Reactions are the vocabulary and mechanisms are the grammar of organic chemistry

When we introduce a chemical reaction, we will first show just the starting compounds, or reactants (also called substrates), and the products. In the chlorination process mentioned earlier, the substrates—methane, CH_4, and chlorine, Cl_2—may undergo a reaction to give chloromethane, CH_3Cl, and hydrogen chloride, HCl. We described the overall transformation as $CH_4+Cl_2 \rightarrow CH_3Cl+HCl$. However, even a simple reaction such as this one may proceed through a complex sequence of steps. The reactants could have first formed one or more unobserved substances—call these X—that rapidly changed into the observed products. These underlying details of the reaction constitute the reaction mechanism. In our example, the mechanism consists of two major parts: $CH_4+Cl_2 \rightarrow X$ followed by $X \rightarrow CH_3Cl+HCl$. Each part is crucial in determining whether the overall reaction will proceed. Substances X in our chlorination reaction are examples of reaction intermediates, species formed on the pathway between reactants and products. We shall learn the mechanism of this chlorination process and the nature of the reaction intermediates. How can we determine reaction mechanisms? The strict answer to this question is, we cannot. All we can do is amass circumstantial evidence that is consistent with (or points to) a certain sequence of molecular events that connect starting materials and products (“the postulated mechanism”). To do so, we exploit the fact that organic molecules are no more than collections of bonded atoms. We can, therefore, study how, when, and how fast bonds break and form, in which way they do so in three dimensions, and how changes in substrate structure affect the outcome of reactions. Thus, although we cannot strictly prove a mechanism, we can certainly rule out many (or even all) reasonable alternatives and propose a most likely pathway. In a

way, the “learning” and “using” of organic chemistry is much like learning and using a language. You need the vocabulary (i.e., the reactions) to be able to use the right words, but you also need the grammar (i.e., the mechanisms) to be able to converse intelligently. Neither one on its own gives complete knowledge and understanding, but together they form a powerful means of communication, rationalization, and predictive analysis. To highlight the interplay between reaction and mechanism, icons are displayed in the margin at appropriate places throughout the text. Before we begin our study of the principles of organic chemistry, let us review some of the elementary principles of bonding. We shall find these concepts useful in understanding and predicting the chemical reactivity and the physical properties of organic molecules.

«بررسی شباهت ها میان یادگیری زبان و شیمی آلی»

در شیمی آلی واکنشها به عنوان واژگان و مکانیسم ها نیز گرامر هستند. هنگامیکه یک واکنش شیمیایی را معرفی میکنیم، ابتدا فقط ترکیبهای آغازین یا واکنشگرها (به عنوان بستر یا سابستریت هم نامگذاری می شوند) و محصولات را نشان می دهیم. در فرآیند کلرزنی(کلراسیون)، ترکیبهای آغازین- متان، $CH4$ و کلر، $Cl2$ - ممکن است با هم واکنش داده تا کلرومتان، $CH3Cl$ و کلرید هیدروژن HCl تشکیل شوند. ما واکنش کلی را به صورت $CH4 + Cl2 \rightarrow CH3Cl + HCl$ توصیف می کنیم. با این حال، حتی یک واکنش ساده مانند این واکنش هم ممکن است از طریق یک سلسله مراحل پیچیده آغاز و دنبال شود. ممکن است واکنش دهنده ها ابتدا یک یا چند ماده غیر قابل مشاهده را ایجاد کنند (که با X نشان داده می شوند) که به سرعت به محصولات قابل مشاهده تبدیل می شوند. این جزئیات اساسی در واکنش، مکانیزم واکنش را تشکیل می دهند. در این مثال مکانیسم متشکل از دو بخش اصلی است: $CH4 + Cl2 \rightarrow X$ و به دنبال آن $X \rightarrow CH3Cl + HCl$. هر بخش در تعیین اینکه آیا واکنش کلی ادامه خواهد یافت یا خیر بسیار مهم است.

مواد X در این واکنش کلرزنی نمونه هایی از واکنش های میانجی هستند، گونه هایی که در مسیر بین واکنش دهنده ها و محصولات تشکیل شده اند. باید مکانیسم این فرایند کلرزنی و ماهیت واکنشهای میانجی(واسطه) را یاد بگیریم.

