Subject :
Year : Month :

Subject Year Month Day

مبانی مکانیک آلی

جلسه اول

کتب

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

نظریه پیوند ظرفیت والانس بوکلر

← نظریه لوئیس : پیوندها شامل اشتراک دو الکترون است.

← نظریه کامل : دربارهٔ پیوندهای یونی بحث می‌کند.
پیوندها از دست دادن الکترون توسط یکی و گرفتن آن توسط دیگری و تبدیل آنها به یون است.

← نظریه مولکولی : براساس مدل کوانتوم شکل گرفت.

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

Year Month Day Subject

- بحث در مورد سیستم هایی که MO پیوندی π هستند
- تست دلفی پایداری مربوط به آروماتیک و سیستم های π
- روش بندی انرژی سیستم های π

مثال ← مولکول H_2

برای تشریح الکترون در اتم مانند H از تابعی ریاضی کمک می گیریم که احتمال حضور e^- ها را برای ما پیش بینی می کند.

H H
$1S'_A$ $1S'_B$ →

ضد پیوندی $1S_A - 1S_B$

پیوندی $1S_A + 1S_B$

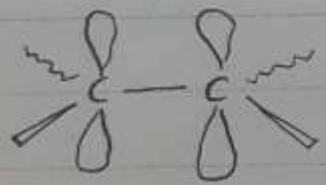
اگر دو اتم از اوربیتال های اتمی به MO برسیم از ترکیب خطی اوربیتال ها (یعنی جمع و منها کردن) می توانیم کمک بگیریم

(Linear Combination of Atomic Orbital) LCAO

یعنی اگر n اوربیتال اتمی داشته باشیم از ترکیب خطی آن ها n اوربیتال مولکولی حاصل می آید.

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

مثال ← اتیلن (C_2H_4)



کاهش

غاد اوربیتال p منفرد پیوند π (χ)

χ_1 χ_2

Year Month

Subject Year Month Day

χ_1 χ_2 $\xrightarrow[LCAO]{\text{روش اوربیتال مولکولی}}$ $\psi_2 = C_{12}\chi_1 - C_{22}\chi_2$

χ تابعی ریاضی که به موج در اوربیتال اتمی گفته می‌شود

$\psi_1 = C_{11}\chi_1 + C_{12}\chi_2$

برای مولکول H_2 (چون هیدروژن دارد ۱) هر یک از اتم‌ها الکترون‌های خود را به اشتراک می‌گذارند

← روش بهتر LCAO به دلیت ترکیب اتم‌ها الکترون‌ها با هم پیوند می‌کنند

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

هدف ما محاسبه انرژی الکترون‌ها در اوربیتال‌های مولکولی ψ (ترکیب C_1 و C_2) است

$$E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi \, dv}{\int \psi^2 \, dv}$$

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

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

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

انرژی یک الکترون متعلق به اتم در تشکیل اوربیتال

Coulomb Integral

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

انرژی الکترون هنگامی که در مدار χ_j است و توسط هسته χ_i جذب می‌شود

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

$S_{ij} = \int S_i S_j \, dv = 0$ Overlap Integral

نسبت متقابل

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

$$\int \chi_i H \chi_i \, dv = \int \chi_i H \chi_j \, dv$$

(شرط هرمیتی بودن H)

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

(انرژی جنبشی + پتانسیل)

شرط ضرایب باید طوری انتخاب شود که E مقدار Minimum داشته باشد

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

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

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

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

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

Subject :
Year : Month :

Subject Year Month Day

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

چون می‌خواهیم معادله را به ازای مقادیر مختلف C_1 و C_2 حل کنیم پس دترمینان دستگاه را برابر صفر قرار نمی‌دهیم:

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

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

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

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

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

$$E - \alpha = |\beta| \longrightarrow E = \alpha \overset{+}{\ominus} |\beta|$$

$X = -1$ (-)
$$E = \alpha \overset{-}{\ominus} |\beta|$$

حال هر مقدار از دو جواب را در رابطه آوردیم

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

Year. Month Day. Subject.

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

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

برای محاسبه C_1 و C_2 دترمینان معادلات سکولار:

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

تقسیم بر β

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

$X = -1$

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

$C_1^2 + C_2^2 = 1$ شرط دوم

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

بنابراین شکل کلی ψ به صورت زیر به دست می‌آید:

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

یا

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

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

Subject :
Year Month

Subject. Year Month Day

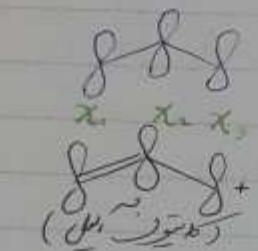
اگر χ_1 و χ_2 متعامد نرمال شده باشند:

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

$$\psi_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$$

مثال سه اتم آلیل

حال فرض کنیم که به جای سه اوربیتال P، سه اوربیتال P هم جنس بنیان را داشته باشند.



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

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

تمرین ←

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

(معادلات سکولر را به دست می‌آوریم)

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

(دترمینان)

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

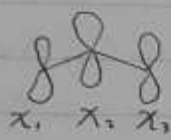
Year Month Day Subject

تمرین

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

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

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



LCAO → $X = 0$ (غیرپیوندی) $\qquad E = \alpha$

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

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

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

جلسه‌ی دوم ←

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

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

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

node (گره)

اوربیتال‌های AM با MO تفاوت‌هایی دارند ولی شباهت‌هایی هم دارند و معمولاً به‌جای هم استفاده می‌شوند.

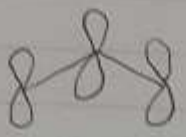
Subject :
Year : Month :

Subject Year Month Day

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

• کاتیون، آنیون، رادیکال آلیل

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



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

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

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

کاتیون → ⇅ ⇅ — LUMO (NBMO)
⇅ HOMO

— LUMO
رادیکال → ⇅ 1 (HOMO)

— (LUMO)
آنیون → ⇅ ⇅ HOMO

Year: Month: Day: Subject:

روش پرتوی برای حل مسائل مولکولی (Co factor)

- ماتریس

	χ_1	χ_2
χ_1	X	1
χ_2	1	X

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

$\chi_1 \times \chi_1 = \chi_2 \times \chi_2 = X$

$X^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad X = 1, -1$

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

$A_{11} = |X|$

$A_{12} = -|1|$

A_{ij}	$X = -1$ (ضد پیوند)	ضریب نرمال ψ	$X = 1$ (پیوند)	ضریب نرمال ψ
$\|X\| = A_{11}$	-1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$-\|1\| A_{12}$	-1	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	-1	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
(ضریب نرمال‌سازی)		$\frac{1}{\sqrt{(-1)^2+(-1)^2}}$		$\frac{1}{\sqrt{1^2+(-1)^2}}$

این ترکیب غیر نرمال هستند:

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

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

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

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

Year Month

Subject Year Month Day

$x_1 \; x_2 \; x_3$

x_1 | X 1 0

x_2 | 1 X 1

x_3 | 0 1 X

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

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

$\sqrt{1^2+(\sqrt{2})^2+1^2}$ $\sqrt{(-1)^2+0^2+1^2}$ $\sqrt{1^2+(-\sqrt{2})^2+1^2}$

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

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

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

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

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

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

A_{ij}

i = شماره سطر

j = شماره ستون

در صورتی که کوانتوم‌ها برای یک عدد زوج (عدد) مربوط باشند باشد

Year Month Day Subject

محاسبه انرژی سیستم π برای اتیلن

χ_1, χ_2 — $E = \alpha + |\beta|$ ↿⇂

↿ $E = \alpha - |\beta|$

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

محاسبه E_π برای مولکول بوتادین، به روش هوکل بنویس

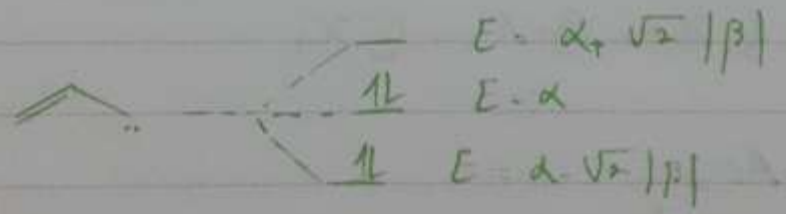
$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$ — $E = \alpha + \sqrt{2}|\beta|$

$E = \alpha$

↿ $E = \alpha - \sqrt{2}|\beta|$

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

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



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

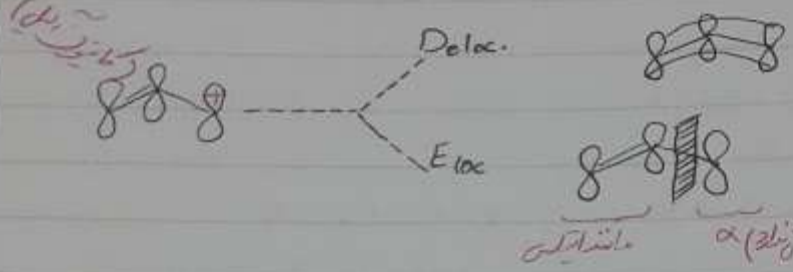
Subject :
Year Month :

Subject Year Month Day

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

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

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



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

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

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

Delocalization Energy = DE

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

تمرین ← DE برای سیستم آلیل حساب کنید.

تمرین ← سیستم بنزن و خواص را بدست آورید
(با توجه به معادلات شرودینگر و تقارن مولکول)

Year Month Day Subject

حلکه سوم ←

سیم حلقی :

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

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

- برای $E_\pi = 2(\alpha - 2|\beta|)$

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

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

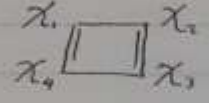
$D.E = 3\alpha - 3|\beta| - [2(\alpha - |\beta|) + \alpha] = -|\beta|$

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

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

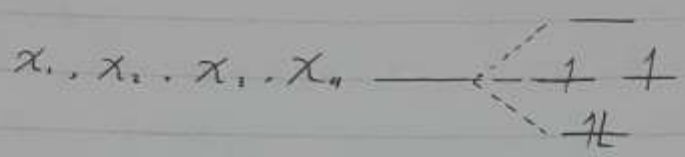
Subject :
Year : Month :

Subject Year Month Day



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

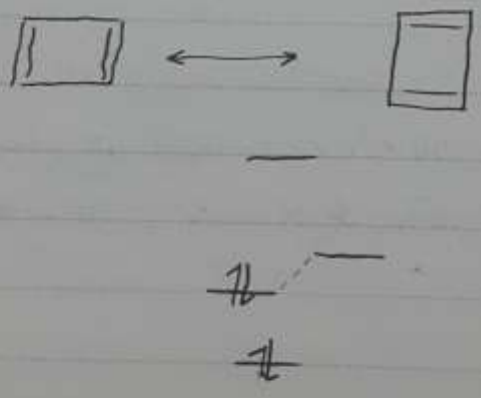
$x = -2, 0, \cdots, 2$



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

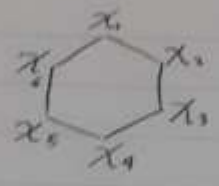
$D.E = 2(\alpha - 2|\beta|) + 2\alpha - 2(2(\alpha - |\beta|)) = 0$

← شواهد تجربی نشان می‌دهد که طول پیوند کاملاً مشابه است یعنی مولکول به صورت هفت وجهی از اوربیتال‌ها تشکیل می‌شود در صورتی که اگر همه اوربیتال‌ها هم زمان ترکیب شده بودند طول پیوندها یکی بود.



15

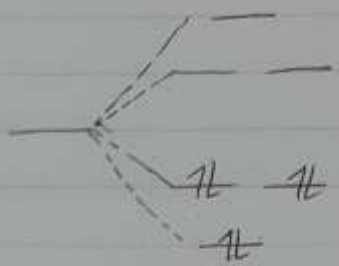
Year Month Day Subject



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

$X = -2, -1, -1, +1, +1, +2$

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



$E_6 = 2(\alpha - 2|\beta|) + 4(\alpha - 1|\beta|) = 6\alpha - 8|\beta|$

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

روش دیگر برای محاسبه حرارت

۱- یافتن تقارن

۲- ساختن اوربیتال‌های گروهی بر اساس تقارن

۳- دسته‌بندی اوربیتال‌ها بر اساس تقارن و ناتقارن

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

S = Symetry

A = Antisymetry

Year Month Day

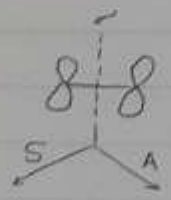
Subject

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

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

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

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

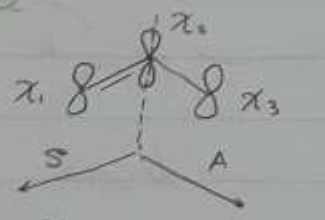


$x_1 + x_2$ $x_1 - x_2$

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

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

○ 例1



$x_1 + x_3$ $x_1 - x_3$

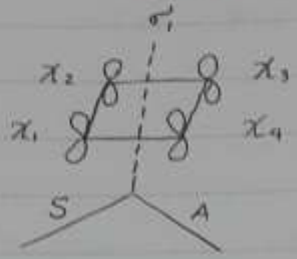
x_2

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

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

Year Month Day Subject

حلقه چهارم و پنجم ← حل تمرین



x_1+x_4 $\quad$ x_1-x_4

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

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

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

S A

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

حلقه ششم ←

روش نزدیک frost

حال سطوح انرژی که از روش محاسباتی بدست می آید از طریق آسانتر محاسبه می کنیم

← ششم حلقوی که می خواهیم سطوح انرژی اش را محاسبه کنیم در نظر 4 خط را می کشیم به طوری که یکی از روش پایین باشد.

Subject :
Year : Month :

Year Month Day
Subject

شعاع دایره محاطی را $2|\beta|$ در نظر بگیرید.

کلوبوتادیان :

$E = \alpha + |\beta|$ $(\times -1)$
$E = \alpha$ $(\times --)$
$E = \alpha - 2|\beta|$ $(\times --2)$

حل تلاقی رئوس با دایره سطوح انرژی به صورت زیر خواهد بود

کلوبوتادیان :

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

کلوبوتادی پنتیل :

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

هگزان :

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

کلوبوتادی هپتیل :

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

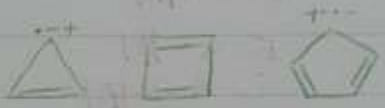
اوربیتال ها باید در امتداد حل تلاقی رئوس با محیط دایره باشند

← برای اینکه سیستم هوکل حلقوی باشد: اصطلاح لایه بسته باشد (تعداد الکترون زوج) باشد. در حلقوی پایدار باید زوج الکترون داشته باشیم یعنی سیستم باید $4n+2$ الکترون داشته باشد. n تعداد سطوح چنبره می‌باشد (سطوح از الکترون پرشده)

سیستم باید حلقوی باشد و پیوندهای دوگانه متناوب داشته باشد و مسطح باشد.

لایه بسته بودن سیستم باعث پایداری خاص این سیستم شد، در نتیجه هر سیستم حلقوی که شرایط بالا را داشته باشد آروماتیک و لایه بسته می‌باشد.

سیستم‌های موبیوس Mobius



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

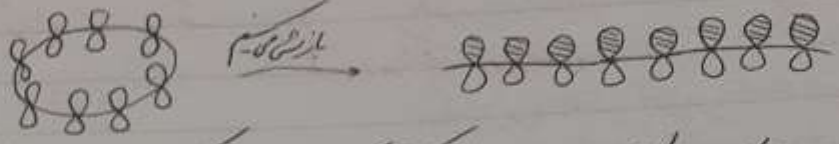
پس با عوض شدن علامت لوبتیال ۲ نود نیز ایجاد خواهد شد

Subject :
Year : Month :

Year Month Day

Subject

سیستم هموتوپی را در نظر می‌گیریم که n اوربیتال دارد.



دو سر هر اوربیتال به هم وصل می‌کنیم که سطح شکل با سطح سر دیگر منطبق شود. این سیستم یک سیستم با تک نوع می‌باشد و به آن سیستم هموتوپی شناخته می‌شود. این حالت در بعضی از حالت‌های گذار در حدود 10^{-12} ثانیه دیده می‌شود و پایدار نیستند.

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

داریم: زیرمان

سیستم هموتوپی را طوری قرار دهیم دوتا دایره‌ای به شعاع 2/81 م طوری که یکی از ضلع‌ها - جای یکدیگر مماس بر محیط قرار بگیرد. محل تلاقی دو دایره با دایره سطح انرژی اوربیتال‌ها را به دست می‌دهد

سکلوئید دایره‌ای.

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

Year Month Day Subject

ترکیبات آبدوماتیک

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

آبدوماتیک موبیوس:
دو پایین‌ترین حالت انرژی $N=1$ است.
حلقوی، پیوندهای مزدوج، مسطح، $4n$

جمع‌بندی

- روشی برای محاسبه سطوح انرژی و شکل با فرض توابع موج اوربیتال مولکولی: روش هوکل
- روشی دیگر: مزایا
- سیستم‌های موبیوس و سطوح انرژی و دیگر خصوصیات
- کمیت‌های اساسی سطوح انرژی و شکل، ریاضی، توابع موج
- ... دانسیته الکترون، دانسیته بار، مرتبه پیوند و ...

جایگاه بحث ← اگر ترکیب خیر حلقوی باشد، روش استفاده از دیگر مزایا برای بررسی آوردن سطوح انرژی اتیلن است.

اتیلن

تعداد اوربیتال‌ها $= 2m+2$ ⟶ $m =$ تعداد کربن

اوربیتال‌های بالا و پایین را حذف کرده و تعداد فرد سطوح را نظر می‌گیریم.

Subject :
Year : Month :

Subject : Year Month Day

جلسه هشتم

کمیت‌هایی بر اساس سطح انرژی و شکل ریاضی توابع موج

۱- چگالی الکترون electron density

چگالی الکترون در سیستم π برای هر کربن برابر حاصل‌ضرب ضریب c در مقدار q است

$$q_r = \sum_j n_j c_{rj}^2$$

تعداد n

سیستم آلیل

$J=3$ — $x=\sqrt{2}$ $E=\alpha+\sqrt{2}|\beta|$

$J=2$ — $x=0$ $E=\alpha$

$J=1$ ⇅ $x=-\sqrt{2}$ $E=\alpha-\sqrt{2}|\beta|$

سطح انرژی

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

برای کربن اول q_r ⇒

دوم و سوم

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

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

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

$2e^-\pi$ $\left[\frac{1}{2}e^- \quad 1e^- \quad \frac{1}{2}e^-\right]^+$

یعنی اگر یک NH_3 بخواهد به سیستم کاتیون H^+ اضافه کند از سمت کربن اول و یا سوم این کار را انجام می‌دهد زیرا دانسیته الکترون کمتری دارند.
هرچه دانسیته الکترون کمتر باشد آن بخش مولکول الکترون دوست‌تر است.

۲- دانسیته بار charge density

$$\delta_r = 1 - q_r$$

برای سیستم H^+ :

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

دانسیته بار برای بیان اثر القایی عمل کربن و یا کمبود الکترون در هر کربن را مشخص می‌کند.

تمرین ← برای پروپیل و آیزوپروپیل q_r و δ_r را حساب کنید

پروپیل:

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

ایزوپروپیل:

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

Subject :
Year Month

Subject Year Month Day

تمرین سه حالته q_0 ، δ_0 برای سیستم هیدروژنی زیر.

