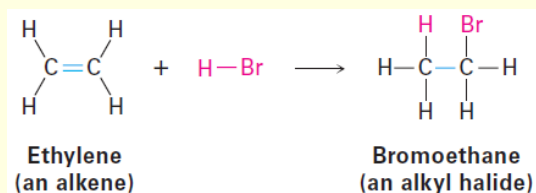


۵ نگاه اجمالی به واکنش های آلی

بر اساس شیمی آلی جان مک موری ویرایش هفتم

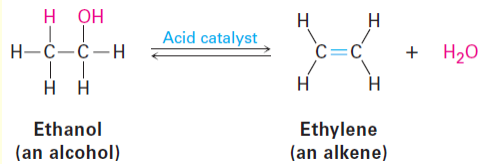
۱-۵ انواع واکنش های آلی

- بطورکلی ما در شیمی آلی به دنبال این هستیم که ببینیم چه نوع واکنش هایی انجام می شود و چگونه این واکنش ها انجام می گیرد.
- واکنش های شیمی آلی به چهار دسته بزرگ تقسیم می شوند:
- **واکنش های افزایشی:** هنگامی رخ می دهد که دو ماده واکنش دهنده با یکدیگر ترکیب می شوند و یک محصول جدید تولید می کنند و هیچ اتمی اضافه نمی آید.

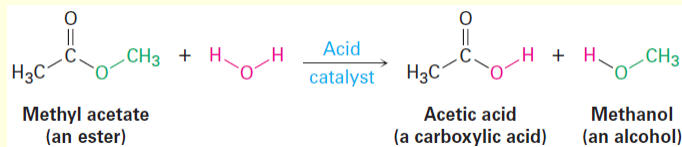


۵-۱ انواع واکنش های آلی

■ واکنش های حذفی: در این نوع واکنش ها یک ماده واکنش دهنده به دو محصول تبدیل می شود.

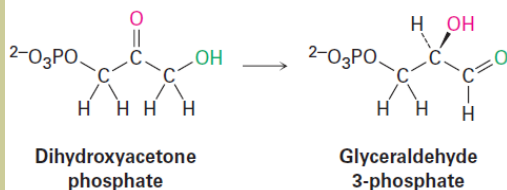


■ واکنش های جانشینی: هنگامی رخ می دهد که با تعویض بخش هایی از دو ماده واکنش دهنده، دو محصول جدید تشکیل می شود.



3

■ واکنش های بازآرایی: هنگامی صورت می گیرد که با تغییر سازمان پیوندها و اتم ها، یک محصول ایزومری تولید شود.



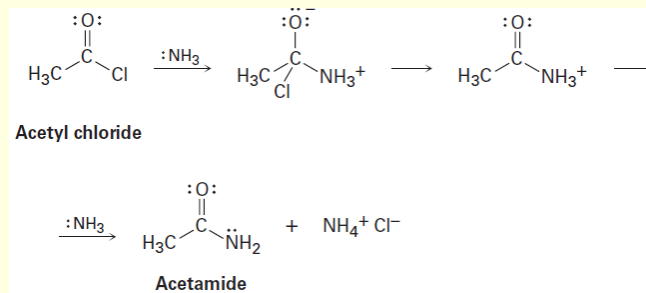
واکنش های زیر را به صورت افزایشی، حذفی، جانشینی یا بازآرایی طبقه بندی کنید.

- (a) $\text{CH}_3\text{Br} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{KBr}$
 (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HBr}$
 (c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$

4

۵-۲ چگونگی انجام واکنش های آلی: مکانیسم ها

توصیف کلی چگونگی وقوع یک واکنش را مکانیسم واکنش گویند. مکانیسم یک واکنش بیانگر جزئیات دقیق انجام واکنش در هر مرحله از تبدیل شیمیایی است. یک مکانیسم به ما می گوید که در هر مرحله کدام پیوندها و به چه ترتیبی شکسته می شوند و پیوندهای تشکیل شده و ترتیب تشکیل آنها کدام است و سرعت نسبی مراحل فرایند چیست.



5

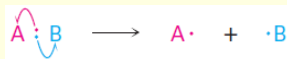
انواع مراحل در مکانیسم واکنش ها

تشکیل یا شکستن پیوند می تواند متقارن یا نامتقارن باشد.

