

پاسخ مختصر به مسائل برگزیده

فصل ۱

۳. اوربیتالها: ۴، ۴، ۴، ۵، ۸، ۳؛ الکترونها: ۴، ۴، ۴، ۴، ۸، ۲

۴. شکل ۱-۲ را ببینید: π_x^* و π_y^* هر یک حاوی یک الکترون هستند.

۵. دو آلبل را به هم متصل کنید.

۶. صفحه ۲۹ را ببینید.

۷.

(a) $\psi_1 = 0.5\phi_1 + 1/\sqrt{2}\phi_2 + 0.5\phi_3$; $\psi_2 = 1/\sqrt{2}\phi_1 - 1/\sqrt{2}\phi_3$;
 $\psi_3 = 0.5\phi_1 - 1/\sqrt{2}\phi_2 + 0.5\phi_3$; $x = 0, \pm\sqrt{2}$.

(b) $\psi_1 = 1/\sqrt{3}\phi_1 + 1/\sqrt{3}\phi_2 + 1/\sqrt{3}\phi_3$; $\psi_3 = 1/\sqrt{2}\phi_1 - 1/\sqrt{2}\phi_2$;
 $\psi_2 = 1/\sqrt{6}\phi_1 + 1/\sqrt{6}\phi_2 - 2/\sqrt{6}\phi_3$; $x = 1, 1, -2$.

(c) ψ_1 (all coefficients 0.5); $\psi_2 = 0.5\phi_1 + 0.5\phi_2 - 0.5\phi_3 - 0.5\phi_4$;
 $\psi_3 = 0.5\phi_1 - 0.5\phi_2 - 0.5\phi_3 + 0.5\phi_4$;

$\psi_4 = 0.5\phi_1 - 0.5\phi_2 + 0.5\phi_3 - 0.5\phi_4$;

$x = 0, 0, \pm 2$.

(d) $\psi_1 = 0.56\phi_1 + 0.71\phi_3 + 0.44\phi_4$; $\psi_2 = 0.44\phi_1 + 0.71\phi_2 - 0.56\phi_4$;

$\psi_3 = 0.56\phi_1 - 0.71\phi_3 + 0.44\phi_4$; $\psi_4 = 0.44\phi_1 - 0.71\phi_2 - 0.56\phi_4$;

$x = 2.56, 0, -1, -1.56$.

(e) $\psi_1 = 0.28\phi_1 + 0.61\phi_2 + 0.52\phi_3 + 0.52\phi_4$;

$\psi_2 = -0.81\phi_1 - 0.25\phi_2 + 0.37\phi_3 + 0.37\phi_4$;

$\psi_3 = 0.71\phi_3 - 0.71\phi_4$; $\psi_4 = 0.51\phi_1 - 0.75\phi_2 + 0.30\phi_3 + 0.30\phi_4$;

$x = 2.17, 0.311, -1.0, -1.48$.

۸.

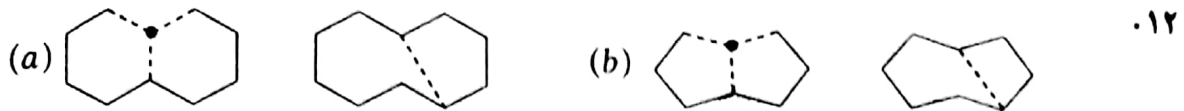
(a) 0.83β . (b) $0, \beta, 2\beta$. (c) 0 . (d) 1.12β . (e) 0.96β .

(a) Cation: 0.5, 1, 0.5; 0.71. Radical: 1, 1, 1; 0.71. Anion: 1.5, 1, 1.5; 0.71. (b) Cation: $q_1 = q_2 = q_3 = 0.677$; 0.677. Radical (assuming one-half electron in ψ_2 and ψ_3 —see ref. 4, p. 53): 1; 0.5. Anion: 1.33; 0.33. (c) $q_n = 1$; $p_{12} = 1$, $p_{23} = 0.5$. (d) $q_n = 1$; $p_{12} = 0.62$, $p_{23} =$

۱۰.

$0, p_{13} = 0.80.$

$(e) 1.48, 0.88, 0.82, 0.82; p_{12} = 0.75, p_{23} = 0.45, p_{34} = 0.82.$



۱۲. (الف) کربن خارج حلقه، 0.57 ؛ p, o ؛ -0.143 ؛ سایرین صفر. (ب) کربن خارج حلقه،

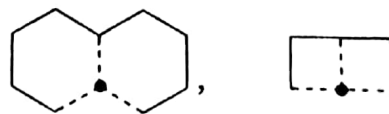
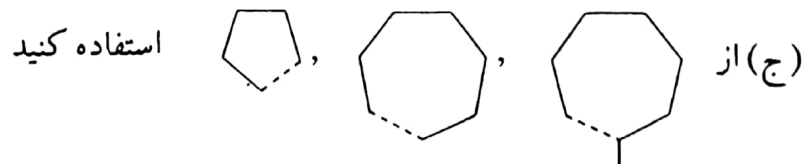
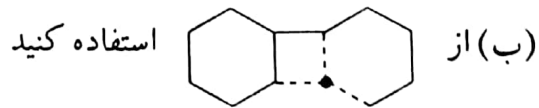
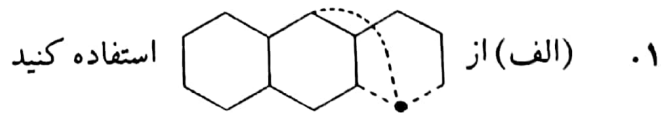
۱۳. 0.73 ؛ -0.145 ؛ p, o ؛ -0.180 ؛ سایرین صفر. (ج) کربن خارج حلقه،

۱۴. -0.09β ؛ سایرین صفر

۱۵. فرض کنید، ضرایب برابرند؛ این فرض منجر به حل اول خود سازگار می شود.

$E_2 = -0.61eV, E_1 = 0.57eV$

فصل ۲



۲. (a) غیر آروماتیک، با استفاده از اتحاد درون مولکولی PMO.