چطور می توانیم مکانیزم واکنش را تعیین کنیم؟ پاسخ دقیق به این سوال این است که ما نمیتوانیم. کاری که می توانیم انجام دهیم نشان دادن شواهد مستمر جرمی است که با (یا اشاره می کند به) دنباله ای از رویدادهای مولکولی که مواد اولیه و محصولات را به هم متصل می کنند، مطابقت دارد (مکانیزم پیش بینی شده).

برای انجام این کار، ما از این واقعیت که مولکول های آلی بیش از مجموعه ای از اتم های متصل به هم نیستند استفاده می کنیم. بنابراین می توانیم مطالعه کنیم که چگونه، چه زمانی و با چه سرعتی پیوندها شکسته می شوند و شکل می گیرند به همان روشی که در فضای سه بعدی تشکیل می شوند و اینکه چگونه ایجاد تغییرات در ساختار ترکیبهای آغازین بر نتایج واکنش اثر می گذارند. بنابراین، اگر چه نمی توانیم صرفا مکانیسم را اثبات کنیم اما قطعا می توانیم بسیاری از (یا حتی همه) گزینه های مناسب را رد کنیم و معقولانه ترین مسیر را برای واکنش پیشنهاد کنیم.

به نوعی «یادگیری» و «استفاده» از شیمی آلی بسیار شبیه به یادگیری و استفاده از یک زبان است. شما به واژگان (یعنی واکنش) نیاز دارید تا بتوانید از کلمات مناسب استفاده کنید و همچنین به دستور زبان (به عنوان مثال، مکانیزم) نیاز دارید تا بتوانید به طور هوشمندانه صحبت کنید. هیچ کدام از این دو مورد به خودی خود دانش کامل و درک کاملی را به ما نمی دهند اما با هم یک ابزار قدرتمندی را برای برقراری ارتباط، عقلانیت و تجزیه و تحلیل پیشگویانه تشکیل می دهند. برای روشن تر کردن فعل و انفعالات بین واکنش و مکانیزم، تصاویری در حاشیه و در مکان های مناسب در سراسر متن نمایش داده می شوند.

قبل از شروع مطالعه درباره اصول شیمی آلی، باید اصول اولیه درباره پیوند را مرور کنیم. ما این مفاهیم را در درک و پیش بینی واکنش شیمیایی و خواص فیزیکی مولکول های آلی مفید خواهیم یافت.

How to Study Organic Chemistry

Work with a Pencil. We were taught very early that "Organic chemistry must be read with a pencil." Truer words were never spoken. You can't read this book, or any chemistry book, in the way you can read books in other subjects. You must write things as you go along. There is a real connection between the hand and the brain in this business, it seems. When you come to the description of a reaction, especially where the text tells you that it is an important reaction, by all means take the time to draw out the steps yourself. It is not enough to read the text and look at the drawings; it is not sufficient to highlight. Neither of these procedures is reading with a pencil. Highlighting does not reinforce the way working out the steps of the synthesis or chemical reaction at hand does. You might even make a collection of file cards labeled "Reaction descriptions" on which you force yourself to write out the steps of the reaction. Another set of file cards should be used to keep track of the various ways to make molecules. At first, these cards will be few in number, and sparsely filled, but as we reach the middle of the course there will be an explosion in the number of synthetic methods available. This subject can sneak up on you, and keeping a catalog will help you to stay on top of this part of the subject. We will try to help you to work in this interactive way by interrupting the text with problems, with solutions that follow immediately when we think it is time to stop, take stock, and reinforce a point before going on. These problems are important. You can read right by them of course, or read the answer without stopping to do the problem, but to do so will be to cheat yourself and make it harder to learn the subject. Doing these in-chapter problems is a part of reading with a pencil and should be very helpful in getting the material under control.

There is no more important point to be made than this one. Ignore it at your peril!