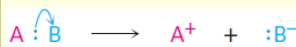
مقارن: جور

نامتقارن: ناجور

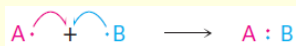
گسست پیوند متقارن (رادیکالی)، به هر محصول یک الکترون می رسد. (گسست جور)



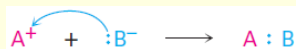
گسست پیوند نامتقارن (قطبی)، دو الکترون به یکی از محصولات می رسد. (گسست ناجور)



تشکیل پیوند متقارن (رادیکالی)، هر واکنش دهنده یک الکترون می دهد.



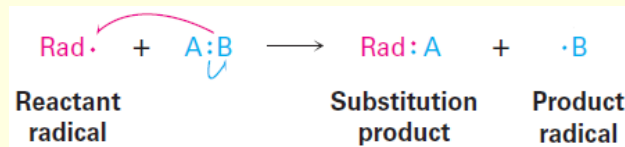
تشکیل پیوند نامتقارن (قطبی)، دو الکترون پیوندی به وسیله یکی از واکنش دهنده ها داده می شود.



6

۳-۵ واکنش های رادیکالی

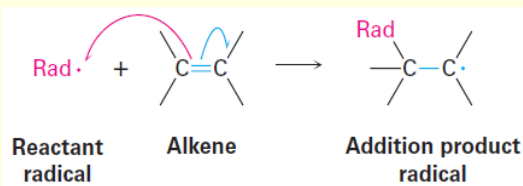
- فرایندهایی که شامل تشکیل یا گسست متقارن باشد، واکنش های رادیکالی نامیده می شود. یک رادیکال جزء شیمیایی خنثایی است که تعداد الکترون های آن فرد و در نتیجه دارای یک الکترون جفت نشده در یکی از اوربیتال هاست.
- واکنش های رادیکالی به اندازه واکنش های قطبی متداول نیستند.
- رادیکال ها برای کامل کردن هشتایی لایه ظرفیت خود واکنش می دهند .
- یک رادیکال می تواند با شکستن یک پیوند در مولکول دیگر و جذب یک الکترون به هشتایی الکترونی برسد. نتیجه این فرایند یک واکنش جانشینی رادیکالی است.



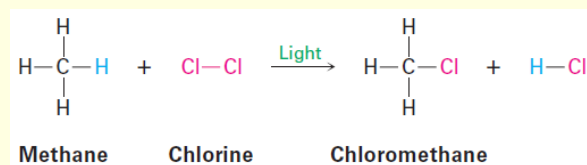
7

۳-۵ واکنش های رادیکالی

- همچنین یک رادیکال می تواند با گرفتن یک الکترون از پیوند دوگانه آلکن، به آن افزوده شود و رادیکال جدیدی ایجاد کند. نتیجه کلی این فرایند، یک واکنش افزایشی رادیکالی است.



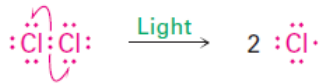
■ مثال



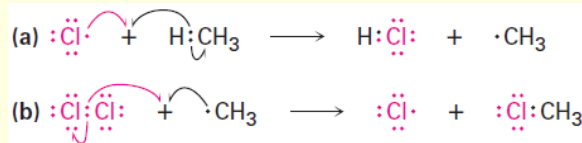
8

مکانیسم واکنش های جانشینی رادیکالی

- در این واکنش ها معمولا سه مرحله وجود دارد: آغاز، پیشرفت، پایان
- **آغاز:** مرحله آغاز واکنش با شکستن پیوند نسبتا ضعیف Cl-Cl در شمار اندکی از مولکول های Cl₂ در اثر تابش نور فرابنفش و تولید چند رادیکال واکنش پذیر کلر شروع می شود.



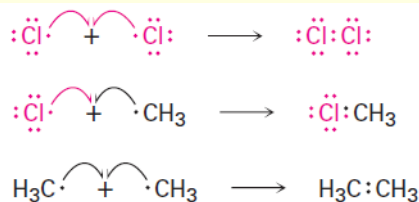
- **پیشرفت:** در این مرحله رادیکال با یک مولکول واکنش می دهد و یک رادیکال دیگر تشکیل می شود. مثلا



9

مکانیسم واکنش های جانشینی رادیکالی

- **پایان:** ترکیب دو رادیکال و تشکیل یک محصول پایدار.

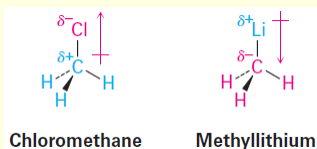


- ✓ کلردار کردن آلکان، واکنش مفیدی نیست، زیرا اغلب آلکان ها دارای انواع مختلف هیدروژن هستند که مخلوطی از فراورده های کلردار شده را به دست می دهند. ساختار و نام تمام محصول های تک کلردار شده استخلافی ۲-متیل پنتان با Cl₂ را بنویسید.

