورت یک واکنش حذفی با مکانیسم E_{1c} پیش می‌رود، یون OH⁻ یک پروتون از کربن β حذف می‌نماید، مولکول

آمین نوع سوم بیرون رانده می‌شود و آلکن تشکیل می‌شود. به جای OH⁻ می‌توان از بازهای دیگر هم استفاده نمود. شکل زیر:



نکته ۱۵: در واکنش حذف هافمن اگر دو نوع H_β وجود داشته باشد، آلکن با استخلاف کمتر ۱- پنتان محصول اصلی است. این جهت‌گیری

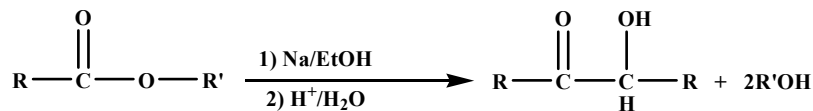
بر خلاف جهت‌گیری سایتزف است و به جهت‌گیری هافمن معروف است. مثال:



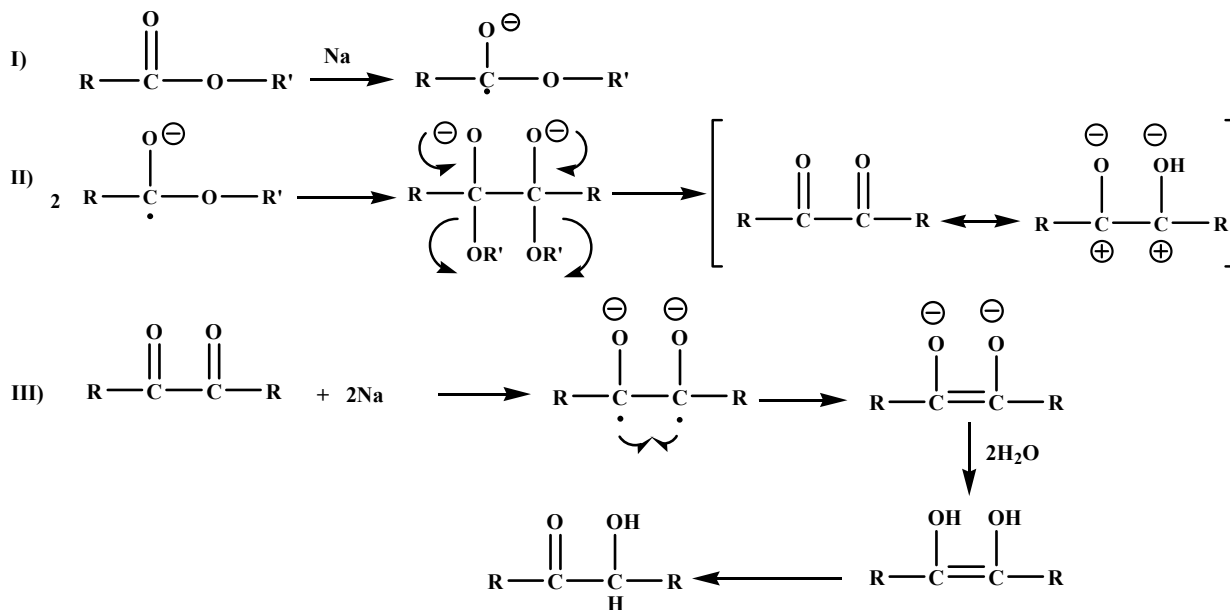
روش‌های تهیهی آسیلوئین‌ها

الف) تراکم آسیلوئین:

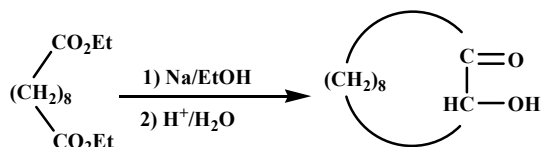
در این واکنش دو مولکول استر در حضور سدیم به آسیلوئین تبدیل می‌شود. واکنش زیر:



مکانیسم انجام واکنش به صورت زیر است:

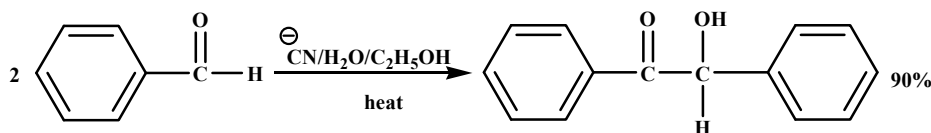


نکته ۱: واکنش تراکم آسیلوئین به صورت درون مولکولی نیز می‌تواند انجام شود. مثال:

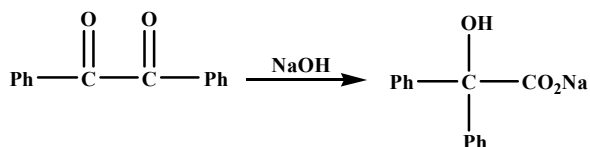
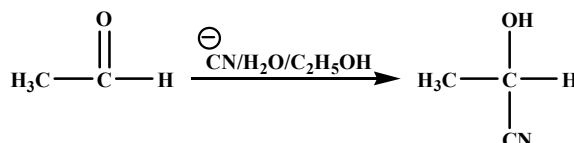


ب) تراکم بنزوئین

دو مولکول آلدهید آروماتیک می‌توانند توسط یون سیانید متراکم شده و یک α -هیدروکسی کتون تولید نمایند، از آنجایی که ترکیب حاصل از تراکم بنزالدهید را بنزوئین می‌گویند، توالی واکنش به نام تراکم بنزوئین معروف است.