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

$2(0.6)^2 + 2(0.37)^2 + q_1 = 1$

$2(0.6)^2 + 2(0.37)^2 + q_2 = 1$

$2(0.37)^2 + 2(0.6)^2 + q_3 = 1$

$\delta_0 = \delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = 1-1 = 0$

۳- مرتبه پیوند Bond Order

مرتبه پیوند بین دو کربن ها در بنزن چقدر می‌شود.

$P_{r,s} = \frac{2}{3} n_r C_r C_s$

تمرین سه حالته $P_{r,s}$ در سیستم هیدروژنی زیر

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

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

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

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

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

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

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

بعنی مرتبه پیوندی 1.2 یا 3.9 یا 2.3 بوده ، یعنی اول پیوند سال کوتاه‌تر و قدرت پیوند بیشتر خواهد بود.

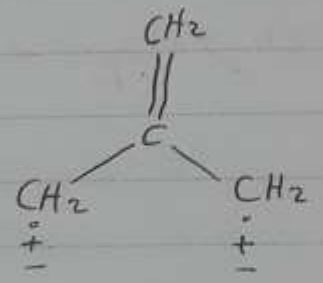
۴ - ظرفیت آزاد Free Valence Ind.

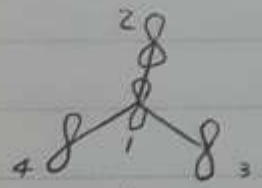
فقط برای یک کربن محاسبه می‌شود. هرچه بدست آمد نشان دهنده میزان فعالیت (واکنش پذیری) مولکول در موقعیت کربن مورد نظر می‌باشد کربن مورد نظر چه مقدار ظرفیت پر نشده دارد.

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

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

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





حال اگر بیاییم برای کربن وسطی B.O را بدست آوریم عدد بدست آمده مجموع 3 عدد می‌باشد

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

Subject :
Year Month

Year Month Day
Subject

کرنا و ربط سوال کے مرجع والی بات وغیرہ سب کو کول ہارڈ ہاتھ آزمائی کرتے ہیں۔

تیسرے سے مقدار F_2 کو برای ترکیبی الیکٹرات آوردہ

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

$P_{1,2} = 0.88$

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

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

$F_4 = 1.732 - 0.88 = 0.852$

یعنی کاشی نہ پری کرنی اور 9 شتر لر قیہ است و ظرفیت کامل نہ دارد
شتری بیت ۲ کرنی خرد شد.
(هرچه F_2 بیشتر باشد یعنی P_{12} کمتر بوده و کاشی نہ پری بیشتر خواهد بود)

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

$E_F = \alpha + E'_F$

$E'_F = -2 \sum |\beta| C_k C_{k+5}$

برای تمرین خانه

برای سیستم اول ۵

$E_F = \alpha + E'_F$

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

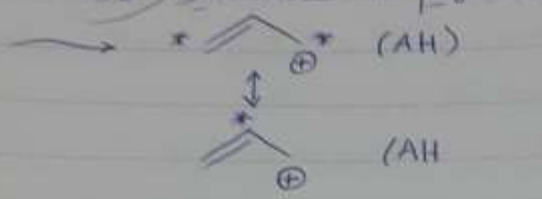
$E_F = \alpha - \sqrt{2}|\beta|$

$E_F = \alpha - 2|\beta| \left(\left(\frac{\sqrt{2}}{2} \times 0\right) + \left(0 \times \frac{\sqrt{2}}{2}\right) \right) = \alpha$

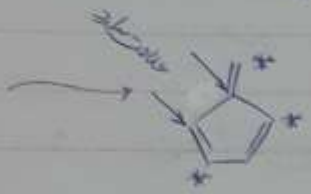
$E_F = \alpha - 2|\beta| \left(\left(\frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{2}}{2}\right) + \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \times \frac{1}{2}\right) \right) = \alpha + \sqrt{2}|\beta|$

Year Month Day Subject

(متناب) Alternant Hydrocarbon (AH)
(نامتناب) Non Alternant Hydrocarbon (NAH)


(AH)

(AH


(NAH)

(AH)

(NAH)

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

Subject :
Year : Month :

Subject Year Month Day

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

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

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

← برای AH ها مرتب به $X=0$ سطح انرژی ست به هم تر سند خواهند بود.

برای بوتادین ۰

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

$X=0$

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

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

حلقه ۴ هفتم ←

Odd Alternant Hydrocarbon

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

Allyl

Year Month Day Subject

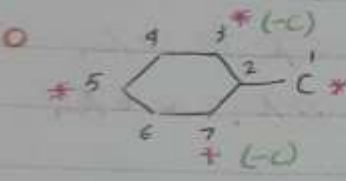
$$\Psi_{NBMO} = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3$$

به کربن که ستاره خورده عربی یا عدد نزاری نمیم (C_2)

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

باید نرمال نیز باشد

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



$phCH_2$

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

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

$$C_2 = C_4 = C_6$$
$$C_1 + C_3 + C_7 = 0$$
$$C_3 + C_5 = 0$$
$$C_5 + C_7 = 0$$
$$(2\ell)^2 + (-C)^2 + (-C)^2 + (C)^2 = 1 \qquad C = \pm\frac{1}{\sqrt{7}}$$

Subject :
Year Month

Subject Year Month Day

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

Aromaticity ترکیبات آروماتیک

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

(E_R) بنزن

هگزاترین ان (E_R')

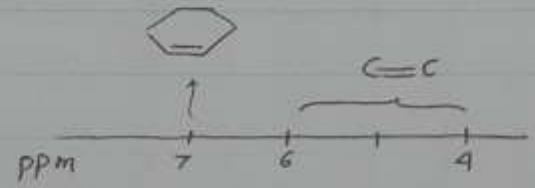
1) Dewar Resonanes Energy

$$DRE = E_R' - E_R$$

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

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

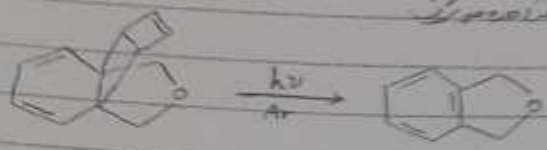
2) NMR



جلسه ی هفتم ←

Subject

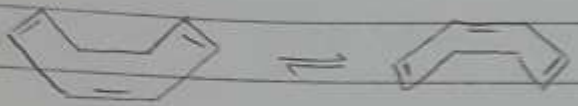
YEAR MONTH DATE

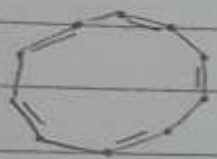


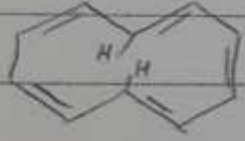
[4] Annulene

[8] Annulene

Annulene [6]







Subject
YEAR MONTH DATE

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

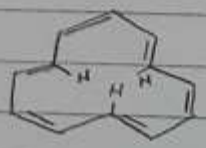
و در این ترکیب آروماتیک است. $C=CH \rightarrow 4-6$ ppm $\rightarrow 7.5$ نیست

اگر آروماتیک بودن مولکول پیرنجا = و باید با هم ترکیب شده و کمی آروماتیک بودن مولکول هم پیرنجا شود.

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

Annulen [12]

خروجی $17\pi e$ نشان می‌دهد که پایدار است.

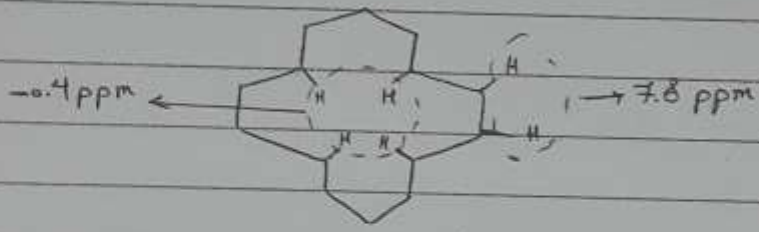


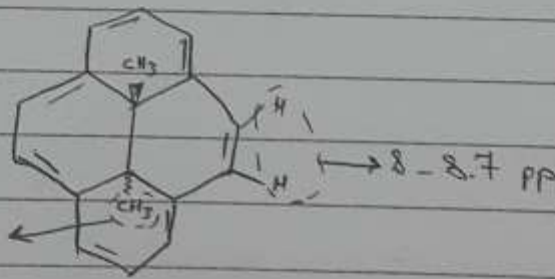
پروتون‌های داخلی هم دیگر را خنثی می‌کنند در آروماتیک

ولی در غیر آروماتیک دقیقاً عکس است.

Annulen [14]

طبق NMR آروماتیک است.





آروماتیک است!

Subject :
Year : Month :

Subject Year Month Day

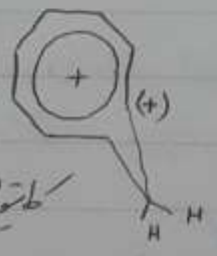
جلسه یازدهم ←

ترکیبات هومو آروماتیک Homoaromaticity

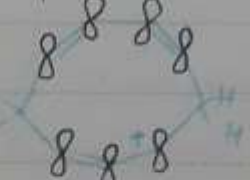
اگر یک ترکیب حلقوی دارای پیوندهای دوگانه باشد و دو عضو نقاط آن CH_2 یکبار مکمل این پیوندها را از بین ببرد اگر همه پیوندهای دوگانه به شکل مزدوج در صفحه و CH_2 های اضافی صفحه قرار گیرند و امکان هم پوشانی اوربیتال‌های پیوندهای دوگانه برقرار شود ترکیب هومو آروماتیک خواهد بود.

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

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



کاتیون هومو تروپیلیوم



بیس هومو تروپیلیوم

Year Month Day Subject

Pericyclic Reaction واکنش های پریسیکلی

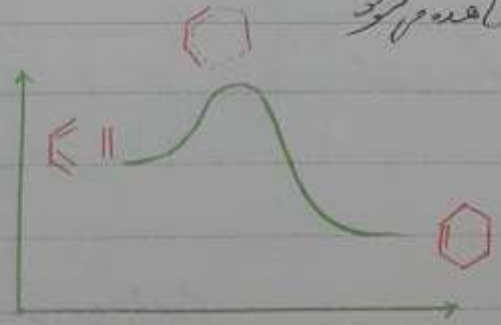
$\sigma \rightleftharpoons \pi$

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

دیلز آلدر ⟶

دسته بندی واکنش های پریسیکلی

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



Subject : Year Month

Year Month Day

Subject

سه دسته بندی واکنش های پریسیکلی

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

۱- حلقه زایی

- [2+2]

2e π 2e π

- [4+2]

- [2+2]

- [2+2]

Nitrene Aziridine

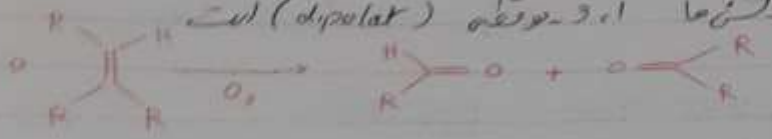
← به واکنش هایی که یکی از واکنش دهنده ها فقط یک اتم دارد واکنش های تروپیک chelotropic (مثال سم و هالوم)

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

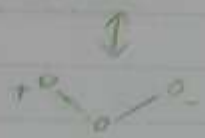
← اگر الکن یک واکنش [4+2] باشد (یعنی دیلز آلدر) دسته ای از واکنش های پریسیکلی هستند که در این دسته قرار می گیرند.

Year Month Day Subject

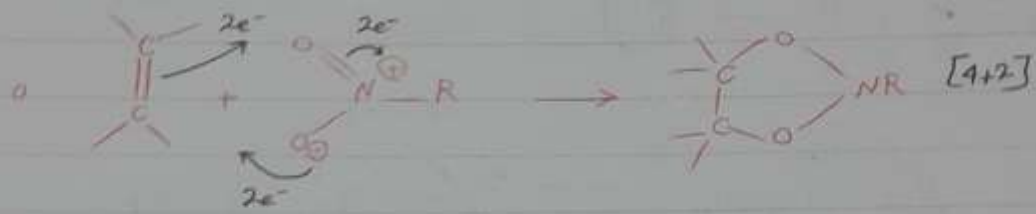
ناکنش های ۱،۳-دوقطبی (dipolar) است



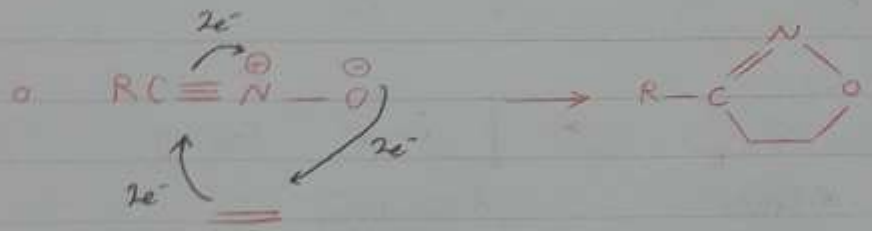
[2+4]



1,3-dipolar



[4+2]



[4+4]

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

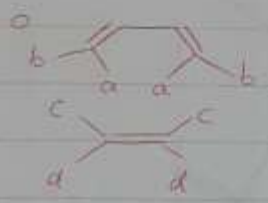
← در این واکنش ها شرایط واکنش بسیار مهم است. اینکه از چه حلال یا چه شرایطی

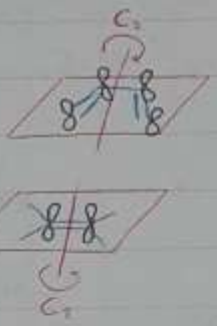
استئودیم سری محصول نهایی تأثیر خواهد داشت.

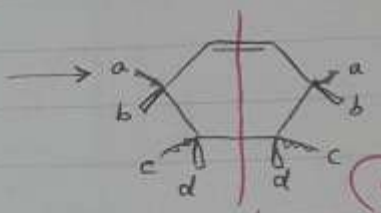
دسته‌بندی از نظر ترکیب با واکنش‌گر { نوری / حرارتی

حلقه‌ی یازده‌عضوی ←

شیمی استئودالکسن‌های حلقه‌زا







(دو سر یک مرد صفحه هستند)
(هم پوشانی مناسب بین اوربیتال‌ها)
P عمود بر صفحه باید انجام شود)

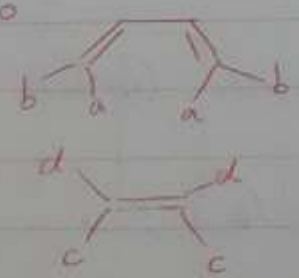
مولکول غیرکایرال است

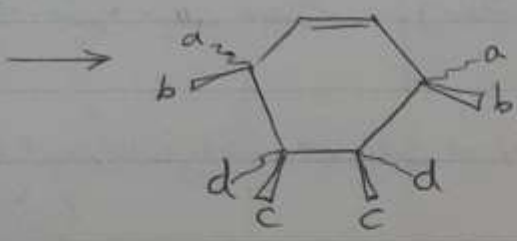
مولکول به تقارن آینه‌ای نیز منطبق است پس کایرال نیست

← اگر مولکول دارای محور C_2 باشد (واکنش‌دهنده) هر دو طرف مولکول هم‌مولکول است و دو محصول نهایی انانتیومر خواهند بود.

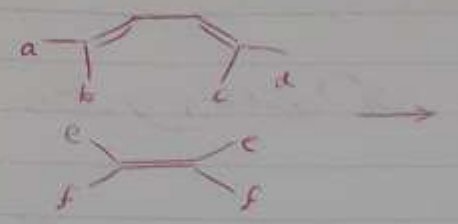
← اگر مولکول صفحه‌ای باشد هر دو طرف صفحه‌ای که مولکول در آن قرار دارد انانتیومر خواهند بود و محصول ما سه‌تایی یا بیشتر نامتقارن خواهد بود.

دو نمونه a و b دیاستریومر هستند



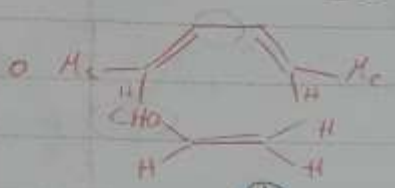


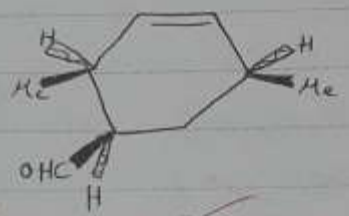
تمرین ←



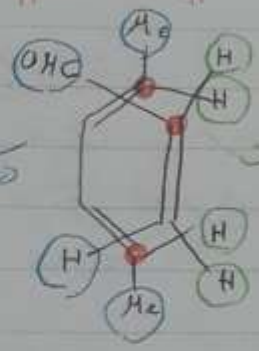
قاعده‌ی Alder (Endo) :

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



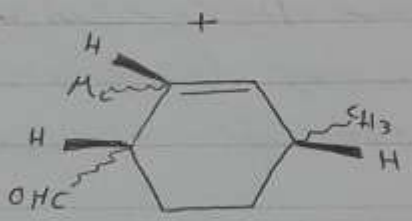


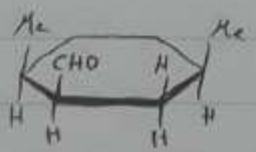
محصول عامه صفر کنار یکدیگر ایجاد



دریک سمت

دریک سمت





(غالبی هاورث)

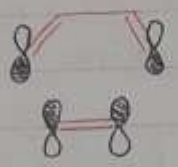
(فضا آرین) ← واکنش انجام شده استریوسلکتیو است. (stereoselective)

← آرها کنج دهنده‌ها اید مرکتیو باشند محصولات نیز اید مرغایی کلد یگرند.
(فنانتی)

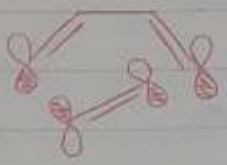
Subject :
Year Month

Subject. Year Month Day

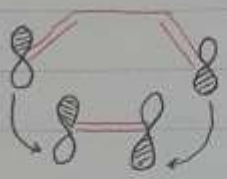
واکنش [4+2] مخاطره است زیرا Concerted است و با سیم آن.



از صفحه بالایی استفاده کرده Suprafacial (نسبت)
از صفحه پایینی استفاده کرده Suprafacial (نسبت)
} Supra - Supra



Suprafacial (نسبت)
Antrafacial (برون)
} Supra - Antara



Antarafacial
Antarafacial
} Antara - Antara

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

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

Sina

جدول قوانین:

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

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

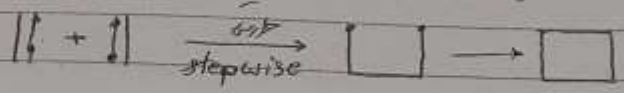
Sina

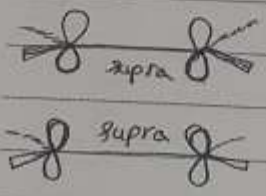
(1)

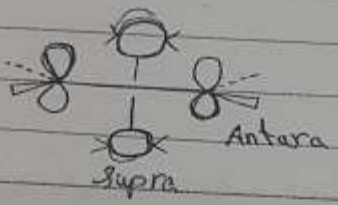
Subject :

Year : Month :

* [2+2] می‌تواند به صورت concerted یا stepwise انجام شود.



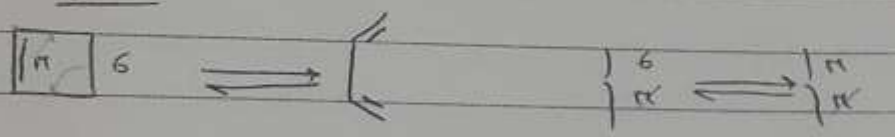


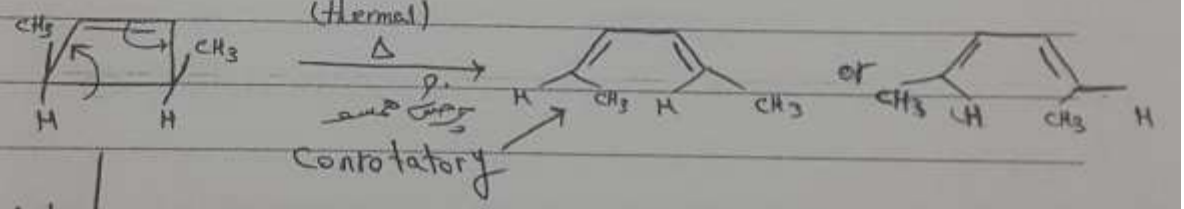


Electrocyclic Reaction:

$6 \rightleftharpoons 4$

(غیرخطی)





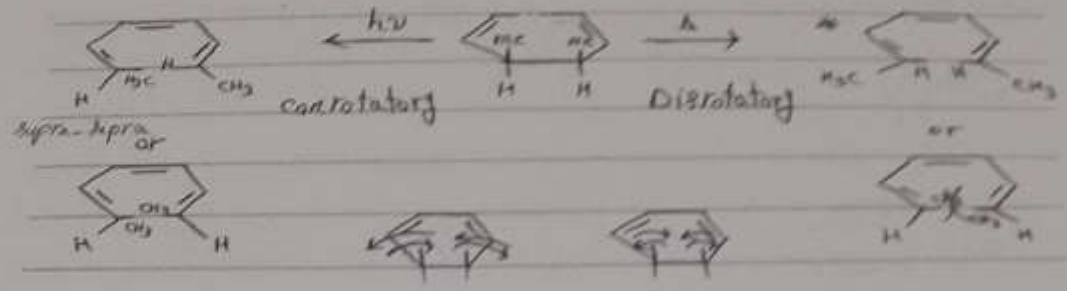
Sina

41

(۲)

Subject :

Year : Month :



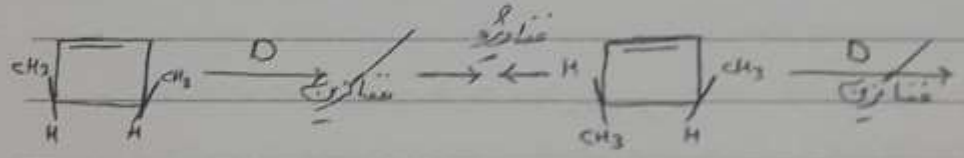
	Δ	h.v
4n	conrotatory	Disrotatory
4n+2	Disrotatory	conrotatory

واکنش‌هایی که تشکیل چند ایزومر را شامل می‌شوند و بعضی از این ایزومرها تشکیل می‌شوند ← فعالیت‌زا

stereoselective

ایزومرهای ماده اولیه ایزومر خاصی تشکیل می‌دهند و ایزومرهای دیگر از ماده اولیه ایزومرهای را می‌دهند ← فعالیت‌زا

stereospecific



gioselective

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} \underset{\underset{Br}{|}}{CH_3CH}-CH_3 + CH_3CH_2-CH_2Br$$

major

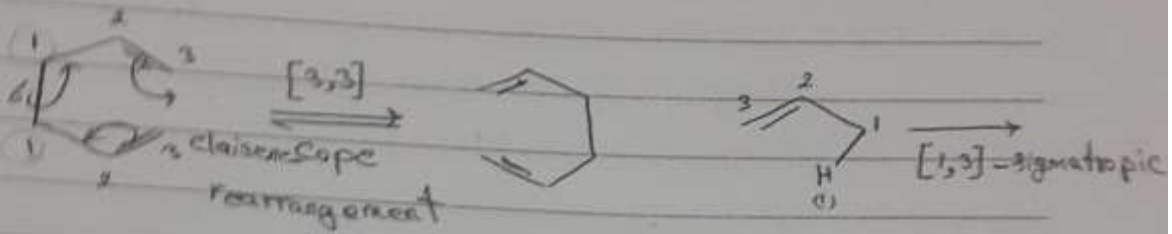
chemoselective ← یکی از گروه‌های عاملی واکنش‌دهنده واکنش می‌دهد و بقیه واکنش نمی‌دهند (در ساختار چند گروه عاملی)

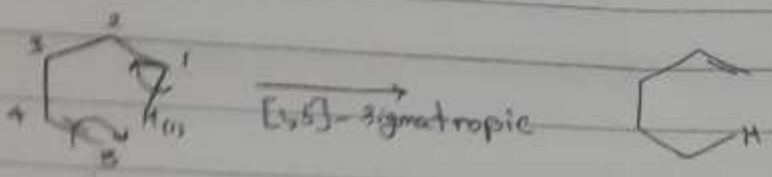
Sina 92

Subject:
Year: Month:

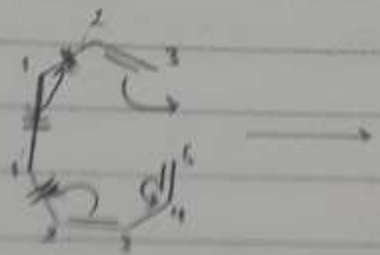
Sigmatropic

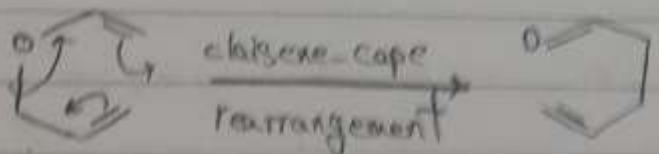
R یک گروه آلکیل است که کربن متصل به حلقه sp³ است





[3,5] - Sigmatropic





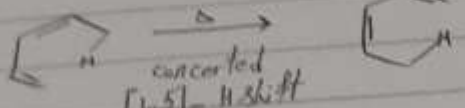
ina

Subject:
Year: Month:

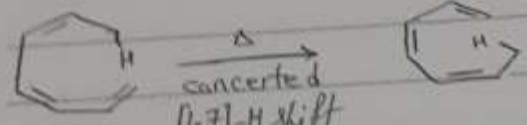
جابجایی هیدروژن: Supra-Supra نوع

1.

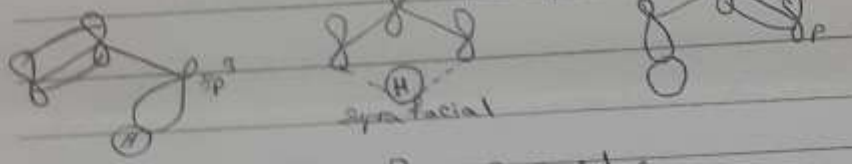
تئوری غیرمجاز / انجام نمی‌گیرد

2. 

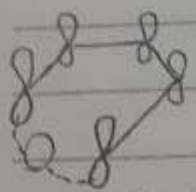
مجاز / انجام می‌گیرد

3. 

غیرمجاز / انجام نمی‌گیرد

4. 

[1,3] shift تئوری
- Supra-Antara — انجام می‌گیرد / مجاز — از نظر تئوری امکان‌پذیر نیست
- Supra-Supra — غیرمجاز

5. 

[1,5] shift تئوری
- Supra-Supra — انجام می‌گیرد / مجاز
- Supra-Antara — غیرمجاز

Sina

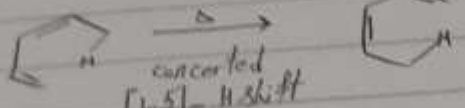
(5)

Subject:
Year: Month:

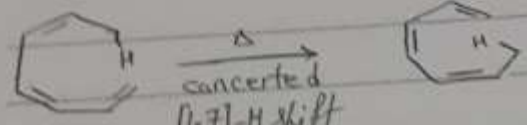
جابجایی هیدروژن: Supra-Supra نوع

1.

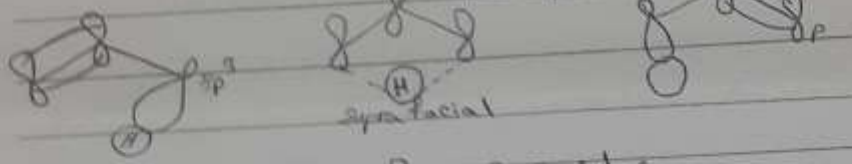
تئوری غیرمجاز / انجام نمی‌گیرد

2. 

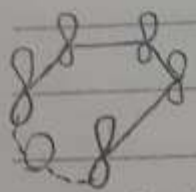
مجاز / انجام می‌گیرد

3. 

غیرمجاز / انجام نمی‌گیرد

4. 

[1,3] shift تئوری
- Supra-Antara — انجام می‌گیرد / مجاز — از نظر تئوری امکان‌پذیر نیست
- Supra-Supra — غیرمجاز

5. 

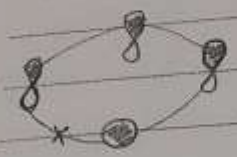
[1,5] shift تئوری
- Supra-Supra — انجام می‌گیرد / مجاز
- Supra-Antara — غیرمجاز

Sina

(5)

Subject :
Year : Month :

Supra-Antara



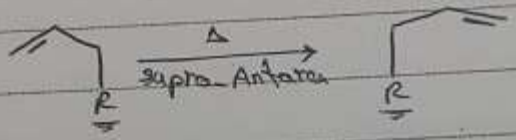
N=1

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

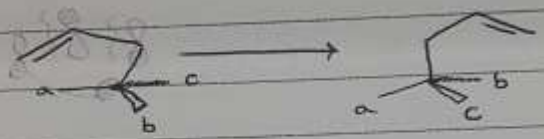
$4n+2$ الکترون ← آروماتیک

آروماتیک ← مجاز

حالت دوازدهم :



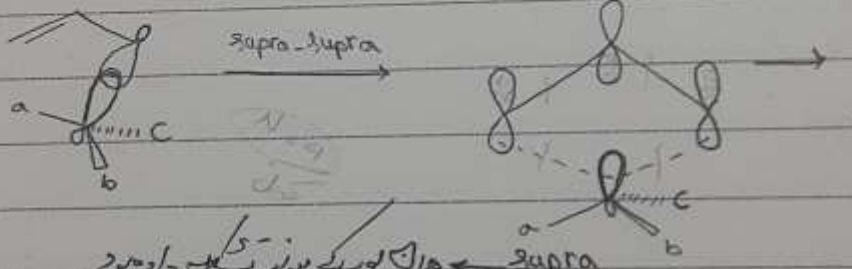
- دلیل اینکه تصویر چپ هم دلیل راسم مولکولی
Supra-Antara اطلاق می‌شود.



N=2 → Hückel → $4n$ → Aromatic

غیر مجاز

Supra



حالت دگرینی

Supra ← حالت لوبک پیوندی کیلی داده شود.

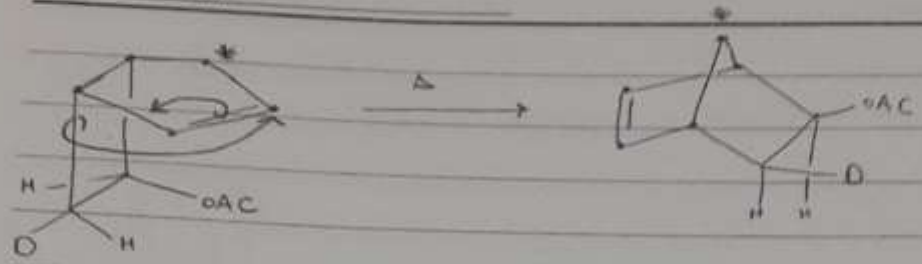
غیر دگرینی

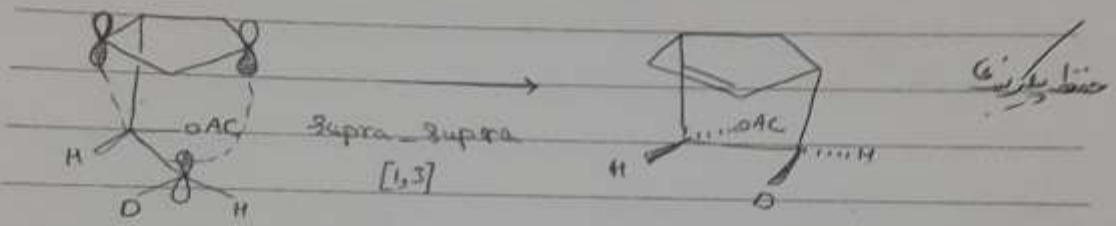
N=3 → Möbius → $4n$ → Aromatic

مجاز

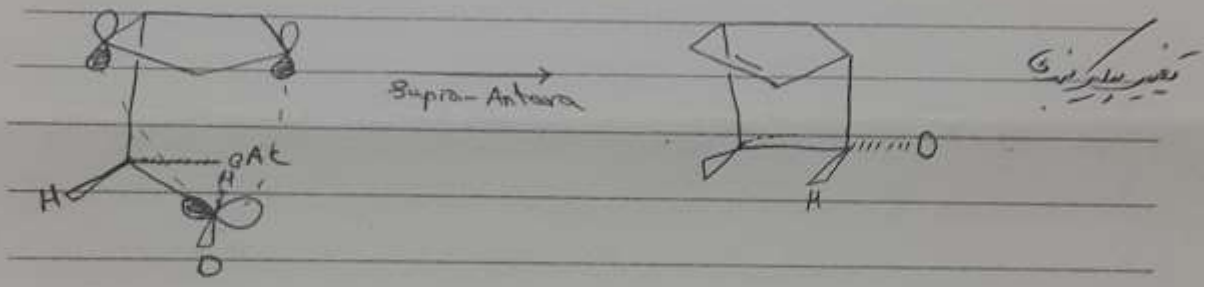
Subject :

Year : Month

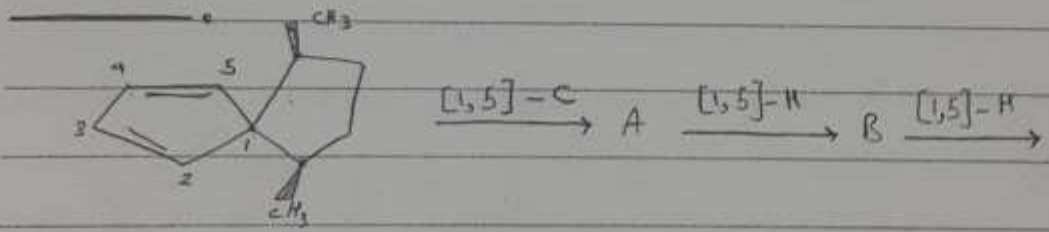


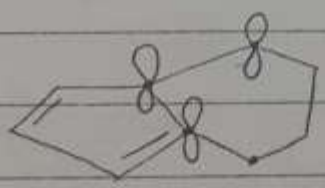


حفظ پیکربندی



تغییر پیکربندی

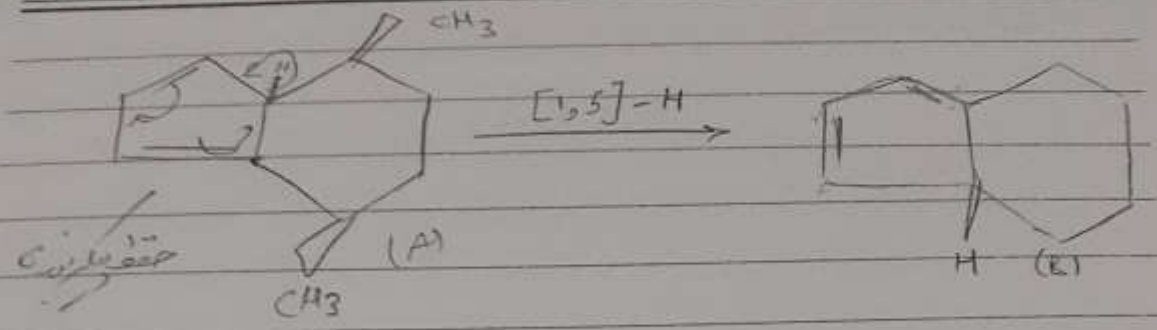




Sina

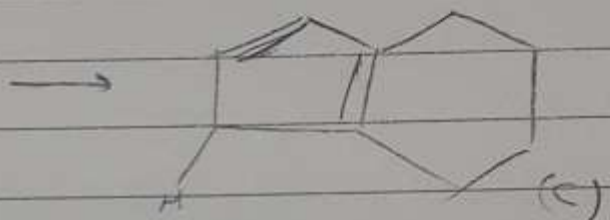
Subject :

Year : Month :

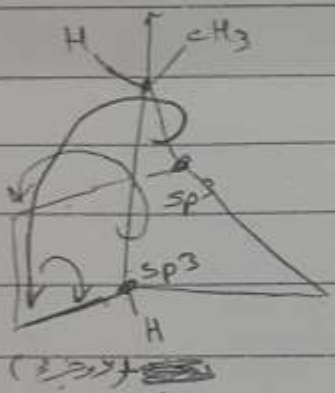


حفظ باشد

Supra - Supra



حالت اولیه

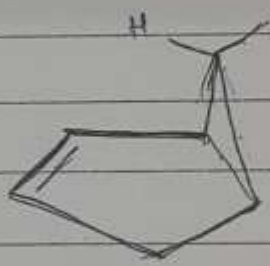


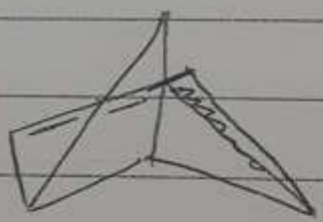
(لازم نیست)