(b) ضد آروماتیک، ۴ الکترون π .

(c) آروماتیک، ولی نه به اندازه بنزن، اتحاد PMO حتی برای HC ها.

(d) آروماتیک، ولی نه به اندازه آنولن؛ پیوند ساده ترین آنولار ضروری است.

(e) همانند (c).

(f) غیر آروماتیک؛ یک مولکول کلاسیک.

(g) آروماتیک؛ ۶ الکترون π .

(h) آروماتیک؛ ۶ الکترون π اگر دوتا روی اکسیژن باشد.

(i) آروماتیک.

(j) آروماتیک.

(k) غیر آروماتیک؛ یک ملکول کلاسیک.

(c) -0.94β . (d) -0.42β . (e) 0.

دو حلقه ای ها پایداری برابر با آنولنها دارند.

جریان حلقه رزونانس مغناطیسی هسته ای، پروتونهای خارجی را «محافظت» نمی کند.

g, e, f, b, c, a, d.

آنتراسن - ۹، آنتراسن - ۱، نفتالن، ۱ - آنتراسن - ۲، بی فیلن - ۱، نفتالن - ۲، بی فیلن - ۲،

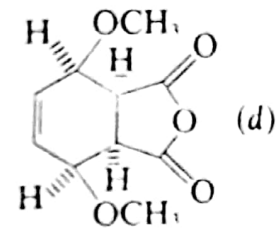
بنزن

بلی.

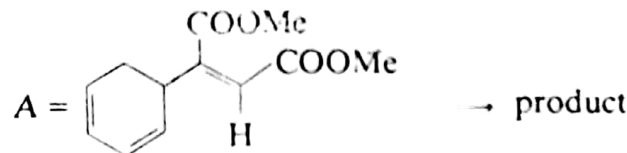
(a) یک پیوند دو گانه ترانس و یک میسی.

(b) الکتروسیکلی برای حاصل شدن حلقه شش عضوی جدید با متیل و هیدروژن میسی؛ دو امکان وجود دارد.

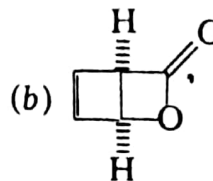
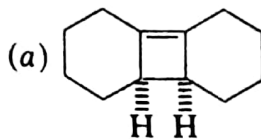
(c) حلقه چهار عضوی، هیدروژنهای میسی.



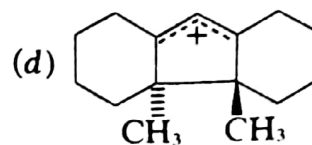
۱۰. جابه جایی [۱، ۳]، دوتریمها را در هر موقعیتی قرار می دهد، ولی [۱، ۵] خیر.



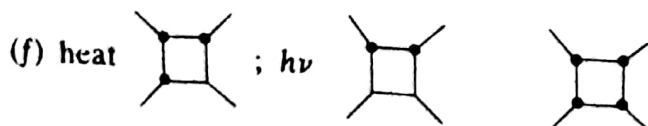
۱۲. II و IV دارای پیوندهای دو گانه سیس درون حلقه هستند، ولی I و III، هریک حاوی یک پیوند دو گانه ترانس در یک حلقه می باشند.



(c) dimer

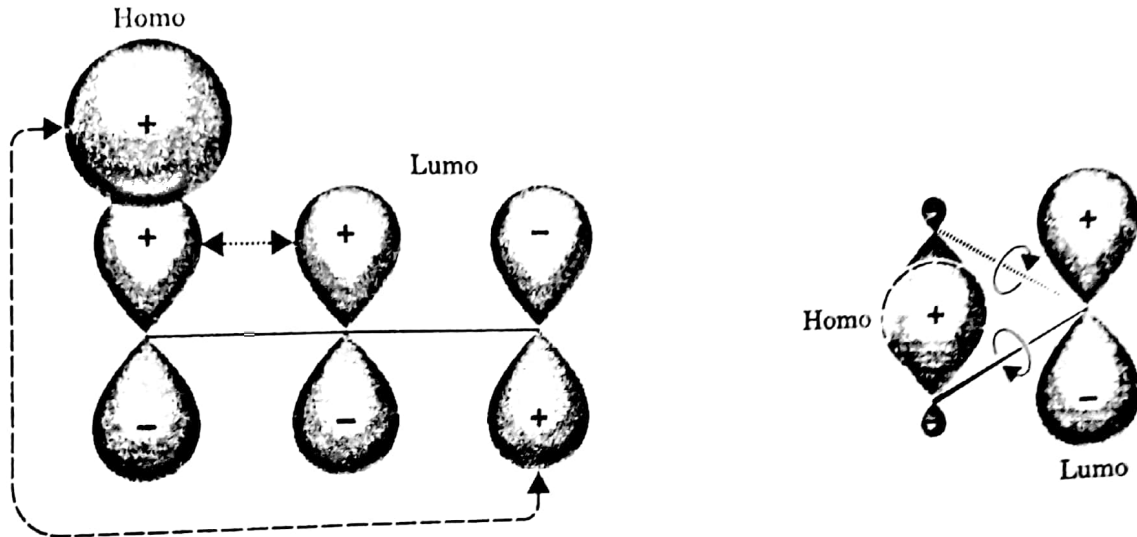


(e) [5, 5]



۱۴. جابه جایهای [۳، ۳] به سرعت تمام کربنها را دچار تبدیل متقابل می کنند؛ در 25°C -، هیدروژنها بین دو حلقه و وینیلی در مقیاس زمانی nmr به آهستگی به هم تبدیل می شوند.
۱۵. خیر. بلی.
۱۶. $0/53\beta$; $32/99$, $21/26$, $21/02$
۱۷. موبیوس - هوکل: جابه جایی [۳، ۱] یک سیستم $4n$ است و باید شامل یک وارونگی علامت یا اتحاد دو رخی؛ باز شدن الکتروسیکلی شامل دو الکترون است و باید دارای هیچ گونه وارونگی علامت نباشد - از این رو ناهمسو است.