10

۵-۴ واکنش های قطبی

- واکنش های قطبی به دلیل جاذبه بین بارهای مثبت و منفی واقع بر روی گروههای عاملی مختلف صورت می گیرد.
- در فصل دوم دیدیم که پیوندهای معینی در یک مولکول، به ویژه پیوندهای گروههای عاملی قطبی هستند. قطبیت پیوند نتیجه توزیع نامتقارن الکترون در یک پیوند است و از تفاوت الکترونگاتیوی اتم های متصل به یکدیگر سرچشمه می گیرد.
- این توزیع نامتقارن الکترون ها سبب می شود بر روی یکی از اتم ها بار مثبت جزئی و بر روی اتم دیگر بار منفی جزئی قرار گیرد.
- عناصری مانند اکسیژن، نیتروژن، فلور، کلر و برم الکترونگاتیوتر از کربن هستند.



11

الگوی قطبیت در برخی گروههای عاملی

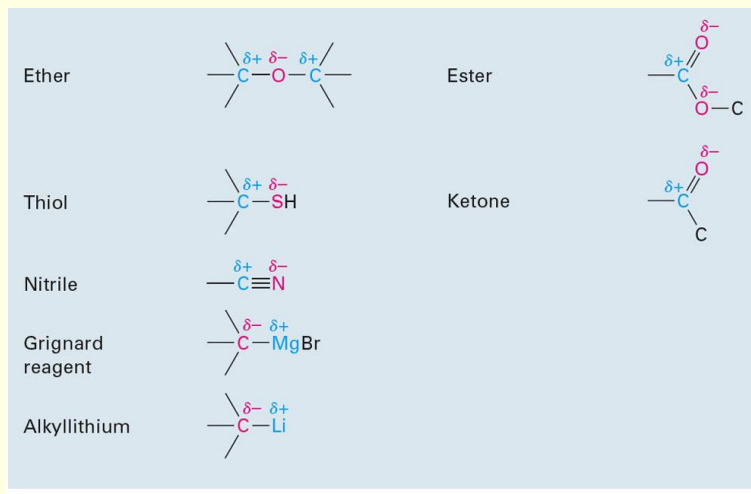
Table 5.1 Polarity Patterns in Some Common Functional Groups

Alcohol		Carbonyl	
Alkene		Carboxylic acid	
	Symmetrical, nonpolar	Carboxylic acid chloride	
Alkyl halide		Aldehyde	
Amine			

© 2007 Thomson Higher Education

12

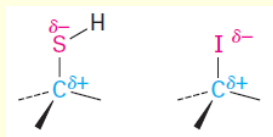
الگوی قطبیت در برخی گروه‌های عاملی



13

قطبش پذیری

- میزان تغییر در توزیع الکترونی مولکول در اثر تغییر برهمکنش‌های الکترونیکی با حلال یا واکنشگرهای یونی را قطبش پذیری گویند.
- به عبارت دیگر قطبش پذیری تمایل به قطبی شدن است.
- اتم‌های بزرگتر با الکترون‌های آزادتر قطبش پذیرتر از اتم‌های کوچکتر با الکترون‌های نزدیک به هسته هستند.



- گوگرد قطبش پذیرتر از اکسیژن و ید بسیار قطبش پذیرتر از کلر است.

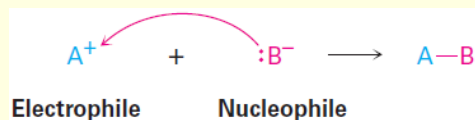
- واکنش‌های قطبی بین ناحیه‌های پرالکترون و ناحیه‌های کم الکترون اتفاق می‌افتد.

14

اجزای واکنش های قطبی

■ **هسته دوست** گونه ای است که دوستدار هسته باشد. هسته دوست یک گونه پر الکترون است و با دادن یک جفت الکترون به یک اتم کم الکترون می تواند پیوند تشکیل دهد.