حالت نهایی X

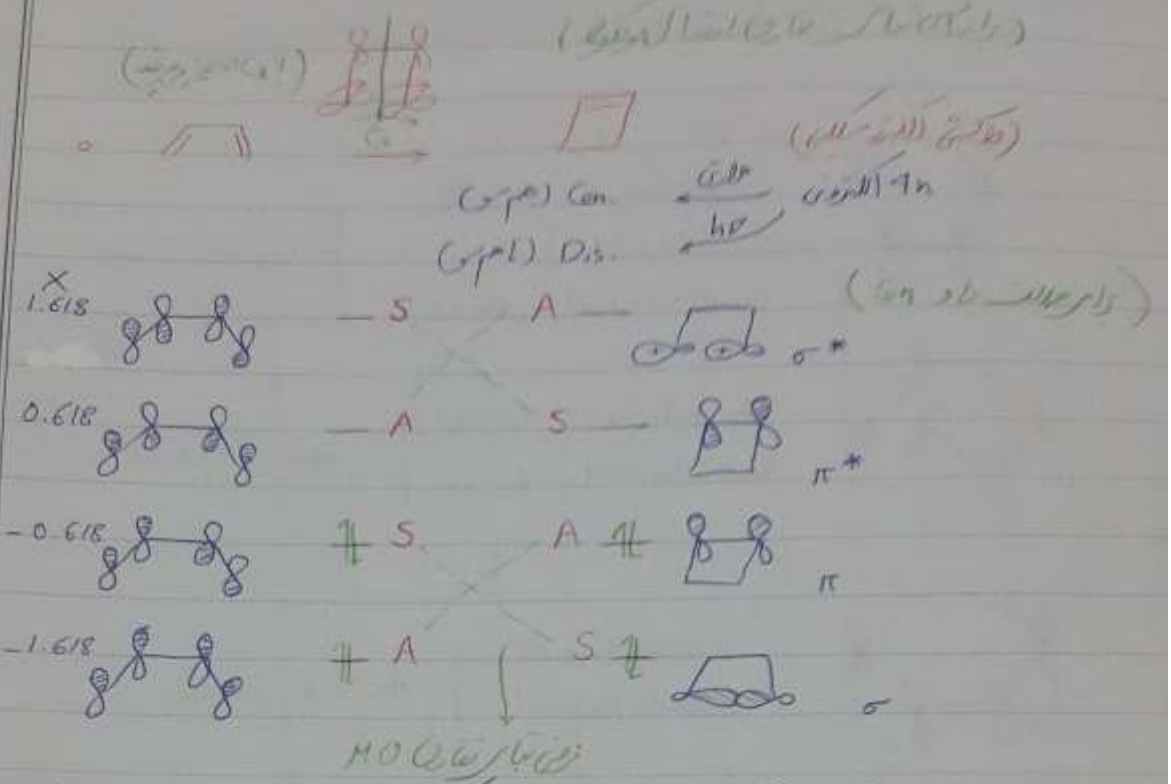
نیازی به حفظ است

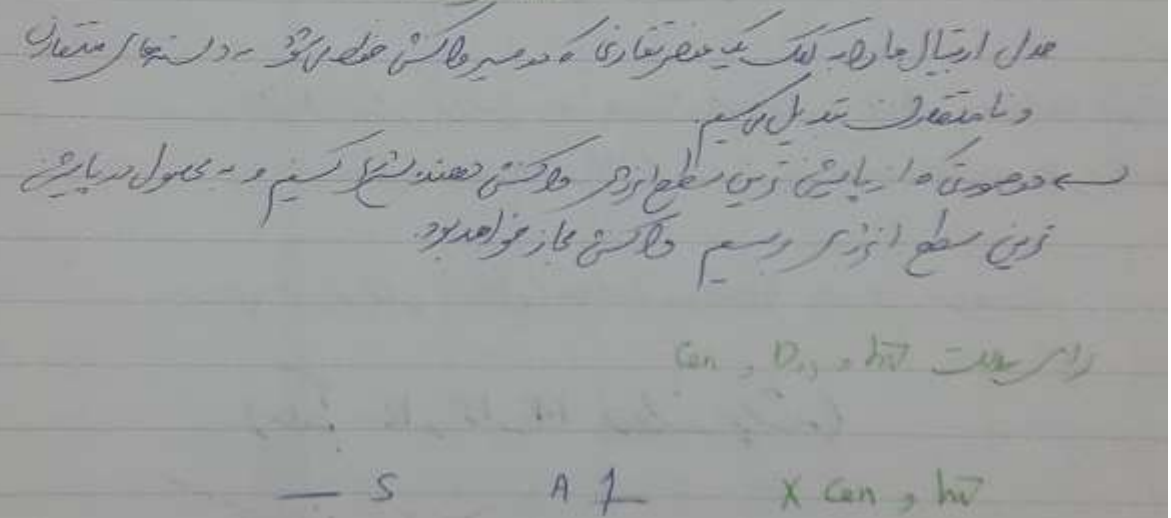
حالت وسطی





Sina


1.618
0.618
-0.618
-1.618
S
A
MO


X Can , hv

Year Month Day

Subject

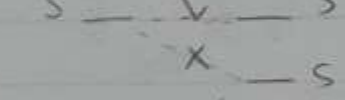
حالت دوم که در حالت پایه اشغال شده دومین اوربیتال مولکولی و اکسیژن سینگلت است

A	A
S	A
A	S
S	S

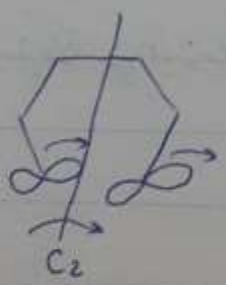
اساس این روش:

۱- تقارن MO ها در طول واکنش ثابت می‌ماند

۲- خطوط هم تقارن یکدیگر را قطع نمی‌کنند

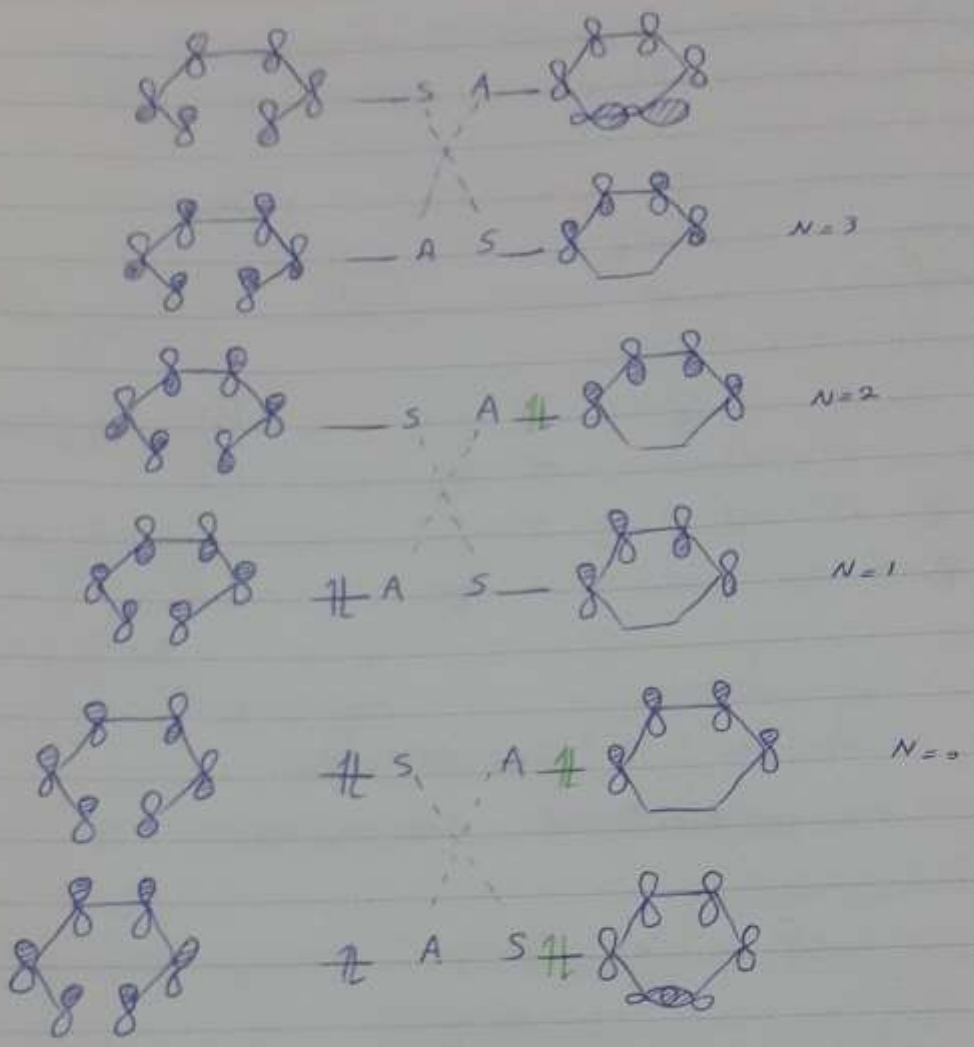


(ΔE بین سطوح اوربیتالی باید کمترین مقدار باشد)



50

Year Month Day Subject



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

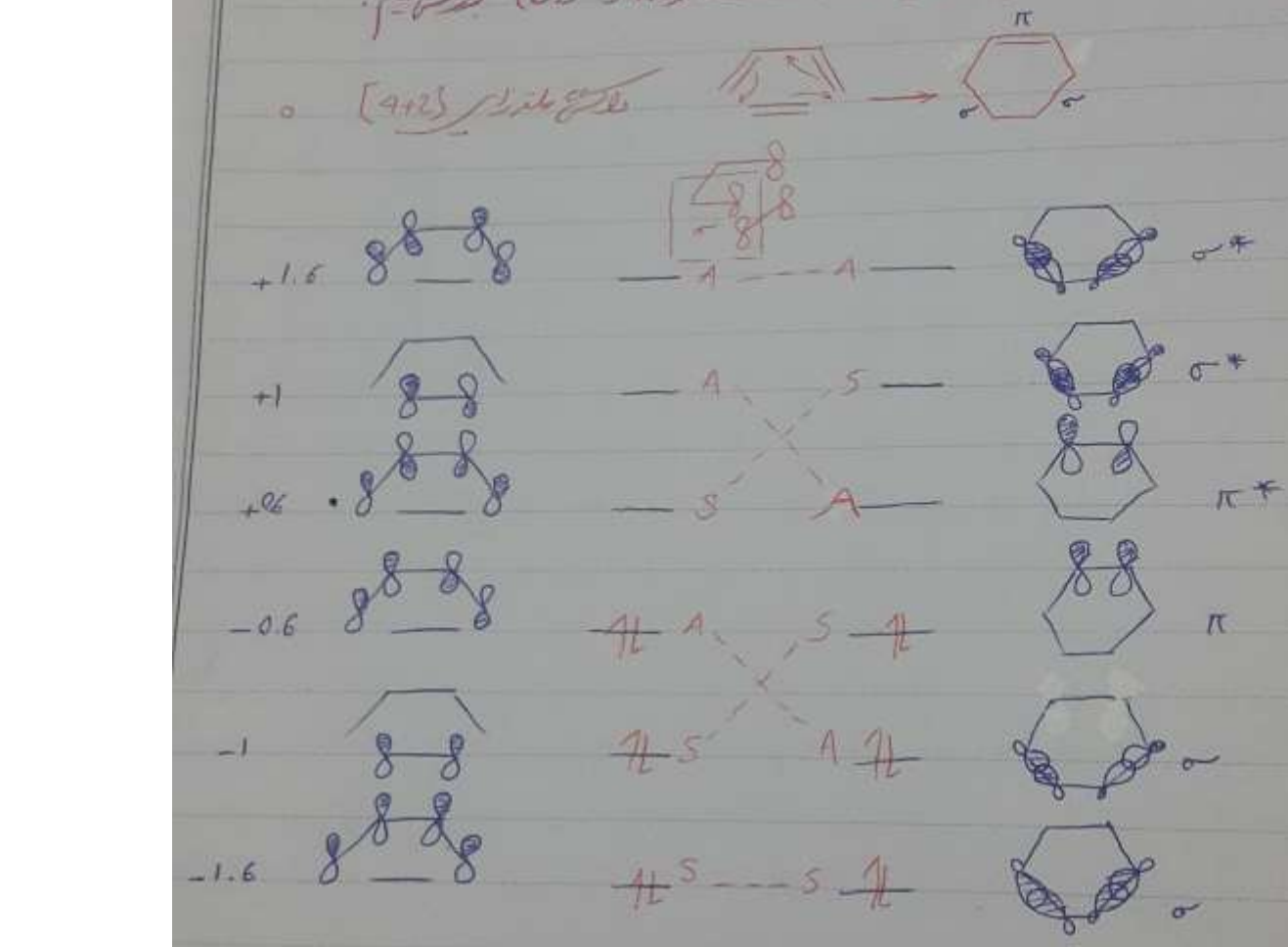
تذکر ← همین ماکرو با درج صفت خط زیر مجاز می‌گردد.
(Con, hr)

Δ , Dis ← این ماکرو مجاز می‌باشد

Subject :
Year Month

Year Month Day
Subject

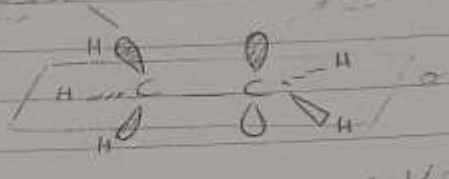
تمرین سه عنصر نکاتی مانند صفت (Ds ، hv) بیان کنید.

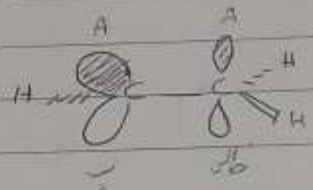


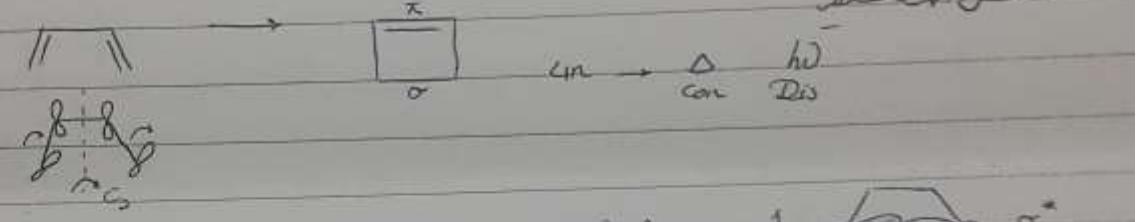
S-S رول زیاد در عنصرهای مانند اکسیژن.
S-S Con < Δ ، مجاز است.

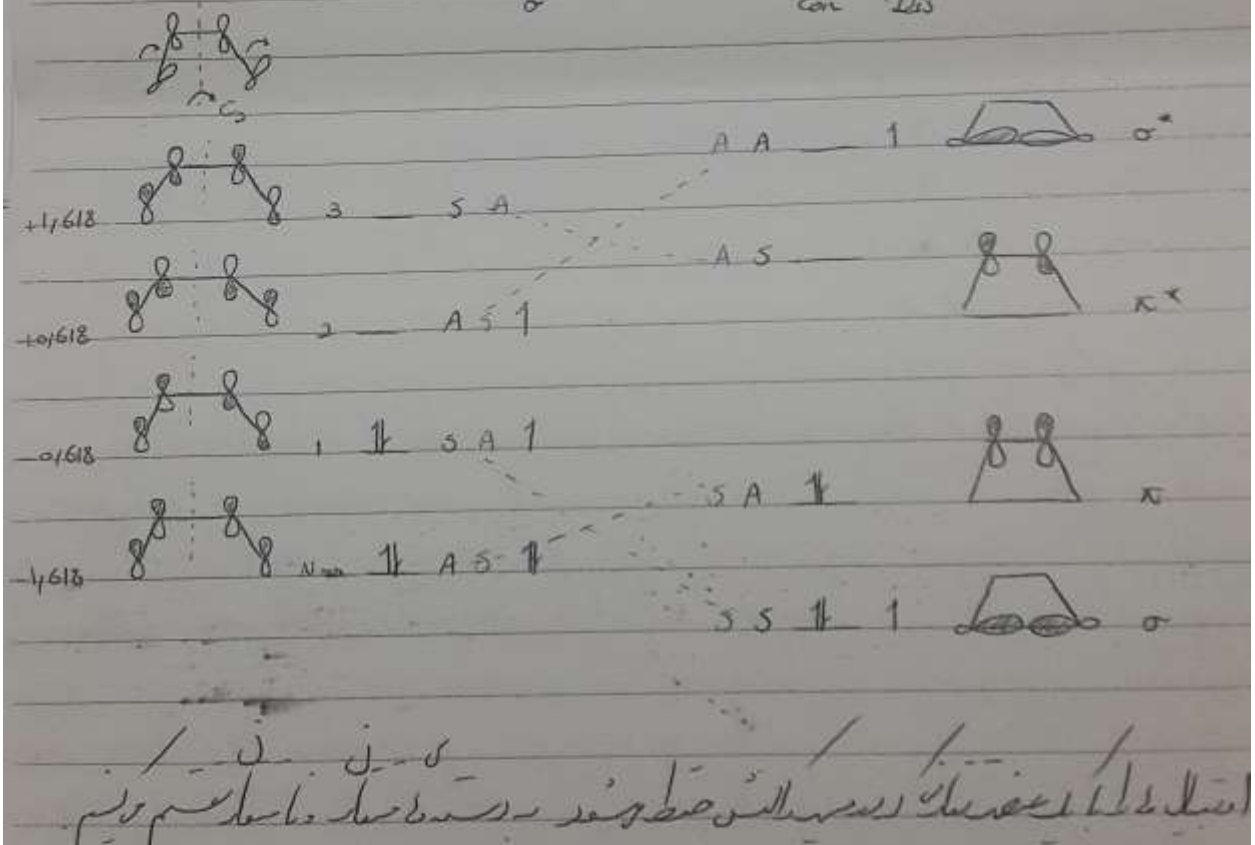
D → (Donor)

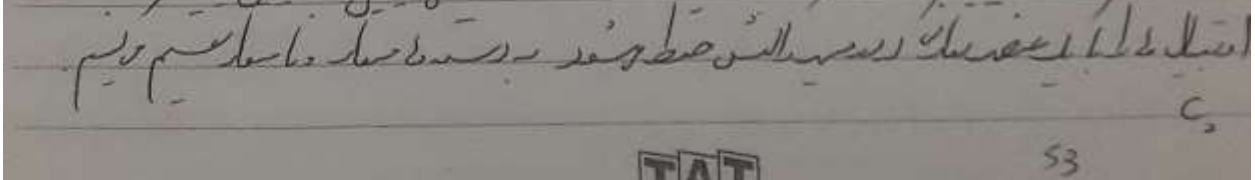
حلقه هفدهم و نوزدهم ←











TAT

همانطور که الکترون‌ها و اوربیتال‌ها تقارن و سطح انرژی یکسانی دارند با هم همپوشانی و ارتباط برقرار می‌کنند

طبق قوانین انتخاب گفته شده باید تقارن از ابتدا تا انتها حفظ شود

اگر ماده اولیه ابتدا و سطح انرژی را داشته باشیم و محصول هم در حالت پایه باشد ← مجاز است.

اگر همه الکترون‌ها در حالت پایه ماده اولیه از اولین حالت برانگیخته در هم. (با همبستگی ماده اولیه) پس عدم انجام می‌شود.

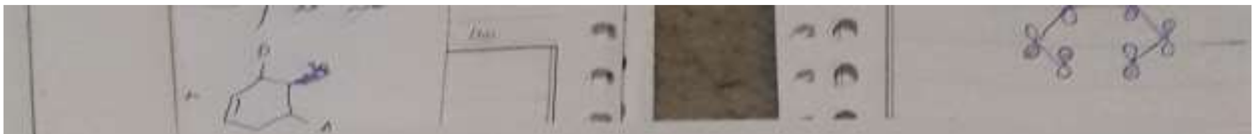
اگر واکنش را diaralalay رسم کنیم، عدم تقارن‌ها است. (با تقارن ماده اولیه)

	— A	A —	
1	— S	A ⥮	1
1	⥮ A	S —	1
⥮	⥮ S	S ⥮	⥮
در حالت نوری	در حالت حرارتی		
مجاز	غیر مجاز		

در مسیر واکنش خطوط ارتباط باید بدون برخورد باشند، خطوط هم تقارن یکدیگر را قطع نمی‌کنند و باید سطح انرژی‌ها تقارن یکسان داشته باشند.

در حالت نوری هم ماده اولیه در اولین حالت برانگیخته است و هم محصول ← مجاز

حالات دیگر آن را بررسی می‌کنیم.



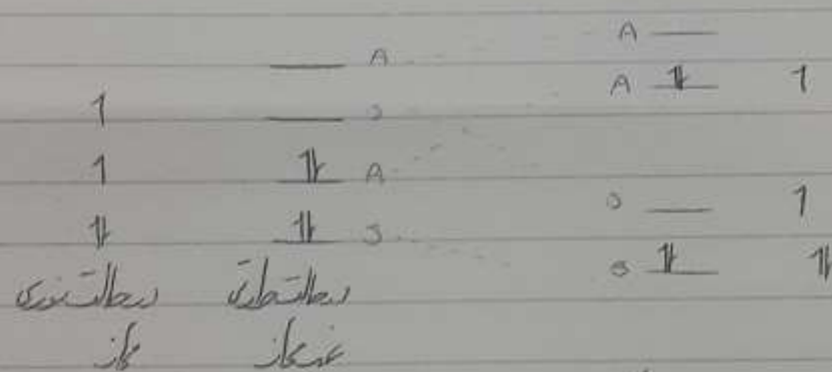
همانطور که الکترون‌ها را بر اساس تقارن و وضعیت انرژی مرتب می‌کنیم یعنی به ازای هر یک رسم

خطوط برای اوربیتال‌های مولکولی باید تقارن از ابتدا تا انتها حفظ شود

اگر ماده اولیه بر اساس تقارن و وضعیت انرژی را مرتب کنیم و محصول هم در حالت پایه باشد ← مجاز است.

اگر بخواهیم نمودار رسم کنیم ماده اولیه را در اولین حالت برانگیخته قرار دهیم. (با جذب نور انجام می‌شود)
پس غیر مجاز می‌شود.

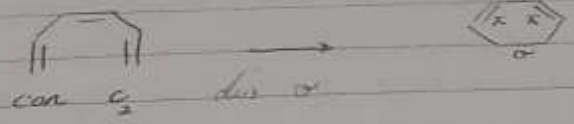
اگر حالت را diaralalay رسم کنیم، غیرمجاز است. (با گرما انجام می‌شود)



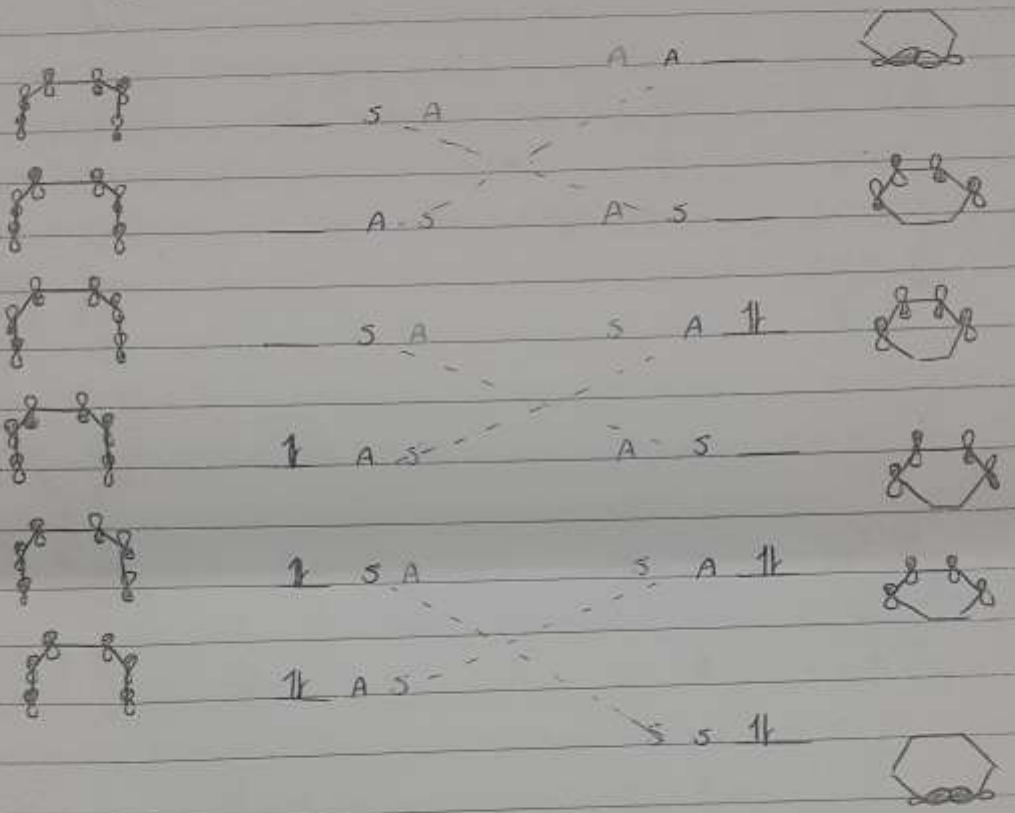
در مثلث پایین خطوط ارتباط باید مستقیم باشند خطوط هم تقارن یکدیگر را قطع نمی‌کنند و باید
سطح انرژی‌ها تشابه داشته باشند.

در حالت نوری هم ماده اولیه در اولین حالت برانگیخته است و هم محصول ← مجاز

حالا تئوری آن را بررسی می‌کنیم.

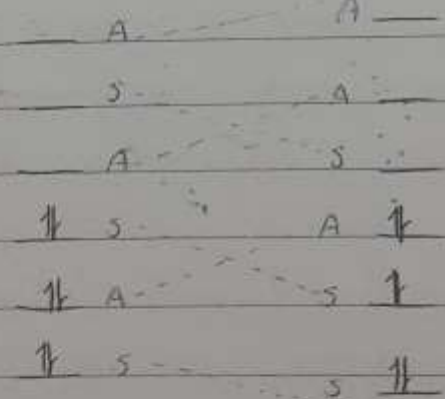


con C_2 dis σ



con , Δ ← غیرجاذ hD ← جاذ

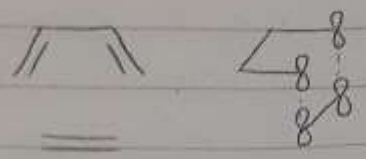
dis , Δ ← جاذ hD ← غیرجاذ



TAT

- برای هیدروکربن‌های حلقه‌ی cis - trans داریم که:

والنس طوری:



ارتو محصولات
حالت سنتز است

supra supra

A

A

A

S

S

A

A

S

S

A

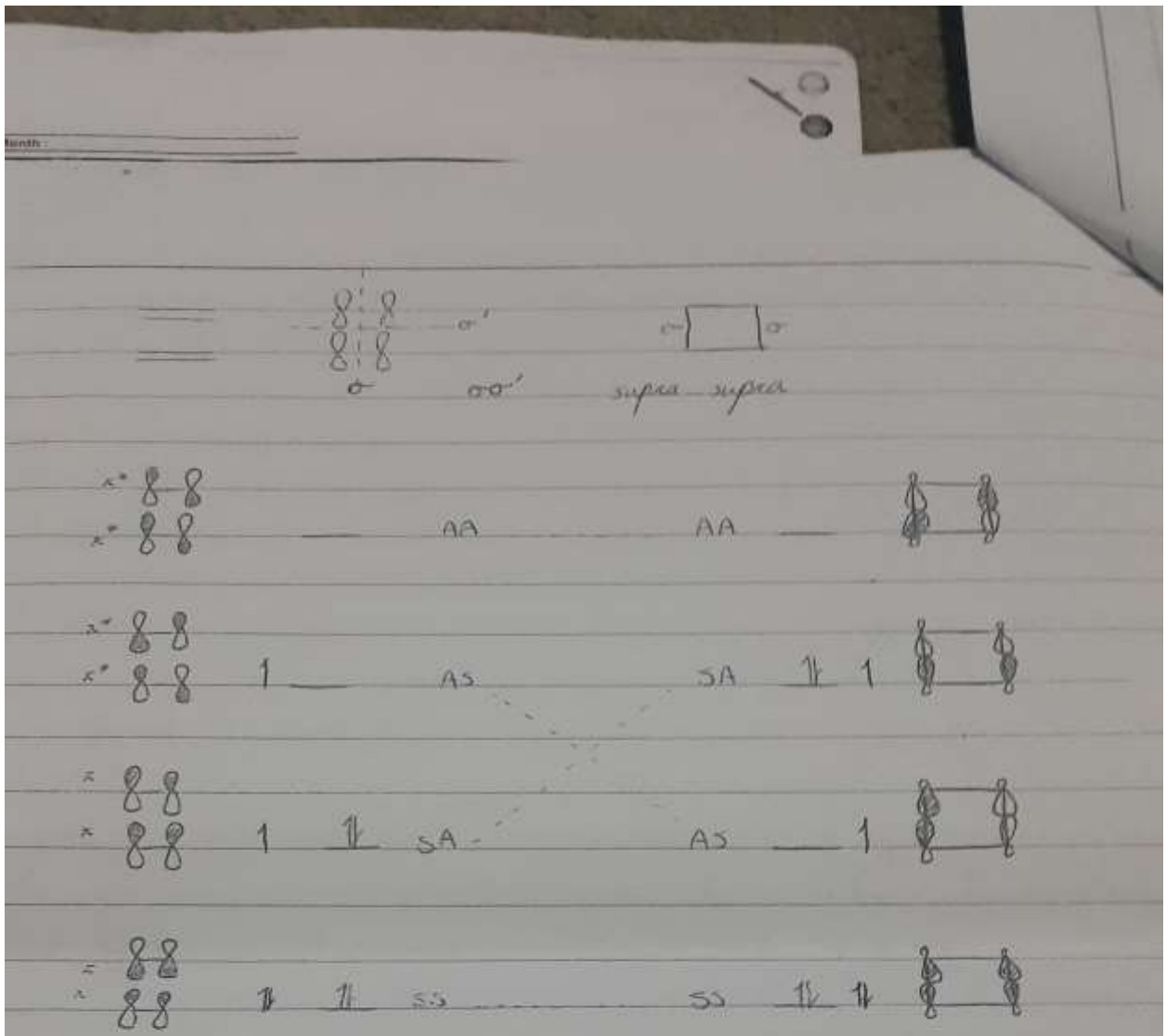
S

S

سوپرا سوپرا حالت ← مجاز

همین والنس را در صفت تنه‌ی رسم کنید.

TAT



Frontier orbital interactions

LUMO , HOMO

Lowest unoccupied highest occupied

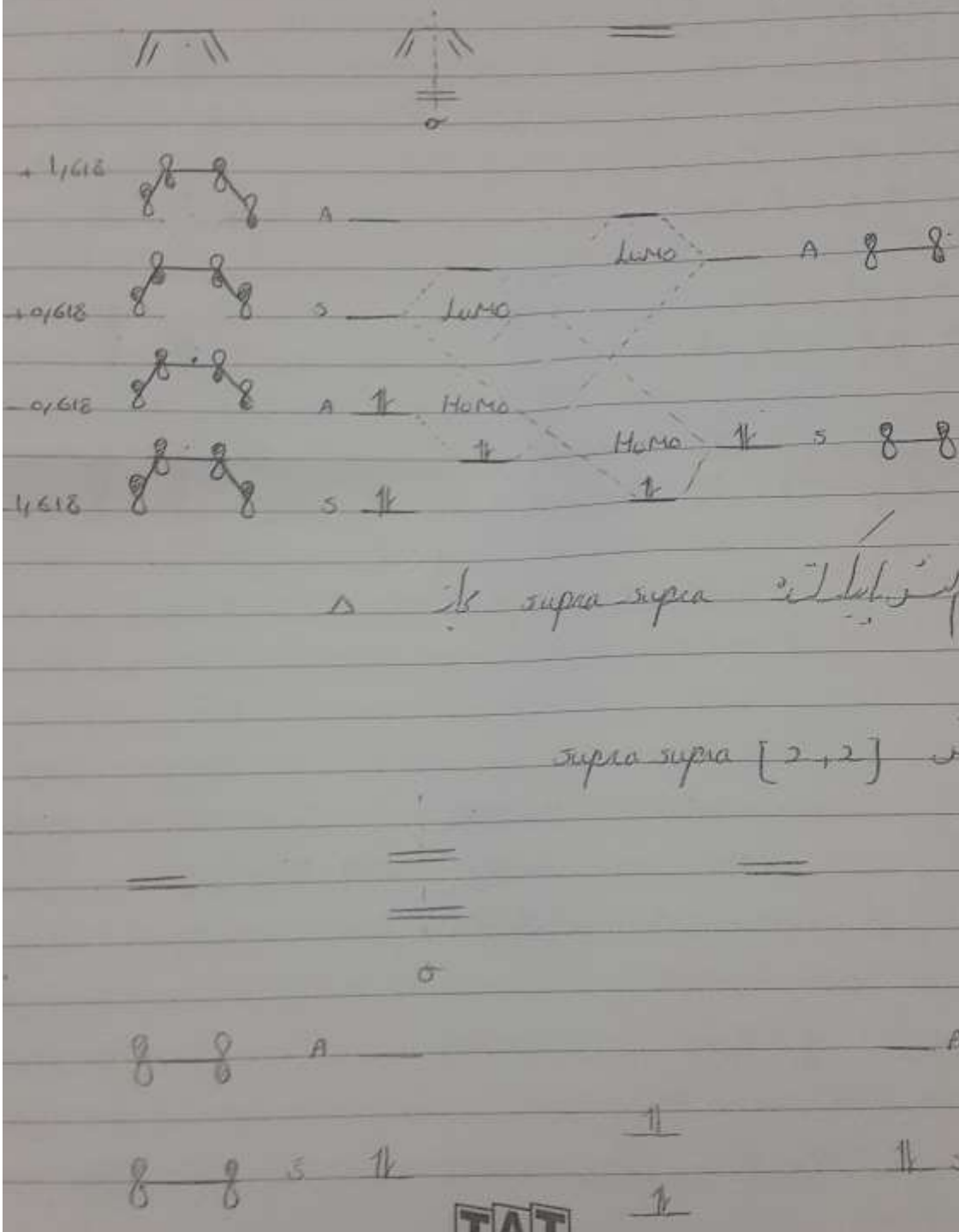
LUMO

HOMO

57

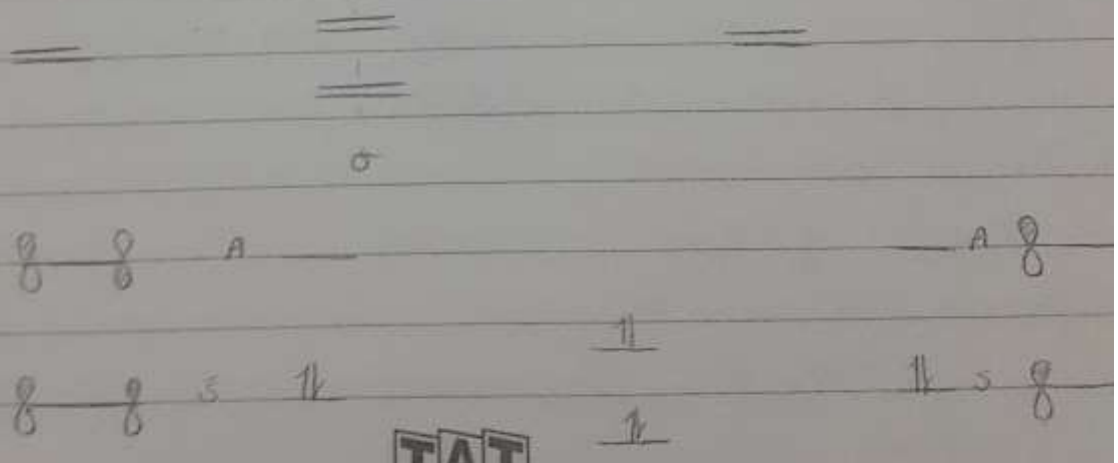
زمینه برهم‌کنش بین دو سامانه بهم‌کنش HOMO / LUMO

مثلا واکنش [4+2]



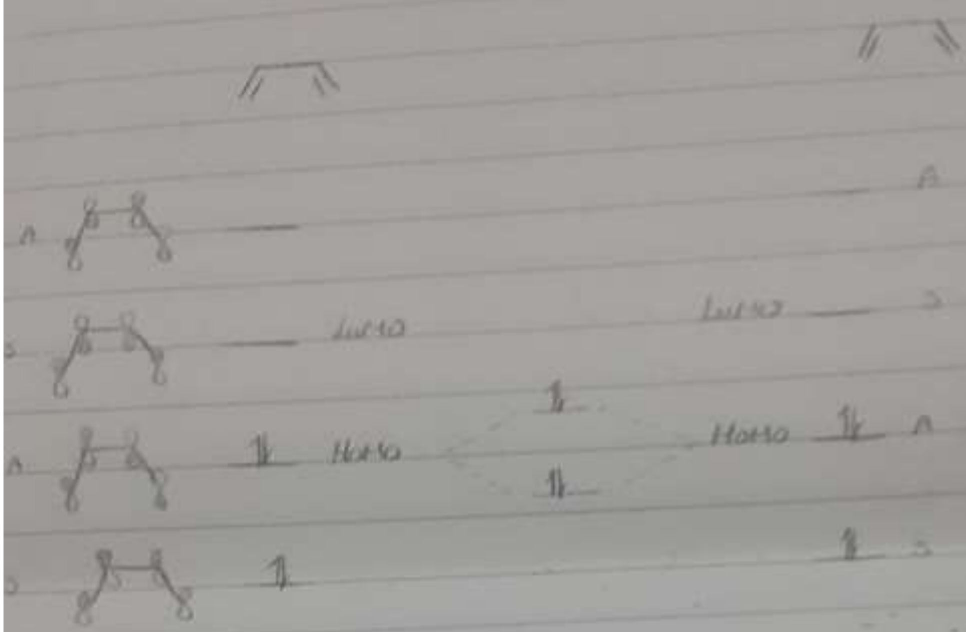
برهم‌کنش‌هایی که supra-supra هستند

واکنش [2+2] supra-supra



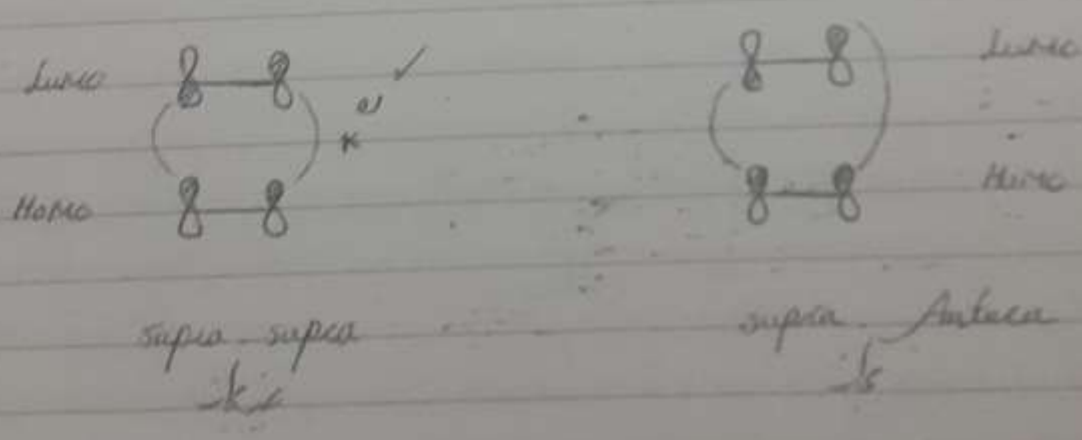
[illegible] Lumo . Homo [illegible]