اوربیتال مرزی:



فصل ۳

۱. همگی غیرمنطقی هستند.
۲. واسطه کاتیونی برمواتیل.
۳. مرحله تعیین کننده سرعت، عبارت از تشکیل واکنشگر نیترودار کننده است.
۴. برای a . از مقدار اضافی B و C استفاده کنید؛ برای b و c ، مقادیر اضافی B و C را تغییر دهید.
۵. مرحله تعیین کننده سرعت متفاوت، در غلظتهای بالا و پایین Cl_2 .
۶. باز شدن آهسته حلقه و به دنبال آن واکنش دیلز - آلدِر.
۷. بین مولکولی: سرعت استن را با استن - d_6 مقایسه کنید.
۸. درون مولکولی: محصولات حائ بل از استن - d_n را مورد بررسی قرار دهید ($n = 1$ تا 5) $7/4$
۹. سیکلو پروپانون دارای کشش حلقه کمتری می باشد.
۱۰. از طریق فتالیک انیدرید پیش می رود.

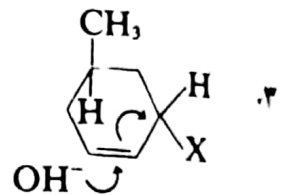
(M. L. Bender, Y.-L. Chow, and F. Chloupek, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5380 (1958)).

۱۱. مرحله تعیین کننده سرعت، ایزومری شدن دو مولکولی میس - ترانس است.
(P. C. Huang and E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2367 (1968)).
۱۲. شکست در نمودار هامت، نشان دهنده تغییر در مرحله تعیین کننده سرعت است.
(G. Ostrogovich, G. Csunderlik, and R. Bacaloglu, *J. Chem. Soc., Ser. B*, 18 (1971)).

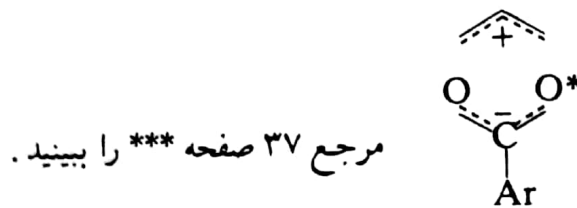
فصل ۴

۱. (a) A = NaCl, B = NaOH. (b) A = CH₃OH, B = TsOH. (c) A = NaN₃, B = NaCl. (d) The diol.

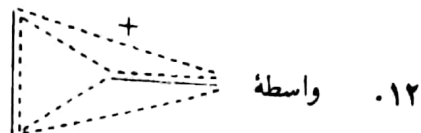
۲. محصول وارون شده ای تشکیل می شود که چرخش یک مولکول واکنشگر را خشی می کند.



$K_2 > K_1$ ، به خاطر بازگشت جفت یون؛ مقادیر متفاوتی از جابه جا شدن ¹⁸O که احتمالاً از حالت زیر ناشی می شود.



۴. از معادله mY و جدول ۴ - ۵ استفاده کنید.
۵. ممانعت فضایی کمتر نسبت به نزدیک شدن نوکثوفیلی برای کینوکلیرین.
۶. سیکلوتیل. بلی، همان برهم کنشهای پوشاننده باقی می ماند.
۷. گروههای R بزرگتر می توانند با نزدیک شدن نوکثوفیل تداخل نمایند. همچنین، اگر حذف، از نظر سینتیکی مهم باشد، افزایش تعداد هیدروژنهای روی گروههای R، باید سرعت واکنش را افزایش دهد.
۸. اوربیتالهای مجاور با هم برهم کنش کرده، دو اوربیتال جدید، ایجاد می کنند، یکی با انرژی بالاتر و دیگری با انرژی پایین تر. حضور اوربیتال پرانرژی تر، ویژگی نوکثوفیلی را افزایش می دهد.
۹. از معادله هامت استفاده کنید.
۱۰. با شمارش از چپ و مشخص کردن واکنش پذیرترین آنها با شماره یک: ۱، ۲، ۳، ۴، ۵.
۱۱. خیر، اگر بازگشت رخ ندهد.



۱۳. افزایش دادن میزان ویژگی نوکلئوفیلی در حالت گذرا، درجه گسترش بار مثبت در حالت گذرا و پاسخ به تغییرات در قطبیت حلال را کاهش می دهد.

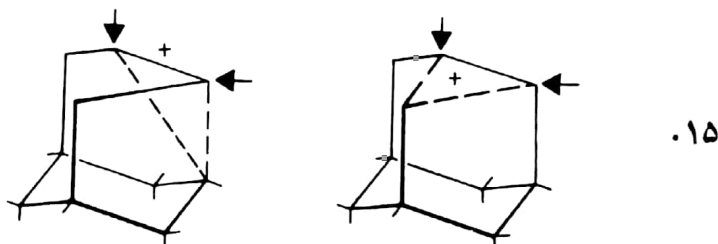
۱۴.
$$\frac{\%RN_3}{100} = \frac{k_N[N_3^-]}{k_N[N_3^-] + k_w[H_2O]} = \frac{k_N[N_3^-]}{X}$$