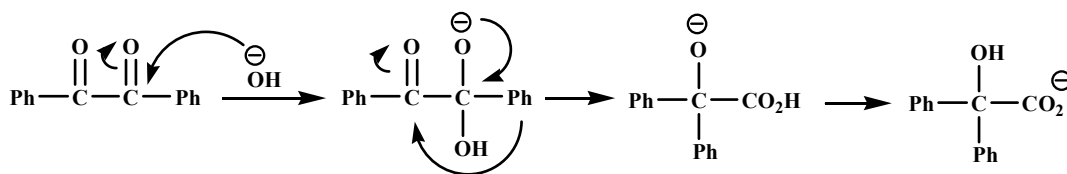
نکته ۲: آلدهیدهای آلیفاتیک تحت تراکم بنزوئین قرار نمی‌گیرند. محصول انجام واکنش می‌تواند یک سیانوهیدرین باشد. مثال:



نوآرایی بنزیلیک اسید: فعالیت α -دی‌کربونیل‌ها بسیار زیاد است. به طوری که با سود به نمک اسید کربوکسیلیک تبدیل می‌شوند. این واکنش به نوآرایی بنزیلیک معروف است. واکنش روبه‌رو:

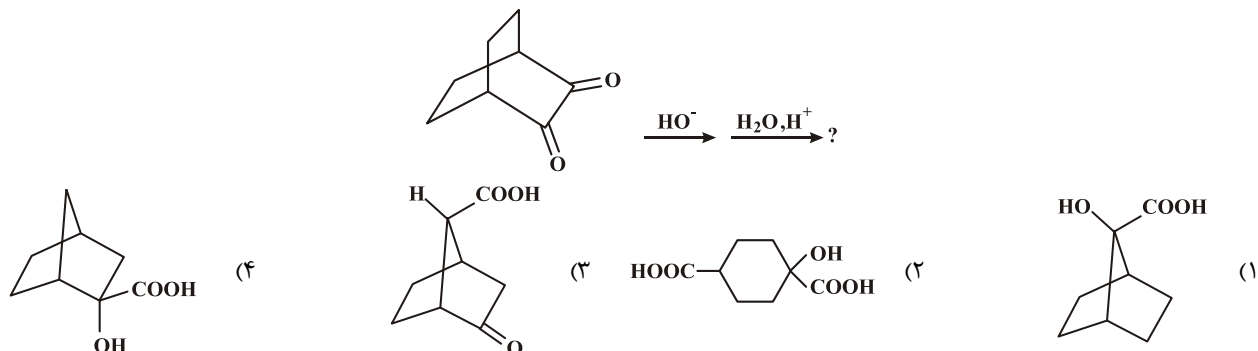


مکانیسم انجام واکنش به صورت زیر است:

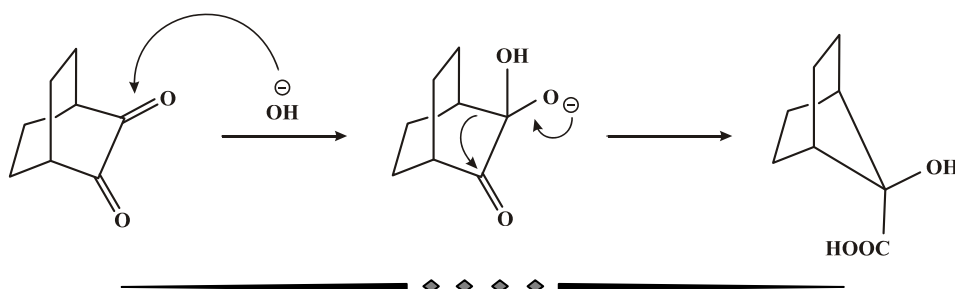


مثال ۳: محصول نهایی واکنش‌های زیر کدام است؟

(سراسری ۹۴)

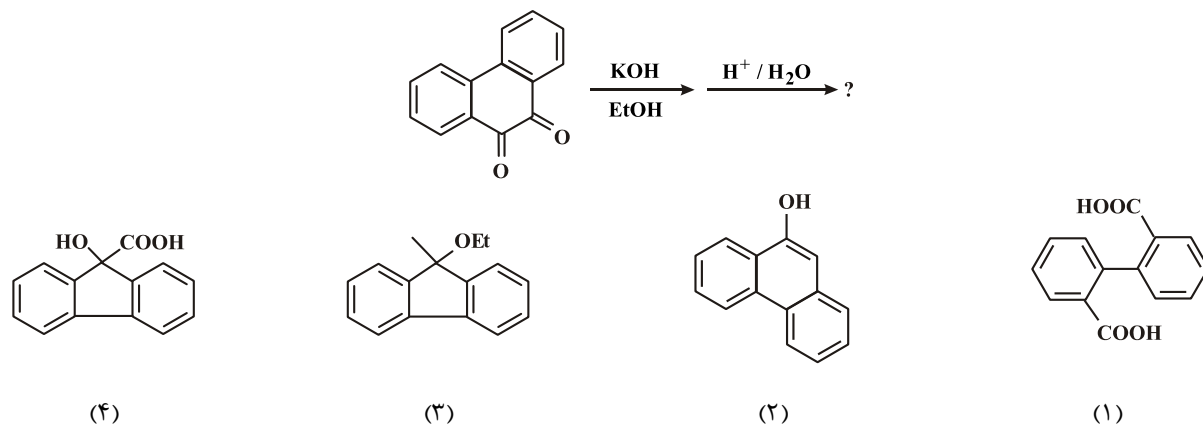


پاسخ: گزینه «۱» واکنش نوآرایی بنزیلیک اسید صورت گرفته است.



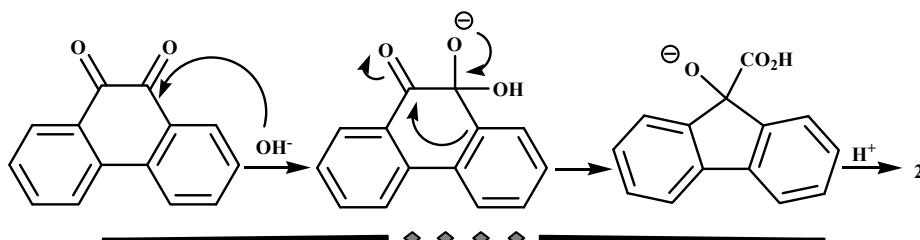
مثال ۴: محصول واکنش زیر، کدام است؟

(سراسری ۹۷)



پاسخ: گزینه «۴» این سؤال نوآرایی بنزیلیک اسید است.

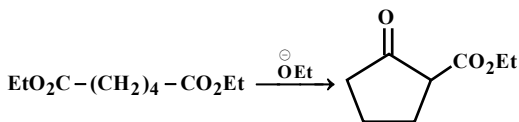
واکنش نوآرایی بنزیلیک درون مولکولی است و مکانیسم واکنش به صورت زیر است:



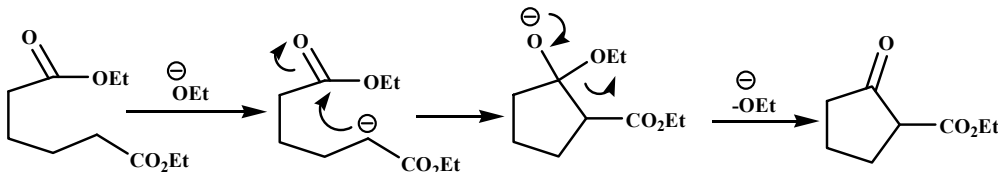
ترکیب‌های β - دی کربونیل: ترکیب‌های β - دی کربونیل (β - کتو استرها یا ۱،۳-دی کربونیل‌ها) را می‌توان از تراکم کلایزن و تراکم کلایزن متقاطع تهیه نمود. این واکنش‌ها در بخش کربوکسیلیک اسیدها و مشتق‌های کربوکسیلیک اسیدها توضیح داده شده است.



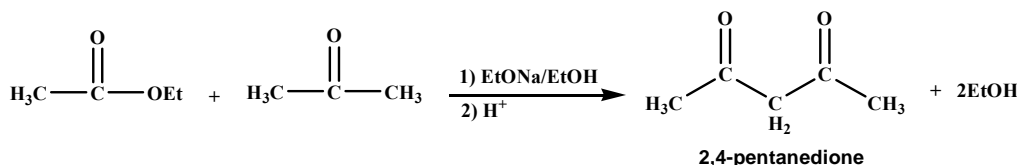
نکته ۳: تراکم ساده‌ی کلایزن یک دی‌استر که منجر به تشکیل یک کتو-استر حلقوی می‌شود به تراکم دی‌کمن معروف است. تراکم دی‌کمن راه مفیدی برای تشکیل حلقه‌های ۵ و ۶ عضوی می‌باشد. مثال:



مکانیسم انجام واکنش به صورت زیر است:

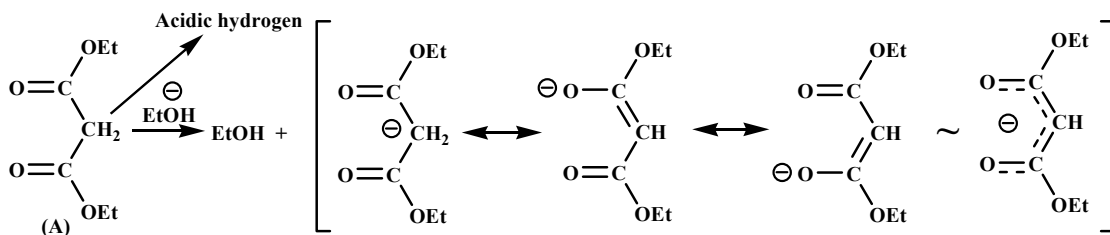


نکته ۴: تراکم کلایزن متقاطع استرها با کتون‌ها نیز انجام‌پذیر است، نتیجه‌ی واکنش، ترکیب‌های ۱،۳-دی‌کربونیل‌ها می‌باشد. در این واکنش آلدئیدها قابل استفاده نمی‌باشند. مثال:



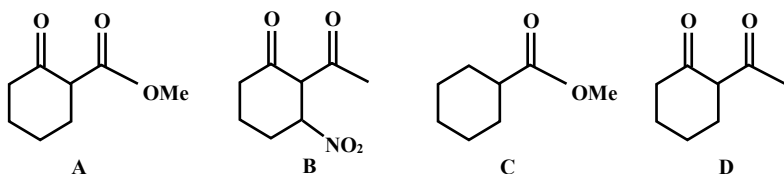
خصلت اسیدی هیدروژن‌های بین دو گروه کربونیل

هیدروژن‌های مابین دو گروه کربونیل برای مثال در استو استیک استر (A) در اثر یونش تولید کاربانیون پایدار می‌نماید، زیرا دو گروه کربونیل به پذیرش بار منفی کمک می‌نمایند، در نتیجه چنین ترکیب‌هایی نسبت به سایر ترکیب‌هایی که یک گروه کربونیل دارند خیلی اسیدی‌تر هستند.