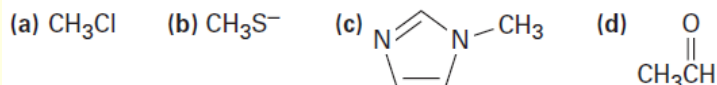
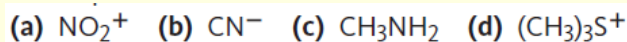
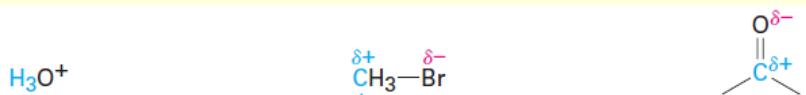
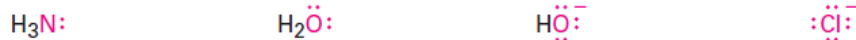
■ **الکترون دوست** گونه ای است که دوستدار الکترون است. الکترون دوست یک گونه کم الکترون است که می تواند با پذیرش یک جفت الکترون از یک هسته دوست پیوند تشکیل دهد.



■ **هسته دوست یک باز لوئیس** است.

■ **الکترون دوست یک اسید لوئیس** است.

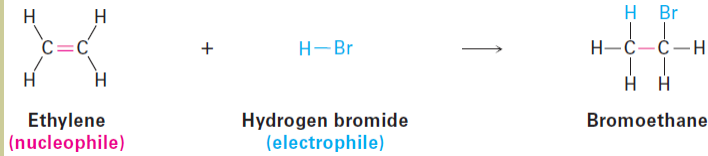
15



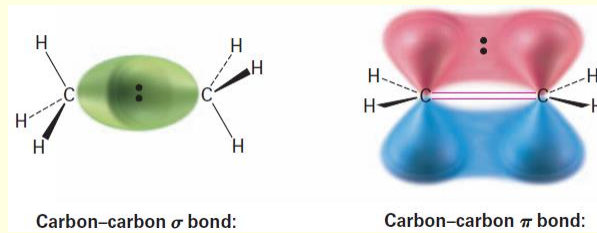
16

۵-۵ نمونه ای از یک واکنش قطبی

■ HBr به پیوند π بانده دوگانه کربن-کربن در اتیلن افزوده می شود.



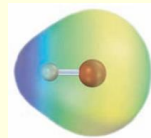
■ پیوند π پرالکترون است و به عنوان یک هسته دوست عمل می کند.



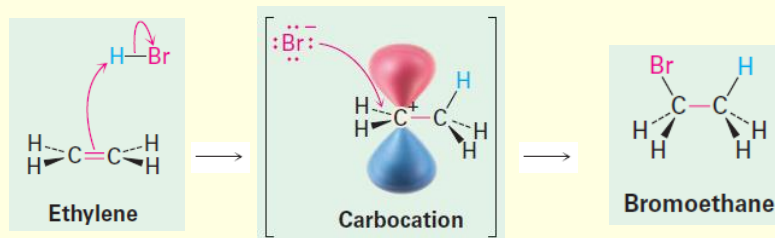
17

۵-۵ نمونه ای از یک واکنش قطبی

■ HBr به عنوان یک اسید قوی پروتون دهنده نیرومندی است. از آنجا که پروتون دارای بار مثبت و کم الکترون است، الکترون دوست خوبی به شمار می رود.

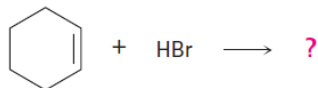


H-Br

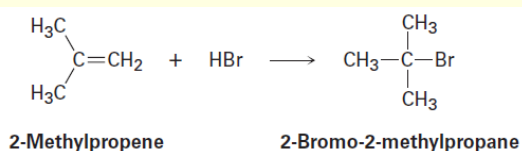


18

■ محصول واکنش سیکلو هگزن با HBr را بنویسید؟ با HCl را هم بنویسید.



■ واکنش HBr با ۲-متیل پروپن منجر به تشکیل ۲-برمو-۲-متیل پروپان می شود. ساختار کربوکاتیون حدواسط این واکنش را بنویسید. مکانیسم واکنش را نشان دهید.