$$\frac{1}{r.a.} = \frac{k_w[H_2O]}{X}$$

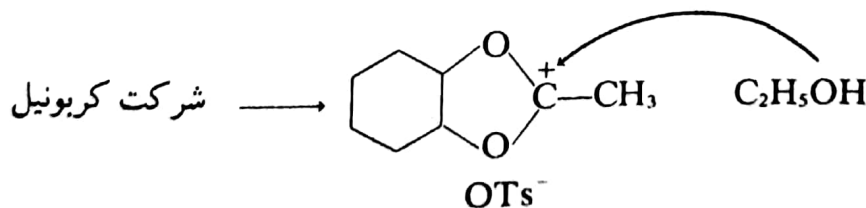
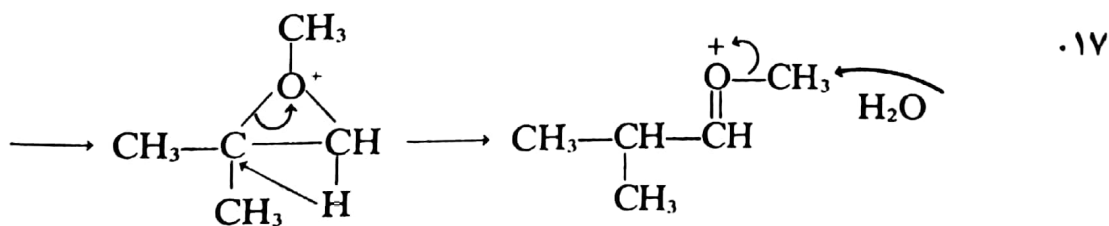
$$1 - \frac{1}{r.a.} = \frac{X}{X} - \frac{k_w[H_2O]}{X} = \frac{k_N[N_3^-]}{X}$$

$$1 - \frac{1}{r.a.} = \frac{\%RN_3}{100}$$

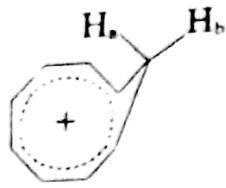
با استفاده از این معادله، می توان برای پیش بینی درصد RN₃ برای ۲- پروپیل از سرعت استفاده کرد، ولی برای ۲- آدامانتیل خیر، بنابراین فقط واکنش ۲- پروپیل از درجه دوم است.



۱۶. با تکرار جابه جایهای ۱، ۲- آلکیل، روی هر موقعیتی قرار می گیرد.

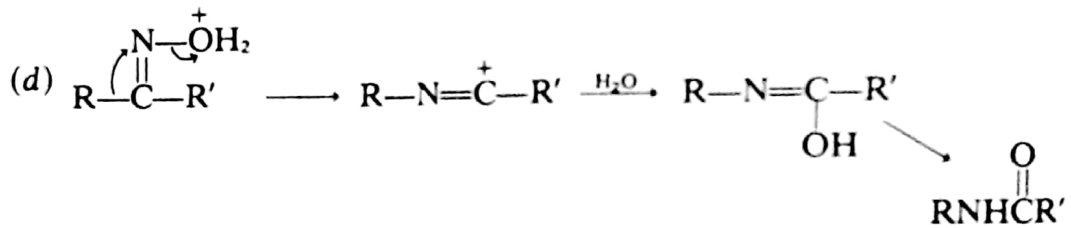
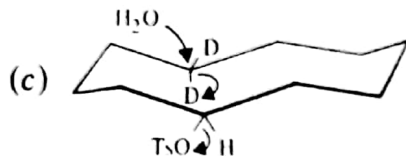
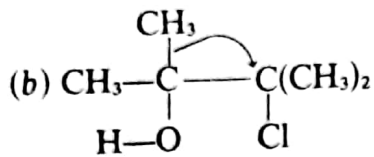
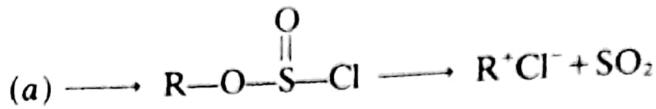


۱۹. در ^{13}C ، ترکیب جابه جایهای هیدریدی ۲،۶ و ۳،۲ و جابه جایهای کربنی ۲،۱ منجر به هم ارز شدن همه کربنها می شود.



۲۰. جریان حلقه nmr، H_a را حفاظت نکرده H_b را حفاظت می کند.

۲۱



۲۲. مشتق ۲-نوربورنیل.

۲۳

$$\log k_1 = -3.50$$

$$\log k_s = -4.0$$

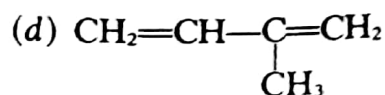
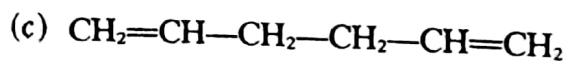
$$k_1 = k_s + k_\Delta$$

$$\frac{k_\Delta}{k_s + k_\Delta} \times 100 = \text{درصد ابقا}$$

۲۴

(a) 1-Alkene.

(b) 2-Alkene.

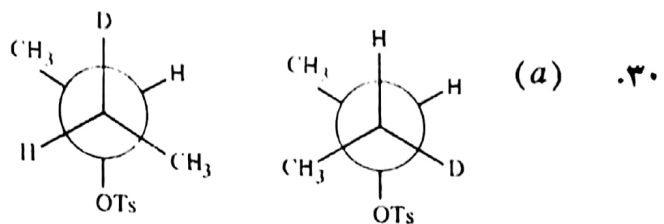
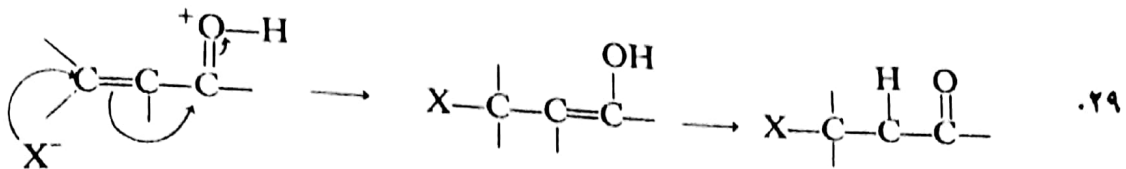
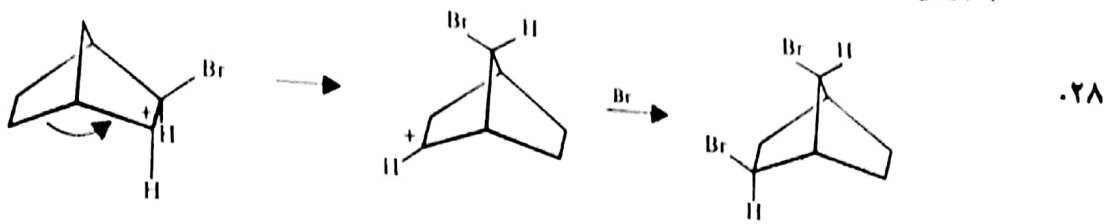


۲۵. هم باز بزرگ و هم گروه ترک کننده سولفونیوم، کنده شدن هیدروژن انتهایی را تسهیل می کنند.

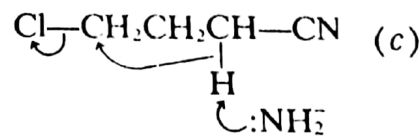
۲۶. $t\text{Bu} > i\text{Pr} > \text{Et}$

۲۷. در هر دو حالت برانگیخته E2 و $\text{S}_\text{N}2$ بار پنخس می شود، ولی در E2 این امر بیشتر است.

بنابراین نسبت حذف: جایگزینی در حلالهای قطبی تر افزایش می یابد.



(b) برای آن که گروه ترک کننده، جهت گیری ترانس را به خود بگیرد، لازم است که هر شش کربن در موقعیتهای محوری قرار گیرند.

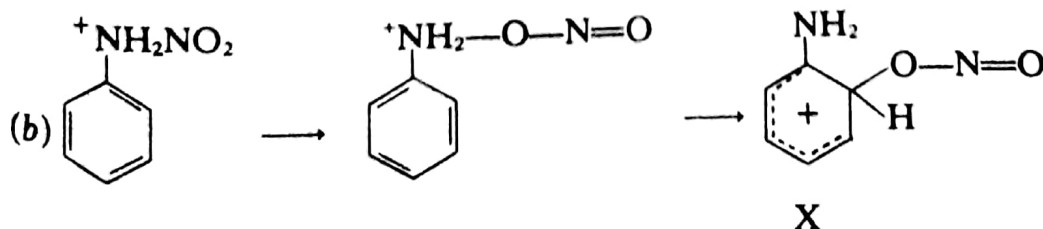
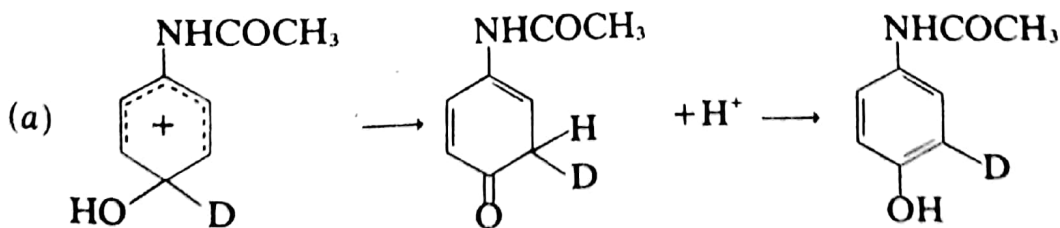


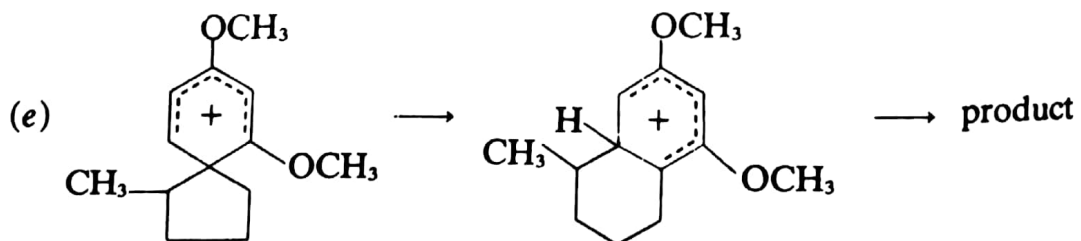
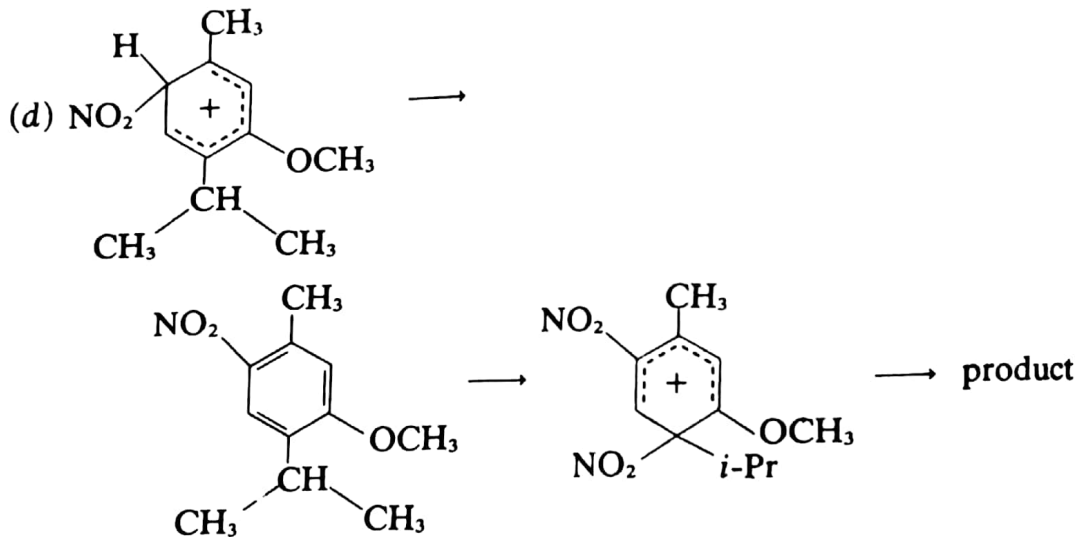
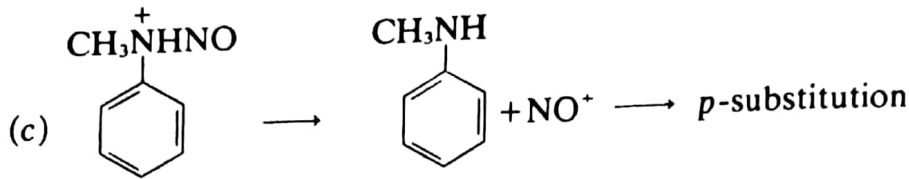
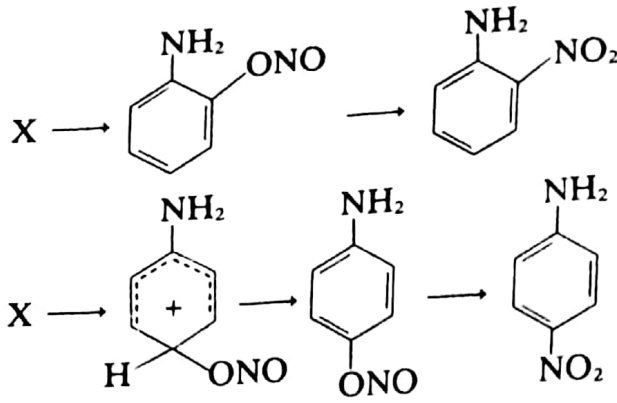
(d) رزونانس