(سراسری ۸۳)

مثال ۵: ترتیب قدرت اسیدی ترکیب‌های زیر کدام است؟



۱) B > D > A > C

۲) B > A > D > C

۳) D > B > C > A

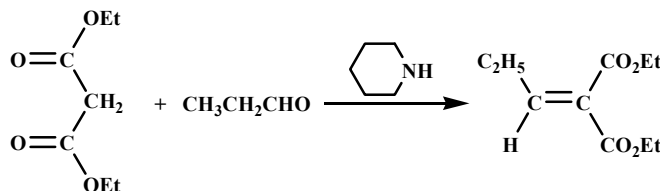
۴) A > B > D > C

پاسخ: گزینه «۱» هیدروژن کربن مجاور گروه $-\text{C}(=\text{O})-$ دارای خصلت اسیدی است و در صورتی که گروه کشنده دیگر (برای مثال یک گروه $-\text{C}(=\text{O})-$ دیگر) در طرف دیگر آن قرار داشته باشد، خصلت اسیدی آن افزایش می‌یابد و هر چه خصلت کشندگی گروه بیشتر باشد، خصلت اسیدی افزایش می‌یابد. **نکته:** کشندگی آلدئید و کتون از استر بیشتر است. در B سه گروه کشنده در اطراف کربن α قرار دارد، پس خصلت اسیدی آن از همه بیشتر است و در C تنها یک گروه کشنده وجود دارد پس خصلت اسیدی آن از همه کمتر است. از بین A و D همان‌طور که گفته شد خصلت اسیدی کتون بیشتر از استر است پس D اسیدی‌تر است.

کاربرد β -دی‌کربونیل‌ها در سنتز

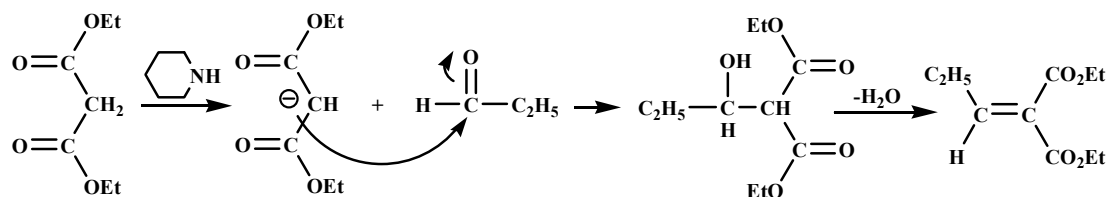
(Knoevenagel) تراکم ناوناگل

این واکنش شامل حمله‌ی آنیون یک گروه متیلن واکنش‌پذیر بر روی آلدئید است. محصول انجام واکنش دی‌استر سیر نشده است. کاتالیزور بازی مورد استفاده اغلب پی‌پیریدین ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$) است. جهت کامل شدن واکنش، آب حاصل در حین انجام واکنش تقطیر می‌شود. مثال:

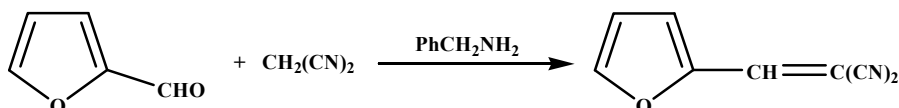




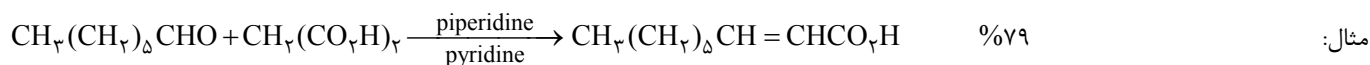
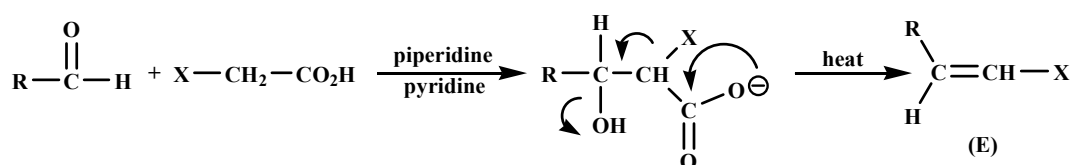
مکانیسم انجام واکنش به صورت زیر است:



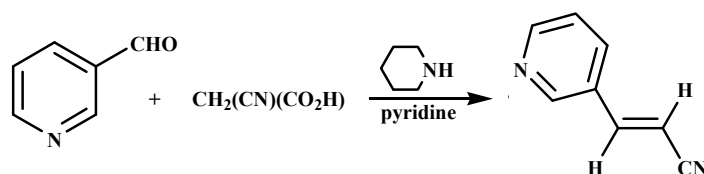
در مثال زیر واکنش تراکم ناوناگل است. هیدروژن‌های مابین دو گروه سیانو تا حدی خاصیت اسیدی دارند.