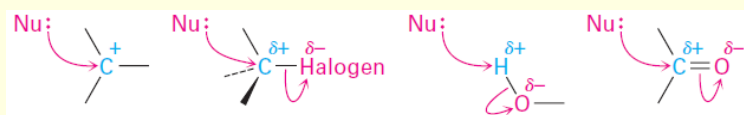
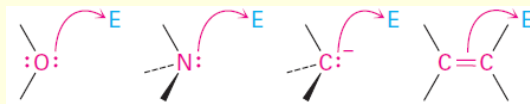


19

۵-۶ کاربرد پیکان های خمیده در مکانیسم واکنش های قطبی

■ پیکان های خمیده برای حرکت الکترون ها در مکانیسم واکنش های قطبی مورد استفاده قرار می گیرد. در این واکنش ها الکترون ها همیشه به صورت جفت حرکت می کنند. بار اتم ها در طول واکنش تغییر می کنند. قوانین استفاده از پیکان های خمیده عبارتند از:

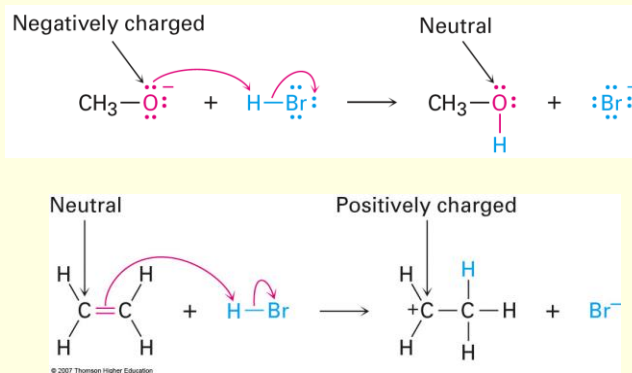
■ **قاعده ۱:** پیکان ها همیشه از یک منبع هسته دوست به سمت یک منبع الکترون دوست حرکت می کنند.



20

قوانین استفاده از پیکان های خمیده

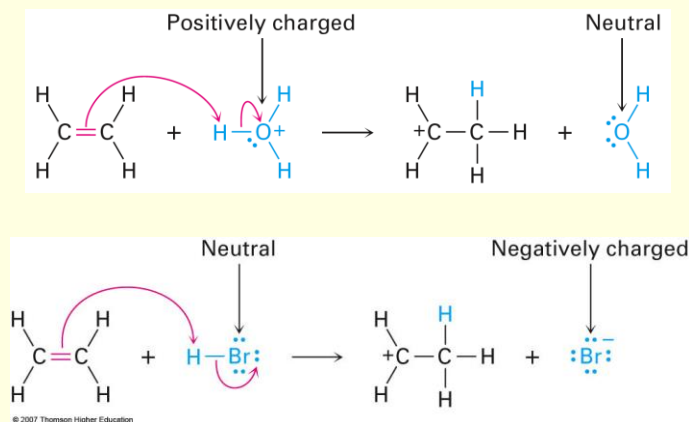
■ **قاعده ۲:** هسته دوست می تواند دارای بار منفی یا خنثی باشد.



21

قوانین استفاده از پیکان های خمیده

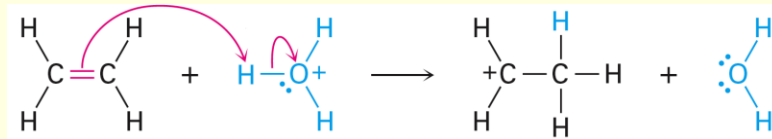
■ **قاعده ۳:** الکترون دوست ممکن است دارای بار مثبت یا خنثی باشد.



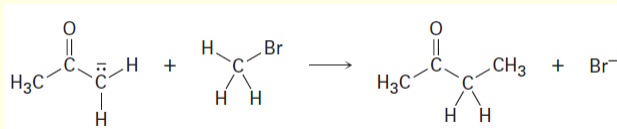
22

قوانین استفاده از پیکان های خمیده

■ **قاعده ۴:** از قاعده هشتایی باید پیروی شود.

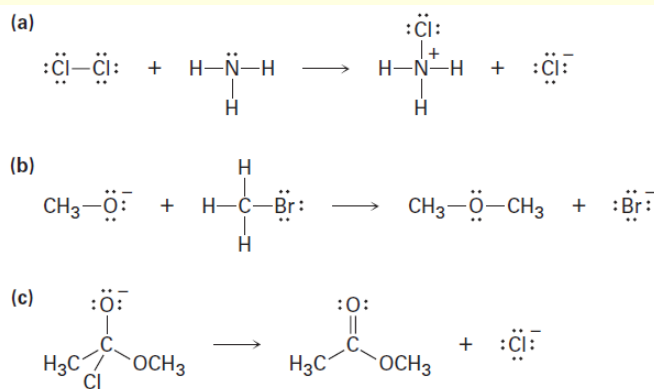


■ با افزودن پیکان های خمیده به واکنش قطبی زیر جهت حرکت الکترون ها را نمایش دهید.



