

دینار نظام

شیمی آلی پیشرفته

(ویراست پنجم)

کتاب اول: ساختار و مکانیزم‌ها

فرانسیس ا. کری، ریچارد ج. ساندبرگ

ترجمه

دکتر مجید هروی

(عضو هیأت علمی دانشگاه الزهراء)

ابراهیم عامل محرابی

ویراستار

محمد حکیمی

(عضو هیأت علمی دانشگاه پیام نور)



سرشناسه	کاری، فرانسیس ا.، ۱۹۳۷م. Carey, Francis A.
عنوان و نام پدیدآور	شیمی آلی پیشرفته، کتاب اول: ساختار و مکانیزم‌ها / فرانسیس ا. کری، ریچارد ج. ساندربرگ؛ ترجمه: مجید هروی، ابراهیم عامل محرابی؛ ویراستار محمد حکیمی.
وضعیت ویراست	ویراست ۵.
مشخصات نشر	تهران: دانش‌نگار، ۱۳۹۱.
مشخصات ظاهری	۲ ج.: مصور، جدول، نمودار.
شابک	دوره ۹-۰۱۱-۳۰۸-۶۰۰-۹۷۸: ج. ۱. ۱-۰۰۴-۳۰۸-۶۰۰-۹۷۸: ج. ۲. ۸-۹۶۴-۲۹۲۷-۹۶۴-۹۷۸
وضعیت فهرست‌نویسی	فیبا
یادداشت	عنوان اصلی: Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms
موضوع	شیمی آلی
شناسه افزوده	ساندربرگ، ریچارد ج.، ۱۹۳۸- م.
شناسه افزوده	Sundberg, Richard J.
شناسه افزوده	هروی، مجید، ۱۳۳۱ - مترجم
شناسه افزوده	عامل محرابی، ابراهیم، ۱۳۴۸ - مترجم
رده‌بندی کنگره	۱۳۹۱ ش ۹ / ۲ / ۵ / ۲ / ۵ / ۱ QD251
رده‌بندی دیویی	۵۴۷
شماره کتابشناسی ملی	۲۹۷۵۸۸۱

فرهیخته گرامی:

کپی کردن و یا تهیه فایل‌های pdf از تمام و یا قسمتی از کتاب تزییع آشکار حقوق مادی و معنوی ناشر و مولف است و انگیزه تالیف، ترجمه و نشر کتاب‌های جدید را در کشور از بین می‌برد. خواهشمند است در زمان خرید کتاب، از اصل بودن آن اطمینان حاصل نمایید.



شیمی آلی پیشرفته (کتاب اول: ساختار و مکانیزم‌ها) - جلد اول

ویراست پنجم

تألیف: کری، ساندربرگ

ترجمه: مجید هروی، ابراهیم عامل محرابی

ویرایش: محمد حکیمی

نوبت چاپ: هشتم

سال چاپ: ۱۳۹۷

شمارگان: ۲۰۰ نسخه

قیمت (همراه با CD)

چاپ و صحافی: نسیم

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۳۰۸-۰۰۴-۱



نشانی: تهران، انقلاب، خیابان منیری جاوید (اردیبهشت)، نبش وحیدنظری، شماره ۱۴۲ - تلفکس: ۶۶۴۰۰۱۴۴-۶۶۴۰۰۲۲۰

این اثر مشمول قانون حمایت از حقوق مؤلفان، مصنفان و هنرمندان مصوب ۱۳۴۸ است، هر کس تمام یا قسمتی از این اثر را بدون اجازه ناشر، نشر یا بخش یا عرضه کند تحت پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.

فهرست

۳	فهرست
۱۱	پیشگفتار
۱۳	مقدمه
	فصل ۱
	تشکیل پیوند شیمیایی و ساختار مولکولی
	مقدمه
۱۷	۱-۱ توصیف ساختار مولکولی با استفاده از مفاهیم پیوند ظرفیتی
۲۰	۱-۱-۱ هیبریدی شدن
۲۴	۱-۱-۲ منشاء دافعه الکترون - الکترون
۲۵	۱-۱-۳ الکترونگاتیوی و قطبیت
۲۸	۱-۱-۴ یکسان سازی الکترونگاتیوی
۲۹	۱-۱-۵ اختلاف الکترونگاتیوی در اتم های کربن
۳۱	۱-۱-۶ قطبش پذیری، سختی و نرمی
۳۶	۱-۱-۷ رزونانس و مزدوج شدن
۴۰	۱-۱-۸ فوق مزدوج شدن
۴۲	۱-۱-۹ شعاع کووالانسی و وان دروالسی اتم ها
۴۴	۲-۱ نظریه اوربیتال مولکولی و روش های آن
۴۶	۱-۲-۱ روش MO هوکل

- ۵۱ ۲-۲-۱ روش های نیمه تجربی MO
- ۵۱ ۳-۲-۱ روش های ab initio
- ۵۶ ۴-۲-۱ نمایش تصویری MOها برای مولکولها
- ۶۱ ۵-۲-۱ کاربرد نظریه اوربیتال مولکولی در واکنش پذیری: نظریه اوربیتال مولکولی اختلالی و اوربیتال های مرزی
- ۷۰ ۶-۲-۱ کاربرد عددی نظریه MO
- ۷۴ ۳-۱ تابع گون چگالی الکترونی
- ۷۸ ۴-۱ نمایش توزیع چگالی الکترونی
- ۸۱ ۱-۴-۱ تحلیل جمعیتی مولیکن
- ۸۲ ۲-۴-۱ اوربیتال های پیوندی طبیعی و تحلیل جمعیت طبیعی
- ۸۴ ۳-۴-۱ اتمها در مولکولها
- ۹۱ ۴-۴-۱ مقایسه و تفسیر محاسبات بار اتمی
- ۹۵ ۵-۴-۱ رویه های پتانسیل الکترواستاتیک
- ۹۷ ۶-۴-۱ روابط میان چگالی الکترونی و مرتبه پیوند
- ۹۹ خلاصه فصل
- ۹۹ مبحث ویژه ۱-۱: مبدا سد چرخشی (پیشگی) در اتان و سایر مولکول های کوچک
- ۱۰۳ مبحث ویژه ۲-۱: فوق مزدوج شدن هترواتمها (اثر آنومری) در مولکول های غیر حلقوی
- ۱۰۷ مبحث ویژه ۳-۱: تشکیل پیوند در سیکلوپروپان و سایر ترکیبات حلقوی کوچک
- ۱۱۳ مبحث ویژه ۴-۱: نمایش چگالی الکترونی به وسیله تابع لاپلاسی
- ۱۱۶ مبحث ویژه ۵-۱: کاربرد نظریه تابع گون چگالی در خواص شیمیایی و واکنش پذیری
- ۱۱۶ م-۱-۵-۱ فرمول بندی پتانسیل شیمیایی، الکترونگاتیوی، سختی و نرم و شعاع های کووالانسی و وان دروالسی در DFT
- ۱۱۹ م-۱-۵-۲ فرمول بندی DFT برای واکنش پذیری-تابع فوکویی
- ۱۲۱ م-۱-۵-۳ مفاهیم اثرات گروه های استخلافی در DFT
- ۱۲۷ مراجع کلی
- ۱۲۷ مسائل