۳۱ هیدروبودار شدن، شامل یک حالت گذرای حلقوی چهار مرکزی است که در معرض اثرات فضایی قرار دارد. افزایش HCl، دو مرحله‌ای است و کمتر در معرض اثرات فضایی قرار دارد.

۳۲ -4.4; 14.2

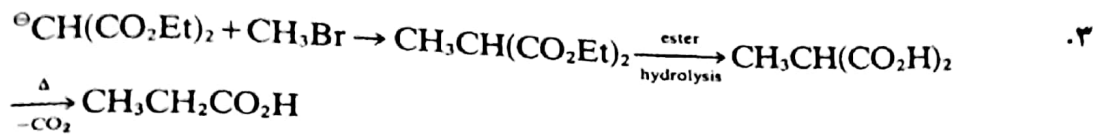
۳۳



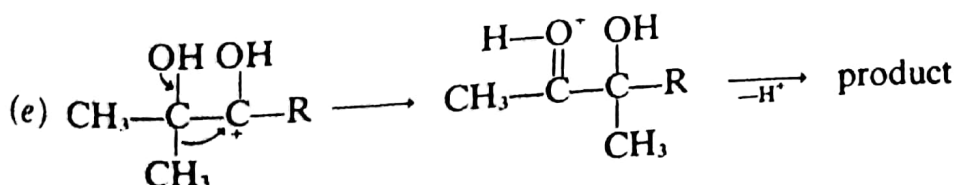
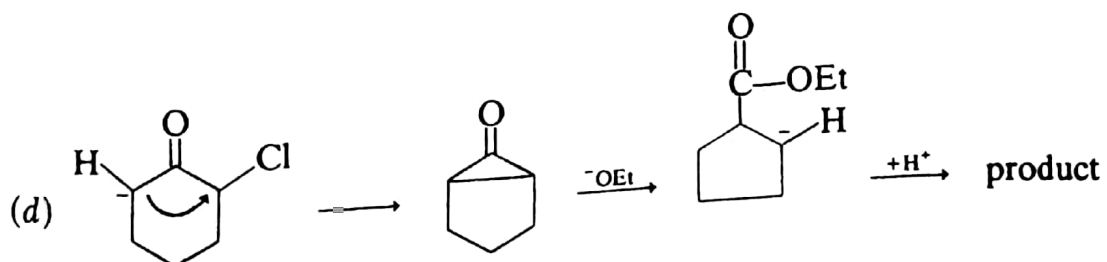
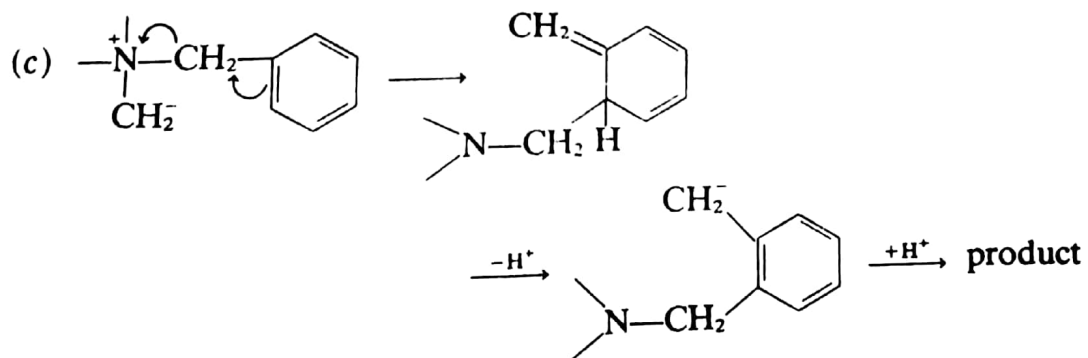
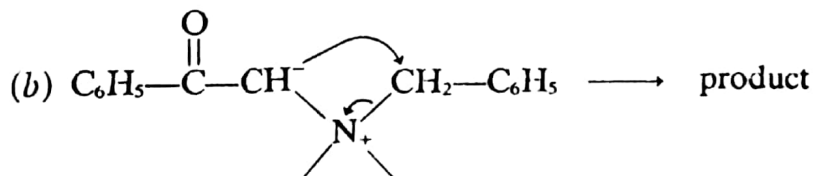
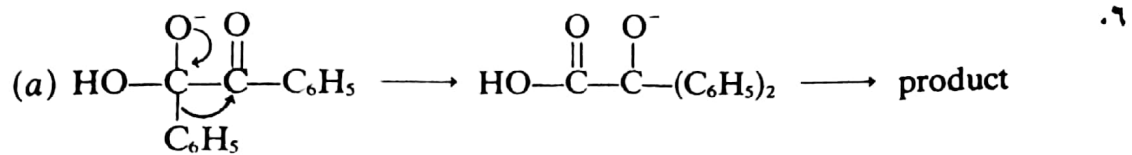
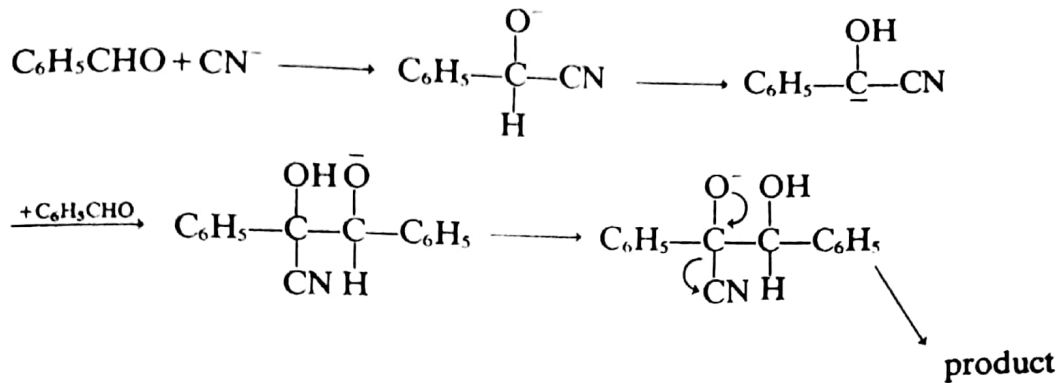