23

■ با افزودن پیکان های خمیده به واکنش های قطبی زیر جهت حرکت الکترون ها را مشخص کنید.



24

۷-۵ توصیف یک واکنش: تعادل ها، سرعت ها و تغییرات انرژی

■ همه واکنش های شیمیایی می توانند در جهت رفت یا برگشت صورت گیرند.



■ موقعیت تعادل شیمیایی حاصل به وسیله یک معادله توصیف می شود که در آن K_{eq} یعنی ثابت تعادل برابر با حاصلضرب غلظت فراورده ها تقسیم بر حاصلضرب واکنش دهنده ها است. در صورتی که هر غلظت به توان ضریب آن در معادله موازنه شده برسد. برای معادله کلی:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

25

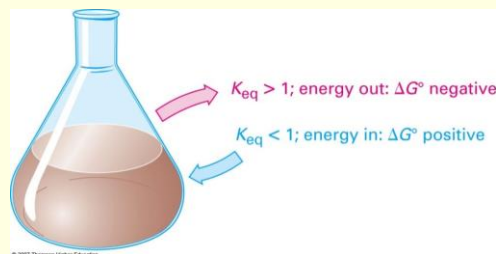
اهمیت ثابت تعادل

- اگر مقدار K_{eq} بزرگتر از ۱ باشد، این نشان می دهد که تعادل بیشتر به سمت محصولات است.
- اگر مقدار K_{eq} برابر ۱۰ باشد، غلظت محصولات ۱۰ برابر مواد اولیه است.
- اگر مقدار K_{eq} کمتر از ۱ باشد، این نشان می دهد که تعادل بیشتر به سمت مواد اولیه است.
- اگر مقدار K_{eq} برابر ۰/۱ باشد، غلظت مواد اولیه ۱۰ برابر محصولات است.

26

انرژی آزاد و تعادل

- تغییرات انرژی واقع شده در طی یک واکنش شیمیایی را **تغییر انرژی آزاد گیبس** ΔG می نامند.
- در یک واکنش مطلوب مقدار ΔG منفی است، که این به معنی آزاد شدن انرژی به محیط پیرامون است. چنین واکنش هایی را **انرژی زا** می نامند ($K_{eq} > 1$).
- مقدار ΔG برای یک واکنش نامطلوب مثبت است، که این به معنی جذب انرژی از محیط پیرامون است. چنین واکنش هایی را **انرژی خواه** می نامند ($K_{eq} < 1$).



27

ارتباط عددی K_{eq} با انرژی آزاد گیبس

- تغییر انرژی آزاد استاندارد در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۹۸ کلوین را با ΔG° نشان می دهند.
- رابطه بین تغییر انرژی آزاد و ثابت تعادل به صورت زیر می باشد:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{or} \quad K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ/RT}$$

where $R = 8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 1.987 \text{ cal}/(\text{K} \cdot \text{mol})$
 $T = \text{Kelvin temperature}$
 $e = 2.718$
 $\ln K_{eq} = \text{natural logarithm of } K_{eq}$

- تغییر انرژی آزاد (ΔG) از دو عبارت تشکیل شده است: **آنتالپی** (ΔH) و **آنتروپی** وابسته به دما ($T\Delta S$).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

28

توضیح کمیت های ترمودینامیکی $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

تفاوت انرژی بین واکنش دهنده ها و فراورده ها. اگر ΔG° منفی باشد واکنش انرژی زا خواهد بود و با داشتن ثابت تعادل مطلوب می تواند خود به خود انجام شود.

گرمای واکنش یا تفاوت بین قدرت پیوندهای گسسته شده و تشکیل شده در یک واکنش. اگر ΔH منفی باشد واکنش گرما آزاد می کند و گرمازا است. اگر ΔH مثبت باشد واکنش انرژی جذب می کند و گرماخواه خواهد بود.

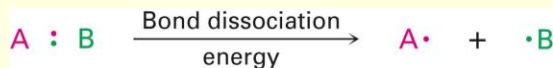
تغییر در بی نظمی مولکولی در طی یک واکنش. هنگامی که ΔS منفی باشد، بی نظمی کاهش پیدا خواهد کرد. در صورت مثبت بودن ΔS ، بی نظمی افزایش خواهد یافت.

Term	Name
ΔG°	Gibbs free-energy change
ΔH°	Enthalpy change
ΔS°	Entropy change

29

۸-۵ توصیف یک واکنش: انرژی تفکیک یک پیوند

- انرژی تفکیک پیوند (D): مقدار انرژی لازم برای گسستن یک پیوند معین و تولید دو قطعه رادیکالی در فاز گازی و در 25°C را گویند.