«چگونگی مطالعه شیمی آلی»

باید با یک مداد مطالعه کنید. ما خیلی زود آموختیم که شیمی آلی را باید همراه با یک مداد بخوانیم. یعنی موافقت کامل با چیزی که دیگران میگویند. شما نمیتوانید کتاب شیمی آلی یا هر کتاب دیگر در زمینه شیمی را به طریقی که کتاب های دیگر می خوانید مطالعه کنید. باید مطالب در زمانی که مرور می کنید بنویسید. به نظر می رسد که یک ارتباط واقعی بین دست و مغز در این حرفه وجود دارد. هنگامی که شما به توصیف یک واکنش می پردازید، به ویژه اگر متن به شما می گوید که این یک واکنش مهم است، حتما وقت خود را برای طراحی مراحل آن واکنش صرف کنید. این کافی نیست که فقط متن را بخوانید و به ترسیم ها نگاه کنید؛ کافی نیست که نکات مهم را مشخص کنید. هیچ یک از این روشها همانند خواندن با مداد نیست. مشخص کردن نکات مهم روش کار کردن روی مراحل سنتز و یا واکنش شیمیایی با دست را تقویت نمی کند. حتی باید مجموعه ای از کارت هایی با برچسب «توصیف واکنش» ایجاد کنید که در آن کارت ها خود را مجبور به نوشتن مراحل واکنش کنید. مجموعه دیگری از اینگونه کارت ها را باید برای پیگیری روش های مختلف برای ساخت مولکول ها استفاده کنید. در ابتدا، این کارت ها به تعداد کم و به ندرت پر خواهند شد، اما هنگامی که به اواسط دوره آموزشی می رسیم انفجاری در تعداد روش های سنتز موجود ایجاد می شود. این موضوع ممکن است به طور ناگهانی برای شما اتفاق بیافتد ولی نگه داشتن یک کاتالوگ به شما کمک خواهد کرد که در رأس این قسمت از موضوع قرار گیرید. هنگامی که فکر کنیم وقت آن است که در موضوعی توقف کنیم، سعی خواهیم کرد که در این روش تعاملی با ایجاد وقفه در متن آموزشی همراه با تمرین و راه حل هایی که بلافاصله به دنبال آن می آیند قبل از ادامه دادن، امتیازی را به دست آوریم و نکته ای را به منظور تقویت کردن آن موضوع مرور کنیم. این تمرینات مهم هستند. البته شما می توانید آنها را به طور مستقیم بخوانید و یا پاسخ آنها را بدون صرف وقت برای انجام آن تمرینات بخوانید، اما با انجام این کار فقط خودتان را گول می زنید و یادگیری موضوع را برای خودتان مشکل می کنید. انجام دادن این تمرینات در فصل ها، بخشی از خواندن با یک مداد است و باید در تحت کنترل قرار دادن مواد درسی بسیار مفید باشد. هیچ موردی مهم تر از در نظرگرفتن این موضوع نیست. با نادیده گرفتن این مورد برای خودتان مشکل ایجاد می کنید!

Don’t Memorize. In the old days, courses in organic chemistry rewarded people who could memorize. Indeed, the notorious dependence of medical school admission committees on the grade in organic chemistry may have stemmed from the need to memorize in medical school. If you could show that you could do it in organic, you could be relied upon to be able to memorize that the shin bone was connected to the foot bone, or whatever. Nowadays, memorization is the road to disaster; there is just too much material. Those who teach this subject have come to see an all too familiar pattern. There is a group of people who do very well early and then crash sometime around the middle of the first semester. These folks didn’t suddenly become stupid or lazy; they were relying on memorization and simply ran out of memory. Success these days requires generalization, understanding of principles that unify seemingly disparate reactions or collections of data. Medical schools still regard the grade in organic as important, but it is no longer because they look for people who can memorize. Medicine, too, has outgrown the old days. Now medical schools seek people who have shown that they can understand a complex subject, people who can generalize.

مطالب را حفظ نکنید. در گذشته، به افرادی که می توانستند مطالب شیمی آلی را حفظ کنند پاداش می دادند. در واقع، وابستگی شوم کمیته های پذیرش دانشکده پزشکی در مورد نمره دادن در درس شیمی آلی ممکن است از نیاز به حفظ کردن مطالب در دانشکده پزشکی سرچشمه گیرد. اگر بتوان نشان داد که می توان این کار را در شیمی آلی هم انجام داد، شما می توانید بر این باور باشید که فقط می توانید به خاطر بسپارید که استخوان ساق پا به استخوان مچ پا متصل است و یا هر چیز دیگری. امروزه حفظ کردن مطالب همانند جاده ایست که به یک فاجعه ختم می شود؛ زیرا مواد درسی بسیار زیادی در این زمینه وجود دارند. کسانی که این موضوع را تدریس می کنند، برای دیدن یک الگوی کاملا آشنا آمده اند. گروهی از افراد هستند که خیلی زود و در اواسط ترم اول نا امید می شوند. این افراد به طور ناگهانی به یک فرد تنبل تبدیل نشده اند؛ بلکه بر حفظ کردن مطالب تکیه می کردند

