
بسم الله الرحمن الرحيم

شرح جامع

شیمی آلی

«شیمی»

آزمون‌های سراسری و آزاد

مولف: محمد علی رسولی

انتشارات ارشد

پیشگفتار ناشر

خداوند بزرگ را شاکریم که فرصتی عنایت فرمود تا بتوانیم قدمی در جهت گسترش علم و فرهنگ کشور عزیزمان برداریم و مسیری هموار را در اختیار مخاطبان و داوطلبان علاقمند به ادامه تحصیل قرار دهیم. از آنجائی که درحوزه کتاب‌های درسی و کمک درسی کارشناسی ارشد کتاب‌های زیادی به رشته تحریر در آمده است با این حال وجود یک مجموعه جامع، دقیق، کامل و دارای رفرنس(منابع) مستند احساس می‌شود.

همیشه دغدغه داشتیم که ای کاش می‌شد تمامی منابع پراکنده و گاهاً دست نایافتنی کنکور در یک مجموعه به گونه‌ای جذاب و شیوا آماده می‌شد و همچنین سوالات دوره‌های قبل کنکور نیز به گونه‌ای تشریحی پاسخ داده می شدند، که خدشه‌ای بر آنها وارد نشود و خیال داوطلبان عزیز آنقدر آسوده باشد که اطلاعات مندرج در پاسخنامه‌ها را برای بهره‌گیری در آزمون خود بکار گیرند. این کار با یاری خداوند بزرگ و همکاری نخبه‌ترین دانشجویان و اساتید کشور در انتشارات ارشد هماهنگ گردید و در تمامی مقاطع تحصیلی از کاردانی به کارشناسی، کارشناسی ارشد و دکتری در حوزهٔ آزمون‌های سراسری – آزاد و پیام نور بسته‌های آموزشی شامل کتاب‌های بانک سوالات و کتاب‌های شرح جامع درس آماده گردید. در تهیه مجموعه‌های فوق‌الذکر از فارغ‌التحصیلان کارشناسی ارشد و دکتری که حائز رتبه‌های تک رقمی کنکور می‌باشند، استفاده کرده‌ایم، تا شما عزیزان بتوانید در راستای افزایش توان علمی خود در جهت نیل به مقصود خویش نایل آیید. بدون تردید می‌توان گفت که برای اولین بار در نظام آموزشی کشور مجموعه‌ای به این سبک عرضه می‌شود که در کیفیت و کمیت بی‌نظیر بوده و تمامی نیازهای دانشجویان و داوطلبان عزیز را پوشش می‌دهد. امید است که استفاده از این مجموعه عزیزان را در جهت موفقیت در آزمون یاری رسانده باشد. در پایان لازم به ذکر است که بی نقصی محض از آن خداوند متعال می‌باشد، بنا براین از تمامی خوانندگان و داوطلبان عزیز خواهشمندیم نظرات سازنده خود را در مورد این کتاب به سایت انتشارات ارشد اعلام نمایند تا ما را در جهت هر چه بهتر آماده کردن این محصولات یاری رسانند.

با تشکر

ناشـــــر

www.arshadbook. ir

پیشگفتار مولف

کتاب حاضر شرح درس شیمی آلی دوره کارشناسی شامل ۲۰ فصل است که در آن دروس ارائه شده در دورهٔ کارشناسی به صورت مفهومی و با توالی منطقی ارائه گردیده است.

با اطمینان مولف بر این ادعا است که با مطالعهٔ دقیق و مرحله به مرحلهٔ این کتاب، دانشجویان عزیز توانایی کافی برای پاسخ به پرسشهای درس شیمی آلی کنکورهای کارشناسی ارشد را می‌یابند.

در کنار دروس مطرح شده، تمرینهای متعددی جهت تمرین و فهم بیشتر مطالب ارائه گردیده است.

اینجانب اطمینان دارم که این کتاب مجموعه‌ای عاری از نقص نیست، از این رو انتقادهای سازنده و پیشنهادهای اصلاحی اساتید و دانشجویان گرامی را با منت فراوان پذیرا هستم.