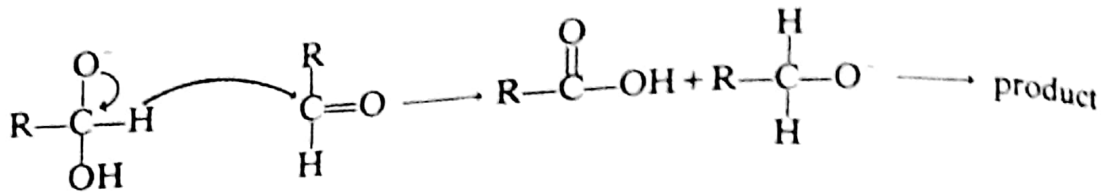
فصل ۵

۱. درصد ویژگی δ و درجه جایگزینی: اتیلن، سیکلوپروپان، متان و سیکلوهگزان.
۲. استیل استن، دو شکل رزونانسی برای انولات؛ اتیل مالونات، دو شکل رزونانسی برای انولات ولی OEt باعث کاهش کمبود الکترونی کربونیل می شود؛ انولی شدن استن شامل از دست رفتن آزادی چرخش نسبت به سیکلو هگزانون می شود.

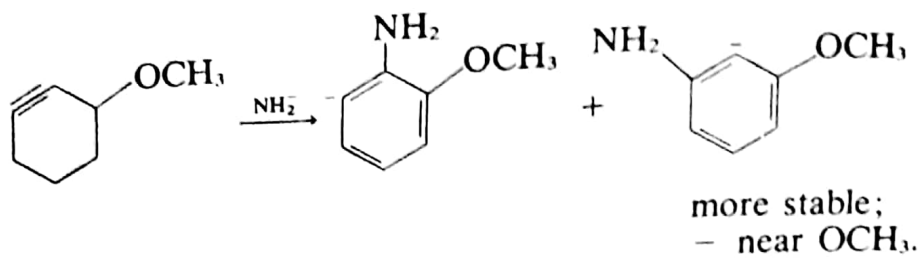


۴. (a) Enamine + cyclohexanone.
 (b) Base + ethylene bromide.
 (c) Wittig.





- ۰۷ با وجود یک نسبت بافوری ثابت سرعت تغییر می کند بنابراین، کاتالیز، عمومی بازی است.
- ۰۸ بین هیدروژنهای اورتو و کربن چهار وجهی تشکیل شده از حمله الکل، برهم کنش فضایی وجود داشت.
- ۰۹ واکنش توسط کشش الکترون تسهیل می شود و احتمالاً یک واسطه منفی را در بر دارد.
- ۱۰ نزدیک شدن یون AlH_4^- از جانب H با ممانعت فضایی کمتری رو به رو است.



فصل ۶

۰۱ همه پاسخها برحسب کیلو کالری برمول است؛ مقدار منفی تر نشان دهنده واکنش مطلوبتر است.

(a) +8; -19.

X =	F	Cl	Br	I
(b)	-32	+1	+16	+33
	-4	+20	+34	+48
(c)	-40	-26	-5	+7
	-32	+1	+16	+33
(d)	-98	-65	-50	-33
	-108	-84	-70	-56

(صفحه *** را ببینید)

(π bond ~ 60)

(e) پیوند π در مقابل پیوند σ (-85; ~ -60)

۰۲ نخست، جذب توسط H_β ($a_\beta = 25$ gauss) به یک هفت تایی شکافته می شود، سپس هریک از

هفت خط، توسط H_α ($a_\alpha = 22$ gauss) به دو خط شکافته می شود.

۰۳ نامستقر شدن روی موقعیتهای اورتو و پارا و هر یک از اکسیژنهای نیترو.