و مطالب هم به راحتی از حافظه این افراد فرار کرده اند. امروزه موفقیت نیازمند تعمیم و درک اصولی است که واکنش های به ظاهر متفاوت و یا مجموعه ای از داده ها را با هم متشکل کند. مدارس پزشکی همچنان اهمیت نمره در درس شیمی آلی را مهم می دانند، اما این موضوع دیگر دارای اهمیت نیست زیرا آنها به دنبال افرادی می گردند که بتوانند مطالب را حفظ کنند. رشته پزشکی نیز روزهای گذشته را پشت سر گذاشته است. اکنون مدارس پزشکی به دنبال افرادی هستند که نشان دهند می توانند یک موضوع پیچیده را درک کنند، افرادی که بتوانند موضوعی را تعمیم دهند.

Printing Technologies for Nanomaterials

1.1 Introduction

For centuries, printing of texts and graphics on flat (two-dimensional) substrates such as textiles and paper has been an essential enabling technology for the cultural development of mankind. Only recently has this technique been considered as a valuable tool for the processing of functional nanomaterials, for example, in the electronics and biomedical industries [1–6]. For electronics manufacturing, for example, printing has some decisive advantages compared with the more traditional approaches of semiconductor processing. First of all, printing is an additive process, meaning that functional materials are deposited only where needed and can be used much more efficiently than with subtractive techniques, which tend to produce a lot of waste [7, 8]. In addition, printing can be carried out at atmospheric pressure, making high-vacuum technologies obsolete, which also contributes to significant savings on production costs. A third advantage is the selectivity of printing, making multimaterial applications such as multicolor lighting [9–11] or printed thin-film transistors [12, 13] possible. Since in the

graphics printing industry, many 2D printing technologies have already been developed toward roll-to-roll processing, commercial mass production of nanomaterial-based printed electronics devices in a continuous manufacturing mode is also within reach [14–16].

«فن آوری های چاپ نانومواد»

1.1 مقدمه

برای قرن ها، چاپ متون و نگاره ها بر روی بسترهای مسطح (دو بعدی) مانند پارچه و کاغذ، یک تکنولوژی ضروری برای توسعه فرهنگی بشر بوده است. به تازگی این تکنیک به عنوان یک ابزار ارزشمند برای تهیه نانومواد کاربردی مثل صنایع الکترونیک و زیست پزشکی در نظر گرفته شده است. برای مثال، در تولید قطعات الکترونیکی، چاپ دارای مزایای قاطعی در مقایسه با رویکردهای سنتی تهیه نیمه هادی است. اولا، چاپ یک فرایند افزودنی است، به این معنی که مواد کاربردی تنها در صورت نیاز مورد استفاده قرار می گیرند و می توانند بسیار کارآمدتر از تکنیک های کاهشی که مواد زائد بسیاری را تولید می کنند استفاده شوند. علاوه بر این، چاپ را می توان در فشار اتمسفر انجام داد که باعث منسوخ شدن فناوری های نیازمند به ایجاد خلاء بالا می شود و همچنین باعث صرفه جویی قابل توجه ای در هزینه های تولید می شود. مزیت سوم انتخابگرایی چاپ است که ساخت وسایل چند ماده ای مانند روشنایی رنگارنگ و [9-11] یا ترانزیستورهای فیلم نازک چاپی را [12، 13] امکان پذیر می کند. از آنجاییکه در صنعت چاپ گرافیک، بسیاری از فن آوری های چاپ دو بعدی در حال حاضر به سوی فرایند تولید رول به رول توسعه داده شده اند اما تولید تجاری انبوه دستگاه های الکترونیک چاپ شده مبتنی بر نانومواد به صورت تولید مداوم نیز در دسترس است [14-16].