با سپاس

محمد علی رسولی

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: مشخصات عمومی آلکانها

خلاصه فصل ۲۲
تستهای آخر فصل ۲۳
پاسخ تستهای آخر فصل ۲۴

فصل دوم: سیکلو آلکانها

خلاصه فصل ۴۰
تستهای آخر فصل ۴۱
پاسخ تستهای آخر فصل ۴۲

فصل سوم: استرئوشیمی

خلاصه فصل ۶۷
تستهای آخر فصل ۶۸
پاسخ تستهای آخر فصل ۶۹

فصل چهارم: آلکنها و ترکیبات غیر اشباع

خلاصه فصل ۱۰۴
تستهای آخر فصل ۱۰۶
پاسخ تستهای آخر فصل ۱۰۸

فصل پنجم: الکیل هالیدها و واکنش‌های جانشینی هسته‌دوستی

خلاصه فصل ۱۲۷
تستهای آخر فصل ۱۲۸
پاسخ تستهای آخر فصل ۱۲۹

فصل ششم: واکنشهای حذفی

خلاصه فصل ۱۴۴
تستهای آخر فصل ۱۴۵
پاسخ تستهای آخر فصل ۱۴۶

فصل هفتم: کربوکاتیونها و نوآرایی‌های آنها

خلاصه فصل ۱۶۳
تستهای آخر فصل ۱۶۴
پاسخ تستهای آخر فصل ۱۶۵

فصل هشتم: گروه کربونیلی و شیمی آلدهیدها و کتونها

خلاصه فصل ۱۹۲
تستهای آخر فصل ۱۹۴
پاسخ تستهای آخر فصل ۱۹۵

فصل نهم: کربوکسیلیک اسیدها و مشتقات عاملی آن‌ها

خلاصه فصل ۲۱۶
تستهای آخر فصل ۲۱۷
پاسخ تستهای آخر فصل ۲۱۸

فصل دهم: شیمی کربانیون‌ها

خلاصه فصل ۲۴۲
تستهای آخر فصل ۲۴۳
پاسخ تستهای آخر فصل ۲۴۴

فصل یازدهم: آلکین‌ها

خلاصه فصل ۲۵۹
تستهای آخر فصل ۲۶۰
پاسخ تستهای آخر فصل ۲۶۱

فصل دوازدهم: ترکیبات کربونیل‌دار سیر نشده α, β و افزایش مزدوج

خلاصه فصل ۲۷۷

عنوان | صفحه

تستهای آخر فصل ۲۷۸
پاسخ تستهای آخر فصل ۲۷۹

فصل سیزدهم: آمین‌ها: خواص فیزیکی و نوری

خلاصه فصل ۲۹۸
تستهای آخر فصل ۳۰۰
پاسخ تستهای آخر فصل ۳۰۲

فصل چهاردهم: آمینو اسیدها

خلاصه فصل ۳۱۵
تستهای آخر فصل ۳۱۶
پاسخ تستهای آخر فصل ۳۱۷

فصل پانزدهم: ترکیبات آروماتیک

خلاصه فصل ۳۴۱
تستهای آخر فصل ۳۴۲
پاسخ تستهای آخر فصل ۳۴۳

فصل شانزدهم: فنولها

خلاصه فصل ۳۵۸
تستهای آخر فصل ۳۵۹
پاسخ تستهای آخر فصل ۳۶۱

فصل هفدهم: هتروسیکل‌ها

خلاصه فصل ۳۷۹
تستهای آخر فصل ۳۸۰
پاسخ تستهای آخر فصل ۳۸۲

فصل هجدهم: کربوهیدراتها

خلاصه فصل ۴۱۱
تستهای آخر فصل ۴۱۳
پاسخ تستهای آخر فصل ۴۱۴

فصل نوزدهم: واکنش دیلزآلدر و سایر واکنش‌های پری سیکلی

خلاصه فصل ۴۴۳
تستهای آخر فصل ۴۴۵
پاسخ تستهای آخر فصل ۴۴۷

فصل بیستم: کاربرد روش‌های طیف‌سنجی در شناسایی ترکیبات آلی

خلاصه فصل ۴۷۷
تستهای آخر فصل ۴۷۹
پاسخ تستهای آخر فصل ۴۸۰

منابع ماخذ ۴۸۲

فصل اول

مشخصات عمومی آلکانها

عناوین اصلی

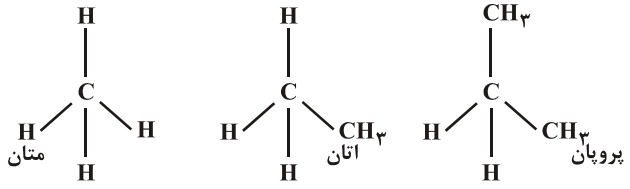
- خواص فیزیکی و نامگذاری آلکانها
- واکنش‌های شیمیایی آلکانها
- گزینش‌پذیری در واکنش هالوژناسیون رادیکالی آلکانها

فصل اول

مشخصات عمومی آلکانها

آلکانها ساده‌ترین خانواده از ترکیبات آلی بوده که دارای فرمول عمومی C_nH_{2n+2} می‌باشند و به آنها «پارافین» نیز گفته می‌شود. این ترکیبات به دلیل آنکه فقط دارای کربن و هیدروژن هستند، جزو هیدروکربن‌ها می‌باشند. اتم کربن در آنها دارای هیبرید sp^3 بوده و با ۴ گروه دیگر در ارتباط است و زوایای بین مولکولی حدود ۱۰۹ درجه می‌باشد.

گازهای متان (CH_4، با $n=1$) و اتان (C_2H_6 با $n=2$) کوچکترین اعضای این خانواده بوده که تشکیل دهنده‌ی اصلی گاز طبیعی می‌باشند. در زیر ساختار بعضی از آلکانهای ساده آورده شده است:



تعریف هومولوگ (دسته همرده): ترکیباتی که در آن‌ها عضوی از عضو بعدی به اندازه‌ی واحد مولکولی ثابتی متفاوت باشد هومولوگ (دسته همرده) نامیده می‌شود. مثلاً آلکانها هومولوگ‌هایی را تشکیل داده که اختلاف ثابت بین دو عضو متوالی یک (CH_2) است.

خواص فیزیکی

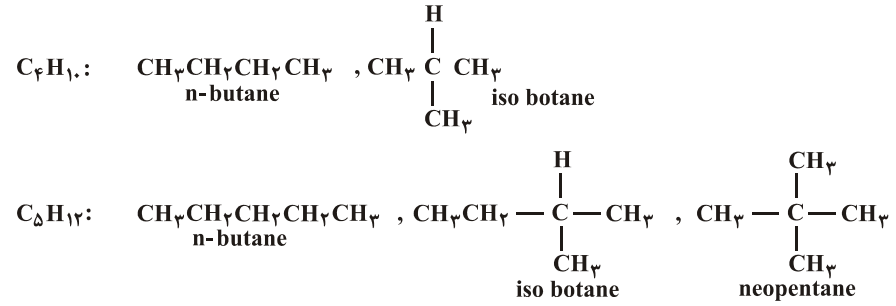
مولکول آلکانها از پیوندهایی کاملاً کووالانسی ساخته شده است و پیوندها عموماً غیر قطبی یا بسیار کم قطبی‌اند، به علاوه این پیوندها به طریق متقارن جهت یافته‌اند از این‌رو قطبیت جزئی پیوندها حذف می‌شود در نتیجه مولکول آلکانها کاملاً غیر قطبی یا به طور بسیار ناچیزی قطبی بوده و از غیر قطبی‌ترین ترکیبات آلی به حساب می‌آیند. در حلالهای غیر قطبی چون بنزن، اتر یا کلروفرم به خوبی حل‌شده ولی در حلالهای خیلی قطبی چون آب کاملاً نامحلول‌اند.

از آنجاییکه نیروهای بین مولکولی در مواد غیرقطبی از جمله آلکانها، از نوع نیروهای وان دروالس ضعیف «لاندن» می‌باشد، این نیروها تنها بین قسمتهایی از مولکولهای مختلف که در تماس نزدیک با یکدیگرند وجود دارند. از این رو انتظار داریم با افزایش حجم مولکولها که تابع افزایش جرم آنها است، نیروهای بین مولکولی آنها نیز بیشتر می‌شود. نقاط جوش و ذوب آلکانها با زیاد شدن تعداد کربنها، افزایش می‌یابند. مثلاً نقطه‌جوش گاز متان، $-۱۶۲^\circ C$ بوده در حالیکه در مورد پنتان

با ۵ کربن مایعی با نقطه‌ی جوش، $-۳۶^{\circ}C$ داشته و در مورد n اکتادکان با ۱۸ کربن جامدی با نقطه‌ی جوش $+۳۰۸^{\circ}C$ داریم که بر خلاف دو آلکان قبلی نقطه‌ی ذوب بالای صفر و برابر $۲۸^{\circ}C$ دارد.

ایزومری ساختاری و مقایسه خواص فیزیکی بین ایزومرها

مولکولهایی که دارای فرمول مولکولی یکسان ولی فرمول ساختاری متفاوت‌اند، نسبت به هم ایزومر ساختاری‌اند. مثلاً برای مولکولی با فرمول مولکولی $C_۴H_{۱۰}$ (بوتان) می‌توان ۲ ایزومر ساختاری و برای مولکول پنتان $C_۵H_{۱۲}$ می‌توان ۳ ایزومر ساختاری مثل زیر داشت:



دقت شود که در این ایزومرها اتمهای شرکت کننده و تعداد آن‌ها در مولکول‌ها یکسان است ولی تنها طرز قرار گرفتن آن‌ها کنار یکدیگر متفاوت می‌باشد. با افزایش تعداد کربن‌ها، تعداد ایزومرهای ساختاری افزایش می‌یابد.

