



# شیمی آلی

مجموعه شیمی

مؤلف: فرزانه فهید

سرای کتابهای کمک آموزشی کارشناسی ارشد

فهد، فرزانه

شیمی آلی مجموعه شیمی / فرزانه فهد

مشاوران صعود ماهان، ۱۴۰۱

۴۵۱ ص: جدول، نمودار (آمادگی آزمون کارشناسی ارشد مجموعه شیمی)

ISBN: 978-600-458-852-2

فهرستویسی بر اساس اطلاعات فیبا.

فارسی - چاپ اول

۱- شیمی آلی

۲- آزمونها و تمرینها (عالی)

۴- دانشگاهها و مدارس عالی - ایران - آزمونها

۳- آزمون دوره‌های تحصیلات تکمیلی

فرزانه فهد

ج - عنوان

رده‌بندی کنگره: LB۲۳۵۳/ ۱۳۹۲ ش ۹ ف ۹

رده‌بندی دیویی: ۳۷۸/۱۶۶۴

شماره کتابشناسی ملی: ۳۲۸۵۰۳۳

نام کتاب:  شیمی آلی

مؤلف:  فرزانه فهد

ناشر:  مشاوران صعود ماهان

نوبت و تاریخ چاپ:  اول / ۱۴۰۱

تیراژ:  ۱۰۰۰ نسخه

قیمت:  ۲/۸۹۰/۰۰۰ ریال

شابک:  ISBN ۹۷۸-۶۰۰-۴۵۸-۸۵۲-۲

انتشارات مشاوران صعود ماهان: سه‌رودی شمالی، میرزایندی شرقی - پلاک ۵۱

تلفن: ۸۸۴۰۱۳۱۳

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به موسسه آموزش عالی آزاد ماهان می‌باشد و

هرگونه اقتباس و کپی‌برداری از این اثر بدون اخذ مجوز پیگرد قانونی دارد.

## مقدمه ناشر

### آیا آنانکه می‌دانند با آنانکه نمی‌دانند برابرند؟ (قرآن کریم)

پس از حمد و سپاس و ستایش به درگاه بی‌همتای احدیت و درود بر محمد مصطفی، عالی نمونه بشریت که در تاریخ دور تاریخ، بنا به فرمان نافذ صمدیت از میان مردمی برخاست که خود بودند در پست‌ترین حد توحش و ضلال و بربریت و آنگاه با قوانین شامل خویش هم ایشان را راهبری نمود و رهانید از بدویت و استعانت جوییم از قرآن کریم، کتابی که هست جاودانه و بی‌نقص تا ابدیت.

کتابی که در دست دارید آخرین ویرایش از مجموعه کتب خودآموز مؤسسه آموزش عالی آزاد ماهان است که بر مبنای خلاصه درس و تأکید بر نکات مهم و کلیدی و تنوع پرسش‌های چهار گزینه‌ای جمع‌آوری شده است. در این ویرایش ضمن توجه کامل به آخرین تغییرات در سرفصل‌های تعیین شده جهت آزمون‌های ارشد تلاش گردیده است که مطالب از منابع مختلف معتبر و مورد تأکید طراحان ارشد با ذکر مثال‌های متعدد بصورت پرسش‌های چهار گزینه‌ای با کلید و در صورت لزوم تشریح کامل ارائه گردد تا دانشجویان گرامی را از مراجعه به سایر منابع مشابه بی‌نیاز نماید.

لازم به ذکر است شرکت در آزمون‌های آزمایشی ماهان که در جامعه آماری گسترده و در سطح کشور برگزار می‌گردد می‌تواند محک جدی برای عزیزان دانشجو باشد تا نقاط ضعف احتمالی خود را بیابند و با مرور مجدد مطالب این کتاب، آنها را برطرف سازند که تجربه سال‌های مختلف موکد این مسیر به عنوان مطمئن‌ترین راه برای موفقیت می‌باشد.

لازم به ذکر است از پورتال ماهان به آدرس [www.mahanportal.ir](http://www.mahanportal.ir) می‌توانید خدمات پشتیبانی را دریافت دارید.

و نیز بر خود می‌بالیم که همه ساله میزان تطبیق مطالب این کتاب با سؤالات آزمون‌های ارشد- که از شاخصه‌های مهم ارزیابی کیفی این کتاب‌ها می‌باشد- ما را در محضر شما سربلند می‌نماید.

در خاتمه بر خود واجب می‌دانیم که از همه اساتید بزرگوار و دانشجویان ارجمند از سراسر کشور و حتی خارج از کشور و همه همکاران گرامی که با ارائه نقطه نظرات سازنده خود ما را در پربارتر کردن ویرایش جدید این کتاب یاری نمودند سپاسگزاری نموده و به پاس تلاش‌های بی‌چشمداشت، این کتاب را به محضرشان تقدیم نماییم.

مؤسسه آموزش عالی آزاد ماهان

معاونت آموزش



صفحه	عنوان
	<b>فصل اول:</b>
۹	شیمی کربن.....
	<b>فصل دوم:</b>
۱۷	آلکان‌ها.....
	<b>فصل سوم:</b>
۲۵	سیکلوآلکان‌ها.....
	<b>فصل چهارم:</b>
۳۳	استرئوشیمی.....
	<b>فصل پنجم:</b>
۴۷	آلکیل هالیدها.....
	<b>فصل ششم:</b>
۶۳	آلکن‌ها.....
	<b>فصل هفتم:</b>
۷۹	آلکین‌ها.....
	<b>فصل هشتم:</b>
۸۵	الکل‌ها و اترها.....
	<b>فصل نهم:</b>
۹۹	ترکیبات آروماتیک.....
	<b>فصل دهم:</b>
۱۲۱	آلدهیدها و کتون‌ها.....
	<b>فصل یازدهم:</b>
۱۴۳	اسیدهای کربوکسیلیک و مشتقات آن‌ها.....
	<b>فصل دوازدهم:</b>
۱۶۹	کربانیون I.....
	<b>فصل سیزدهم:</b>
۱۸۱	کربانیون II.....
	<b>فصل چهاردهم:</b>
۱۸۹	ترکیبات کربونیلی $\alpha$ و $\beta$ -غیراشباع.....
	<b>فصل پانزدهم:</b>