[illegible] supra supra [4+4]



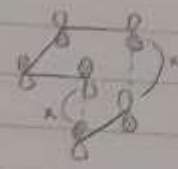
[illegible]

[illegible]
[2+2] [illegible]



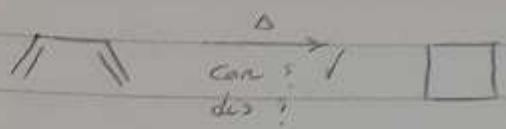
TAT

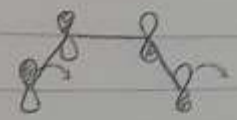
[4n+2]



Homo

supra supra → نعكاس





Homo

حلقة ← Homo

Nude ← con

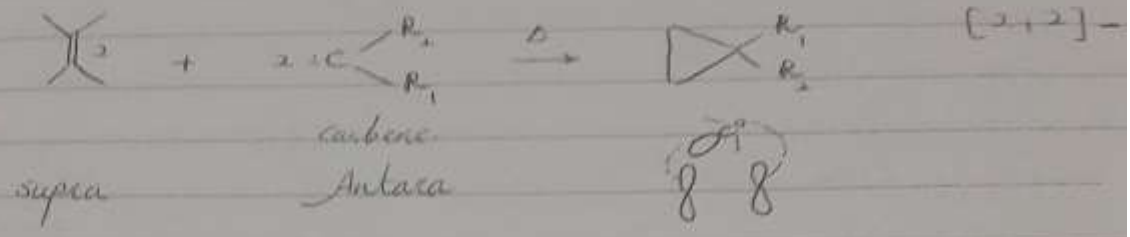
	△	hD
4n	con	des
4n+2	des	con

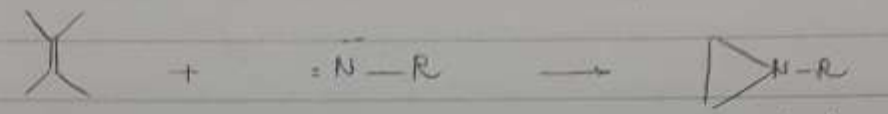
	△	hD
	S-A A-S	S-S A-A
4n		
4n+2	supra-supra A-A	S-A A-S

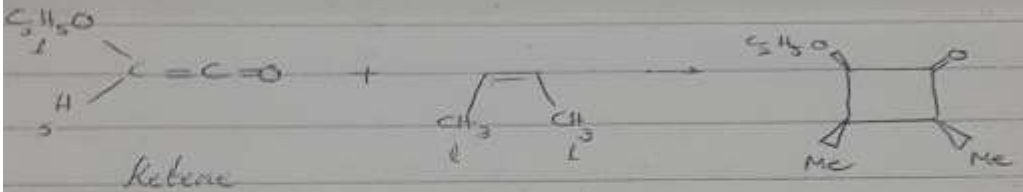
TAT

pericyclic کا مطلب والی ری

والی ری ایکشن جس میں ایک بانڈ ٹوٹتا ہے اور ایک بانڈ بنتا ہے ایک ہی ٹرانزیشن سٹیٹ میں ہوتا ہے concerted کہلاتا ہے



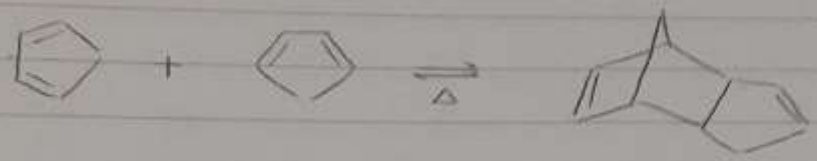


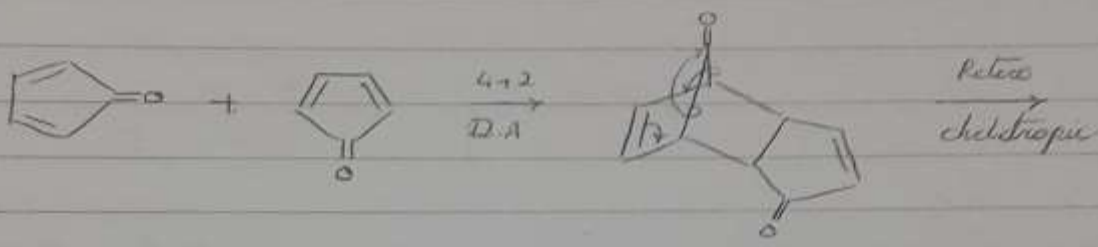


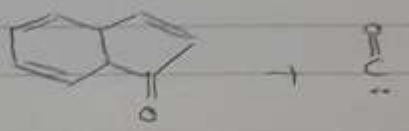
والی [2+2] عام طور پر ایسی عام مثال ہے جو اوپر دی گئی ہے

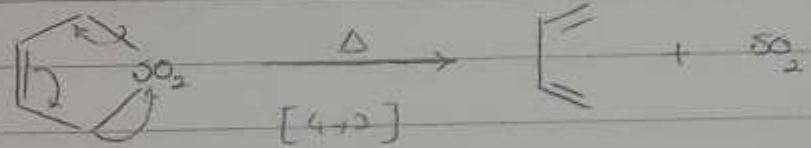
والی [4+2] ڈائلز الڈر ری ایکشن کہلاتی ہے اور یہ concerted ری ایکشن کی ایک اور مثال ہے

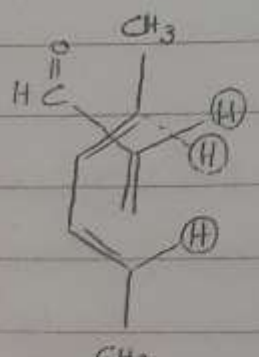
TAT



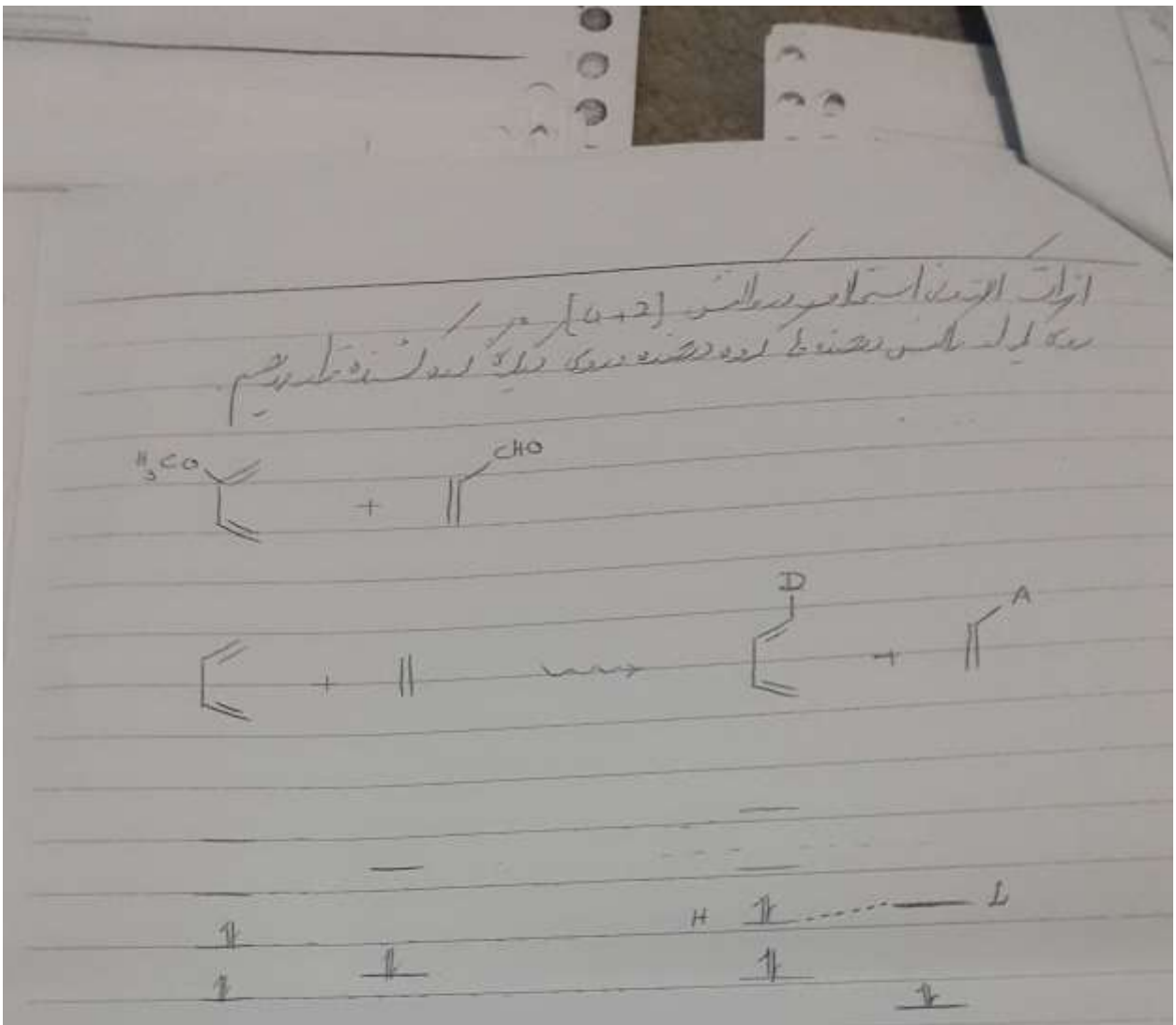

4+2
D.A
Retro
cheletropic




SO_2
Δ
[4+2]
cheletropic
SO_2


CH_3
HC
H
H
H
CH_3

TAT


H3CO
CHO
+
D
A
+
+
H
L

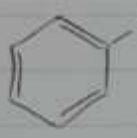
Year Month Day Subject

جلسه نوزدهم ←

ابزارهای بررسی مکانیسم واکنش ها

۱- استفاده از معادله Hammett

← به کمک این معادله تأثیرات الکترونی استخلاف بررسی و مکانیسم بعضی واکنش ها (الکترون دهنده یا الکترون کشنده بودن)



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

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

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

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

Subject :

Subject Year Month Day

این مقدار برای وقتی اختلاف ها تغییر خواهد $\log \frac{K_x}{K_H}$ = ρ شد و کاربرد اختلاف نداشتند (σ_x)

درصورتی که اختلاف H باشد، σ_x صفر خواهد بود. $(K_x = K_H)$

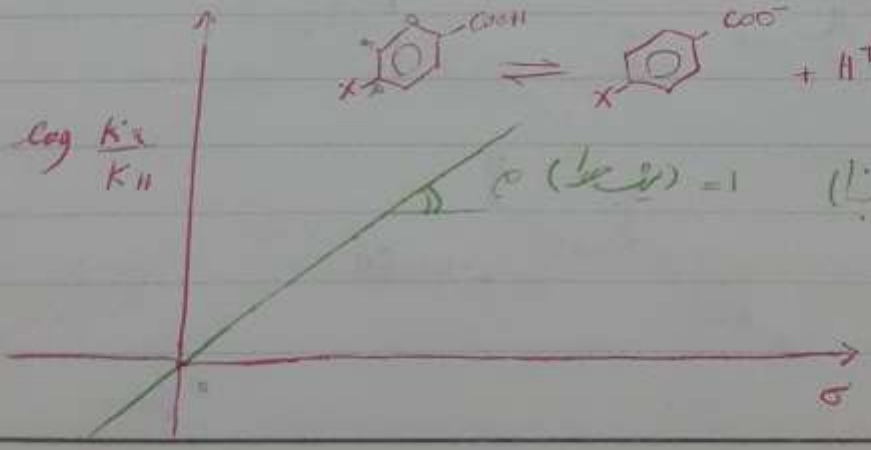
درصورتی که اختلاف الکترون کشنده باشد $\sigma_x > 0$ خواهد بود. $(K_x > K_H)$

درصورتی که اختلاف الکترون دهنده باشد $\sigma_x < 0$ خواهد بود. $(K_x < K_H)$

اثرات الکترونی شامل اثرات القایی و رزونانسی خواهد بود.

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

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

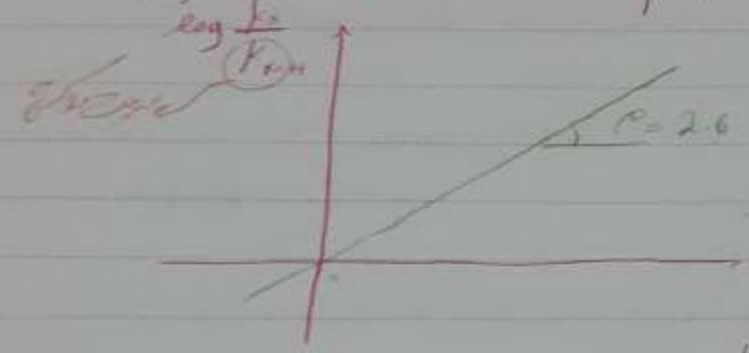


Year Month Day Subject

هم ثابت واکنش است.

هیدرولیز پروتون هم در محیط اسیدی و هم قلیایی انجام می‌شود

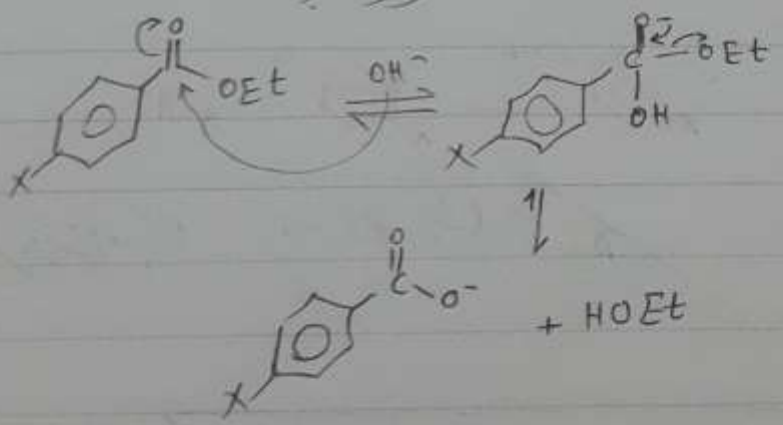
← ما در اینجا بررسی می‌کنیم که هیدرولیز در محیط قلیایی انجام می‌شود



(phCOOH ⇌ ph(COO⁻ + H⁺))

← ثابت‌های الکترونی برای هر واکنشی از یک نوع می‌باشد، هم واکنش هیدرولیز و هم واکنش اسید و باز.

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



Subject :

Subject Year Month Day

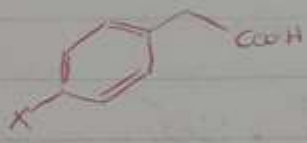
هرچه واکنش از حالت اولیه به حالت آنیون الکتول حلقوی ناپایدارتر باشد، واکنش از سینتیک کاتیونی (یون کربنیوم) کمتر باشد، هرچه بیشتر خط راست‌تر می‌شود یعنی با تغییر ساختار تأثیرات متفاوت‌تری روی سرعت واکنش اتفاق می‌افتد. هرچه m بیشتر باشد حساسیت واکنش به تأثیرات الکترونی استخلاف بیشتر خواهد بود.

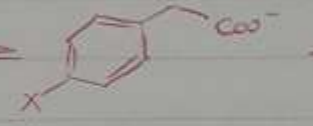
← بررسی علامت m

← m همواره با حفظ علامت مثبت یا منفی باشد.

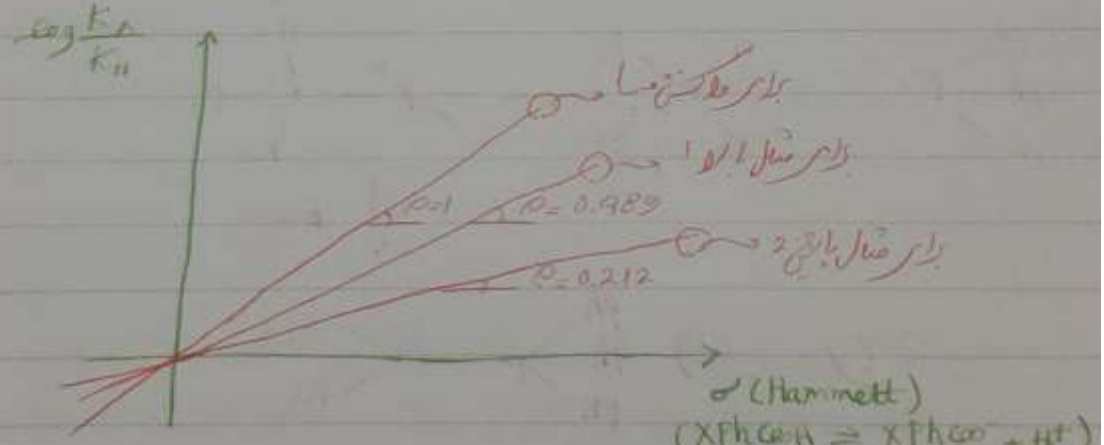
← از نظر مقدار هرچه قدر |m| بزرگتر باشد حساسیت واکنش به اثرات الکترونی استخلاف بیشتر است.

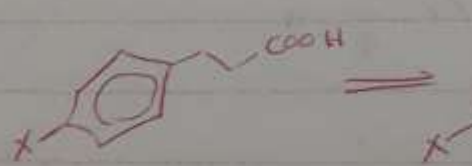
← برای برخی واکنش‌ها ممکن است m=0 باشد یعنی اثر این استخلاف بر واکنش به اثرات الکترونی استخلاف بستگی ندارد

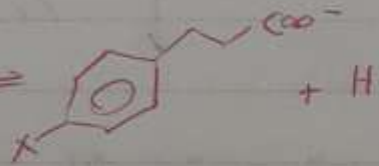




واکنش ۱







واکنش ۲

← هرچه فاصله گروه سایت واکنش (COOH) نسبت به اتصالات شرایط بیشتر باشد گروه الکترون‌کشنده قوی‌تر

کشندگی ↑ قوی‌تر

← گروه +M

← وقتی گروه +M است یعنی اتصالات الکترون کشنده‌ی را افزایش می‌دهند

← وقتی گروه [illegible] است یعنی اتصالات الکترون دهنده‌ی را افزایش می‌دهند

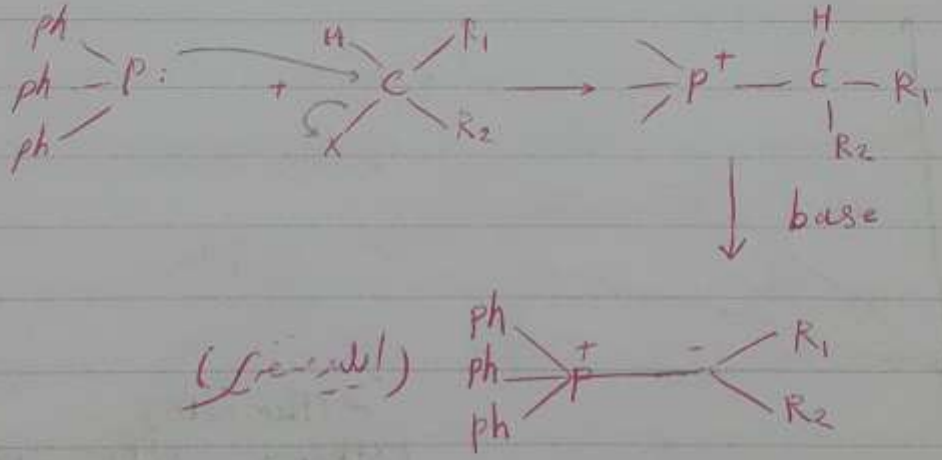
← وقتی گروه +M است یعنی در حالت کلی نسبت به ماده اولیه الکترون‌ها بیشتر است.