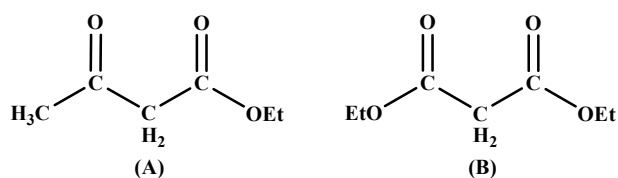
نکته ۵: هرگاه یکی از گروه‌های پایدارکننده‌ی کاربانیون گروه کربوکسیل باشد این واکنش به تراکم دوبنر (Dobner condensation) معروف است. در این واکنش از کینولین یا پیریدین به عنوان حلال و از پی‌پیریدین به عنوان باز استفاده می‌شود. در این واکنش متراکم شدن همراه با کربوکسیل زدایی می‌باشد. واکنش زیر:



در مثال زیر واکنش تراکم دوبنر می‌باشد و محصول انجام واکنش آلکن E می‌باشد.

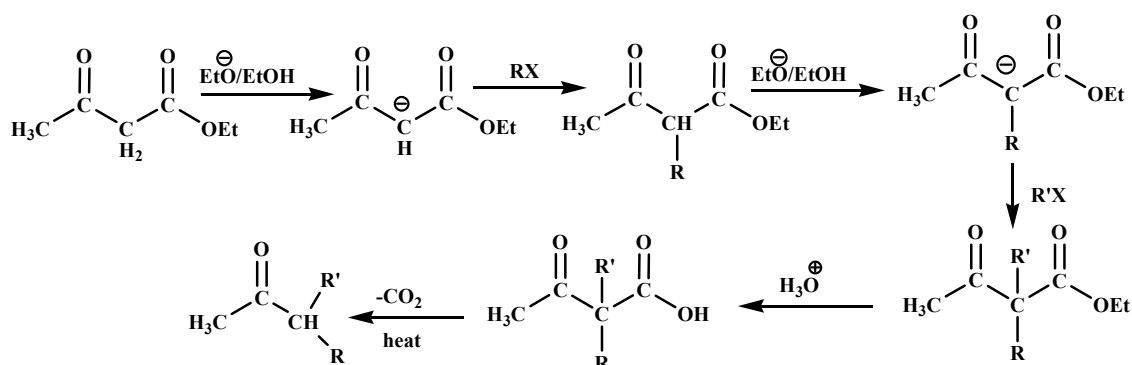


(ب) آلکیل‌دار شدن

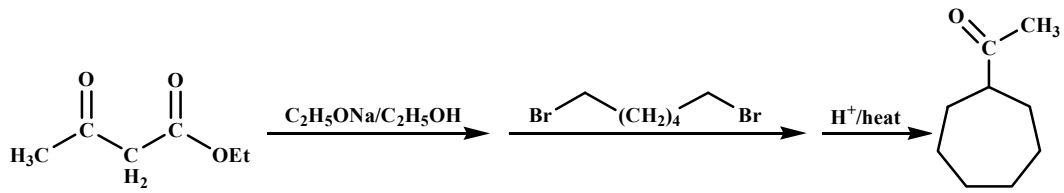


از استو استیک استر (A) و مالونیک استر (B) به عنوان دو منبع کاربانیونی برای واکنش‌های آلکیل‌دار شدن استفاده می‌شود. این دو ترکیب به آسانی کاربانیون تشکیل می‌دهند و همچنین به راحتی از طریق هیدرولیز و سپس کربوکسیل‌زدایی به ترتیب به کتون‌ها و اسیدهای متناظرشان تبدیل می‌شوند.

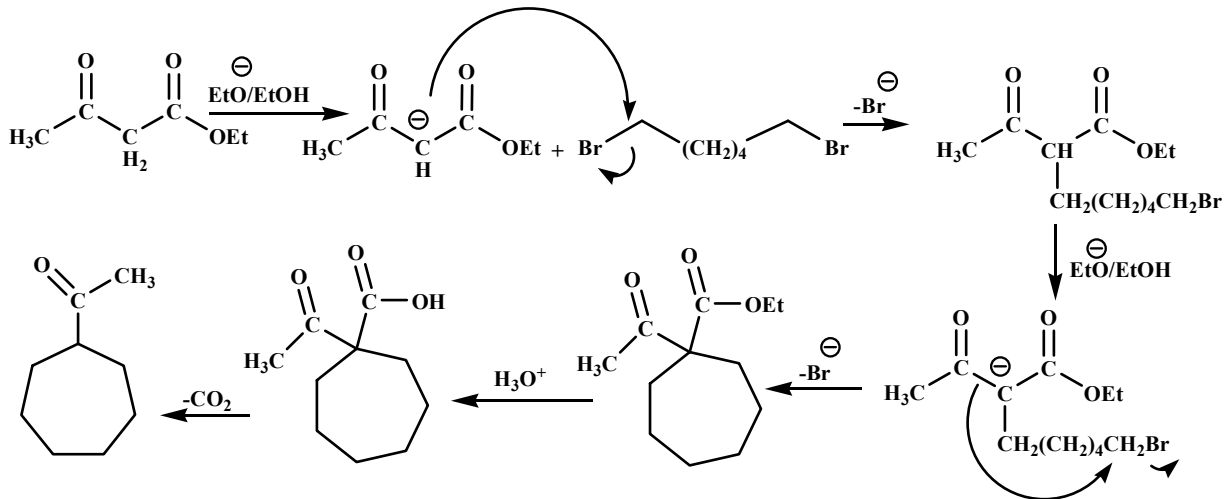
(۱) سنتز از طریق استو استیک استر:



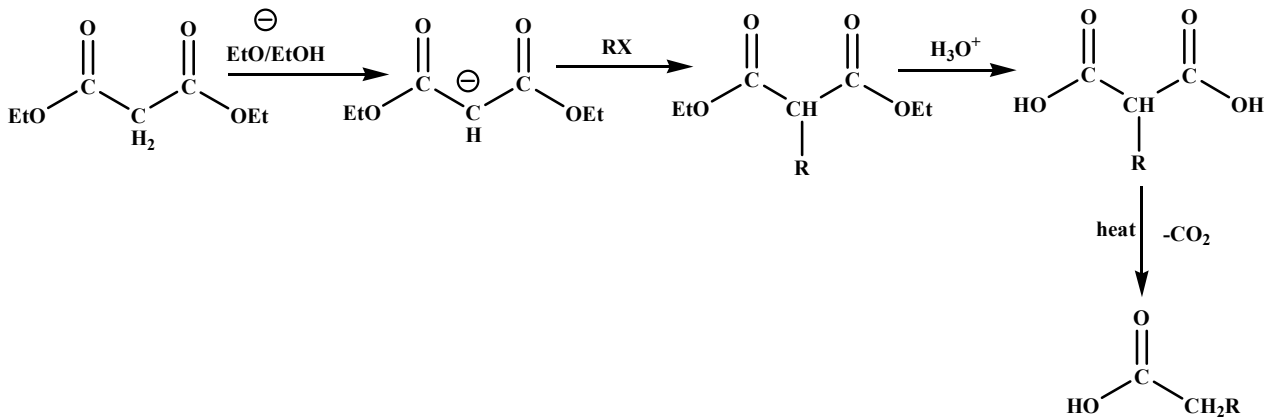
مثال:



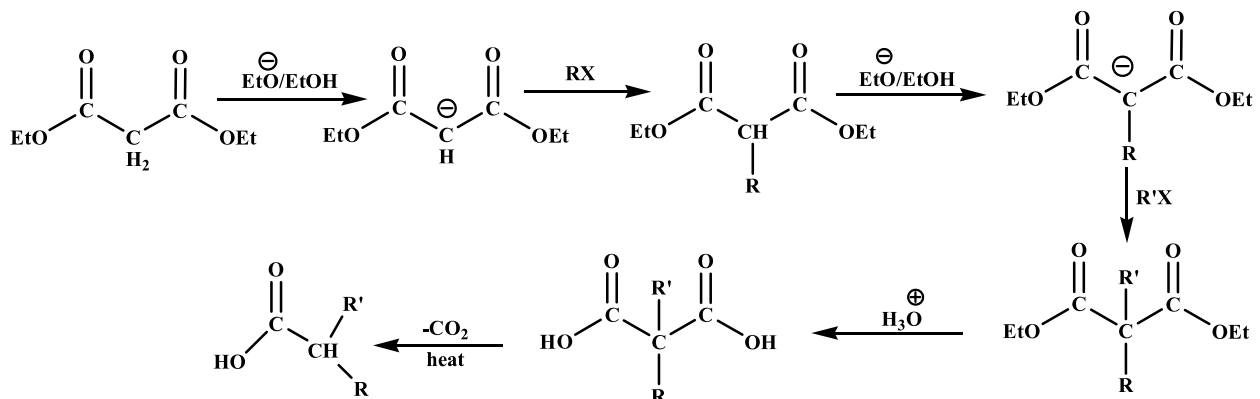
مکانیسم واکنش به صورت زیر است:



۲) سنتز از طریق مالونیک استر: سنتز از طریق دی اتیل مالونات روش مناسبی برای تهیه‌ی استیک اسیدهای استخلاف‌شده ($\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) می‌باشد. واکنش زیر:

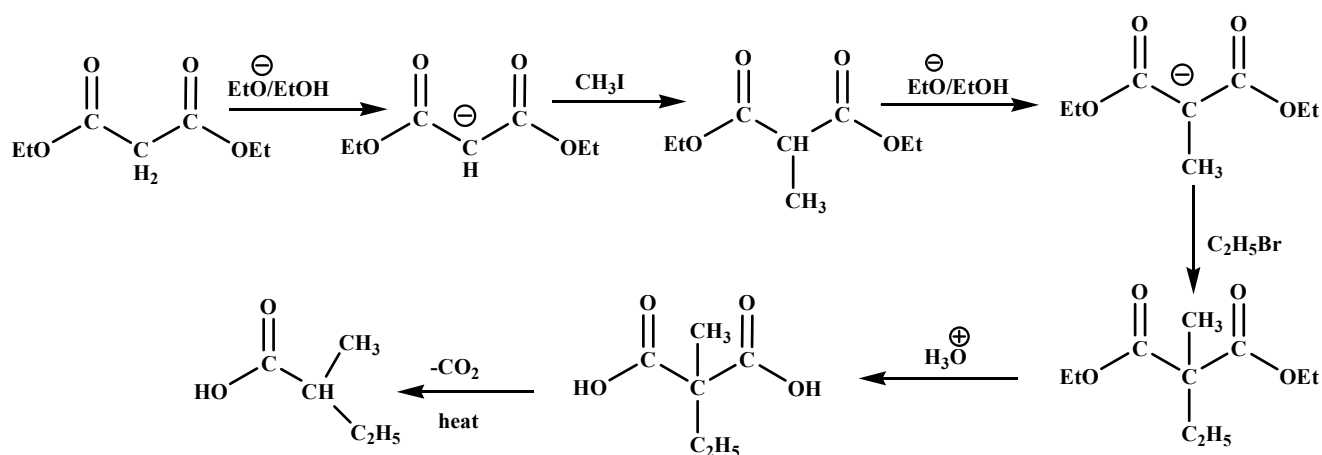


همچنین کربوکسیلیک اسیدهایی با ساختار $\text{R}'\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ قابل تهیه هستند. واکنش زیر:

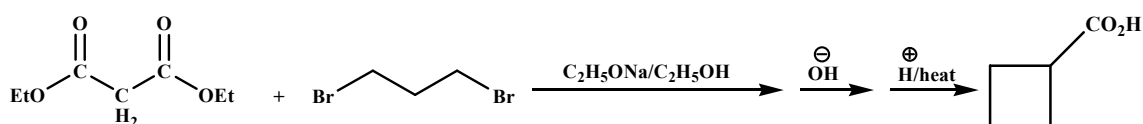




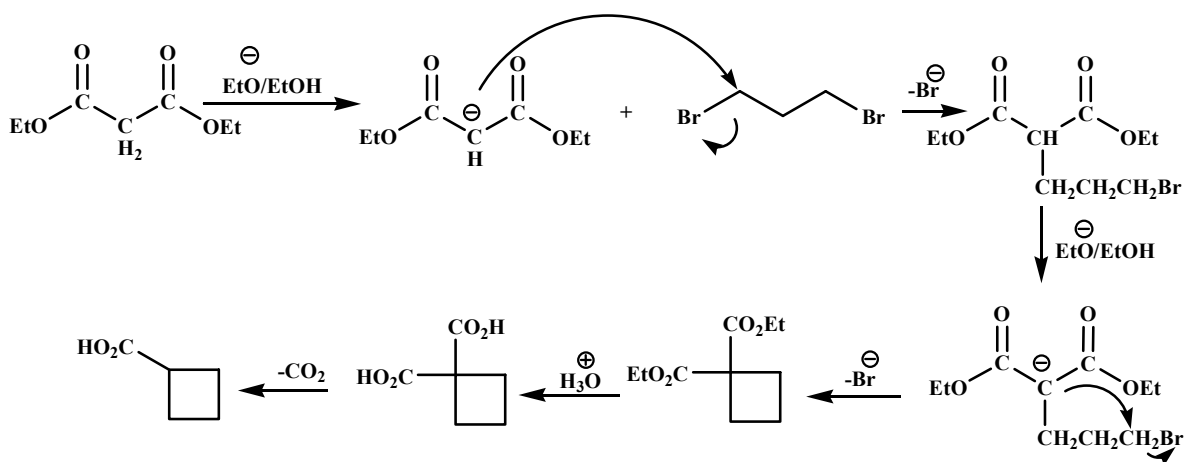
مثال:



مثال دیگر:



مکانیسم انجام واکنش به صورت زیر است:

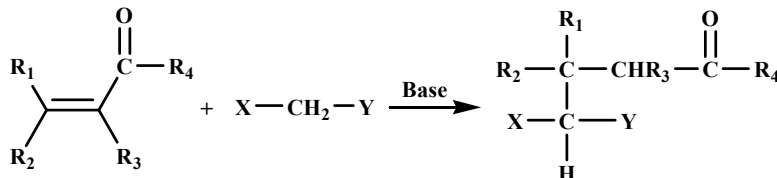




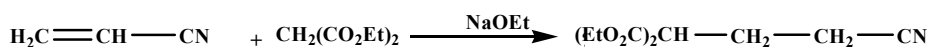
در سنامه (P): واکنش مایکل و کاربرد آن در فرایند حلقه‌زایی رایسنون

واکنش مایکل (Michael Reaction)

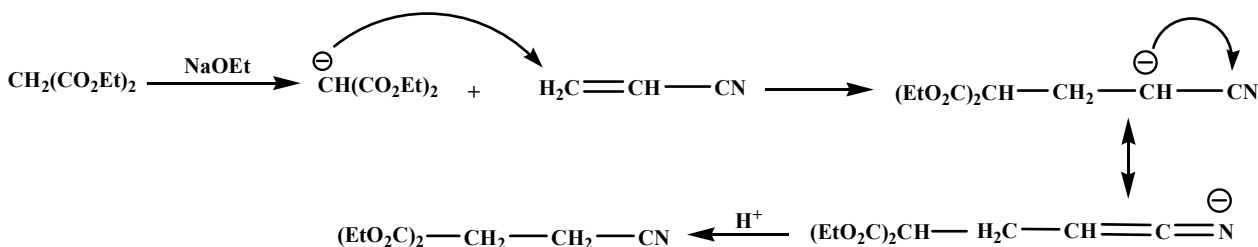
افزایش مزدوج کاربانیون پایدار شده به ترکیب‌های کربونیل‌دار، سیانو و نیترو، α, β -غیراشباع به واکنش مایکل معروف است. واکنش زیر:



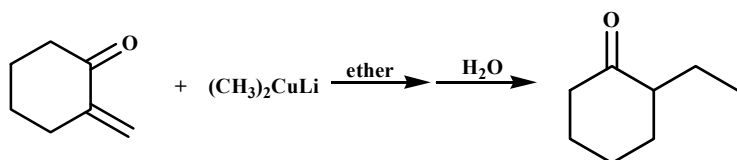
مثال:



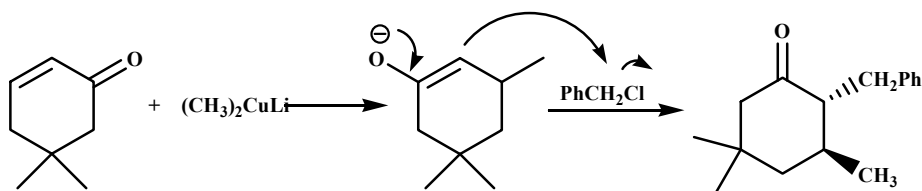
مرحله‌های انجام واکنش به صورت زیر است:



نکته ۶: ترکیب‌های آلی مس به صورت مزدوج به ترکیب‌های کربونیل‌دار α, β -غیراشباع اضافه می‌شوند.