۱۹۹	آمین‌ها
	<b>فصل شانزدهم:</b>
۲۲۱	فنل‌ها
	<b>فصل هفدهم:</b>
۲۳۷	آریل‌هاییدها و وینیل‌هاییدها
	<b>فصل هجدهم:</b>
۲۵۱	آریل‌اترها و وینیل‌اترها
	<b>فصل نوزدهم:</b>
۲۵۹	هیدروکربن‌های بنزوئیدی چندحلقه‌ای
	<b>فصل بیستم:</b>
۲۶۹	کربوهیدرات‌ها و آمینواسیدها
	<b>فصل بیست و یکم:</b>
۲۸۱	هتروسیکل‌ها
	<b>فصل بیست و دوم:</b>
۲۹۳	شیمی فیزیک آلی
	<b>فصل بیست و سوم:</b>
۳۰۵	شناسایی ترکیبات آلی به روش طیف‌سنجی
۳۲۷	مجموعه سوالات کنکور ۸۵-۹۳

## هیدروکربن‌ها و ترکیبات ساده آلی

### عناوین اصلی

- ❖ شیمی کربن
- ❖ آلکان‌ها
- ❖ سیکلوآلکان‌ها
- ❖ استرئوشیمی I
- ❖ آلکیل‌هالیدها
- ❖ آلکن‌ها
- ❖ آلکین‌ها
- ❖ الکل‌ها و اترها
- ❖ ترکیبات آروماتیک

## مقدمه

شیمی آلی دانش ترکیبات کربن دار می باشد. واژه آلی اولین بار در سال ۱۸۰۷ توسط شیمیدان سوئدی به نام جونز جاکوب برزلیوس استفاده شد. در آن زمان باور بر این بود که منشأ مواد آلی موجودات زنده هستند و این ترکیبها را در آزمایشگاه نمی توان تهیه کرد. اما در سال ۱۸۲۷ پزشک آلمانی فردیش وهلر، مولکول آلی اوره را از مواد اولیه غیرآلی سنتز کرد و اولین کسی بود که توانست ترکیبی آلی را از مواد غیرآلی تهیه کند. امروزه ترکیبهای آلی بسیاری وجود دارد که در آزمایشگاه سنتز می شوند. شیمی آلی اهمیت بسیاری در زندگی روزمره انسان امروزی دارد، زیرا صنایع مختلف از جمله صنایع دارویی، صنایع غذایی، صنایع اتومبیل سازی، تولید رنگها، پلیمرها، سوختها و ترکیبات بیوشیمیایی جملگی بخشهای مختلف از کاربردهای فراوان شیمی آلی هستند.



## شیمی کربن

### عناوین اصلی

- ❖ شیمی کربن
- ❖ پیوندهای شیمیایی
- ❖ نقش حلال
- ❖ حد واسط‌های مهم در شیمی آلی
- ❖ کربوکاتیون‌ها
- ❖ کربانیون‌ها
- ❖ رادیکال‌های آزاد
- ❖ کاربن‌ها



## فصل اول

### شیمی کربن

اتم کربن دارای آرایش الکترونی  $1s^2, 2s^2, 2p^2$  است که در اثر برانگیختگی یک الکترون اوربیتال  $2s$  دارای ۴ الکترون فرد شده و توانایی برقراری چهار پیوند کووالانسی را دارا است.

- چنانچه اوربیتال  $s$  با سه اوربیتال  $p$  هیبرید شوند و چهار اوربیتال یکسان به وجود آورند هیبریداسیون اتم کربن  $sp^3$  است. در این حالت اگر کربن با ۴ اتم یکسان پیوند کووالانسی برقرار کند همه پیوندها از نظر طول و زاویه پیوندی یکسان خواهند بود.



بهترین حالت قرارگیری این اوربیتالها در فضای اطراف هسته به شکل یک چهار وجهی منتظم است. زوایای  $109/5^\circ$  پیوندی تقریباً  $109/5^\circ$  بوده و نحوه قرارگیری اتمها در فضا به شکل زیر است:



- اگر شرایط واکنش ایجاب کند اتم کربن می تواند هیبرید  $sp^2$  داشته باشد. به این معنی که اوربیتال  $s$  با دو اوربیتال  $p$  هیبرید شده و سه اوربیتال  $sp^2$  به وجود آورد که زوایای  $120^\circ$  است و اوربیتال  $p$  باقی مانده با اتم دیگری که دارای این خصوصیت باشد (مثل  $O$  یا  $N$ ) یک پیوند  $\pi$  ایجاد می کند.



- با توجه به شرایط انجام واکنش اگر یک اوربیتال  $s$  با یک اوربیتال  $p$  هیبرید ایجاد کند، دو اوربیتال جدید  $sp$  به وجود می آید که با هم زاویه  $180^\circ$  خواهند داشت. دو اوربیتال  $p$  عمود باقی مانده، تشکیل پیوندهای  $\pi$  با اتمی که توانایی برقراری دو پیوند  $\pi$  راداشته باشد (مثل  $N$ ) می دهند.

### پیوندهای شیمیایی

پیوندهای یونی و کووالانسی، هر دو از تمایل اتمها برای رسیدن به آرایش الکترونی پایدار ناشی می شوند، ترکیب حاصل از آنها پایدارتر (دارای انرژی کم تر) از اتمهای اولیه است. تشکیل پیوند با آزاد شدن انرژی و گسستن آن با جذب انرژی همراه می باشد.

- پیوند یونی: از انتقال الکترون ها بین دو یون با بار مخالف ایجاد می شود.

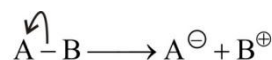
- پیوند کووالانسی: از اشتراک گذاشتن الکترون ها به وجود می آید.

پیوند کووالانسی مشخصه ترکیبات کربن دار می باشد. در واکنش های شیمی آلی با این پیوندها سروکار داریم لذا در این واکنشها این نوع پیوند است که یا تشکیل می شود یا گسسته می شود. گسستن به دو صورت انجام می گیرد:

(۱) تفکیک همولیز (جورکافت): هر اتم سهم الکترون خودش را دارد:

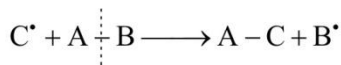


(۲) تفکیک هترولیز (ناجورکافت): یک اتم دارای جفت الکترون پیوندی و دیگری فاقد آن است:

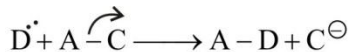


اگر در واکنش شکست پیوندها به صورت همولیز باشد به این واکنش‌ها همولیتیک و اگر گسستن پیوندها از نوع هترولیز باشد به واکنش هترولیتیک گفته می‌شود.

واکنش همولیتیک:



واکنش هترولیتیک:



نقش حلال:

در واکنش‌های شیمی آلی حلال نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند. حلال‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند:

(۱) حلال‌های غیرقطبی:

که در آن‌ها ممان دو قطبی مولکول صفر است. مثل نرمال هگزان، تتراکلریدکربن و ...

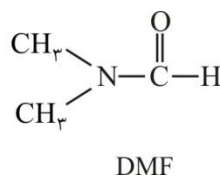
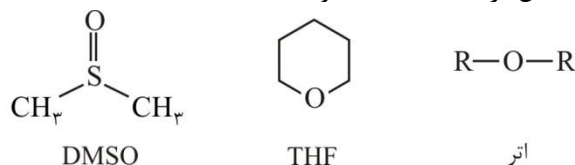
(۲) حلال‌های قطبی:

که دارای ممان دو قطبی بوده و خود به دو دسته پروتیک و اپروتیک تقسیم می‌شود.

(a) حلال پروتیک: حلالی است که هیدروژن متصل به عناصر الکترون‌گاتیو مثل O, N, S, F دارد. مانند  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HF$  و ...

(b) حلال اپروتیک: حلالی است که به عناصر الکترون‌گاتیو، هیدروژن متصل نباشد مثل: دی متیل سولفوکساید (DMSO)،

تتراهیدروفوران (THF)، اترها، دی متیل فرمامید (DMF) و ...



**نکته ۱:** نوکلئوفیل (هسته دوست): ذره یا مولکولی است که دارای بار الکتریکی منفی یا اگر به صورت خنثی است دارای زوج

الکترون غیرپیوندی است مثل:  $OH^-$ ،  $NH_3$  و ...

**نکته ۲:** الکتروفیل (الکترون دوست): ذره یا مولکولی است دارای بار الکتریکی مثبت و اگر به صورت خنثی است دارای یک اوربیتال

خالی باشد مثل:  $BH_3$ ، ...

**نکته ۳:** حلال توسط پدیده سولولیز (حلال کافت) مولکول‌ها را تجزیه می‌کند. حلال‌پوشی باعث پایداری می‌شود.

**حلال‌پوشی در حلال‌ها:**

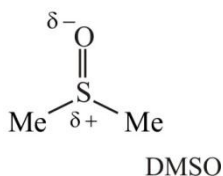
در حلال‌های پروتونی: حلال‌پوشی کاتیون‌ها از طریق زوج الکترون غیرپیوندی اتم الکترون‌گاتیو و حلال‌پوشی آنیون‌ها از طریق پیوند هیدروژنی انجام می‌گیرد.

اما حلال‌های اپروتیک که ممان دو قطبی بزرگ‌تری از آب دارند، قادرند ترکیبات یونی را نیز در خود حل کنند، اما از آنجایی که قطب مثبت در داخل مولکول آن‌ها مدفون شده تأثیر چندانی بر آنیون‌ها ندارند و آن‌ها را زیاد حلال‌پوشی نمی‌کنند. اما از طریق

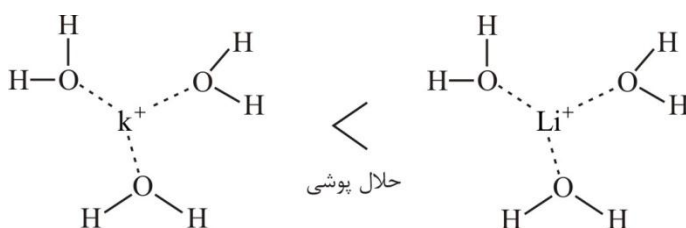


جفت الکترون‌های آزاد بر روی O قادرند کاتیون‌ها را حلال‌پوشی کنند. دور نگه داشتن کاتیون از آنیون باعث افزایش قدرت نوکلئوفیلی آنیون می‌شود.

نکته: در حلال‌های ناپروتونی بار مثبت درون مولکول است یعنی قابلیت دسترسی کم‌تری دارد، مثل:



بنا بر نکات گفته شده در حلال ناپروتونی قدرت نوکلئوفیلی آنیون بیشتر است چون کم‌تر حلال‌پوشی شده و آزادتر است. از طرفی هرچه حلال‌پوشی شدیدتر باشد قدرت نوکلئوفیلی کم‌تر است و یون کوچک‌تر بهتر حلال‌پوشی می‌شود. برای مثال در حلال‌پوشی یون‌های  $\text{Li}^+$  و  $\text{K}^+$ ، چون  $\text{Li}^+$  کوچک‌تر است شدیدتر حلال‌پوشی شده و  $\text{K}^+$  آزادتر است.



در مورد هالوژن‌ها:  $\text{F}^{\ominus}, \text{Cl}^{\ominus}, \text{Br}^{\ominus}, \text{I}^{\ominus}$

ترتیب قدرت نوکلئوفیل در حلال پروتونی عکس اندازه هالوژن می‌باشد.

قدرت نوکلئوفیلی:  $\text{F}^{\ominus} < \text{Cl}^{\ominus} < \text{Br}^{\ominus} < \text{I}^{\ominus}$

اما چون در حلال ناپروتونی آنیون حلال‌پوشی نمی‌شود، فقط پیوندی که هالوژن با کربن برقرار می‌کند در قدرت نوکلئوفیلی مؤثر است. هر کدام پیوند قوی‌تری تشکیل دهد قدرت بیشتر دارد. مثلاً در مورد هالوژن‌ها  $\text{F}^{\ominus}$  که الکترونگاتیوتر است پیوند کوتاه‌تر و قوی‌تر ایجاد می‌کند، پس:

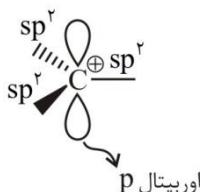
قدرت نوکلئوفیلی:  $\text{F}^{\ominus} > \text{Cl}^{\ominus} > \text{Br}^{\ominus} > \text{I}^{\ominus}$

نکته: در فاز گازی که حلال نداریم نیز رفتار آنیون‌ها مانند حلال ناپروتونی است و حلال‌پوشی نمی‌شوند.

حد واسط‌های مهم در شیمی آلی:

(a) کربوکاتیون‌ها ( $\text{R}^+$ ):

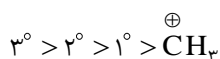
به جزئی که در آن کربن دارای بار مثبت باشد، کربوکاتیون گفته می‌شود. هیبرید کربن در کربوکاتیون‌ها  $\text{sp}^2$  است و پیوندها مسطح‌اند.



نکته:

اوربیتال p خالی است و جا برای الکترون دارد.

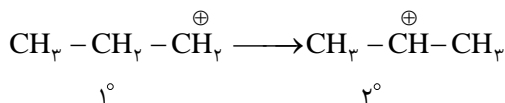
ترتیب پایداری در کربوکاتیون‌ها:



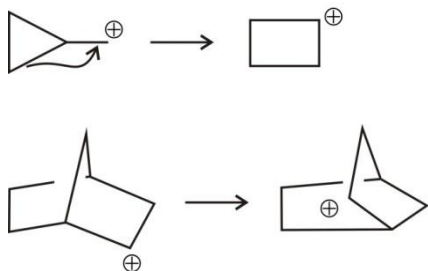




**نکته ۱:** کربوکاتیون‌های نوع پایین‌تر می‌توانند به کربوکاتیون‌های نوع بالاتر نوآرایی کنند که می‌تواند از طریق مهاجرت هیدروژن یا گروه آلکیل باشد، مثل:

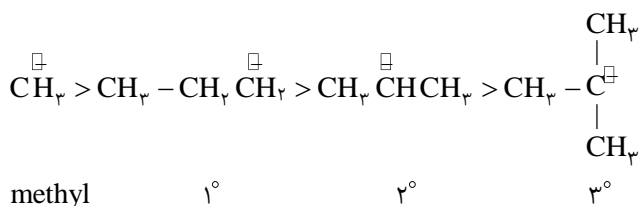


**نکته ۲:** نوآرایی می‌تواند در داخل حلقه‌ها هم انجام شود، مثل:



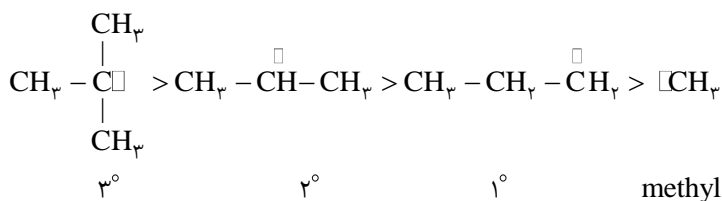
**(b) کربوآنیون‌ها (کربانیون‌ها): (R<sup>-</sup>)**

به جزئی که در آن کربن دارای بار منفی باشد کربانیون گفته می‌شود. هیبیدریداسیون کربن در این ترکیبات sp<sup>۳</sup> است و شکل فضایی شان چهاروجهی نامتقارن می‌باشد. اثر القایی گروه‌های دهنده مثل آلکیل باعث تمرکز بار منفی روی کربانیون شده و آن را ناپایدار می‌کند. اما گروه‌های الکترون‌کشنده باعث پخش بار منفی شده و کربانیون را پایدار می‌کند. پس ترتیب پایداری در کربانیون‌ها به این صورت است:

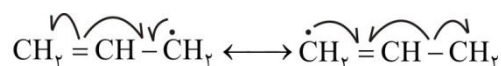


**(c) رادیکال‌های آزاد: (R<sup>•</sup>)**

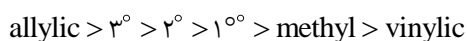
به اجزایی که در آن‌ها اتم کربن، یک الکترون تک جفت نشده داشته باشد، رادیکال کربنی می‌گویند که هیبیدریداسیونی بیش‌تر متمایل به sp<sup>۲</sup> دارند. پایداری رادیکال‌ها به علت اثر فوق مزدوج شدن بین اوربیتال اتمی p رادیکال و اوربیتال پیوند سیگمای همسایه به صورت زیر است:



رادیکال‌ها هم می‌توانند در داخل مولکول رزونانس داشته باشند. در رادیکال‌های آلیلی وجود فرم‌های رزونانسی باعث پایداری می‌شود.



اما در مورد رادیکال وینیل به علت کمبود الکترون روی کربن sp<sup>۲</sup> ناپایداری زیاد می‌شود. در نتیجه ترتیب پایداری به صورت زیر است:



**نکته:** تفاوت پایداری در کربوکاتیون‌ها بیش‌تر از تفاوت پایداری در رادیکال‌های آزاد است. چرا؟  
 زیرا کمبود الکترون در کربوکاتیون‌ها بیش‌تر است و پایداری ناشی از یک دهنده الکترون بیش‌تر است.

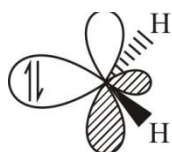
**(d) کاربن‌ها:**

جزءهای خنثی که در آن‌ها یک اتم کربن دارای دو پیوند و دو الکترون است.  
 کاربن:

کاربن یکتایی: چندگانگی ۱ است.  $sp^2, 2s+1=1$

کاربن سه تایی: چندگانگی ۳ است.  $sp, 2s+1=3$ ، دی‌رادیکال

$s =$  مجموع اسپین‌های الکترونی



singlet carbene

$sp^2$



triplet carbene

$sp$



# آلکان‌ها

### عناوین اصلی

- ❖ نقطه ذوب و جوش در آلکان‌ها
- ❖ نام‌گذاری آلکان‌ها
- ❖ تهیه آلکان‌ها
- ❖ واکنش‌های آلکان‌ها



## فصل دوم

### آلکان‌ها

در ابتدا باید به این نکته اشاره نمود که بعضی ترکیبات فقط شامل دو عنصر هیدروژن و کربن می‌باشند و در نتیجه آن‌ها را هیدروکربن می‌نامند.

با تکیه بر ساختار، هیدروکربن‌ها را به دو طبقه اصلی آلیفاتیک و آروماتیک تقسیم می‌کنند. هیدروکربن‌های آلیفاتیک خود به چند خانواده: آلکان‌ها، آلکن‌ها، آلکین‌ها و همانندهای حلقوی آن‌ها (سیکلو آلکان‌ها و غیره) تقسیم می‌شوند. در این فصل به مطالعه خانواده آلکان‌ها می‌پردازیم.

آلکان‌ها ترکیب‌های سیر شده‌ای هستند که در آن‌ها اتم‌های کربن دارای هیبریداسیون  $sp^3$  می‌باشد. زاویه پیوندی در آن‌ها  $109/28^\circ$  و طول پیوند  $C-C$  برابر  $1/53 \text{ \AA}$  می‌باشد. فرمول عمومی آن‌ها  $C_nH_{2n+2}$  است.

#### نقطه ذوب و جوش در آلکان‌ها:

آلکان‌ها غیرقطبی بوده و نیروهای جاذبه موجود میان این مولکول‌ها، به نیروهای واندروالسی محدود می‌شوند. هر چه سطح مولکول بیش‌تر باشد، سطح تماس بیش‌تر شده و نیروهای بین مولکولی افزایش می‌یابند که خود منجر به ازدیاد نقطه ذوب و جوش در آلکان‌ها می‌شود چون مقدار انرژی بیش‌تری برای غلبه بر نیروهای بین مولکولی نیاز است و هر چه آلکان شاخه‌دارتر باشد نقطه جوش در آن کاهش می‌یابد.

#### نام‌گذاری در آلکان‌ها:

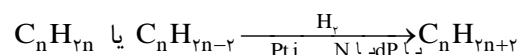
بر اساس قواعد IUPAC:

- بلندترین زنجیره کربنی که دارای بیش‌ترین شاخه جانبی است، زنجیره اصلی بوده که نام مولکول با آن تمام می‌شود.
- شماره‌گذاری از جهتی انجام می‌شود که در مجموع شاخه‌های جانبی اعداد کم‌تری تعلق بگیرد.
- اگر از یک شاخه فرعی بیش از یک عدد وجود داشته باشد از پیشوندهای دی، تری و ... استفاده می‌شود.
- اگر چند نوع مختلف از شاخه‌های جانبی به زنجیره اصلی کربنی متصل باشد، آن‌ها را به ترتیب حروف الفبای انگلیسی نام‌گذاری می‌کنیم.
- اگر جهت شماره‌گذاری نتواند اولویت‌بندی را مشخص کند، اولویت توسط حروف الفبای انگلیسی تعیین می‌شود.

#### تهیه آلکان‌ها:

##### (۱) هیدروژن‌دار کردن آلکن‌ها و آلکین‌ها:

این واکنش در مجاورت کاتالیزورهای مناسب مثل  $Ni$ ,  $Pd$ ,  $Pt$  انجام می‌شود.



##### (۲) واکنش با معرف گرینبارد:

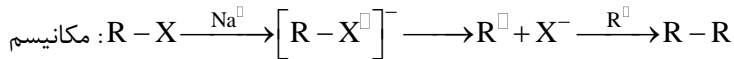
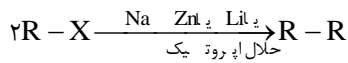
واکنشگر گرینبارد دارای فرمول عمومی  $RMgX$  می‌باشد که یک ترکیب آلی فلزی است و در آن  $X$  هالوژن است. پیوند بین  $R$  و



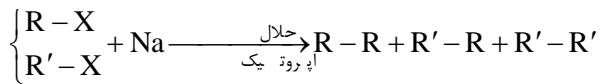


#### ۴) واکنش وورتز:

در این واکنش آلکان‌های متقارن تولید می‌شود و اگر از آلکیل هالید نوع اول استفاده شود، واکنش بیش‌تر پیشرفت خواهد کرد:



این روش برای تولید آلکان‌های نامتقارن کاربردی نیست زیرا تنوع محصولات زیاد است و از ارزش واکنش می‌کاهد:



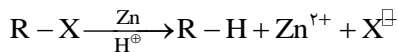
(روش نامناسب)

#### ۵) کاهش آلکیل هالیدها:

- با استفاده از معرف احیاکننده:



- با استفاده از فلز و اسید:



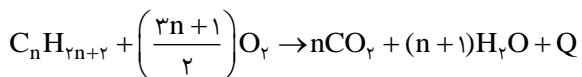
#### واکنش‌های آلکان‌ها:

در مجموع واکنش‌پذیری آلکان‌ها کم و محدود است به همین دلیل گاهی از آن‌ها با نام قدیمی پارافین (میل ترکیبی ناکافی) یاد می‌شود.

بیش‌تر شیمی آلکان‌ها شامل واکنش‌های رادیکال آزاد زنجیری است که در شرایط سخت انجام می‌شود.

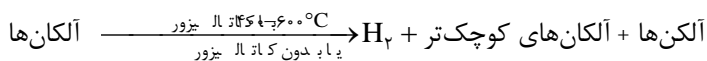
در این جا مروری داریم به واکنش‌های انجام شده توسط آلکان‌ها:

#### ۱) سوختن:



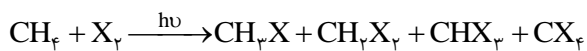
واکنش سوختن گرمازا است.

#### ۲) پیرولیز یا کراکینگ:



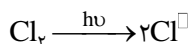
#### ۳) هالوژن‌دار کردن:

با مکانیسم رادیکالی پیش می‌رود و باید گرما یا طول موج مناسبی از نور وجود داشته باشد تا واکنش از طریق مکانیسم رادیکالی زنجیری انجام شود.

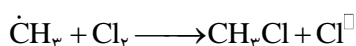
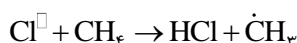


واکنش از طریق مراحل زیر پیش می‌رود. برای مثال در کلردار شدن متان:

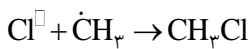
a- آغازین: تولید رادیکال هالوژن:



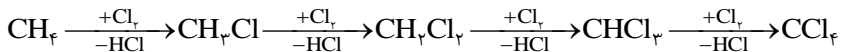
b- انتشار: تا مصرف اکثر مولکول‌های آلکان ادامه می‌یابد (مرحله تعیین کننده سرعت):



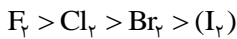
c- پایانی: واکنش رادیکال‌ها با هم و تولید مولکول‌های خنثی:



که در مجموع این واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود:



نکته ۱: ترتیب واکنش‌پذیری هالوژن‌ها:



واکنش باید انجام نشود.

نکته ۲: اگر آلکان دارای هیدروژن‌های متفاوتی باشد مخلوطی از محصول‌ها را تولید می‌کند. چون ترتیب پایداری رادیکال‌ها به صورت  $3^\circ < 2^\circ < 1^\circ < \dot{\text{C}}\text{H}_3$  است پس هیدروژن نوع  $3^\circ$  از  $2^\circ$  و از هیدروژن  $1^\circ$  بهتر در واکنش‌های هالوژن‌دار کردن شرکت می‌کند.

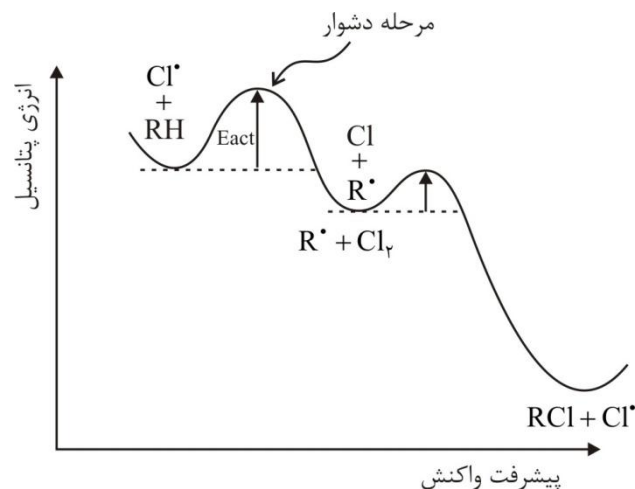
نکته ۳: رادیکال پایدارتر انرژی فعال‌سازی کم‌تری برای تشکیل می‌خواهد، در حالت گذار بین هیدروژن و هالوژن و همین‌طور هیدروژن و کربن پیوندها به طور جزئی شکسته یا تشکیل شده‌اند. در حمله به وسیله کلر حالت گذار زود فرا می‌رسد و خصلت رادیکالی حالت گذار کم‌تر است اما در حمله به وسیله برم حالت گذار دیر فرا می‌رسد و خصلت رادیکالی بیش‌تر است. پس با توجه به نکات گفته شده واکنش‌پذیری در واکنش هالوژن‌دار شدن مطابق جدول زیر است.

نوع هیدروژن	فعالیت نسبی در واکنش کلردار شدن	فعالیت نسبی در واکنش برم‌دار شدن
اول	۱	۱
دوم	۳/۸	۶۲
سوم	۵	۱۶۰۰

نکته ۱: احتمال تشکیل محصولات = تعداد هیدروژن × فعالیت

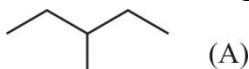
$$\text{احتمال تشکیل محصول} = \frac{\text{بازده محصول}}{\text{جمع کل احتمالات}}$$

نکته ۲: جدول تغییرات انرژی پتانسیل در جریان پیشرفت واکنش کلردار شدن یک آلکان:

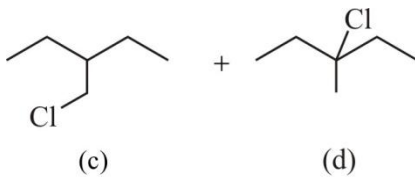
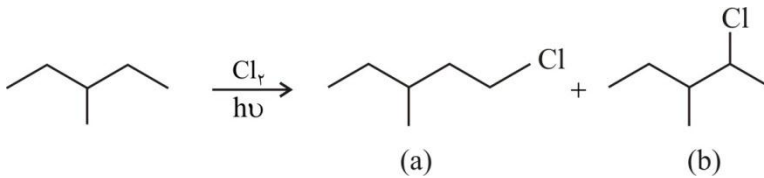




مثال: در اثر واکنش هالوژن دار کردن ترکیب (A) چند مشتق مونوکلره ساخته شده و کدام محصول ارجح است؟



پاسخ: ترکیب A در اثر مونوکلره شدن محصولات زیر را ایجاد می کند:



فعالیت  $\times$  تعداد H = احتمال تشکیل محصول

a احتمال تشکیل محصول =  $6 \times 1 = 6$

b احتمال تشکیل محصول =  $4 \times 3 / 8 = 15/2$

c احتمال تشکیل =  $3 \times 1 = 3$

d احتمال تشکیل محصول =  $1 \times 5 = 5$

احتمال تشکیل محصول  $\times 100 = \frac{\text{بازده محصول}}{\text{جمع کل احتمالات}}$

جمع کل احتمالات =  $6 + 15/2 + 3 + 5 = 29/2$

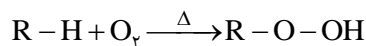
a بازده محصول =  $\frac{6}{29/2} \times 100 = 41.4\%$

b بازده محصول =  $\frac{15/2}{29/2} \times 100 = 51.7\%$  ✓ محصول ارجح

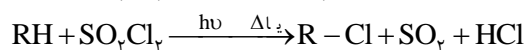
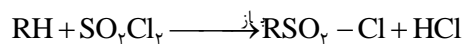
c بازده محصول =  $\frac{3}{29/2} \times 100 = 20.7\%$

d بازده محصول =  $\frac{5}{29/2} \times 100 = 34.5\%$

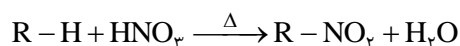
(۴) تهیه پراکسیدها:



(۵) واکنش با  $SO_2Cl_2$ :



(۶) نیتراسیون:



(۷) ایزومری شدن:

در مجاورت اسید لوئیس مثل  $AlCl_3$  آلکان به ایزومر ساختاری خودش تبدیل می شود.

نکته: ایزومرهای ساختاری، ترکیباتی هستند که فرمول مولکولی یکسان داشته اما ساختار متفاوتی دارند. هرچه تعداد کربن‌ها زیادتر شود بر تعداد ایزومرها نیز افزوده خواهد شد.





# سیکلوآلکان‌ها

### عناوین اصلی

- ❖ معرفی سیکلوآلکان‌ها
- ❖ ایزومرهای فضایی در سیکلوآلکان‌ها
- ❖ سیکلوآلکان‌های چندحلقه‌ای



## فصل سوم

### سیکلوآلکان‌ها

سیکلوآلکان‌ها، ترکیبات حلقوی متشکل از کربن و هیدروژن می‌باشند و از لحاظ ایزومری، ایزومر آلکن‌ها محسوب می‌شوند. نامگذاری:

در این ترکیبات ابتدا کلمه سیکلو و بعد شماره کربن‌های موجود در حلقه می‌آید مثل:



سیکلوپروپان



سیکلوبوتان



سیکلوپنتان



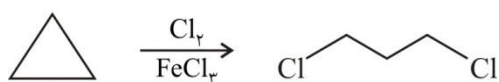
سیکلوهگزان

کربن در سیکلوآلکان‌ها به علت این که دارای هیبریداسیون  $sp^3$  است تمایل به برقراری زاویه پیوندی  $109^\circ / 28'$  دارد اما به علت شکل خاص این ترکیبات امکان ایجاد چنین زاویه‌ای مقدور نیست. به این علت حلقه‌ها دارای فشار زاویه‌ای هستند.

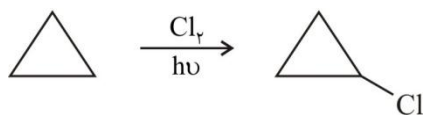
**نکته ۱:** سیکلوپنتان و سیکلوهگزان دارای فشار زاویه‌ای کم‌تری هستند.

**نکته ۲:** سیکلوپروپان به علت فشار زاویه‌ای بیش از حد واکنش‌های خاصی را انجام می‌دهد که در بقیه آلکان‌ها مشاهده نمی‌شود، مثل:


واکنش افزایشی با  $Cl_2$ :



اما در مجاورت  $h\nu$  با  $Cl_2$  واکنش جانشینی انجام می‌دهد:

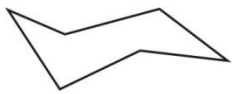


از آنجایی که در بین ترکیبات سیکلو، مولکول سیکلوهگزان دارای اهمیت بیش‌تری است، به شیمی این ترکیب می‌پردازیم:

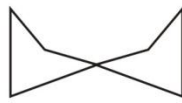
سیکلوهگزان برای ایجاد زاویه مناسب‌تر به شکل  باقی‌مانده بلکه دچار پیچ‌خوردگی می‌شود و فرم‌های زیر را به خود

می‌گیرد.

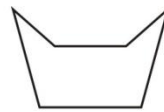
به این شکل‌ها، کنفورمر (صورت‌بندی)‌های مختلف سیکلوهگزان می‌گویند:



صندلی (chair)



قایقی پیچ‌خورده (twist boat)



قایقی (boat)

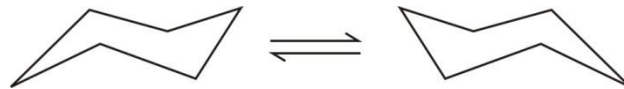


نیم‌صندلی (half chair)

که پایداری‌شان به صورت زیر است:

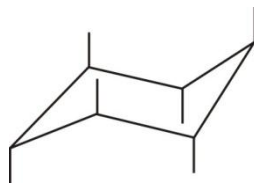
نیم‌صندلی > قایقی > قایقی پیچ‌خورده > صندلی

پایدارترین فرم صورت‌بندی سیکلوهگزان، صندلی است که در اثر وارونگی، مدام تغییر شکل می‌دهد.

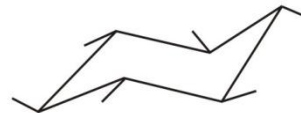


پیوندها در سیکلوهگزان به دو دسته محوری (axial) و استوایی (equatorial) قرار می‌گیرند که در اثر وارونگی حلقه به هم تبدیل می‌شوند.

موقعیت‌های استوایی و محوری در شکل مشاهده می‌شوند:



پیوندهای محوری



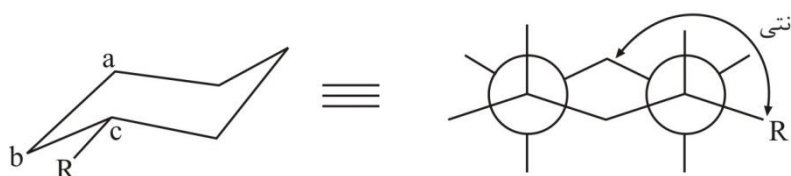
پیوندهای استوایی

**نکته ۱:** اگر گروهی به غیر از H بخواهد روی حلقه بنشیند، ترجیحاً موقعیت استوایی را انتخاب می‌کند.

**نکته ۲:** در رقابت بین دو گروه، گروه حجیم‌تر موقعیت استوایی را ترجیح می‌دهد.

**نکته ۳:** اگر گروه‌ها بی‌اندازه حجیم باشند، مثل (tBu) کنفورمری که گروه حجیم در موقعیت استوایی است غالب بوده و به کنفورمر دیگر تبدیل نمی‌شود.

**نکته ۴:** این امر به علت این است که در موقعیت محوری، استخلاف دارای فرم گوج است که تنش را افزایش می‌دهد و در فرم استوایی به فرم آنتی تبدیل می‌شود.

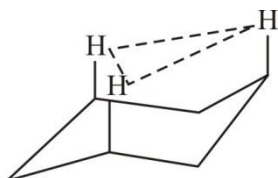




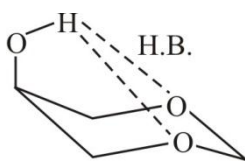
ارجحیت قرارگیری گروه‌ها در موقعیت استوایی به صورت زیر است:



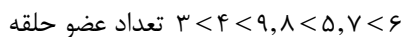
**نکته ۵:** هم‌چنین این امر به علت دافعه ۱ و ۳- دو محوری هم می‌باشد. این دافعه میان اتم‌هایی است که در یک طرف مولکول توسط سه پیوند محوری قرار می‌گیرند و باعث دافعه می‌شوند. استخلاف ترجیح می‌دهد در موقعیت استوایی باشد تا درگیر این دافعه نشود.



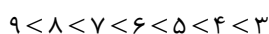
اما در ترکیباتی که در حلقه به جای کربن، O قرار دارد، استخلاف به خصوص OH ترجیح می‌دهد در موقعیت محوری باشد، چون با قرارگیری در این موقعیت به ایجاد پیوندهای هیدروژنی کمک می‌کند.



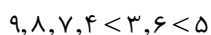
سنتز حلقه‌های با بیش از ۶ اتم دشوار است اما از لحاظ ترمودینامیکی پایدارند. پایداری ترمودینامیکی:



احتمال تشکیل حلقه:



سهولت تشکیل حلقه:



**ایزومرهای فضایی سیس و ترانس در سیکلوهگزان:**

نوع ایزومر فضایی	موقعیت استخلاف‌ها	
ترانس	۱- محوری	۲- محوری
سیس	۱- محوری	۲- استوایی
سیس	۱- محوری	۳- محوری
ترانس	۱- محوری	۳- استوایی
ترانس	۱- محوری	۴- محوری
سیس	۱- محوری	۴- استوایی

سیکلو آلکان‌های چندحلقه‌ای:

به سه دسته تقسیم می‌شوند:

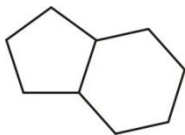
(۱) سیکلوآلکان‌های اسپيرو (spiro)

که دو حلقه با یک اتم به هم متصل هستند.





(۲) سیکلوآلکان‌های جوش خورده (fused) دو حلقه توسط یک پیوند به هم متصل شده‌اند.



(۳) سیکلوآلکان‌های پل‌دار (bridged) که دو حلقه به صورت پل به هم متصل شده‌اند.



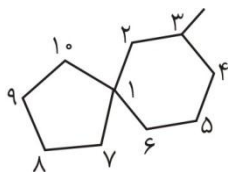
نام‌گذاری:

(۱) نام‌گذاری اسپیرو سیکلوآلکان‌ها:

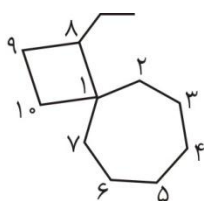
\* شماره‌گذاری از کربن مشترک آغاز می‌شود و در جهت حلقه بزرگ‌تر امتداد می‌یابد از طرفی که به استخلاف عدد کم‌تری تعلق گیرد.

\* نام استخلاف، کلمه اسپیرو و داخل کروشه تعداد اتم‌های هر حلقه به ترتیب کاهش عدد مربوطه و در نهایت تعداد کل اتم‌های کربن متعلق به ساختار اسکلتی اصلی.

\* اتم مشترک فقط در تعداد کل اتم‌های کربن اسکلت کربنی محاسبه می‌شود.



۳-methylspiro[۵.۴]decane



۸-ethyl spiro [۶.۳]decane

(۲) نام‌گذاری fused سیکلو آلکان‌ها:

\* شماره‌گذاری از یکی از کربن‌های مشترک آغاز و در جهت حلقه بزرگ‌تر و از طرفی که به استخلاف عدد کم‌تری تعلق بگیرد انجام می‌شود.

\* نام استخلاف به ترتیب حروف الفبای لاتین، کلمه بی‌سیکلو، داخل کروشه تعداد اتم‌های هر حلقه کربنی (عدد اول به تعداد اتم‌های حلقه بزرگ‌تر، عدد دوم مربوط به تعداد اتم‌های حلقه کوچک‌تر و یک عدد صفر که نشان‌دهنده جوش خوردگی است) و در پایان تعداد کل اتم‌های کربن ساختار اسکلتی.