مشاهده می‌شود که در تمام موارد، ایزومرهای زنجیری شاخه‌دار نقطه‌ی جوش کمتری از ایزومرهای راست زنجیر متناظر دارند و هر چه تعداد شاخه‌ها بیشتر باشد نقطه‌ی جوش پایین‌تر است.

به این جهت n پنتان دارای نقطه‌ی جوش $۳۶^{\circ}C$ است، ایزوپنتان با یک شاخه نقطه جوش $۲۸^{\circ}C$ و نئوپنتان با دو شاخه نقطه جوش $۹/۵^{\circ}C$ دارند.

با شاخه‌دار شدن نزدیک شدن دو مولکول به یکدیگر سخت شده و مولکول‌ها از هم فاصله می‌گیرند، از این رو سطح تماس بین دو مولکول کم می‌شود و نیروهای لاندن ضعیف شده و نقطه جوش کاهش می‌یابد.

تمرین

نقطه‌ی جوش کدامیک از ایزومرهای زیر پایین‌تر است؟

۱) $CH_۳(CH_۲)_۵CH_۳$

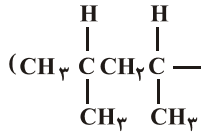
۲) $CH_۳CH_۲-\underset{\underset{CH_۳}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-(CH_۲)_۲CH_۳$

۳) $CH_۳,CH_۲(CH_۲)_۲CH(CH_۳)_۲$

۴) $(CH_۳)_۲CHCH_۲CH(CH_۳)_۲$

پاسخ) گزینه«۴»

علت آن است که در این ایزومر دو شاخه‌ی جانبی متیل وجود دارد در حالیکه در گزینه‌های ب و ج تنها یک شاخه جانبی متیل داریم.



در مورد نقطه‌ی ذوب این روند چندان عمومی نیست و اگرچه شاخه‌دار شدن نقطه‌ی ذوب را کاهش داده ولی در مواردیکه افزایش عناصر تقارنی در مولکول ایجاد می‌شود نقطه‌ی ذوب بالا می‌رود مثلاً نئوپنتان اگرچه از ایزوبوتان شاخه‌های جانبی بیشتری دارد ولی نقطه‌ی ذوبش بالاتر است و عناصر تقارنی مولکول افزایش یافته است.

(نئوپنتان دارای ۳ صفحه تقارن و ۴ محور تقارن C_3 است) بحث کامل این موضوع خارج از اهداف این کتاب است.

نامگذاری آلکانها

نامهای متان، اتان، پروپان، بوتان و پنتان را برای آلکانهایی که به ترتیب یک تا ۵ کربن دارند مشاهده کردیم. بجز چهار عضو اول، برای نامگذاری آنها از پیشوند یونانی نشان دهنده‌ی تعداد کربن در آلکان استفاده شده و در آخر از پسوند «ان» استفاده می‌کنیم مثلاً برای اعضای ۵ تا ۱۰ عضوی به ترتیب از پنتان، هگزان، هپتان، اکتان، نونان و دکان استفاده می‌شود. اما برای ایزومرهای شاخه‌دار نمی‌توان از این نامگذاری ساده استفاده کرد. دقت شود که اساس نامگذاری ترکیبات آلی جهت تمایز آنها ازیکدیگر است به‌طوری که هر ایزومری خاص نام منحصر به فردی داشته باشد از این‌رو باید بین ایزومری خطی و شاخه‌دار تمایز در نامگذاری داشته باشیم و نام هر ترکیب باید مشخص کننده‌ی ساختار صحیح آن ایزومری ساختاری باشد.

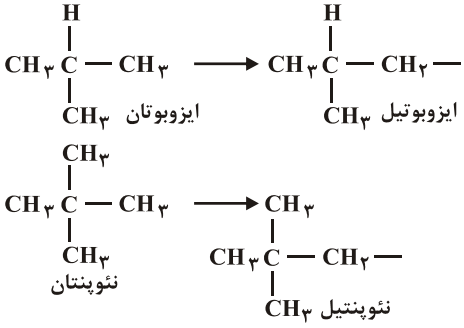
برای نامگذاری آلکانهای خطی از پیشوندn در ابتدای نام آلکان استفاده می‌شود.

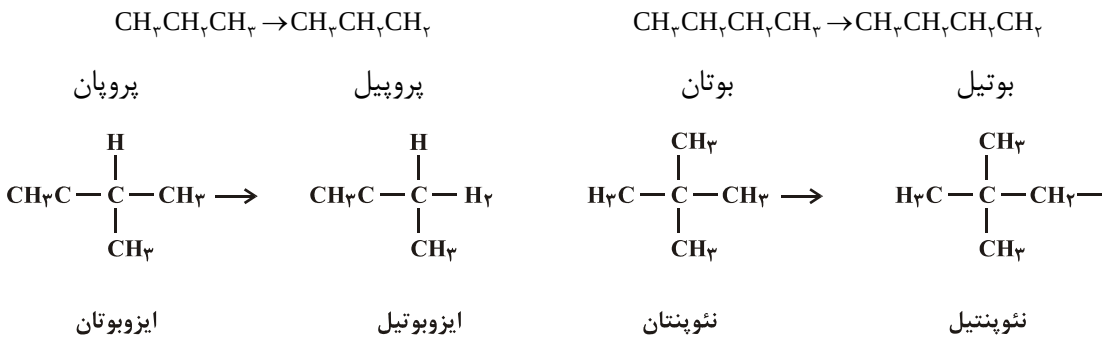
در زیر نام چند آلکان خطی آورده شده است:

$CH_3CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH_2(CH_2)_6CH_3CH_3$	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
n بوتان	n دکان	n هپتان

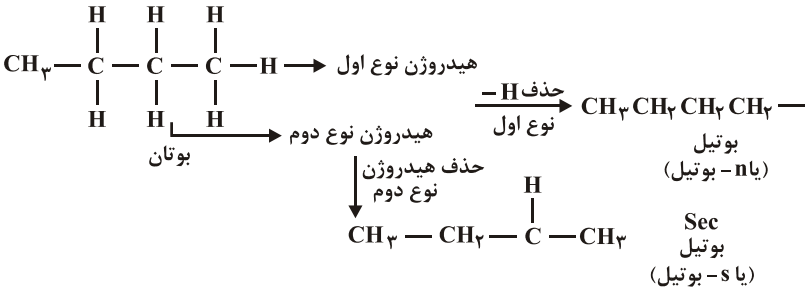
نامگذاری ایزومرهای شاخه‌دار به روش آیوپاک

عموماً در آلکانها زنجیره‌های جانبی یا شاخه‌ها، گروههای آلکیل هستند. گروه‌های آلکیل از حذف یک اتم هیدروژن از یک آلکان حاصل می‌شوند. این گروه‌ها با جایگزینی پسوند «ان» مربوط به «یل» نامگذاری می‌شوند مثلاً با حذف یک هیدروژن از متان، گروه آلکیلی «متیل» حاصل می‌شود. در زیر بعضی از گروههای آلکیل نامگذاری شده‌اند:



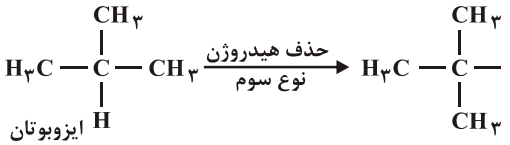


برای توضیح این قضیه باید به تعریف هیدروژن و کربن نوع اول پرداخت. کربنی که فقط به یک کربن وصل است کربن نوع اول و به هیدروژنهای متصل آن هیدروژنهای نوع اول می‌گویند. از این‌رو همواره کربنهای انتهای زنجیره نوع اول‌اند و آلکیل حاصل از حذف هیدروژن آن نوع اول می‌باشد. چنانچه از کنده شدن یک هیدروژن نوع دوم از یک آلکان، یک آلکیل ایجاد شود این آلکیل نوع دوم است و برای تمایز از آلکیل نوع اول، از پیوند Sec قبل از نام آلکیل استفاده می‌شود مثلاً این قضیه را در مورد بوتان می‌بینیم (هیدروژن نوع دوم هیدروژنی است که به کربن نوع دوم وصل است کربن نوع دوم با دو کربن دیگر ارتباط دارد.)



به طور مشابه با حذف هیدروژن نوع سوم (متصل به کربن نوع سوم که با سه کربن در تماس است.)

آلکیل نوع سوم داشته که از پیشوند tert (یا t) قبل از نام آلکیل برای نامگذاری آن استفاده می‌شود مثلاً در ایزوبوتان این مورد وجود دارد:



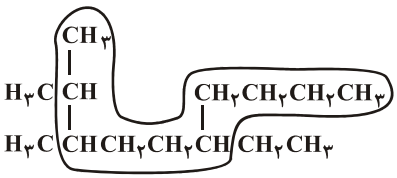
Tert بوتیل (یا t بوتیل)

از این‌رو با این سیستم می‌توان شاخه‌ها را در ایزومرهای زنجیره‌ای آلکانها نامگذاری کرد.

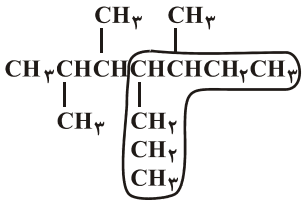
با این توضیح می‌توان به نامگذاری ایزومرهای شاخه‌دار آلکانها بپردازیم. لازم به توضیح است که این قواعد نامگذاری در مورد بسیار ازترکیبات آلی با تفاوتهای اندکی وجود دارد از اینرو از ذکر مجدد آنها در فصول بعد خودداری شده و تنها در آنجا به نکات تکمیلی و ویژه پرداخته می شود.

قواعد اساسی در نامگذاری پارافین‌ها

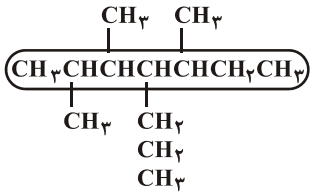
۱- طولانی‌ترین زنجیر را در مولکول پیدا کرده و آن را زنجیر اصلی در نظر گیرید، بقیه بخشهای مولکولی شاخه‌های جانبی این زنجیر اصلی به حساب می‌آیند. این زنجیر اصلی باید شامل بیشترین اتمهای کربن باشد مثلاً در مولکول زیر زنجیر اصلی دارای ۱۰ کربن و بر پایه دکان می‌باشد و می‌توان آن به‌صورت زیر نشان داد باقی زنجیرها کمتر از ۱۰ کربن دارند و نمی‌توانند زنجیر اصلی باشند:



۲- اگر یک مولکول دارای دو یا چند زنجیر با طول یکسان (تعداد کربن‌های یکسان) باشد، زنجیر با تعداد استخلاف بیشتر زنجیر اصلی را تشکیل می‌دهد:



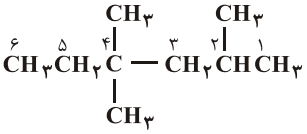
۷ کربن دارد با ۳ استخلاف



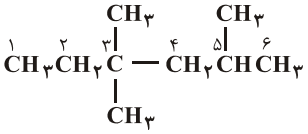
۷ کربن دارد با ۴ استخلاف این زنجیر ارجح است.

۳- تمام گروهها و شاخه‌های متصل به زنجیر اصلی را به عنوان شاخه‌های جانبی نامگذاری کنید. نامگذاری این گروه‌های آلکیل توضیح داده شد.

۴- کربن‌ها را از یک انتهای زنجیر اصلی شماره‌گذاری کنید. از انتهایی شماره‌گذاری می‌شود که استخلاف‌ها شماره‌های کوچکتر را بپذیرند یا مجموع شماره استخلاف کمتر شود. مثلاً در ترکیب زیر دو شماره‌گذاری ممکن است.

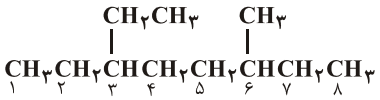


در این شماره‌گذاری مجموع شماره‌های استخلافها ۱۰ است و این شماره‌گذاری ارجح است $(۲+۴+۴=۱۰)$



در این شماره‌گذاری مجموع شماره‌های استخلافها برابر ۱۱ است. $(۳+۳+۵=۱۱)$

۵- اگر مجموع شماره‌گذاری از دو انتها منجر به یک عدد شود، از سری شماره‌گذاری آغاز می‌شود که استخلاف‌های ارجح بر اساس حروف الفبا شماره‌های کمتر را بپذیرند مثلاً اتیل (CH_3) که با حرف الف آغاز می‌شود بر متیل ($-CH_3$) که با حرف «م» آغاز می‌شود ارجح است و باید شماره‌گذاری براساس آن باشد که اتیل شماره کمتری از متیل داشته باشد.



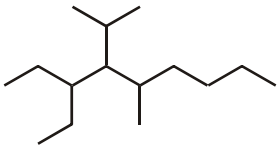
در اینجا شماره‌گذاری به گونه‌ای است که اتیل از متیل شماره‌ی کمتری را می‌پذیرد (۳ در مقابل ۶)

۶- نام استخلافها را به ترتیب حروف الفبا نوشته و جلوی نام هر استخلاف شماره کربنی که استخلاف به آن وصل است آورده و با (-) به نام استخلاف متصل می‌کنیم. در انتها نام زنجیره‌ی اصلی را می‌آوریم. اگر مولکول بیش از یک استخلاف از یک نوع استخلاف داشته باشد از پیشوندهای دی (برای ۲) تری (برای ۳) تترا (برای ۴) پنتا (برای ۵) و... استفاده می‌شود. محل‌های اتصال به زنجیر اصلی را در کنار هم قبل از نام استخلاف نوشته و با کاما، آن‌ها را از هم جدا می‌کنیم.

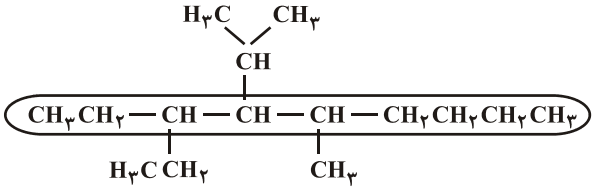
در زیر به چند تمرین نامگذاری می‌پردازیم:

تمرین ۱

ترکیب زیر را نامگذاری کنید:



در ابتدا باید عنوان شود که در این شیوه‌ی نمایش مولکول نقاط انتهایی بیانگر کربن و نه هیدروژن است می‌توان مولکول را به صورت زیر نمایش داد اگرچه لزوماً نیاز به این کار نیست.



تعیین زنجیر اصلی در این مثال کار سختی نیست و تنها یک زنجیر ۹ کربنی می‌توان داشت که در ساختار مولکول مشخص شده است. شماره‌گذاری از سمت چپ به استخلافها شماره‌های ۳، ۴و ۵ را اختصاص می‌دهد در حالیکه از سمت راست شماره‌ها ۵، ۶ و ۷ می‌شود از این‌رو شماره‌گذاری از سمت چپ بهتر است.

سه استخلاف داشته که یکی متیل ($-CH_3$) دیگری اتیل ($-CH_2CH_3$) و آخری ایزوپروپیل ($-CH(CH_3)_2$) می‌باشد.

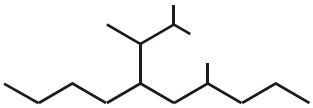
دقت شود که گروه ($-CH(CH_3)_2$) از حذف یک هیدروژن نوع دوم از مولکول پروپان حاصل می‌شود و از اینرو ایزوپروپیل نامیده می‌شود. به ترتیب حروف الفبا استخلافها با شماره‌ی کربنی که به آن متصل شده‌اند را می‌آوریم و در انتها نام زنجیره‌ی اصلی را می‌آوریم. پس نام ترکیب موردنظر ما (۳- اتیل ۴- ایزوپروپیل ۵- میتل نونان) است.

نکته: می‌توان به جای نام ایزوپروپیل از (۱- متیل اتیل) هم استفاده شود یعنی برای نامگذاری استخلاف از نامهای ساده شده استفاده کرد و برای استخلاف موردنظر، استخلافی در نظر گرفته و بر اساس قواعد بالا آن را نامگذاری کرد. در این صورت حتماً باید نام استخلاف را در داخل پرانتز آورد تا با شماره‌گذاری زنجیر اصلی شماره‌ها تداخل نداشته باشد. در اینصورت نام ترکیب ما می‌شود:

۳- اتیل ۵ متیل ۴- (۱- متیل اتیل) نونان

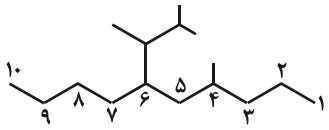
تمرین ۲

ترکیب زیر را نامگذاری کنید.

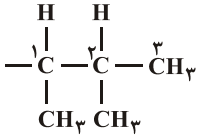


تعیین زنجیره اصلی ساده بوده و تنها یک زنجیره‌ی ۱۰ کربنی داریم.

شماره‌گذاری از سمت راست بهتر است و مجموع شماره‌ها کمتر می‌شود (۴+۵+۶=۱۵) پس داریم:



شاید سختی این تمرین در نامگذاری استخلاف متصل به کربن شماره ۶ است و بهتر است این استخلاف آلکیل را به روش آیوپاک نام‌گذاری کنیم.



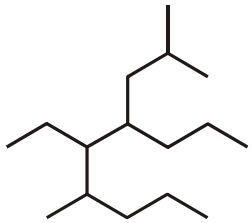
حتماً نام این استخلاف باید داخل پرانتز باشد.

و همچنین فراموش نکنیم شماره‌گذاری از کربنی شروع می‌شود که به استخلافات نزدیکتر است. ارجحیت استخلافها با توجه به نام اول آنها می‌باشد.از اینرو نام ترکیب می‌شود:

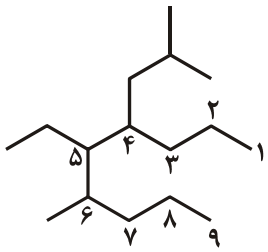
۴ و ۵ دی متیل ۶ (۱و۲ دی متیل پروپیل) دکان

تمرین ۳

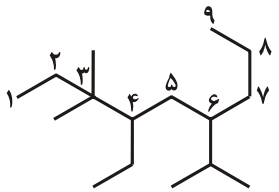
آلکان‌های زیر را نامگذاری کنید.



شماره‌گذاری به صورت زیر صورت می‌گیرد از این‌رو نام ترکیب زیر می‌شود:



۵ و۶ دی اتیل ۴- (۲ متیل پروپیل) نونان



۴- اتیل ۶- ایزوپروپیل ۳و۳- دی میتل نونان بجای ایزوپروپیل می‌توان از (۱- متیل اتیل) نیز استفاده کرد.

۴- اتیل ۳-۳- دی میتل ۶- (۱- متیل اتیل) نونان

واکنشهای آلکانها

آلکانها ترکیباتی فاقد گروه عاملی‌اند از این‌رو واکنش‌پذیری بسیار کمی دارند. مهمترین واکنش آلکانها واکنش هالوژناسیون است که در این کتاب به بررسی آن می‌پردازیم لیکن نیست پیش از آن کمی پیرامون واکنش سوختن آلکانها بحث شود.

سوختن آلکانها

می‌توان واکنش سوختن آلکانها را مثل زیر نشان داد:

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

مکانیسم این واکنش فوق‌العاده پیچیده بوده ولی به درستی شناخته نشده است، لیکن شکی نیست که یک واکنش زنجیری رادیکالی است. واکنش فوق العاده گرماده است و با افزایش تعداد کربنهای آلکان گرمای آزاد شده از واکنش بیشتر می‌شود. (تغییرات آنتالپی واکنش منفی‌تر می‌شود.)

واکنش هالوژناسیون

صورت کلی این واکنش مثل زیر است:

$$R_1-\underset{R_2}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H + X_2 \xrightarrow{\text{حرارت یا نور}} R_1-\underset{R_2}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-X + HX$$

یک واکنش عمومی برای هیدروکربن‌ها بوده و در صورتی که حرارتی باشد دمای ۲۵۰ تا ۴۰۰ درجه‌ی سانتیگراد نیاز است و در حالت نوری باید از نور فرا بنفش استفاده کرد در مورد فلوئور واکنش بسیار شدید و انفجاری است از این رو واکنش بیشتر در مورد Cl_2 و Br_2 ارزش سنتزی دارد. در مورد ید واکنش بسیار کند است.

در مورد فلوئور جهت کند کردن واکنش، معمولاً آن را با گاز بی‌اثر مخلوط و رقیق کرده و واکنش را در دمای پایین صورت می‌دهند. گاهاً از سیستمی برای خارج نمودن گرمای واکنش به محیط استفاده می‌کنند.

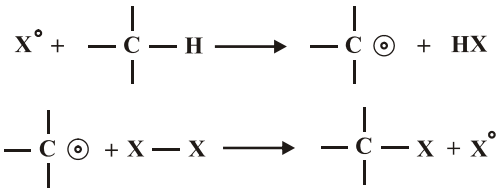
واکنش در مورد کلر سریعتر از برم است.

مکانیسم واکنش

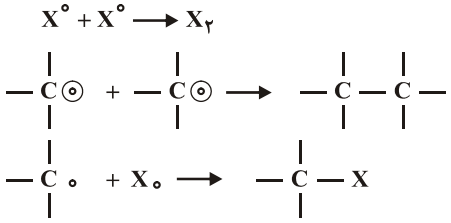
مکانیسم واکنش رادیکالی است و در درجه اول پیوند هالوژن شکسته و رادیکالهای آزاد اتمهای هالوژن ایجاد می‌شوند:

$$X_2 \rightarrow 2X^\circ$$

در ادامه رادیکالهای هالوژن واکنش زنجیره‌ای انتشار را صورت می‌دهند یعنی با گرفتن هیدروژن از یک هیدروکربن، رادیکال آلکیل ایجاد کرده که این رادیکال ناپایدار در ابتدا اتم هالوژن را از مولکول X_2 کنده و این عمل تا اتمام مولکولهای X_2 و آلکان ادامه می‌یابد:



در انتهای جفت‌شدن رادیکالهای انتهای صورت گرفته و واکنش خاتمه می‌یابد.



البته چون تعداد رادیکالهای انتهایی که باقی مانده کم است از اینرو راندمان واکنش بالاست و درصد بسیار ناچیزی ($-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$) تشکیل می‌شوند.

گزینش‌پذیری واکنش براساس پایداری رادیکالهای تشکیلی

ابتدا به واکنش هالوژناسیون متان می‌نگریم:

$$CH_4 + X_2 \rightarrow CH_3X + HX$$

از آنجائیکه هر ۴ هیدروژن در متان معادلند، جایگزین کردن آنها با هالوژن، تنها یک محصول تولید کرده که همان CH_3X است.

از این‌رو گزینش‌پذیری در این واکنش مفهومی ندارد.

اما اگر به واکنش پروپان با هالوژنها توجه کنیم دو محصول انتظار داریم.

$$CH_3CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2X + CH_3\overset{X}{\overset{|}{C}}HCH_3$$

از این‌رو در اینجا گزینش پذیری اهمیت می‌یابد.

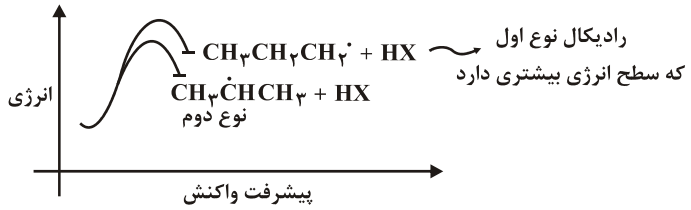
برای بررسی گزینش‌پذیری واکنش باید به مکانیسم واکنش توجه کرد. از آنجائیکه این واکنش رادیکالی است پایداری رادیکال تولیدی عامل تعیین کننده است مثلاً در واکنش پروپان با x_2، دو مسیر در مکانیسم واکنش محتمل است.

$$X_2 \rightarrow 2X^{\circ}$$

$$X^{\circ} + CH_3CH_2CH_3 \rightarrow \begin{cases} 1)\ CH_3CH_2\dot{C}H_2 + HX \\ 2)\ CH_3\dot{C}HCH_3 + HX \end{cases}$$

هر اندازه رایکالی که حد واسط واکنش است پایدارتر باشد انرژی اکتیواسیون کمتری برای رسیدن به آن نیاز داریم و تشکیل رادیکال راحت و بهتر صورت می‌گیرد. از آنجائیکه رادیکالهای نوع سوم (رادیکالی که کربن آن نوع سوم است و به سه استخلاف غیر هیدروژن متصل است.) از رادیکالهای نوع دوم و رادیکال‌های نوع دوم از رادیکال‌های نوع اول پایدارترند نمودار

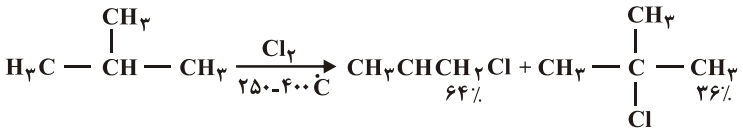
انرژی- پیشرفت واکنش در مورد واکنش پروپان با رادیکال هالوژن به صورت زیر می‌شود: (رادیکال نوع دوم رادیکالی است که کربن آن نوع دوم و رادیکال نوع اول رادیکالی است که کربن آن نوع اول است.)



از این‌رو رادیکال $CH_3\dot{C}HCH_3$ بیشتر تشکیل شده و محصول اصلی از طریق آن تشکیل می‌شود.

پس همواره جایگزین شدن هیدروژنهای نوع سوم توسط اتم هالوژن راحت‌تر از نوع دوم و نوع دوم راحت‌تر از نوع اول است. این برای تمام‌ها هالوژنها دیده شده است.

به چند مثال در زیر توجه شود:

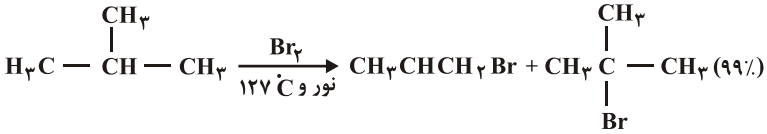


مثال مطرح شده مثال جالبی است و در ظاهر تناقضی با حرف بالا دیده می‌شود ولی در واقع اینگونه نیست.

در حقیقت عامل آماری نیز عامل مهم دیگری است. اگرچه جایگزین شدن هیدروژن نوع سوم راحت‌تر از نوع دوم و نوع دوم راحت‌تر از نوع اول است ولی تعداد هیدروژنهای قابل جایگزینی نیز مهم است.

درمثال مطرح شده ۹ هیدروژن نوع اول داریم و تنها یک هیدروژن نوع سوم

جالب آنکه در واکنش بر میناسیون در صد محصولات به صورت زیر می‌شود:

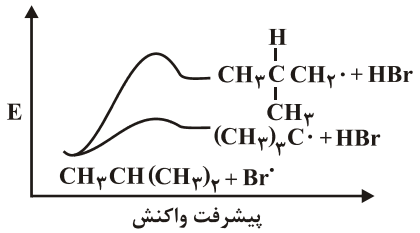


در اینجا گزینش‌پذیری خیلی بیشتر شده است و عامل آماری چندان اهمیتی ندارد.

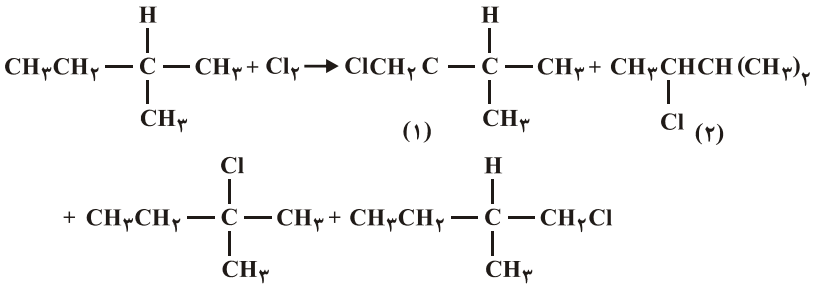
مقایسه گزینش‌پذیری بین هالوژن‌ها

گزینش‌پذیری واکنش برمیناسیون بیشتر از کلریناسیون و کلریناسیون بیشتر از فلوئوریناسیون است علت در سینتیک واکنش است. از آنجائیکه واکنش برمیناسیون کند است انرژی اکتیواسیون بیشتری برای رسیدن به حالت گذار نیاز است و حالت گذاری دیررس داریم که در آن شکست پیوند C-H به طور گسترده‌ای رخ می‌دهد یعنی خصلت ترکیب در حالت‌گذار بسیار شبیه رادیکال است تا ماده اولیه از این‌رو اختلاف TS در دو مسیر مختلف تفاوت بیشتری پیدا کرده و TS در حالت جدایی هیدروژن نوع سوم نسبت به TS در حالت جدایی هیدروژن نوع دوم بسیار پایدارتر می‌شود. این قضیه در مورد

هیدروژن نوع دوم نسبت به نوع اول نیز وجود دارد و در مورد کلر که واکنش آن سریعتر بوده و انرژی اکتیواسیون کمتر است کمتر دیده می‌شود. شکل زیر گویای این صحبت است:



به طور کمی در کلریناسیون تقریباً نسبت فعالیت هیدروژن نوع سوم، هیدروژن نوع دوم و به هیدروژن نوع اول به ترتیب به صورت ۵ به ۴ به ۱ است (به طور دقیق‌تر ۵ به ۳/۸ به ۱) این عامل به ازای هر هیدروژن است و برای کل مولکول باید در تعداد هیدروژنها معادل ضرب شود. بد نیست به بررسی یک نمونه بپردازیم (برای سادگی نسبت‌ها را ۵ به ۴ به ۱ در نظر می‌گیریم.)



از آنجا که در محصول اول ۳ هیدروژن قابل تعویض وجود دارد که فعالیت هر یک را از مرتبه (۱) در نظر می‌گیریم فعالیت کل این هیدروژن‌ها ۱×۳ در محصول دوم ۲ هیدروژن قبل تعویض وجود داشته که فعالیت هر یک در مرتبه (۴) است از اینرو فعالیت کل آنها ۲×۴ می‌شود برای محصول سوم فعالیت کل ۵×۱ و برای محصول آخر ۱×۶ می شود. (محصول ۴)

از این رو نسبت محصول اول برابر با فعالیت کل هیدروژن‌های مربوطه به فعالیت کل هیدروژن‌های مولکول بوده پس نسبت این محصول می شود:

$$\frac{۳\times۱}{۳\times۱+۲\times۴+۱\times۵+۶\times۱}=\frac{۳}{۳+۸+۵+۶}=\frac{۳}{۲۲}=۰/۱۳۶$$

درصد محصول دوم و سوم چهارم به ترتیب مشابه زیر است:

$$\text{درصد محصول دوم}=\frac{۸\times۱۰۰}{۳+۸+۵+۶}=\frac{۸}{۲۲}\times۱۰۰=۳۶/۴$$

$$\text{درصد محصول سوم}=\frac{۵}{۳+۸+۵+۶}\times=\frac{۵}{۲۲}\times۱۰۰=۲۲/۷۳$$

$$\text{درصد محصول چهارم}=\frac{۶}{۳+۸+۵+۶}\times۱۰۰=\frac{۶}{۲۲}\times۱۰۰=۲۷/۲۷$$

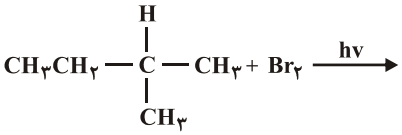
نکته: این نسبتهای تقریبی برای واکنش در دمای اتاق می‌باشد.

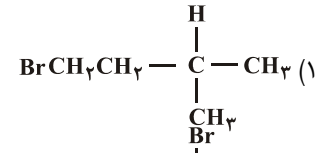
در واکنش برمیناسیون نسبت فعالیت هیدروژنها با اختلاف زیادی به نفع هیدروژنهای نوع سوم است و در اکثر موارد محصول حاصل از جانشینی هیدروژن نوع سوم محصول اصلی است.

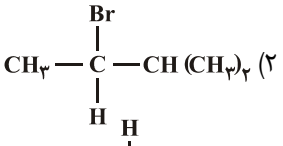
بالعکس در واکنش فلوئوراسیون عامل آماری عامل اصلی است و فعالیت نسبی هیدروژنها اختلاف چندانی ندارد.

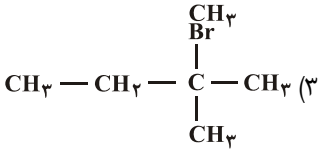
تمرین ٤

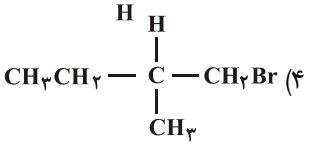
محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



۱) 

۲) 

۳) 

۴) 

پاسخ:

از آنجا که در واکنش برمیناسیون رادیکالی فعالیت هیدروژنهای نوع سوم به مراتب بیشتر از نوع دوم است، محصول از جانشینی هیدروژن نوع سوم با اتم برم حاصل می‌شود و گزینه ج پاسخ صحیح است.

تمرین ۵

در کلردار کردن ایزوبوتان، ۳۶٪ ۱ کلرو ۲ متیل پروپان و ۶۴٪ ۲ کلرو ۲ متیل پروپان بدست می‌آید. ضریب فعالیت هیدروژن نوع سوم نسبت به یک هیدروژن نوع اول چقدر است؟ (کنکور سراسری کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد، سال ۱۳۸۲)

۱) ۱۶ ۲) ۶ ۳) ۱۲ ۴) ۵/۶

پاسخ:

ایزوبوتان دارای دو دسته هیدروژن بوده که با کلردار کردن دو محصول ایجاد می‌شود.

محصول اول از یک هیدروژن نوع سوم و محصول دوم از ۹ هیدروژن نوع اول حاصل شده است. پس با توجه به مطالب بخش قبل درصد محصول را می‌توان به صورت زیر بدست آورد:

$$\text{درصد ۲ متیل پروپان} = \frac{\text{ضریب فعالیت هیدروژن نوع سوم}\times ۱}{(\text{ضریب فعالیت هیدروژن نوع اول}\times ۹) + (\text{ضریب فعالیت هیدروژن نوع سوم}\times ۱)} \times ۱۰۰$$

$$\rightarrow ۰/۶۴ = \frac{۱\times x}{۱\times x + ۹y} \rightarrow ۰/۶۴x + ۵.۷۶y = x$$

$$\rightarrow ۵/۷۶y = ۰.۳۶x \rightarrow \frac{x}{y} = \frac{۵/۷۶}{۰.۳۶} = ۱۶$$

پس گزینه«۱» پاسخ صحیح است.

x = ضریب فعالیت هیدروژن نوع سوم

y = ضریب فعالیت هیدروژن نوع اول

خلاصه فصل

آلکان‌ها ترکیبات شیمیایی با فرمول کلی «C_nH_{2n+2}» می‌باشند که به دلیل داشتن تنها هیدروژن و کربن در ساختار خود، جزو «هیدروکربن‌ها» هستند. به دلیل غیرقطبی‌بودن دارای نقطهٔ جوش و ذوب کم‌تری نسبت به سایر ترکیبات آلی می‌باشند و در حلال‌های غیرقطبی محلول، لیکن در حلال‌های قطبی نامحلول‌اند.

نقطهٔ جوش این ترکیبات با افزایش کربن‌های زنجیر اصلی و کاهش استخلافات متصل به زنجیر اصلی، افزایش می‌یابد.

در نقطهٔ ذوب تا حدّی این اثرات وجود دارد لیکن روندی عمومی دیده نمی‌شود.

نام‌گذاری آن‌ها بر اساس قواعد آیوپاک بر اساس ۵ مرحلهٔ زیر صورت می‌گیرد:

۱- تعیین زنجیرهٔ اصلی که دارای بیش‌ترین تعداد کربن می‌باشد.

۲- درنظر گرفتن گروه‌ها و شاخه‌های متصل به زنجیر اصلی به عنوان استخلافات و شاخه‌های جانبی

۳- شماره‌گذاری کربن‌ها زنجیر اصلی از جهتی که شماره‌های کم‌تری به استخلاف تعلّق یابد.

۴- بیان نام استخلافات به ترتیب حروف الفبا، در کنار شمارهٔ کربن زنجیر اصلی که استخلاف متصل به آن است.

۵- آوردن نام زنجیر اصلی بر اساس تعداد کربن‌های زنجیر اصلی (لفظ لاتین تعداد کربن‌های زنجیر اصلی + ان)

آلکان‌ها از نظر شیمیایی واکنش‌پذیری بسیار کمی دارند. در کنار سوختن، مهم‌ترین واکنش آن‌ها هالوژناسیون رادیکالی در شرایط نوری و حرارتی است.

این واکنش شامل مراحل آغاز (initiation)، انتشار (propagation) و انتهایی (termination) می‌باشد. در مورد تمام هالوژن‌ها صورت می‌گیرد و روند افزایش سرعت به صورت $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ می‌باشد.

در مورد فلوئور گزینش‌پذیری بسیار کمی در واکنش دیده می‌شود و عامل آماری تعیین کنندهٔ محصول اصلی است و هیدروژن‌هایی با فلوئور جایگزین می‌شوند که از نظر تعداد بیش‌ترند.

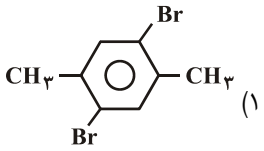
در مورد کلر گزینش‌پذیری بیش‌تری در واکنش وجود دارد و هیدروژن‌های نوع سوم با نسبت تقریبی ۵ به ۴ نسبت به هیدروژن‌های نوع دوم و ۵ به ۱ نسبت به هیدروژن‌های نوع اوّل، توسط اتم هالوژن جایگزین می‌گردند.

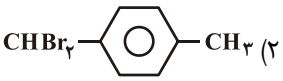
واکنش برمیناسیون و یدیناسیون دارای گزینش‌پذیری بسیار بالایی است و منحصراً محصول از جایگزین شدن هیدروژن نوع سوم (و یا نوع دوّم در صورت عدم وجود هیدروژن نوع سوم) با اتم هالوژن حاصل می‌گردد.

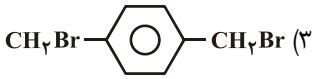
تستهای آخر فصل

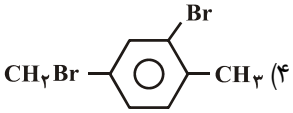
۱- محصول عمده واکنش زیر کدام است؟ (*N*- برموسوکسینیمید = *NBS*)

$NBS + \text{زایلن} -P \rightarrow ?$

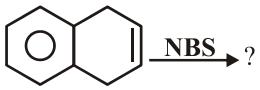
۱) 

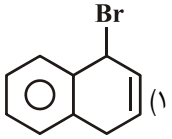
۲) 

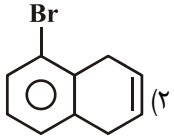
۳) 

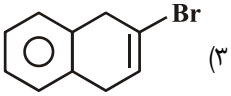
۴) 

۲- محصول واکنش مقابل کدام است؟ *(N-Bromosuccinimide= NBS)*



۱) 

۲) 

۳) 

۴) 