۰۴ خود اکسایش دو پیوند $\alpha - \text{C} - \text{H}$

۰۵ (a) کربونیل زدایی

(b) برم دار کردن در موقعیت بنزیلی

(c) خود اکسایش در موقعیت بنزیلی

- (d) افزایش آلدئید به پیوند دو گانه
 (e) برم دار شدن آلیلی
 (f) افزایش به پیوند دو گانه
 (g) پلیمری شدن
۶. (a) اثر قفسی بزرگتر در حلال گرانونتر (H. Kiefer and T. G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 6667 (1967)).
 (b) بازگشت قفسی یک جفت رادیکال (A. Tsolis, S. G. Mylonakis, M. T. Nieh, and S. Seltzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 829 (1972); see also N. A. Porter, M. E. Landis, and L. J. Marnett. *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 795 (1971)).
- (c) مولکولهایی که دخالت بیشتری دارند، ترکیب مجدد قفسی را به حداقل می رسانند (همان مرجع مربوط به (a)).
۷. جدا شدن رادیکال از متوکسید برای ایجاد آنیون رادیکال فرمالدئید، یک واکنشگر انتقال الکترون خوب (J. F. Bunnett and C. C. Wamser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 6712 (1967)).
۸. جدا کردن هیدروژن فنیلی، که منجر به کینون می شود.
۹. پایدار شدن قطبی حالتی گذرا، بیشترین اختلاف را با یک بخش انتهایی A به بار می آورد.
۱۰. جدا شدن رقابتی H آلیلی، توسط دو تریم دار شدن به حداقل می رسد.
۱۱. پایان یافتن رادیکالهای ناهمسان، بهترین امکان را برای پایدار شدن قطبی حالت گذرا به دست می دهد.
۱۲. t-BuOH از جدا شدن H واستن از شکسته شدن β حاصل می شود. کیومن یک دهنده H بهتر است؛ از این رو الکل بیشتری مورد انتظار است.
۱۳. از دو شکل رزونانسی آلیلی، کاتیون نوع سوم بیشترین سهم را دارد.
۱۴. جدا شدن عادی، شامل حذف دانسیته الکترون می شود. این حالت می تواند شامل یک واسطه دی آریل باشد.
- (W. C. Danen and D. G. Saunders, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 5924 (1969)).

فصل ۷

۱. ۳ - متیل هگزان (۴۳٪)؛ ۲، ۳ - دی متیل پنتان (۲۹٪)؛ ۳، ۳ - دی متیل پنتان (۷٪) - ۳ اتیل پنتان (۲۱٪).
۲. همان محصولات مسأله ۱: ۳۹، ۳۱، ۱۰ و ۲۰ درصد. همچنین محصولات حاصل از رادیکالهای $\text{C}_6\text{H}_{13}^\circ$ و CH_3° .
۳. کربانیون توسط سه استخلاف Cl پایدار می شود. CH_3Cl متحمل واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ می گردد.

۱. اتیل، توسط جابجایی H تشکیل می شود؛ سد محصول حاصل از داخل شدن به C - H (که دو ذی آنها محلولهای راسمیک هستند) و دو محصول حلقه زایی متفاوت (مبین و آنتی).
۲. محصولات جانبی از واکنشهای حالت سه تایی (رادیکال) پدید می آیند. آرگون گذر بین سیستمی یکتایی - سه تایی را افزایش می دهد. در حالی که اکسیژن، رادیکالها و حالت سه تایی را می خورد. نسبت n - بوتان: ایزوبوتان برای واکنش سه تایی کمتر است.
۳. $\text{CH}_3\text{Li}(b)$ ، گرما: $\text{HgCBr}_3(a)$ (L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1683 (1963)).
۴. واسطه مقارن دی متیل اکسیژن (I. G. Csizmadia, J. Font, and O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 7360 (1968)).
۵. یکتایی ← نوآرایی ولف؛ سه تایی ← حلقه زایی (M. Jones, Jr., and W. Ando, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2200 (1968)).

فصل ۸

۱. 75 kcal/mole ؛ 18 nm . ممکن است انتقال ممنوع از نظر اسپینی، در یک حلال با اتمهای سنگین نظیر CH_3I مشاهده شود.
۲. $k_f = 5.5 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ ؛ $k_{ic} = 5 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ ؛ $k_{isc} = 4.0 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$
۳. انتقال انرژی نیازمند آن است که باز دارنده، دارای انرژی $ET < 22 \text{ kcal/mole}$ باشد. انتقال الکترون، یک مکانیسم بازدارنده متداول دیگر است. (E. A. Ogryzlo and C. W. Tang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5034 (1970)).
۴. در حلالهای غیرقطبی، پایین ترین یکتایی $n \rightarrow \pi^*$ ؛ در حلالهای قطبی، پایین ترین یکتایی $\pi \rightarrow \pi^*$
۵. (a) اکستانها.
 (b) گستگی از نوع II. وینیل سیکلوبوتانول و تشکیل سیکلوهگزانون.
 (c) گستگی جور و کربوکسیل زدایی.
 (d) دیمری شدن حساس شده: $[2 + 2]$ ، میس و ترانس؛ $[4 + 2]$ ، اگزو و اندو.
 (e) بسته شدن همسوی حلقه.
 (f) گستگی از نوع I، به دنبال آن کربونیل زدایی یا جابه جایی α یا γ -H.
 (g) خارج کردن N_2 .
 (h) دی بنزویل اتان.
 (i) حلقه زایی اکسیژن یکتایی در موقعیتهای ۹ و ۱۰.
 (j) ایزومری شدن حساس شده میس - ترانس.

- (a) (F. B. Mallory, C. S. Wood, and J. T. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3094 (1964)). .۶
- (b) (G. Wetterman, *Photochem. Photobiol.*, **4**, 621 (1965)).
- (c) (J. W. Meyer and G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2219 (1972)).
- (d) حلقه زایی [۲ + ۲] و جدا شدن H آلیلی با آب زدایی.
- (d) ۵ را ببینید. هیچ تغییری با حساس کننده رخ نمی دهد. .۷
- (N. J. Turro and G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2841 (1962)).
- (M. H. Fisch and J. H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3029 (1963)) .۸
- (a) نشر، حالت پایه ای با انرژیهای ارتعاشی متفاوت ایجاد می کند. .۹
- (b) تجزیه حالت یکتایی حساس شده.
- (c) پایین ترین حالت سه تایی $\pi \rightarrow \pi^*$ ، مگر در هنگام پروتون دار شدن آمین.
- (d) کلیه باز دارنده ها با $E_T < 66 \text{ kcal/mole}$ ، در سرعت نفوذ کنترل شده، بازداری یکسانی دارند.
- (e) واکنش زنجیری رادیکالی.
- $\tau_s = 0.7 \text{ nsec}$; $\tau_T = 10 \text{ nsec}$; $k_s = 1.4 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$; $k_T = 1.0 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$ (P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.*, **4**, 168 (1971)). .۱۰