← وقتی گروه -M است یعنی در حالت کلی نسبت به ماده اولیه تعداد الکترون‌ها کمتر است.

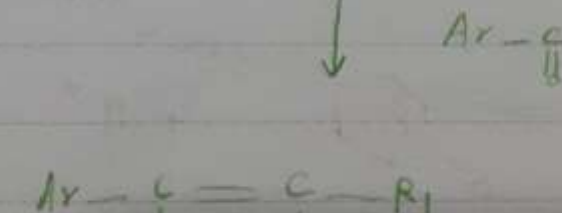
← به طور کلی وقتی گروه +M است در حالت کلی بخشی بار منفی دارد.

← وقتی گروه -M است به طور کلی بخشی بار مثبت دارد.

← ۵ واکنش ویتیگ

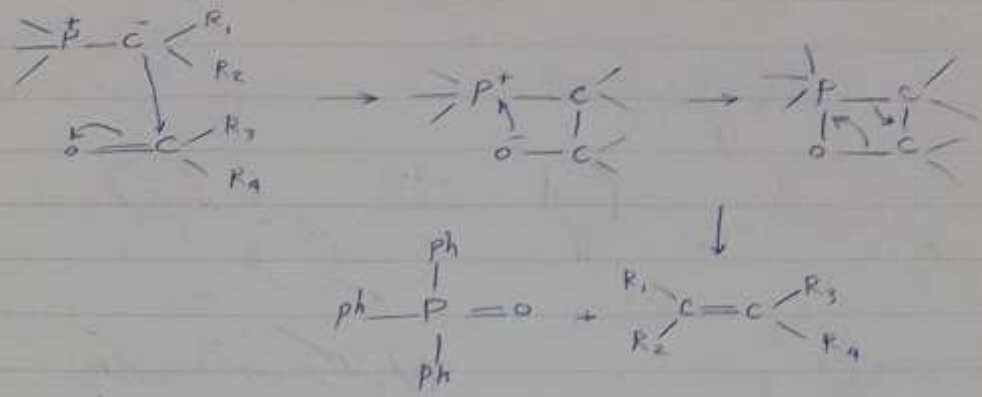


(ایلید عنصری)

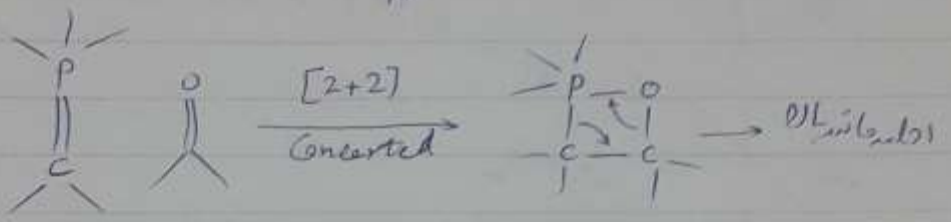


سه مکانیسم شکل گیری الکن از ایلید و آلدهید یا کتون

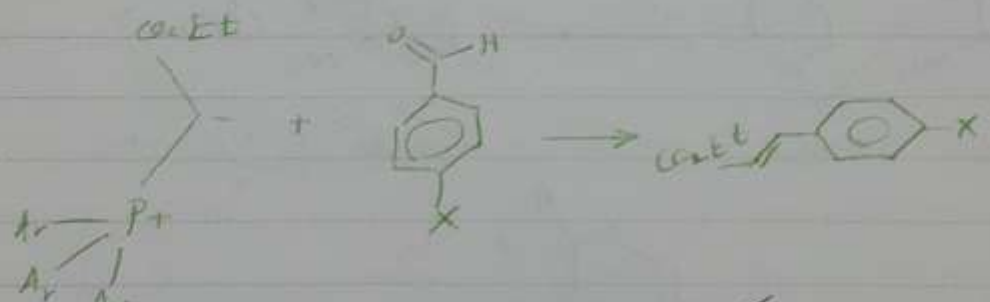
①



②



سه یکی از راه های بررسی مکانیسم واکنش و تشخیص آن استفاده از معادله ی Hammett است

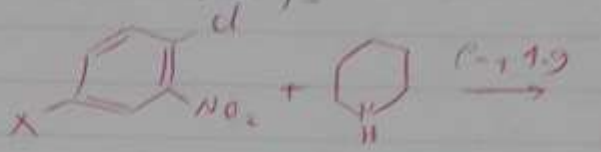


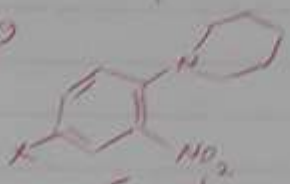
سه برای بررسی واکنش باید تعدادی از X ها روی آلدهید تغییر دهیم و برای آن مقدار σ و ρ را محاسبه کنیم

سه ρ برای این واکنش +2.7 شد که نشان می دهد مکانیسم از مسیر اول انجام می شود که شکل گیری هر دو پیوند

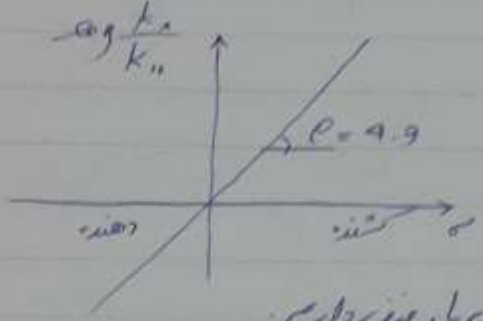
- واکنش‌هایی که در آن یک NH و نیتروژن کربونیل دارد می‌دهد واکنش داده‌اند. (افزایش NH به گروه کربونیل)

(مکانیسم افزایشی حذفی)

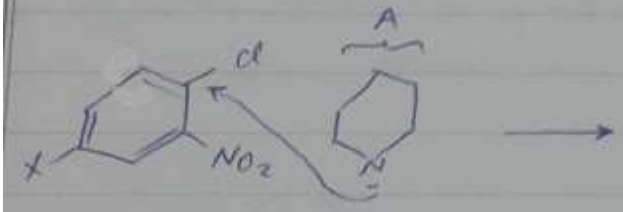




(واکنش حاکمیتی نوکلئوفیلی)

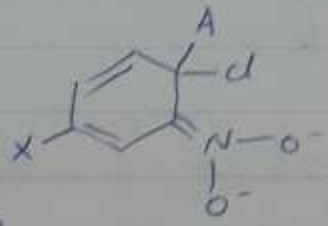


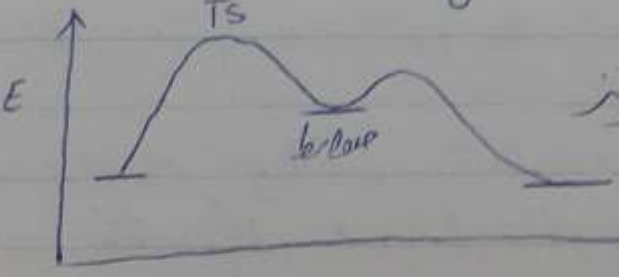
- مرحله سنان‌کننده در TS بخش بار منفی داریم.



(حدواسط)

NO_2 به پخش بار کمک می‌کند.

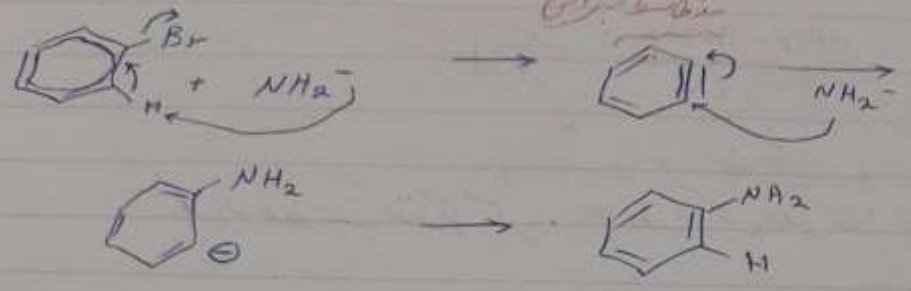


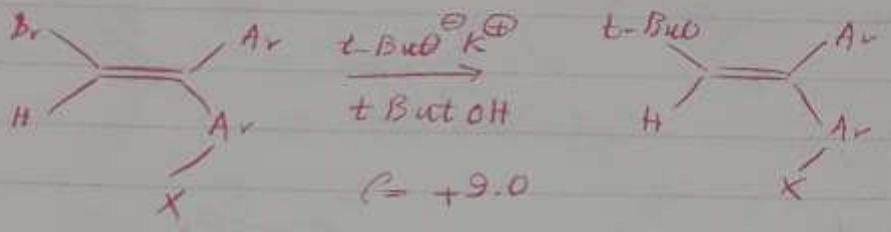


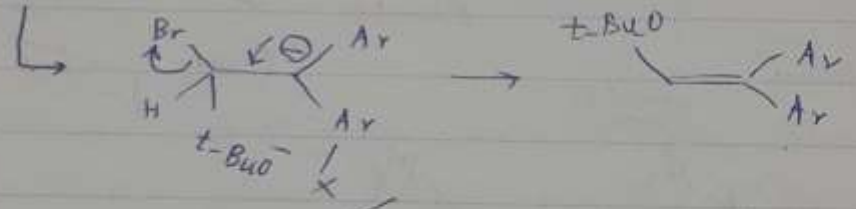
- پایداری حدواسط، TS آن نیز پایدار می‌کند (پذیرفته‌ها)

پیشرفت واکنش

← تمرین: مکانیسم حذفی از این برای حلقه‌ی بنزین (دهکتی بنزاین)

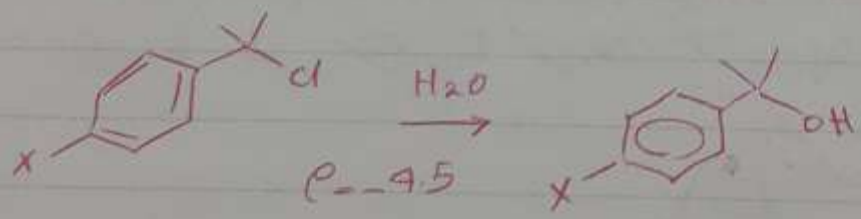




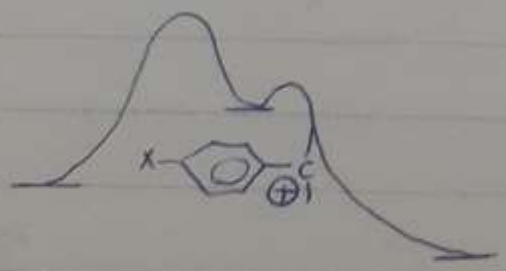


(مکانیسم افزایشی - حذفی آلکن‌ها)

← ρ منفی

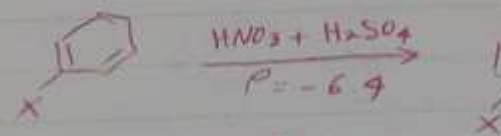


مکانیسم مربوط به S_N1 و...



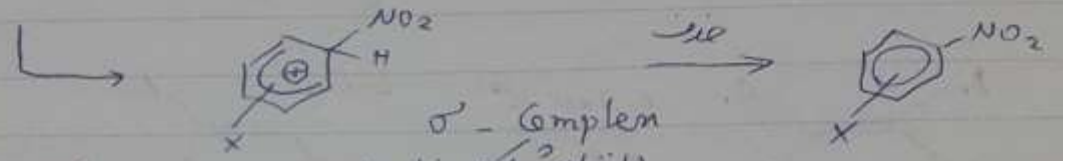
Year Month Day Subject

○ مکانیسم نیترو دی سله کردن



(حساسیت × منفی نیت)

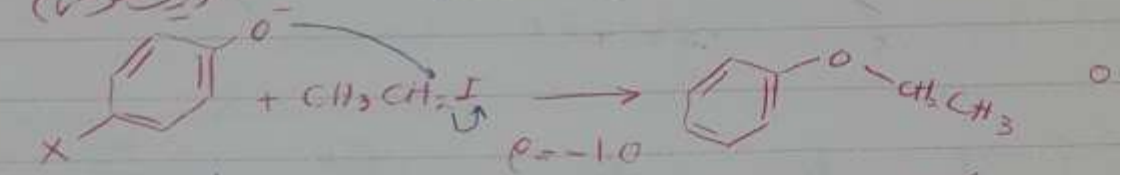
بنابراین به صلاحیت کننده کم کنید. × دارد که NO_2 کدا باشد



σ - Complex

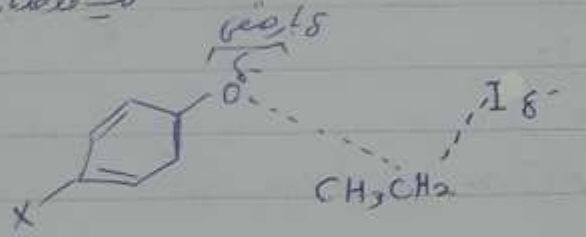
(افزایش الکترونیلی)

(یون متوکسی)



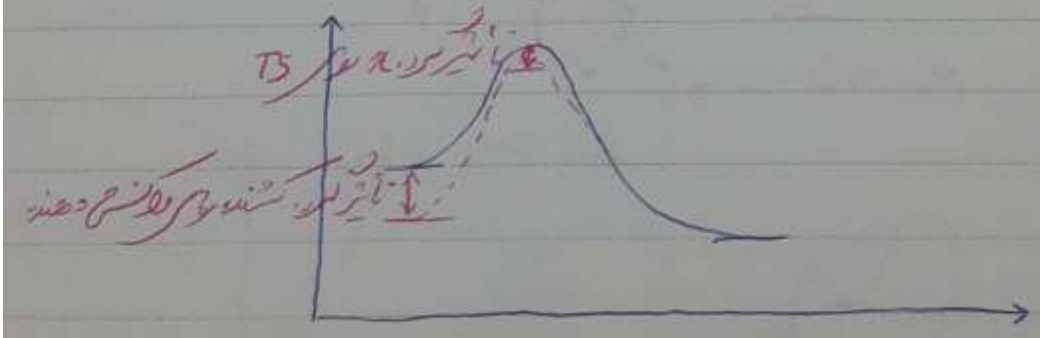
یک واکنش مرحله ای

(مکانیسم SN_2)

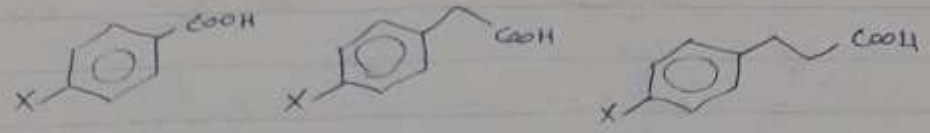


← پس با منفی کاهش پیدا کرده در TS ،

← یون متوکسی با کربن های کشنده بیشتر واکنش می دهد در TS .

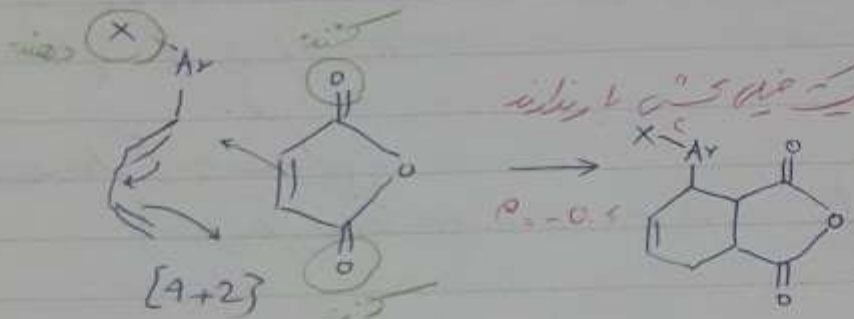


(هرچی به اتوت الکترون استخلاف داشته باشید)



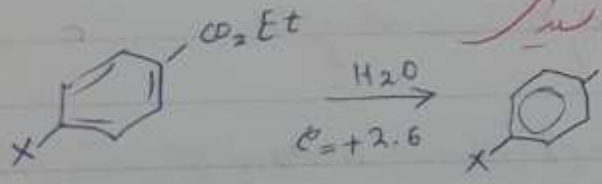
$\rho = 1$ $\rho = 0.489$ $\rho = 0.212$

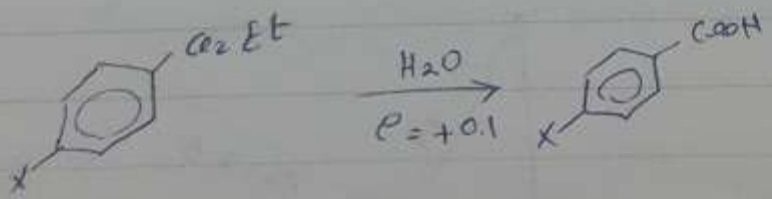
X در موقعیت مناسبی نیست که تأثیر الکترون دهندگی رزونانسی خود را بر سایت واکنش بگذارد.



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

هیدرولیز استر در محیط بازی





- در یک واکنش تمام مراحل قبل از آن در شکل معادله سرعت تاثیر دارند.
- با بررسی معادله می توان گفت کدام الکترونفیل آسان‌تر و سریعتر واکنش می‌دهد.

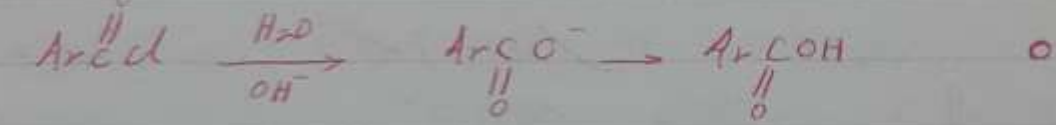
- معادله هامت چیست؟

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma$$ (شکل خطی معادله هامت)

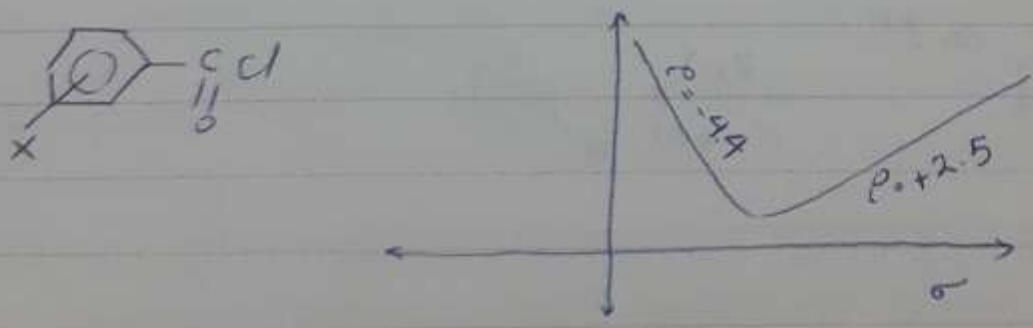
- معادلات هامت غیر خطی نیستند

None linear Hammett equation

- علت برای واکنش شکل معادله به صورت خطی نیست.