© 2007 Thomson Higher Education

- این انرژی عمدتاً به وسیله نوع پیوند مشخص می شود و مستقل از مولکول است.
- مثلاً برای شکستن پیوند C-H در متان باید 105 kcal/mol انرژی به متان داده شود تا این پیوند بشکند.

$$\Delta H = \sum D(\text{bonds broken}) - \sum D(\text{bonds formed})$$





30

انرژی تفکیک برخی پیوندها

Bond	D (kJ/mol)	Bond	D (kJ/mol)	Bond	D (kJ/mol)
H-H	436	(CH ₃) ₃ C-I	209	C ₂ H ₅ -CH ₃	355
H-F	570	H ₂ C=CH-H	444	(CH ₃) ₂ CH-CH ₃	351
H-Cl	432	H ₂ C=CH-Cl	368	(CH ₃) ₃ C-CH ₃	339
H-Br	366	H ₂ C=CHCH ₂ -H	361	H ₂ C=CH-CH ₃	406
H-I	298	H ₂ C=CHCH ₂ -Cl	289	H ₂ C=CHCH ₂ -CH ₃	310
Cl-Cl	243		464	H ₂ C=CH ₂	611
Br-Br	193		405		427
I-I	151		368		332
CH ₃ -H	438				368
CH ₃ -Cl	351				
CH ₃ -Br	293				
CH ₃ -I	234				
CH ₃ -OH	380				
CH ₃ -NH ₂	335				

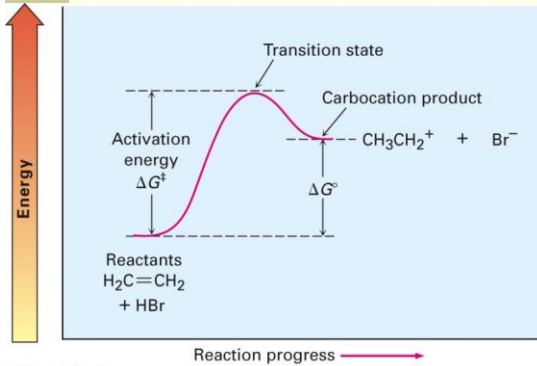
31

انرژی تفکیک برخی پیوندها

C ₂ H ₅ -H	420		293	HO-H	498
C ₂ H ₅ -Cl	338		337	HO-OH	213
C ₂ H ₅ -Br	285		469	CH ₃ O-H	437
C ₂ H ₅ -I	222			CH ₃ S-H	371
C ₂ H ₅ -OH	380			C ₂ H ₅ O-H	436
(CH ₃) ₂ CH-H	401				322
(CH ₃) ₂ CH-Cl	339			CH ₃ CH ₂ O-CH ₃	339
(CH ₃) ₂ CH-Br	274			NH ₂ -H	449
(CH ₃) ₃ C-H	390			H-CN	518
(CH ₃) ₃ C-Cl	330	HC≡C-H	552		
(CH ₃) ₃ C-Br	263	CH ₃ -CH ₃	376		

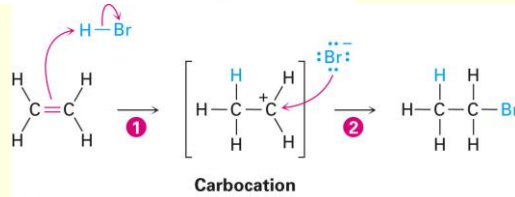
32

۹-۵ توصیف یک واکنش: نمودارهای انرژی و حالت های گذار



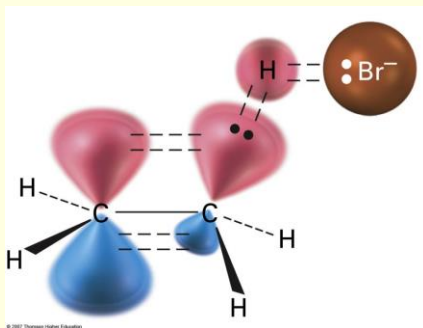
پرانرژی ترین نقطه بر روی منحنی واکنش را **حالت گذار** گویند. حالت های گذار کمپلکس های ناپایداری هستند که قابل جداسازی نیستند.

مقدار انرژی لازم برای رفتن از واکنش دهنده ها به حالت گذار را انرژی فعال سازی گویند (ΔG^\ddagger).



33

اولین مرحله در افزایش



ساختار فرضی حالت گذار برای مرحله اول واکنش افزایش HBr به اتیلن.

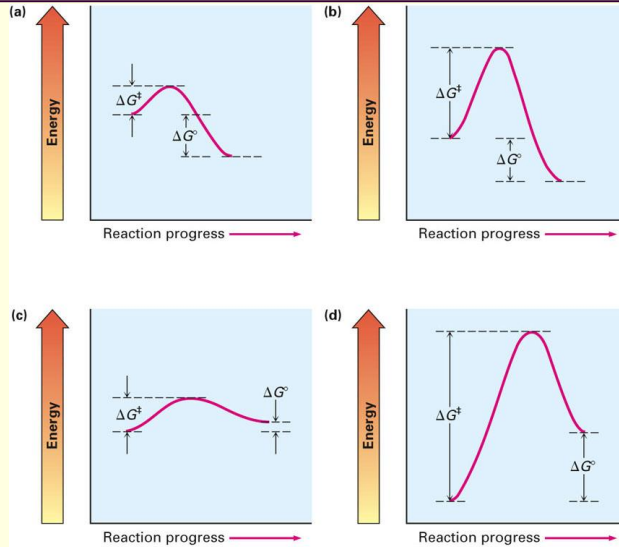
پیوند π بین کربن ها شروع به شکستن می کند:

پیوند C-H در آستانه تشکیل شدن

پیوند H-Br در حال گسسته شدن است.

34

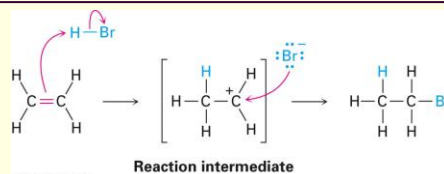
نمودار انرژی چند واکنش فرضی



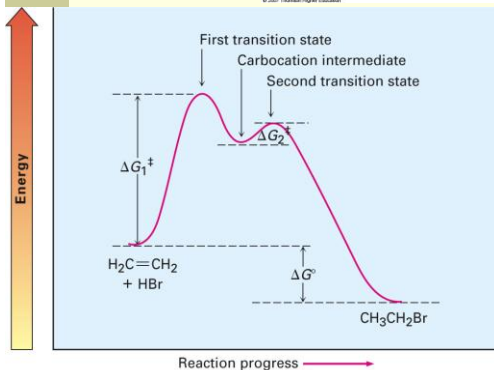
© 2007 Thomson Higher Education

35

۱۰-۵ توصیف یک واکنش: حد واسط ها



© 2007 Thomson Higher Education

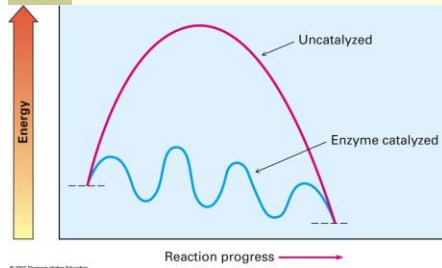
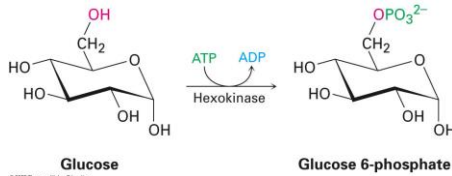


© 2007 Thomson Higher Education

- اگر یک واکنش در بیش از یک مرحله انجام شود، آن واکنش باید شامل گونه هایی باشد که نه ماده اولیه است و نه محصول.
- این گونه ها **حد واسط های واکنش** نامیده می شوند.
- هر مرحله انرژی فعال سازی خودش را دارد.

36

۱۱-۵ مقایسه بین واکنش های بیولوژیکی و واکنش های آزمایشگاهی



- واکنش های آزمایشگاهی معمولا در حلال آلی انجام می شوند.
- واکنش های بیولوژیکی در محیط آب درون سلول انجام می شوند.
- واکنش های بیولوژیکی به وسیله آنزیم ها کاتالیز می شوند و باعث کاهش سد انرژی فعال سازی می شوند.
- معمولا در واکنش های بیولوژیکی کاتالیزور یک پروتئین است که به آن آنزیم می گویند.
- آنزیم ها با تغییر مکانیسم واکنش به مسیر دیگری شامل چند مرحله کوچک به جای یک یا دو مرحله بزرگ انجام واکنش را در ارگانیسم های زنده فراهم می کنند.