

شیمی آلی پیشرفته مارچ
واکنش‌ها، مکانیسم‌ها و ساختار

«جلد اول»

«ویرایش هفتم»

مترجمین:

دکتر راحله ژبانی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد نیشابور

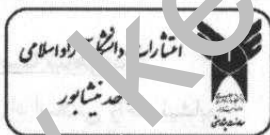
دکتر علیرضا حسن آبادی

انشاء آزاد اسلامی واحد زاهدان

میرنا ناهرودی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد نیشابور

عنوان و نام پدیدآور	شیمی آلی پیشرفته مارچ "واکنش ها، مکانیسم ها و ساختار" / ویراستار مایکل بی. اسمیت
مشخصات نشر	مترجمان راحله ژبانی، علیرضا حسن آبادی، مینا شاهرودی.
مشخصات ظاهری	نیشابور: دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نیشابور، ۱۳۹۷.
شابک	۴۳۶ ص: مصور، جدول، نمودار.
وضعیت فهرست نویسی	۵۰۰۰۰ ریال
یادداشت	۹۷۸-۹۶۴-۱۰-۵۴۰۳-۰
موضوع	فینا
موضوع	عنوان اصلی:
موضوع	March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, mechanisms, and Structure, 7th ed, 2013.
موضوع	شیمی آلی
موضوع	Organic Chemistry
موضوع	واکنش ها، مکانیسم و ساختار
موضوع	Reactions, Mechanisms, and Structure
شناخته افزوده	بی اسمیت، میکائیل، ۱۹۴۶م
شناخته افزوده	B. Smith, Michael
شناخته افزوده	ژبانی، راحله، ۱۳۵۸ - مترجم
شناخته افزوده	حسن آبادی، علیرضا، ۱۳۵۷ - مترجم
شناخته افزوده	شاهرودی، مینا، ۱۳۷۲ - مترجم
شناخته افزوده	نسخه آزاد اسلامی. واحد نیشابور
رده بندی کنگره	۱۳۰۷ ش ۱۸ الف/۲/ QD۲۵۱
رده بندی دیویی	۴۷
شماره کتابشناسی ملی	۵۳۰۰۲۴



شیمی آلی پیشرفته مارچ
"واکنش ها، مکانیسم و ساختار"

مترجمان: راحله ژبانی - علیرضا حسن آبادی - مینا شاهرودی

نوبت چاپ: اول

سال چاپ: ۱۳۹۷

قطع کتاب: وزیری

شمارگان: ۱۰۰۰ نسخه

قیمت: ۵۰۰۰۰ ریال

تعداد صفحات: ۴۵۰

چاپخانه: تابان

شابک: ۹۷۸-۹۶۴-۱۰-۵۴۰۳-۰

آدرس محل نشر و توزیع کتاب: دانشگاه آزاد اسلامی واحد نیشابور

نیشابور - خیابان پژوهش - مجتمع دانشگاه آزاد اسلامی واحد نیشابور - دفتر انتشارات واحد

تلفن: ۰۵۱-۴۲۶۲۱۹۰۱-۱۰

حق چاپ محفوظ است

۱	پیشگفتار:
۴	مقدمه
۵	فصل اول: پیوند شیمیایی مستقر
۵	۱-۱ پیوند کووالانسی
۸	۲-۱ ظرفیت چندگانه
۹	۳-۱ هیبریداسیون
۱۲	۴-۱ پیوندهای چندگانه
۱۵	۵-۱ طیف سنجی اتوالکترونی
۱۸	۶-۱ ساختار الکترونی مولکول‌ها
۲۰	۷-۱ الکترونگاتیوی
۲۲	۸-۱ گشتاور دوقطبی
۲۳	۹-۱ اثر القایی و اثر میدان
۲۶	۱۰-۱ طول پیوند
۳۰	۱۱-۱ زاویه پیوند
۳۳	۱۲-۱ انرژی پیوند
۳۸	فصل دوم: پیوندهای شیمیایی غیرمستقر
۳۹	۱-۲ اوربیتال‌های مولکولی
۴۲	۲-۲ انرژی و طول پیوند در ترکیبات حاوی پیوندهای غیرمستقر
۴۴	۳-۲ مولکول‌هایی با پیوندهای غیرمستقر
۵۰	۴-۲ مزدوج شدن متقاطع
۵۱	۵-۲ قوانین رزونانس
۵۳	۶-۲ اثر رزونانسی
۵۴	۷-۲ ممانعت فضایی رزونانس و اثر کشیدگی
۵۸	۸-۲ پیوند $p\pi - d\pi$: ایلیدها
۵۹	۹-۲ آروماتیسیته

- ۶۴ ۲-۹-۱ حلقه های شش عضوی
- ۶۷ ۲-۹-۲ حلقه های پنج، هفت و هشت عضوی
- ۷۳ ۲-۹-۳ دیگر سیستم های حاوی شش تایی آروماتیک
- ۷۴ ۲-۱۰-۱ هیدروکربن های آلترنانت و غیرآلترنانت
- ۷۶ ۲-۱۱-۱ سیستم های آروماتیک با اعداد الکترونی غیر از شش
- ۷۸ ۲-۱۱-۱ سیستم های دو الکترونی
- ۷۹ ۲-۱۱-۲ سیستم های چهار الکترونی: ضدآروماتیسسته
- ۸۳ ۲-۱۱-۲ سیستم های هشت الکترونی
- ۸۴ ۲-۱-۴ سیستم های ده الکترونی
- ۸۷ ۲-۱۱-۵ سیستم های با بیش از ۱۰ الکترون: $4n + 2$ الکترون
- ۹۲ ۲-۱۱-۶ سیستم های با بیش از ۱۰ الکترون: $4n$ الکترون
- ۹۶ ۲-۱۲ دیگر ترکیبات آروماتیک
- ۱۰۰ ۲-۱۳ فوق مزدوج شدن
- ۱۰۴ ۲-۱۴ تاتومری
- ۱۰۴ ۲-۱۴-۱ تاتومری کتون-انول
- ۱۰۸ ۲-۱۴-۲ انواع دیگر تاتومری با جابجایی پروتون
- ۱۱۱ فصل سوم: پیوندهای ضعیف تر از کووالانسی
- ۱۱۱ ۳-۱ پیوند هیدروژنی
- ۱۱۹ ۳-۲ برهم کنش $\pi - \pi$
- ۱۲۰ ۳-۳ ترکیبات افزایشی
- ۱۲۰ ۳-۳-۱ کمپلکس های الکترون دهنده-گیرنده (EDA)
- ۱۲۴ ۳-۳-۲ کمپلکس های اترتاجی و کریپتانت ها
- ۱۳۰ ۳-۳-۳ ترکیبات دربرگیرنده
- ۱۳۳ ۳-۳-۴ سیکلودکسترین ها
- ۱۳۵ ۳-۴ کاتنان ها و روتاکسان ها
- ۱۳۹ ۳-۵ جیروسکن بر پایه کیوکربیت [N] یوریل

- فصل چهارم: شیمی فضایی و صورت‌بندی ۱۴۰
- ۱-۴ فعالیت نوری و کایرالیته ۱۴۰
- ۱-۱-۴ وابستگی چرخش به شرایط اندازه‌گیری ۱۴۲
- ۲-۴ چه مولکول‌هایی فعالیت نوری دارند؟ ۱۴۳
- ۳-۴ طرح فیشر ۱۵۵
- ۴-۴ پیکربندی مطلق ۱۵۶
- ۱-۴-۴ سیستم کان-اینگولد-پرلاگ ۱۵۷
- ۲-۴-۴ روش‌های تعیین پیکربندی ۱۶۰
- ۵-۴ علت فعالیت نوری ۱۶۵
- ۶-۴ مولکول‌های با شش از یک مرکز کایرال (استریوژنیک) ۱۶۶
- ۷-۴ سنتز نامتقارن ۱۶۹
- ۸-۴ روش‌های تفکیک ۱۷۵
- ۹-۴ خلوص نوری ۱۸۱
- ۱۰-۴ ایزومرهای سیس-ترانس ۱۸۳
- ۲-۱۰-۴ ایزومر سیس-ترانس در ترکیبات تک-سه‌ای ۱۸۷
- ۳-۱۰-۴ ایزومر سیس-ترانس در سیستم‌های حلقه‌ای خورده و پل دار ۱۸۹
- ۱۱-۴ ایزومری خارج-داخل ۱۹۰
- ۱۲-۴ اتم‌ها، گروه‌ها و وجه‌ها یا آناتیوتوپیک و دیاستریوتوپیک ۱۹۲
- ۱۳-۴ سنتزهای فضاویژه و فضاگزین ۱۹۵
- ۱۴-۴ آنالیز صورت‌بندی ۱۹۶
- ۱-۱۴-۴ صورت‌بندی در سیستم‌های زنجیره باز ۱۹۷
- ۲-۱۴-۴ صورت‌بندی در حلقه‌های شش‌عضوی ۲۰۳
- ۳-۱۴-۴ صورت‌بندی در حلقه‌های شش‌عضوی حاوی ناجوراتم‌ها ۲۰۹
- ۴-۱۴-۴ صورت‌بندی در دیگر حلقه‌ها ۲۱۱
- ۱۵-۴ مکانیک مولکولی ۲۱۳
- ۱۶-۴ فشار (کشیدگی، کرنش) ۲۱۵
- ۱-۱۶-۴ کشیدگی در حلقه‌های کوچک ۲۱۶

۲۲۲	۲-۱۶-۴	کشش در دیگر حلقه‌ها
۲۲۵	۳-۱۶-۴	حلقه‌های غیراشباع
۲۲۹	۴-۱۶-۴	کشش حاصل از ازدحام اجتناب ناپذیر
۲۳۴		فصل پنجم: کربوکاتیون‌ها، کربانیون‌ها، رادیکال‌های آزاد، کاربن‌ها و نیترن‌ها
۲۳۴	۱-۵	کربوکاتیون‌ها
۲۳۴	۱-۱-۵	نام‌گذاری
۲۳۵	۲-۱-۵	پایداری و ساختار کربوکاتیون‌ها
۲۴۹	۲-۵	کربانیون‌ها
۲۴۹	۲-۵	پایداری و ساختار
۲۶۴	۲-۲-۵	تشکیل و از بین رفتن کربانیون‌ها
۲۶۶	۳-۵	رادیکال‌های آزاد
۲۶۶	۱-۳-۵	پایداری و ساختار
۲۷۹	۲-۳-۵	تشکیل و از بین رفتن رادیکال‌های آزاد
۲۸۲	۳-۳-۵	یون‌های رادیکال
۲۸۴	۱-۴-۵	پایداری و ساختار
۲۸۷	۲-۴-۵	تولید و از بین رفتن کاربن‌ها
۲۹۶		فصل ششم: مکانیسم‌ها و روش‌های تعیین آنها
۲۹۶	۱-۶	انواع مکانیسم‌ها
۲۹۷	۲-۶	انواع واکنش‌ها
۳۰۰	۳-۶	شرایط ترمودینامیکی برای واکنش
۳۰۱	۴-۶	شرایط جنبشی (سینتیکی) برای واکنش
۳۰۶	۵-۶	قوانین بالدوین برای حلقه بندی
۳۰۸	۶-۶	کنترل سینتیکی و ترمودینامیکی
۳۰۹	۷-۶	فرضیه هاموند
۳۱۰	۸-۶	برگشت پذیری میکروسکوپی
۳۱۰	۹-۶	تئوری مارکوس
۳۱۲	۱۰-۶	روش‌های تعیین مکانیسم‌ها

۳۱۲	۱-۱۰-۶ شناسایی محصولات
۳۱۳	۲-۱۰-۶ تعیین وجود حدواسط
۳۱۵	۳-۱۰-۶ مطالعه کاتالیز
۳۱۵	۴-۱۰-۶ برچسب زنی ایزوتوپی
۳۱۶	۵-۱۰-۶ شواهد شیمی فضایی
۳۱۷	۶-۱۰-۶ شواهد سینتیکی
۳۲۵	۷-۱۰-۶ اثر اتایزوتوپی
۳۳۱	فصل هفتم: فرایند تابش در شیمی آلی
۳۳۱	۱-۷ فوتوشیمی
۳۳۱	۱-۱-۷ حالات پدیدگی و حالت پایه
۳۳۴	۲-۱-۷ حالات یکسایبی و سه تایی: انتقالات ممنوع
۳۳۵	۳-۱-۷ انواع انتقالات
۳۳۸	۵-۱-۷ تفکیک فوتولیتیک
۳۳۹	۶-۱-۷ سرانجام مولکول برانگیخته: فرایند های فونیک
۳۴۵	۷-۱-۷ سرنوشت مولکول برانگیخته: فرایند ای دی سی
۳۵۱	۸-۱-۷ تعیین مکانیسم های فوتوشیمیایی
۳۵۲	۲-۷ شیمی صوت
۳۵۵	۳-۷ شیمی مایکروویو
۳۵۸	فصل هشتم: اسیدها و بازها
۳۵۸	۱-۱-۸ نظریه برونستد
۳۵۸	۱-۸-۱ اسیدهای برونستد
۳۶۷	۲-۱-۸ بازهای برونستد
۳۷۰	۲-۸ مکانیسم واکنش های انتقال پروتون
۳۷۲	۳-۸ سنجش اسیدیته حلال
۳۷۶	۴-۸ کاتالیز با اسید و باز
۳۷۹	۵-۸ اسید ها و باز های لوئیس
۳۸۰	۱-۵-۸ اسیدها و بازهای نرم-سخت

۳۸۴ ۶-۸ اثر ساختار روی قدرت اسیدها و بازها
۳۹۹ فصل نهم: تأثیر ساختار و محیط بر واکنش پذیری
۳۹۹ ۱-۹ رزونانس و اثر میدانی
۴۰۱ ۲-۹ اثرات فضایی
۴۰۵ ۳-۹ بررسی های کمی از تأثیر ساختار بر فعالیت
۴۱۶ ۴-۹ اثر محیط روی واکنش پذیری و سرعت
۴۱۶ ۱-۴-۹ فشار زیاد
۴۱۷ ۴-۹ آب و دیگر حلال های غیر آلی
۴۲۰ ۳-۹ حلال های یونی
۴۲۲ ۴-۴-۹ واکنش در فاف حلال

www.ketaboo.ir

ویراست هفتم «شیمی آلی پیشرفته مارچ» به طور کامل به روزرسانی شده تا جدیدترین پیشرفت‌ها در حوزه‌های مختلف شیمی آلی بین سال‌های ۲۰۰۵ الی ۲۰۱۰ را در بر بگیرد. اگر فعالیت قابل توجهی در موضوعات باقی مانده از ویراست ششم طی بازه پنج ساله فوق انجام شده باشد، این تغییرات در کتاب پیش روی شما اعمال گشته، اما بیشتر تغییرات به صورت بازنویسی بوده است. بیش از ۵۵۰۰ منبع جدید برای تحقیقات منتشر شده از سال ۲۰۰۵ اضافه شده است. همانند ویرایش ششم، بسیاری از منابع قدیمی حذف شده تا منابع جدید ذکر شوند، در مواردی که چندین مقاله از یک نویسنده اصلی ذکر شده بود، تنها جدیدترین آنها حفظ شده است. بسیاری از شکل‌های مربوط به اوربیتال مولکولی مربوط به دهه ۱۹۶۰ میلادی بودند، بنابراین در تمامی موارد ممکن، اوربیتال‌های مولکولی مجدداً با استفاده از نرم‌افزار Spartan از شرکت Wave function ترسیم شد. ساختارهای بنیادین در ویراست هفتم اساساً همان‌هایی هستند که در نسخه‌های قبل استفاده شده بودند.

هدف این کتاب همچون گذشته، بررسی سه حوزه اساسی در شیمی آلی است: واکنش‌ها، مکانیسم‌ها، ساختار. دانشجویی که این کتاب را به عنوان واحد درسی به پایان برساند، باید بتواند مستقیماً در ادبیات موجود به تحقیق بپردازد و اساسی‌ترین موارد شیمی آلی نوین را به دست آورد. حیطه‌های تخصصی شیمی آلی از جمله تریبن‌ها، کربوه‌درادها، پنتین‌ها، بسیاری از واکنشگرهای آلی فلزی، شیمی ترکیبی، پلیمری‌اسیون و واکنش‌های الکتروشیمیایی استرک‌دها و غیره، یا به صورت مختصر مطرح شده یا به طور کامل حذف شده‌اند. تدریس از این کتاب در سال‌های دوره تحصیلات تکمیلی می‌تواند تسلط به مفاهیم بنیادین را ایجاد نماید. امیدواریم مطالعه کتاب حاضر، دانش‌ور را به سمت مطالعه دیگر کتاب‌ها و مقالات برجسته که در قسمت منابع ذکر شده‌اند، هدایت کند. بتواند درک کاملی از مباحث تخصصی پیدا نماید. در واقع بسیاری از این موضوعات آنقدر گسترده هستند که نمی‌توانیم آنها را در این کتاب به طور کامل توضیح دهیم.

کتاب بر اساس نوع واکنش‌ها ساختاربندی شده، زیرا علی‌رغم تعداد زیاد واکنش‌های آلی، با استفاده از چند اصل پایه می‌توان تقریباً همه آنها را توضیح داد. بنابراین بخش واکنش‌ها-نام‌نامه (بخش دوم) در این کتاب به ۱۰ فصل (۱۰ الی ۱۹) تقسیم شده که هر کدام به یک نوع خاص از واکنش‌ها اختصاص پیدا کردند. در اولین قسمت از هر فصل، مکانیسم‌های پایه مربوطه همراه با نکاتی در مورد واکنش‌پذیری جهت‌گیری ارائه می‌شوند و قسمت دوم به واکنش‌های مجزا، دامنه و مکانیسم هر کدام از آنها اختصاص یافته است. از آنجا که روش تهیه دسته‌های خاص از ترکیبات (کتون‌ها، نیتریل‌ها و غیره) در کنار هم ارائه نشده‌اند، فهرست به روز و اصلاح شده‌ای در ضمیمه B آمده که با استفاده از آن می‌توان سنتز یک نوع خاص از ترکیب را به دست آورد. لازم به ذکر است شماره واکنش‌ها در ویراست هفتم با ویراست‌های اول تا پنجم تفاوت دارد، اما با ویراست ششم یکی است. به همین دلیل جدولی در انتهای پیش‌گفتار آمده که ارتباط بین بخش‌های ویراست پنجم را با بخش‌های ویراست ششم و هفتم نشان می‌دهد.

ساختار ترکیبات آلی در فصل‌های اول تا پنجم (بخش اول) آمده است. در این قسمت پیشینه مورد نیاز برای

درک مکانیسم‌ها نیز مطرح شده که در نوع خود اهمیت زیادی دارد. بحث با پیوندهای شیمیایی آغاز شده (فصل اول) و با مبحث شیمی فضایی (فصل چهارم) پایان می‌یابد. دو فصل بعدی (۶ و ۷) به مکانیسم‌های واکنش عمومی اختصاص دارند، یکی از آنها واکنش‌های معمولی و دیگری واکنش‌های فتوشیمیایی را توضیح می‌دهد. در پایان بخش اول، دو فصل دیگر (۸ و ۹) را داریم که اطلاعات زمینه‌ای بیشتری را برای مطالعه مکانیسم‌ها در اختیار خواننده قرار می‌دهد.

نامگذاری آیوپاک بسیاری از تبدیلات آلی برای نخستین بار از ویراست سوم به کار گرفته شد، از آن زمان به مرور گسترش یافته تا موارد دیگری را نیز پوشش دهد؛ از این رو نام‌های بیشتری را طبق این استاندارد در ویراست حاضر می‌بینید. علاوه بر این، آیوپاک در حال حاضر سیستمی را برای تعیین مکانیسم‌های واکنش منتشر ساخته و بنابراین ما نیز تعابیر ساده‌تری را به کار گرفته‌ایم.

ضمیمه A ادبیات شیمی آلی اختصاص یافته است.

زمانی که باباحثی گسترده همچون ساختارها، واکنش‌ها و مکانیسم‌های شیمی آلی سر و کار داریم، نمی‌توانیم هر کدام از آنها را به طور کامل پوشش دهیم و حتی اگر انجام این کار ممکن باشد، باز هم نتیجه مطلوبی در پی نخواهد داشت. هدف اصلی این کتاب، هدایت خواننده به سمت ادبیات اصلی مباحث تحت پوشش است و بدین منظور بیشتر از ۲۰ هزار مورد ارجاع به مقالات اصلی را به کار گرفته‌ایم. منابع ثانویه ادبیات از جمله مرورها، کتاب‌ها و مقاله‌ها نیز لحاظ شده‌اند. ضمیمه A مقدمه‌ای کوتاه برای استفاده از موتورهای جستجوی کامپیوتری مانند Reax و SciFinder ارائه می‌کند.

اگرچه این کتاب به عنوان مرجع تخصصی در سطح تحصیلات تکمیلی نوشته شده، اما می‌توان از آن برای مباحث پیشرفته دوره کارشناسی نیز استفاده کرد. به شرط آنکه پیش از آن دوره پایه شیمی آلی را گذرانده باشند. دوره یک ساله شیمی معدنی و شیمی فیزیک نیز سودمند خواهد بود. تجربه من نشان می‌دهد دانشجویانی که دوره‌های یک ساله اولیه را گذرانده باشند، مباحث را به صورت مبهم می‌آموزند و بنابراین ارائه محتوا با قابلیت دسترسی ساده، می‌تواند به حل این مشکل کمک کند. محتوای ۹ فصل اول، به خصوص فصل‌های ۱، ۲، ۴، ۶ و ۸ نقش مؤثری در این زمینه خواهند داشت.

ارزش اصلی کتاب حاضر، ایفای نقش به عنوان مرجعی کامل و به روز است. دانشجویانی که برای آزمون‌های ارزشیابی آماده می‌شوند و قصد دارند شیمی آلی را مطالعه کنند، بخش دوم کتاب را بسیار ارزشمند خواهند یافت. در این بخش مروری بر هر آنچه در مورد مکانیسم‌ها و دامنه بسیاری از واکنش‌ها می‌دانیم، به صورت مرتب و بر اساس نوع واکنش و پیوندهای دخیل در آنها ارائه شده است.

در مورد واحد انرژی، آیوپاک استفاده از ژول را الزام کرده و بسیاری از ژورنال‌ها نیز منحصراً از همین واحد استفاده می‌کنند. با این حال شیمی‌دانان آلی که مقالات خود را در ایالات متحده منتشر می‌نمایند، معمولاً از واحد کالری بهره می‌گیرند. به همین دلیل تقریباً تمامی مقادیر انرژی در این کتاب بر حسب کالری و ژول بیان شده‌اند. آیوپاک همچنین واحد پیکومتر (pm) را به جای آنگستروم برای طول پیوند پیشنهاد می‌کند، اما بخش اعظم ادبیات کنونی، طول پیوند را بر حسب آنگستروم بیان کرده‌اند و بنابراین ما نیز از همین واحد استفاده می‌نماییم.

در اینجا لازم است از تمام شیمی‌دانانی که در چهار ویراست اول توسط پروفیسور مارچ نام برده شده‌اند و

همچنین آنهایی که نامشان را در ویراست پنجم و ششم ذکر کرده‌ام، تشکر نمایم. بدون تلاش آنها کتاب حاضر به نتیجه نمی‌رسید. برای ویراست هفتم از تمام افرادی که با ارائه نظرات و ذکر مشکلات و ایرادهای نسخه ششم، راه را برای بهبود و اصلاح آن هموار ساختند نیز سپاسگزاری نمایم.

نهایتاً از پروفسور جری مارچ تقدیر ویژه ای دارم که ویراست حاضر بر اساس تلاش‌های ارزشمند او در چهار ویراست اول شکل گرفت. زمانی که دانشجو بودم از کتاب مارچ استفاده می‌کردم و حال، مفتخرم که این راه را ادامه دهم.

از تمام کسانی که این کتاب را مطالعه می‌کنند می‌خواهم نظرات خود را در مورد مباحث و ایرادات احتمالی آنها به صورت مستقیم به من منتقل کنند تا مقدمات ارائه ویراست بعدی فراهم گردد.

مایکل بی. اسمیت / می ۲۰۱۲

www.ketab.ir