فصل ۲

شیمی فضایی، صورت بندی، و فضاگزینی

- ۱۳۹ مقدمه
- ۱۴۰ ۱-۲ پیکربندی
- ۱۴۰ ۲-۱-۱ پیکربندی در پیوندهای دو گانه

- ۱۴۱ ۲-۱-۲ پیکربندی ترکیبات حلقوی
- ۱۴۲ ۳-۱-۲ پیکربندی در اتم‌های چهاروجهی
- ۱۴۶ ۴-۱-۲ مولکول‌هایی با مراکز فضازایی چندگانه
- ۱۴۹ ۵-۱-۲ انواع دیگر مراکز فضازایی
- ۱۵۲ ۶-۱-۲ رابطه میان کایرالیت و تقارن
- ۱۵۴ ۷-۱-۲ پیکربندی در مراکز بیش کایرال
- ۱۵۷ ۸-۱-۲ تفکیک-جداسازی انانتیومرها
- ۱۶۳ ۲-۲ صورت‌بندی
- ۱۶۳ ۱-۲-۲ صورت‌بندی ترکیبات غیرحلقوی
- ۱۷۳ ۲-۲-۲ صورت‌بندی‌های مشتقات سیکلوهگزان
- ۱۸۲ ۳-۲-۲ حلقه‌های کربوسیکلیک غیر از شش‌عضوی
- ۱۸۸ ۳-۲ کشش و مکانیک مولکولی
- ۱۹۰ ۴-۲ واکنش‌های فضاگزين و فضاویژه
- ۱۹۱ ۱-۴-۲ مثال‌هایی از واکنش‌های فضاگزين
- ۲۰۴ ۲-۴-۲ مثال‌هایی از واکنش‌های فضاویژه
- ۲۱۱ ۵-۲ واکنش‌های انانتیوگزين
- ۲۱۱ ۱-۵-۲ هیدروژن‌دارشدن انانتیوگزين
- ۲۱۵ ۲-۵-۲ کاهش انانتیوگزين کتون‌ها
- ۲۱۹ ۳-۵-۲ اپوکسایش انانتیوگزين الکل‌های آلیلی
- ۲۲۲ ۴-۵-۲ دی‌هیدروکسیل‌دارشدن انانتیوگزين آلکن‌ها
- ۲۲۶ ۶-۲ افتراق فضایی مضاعف
- ۲۳۰ مبحث ویژه ۱-۲: تجزیه و جداسازی مخلوط‌های انانتیومری
- ۲۳۰ م ۱-۱-۲ واکنش‌گرهای جابجایی کایرال و عوامل حلال‌پوشی کایرال
- ۲۳۳ م ۲-۱-۲ جداسازی انانتیومرها
- ۲۳۶ مبحث ویژه ۲-۲: تفکیک آنزیمی و تقارن‌زدایی
- ۲۳۷ م ۱-۲-۲ لیپازها و استرازها
- ۲۴۴ م ۲-۲-۲ پروتئازها و اسیلازها
- ۲۴۶ م ۳-۲-۲ اپوکسید هیدرولازها
- ۲۴۹ مبحث ویژه ۳-۲: اثر آنومری در ترکیبات حلقوی
- ۲۵۶ مبحث ویژه ۴-۲: اثرات استخلاف‌های قطبی در کاهش ترکیبات کربونیل
- ۲۶۲ مراجع کلی
- ۲۶۲ مسائل

فصل ۳

اثرات ساختاری بر پایداری و واکنش پذیری

۲۷۵	مقدمه
۲۷۶	۱-۳ پایداری ترمودینامیکی
۲۷۸	۱-۳-۱ رابطه میان ساختار و پایداری ترمودینامیکی هیدروکربن ها
۲۷۸	۱-۳-۲ محاسبه آنتالپی تشکیل و آنتالپی واکنش
	۲-۳ سینتیک شیمیایی
۲۹۲	۱-۲-۳ اصول بنیادی سینتیک شیمیایی
۲۹۶	۲-۲-۳ نمایش تغییرات انرژی پتانسیل در واکنش ها
۳۰۳	۳-۲-۳ عبارت های سرعت واکنش
۳۰۶	۴-۲-۳ مثال هایی از عبارت سرعت
۳۰۹	۳-۳ روابط عمومی میان پایداری ترمودینامیکی و سرعت واکنش
۳۰۹	۱-۳-۳ کنترل سینتیکی در مقایسه با کنترل ترمودینامیکی
۳۱۱	۲-۳-۳ همبستگی میان جنبه های ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش ها
۳۲۰	۳-۳-۳ اصل کرتین-هاموند
۳۲۲	۴-۳ اثرات استخلاف الکترونی بر واسطه های واکنش
۳۲۵	۱-۴-۳ کربوکاتیون ها
۳۳۳	۲-۴-۳ کربانیون ها
۳۳۷	۳-۴-۳ واسطه های رادیکالی
۳۴۵	۴-۴-۳ واسطه های افزایش کربونیلی
۳۵۹	۵-۳ اثرات ایزوتروپی سینتیکی
۳۶۳	۶-۳ روابط خطی انرژی آزاد برای اثرات استخلافی
۳۶۳	۱-۶-۳ عبارت های عددی برای روابط خطی انرژی آزاد
۳۷۱	۲-۶-۳ کاربرد روابط انرژی آزاد در مشخص کردن مکانیزم واکنش ها
۳۷۴	۷-۳ کاتالیز
۳۷۴	۱-۷-۳ کاتالیز به وسیله اسیدها و بازها
۳۸۳	۲-۷-۳ کاتالیز اسیدی لوئیس
۳۸۹	۸-۳ اثرات حلال
۳۸۹	۱-۸-۳ اثرات توده ای حلال
۳۹۲	۲-۸-۳ مثال هایی از اثرات ویژه حلال
۳۹۹	مبحث ویژه ۱-۳: خاصیت اسیدی هیدروکربن ها

۴۰۷
۴۰۷مراجع کلی
مسائل

فصل ۴

جایگزینی هسته دوستی

۴۲۱

مقدمه

۴۲۱

۱-۴ مکانیزم‌های مربوط به جایگزینی هسته دوستی

۴۲۲

۱-۱-۴ جایگزینی از طریق مکانیزم یونش (S_N1)

۴۲۶

۲-۱-۴ جایگزینی از طریق مکانیزم جابه‌جایی مستقیم (S_N2)

۴۲۸

۳-۱-۴ توصیف مکانیزمی مشروح و مکانیزم‌های مرزی

۴۳۵

۴-۱-۴ رابطه میان شیمی فضایی و مکانیزم جایگزینی

۴۳۹

۵-۱-۴ واکنش‌های جایگزینی برای یون‌های آلکیل دی‌آزونیوم

۴۴۱

۲-۲ اثرات ساختاری و حلال بر خاصیت هسته دوستی

۴۴۱

۱-۲-۴ خاصیت هسته دوستی و اثرات حلال

۴۴۵

۲-۲-۴ اثر حلال‌پوشی بر خاصیت هسته دوستی

۴۴۷

۳-۲-۴ اثرات گروه ترک‌کننده

۴۵۰

۴-۲-۴ اثرات فضایی و کششی بر سرعت استخلاف و یونش

۴۵۱

۵-۲-۴ اثرات مزدوج‌شدن بر واکنش‌پذیری

۴۵۳

۳-۴ مشارکت گروه مجاور

۴۶۰

۴-۴ کربوکاتیون‌ها

۴۶۰

۱-۴-۴ ساختار و پایداری کربوکاتیون‌ها

۴۷۱

۲-۴-۴ مشاهده مستقیم کربوکاتیون‌ها

۴۷۲

۳-۴-۴ واکنش‌های رقابتی کربوکاتیون‌ها

۴۷۵

۴-۴-۴ مکانیزم نوآرایی‌های کربوکاتیون

۴۸۲

۵-۴-۴ کاتیون نوریورنیل و سایر کربوکاتیون‌های غیر کلاسیک

۴۸۹

مبحث ویژه ۴-۱: نقش کربوکاتیون‌ها و یون‌های کربونیوم در پالایش نفت

۴۹۴

مراجع کلی

۴۹۴

مسائل

فصل ۵

افزایش قطبی و واکنش‌های حذفی

۵۱۱

مقدمه

- ۵۱۴ ۱-۵ افزایش هیدروژن هالیدها به آلکن ها
- ۵۲۰ ۲-۵ آب دارشدن کاتالیز شده با اسید و واکنش های افزایشی مرتبط
- ۵۲۳ ۳-۵ افزایش هالوژن ها
- ۵۳۵ ۴-۵ سولفنیل دارشدن در سلنیل دارشدن
- ۵۳۶ ۱-۴-۵ سولفنیل دارشدن
- ۵۳۸ ۲-۴-۵ سلنیل دارشدن
- ۵۴۱ ۵-۵ واکنش افزایش شامل اپوکسیدها
- ۵۴۱ ۱-۵-۵ اپوکسیدهای حاصل از آلکن ها و واکنش گره های پروکسیدی
- ۵۴۹ ۲-۵-۵ تبدیلات پی در پی اپوکسیدها
- ۵۵۳ ۶-۵ واکنش های افزایش الکترون دوستی شامل یون های فلزی
- ۵۵۳ ۱-۶-۵ جیوه دارشدن به کمک حلال
- ۵۵۹ ۲-۶-۵ نقره دارشدن - تشکیل کمپلکس های نقره
- ۵۶۰ ۷-۵ سنتز و واکنش های آلکیل بوران ها
- ۵۶۱ ۱-۷-۵ هیدروبووردارشدن
- ۵۶۶ ۲-۷-۵ واکنش های ارگانوبوران ها
- ۵۶۸ ۳-۷-۵ هیدروبووردارشدن انانتیوگزین
- ۵۶۹ ۸-۵ مقایسه واکنش های افزایش الکترون دوستی
- ۵۷۶ ۹-۵ افزایش به آلکین ها و آلن ها
- ۵۷۸ ۱-۹-۵ هیدروهالوژن دارشدن و آب دارشدن آلکین ها
- ۵۸۰ ۲-۹-۵ هالوژن دارشدن آلکین ها
- ۵۸۳ ۳-۹-۵ جیوه دارشدن آلکین ها
- ۵۸۴ ۴-۹-۵ مروری بر افزایش به آلکین ها
- ۵۸۵ ۵-۹-۵ افزایش به آلن ها
- ۵۸۶ ۱۰-۵ واکنش های حذفی
- ۵۸۸ ۱-۱۰-۵ مکانیزم های E1cb و E2، E2
- ۵۹۵ ۲-۱۰-۵ جهت شیمی واکنش های حذف
- ۵۹۹ ۳-۱۰-۵ شیمی فضایی واکنش های حذفی E2
- ۶۰۴ ۴-۱۰-۵ آب زدایی از الکل ها
- ۶۰۵ ۵-۱۰-۵ حذف هایی که شامل پیوندهای C-H نمی شوند
- ۶۰۹ مراجع کلی
- ۶۰۹ مسائل

فصل ۶

کربانیون‌ها و هسته‌دوست‌های کربنی دیگر

- ۶۱۹ مقدمه
- ۶۲۰ ۱-۶ قدرت اسیدی هیدروکربن‌ها
- ۶۲۸ ۲-۶ خصوصیت کربانیون در ترکیبات آلی فلزی
- ۶۳۲ ۳-۶ کربانیون‌ها با گروه‌های عاملی پایدار می‌شوند
- ۶۴۲ ۴-۶ انول‌ها و ایمین‌ها
- ۶۵۰ ۵-۶ کربانیون‌ها به‌عنوان هسته‌دوست در واکنش‌های $S_N 2$
- ۶۵۰ ۱-۵-۶ واکنش‌های استخلافی واکنش‌گرهای آلی فلزی
- ۶۵۲ ۲-۵-۶ واکنش‌های جایگزینی انولات‌ها
- ۶۵۹ مراجع کلی
- ۶۶۰ مسائل

فصل ۷

واکنش‌های افزایشی، تراکمی و جایگزینی ترکیبات کربونیل

- ۶۷۱ مقدمه
- ۶۷۴ ۱-۷ واکنش‌پذیری ترکیبات کربونیل درمقابل افزایش
- ۶۸۰ ۲-۷ آب‌دارشدن و افزایش الکل‌ها به آلدهیدها و کتون‌ها
- ۶۸۷ ۳-۷ واکنش‌های تراکمی آلدهیدها و کتون‌ها با هسته‌دوست‌های نیتروژن‌دار
- ۶۹۶ ۴-۷ واکنش‌های جایگزینی مشتقات کربوکسیلیک اسیدها
- ۶۹۶ ۱-۴-۷ هیدرولیز استرها و تبادل
- ۷۰۱ ۲-۴-۷ آمینولیز استرها
- ۷۰۵ ۳-۴-۷ هیدرولیز آمیدها
- ۷۰۶ ۴-۴-۷ اسیددار کردن گروه‌های نیتروژن و اکسیژن هسته‌دوست
- ۷۱۰ ۵-۷ کاتالیز درون‌مولکولی
- ۷۱۸ ۶-۷ افزایش واکنش‌گرهای آلی-فلزی به گروه‌های کربونیل
- ۷۱۹ ۱-۶-۷ سینتیک واکنش‌های افزایشی آلی فلزی
- ۷۲۲ ۲-۶-۷ فضاگزینی واکنش‌های افزایشی آلی فلزی
- ۷۲۴ ۷-۷ افزایش انولات‌ها و انول‌ها به ترکیبات کربونیل: واکنش‌های تراکم و افزایش آلدولی
- ۷۲۴ ۱-۷-۷ مکانیزم‌های عمومی
- ۷۲۶ ۲-۷-۷ تراکم‌های آلدولی مخلوط با آلدهیدهای آروماتیک
- ۷۲۹ ۳-۷-۷ کنترل جهت‌گیری و شیمی فضایی واکنش‌های آلدولی کتون‌ها

۴-۷-۷ واکنش‌های آلدولی سایر ترکیبات کربونیلی

مراجع کلی

مسائل

۷۳۴

۷۳۹

۷۳۹

پیشگفتار

ویراست پنجم شیمی آلی پیشرفته با شروع چهارمین دهه‌ی انتشار این کتاب مقارن شده است. هدف این کتاب، همچون ویراست‌های پیشین، آن بوده است که دانشجو را در پی‌افکندن بنایی برای شیمی آلی پایه یاری دهد تا به آن سطح از آگاهی برسد که توانایی درک بیشتر مطالب موجود در نوشتار معاصر شیمی را داشته باشد. در سال‌های اخیر پیشرفت‌هایی عمده در شیمی آلی رخ داده است که این پیشرفت‌ها تأثیری عظیم در شکل دهی به این ویراست جدید داشته‌اند تا کتاب برای دانشجو، استاد و سایر خوانندگان مفیدتر شود.

کاربرد روزافزون شیمی محاسباتی در بحث‌های مفصل‌تر در این زمینه، به ویژه محاسبات مبتنی بر نظریه تابع‌گون چگالی (DFT) در فصل ۱، منعکس شده است. در فصل‌های بعدی، مثال‌هایی از مطالعات محاسباتی به فراخور ساختارها، واکنش‌ها و خواص مورد بحث ارائه شده است. در فصل ۲، اصول پیکربندی و صورت‌بندی بحث شده است که در ویراست قبلی به هریک فصلی جداگانه اختصاص داده شده بود. در این ویراست، تأکید بر انانتیوگزینی بوده است؛ توسعه کاتالیزورهای انانتیوگزین بررسی شده است و بخشی جداگانه به واکنش‌های فضاگزین از جمله واکنش‌های انانتیوگزین اختصاص داده شده است. فصل ۳، که کاربرد ترمودینامیک و سینتیک در شیمی آلی را در برمی‌گیرد، با تأکید بیشتری بر اثرات ساختاری بر واکنش‌پذیری و پایداری دوباره سازمان‌دهی شده است. این فصل با پرداختن به اثرات پایداری بر کربوکاتیون‌ها، کربانیون‌ها، رادیکال‌ها و ترکیبات کربونیل، شالوده‌ای برای فصول بعدی فراهم می‌سازد.

در فصول ۴ تا ۷، مکانیزم‌های پایه‌ای جایگزینی، افزایش و حذف و نیز شیمی ترکیبات کربونیل از جمله انول‌ها و یون‌های انولات، مرور خواهد شد. بخشی نیز درباره کنترل جهت‌گزینی و شیمی فضایی واکنش‌های آلدولی برای معرفی مفاهیم پایه‌ی این حیطه‌ی مهم اضافه شده است. این مبحث با تفصیل بیشتر در فصل ۲ از کتاب دوم (واکنش‌ها و سنتز) ارائه شده است.

همانند ویراست قبلی، مقدار چشمگیری از داده‌ها در قالب جدول و طرح ارائه شده است. این داده‌ها به روشن شدن مسائل مورد بحث در کتاب کمک می‌کنند. استادانی که مایل هستند دانشجویان به دیدی کلی

برسند بدون اینکه وارد جزئیات ارائه شده در جدول‌ها و طرح‌ها شوند، می‌توانند از آنها بخواهند که توجه خود را تنها به متن درس معطوف سازند. در بیشتر موارد، نکات اساسی از اطلاعات و مثال‌های ارائه‌شده در خود متن کتاب هویدا هستند.

چند موضوع در قالب «مباحث ویژه» ارائه شده است. برخی از این مباحث به زمینه‌هایی کاملاً نظری همچون DFT مربوط می‌شوند که هنوز در مرحله شکل‌گیری‌اند. برخی دیگر، نظیر نقش کریوکاتیون‌ها در تولید بنزین، دارای اهداف عملی هستند.

هدف ما ارائه‌ی دیدی نسبتاً فراگیر و مشروح از مفاهیم کلیدی واکنش‌پذیری در شیمی آلی بوده است و برای نیل به این هدف، از مقالات اصلی و مروری استفاده‌ای گسترده به عمل آورده‌ایم که البته این منابع برای هر فصل با ذکر شماره آورده شده‌اند.^۱ امید می‌رود خواننده‌ای که چه به صورت خودخوان و چه در قالب یک واحد درسی با این کتاب و محتویات آن کار می‌کند، قادر به ارزیابی نوشتار موجود در زمینه شیمی آلی در حیطه‌های کاربرد این علم از جمله صنایع دارویی، مواد شیمیایی کشاورزی، محصولات مصرفی، شیمی نفت و فن‌آوری زیستی و استفاده از این منابع باشد.

^۱ این منابع را به‌علت حجم بالای آنها در CD همزاه کتاب می‌توانید بیابید. علاوه بر آن، جداول، طرح‌ها و شکل‌های کتاب نیز در قالب فایل‌های Word روی CD ارائه شده است و استادان محترم می‌توانند بسته به نیاز و سلیقه‌ی خود از آنها برای تهیه اسلایدهای PowerPoint استفاده کنند.

مقدمه

این کتاب برای دانشجویانی نگاشته شده است که معادل دو دوره مقدماتی را در شیمی آلی را گذرانده‌اند و می‌خواهند درک خود را از ساختار و مکانیزم‌های شیمی آلی گسترش دهند. در این کتاب فرض شده است که دانشجو دارای اطلاعات کافی در زمینه‌ی شیمی فیزیک و شیمی معدنی هست.

فصل ۱ با مروری بر روش‌های آشنای لوئیس برای مطالعه ساختار و تشکیل پیوند آغاز می‌شود. مفهوم لوئیس از جفت الکترون‌های پیوندی که با افزودن ایده‌های هیبریدی‌شدن و رزونانس توسعه یافته است، به‌علاوه‌ی خواص بنیادی نظیر الکترونگاتیوی و قطبش‌پذیری، بنیانی محکم برای توصیف کیفی روندهای موجود در واکنش‌پذیری فراهم می‌سازد. برای مثال، در واکنش‌های قطبی، خواص مولکولی نظیر قدرت بازی، قدرت اسیدی، خاصیت هسته‌دوستی و الکترون‌دوستی، همگی را می‌توان به اطلاعات مستتر در ساختارهای لوئیس ربط داد. این فصل با توصیف‌های کمی‌تری از ساختار مولکولی و خواصی ادامه می‌یابد که با محاسبات مکانیک کوانتومی به‌دست می‌آیند. محاسبات اوربیتال مولکولی (MO) هوکل و *ab initio* و همچنین نظریه تابع‌گون چگالی (DFT) با ذکر مثال، توصیف شده‌اند. این مطالب در سطحی ارائه شده است که دانشجو بتواند روش‌های گوناگون را از هم تشخیص دهد و گستره کاربرد آنها را بشناسد. روش‌های محاسباتی غالباً می‌توانند با توصیف ویژگی‌های ساختاری واسطه‌ها و ساختارهای گذار، دیدی از مکانیزم واکنش به‌دست دهند. یک جنبه پر قدرت دیگر روش‌های محاسباتی، توانایی آنها در نشان دادن چگالی الکترون است. روش‌های گوناگون توصیف چگالی الکترون، از جمله نمایش‌های گرافیکی، در این فصل مطرح و در سرتاسر این کتاب به کار برده می‌شود. در فصل ۲، دو سطح ساختاری از شیمی فضایی-پیکربندی و صورت‌بندی-بررسی می‌شوند. صورت‌بندی مولکولی در جای خود دارای اهمیت است ولی می‌تواند بر واکنش‌پذیری نیز تأثیر بگذارد. روابط ساختاری میان ایزومرهای فضایی و منشاء و پیامدهای کایرالیته مولکولی بحث شده‌اند. پس از مرور بر روش‌های کلاسیکی تفکیک مخلوط‌های راسمیک، روش‌های مدرن برای جداسازی کروماتوگرافی و تفکیک سینتیکی توصیف شده‌اند. در این فصل، چگونگی تأثیر گذاری اثرات فضا‌شیمیایی بر واکنش‌پذیری

با مثال‌هایی از واکنش‌های دیاستریوگزین و انانتیوگزین، به ویژه آنها که شامل افزایش به گروه‌های کربونیل می‌شوند نیز بررسی شده است. در بیشتر کارهای شیمی آلی امروزه تأکید بر واکنش‌گرها و کاتالیزورهای انانتیوگزین است. انانتیوگزینی این واکنش‌گرها معمولاً شامل اختلاف‌های کوچک و گاه ظریف در برهمکنش‌های بین مولکولی می‌شود. چند مورد از بهترین واکنش‌های انانتیوگزین شناخته شده، از جمله هیدروژن‌دارشدن، اپوکسایش الکل‌های آلیلی و دی‌هیدروکسیل‌دارشدن آلکن‌ها بحث شده‌اند. در فصل ۳، مثال‌هایی از روابط میان ساختار و پایداری ارائه می‌شود که از محاسبات و ترمودینامیک تجربی نتیجه شده‌اند. بیشتر این فصل به اثرات استخلاف‌ها بر سرعت واکنش‌ها و تعادل‌ها، چگونگی اندازه‌گیری آنها و اطلاعاتی که درباره مکانیزم واکنش‌ها در اختیارمان قرار می‌دهند، مربوط می‌شود. مشخصه‌ی الکترونی گروه‌های عاملی متداول و نیز اثرات استخلافی بر پایداری کربوکاتیون‌ها، کربانیون‌ها، رادیکال‌ها و واسطه‌های افزایش کربونیلی بررسی خواهد شد. سایر مباحث این فصل، شامل معادله هامت و روابط خطی انرژی آزاد، کاتالیز و اثرات حلال می‌شود. درک چگونگی تلفیق اثرات ترمودینامیکی و سینتیکی برای تأثیرگذاری بر واکنش‌پذیری و توسعه دیدی از اثرات ساختاری بر انرژی واکنش‌دهنده‌ها، واسطه‌ها و ساختارهای گذار، پیامد واکنش‌های آلی را بیشتر قابل پیش‌بینی می‌کند.

فصول ۴ تا ۷، الگوهای واکنش‌های افزایش، حذف و جایگزینی را به اصول کلی مطرح شده در فصول ۱ تا ۳ ربط می‌دهند. تعداد نسبتاً اندکی از انواع واکنش‌ها وجود دارند که گستره وسیعی از واکنش‌های پیچیده و ساده را توضیح می‌دهند. خواص بنیادی کربوکاتیون‌ها، کربانیون‌ها و ترکیبات کربونیل، پیامدهای این واکنش‌ها را تعیین می‌کنند. اطلاعات قابل ملاحظه‌ای درباره روندهای موجود در واکنش‌پذیری و فضاگزینی گنجانده شده‌اند که بخشی از آنها در قالب طرح‌ها و جداول ارائه می‌شوند. اگر به این مطالب به دید قطعات مجزایی از اطلاعات نگریسته شود، ممکن است گیج‌کننده به نظر برسند ولی با در نظر گرفتن اصول کلی که قبلاً ذکر شده‌اند، مبنایی برای تشخیص بزرگی نسبی تغییرات ساختاری گوناگون بر واکنش‌پذیری فراهم می‌آید. دانشجو باید تلاش کند دیدگاهی به قدر کافی وسیع برای درک اثر تغییرات ویژه در ساختار فراهم آورد.

فصل ۴ با بحث درباره انواع واکنش‌های ویژه با بررسی جایگزینی هسته دوستی آغاز می‌شود. ویژگی‌های ساختاری، سینتیکی و فضاشیمیایی واکنش‌های جایگزینی و ارتباط آنها با مکانیزم واکنش‌ها توصیف می‌شوند. مکانیزم‌های حدی S_N1 و S_N2 همراه با شکل‌های مرزی و تلفیقی این مکانیزم‌ها ارائه می‌شوند. وارونگی، خصوصیتی عمومی در مکانیزم S_N2 است در حالی که شیمی فضایی برای مکانیزم‌های S_N1 و مرزی بسیار وابسته به شرایط خاص واکنش است. خواص کربوکاتیون‌ها، نقش آنها در جایگزینی هسته دوستی، نوآرایی کربوکاتیون‌ها و وجود و پایداری نسبی کربوکاتیون‌های پل‌دار (غیر کلاسیک) نیز بررسی شده است. یک خصوصیت بنیادی کربوکاتیون‌ها تمایل آنها برای نوآرایی به ساختارهای پایدارتر است. به مکانیزم نوآرایی کربوکاتیون‌ها از جمله نقش یون‌های پل‌دار نیز پرداخته شده است. مورد کربوکاتیون‌های غیر کلاسیک، که در آنها ساختار پل‌دار، پایدارترین شکل است نیز بحث شده است.

در فصل ۵ رابطه میان مکانیزم و فضاگزینی و جهت‌گزینی بحث شده است. الگوهای واکنش‌پذیری

الکترون دوست‌هایی نظیر اسیدهای پروتون‌دار، هالوژن‌ها و الکترون‌های گوگردی و سلنیمی، یون مرکوریک، بوران و مشتقات آن مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته‌اند. این واکنش‌ها از نظر حدی که در ایجاد کربوکاتیون‌های گسسته یا واسطه‌های پل دار پیش می‌روند، با هم تفاوت دارند و این تفاوت می‌تواند تغییرات در شیمی فضایی و جهت‌گزینی را توضیح دهد. در این فصل همچنین مکانیزم‌های E1، E2 و E1cb برای حذف شرح داده می‌شود؛ این مکانیزم‌ها موارد خاصی از یک پیوستار مکانیزمی‌اند. مفهوم مکانیزم متغیر می‌تواند روندهای موجود در واکنش‌پذیری و جهت‌گزینی را در واکنش‌های حذفی توضیح دهد.

در فصل ۶، خواص بنیادی و واکنش‌پذیری هسته‌دوست‌های کربنی از جمله واکنش‌گرهای آلی فلزی، انولات‌ها، انول‌ها و انامین‌ها بررسی می‌شود. مکانیزم افزایش آلدولی نیز بحث شده است. قدرت اسیدی هیدروکربن‌ها و مولکول‌های حاوی گروه‌های عاملی نیز بررسی می‌شود.

در فصل ۷، واکنش‌های بنیادی گروه‌های کربونیل بررسی شده است. واکنش‌های مورد بحث عبارتند از آب‌دارشدن، تشکیل استال‌ها، تراکم با هسته‌دوست‌های نیتروژنی و گستره‌ای از واکنش‌های جایگزینی که کربوکسیلیک اسیدها و مشتقات آنها را به یکدیگر تبدیل می‌کنند. پایداری و واکنش‌پذیری نسبی مشتقات کربوکسیلیک اسیدها، خلاصه و نشان داده شده‌اند. روابط توصیف شده در فصول ۶ و ۷ الگوی واکنش‌پذیری گسترده‌ای برای ترکیبات کربونیل را فراهم می‌آورند که توسعه‌ی بسیار یافته و منبایی غنی برای روش‌های سنتزی فراهم ساخته است.

مفاهیم بنیادی ساختاری و روابط آن با واکنش‌پذیری در حیطه‌ی شیمی آلی در سه فصل نخست کتاب معرفی شده است و دانشجو از آن پس باید بکوشد تا ساختار و واکنش‌پذیری واسطه‌ها و ساختارهای گذار را به این مفاهیم ربط دهد. ملاحظات مهم در زمینه‌ی تشکیل پیوند، استوکیومتری و اثرات ساختاری را باید با بررسی هر یک از این واکنش‌های پایه وارد صحنه نمود.

مطالعات محاسباتی غالباً برای توجه ویژه به جنبه‌هایی خاصی از مکانیزم واکنش، کمک بسیار می‌کنند. بسیاری از واکنش‌های مشخص در متن و نیز در جداول و طرح‌ها ذکر شده‌اند. هدف از ارائه این اطلاعات مشخص، نشان دادن الگوهای گسترده‌ای از واکنش‌پذیری است. دانشجو به هنگام مطالعه‌ی این مطالب باید در جستجوی روابطی بنیادی در الگوهای گسترده‌ی واکنش‌پذیری باشد. واکنش‌های آلی با تلفیق چند نوع واکنش نسبتاً معدود رخ می‌دهند. واکنش‌گرها را عموماً می‌توان به‌عنوان الکترون‌دوست، هسته‌دوست یا رادیکال طبقه‌بندی نمود. دانشجو با بذل توجه ویژه به خصلت بنیادی واکنش‌دهنده‌ها و واکنش‌گرها می‌تواند با واکنش‌پذیری آلی آشنایی یابد و اطلاعات بسیاری را درباره‌ی واکنش‌ها سازمان‌دهی کند.^۱

^۱ شایان ذکر است که از ۱۲ فصل کتاب اصلی تنها هفت فصل نخست کتاب ترجمه شده است. مطابق با سرفصل تصویبی شورای عالی انقلاب فرهنگی، این هفت فصل، جهت پوشش دادن مطالب ارائه شده برای درس شیمی آلی پیشرفته در مقطع کارشناسی ارشد کفایت می‌کند (مترجمان).



تشکیل پیوند شیمیایی و ساختار مولکولی

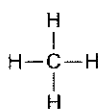
مقدمه

در این فصل به ساختار مولکولی و جنبه‌های پیوند شیمیایی می‌پردازیم که در تفسیر ساختار مولکولی به کار می‌روند. همچنین به تدریج خواهیم دید که چگونه اطلاعات مربوط به ساختار مولکولی و ایده‌های مربوط به پیوندها را می‌توان در تفسیر و پیش‌بینی خواص فیزیکی و واکنش‌پذیری شیمیایی به کار برد. فرمول‌های ساختاری، ابزاری کلیدی در توصیف ساختار و نیز واکنش‌پذیری به‌شمار می‌روند. این فرمول‌ها حداقل می‌توانند ساختار مولکول را با مشخص کردن شیوه اتصال اتم‌ها به یکدیگر مجسم کنند. فرمول‌های ساختاری در عین حال با مشخص کردن جفت الکترون‌های پیوندی به وسیله خطوط و الکترون‌های غیرپیوندی به صورت نقطه، توزیع تقریبی الکترون‌ها را در میان اتم‌های مولکول نمایش می‌دهند هرچند که در نسخه‌های چاپی معمولاً از رسم نقاط نشان‌دهنده جفت الکترون‌های غیرپیوندی خودداری می‌شود. خواننده بی‌تردید با فرمول‌های ساختاری مولکول‌هایی نظیر طرح ۱-۱ آشنایی دارد.

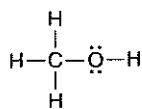
از نظر کمی، ساختار مولکولی، موقعیت همه اتم‌های مولکول را نسبت به یکدیگر مشخص می‌کند. این داده‌ها شامل طول پیوندها و زاویه‌های پیوندی می‌شوند. چند ابزار تجربی برای تعیین دقیق ساختار مولکولی وجود دارد که در وهله نخست مبتنی بر روش‌های طیف‌نگاری و شکست نور هستند.

طرح ۱-۱ ساختار لوپس مولکول‌های ساده.

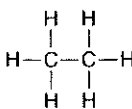
Single Bonds



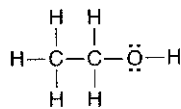
methane



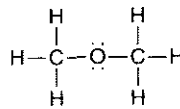
methanol



ethane

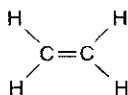
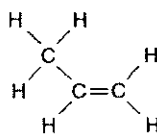
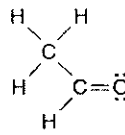
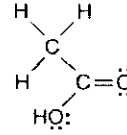


ethanol

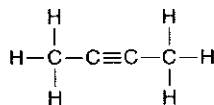


dimethyl ether

Double Bonds

ethene
(ethylene)propene
(propylene)methanal
(formaldehyde)ethanal
(acetaldehyde)ethanoic acid
(acetic acid)

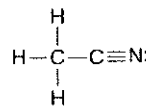
Triple Bonds

ethyne
(acetylene)

2-butyne



carbon monoxide

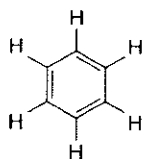
ethanecarbonitrile
(acetonitrile)

داده‌های ساختاری مربوط به هزاران ماده در دسترس قرار دارند. اطلاعات ساختاری و تفسیر آنها از طریق شیمی محاسباتی نیز قابل انجام است. در بخش‌های بعدی این فصل شرح خواهیم داد که چگونه می‌توان از نظریه اوربیتال مولکولی و نظریه تابع‌گون چگالی (DFT) در محاسبه ساختار و خواص مولکولی بهره برد. توزیع الکترون‌ها مؤلفه‌ی دیگری از ساختار مولکولی است که برای درک واکنش‌پذیری شیمیایی اهمیت بسیار دارد. به‌دست آوردن داده‌های تجربی درباره چگالی الکترونی به مراتب دشوارتر است ولی خوشبختانه طی سال‌های اخیر، توسعه سریع نظریه ساختاری همراه با روش‌های محاسباتی، انجام چنین محاسباتی را میسر ساخته است. ما از چگالی الکترونی محاسبه شده برای توصیف ساختار، خواص و واکنش‌پذیری مولکول‌ها استفاده می‌کنیم. در این فصل، توجه خود را به کم‌انرژی‌ترین ساختار برای مولکول‌های منفرد معطوف خواهیم نمود. در فصل ۲، به سایر مؤلفه‌های هندسه مولکولی از جمله فرایندهای دینامیکی نظیر صورت‌بندی خواهیم پرداخت. صورت‌بندی عبارت است از تغییر شکل مولکولی ناشی از چرخش پیوند. در فصل ۳، درباره چگونگی تأثیرگذاری انرژی ساختارهای گذار و واسطه‌ها در واکنش‌های شیمیایی بحث خواهیم نمود. هدف اصلی این فصل، بحث درباره مفاهیمی است که شیمی دانان برای ایجاد رابطه میان ساختار مولکولی و واکنش‌پذیری مولکولی به کار می‌برند. این روابط، ریشه در جنبه‌های فیزیکی بنیادی ساختار مولکولی دارند

که چیزی نیست جز موقعیت نسبی هسته‌ها و توزیع چگالی الکترون. این مفاهیم ساختاری، ما را در دیدن، فهمیدن و به کاربردن این روابط یاری می‌دهند.

۱-۱ توصیف ساختار مولکولی با استفاده از مفاهیم پیوند ظرفیتی

دوره‌های مقدماتی شیمی آلی معمولاً تا حد زیادی متکی بر توصیف پیوند ظرفیتی از ساختار مولکولی هستند. نظریه پیوند ظرفیتی نخستین نظریه‌ای بود که برای اطلاعات تجربی مربوط به شیمی آلی به کار برده شد. طی نیمه دوم قرن نوزدهم، فرمول‌های ساختاری صحیح برای گستره وسیعی از ترکیبات آلی معلوم شد. مفهوم «ظرفیت» شناخته شد. یعنی، کربن همواره چهار پیوند تشکیل می‌دهد، نیتروژن سه، اکسیژن دو و هالوژن‌ها یکی. شیمی دانان با استفاده از این اطلاعات، فرمول‌های ساختاری نظیر طرح ۱-۱ را به دست آوردند. ساختار ککوله برای بنزن، که در سال ۱۸۶۵ منتشر شد، درخشان‌ترین یافته این دوره بود. مفهوم گروه‌های عاملی نیز شناخته شد. مشخص شده بود که نهادهای ساختاری نظیر هیدروکسی ($-OH$)، آمینو ($-NH_2$)، کربونیل ($C=O$) و کربوکسی (CO_2H) هر کدام دارای واکنش‌پذیری مشخصی هستند و تا حد زیادی مستقل از بخش هیدروکربنی متصل به خود عمل می‌کنند.



ساختار ککوله برای بنزن

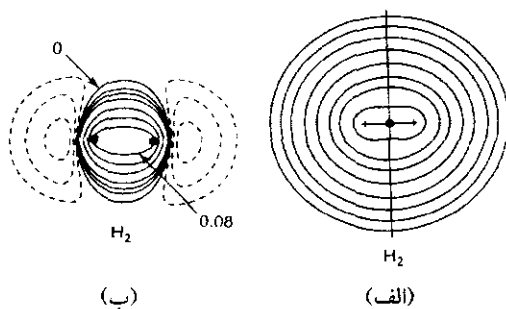
این فرمول‌های ساختاری به دست می‌آمدند بدون اینکه از جزئیات ماهیت پیوند شیمیایی نشان داده شده توسط خطوط در فرمول‌های ساختاری در کی وجود داشته باشد. در فهم منشاء پیوندهای شیمیایی در سال ۱۹۱۶ یک پیشرفت کلیدی به عمل آمد. جی. ان. لوئیس، مفهوم پیوندهای جفت الکترونی و قاعده هشت الکترونی، یا اکتت را معرفی نمود. لوئیس فرض کرد که پیوندهای شیمیایی، نتیجه‌ی به اشتراک گذاشتن جفت الکترون‌ها توسط هسته‌ها بوده برای اتم‌های ردیف دوم، از بور تا نئون، پایدارترین ساختارها دارای هشت الکترون در لایه ظرفیت هستند. مولکول‌هایی با بیش از هشت الکترون در هر کدام از اتم‌ها بسیار ناپایدارتر بوده معمولاً تفکیک می‌شوند در حالی که مولکول‌هایی با کمتر از هشت الکترون در هر کدام از اتم‌ها معمولاً نسبت به گونه‌های دهنده‌ی الکترون بسیار واکنش‌پذیرند.

مفهوم پیوند به عنوان جفت الکترون، معنای کامل‌تری به فرمول‌های ساختاری سنتی می‌بخشید زیرا در آن صورت، خطوط مشخصاً نشان‌گر پیوندهای ساده، دو گانه و سه گانه‌اند. نقطه‌ها الکترون‌های غیرپیوندی را نشان می‌دهند. مهارت در کار با ساختارهای لوئیس به عنوان ابزاری برای در نظر گرفتن الکترون‌ها، پیوندها و بارها یکی از مهارت‌های بنیادی در شیمی آلی مقدماتی است.

به هر حال، ساختارهای لوئیس دربرگیرنده اطلاعات نسبتاً اندکی درباره جزئیات ساختار مولکولی هستند.

برای کسب اطلاعات مربوط به موقعیت نسبی اتم‌ها و، به‌ویژه، توزیع الکترون‌ها به مفاهیم دیگری نیاز داریم. نظریه پیوند ظرفیتی یک روش برای درک عمیق‌تر ساختار مولکولی فراهم می‌آورد. نظریه پیوند ظرفیتی (VB) ریشه در محاسبات مکانیک کوانتومی دارد که نشان می‌دادند الکترون‌ها هسته‌ها را کنار هم نگه می‌دارند یعنی هنگامی توسط دو هسته به اشتراک گذاشته می‌شوند، تشکیل پیوند می‌دهند. این واقعیت در سال ۱۹۲۷ به وسیله محاسباتی که روی مولکول هیدروژن انجام شد، به اثبات رسید^۱. این نتایج نشان دادند که اگر الکترون‌ها به حال خود گذاشته شوند تا با هر کدام از هسته‌ها همراه شوند، در یک فاصله بین هسته‌های معین، انرژی کمینه می‌شود. این را می‌توان به صورت یک نقشه چگالی الکترونی برای مولکول هیدروژن نمایش داد (شکل ۱-۱ الف). ناحیه‌ای از فضا که توسط الکترون‌ها اشغال می‌شود، اوربیتال نام دارد. یک مفهوم بنیادی در نظریه VB آن است که میان اتم‌های پیوند یافته چگالی الکترونی متمرکزتر است. شکل ۱-۱ ب نشان می‌دهد که نسبت به اتم‌های کروی خارج از هسته‌های هیدروژن، یک کمبود چگالی الکترونی وجود دارد. الکترون‌های غیرپیوندی نیز به وسیله اوربیتال‌هایی توصیف می‌شوند که معمولاً از اوربیتال‌های پیوندی پراکنده‌ترند.

فرمول‌بندی ریاضی ساختار مولکولی به وسیله نظریه VB نیز امکان‌پذیر است. در اینجا بر جنبه‌های کیفی‌ای تأکید خواهیم داشت که برداشتی از رابطه میان ساختار مولکولی و خواص و واکنش‌پذیری فراهم می‌سازند.



شکل ۱-۱ نقشه‌های (الف) چگالی الکترونی کل و (ب) اختلاف چگالی نسبت به اتم‌های کروی برای مولکول H_2 .

۱-۱-۱ هیبریدی شدن

کاربرد کیفی نظریه VB در مولکول‌های حاوی عناصر ردیف دوم مانند کربن، نیتروژن و اکسیژن شامل مفهوم هیبریدی شدن می‌شود که توسط لینوس پاولینگ ابداع شد^۳. اوربیتال‌های اتمی عناصر ردیف دوم شامل $2s$ با تقارن کروی و سه اوربیتال $2p$ می‌شود که عمود بر یکدیگرند. این اوربیتال‌های اتمی در مجموع با چهار اوربیتال sp^3 هم‌ارزند که به چهار گوشه‌ی یک چهاروجهی اشاره دارند. به این اوربیتال‌ها، هیبریدی sp^3 گفته می‌شود. برای مثال، در متان، این اوربیتال‌ها با اوربیتال‌های $1s$ هیدروژن همپوشانی می‌کنند و پیوندهای σ تشکیل می‌دهند.