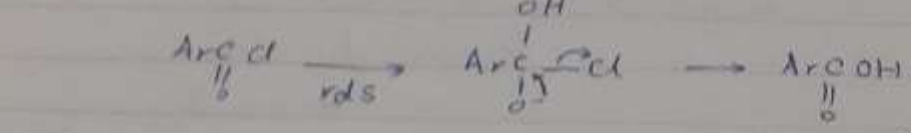


افزایش ρ با کمتر شدن الکترونفیل است با ρ حدود ۲ تا سه.

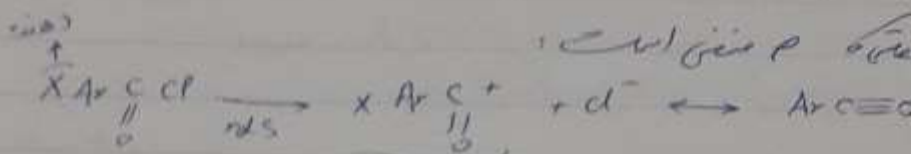


اثر الکترون دهندگی، سرعت واکنش را کند کرده و اثر الکترون کشندگی سرعت واکنش را زیاد می‌کند

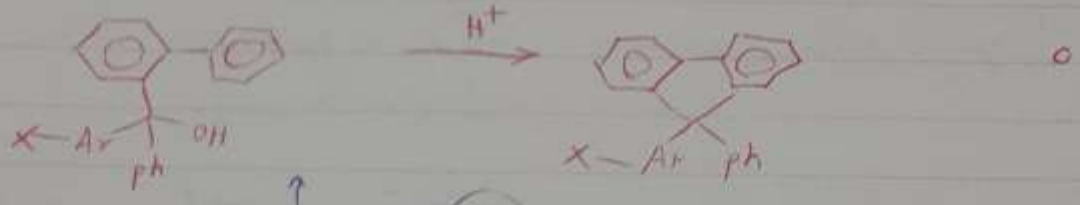
در مثالی که زده شد $\rho = 2.5$ مطابق همین است که انتظار داشتیم:

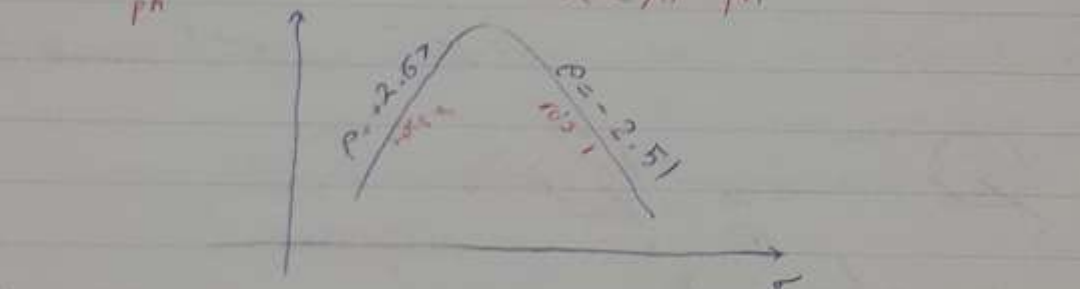


برای حلقه‌ای که ρ منفی است:

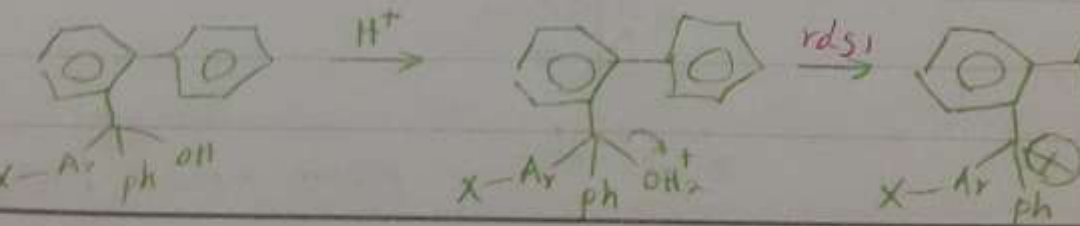


یون بنزیلیوم





اثر الکترون کشندگی به سمت بالا باعث تغییر انرژی فعالی x تغییری در مرحله rds ایجاد می‌کند یعنی مکانیسم تغییری نمی‌کند و rds جابجا می‌شود



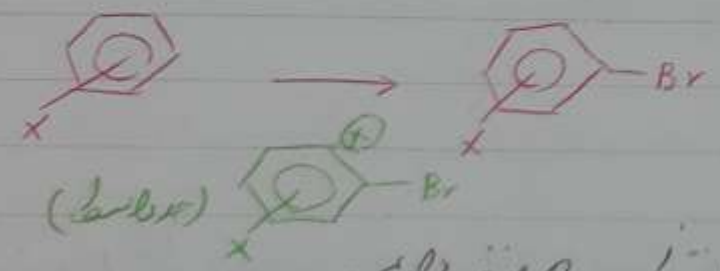
Year Month Day Subject

در مرحله rds1 :
دهنده : بیشتر باشد واکنش سریعتر انجام میشود.
کشنده : (p منفی)

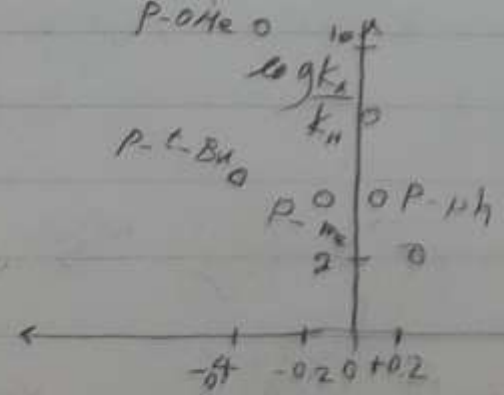
در مرحله rds2 :
دهنده (p مثبت)
کشنده : بیشتر باشد واکنش سریعتر انجام میشود.

بطور کلی ←
وقتی X ها خیلی کشنده باشند rds1 خیلی کندی میشود و تعیین کننده سرعت واکنش میشود
وقتی X ها دهنده تر باشند rds2 خیلی کندی میشود و تعیین کننده سرعت واکنش خواهد بود.

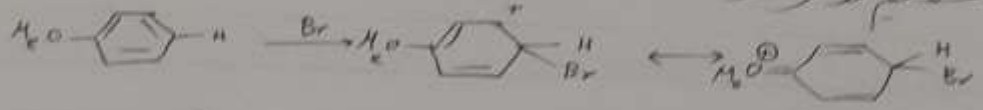
← $+\sigma$, $-\sigma$

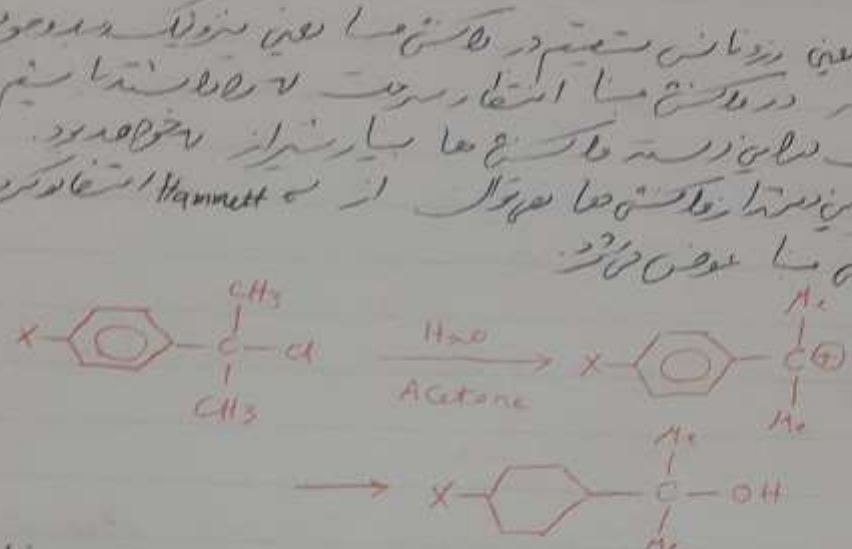


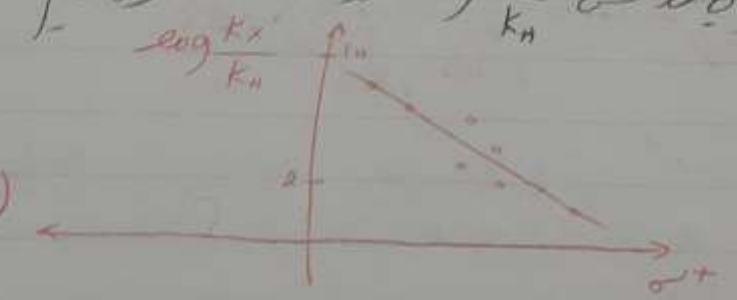
برای این واکنش اشتقاد p منفی داریم :



$ph\,COOH \rightarrow ph\,COO^- + H^+$

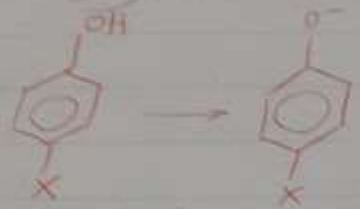



CH3
CH3
H2O
Acetone


(برای سدآ قبلی)

Subject
Date

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



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

دسته سوم واکنش‌هایی هستند که در آن‌ها اثرات فضایی استخلاف نیز در نظر می‌گیرند برای این نوع واکنش‌ها داریم:

ثابت فضایی استخلاف

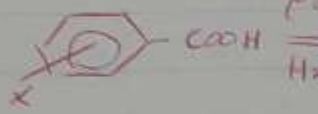
$$\log \frac{k_x}{k_H} = \rho\sigma + \delta E_s$$

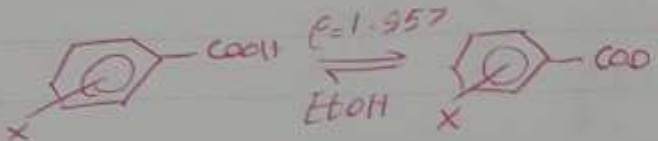
(معادله تافت)

ثابت واکنش

حساسیت واکنش به اثرات فضایی استخلاف

مثال

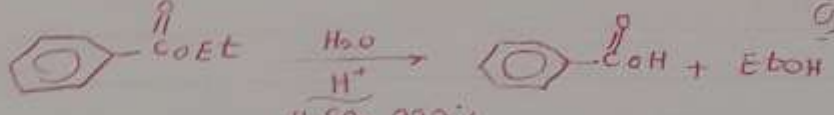




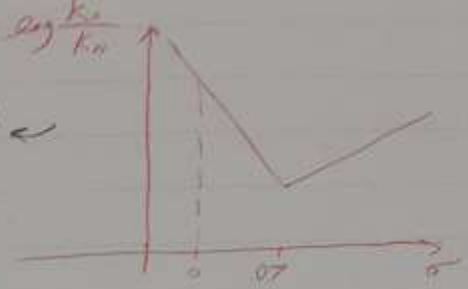
با توجه به این که ترکیب مزدوج حاصل پایدارتر می‌شود آب حلال پروتون‌دار قوی‌تری است و می‌تواند با آنیون پایدارتر کند و ثابت تفکیک را بیشتر کند. در حالت دوم حلال پروتون‌دار ضعیف‌تری داریم و ثابت تفکیک کمتر خواهد بود.

P&PCO

Subject
Date

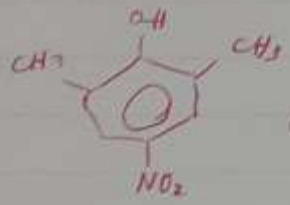


۵ تمرین

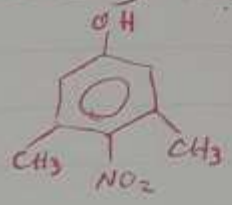


← انتظار میرفت با این سوال
وقتی که تغییر در مکانیسم رخداده
باشد.

۵ تمرین (مربوط به اثرات حلال)

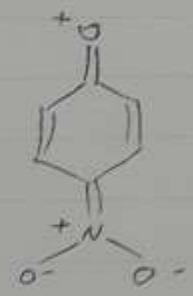


$pK_a = 7.16$

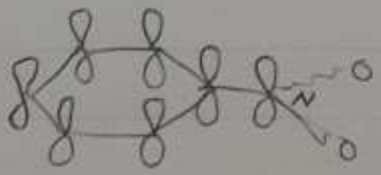


$pK_a = 8.24$

(علت به هم ریختن موقعیت تبدیل حلال)



← برای رسیدن به این حالت NO_2 باید با حلقه هم صفحه شود و این در مولکول سخت حجیم بسیار مواجه است



جلسه بیست و چهارم:

2- اثر ایزوتوپی

تغییراتی که در سرعت یک واکنش شیمیایی (یا ثابت سرعت) با جایگزینی یک اتم با ایزوتوپ آن در یک یا چند مرحله تعیین کننده سرعت واکنش بوجود می‌آید.

اگر جایگزینی در مرحله تعیین کننده سرعت صورت گیرد یا جایگزینی در مرحله تعیین کننده سرعت صورت نگیرد، تا اگر آن را در اثر ایزوتوپی می‌توان دید.

جایگزینی که در مرحله تعیین کننده سرعت صورت گیرد، تغییر چشمگیری در سرعت ایجاد می‌کند.

معمولاً اثر ایزوتوپی در جایگزینی اتم هیدروژن انجام می‌شود.

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

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

$\frac{k_H}{k_D}$ → اثر ایزوتوپی

اگر جایگزینی در مرحله تعیین کننده سرعت صورت نگیرد ← اثر ایزوتوپی ثانویه

اثر ایزوتوپی اولیه 1.5 - 6.5

(KIE) primary Kinetic Isotope effect

Sina

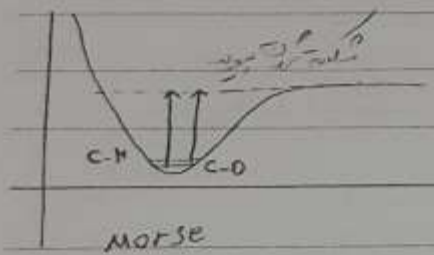
Subject :
Year : Month :

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

اگر سرعت واکنش جایگزینی سریعتر شود ← اثر ایزوتوپی معمولی
اگر ... کندتر ... ← اثر ایزوتوپی معکوس

Normal ←
Inverse ←

—C—H(D) $\xrightarrow{BD}$



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

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

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

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

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

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

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

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

ثابت بولتزمن

87

Sina

Subject :

Year : Month :

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

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

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

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

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

تجربی — کوانتی

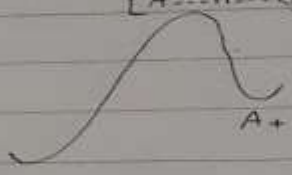
$T = 25\,^{\circ}C$, $298\ K$, $\nu_H = 3000\ cm^{-1}$

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

Subject :
Year : Month :

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

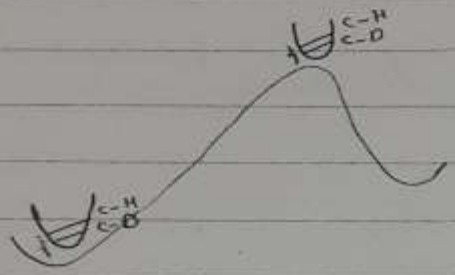
$[A \cdots H \cdots B]^{\neq}$ (D)



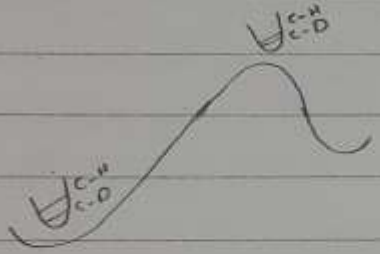
$A-H + B$ (D) — $A + B-H$ (D)

اگر کانون جفت گذار داشته باشد سطح انرژی
برای Ts نیز متفاوت خواهد بود.
(Ts خفیف)

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



اگر اتم هیدروژن (H) کانون باشد $\frac{K_H}{K_D} = 1$ دیده نمی‌شود.



سطح انرژی Ts تأثیرگذار است.

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

(D)

A H B

تعادل ⟵ تأثیرگذاری بر سطح انرژی $\frac{K_H}{K_D}$

Subject :

Year : Month :

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

BD $\quad 1.5 < KIE < 6.5$

(Ts) linear $\quad KIE = 6.0$

(Ts) non linear $\quad KIE = 3.0$

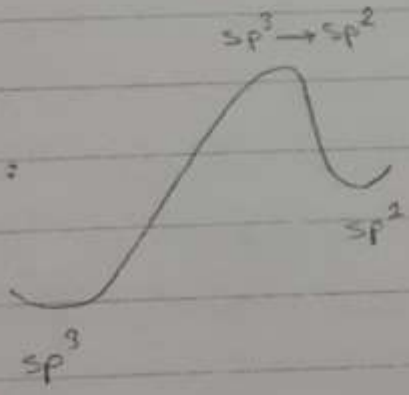
و وقتی فاصله H/D از اتم کربن زیاد می‌شود :

$sp^3 \longrightarrow sp^2$

sec KIE > 1 = 1.4

$sp^2 \longrightarrow sp^3$

sec KIE < 1 = 0.7

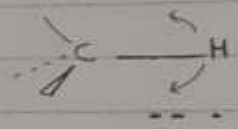


Sina

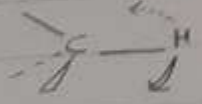
Subject :

Year : Month :

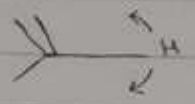
(in plane) (out of plane)

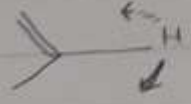


1350 cm^{-1}

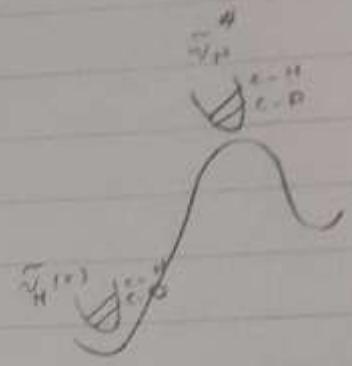


1350 cm^{-1}





800 cm^{-1}



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

$\tilde{\nu}_H^{\#}$ → 1350 ; $\tilde{\nu}_H(R)$ → 800 ; R → reactant

$sp^2 \longrightarrow sp^3$

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

$sp^2 \longrightarrow sp^3$

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

Sina