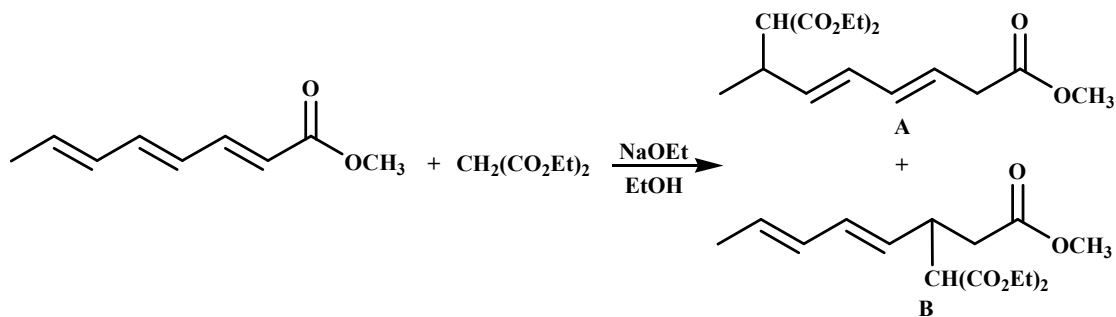


مثال:



نکته ۷: واکنش، افزایش مایکل است و نحوه‌ی افزایش مزدوج است. افزایش در یک سیستم مزدوج بیشتر در انتهای سیستم صورت می‌گیرد. در

این واکنش نسبت محصول A به محصول B، ۷ به ۱ است.



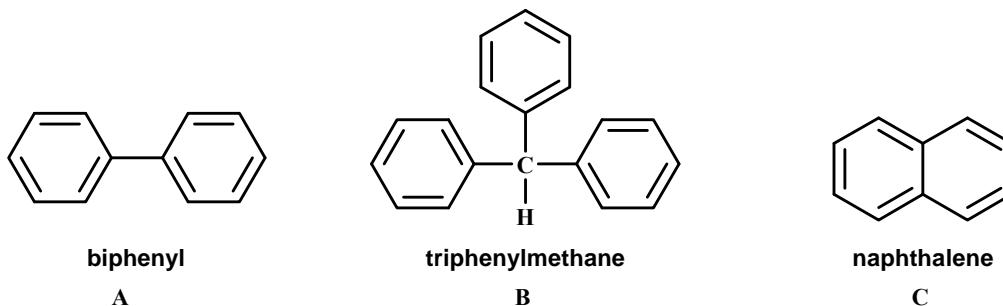


مدرس‌ان شریف

فصل پانزدهم

«هیدروکربن‌های بنزنوئیدی چندحلقه‌ای»

ترکیب‌های آروماتیک چند هسته‌ای، بیش از یک حلقه‌ی بنزنی دارند، حلقه‌های بنزنی که در دو کربن اورتو مشترک هستند سیستم‌های حلقه‌ای جوش خورده یا فشرده نامیده می‌شوند. با توجه به این تعریف بی‌فنیل (A) و تری‌فنیل متان (B) ترکیب‌های آروماتیک چند هسته‌ای به حساب نمی‌آیند، چون دارای حلقه‌های بنزنی جوش خورده نمی‌باشند. اما نفتالن (C) یک ترکیب آروماتیک چند هسته‌ای به حساب می‌آید.



قاعده‌ی هوکل ($4n + 2$) برای سیستم‌های تک حلقه‌ای کاربرد دارد اما به طور تقریبی برای ترکیب‌های چندحلقه‌ای جوش خورده نیز به کار می‌رود. دو حلقه‌ای‌های جوش خورده باید یک زوج از الکترون‌های π خود را به اشتراک بگذارند، به این علت خصلت آروماتیکی و انرژی مزدوج شدن هر حلقه کمتر از حلقه‌ی بنزن است. این تفاوت را می‌توان از طول متفاوت پیوندهای کربن - کربن آن‌ها نیز استنتاج نمود. انرژی رزونانس برای چند ترکیب آروماتیک چند حلقه‌ای در جدول زیر نشان داده شده است.

ترکیب	بنزن	نفتالن	آنتراسن	فنانترن
ساختار شیمیایی				
انرژی رزونانس kcal mol^{-1}	۳۷	۶۱	۴۸	۹۲

درسنامه (۱): نفتالن و بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن



نفتالن

نفتالن دارای فرمول مولکولی C_{10}H_8 است. این ترکیب درجه‌ی غیراشباع‌شدگی بالایی دارد، با وجود این نفتالن نسبت به واکنش‌های افزایشی مقاومت از خود نشان می‌دهد و بیشتر به انجام واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی تمایل دارد. ساختار اربیتالی نفتالن به صورت روبه‌رو است:

