



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

تشریح کامل مسائل

شیمی آلی پیشرفته

بخش B: واکنش‌ها و سنتزها

(ویراست پنجم)

فرانسیس کری ■ ریچارد ساندبرگ

قابل استفاده دانشجویان رشته شیمی، مهندسی شیمی، مواد و ...
حل مسائل درسی فصل اول تا ششم و نکات مورد نیاز

تألیف و ترجمه:

مهندس حمید قاسمی

دکتر محمد جعفری

دکتر شکوفه خسروی زاده

سرشناسه	قاسمی، حمید، ۱۳۵۶ -
عنوان و نام پدیدآور	تشریح کامل مسائل شیمی الی پیشرفته بخش B واکنش‌ها و سنتزها: حل کامل مسائل درسی و فرمولهای موردنیاز (حل مسائل فصل اول تا ششم) قابل استفاده دانشجویان رشته مهندسی شیمی... / مولفین فرانسویس کری، ریچارد ساندبرگ: تالیف و ترجمه حمید قاسمی، محمد جعفری، شکوفه خسروی‌زاده.
مشخصات نشر	تهران: نوآور.
مشخصات ظاهری	۳۷۲ص: مصور.
شابک	۹۷۸-۶۰۰-۱۶۸-۱۰۳-۵
وضعیت فهرست نویسی	فیبا
یادداشت	کتاب حاضر ترجمه و راهنمای کتاب "organic chemistry. part B: Advanced reactions and synthesis. 5th ed" است.
موضوع	شیمی الی
موضوع	شیمی الی -- مسائل، تمرین‌ها و غیره (عالی)
شناسه افزوده	جعفری، محمد، ۱۳۵۶ -
شناسه افزوده	خسروی‌زاده، شکوفه، ۱۳۵۹ -
شناسه افزوده	کاری، فرانسیس، ۱۹۳۷- م . شیمی الی پیشرفته
شناسه افزوده	ساندبرگ، ریچارد، ۱۹۳۸ - م . شیمی الی پیشرفته
رده بندی کنگره	۱۳۹۱ ۹۳۴۲۶ ش ۳/۳ QD۲۵۱
رده بندی دیویی	۵۴۷:
شماره کتابشناسی ملی	۳۰۵۱۴۲۷:

تشریح کامل مسائل شیمی الی پیشرفته بخش B: واکنش‌ها و سنتزها (ویراست پنجم)

فرانسویس کری - ریچارد ساندبرگ

مهندس حمید قاسمی - محمد جعفری - دکتر شکوفه خسروی‌زاده

نوآور

۱۰۰ نسخه

محمد رضا نصیرنیا

۹۷۸-۶۰۰-۱۶۸-۱۰۳-۵

مؤلفین:

تالیف و ترجمه:

ناشر:

شمارگان:

مدیر تولید:

شابک:



نشر نوآور

مرکز پخش:

نوآور: تهران - خ انقلاب، خ فخررازی، خ شهدای ژاندارمری نرسیده به خ دانشگاه ساختمان ایرانیان،

پلاک ۵۸، طبقه اول، واحد ۳

۹۲-۶۶۴۸۴۱۹۱

www.noavarpub.com

کلیه حقوق چاپ و نشر این کتاب مطابق با قانون حقوق مؤلفان و مصنفان مصوب سال ۱۳۴۸ برای ناشر محفوظ و منحصراً متعلق به نشر نوآور می‌باشد. لذا هر گونه استفاده از کل یا قسمتی از این کتاب (از قبیل هر نوع چاپ، فتوکپی، اسکن، عکس برداری، نشر الکترونیکی، هر نوع انتشار به صورت اینترنتی، سی دی، دی وی دی، فیلم فایبل صوتی یا تصویری و غیره) بدون اجازه کتبی از نشر نوآور ممنوع بوده و شرعاً حرام است و متخلفین تحت پیگرد قانونی قرار می‌گیرند.

تقدیم به حضرت ولیعصر (عج)

پیشگفتار

بنام آنکه جان را حکمت آموخت

با درود به پویندگان راه حق و حقیقت و تشنگان وادی علم و معرفت و با سپاس از درگاه خداوندی که به این ذرات بی‌مقدار اقیانوس بی‌کران هستی کرامت فرمود تا بتوانیم پیش گفتار که مربوط به کتاب **تشریح کامل مسایل شیمی الی پیشرفته کری بخش B (ویرایش ۵)** است را تقدیم کنیم.

برای تفهیم هر موضوع درسی نیاز به تمرین و ممارست است و صرف خواندن یک مطلب بدون یادگیری چگونگی استفاده از آن در حل مسائل چندان مطلوب نمی‌باشد و چه بسا که درک عمیق مطلب بدون حل مسائل امکان‌پذیر نباشد. لذا هدف، ارتقاء سطح علمی دانشجویان از طریق کمک در حل مسائل کتاب و مرور مفاهیم در مسائل مرتبط با آنهاست. مسایلی که در این کتاب حل شده می‌بینید از یکی از مراکز تحقیقاتی در ایتالیا به دستمان رسید. با توجه به اینکه تاکنون کتابی در این زمینه به چاپ نرسیده و همان طوری که واقف هستید در نسخه‌ی اصلی کتاب هم حتی، به جوابهای نهایی اشاره‌ای نشده که بتوان از صحت جواب به دست آمده اطمینان حاصل کرد، لذا از کسانی که این کتاب را مطالعه می‌کنند تقاضا مندیم با پیشنهادهای خود برای هر چه بهتر کردن کتاب در چاپ بعدی کمک و مساعدت نمایند. در ضمن در این چاپ به دلایل گفته شده، اندکی از مسایل بدون جواب مانده‌اند که حل‌های آنها در حال بررسی می‌باشد، امید اینکه در چاپ بعدی کتاب حل این تعداد مسایل هم به کتاب اضافه شود.

برای استفاده هر چه بهتر از کتاب‌های حل مسأله، توصیه می‌شود ابتدا روی مسأله مورد نظر فکر کرده، حتی‌المقدور راه حل مورد نظر خود را بنویسید، سپس برای چک کردن صحت راه حل خود و یا ایده گرفتن در مورد چگونگی رهیافت به حل مسأله، جواب ارائه شده را مطالعه نمایید و مجدداً سعی کنید حل مسأله را شخصاً از ابتدا تا انتها انجام دهید.

کلام آخر این که به عنوان مولفین این کتاب بر خود لازم می دانیم از همکاری صمیمانه ناشر محترم جناب آقای نصیرنیا تشکر و قدردانی کنیم. همچنین از جناب آقای دکتر جعفری که در مراحل ترجمه، ویرایش، بازخوانی مطالب ما را یاری کرده‌اند و همچنین سرکار خانم رضایی، سرکار خانم زهرا محمودی و همچنین از سرکار خانم مریم علی محمدی که زحمت حروفچینی کتاب را بر عهده داشتند کمال تشکر و قدردانی را داریم..

به امید فرداهای روشن

قاسمی - خسروی زاده

فهرست مطالب

فصل اول:

آلکیل دار کردن انولات هاو سایر هسته دوست های کربنی ۷

فصل دوم

واکنش های هسته دوست های کربنی با ترکیب کربوییل ۴۲

فصل سوم

تبدیل متقابل گروه های عاملی از طریق جایگزینی ۱۴۷

فصل چهارم

افزایش های الکترون دوستی به پیوندهای چند گانه کربن - کربن ۲۰۴

فصل پنجم

کاهش پیوندهای چند گانه کربن - کربن، گروه های کربوئیل و سایر گروه های عاملی ۲۶۱

فصل ششم

حلقه افزایشی های هماهنگ، نوآرایی های تک مولکولی و حذف های گرمایی ۳۰۷

کلیه حقوق چاپ و نشر این کتاب مطابق با قانون حقوق مؤلفان و مصنفان و هنرمندان مصوب سال ۱۳۴۸ و آیین‌نامه اجرایی آن مصوب ۱۳۵۰، برای ناشر محفوظ و منحصرأ متعلق به نشر نوآور است. لذا هر گونه استفاده از کل یا قسمتی از مطالب، اشکال، نمودارها، جداول، تصاویر این کتاب، در دیگر کتب، مجلات، نشریات، سایت‌ها و موارد دیگر، و نیز هر گونه استفاده از کل یا قسمتی از مطالب کتاب به هر شکل از قبیل هر نوع چاپ، فتوکپی، اسکن، تایپ از کتاب، تهیه پی دی اف از کتاب، عکس‌برداری از کتاب، نشر الکترونیکی، هر نوع انتشار به صورت اینترنتی، سی دی، دی وی دی، فیلم، فایل صوتی یا تصویری و غیره بدون اجازه کتبی از نشر نوآور ممنوع و غیرقانونی بوده و **شرعاً نیز حرام** است، و متخلفین تحت پیگرد قانونی و قضایی قرار می‌گیرند.

با توجه به اینکه هیچ کتابی از کتب نشر نوآور به صورت فایل ورد یا پی دی اف و موارد این چنین، توسط این انتشارات در هیچ سایت اینترنتی ارائه نشده است، لذا در صورتی که هر سایتی اقدام به تایپ، اسکن و یا موارد مشابه نماید و کل یا قسمتی از متن کتب نشر نوآور را در سایت خود قرار داده و یا اقدام به فروش آن نماید، توسط کارشناسان امور اینترنتی این انتشارات، که مسئولیت اداره سایت را به عهده دارند و به طور روزانه به بررسی محتوای سایت‌ها می‌پردازند، بررسی و در صورت مشخص شدن هر گونه تخلف، ضمن اینکه این کار از نظر قانونی غیرمجاز و از نظر شرعی نیز حرام می‌باشد، وکیل قانونی انتشارات از طریق وزارت فرهنگ و ارشاد اسلامی، پلیس فتا (پلیس رسیدگی به جرایم رایانه‌ای و اینترنتی) و نیز سایر مراجع قانونی، اقدام به مسدود نمودن سایت متخلف کرده و طی انجام مراحل قانونی و اقدامات قضایی، خاطیان را مورد پیگرد قانونی و قضایی قرار داده و کلیه خسارات وارده به این انتشارات و مؤلف از متخلف اخذ می‌گردد.

همچنین در صورتی که هر کتابفروشی، اقدام به تهیه کپی، جزوه، چاپ دیجیتال، چاپ ریسو، اُفست از کتب انتشارات نوآور نموده و اقدام به فروش آن نماید، ضمن اطلاع‌رسانی تخلفات کتابفروشی مزبور به سایر همکاران و مؤذعین محترم، از طریق وزارت فرهنگ و ارشاد اسلامی، اتحادیه ناشران، و انجمن ناشران دانشگاهی و نیز مراجع قانونی و قضایی اقدام به استیفای حقوق خود از کتابفروشی متخلف می‌نماید.

خرید، فروش، تهیه، استفاده و مطالعه از روی نسخه غیراصل کتاب، از نظر قانونی غیرمجاز، و شرعاً نیز حرام است.

انتشارات نوآور از خوانندگان گرامی خود درخواست دارد که در صورت مشاهده هر گونه تخلف از قبیل موارد فوق، مراتب را با از طریق تلفن‌های انتشارات نوآور به شماره‌های ۰۲۱ ۶۶۴۸۴۱۹۱-۲ و ۰۹۱۲۳۰۷۶۷۴۸ و یا از طریق ایمیل انتشارات به آدرس info@noavarpub.com و یا از طریق منوی تماس با ما در سایت www.noavarpub.com به این انتشارات ابلاغ نمایند، تا از تزییع حقوق ناشر، پدیدآورنده و نیز خود خوانندگان محترم جلوگیری به عمل آید، و نیز به‌عنوان تشکر و قدردانی، از کتب انتشارات نوآور نیز هدیه دریافت نمایند.

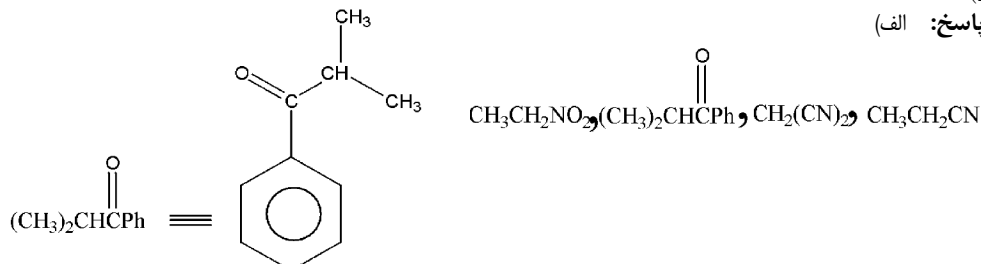
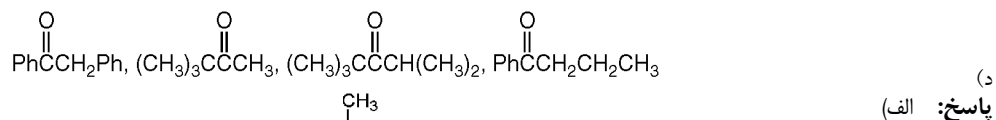
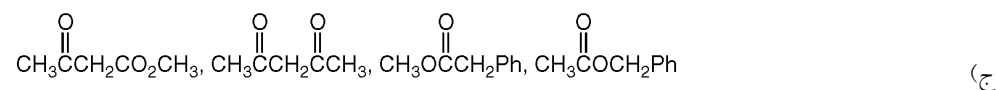
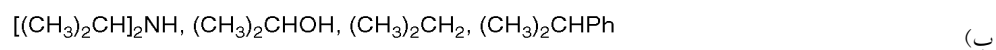
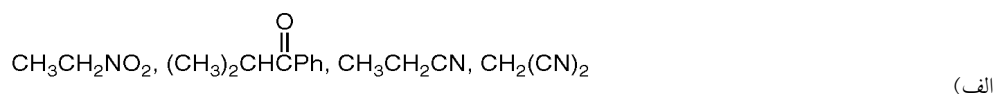
فصل اول

آلکیل دار کردن انولاتها و

سایر هسته دوستهای کربنی

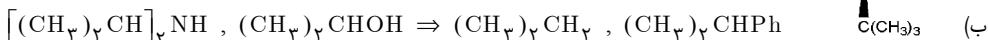
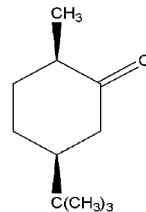
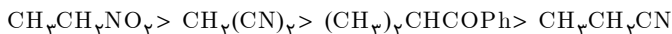
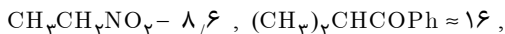
پاسخ به مسائل فصل اول

۱- ترکیبهای زیر را به ترتیب کاهش قدرت اسیدی مرتب نمایید.

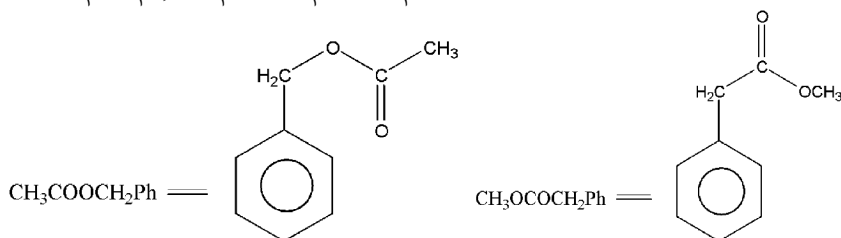


در بین این چهار ترکیب، ترکیب حاوی گروه نیترو اسیدیته بیشتری دارد، زیرا می تواند با جایگزینی گروه نیترو، کربانیون را پایدار کند. ترتیب کاهش اسیدیته را می توان به صورت زیر بیان کرد. (مقادیر pK_a برای این ترکیبات نیز داده شده است.)

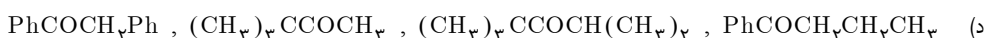
۸ / تشریح کامل مسائل شیمی آلی پیشرفته کری بخش B



در بین این چهار ترکیب، ترتیب اسیدیته چنین است:



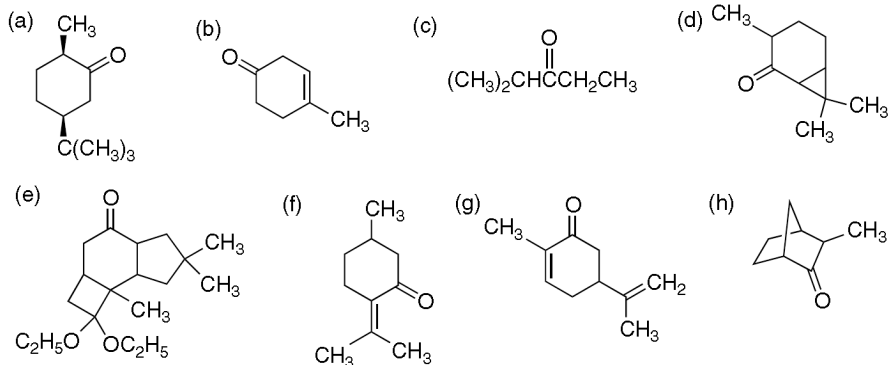
ترتیب کاهش قدرت اسیدیته چنین است:



اسیدیته به عنوان توانایی ایجاد پروتون بیان می‌شود و ترتیب کاهش اسیدیته چنین است:



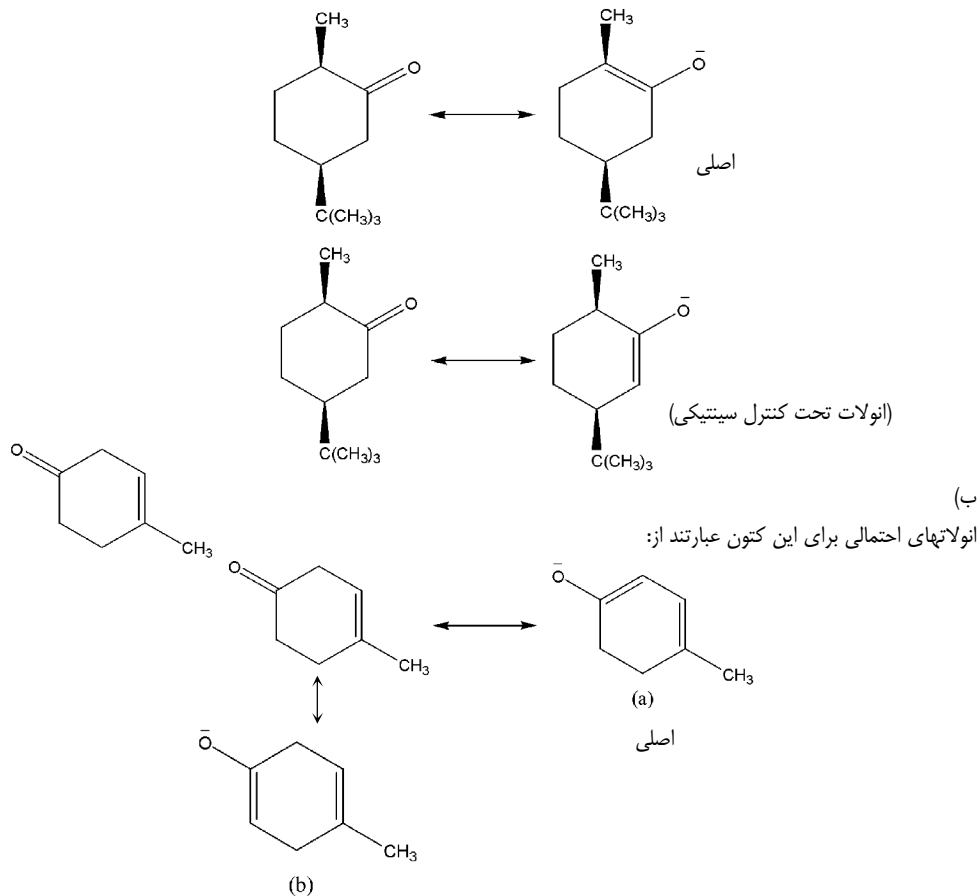
۲- ساختار همه‌ی انولات‌های محتمل برای هر کتون را بیان کنید و معلوم نمایید، هر کدام را که در یک واکنش پروتون‌زدایی سینتیکی مطلوب می‌باشد. پایدارترین انولات مورد انتظار را بیابید.



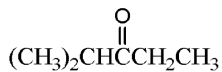
پاسخ: الف) با تنظیم شرایط به نحوی که یک انولات از یک کتون تشکیل شود، می‌توان هم کنترل سینتیکی و هم کنترل ترمودینامیکی را ایجاد نمود. شرایط ایده‌آل برای کنترل سینتیکی تشکیل انولات مواردی هستند که حذف پروتون را تسریع می‌کنند، افزایش می‌دهند و آن را برگشت ناپذیر می‌کنند. شرایط کنترل سینتیکی معمولاً به نفع انولاتهایی با استخلافهای کمتر است. علت اصلی برای نتیجه فوق این است که به دلیل ملاحظات فضایی، جدا شدن هیدروژنی با ممانعت فضایی کمتر، سریعتر است تا پروتونهایی که ممانعت فضایی بیشتر، کنده شدن پروتون با ممانعت فضایی کمتر، منجر به تشکیل انولاتی با استخلاف کمتر می‌شود. (نکته:

فصل اول: آلکیل دار کردن انولاتها و سایر هسته دوست‌های کربنی / ۹

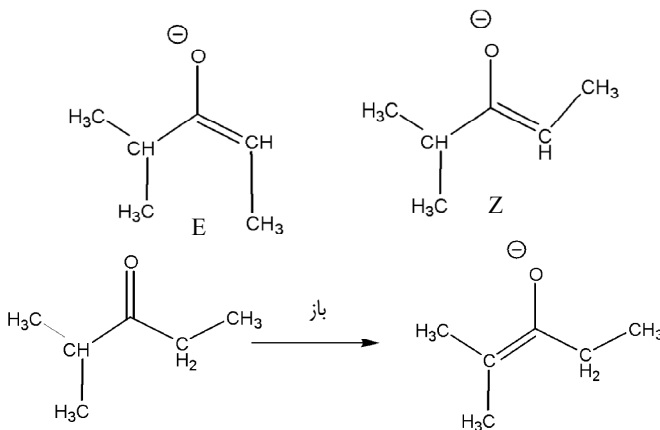
انولاتی با استخلاف بیشتر، پایدارتر است. (انولاتهای احتمالی عبارتند از:



بین دو ساختار انولات (a) دیان کنزوگه است، بنابراین به راحتی تشکیل می‌شود، در نتیجه این انولات، تحت کنترل سینتیکی است.



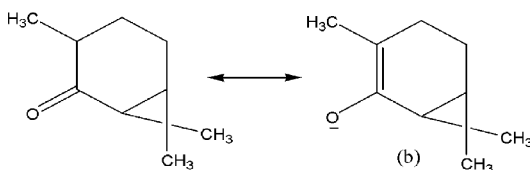
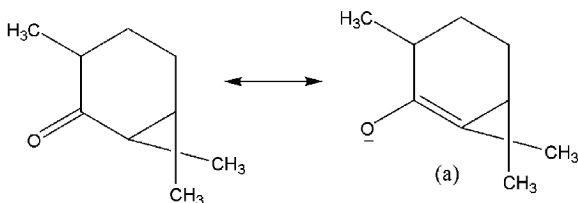
ج انولاتهای احتمالی که برای ترکیب مقابل تشکیل می‌شوند عبارتند از:



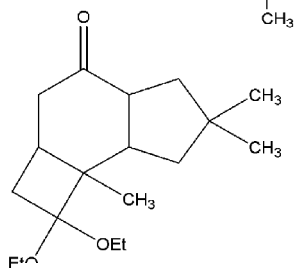
۱۰ / تشریح کامل مسائل شیمی آلی پیشرفته کری بخش B

بین این انولاتها، ایزومر Z پایدارتر است و تشکیل آن تحت کنترل سینتیکی است.

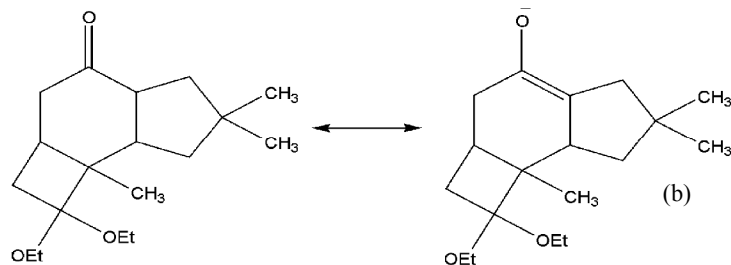
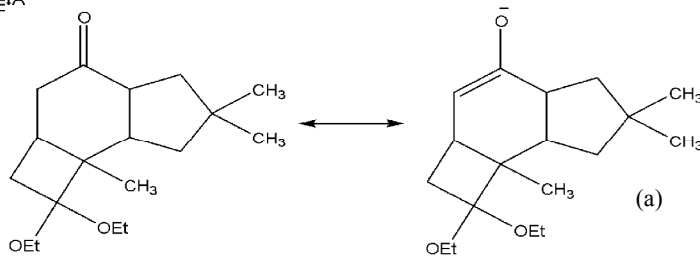
(د) انولاتهای تشکیل شده عبارتند از:



که انولات (b) تحت کنترل سینتیکی است. اصلی (س)

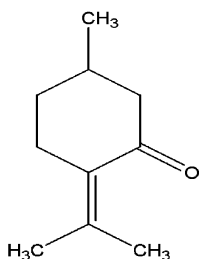


انولاتهای احتمالی برای ترکیب فوق عبارتند از:

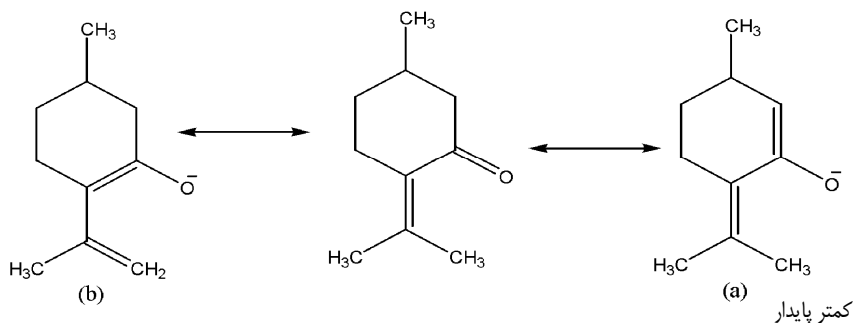


بین این دو انولات، (a) تحت کنترل سینتیکی است. حذف پروتون به صورت کنترل سینتیکی از کتونهای غیر اشباع معمولاً در کربن آلفای مجاور گروه کربنیل اتفاق می افتد. احتمالاً اثر قطبی گروه کربونیل باعث تسریع در فرایند حذف پروتون از این موقعیت می گردد.

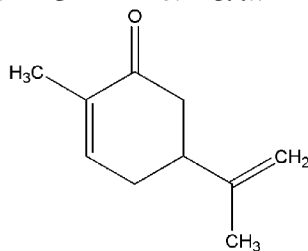
اما تحت شرایط کنترل شده ترمودینامیکی، این انولات است که در کربن ۷۷ پروتون از دست می دهد. انولاتهای ممکن در مورد این کتون عبارتند از:



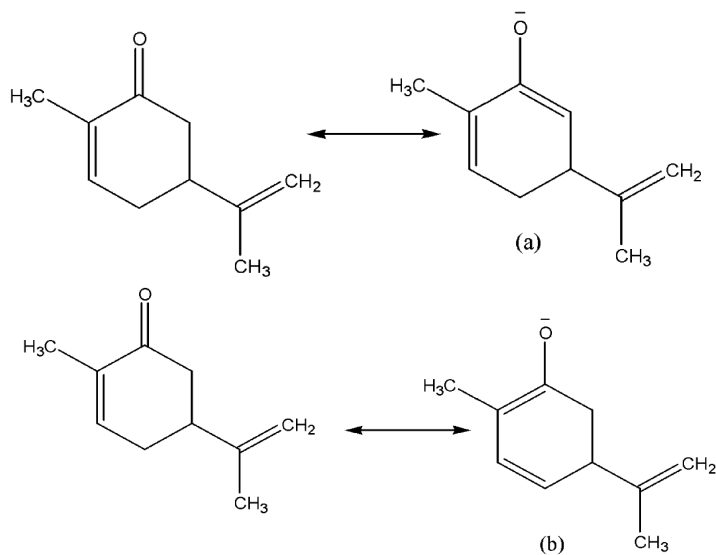
فصل اول: آلکیل‌دار کردن انولات‌ها و سایر هسته دوست‌های کربنی / ۱۱



انولات (b) پایدار است و می‌تواند در فرآیند حذف پروتون کنترل شده سینتیکی تشکیل شود.



(ش) انولاتی که می‌تواند تشکیل شود، چنین است:



ساختار **a** در فرآیند حذف پروتون کنترل شده سینتیکی، غالب است اما انولات پایدارتر ساختار **b** است.

(ج) انولاتهای احتمالی عبارتند از:

