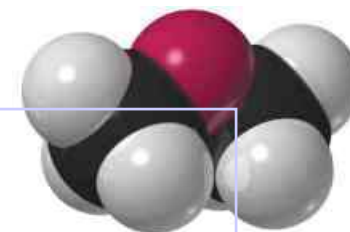


www.salampnu.com

سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ نمونه سوالات پیام نور : بیش از ۱۱۰ هزار نمونه سوال همراه با پاسخنامه
- تستی و تشریحی
- ✓ کتاب ، جزوه و خلاصه دروس
- ✓ برنامه امتحانات
- ✓ منابع و لیست دروس هر ترم
- ✓ دانلود کاملاً رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

www.salampnu.com



طرح درس

- واکنشهای آلفا استخلافی
- کربونیل و تراکم کربونیل
- کربوکسیلیک اسیدها
- مشتقات کربوکسیلیک اسیدها
- اترها و اپوکسیدها
- الکلها
- آلدئیدها و کتونها



جایگاه درس

شیمی آلی دو جزو دروس اختصاصی
رشته شیمی میباشد و ارزش درسی آن سه واحد است



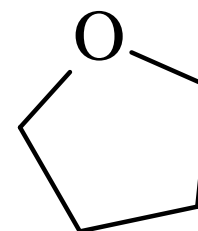
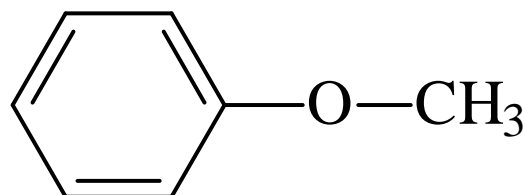
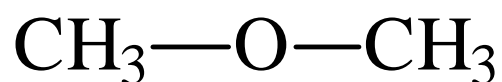
فصل یک

اثر ها و اپوکسیدها



مقدمه

- فرمول آنها $R-O-R$ میباشد و R الکیل یا اریل است.
- میتواند متقارن یا نامتقارن باشد.
- مثال:

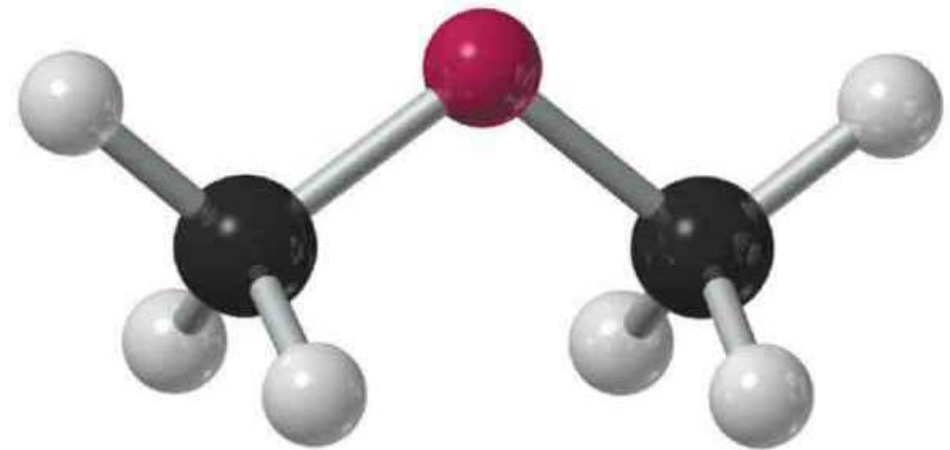
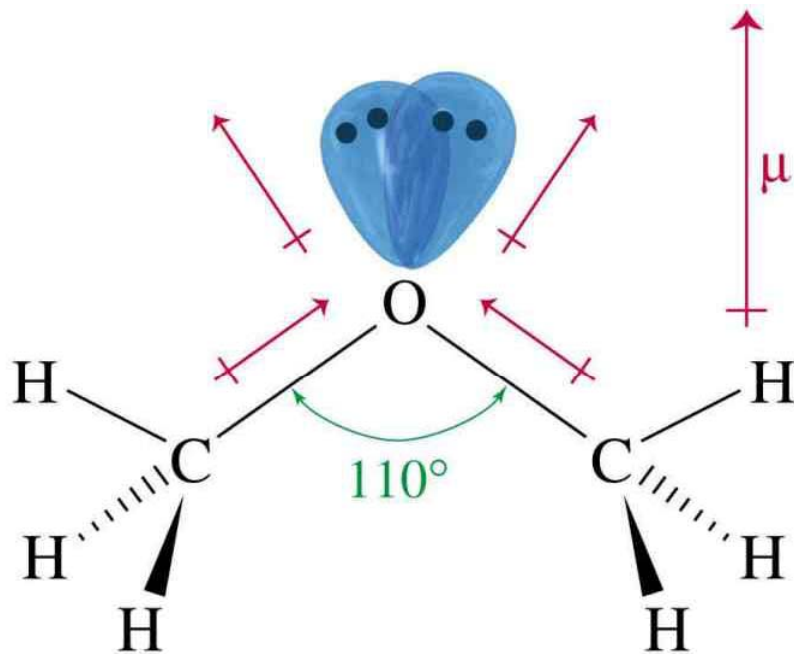


=>

ساختمان و قطبیت



- شکل هندسی مولکول خمیده است.
- اکسیژن هیبریداسیون sp^3 دارد.
- زاویه تتراهدرال




نقطه جوش



مشابه آلکانهایی با وزن مولکولی برابر است.

TABLE 14-1 Comparison of the Boiling Points of Ethers, Alkanes, and Alcohols of Similar Molecular Weights

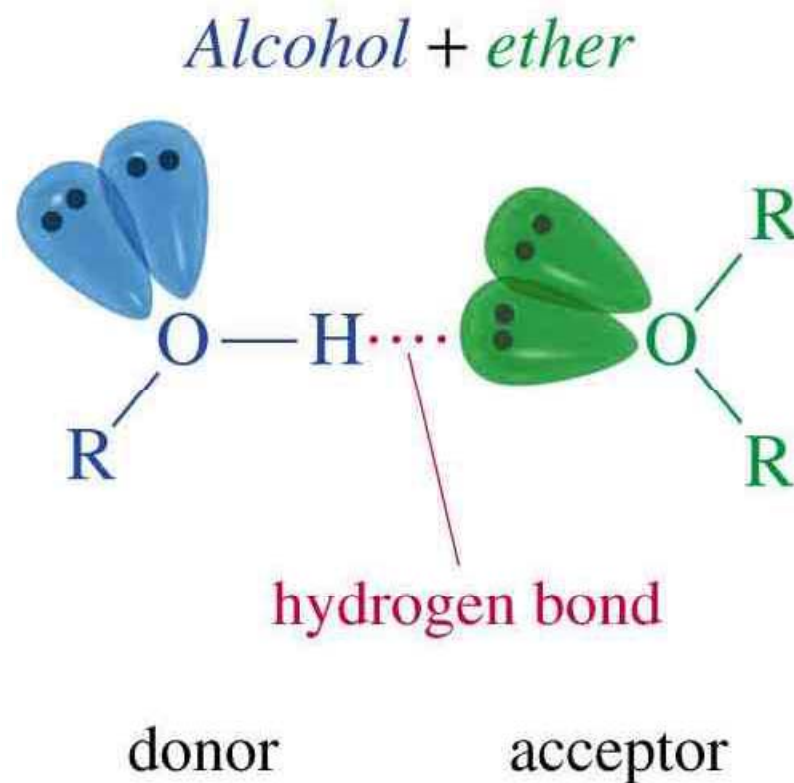
<i>Compound</i>	<i>Formula</i>	<i>MW</i>	<i>bp (°C)</i>	<i>Dipole Moment (D)</i>
water	H ₂ O	18	100	1.9
ethanol	CH ₃ CH ₂ —OH	46	78	1.7
dimethyl ether	CH ₃ —O—CH ₃	46	−25	1.3
propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	−42	0.1
<i>n</i> -butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —OH	74	118	1.7
tetrahydrofuran		72	66	1.6
diethyl ether	CH ₃ CH ₂ —O—CH ₂ CH ₃	74	35	1.2
pentane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	72	36	0.1

Note: The alcohols are hydrogen bonded, giving them much higher boiling points. The ethers have boiling points that are closer to those of alkanes with similar molecular weights.



قبول کننده پیوند هیدروژنی

- اثر ها با هم تشکیل پیوند هیدروژنی نمی دهند.
- در حضور دهنده هایی مانند OH و NH زوج الکترونیهای غیر پیوندی اثر با این عوامل تشکیل پیوند هیدروژنی میدهد.





کاربرد اترها به عنوان حلال

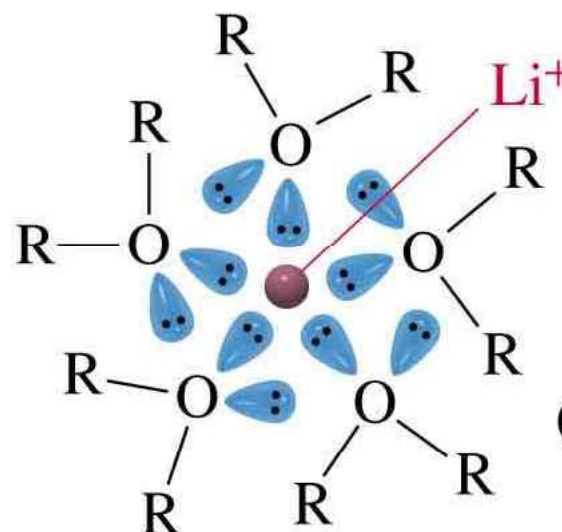
مواد غیر قطبی در اتر راحتتر از الکل حل میشوند.

اترها ممان دوقطبی بالا دارند پس ترکیبات قطبی را هم در خود حل میکنند.

اترها کاتیونها را سولواته میکنند.

اترها با بازهای قوی وارد واکنش نمیشوند.

• ether solvates cations:



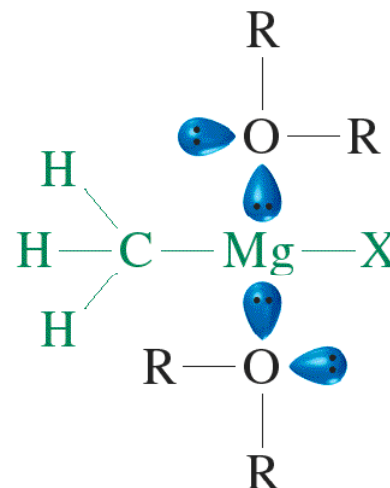
(not well solvated)

=>

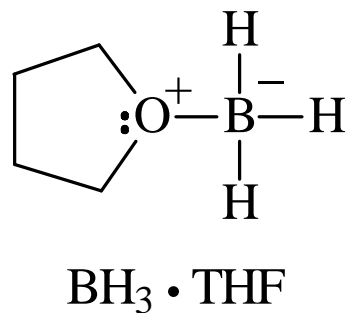
کمپلکس های اتر



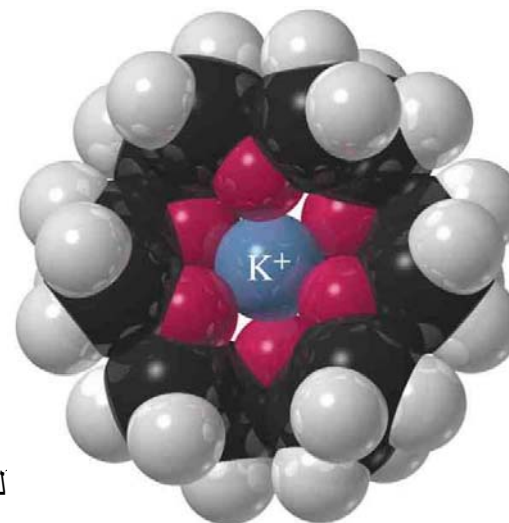
• معرفهای گرینیار



• الکتروفیلها



• کراون اترها



=>

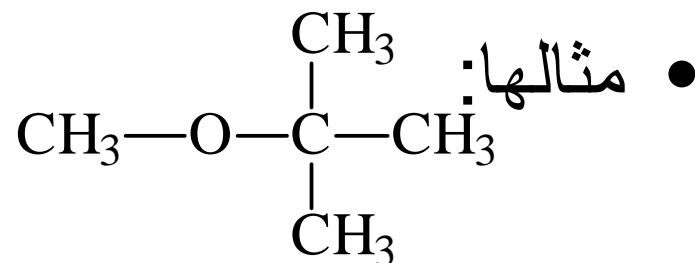


نامهای متداول اثرها

- آلکیل آلکیل اثر
- قانون فعلی: ترتیب الفبایی
- قانون قدیمی: ترتیب افزایش پیچیدگی
- در مورد اثرهای متقارن: از دی آلکیل یا فقط آلکیل استفاده شود.



diethyl ether or
ethyl ether



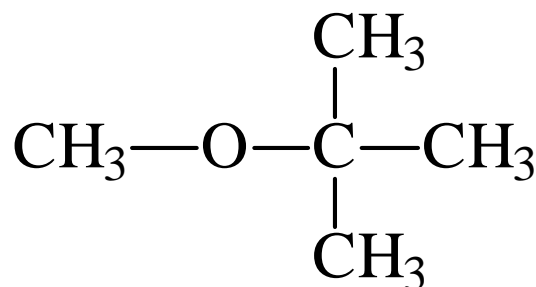
t-butyl methyl ether or
methyl *t*-butyl ether

⇒

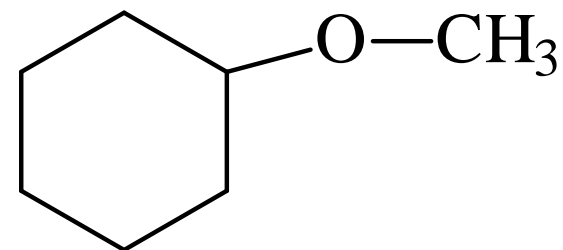


نامگذاری IUPAC

- آکوکسی آلکان
- مثالها:



2-methyl-2-methoxypropane



Methoxycyclohexane

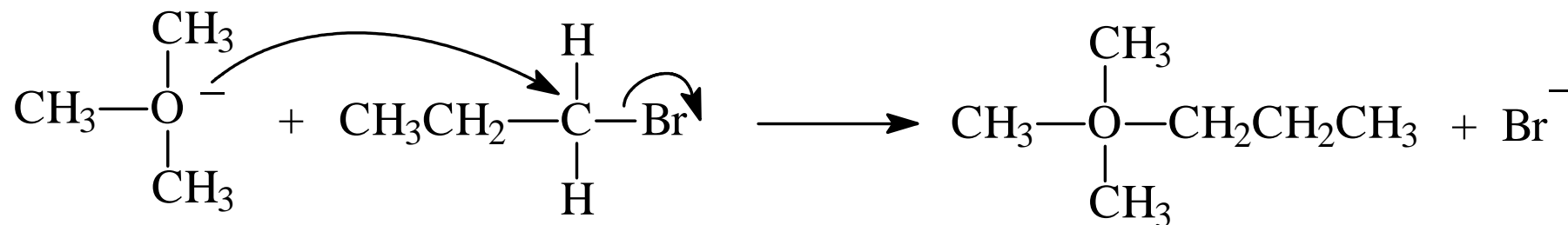
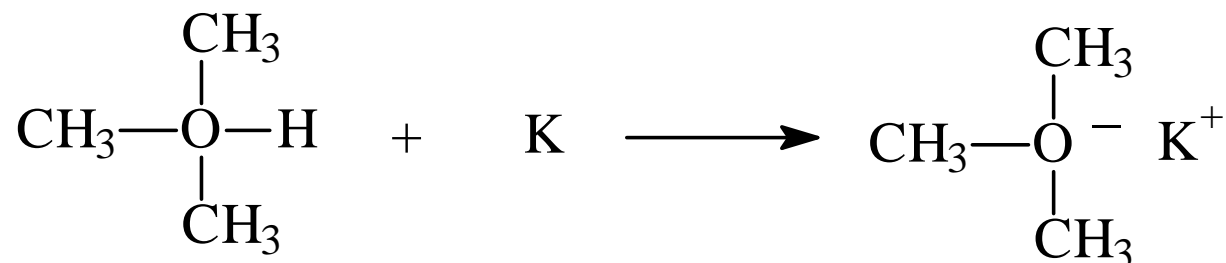
=>



سنتز ویلیامسون

• یون آلكوكسيد + آلكيل بروميد (يا توسيلات)

• مثالها

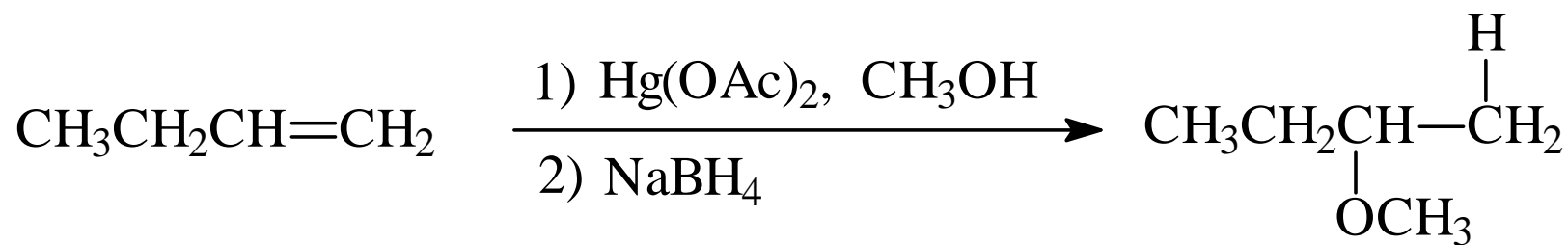




آلکوکسی مرکوراسیون - دمرکوراسیون



استفاده از استات جیوه در حضور الکل که در نتیجه RO-H به پیوند دوگانه بصورت مارکونیکوف اضافه میشود.



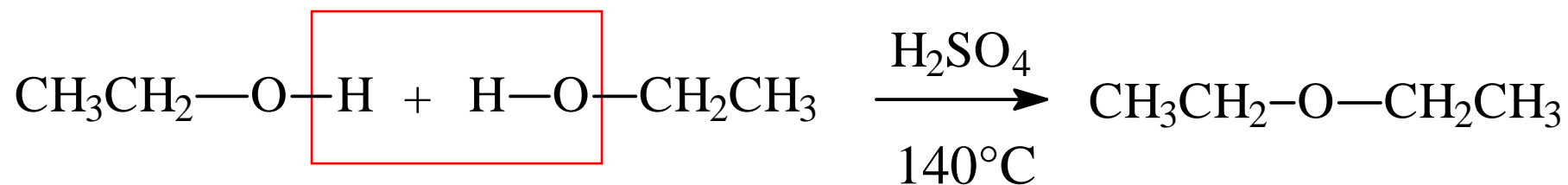
=>



دهیدراسیون دومولکولی الکلها



- یک روش صنعتی است و برای آزمایشگاه روش خوبی نیست.
- اگر دما خیلی بالا باشد الکن تشکیل میشود.



=>



شکستن اثرها

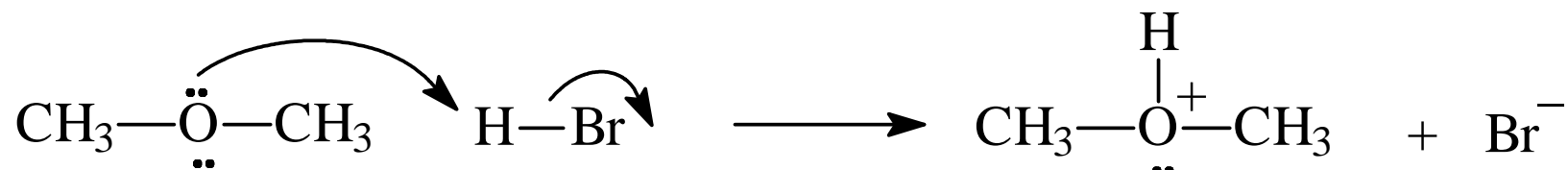
- اثرها در محیط بازی غیر فعال هستند و در حضور اسید قوی پروتونه شده و تحت واکنش جانشینی قرار میگیرند.
- الکل به عنوان گروه جارج شونده جایگزین هالید میشود.
- ترتیب فعالیت: $\text{HI} > \text{HBr} \gg \text{HCl}$

=>

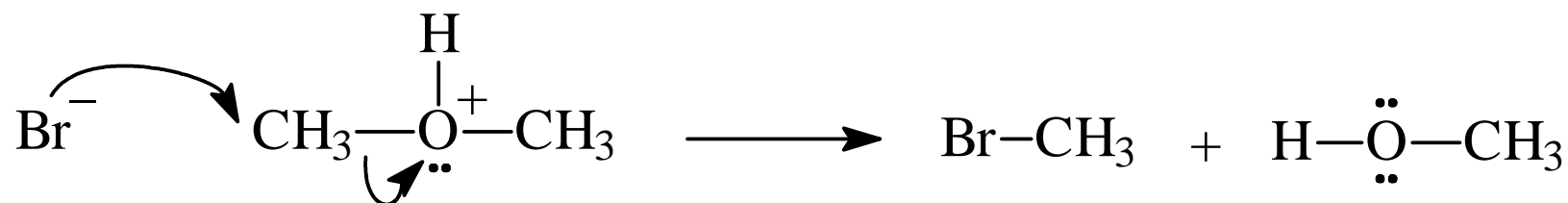


مکانیزم شکستن

- اثر پروتونه میشود.



- الکل در اثر حمله هالید خارج میشود.

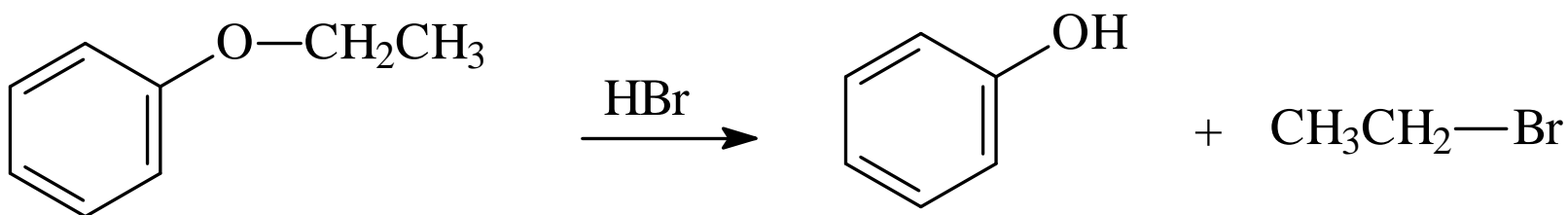


- الکل پروتونه شده هالید حمله کرده و مولکول دیگر الکیل هالید تشکیل میشود.



شکستن فنیل اتر

- فنول ها نمیتوانند در این شرایط با هالید واکنش دهند.
- مثال:





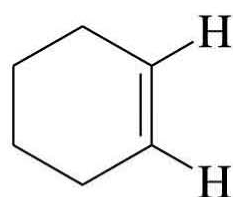
اتو اکسیداسیون اثرها

- در حضور اکسیژن اتمسفر اثرها به آرامی به هیدروپراکسیدها و دیالکیل پراکسیدها اکسید میشوند.
- هر دو این ترکیبات قابل انفجار هستند.
- پیشنهادات:
 - تقطیر را تا خشک شدن کامل ادامه ندهید.
 - اثرها را در بطریهای پربا در پوش محکم نگهداری کنید.

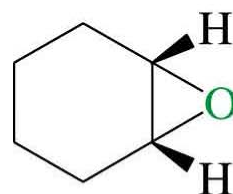


سنتز اپوکسیدها

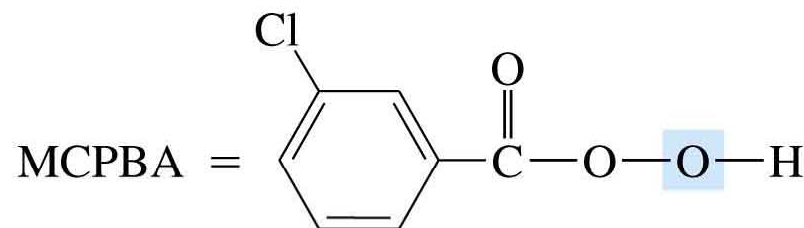
• اپوکسیداسیون با پراکسید



cyclohexene

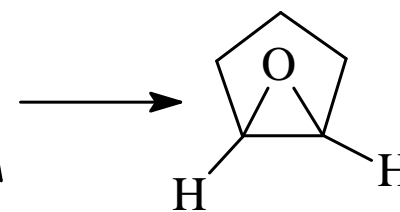
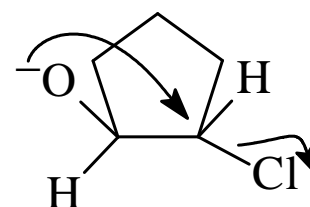
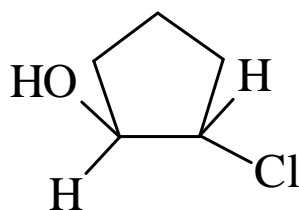
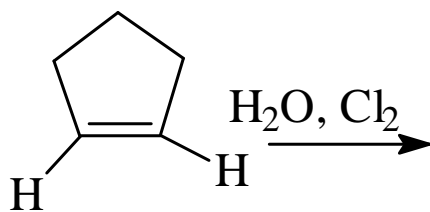


epoxycyclohexane
(100%)



meta-chloroperoxybenzoic acid

• حلقهای کردن هالو هیدرین

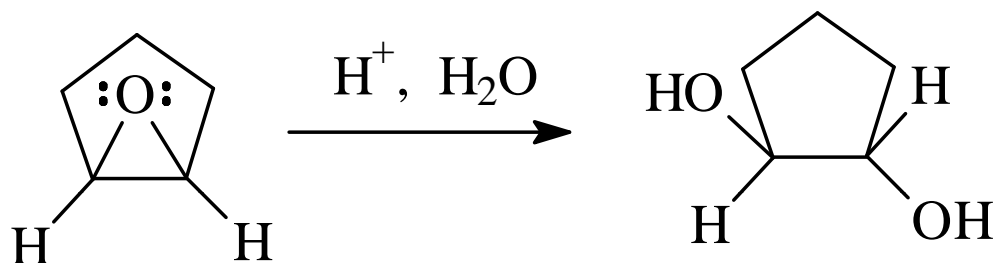


=>

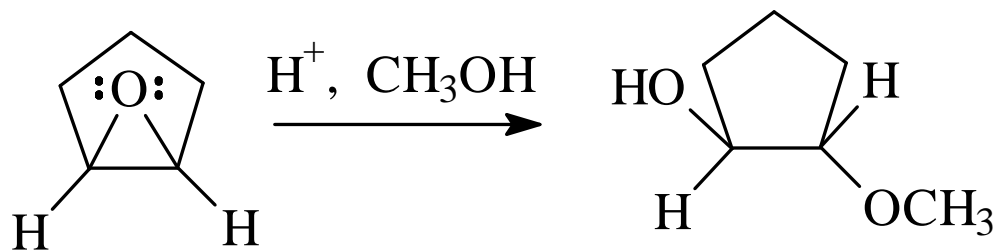


باز کردن حلقه توسط اسید

- در حلال آب ترنس دی ال تشکیل میشود.



- در حضور الکل الکوکسی الکل تشکیل میشود.



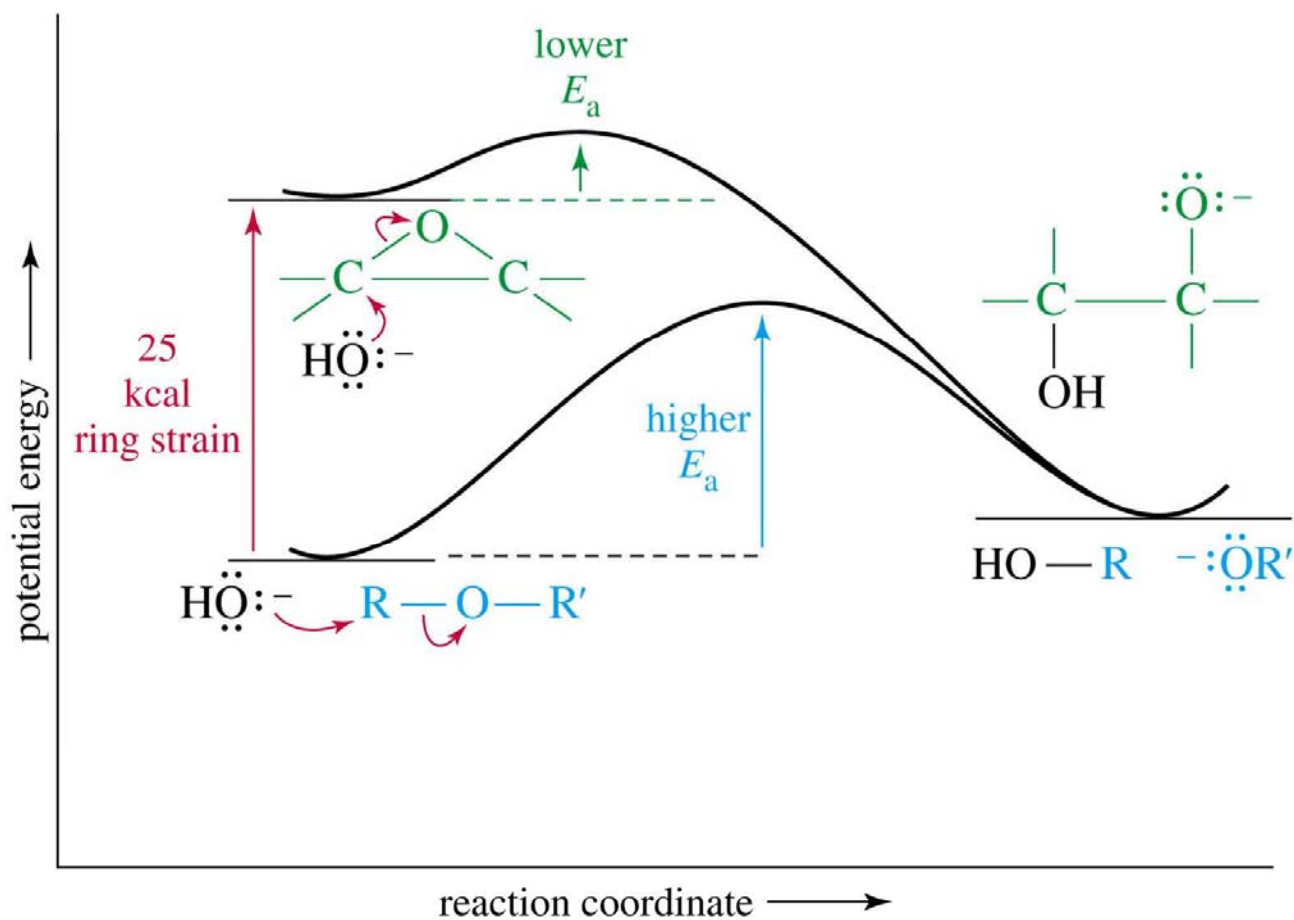
- با HI و HBr دی هالید تشکیل میشود.



باز شدن حلقه در حضور باز



به دلیل تحت فشار بودن حلقه اپوکسیدها آمادگی حمله نوکلئوفیلی را دارند.





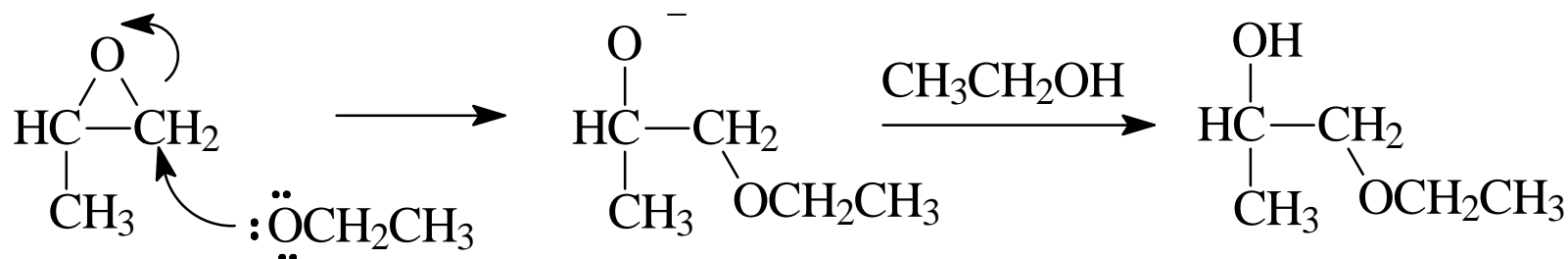
باز شدن اپوکسیدها در محیط بازی

- با هیدروکسیدهای آبی 1.2-دی ال تشکیل میشود.
- با الکوکسید در الکل 1.2-الکوکسی الکل تشکیل میشود.
- محصولات مشابهی در محیط اسیدی تشکیل میشود.
- اگر اپوکسید نامتقارن باشد در محیط اسیدی و بازی محصولات متفاوت تشکیل میشود.

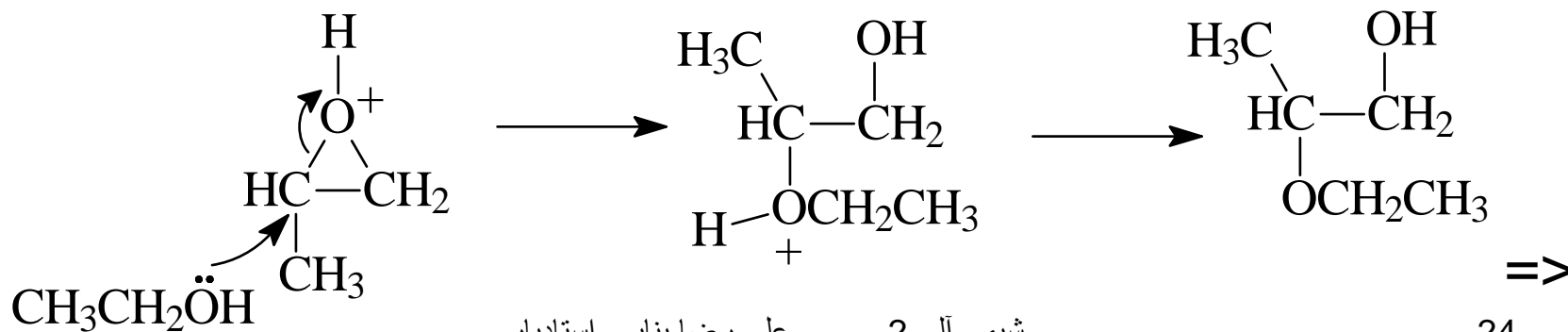


جهت گیری باز شدن حلقه

- باز به کربن با ممانعت فضایی بیشتر حمله میکند.



- در محیط اسیدی نوکلئوفیل به اپوکسید پروتونه و از محل پیراستخلاف حمله میکند.

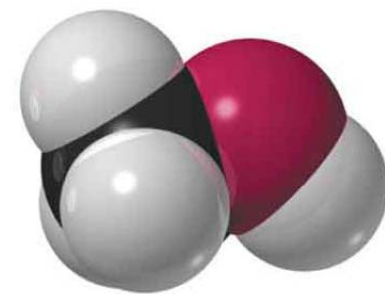




پایان فصل اول



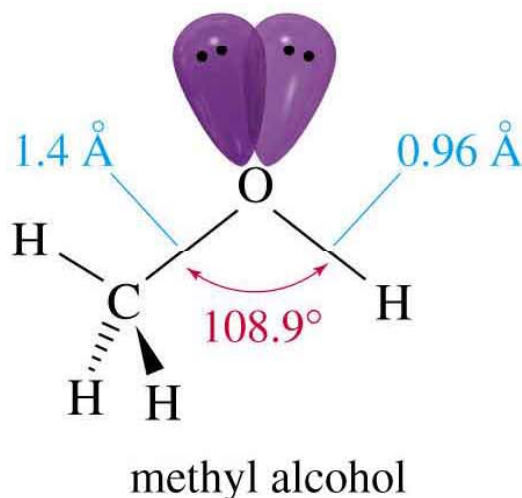
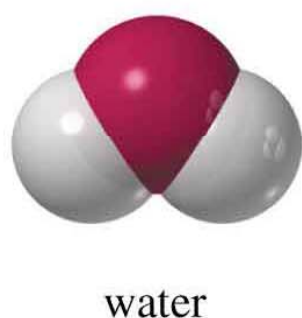
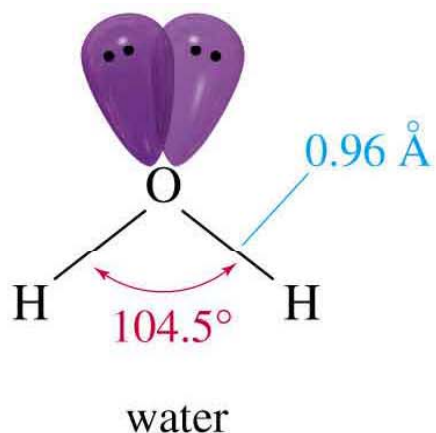
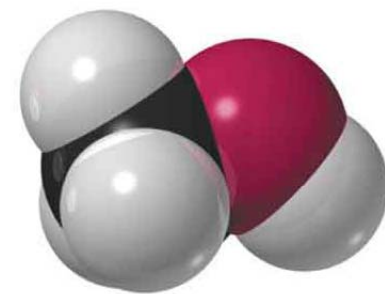
شیمی آلی 2



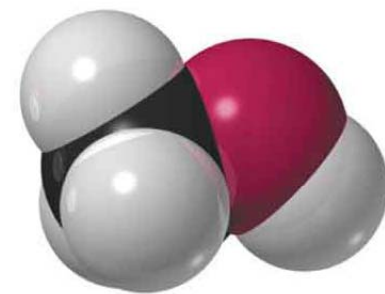
فصل دوم الکله

علیرضا بنایی
پیام نور اردبیل

ساختمان الكلها



- گروه عاملی هیدروکسی (OH) است.
- اکسیژن هیبریداسیون sp^3 دارد.

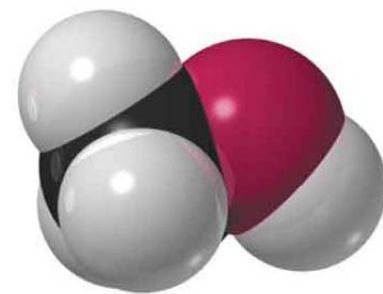


طبقه بندی

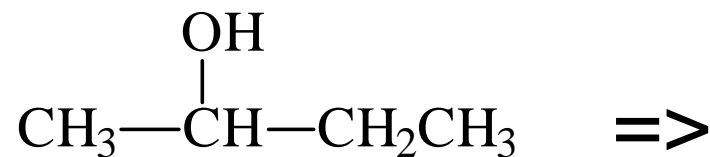
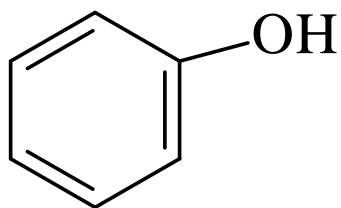
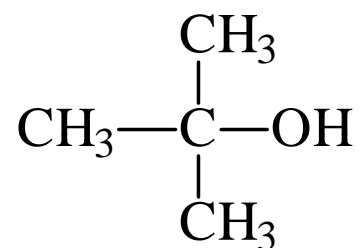
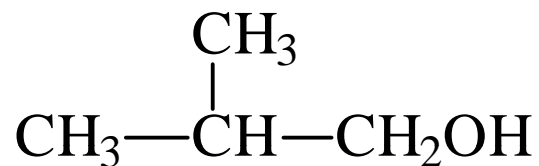
- نوع اول: کربن OH فقط به یک کربن دیگر وصل است.
- نوع دوم: کربن OH به دو کربن دیگر وصل است.
- نوع سوم: کربن حاوی OH به سه کربن دیگر وصل است.
- آروماتیک (فنول): OH به حلقه بنزن وصل است.

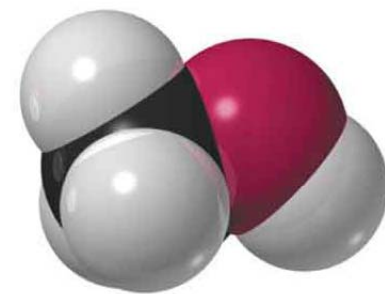


دانشگاه پیام نور



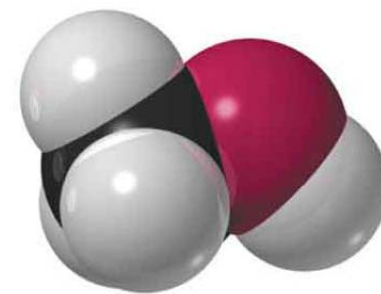
ترکیبات زیر را طبقه بندی کنید:



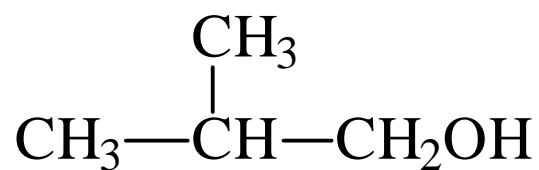


نامگذاری IUPAC

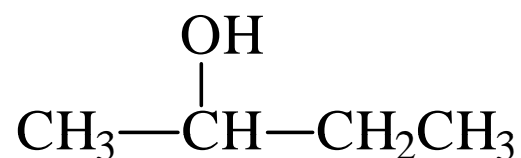
- بلندترین زنجیر حاوی کربن متصل به گروه OH را پیدا میکنیم.
- -e را از alkane حذف و بجای آن -ol جایگزین میشود.
- زنجیر را از طرفی که به گروه OH نزدیکتر است شماره گذاری میکنیم.
- شماره و نام استخلافات را می آوریم.



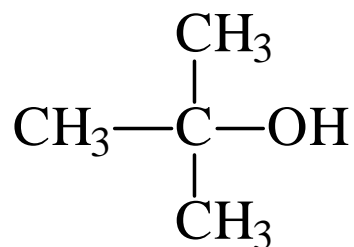
نام این ترکیبات:



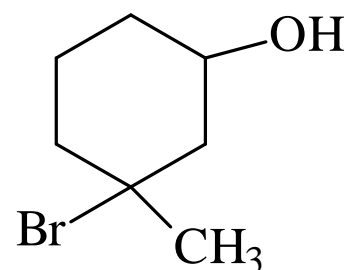
2-methyl-1-propanol



2-butanol



2-methyl-2-propanol

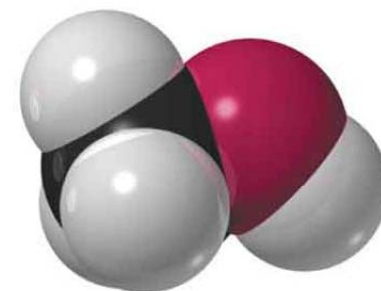


3-bromo-3-methylcyclohexanol

=>

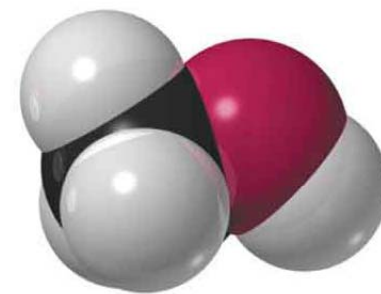


الویت ها در نامگذاری



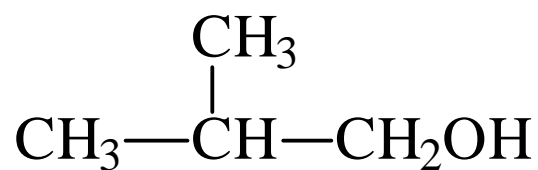
- اسیدها
- استرها
- آلدئیدها
- کتونها
- الكلها
- آمینها
- الكنها
- الكینها
- آلكانها
- اترها
- هالیدها

=>

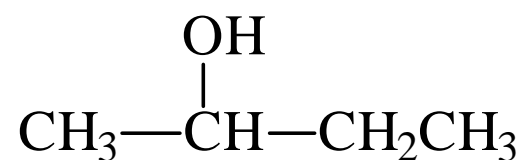


نام متداول

- الكلها بصورت الكيل الكل نامگذاری میشود.
- فقط برای گروههای الكيل های کوچک مورد استفاده است.
- مثالها:

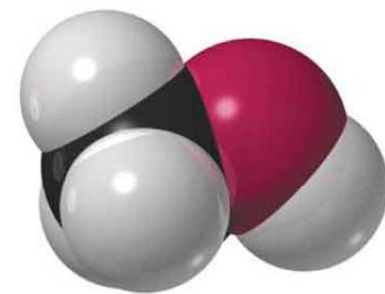


isobutyl alcohol



sec-butyl alcohol

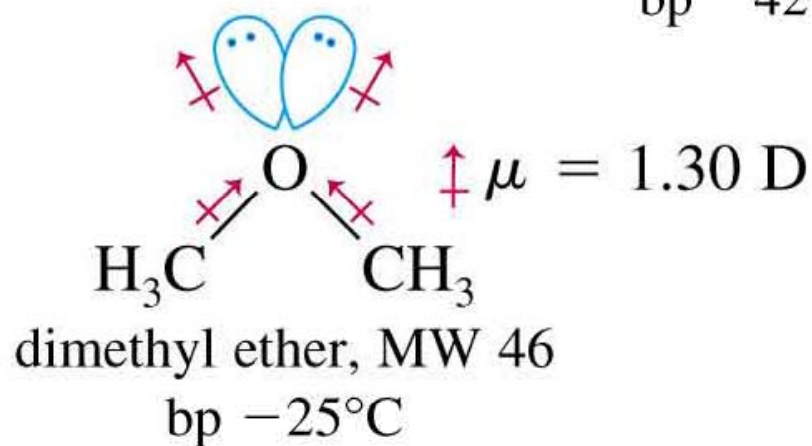
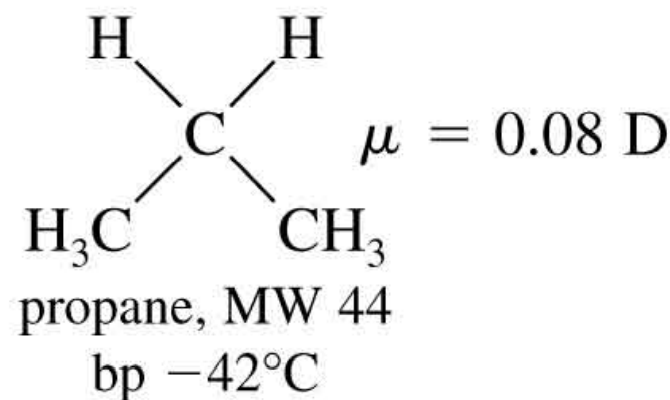
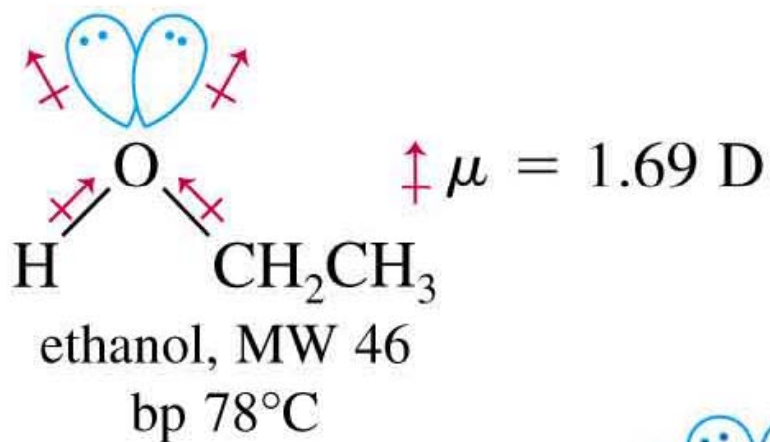
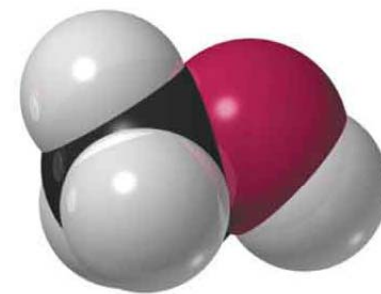
=>



خواص فیزیکی

- نقطه جوش بالای الکل ها ناشی از پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی است.
 - الکل های کوچک محلول در آب هستند اما با افزایش اندازه گروههای الکیل حلالیت کاهش مییابد.
- =>

نقاط جوش



=>



حلالیت در آب

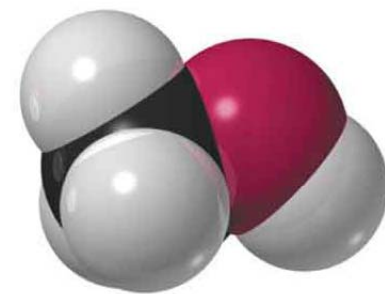
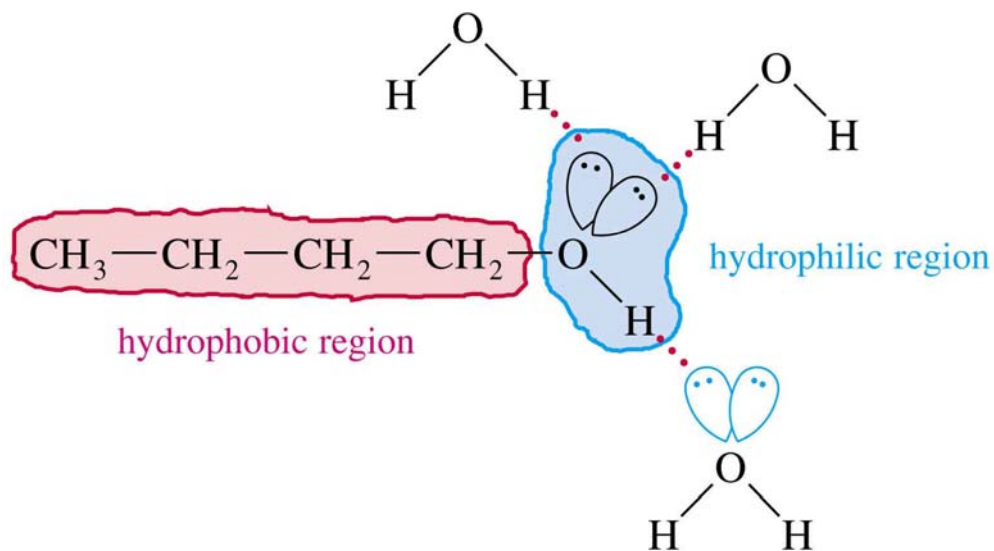


TABLE 10-2 Water Solubility of Alcohols (at 25°C)

Alcohol	Solubility in Water
methyl	miscible
ethyl	miscible
<i>n</i> -propyl	miscible
<i>t</i> -butyl	miscible
isobutyl	10.0%
<i>n</i> -butyl	9.1%
<i>n</i> -pentyl	2.7%
cyclohexyl	3.6%
<i>n</i> -hexyl	0.6%
phenol	9.3%
hexane-1,6-diol	miscible



با افزایش اندازه گروه‌های الکیل حلالیت کاهش می‌یابد.

=>



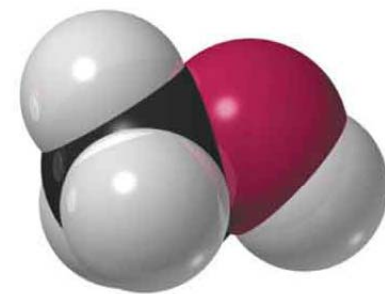
اسیدیته الکها

- محدوده pK_a : 15.5 - 18.0 (آب: 15.7).
- با افزایش گروه الکیل اسیدیته کاهش مییابد.
- هالوژنها اسیدیته را افزایش میدهند.
- فنل 100 میلیون بار از سیکلوهگزانول اسیدیتر است!

=>

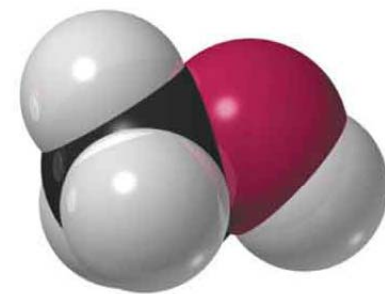


جدول مقادیر K_a



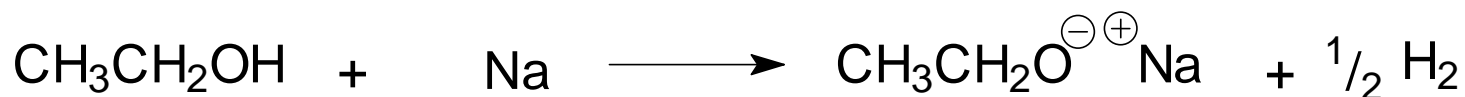
<i>Alcohol</i>	<i>Structure</i>	K_a	pK_a
methanol	$\text{CH}_3\text{—OH}$	3.2×10^{-16}	15.5
ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—OH}$	1.3×10^{-16}	15.9
2-chloroethanol	$\text{Cl—CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$	5.0×10^{-15}	14.3
2,2,2-trichloroethanol	$\text{Cl}_3\text{C—CH}_2\text{—OH}$	6.3×10^{-13}	12.2
isopropyl alcohol	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—OH}$	3.2×10^{-17}	16.5
<i>t</i> -butyl alcohol	$(\text{CH}_3)_3\text{C—OH}$	1.0×10^{-18}	18.0
cyclohexanol	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{—OH}$	1.0×10^{-18}	18.0
phenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$	1.0×10^{-10}	10.0
<i>Comparison with other acids</i>			
water	H_2O	1.8×10^{-16}	15.7
acetic acid	CH_3COOH	1.6×10^{-5}	4.8
hydrochloric acid	HCl	$1.6 \times 10^{+2}$	-2.2

=>



تشکیل یونهای الکوکسید

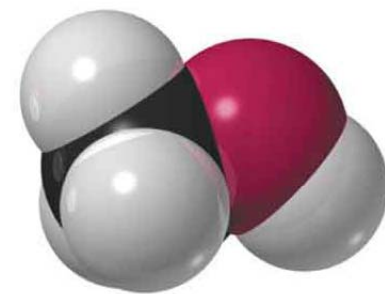
واکنش متانول و اتانول با سدیم فلزی.



واکنش الکل های کم اسیدی با پتاسیم بجای سدیم.



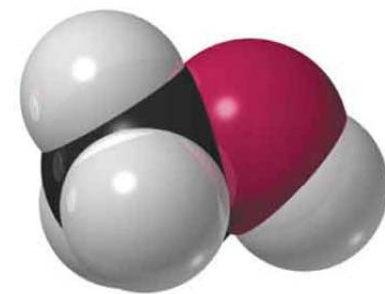
=>



سنتر (مرور)

- جانشینی نوکلئوفیلی OH^- روی الکیل هالید
- اضافه کردن آب به الکنها
 - آب در محیط اسیدی
 - اکسی مرکوراسیون-دمرکوراسیون
 - هیدروبوراسین-اکسیداسیون

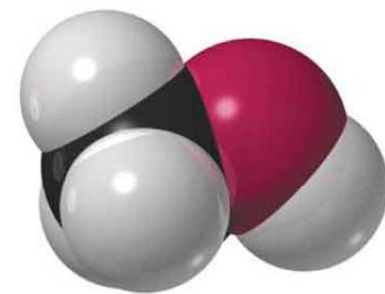
=>



گلیکول ها (مرور)

- هیدرواکسیلاسیون آلکن ها بصورت سین
 - اسینیون تتراکسید / هیدروژن پراکسید
 - پتاسیم پرمنگنات بازی سرد و رقیق
- آنتی هیدروکسیلاسیون الکنها
 - پراکسی اسید/ هیدرولیز

=>

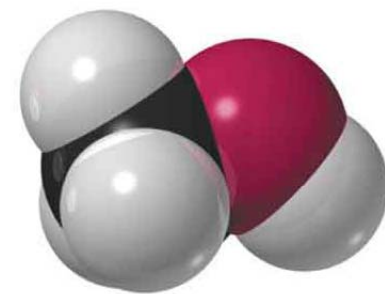


معرفهای آلی فلزی

- کربن به فلز متصل است (Li یا Mg).
 - کربن یک نوکلئوفیل است (جزئی بار منفی دارد).
 - این کربن به یک کربن جزئی مثبت حمله میکند.
- C - X
- C = O
- یک پیوند کربن-کربن جدید تشکیل میشود.
- =>



معرف گرینیار د



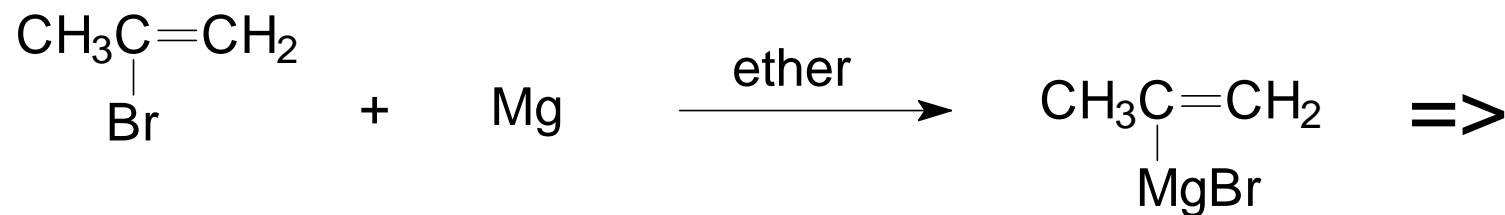
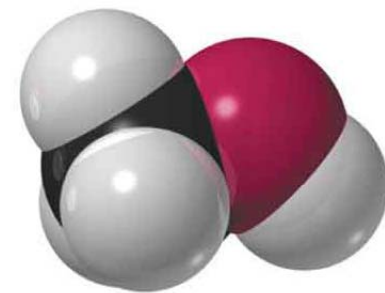
- فرمول $R-MgX$ (بصورت $R:^-+MgX$ واکنش میدهد)
- توسط اثر بدون آب پایدار میشود.
- پدیده‌ها فعالتر هستند
- با هر نوع هالیدی ممکن است تشکیل شوند

- نوع اول
- نوع دوم
- نوع سوم
- ونیل
- آریل

=>



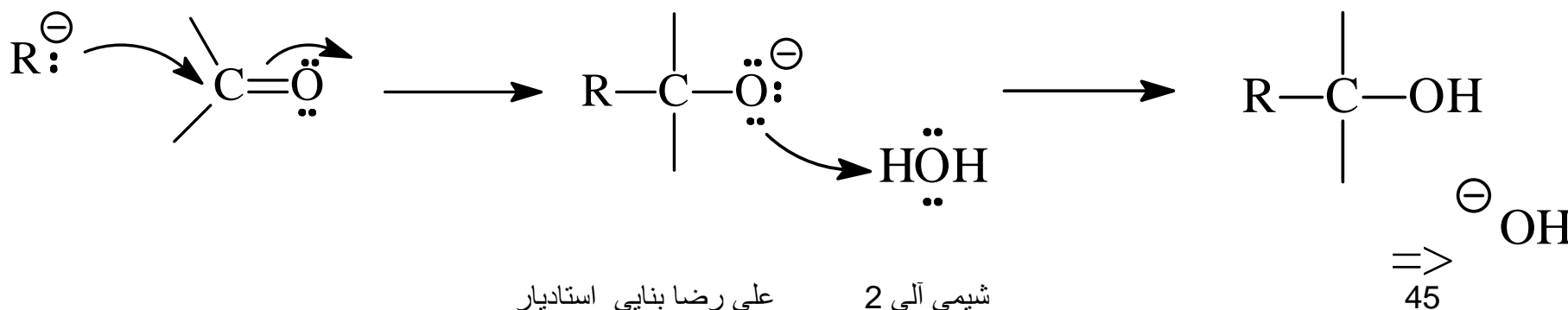
برخی از معرفهای گرینیار

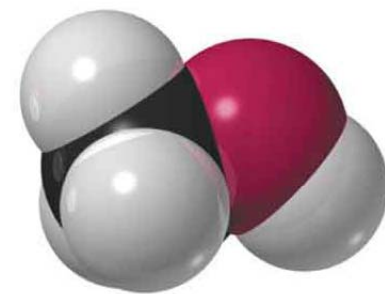




واکنش با کربونیل

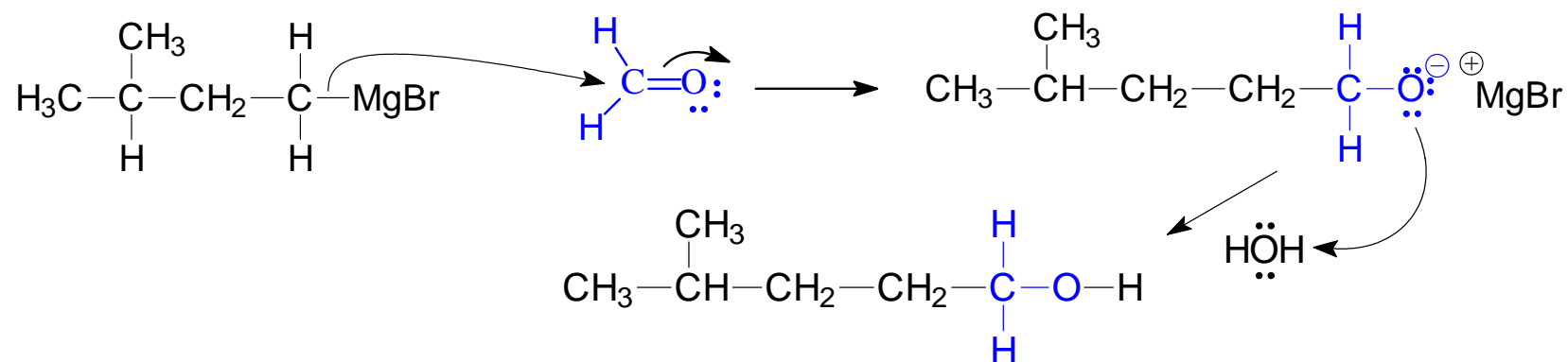
- $R:^-$ به کربن جزئی مثبت در کربونیل حمله میکند.
- حد واسطیون آکسید است.
- اضافه کردن آب یا اسید آکسیدرا پروتونه کرده و به الکل تبدیل میکند.



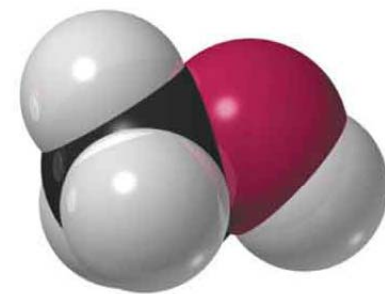


سنتز الکل نوع اول

گرینیارد + فرم آلدئید تولید الکل نوع اول با یک کربن اضافه را نمایند.

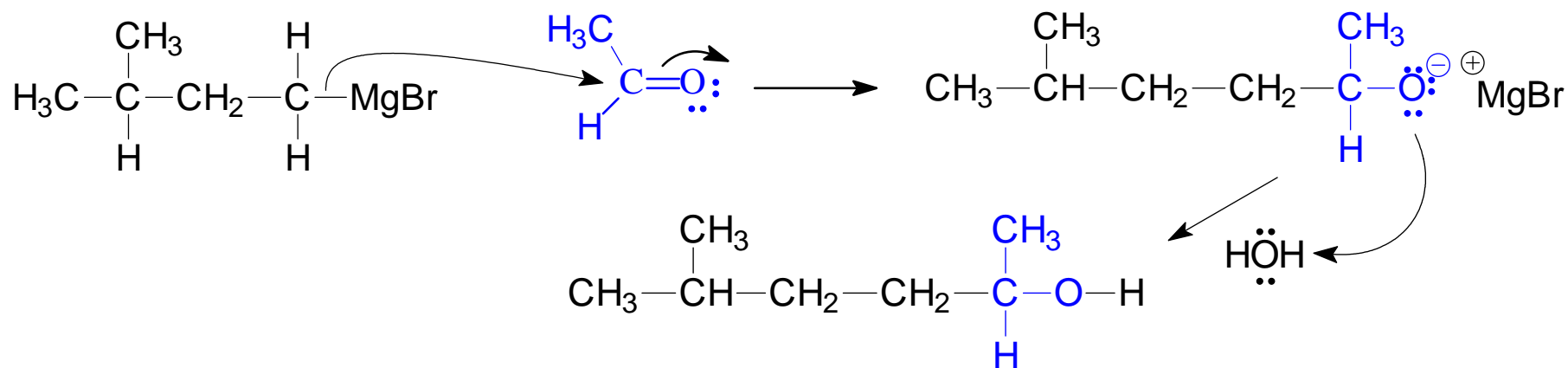


=>

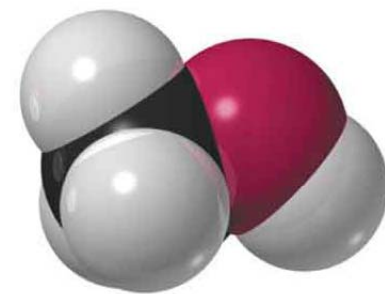


سنتز الکل نوع دوم

گرینیارد + آلدئید تولید الکل نوع دوم را میکند.

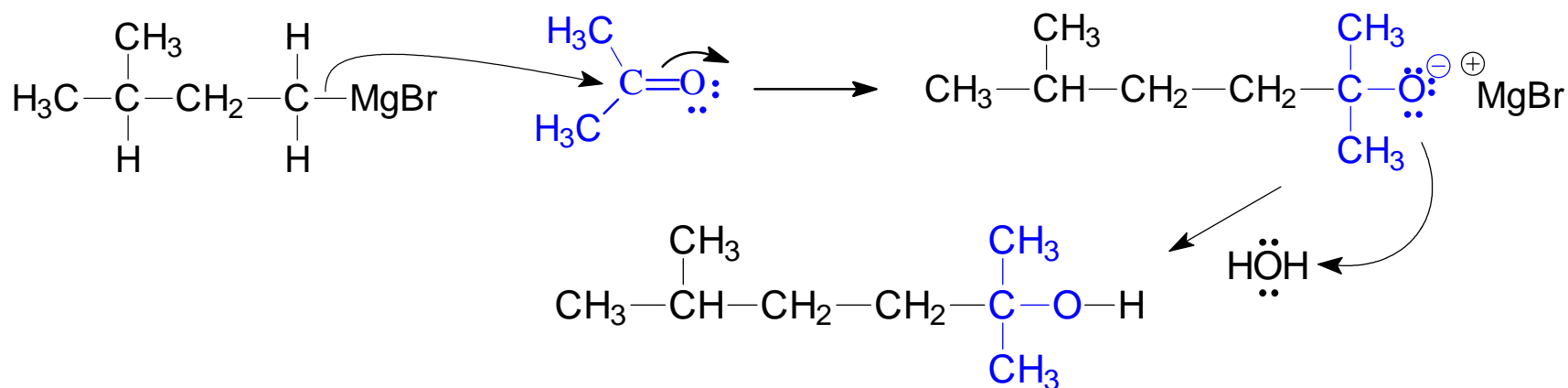


=>



سنتز الکل نوع سوم

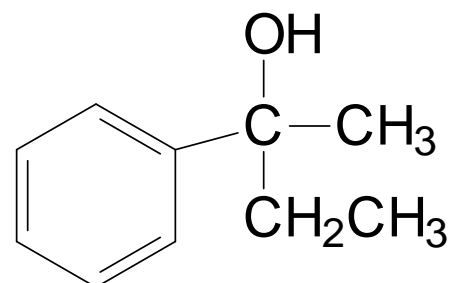
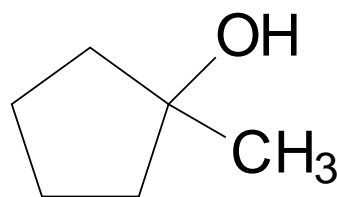
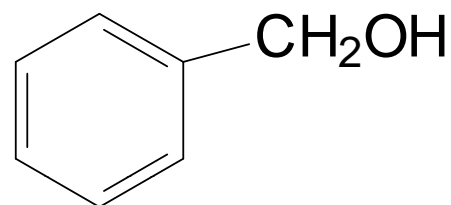
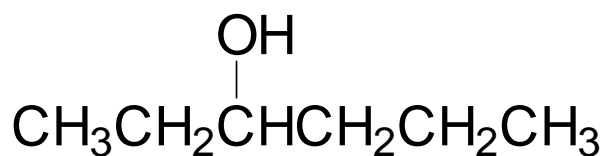
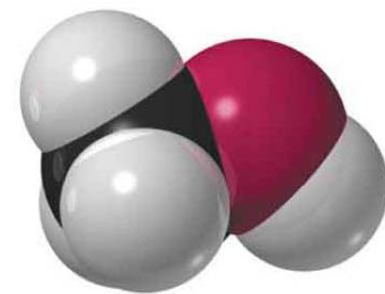
گرینیار + کتون تولید الکل نوع سوم رامیکند.



=>



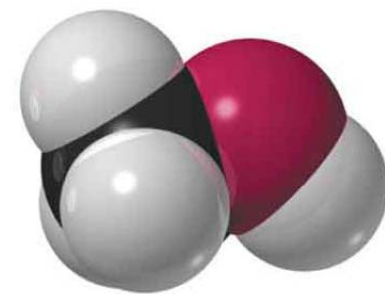
چگونه میتوان ترکیبات زیر را سنتز کرد



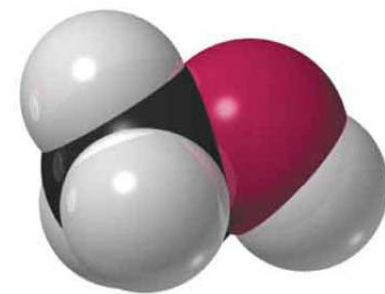
\Rightarrow



واکنش های گرینیار د با اسید کلرید ها و استرها

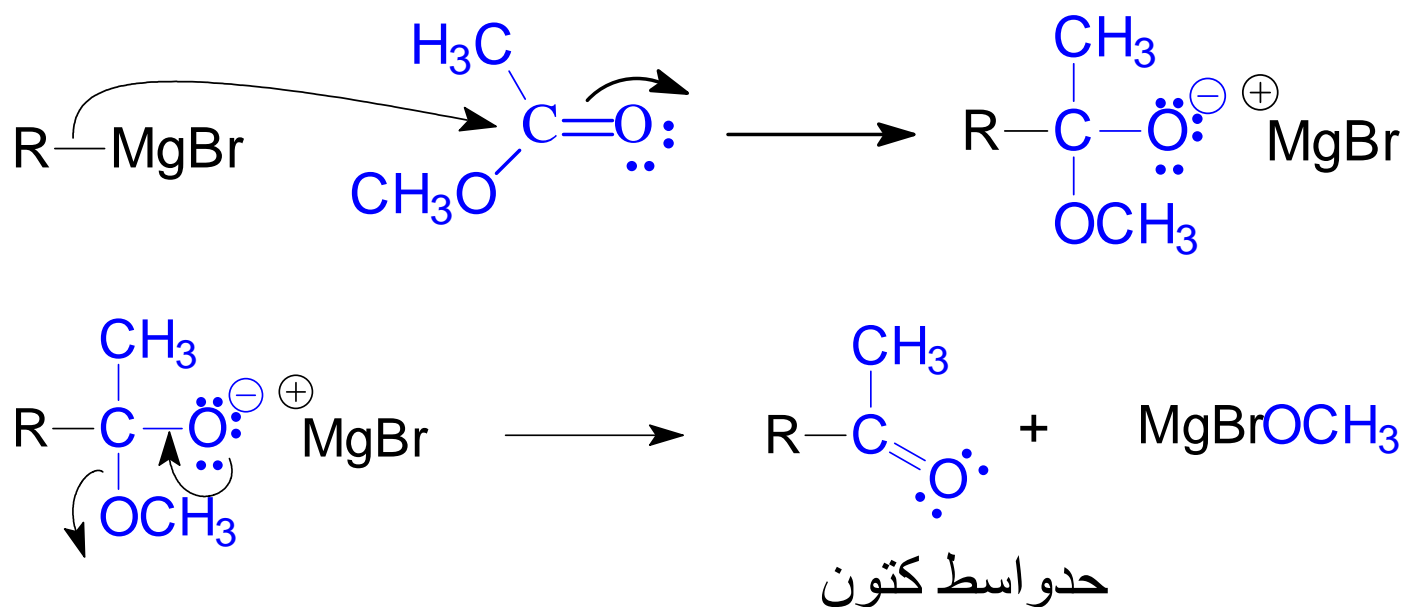


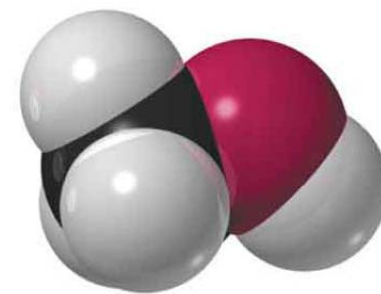
- از دو مول معرف گرینیار د استفاده میشود.
- محصول یک الکل نوع سوم با دوگروه الکیل یکسان است.
- واکنش با یک مول معرف گرینیار د ایجاد حدواسط کتون را میکند که میتواند با مول دوم معرف گرینیار د واکنش دهد.



گرینیارد و استر (1)

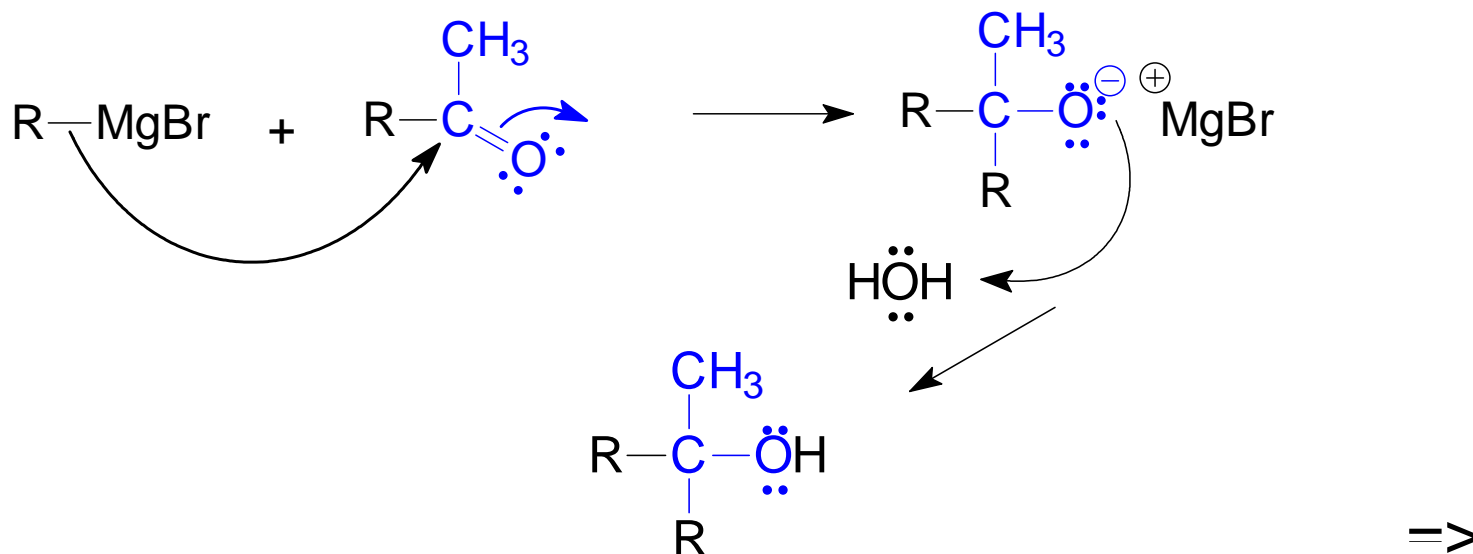
- گرینیارد به کربونیل حمله میکند.
- یون آلکوکسید خارج میشود!؟!





مرحله دوم واکنش

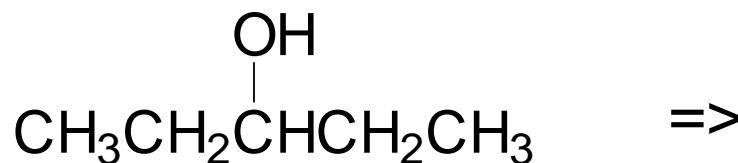
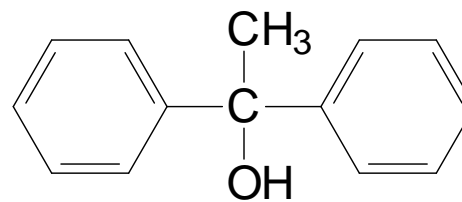
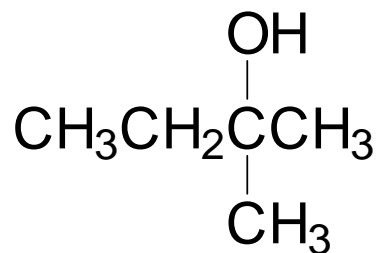
- مول دوم گرینیار د با حدواسط کتون واکنش داده یون الکوکسید تشکیل میشود.
- یون الکوکسید با اسید رقیق پروتونه میشود.

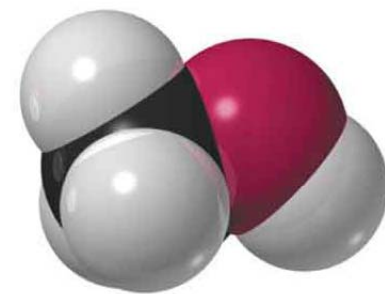




چگونه سنتز میشوند...

از اسید کلرید و استر استفاده کنید.





محدودیت های گرینیار د

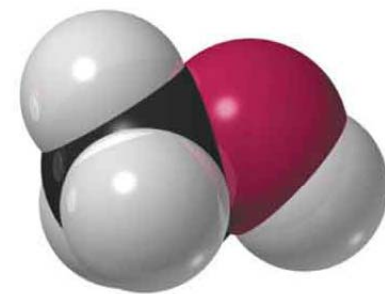
- آب و پروتونهای اسیدی مانند $\text{OH}, \text{NH}, \text{SH}, -\text{C}-\text{C}-\text{H}$ نباید باشند. معرف گرینیار د در حضور اینها خراب میشود و به آکان تبدیل میشود.

- نباید الکتروفیل هایی با پیوند دوگانه مانند



وجود داشته باشد.

\Rightarrow



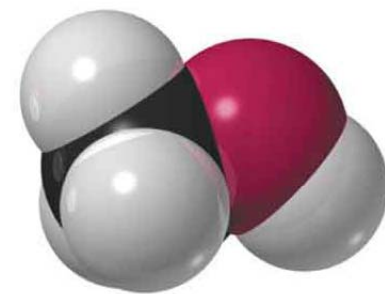
احیاء کربونیل ها

- احیاء آلدئید ها تولید الکل نوع اول را میکند.
- احیاء کتونها تولید الکل نوع دوم را میکند.

- معرفها

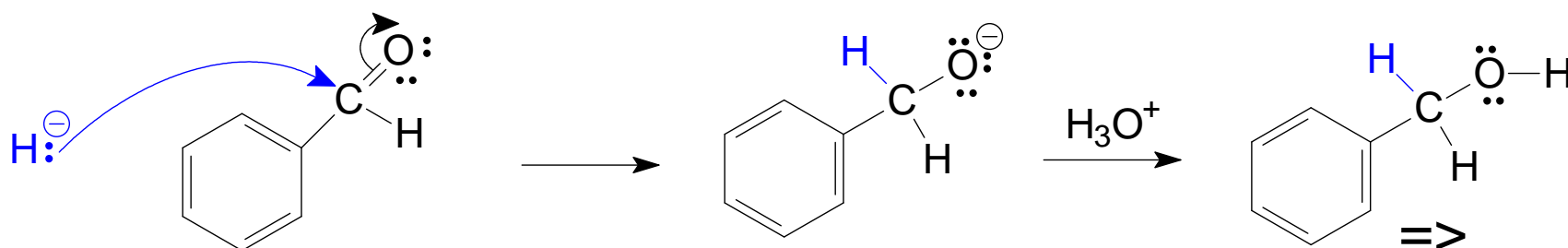
- سدیم برهیدرید, NaBH_4
- لیتیم آلومینیوم هیدرید, LiAlH_4
- نیکل رینه

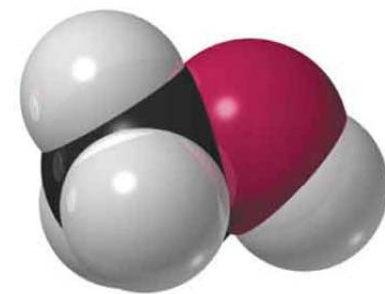
=>



سدیم بر هیدرید

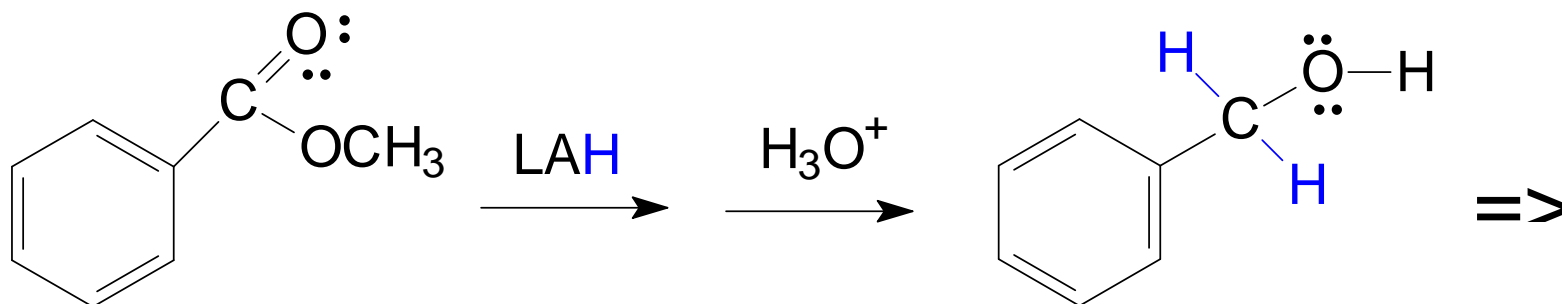
- یون هیدرید H^- به کربن کربونیل حمله کرده تشکیل یون الکوکسید را مینماید.
- سپس یون الکوکسید با اسید رقیق پروتونه میشود.
- فقط با کربونیل آلدئید و کتون واکنش داده و با کربونیل استرها و کربوکسیلیک اسیدها واکنش نمیدهد.

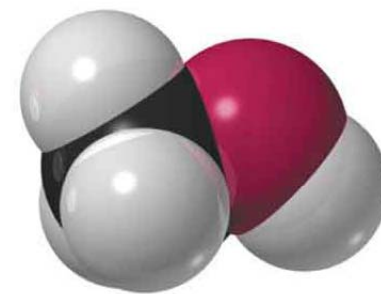




لیتیم آلومینیم هیدرید

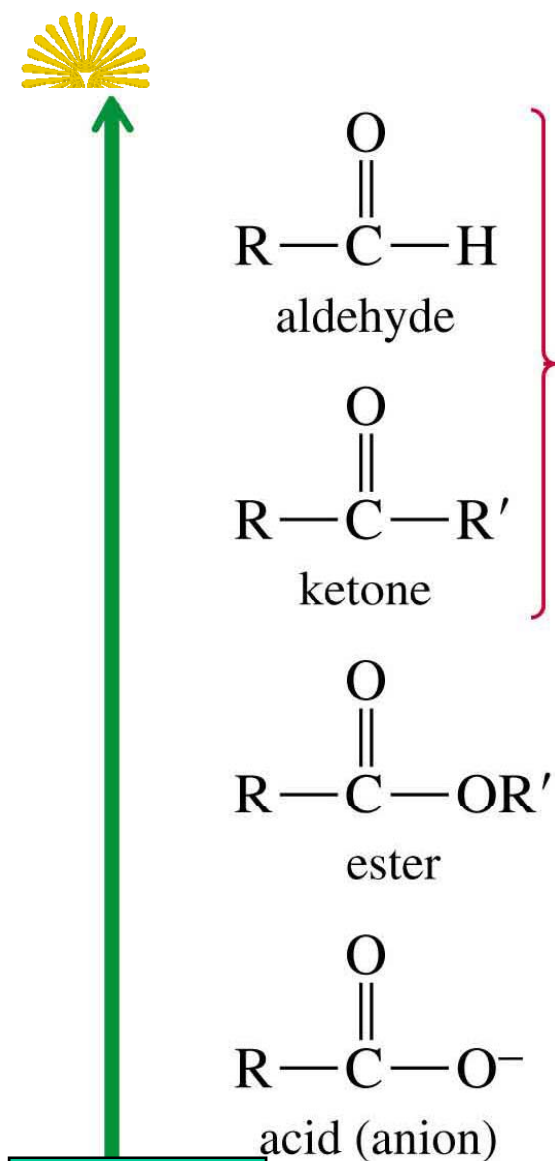
- نسبت به سدیم بر هیدرید احیاءکننده قوی تری است اما کار کردن با آن خطر ناک است.
- استرها و اسیدها را به الکل نوع اول تبدیل میکند.





مقایسه عوامل احیاءکننده

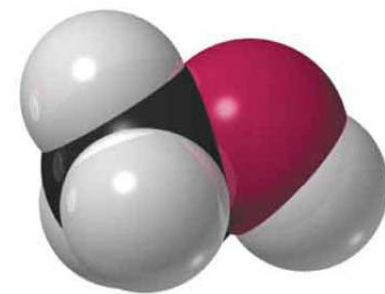
- LiAlH_4 قوی تر است.
- LiAlH_4 ترکیبات پایدارتر را که در مقابل احیاءکننده ها مقاوم هستند احیاء میکند.



NaBH_4
reduces

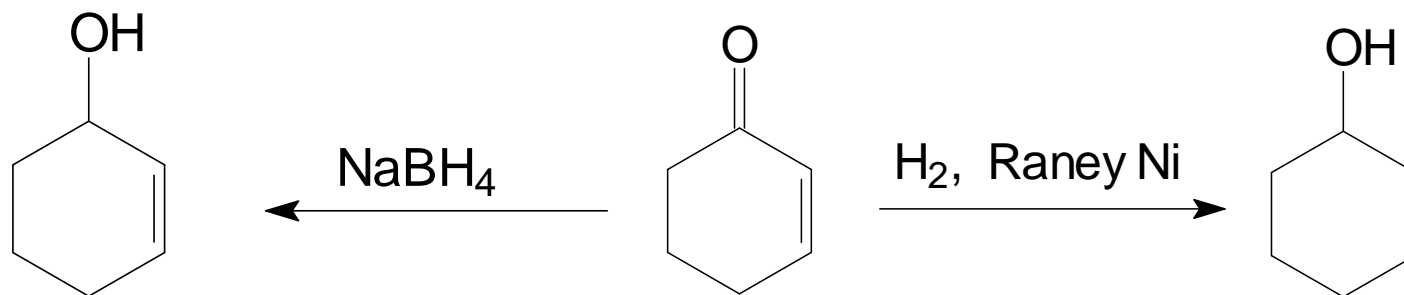
LiAlH_4
reduces

احیاء آسانتر

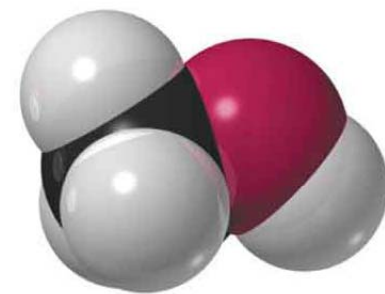


هیدروژناسیون کاتالیتیکی

- هیدروژن را با نیکل رینه اضافه کنید.
- این معرف پیوند دوگانه را هم احیاء میکند.

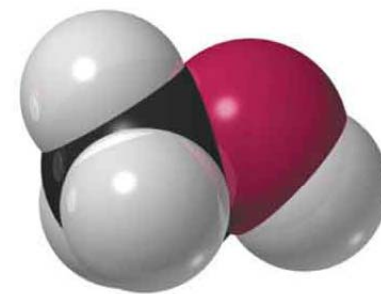


⇒



انواع واکنش الکها

- آبگیری و تبدیل به آلکن
- اکسید شدن و تبدیل به آلدئید و کتون
- جانیشینی و تبدیل به آلکیل هالید
- تبدیل به توسیلات



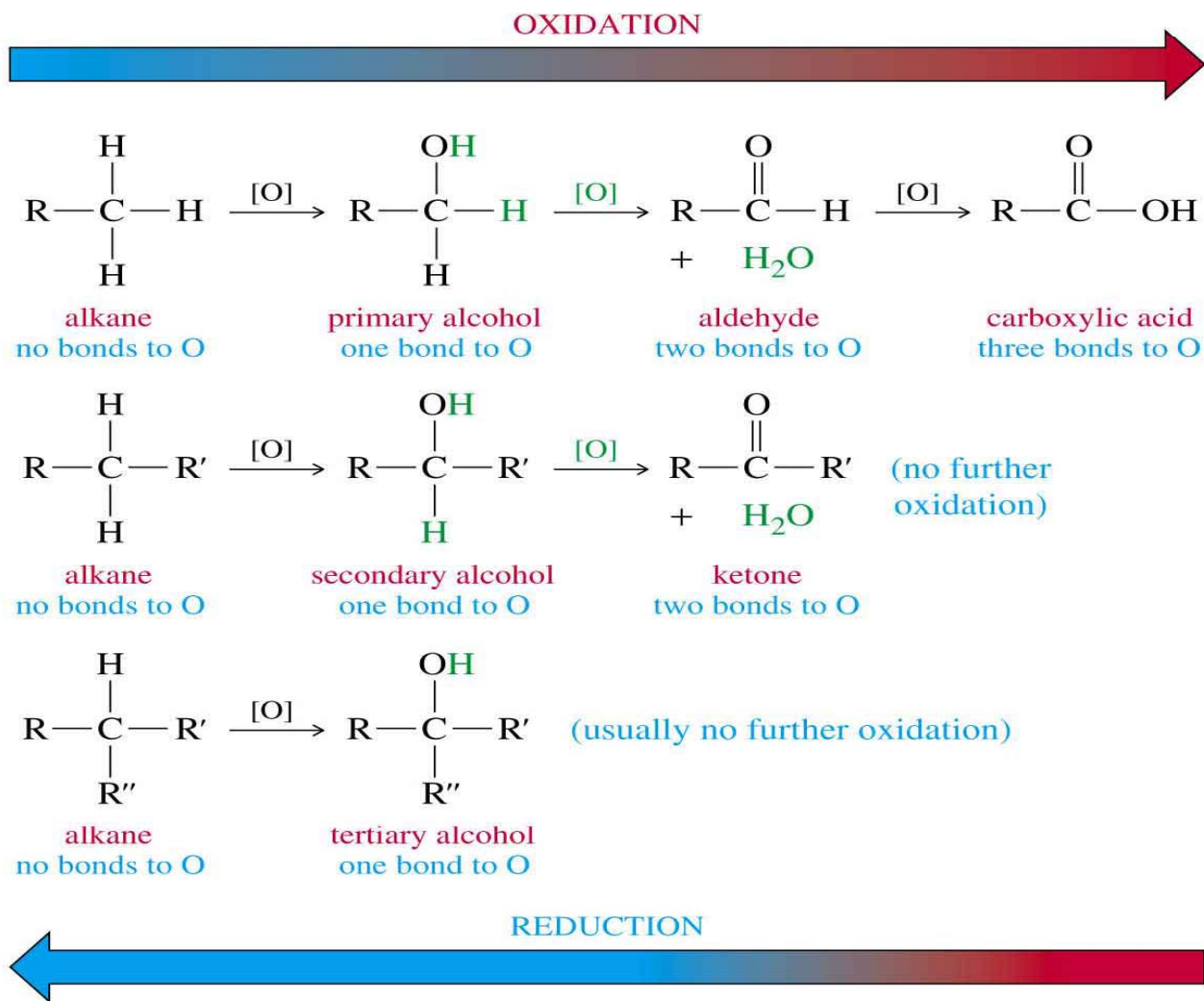
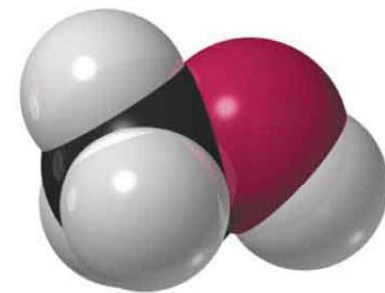
جدول خلاصه واکنش ها

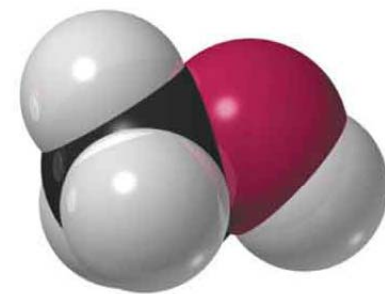
TABLE 11-1 Types of Reactions of Alcohols

$R-OH$	$\xrightarrow{\text{type of reaction}}$	Product
$R-OH$	$\xrightarrow{\text{dehydration}}$	alkenes
$R-OH$	$\xrightarrow{\text{oxidation}}$	ketones, aldehydes, acids
$R-OH$	$\xrightarrow{\text{substitution}}$	$R-X$ halides
$R-OH$	$\xrightarrow{\text{reduction}}$	$R-H$ alkanes
$R-OH$	$\xrightarrow{\text{esterification}}$	$R-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R'$ esters
$R-OH$	$\xrightarrow{\text{tosylation}}$	$R-OTs$ tosylate esters (good leaving group)
$R-OH$	$\xrightarrow{\begin{matrix} (1) \text{ form alkoxide} \\ (2) R'X \end{matrix}}$	$R-O-R'$ ethers



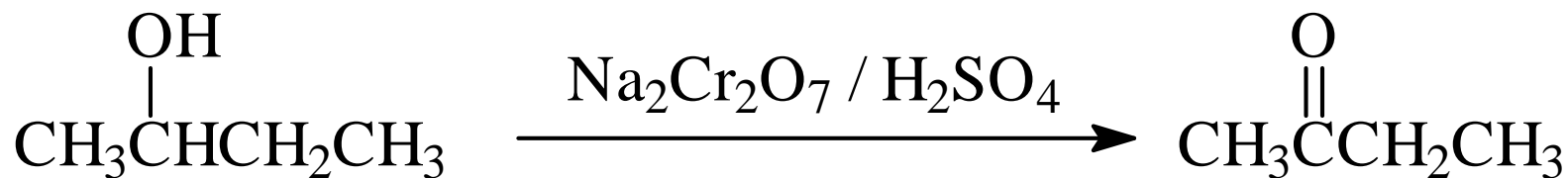
اکسیداسیون کربن های نوع 1 2 3



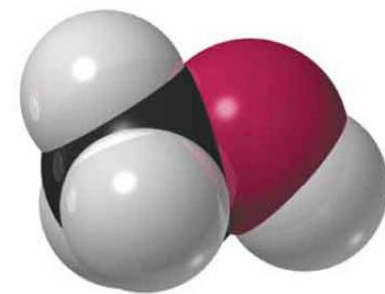


اکسیداسیون الکل های نوع دوم

- الکل های نوع دوم به کتون تبدیل میشود.
- معرف لازم $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$
- عامل فعال احتمالا H_2CrO_4
- تغییرات رنگ: نارنجی به سبز

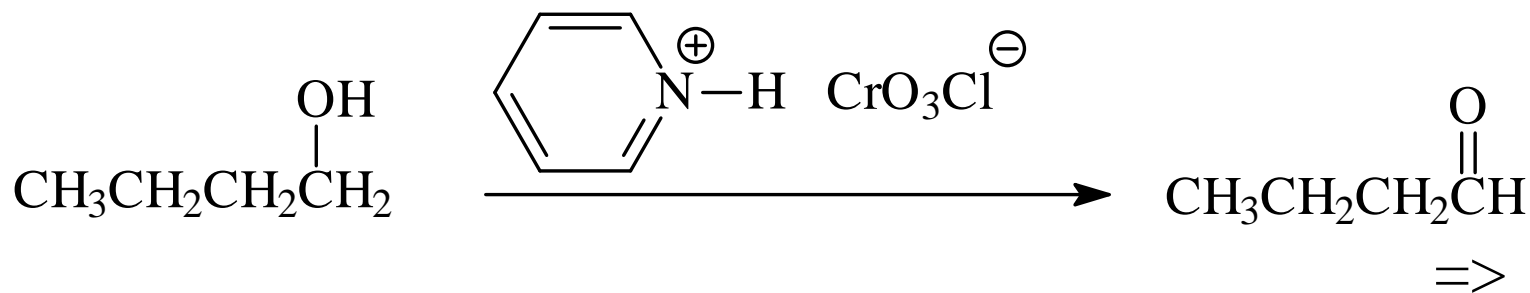


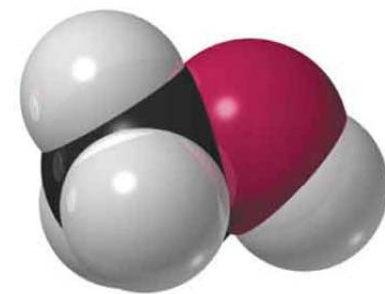
=>



اکسیداسیون الکل های نوع اول

- الکل نوع اول به آلدئید و سپس به کربوکسیلیک اسید تبدیل میشوند.
- برای محدود کردن اکسیداسیون از پیریدینیوم کلرو کرومات (PCC) استفاده میشود.
- PCC میتواند الکل های نوع دوم را به کتونها اکسید میکند.



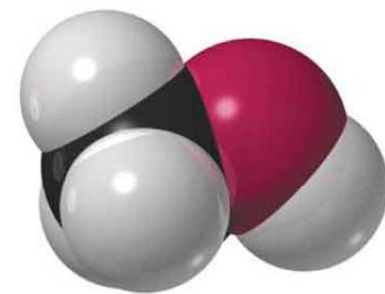


الکل های نوع 3 اکسیدی نمی شود

- نمی تواند دو هیدروژن از دست دهد.
- اساس تست اسید کرومیک است.

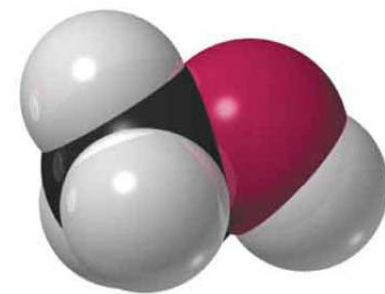
Summary of Alcohol Oxidations

<i>To Oxidize</i>	<i>Product</i>	<i>Reagent</i>
2° alcohol	ketone	chromic acid (or PCC)
1° alcohol	aldehyde	PCC
1° alcohol	acid	chromic acid

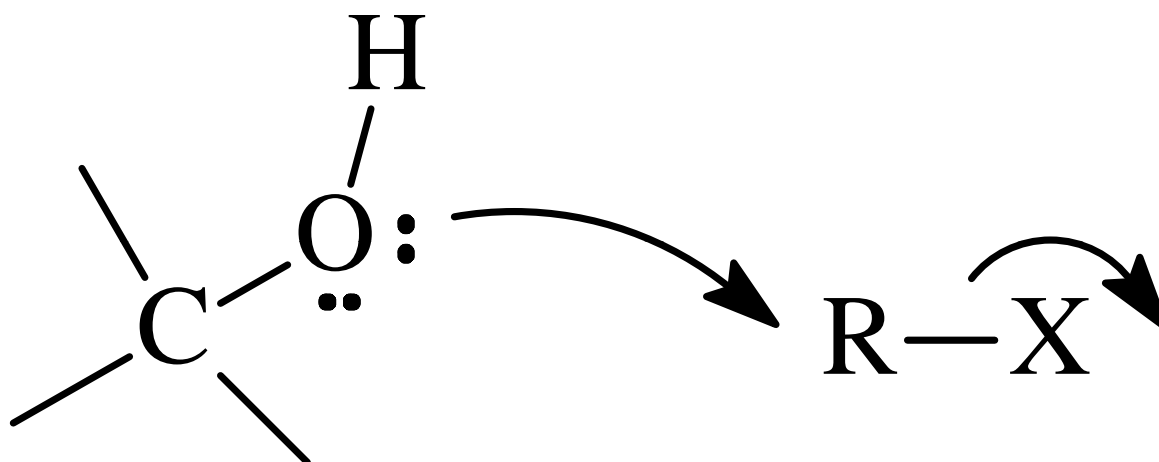


سایر معرفهای اکسیدکننده

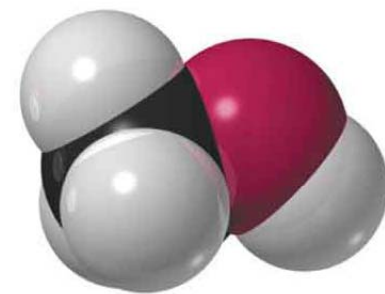
- معرف کولینز: Cr_2O_3 در پیریدین
- معرف جونز: اسید کرومیک در استون
- KMnO_4 (اکسید کننده قوی)
- اسید نیتریک (اکسید کننده قوی)
- CuO 300 درجه (هیدروژن زدایی صنعتی)
- اکسیداسیون سوورن: دی متیل سولفوکسید اگزایل کلرید
وباز حجیم که الکل های نوع دوم را به کتون و نوع اول
را به آلدئید اکسید میکند.



الکل به عنوان نوکلئوفیل

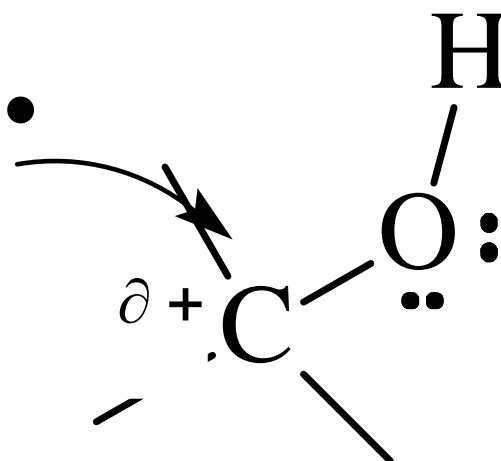


- ROH یک نوکلئوفیل ضعیف است.
- RO- یک نوکلئوفیل قوی است.
- پیوند جدید C-O تشکیل و پیوند O-H شکسته میشود.



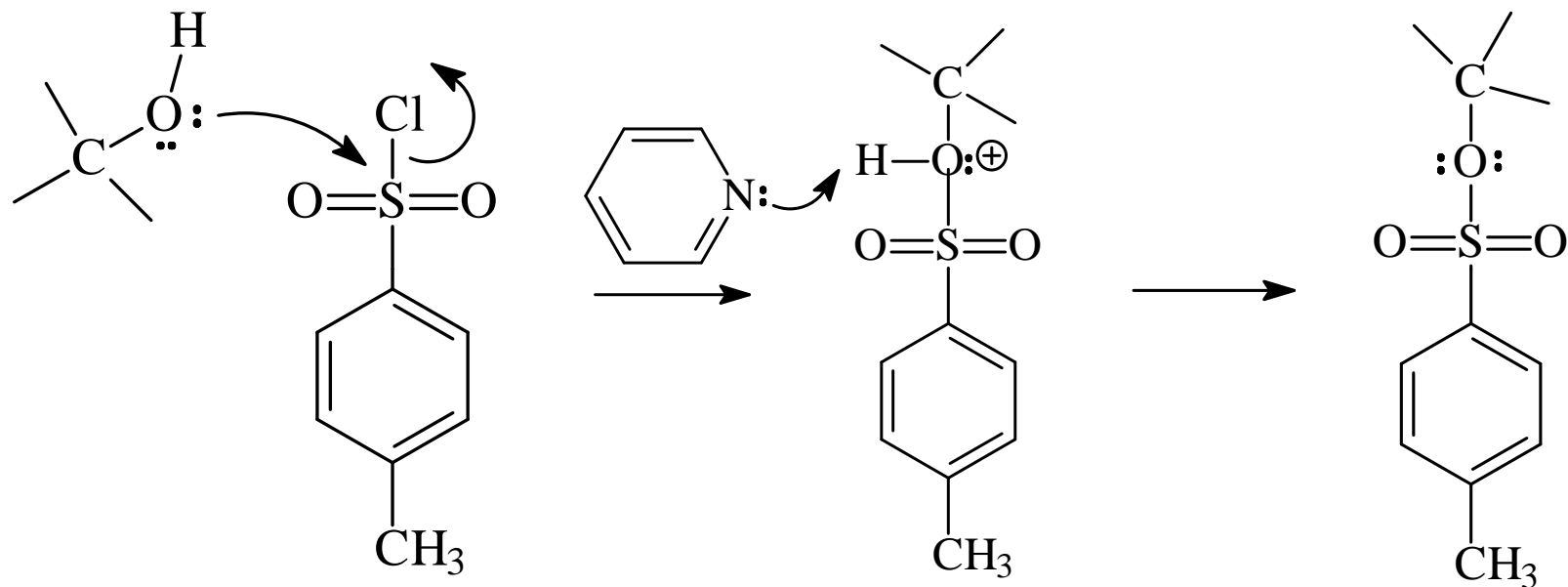
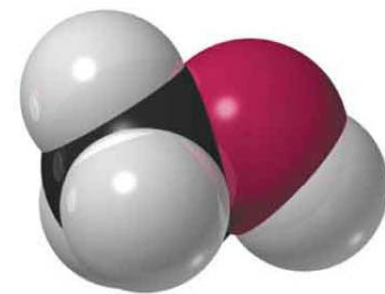
الکل به عنوان الکتروفیل

- OH^- گروه خارج شونده خوبی نیست مگر پروتونه شود اما بیشتر نوکلئوفیل ها باز های قوی هستند و میتوانند H^+ را خارج کنند.
- تبدیل به توسیلات شده (گروه خارج شونده خوب) و با نوکلئوفیل های قوی (باز) واکنش میدهد.

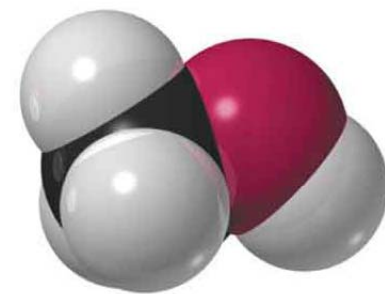


پیوند C-Nuc تشکیل
پیوند C-O شکسته

تشکیل استر توسیلات



p-toluenesulfonyl chloride
TsCl, "tosyl chloride"



واکنش های S_N2 توسیلات

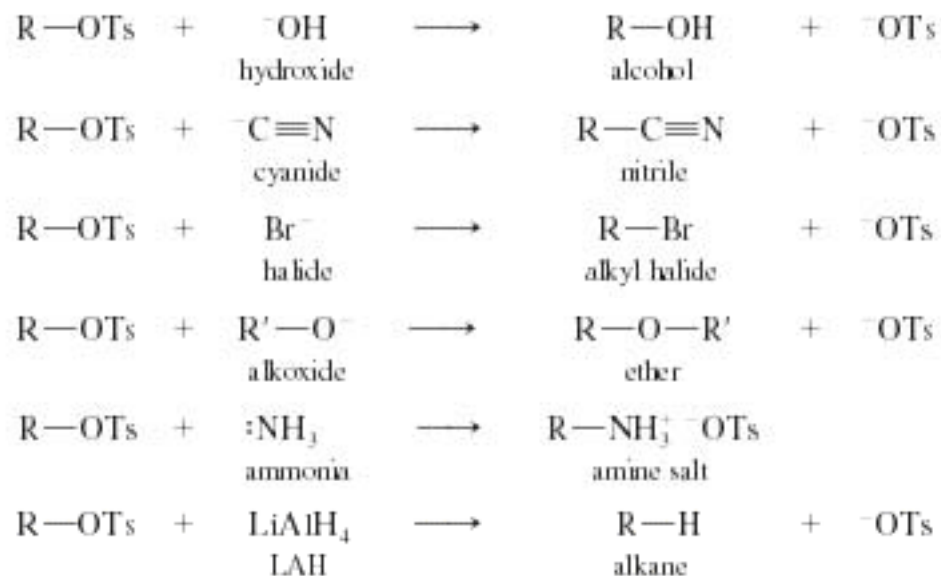
- با هیدروکسید تولید الکل میکند.
- با سیانید تولید نیتریل میکند.
- با یون هالید تولید الکیل هالید میکند.
- با یون آلکوکسید تولید اتر میکند.
- با آمونیاک تولید نمک آمین میکند.
- با $LiAlH_4$ تولید آلکان میکند.

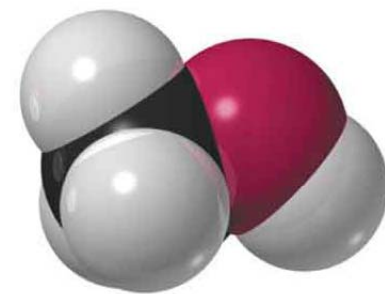


خلاصه ای از واکنشهای توسيلات



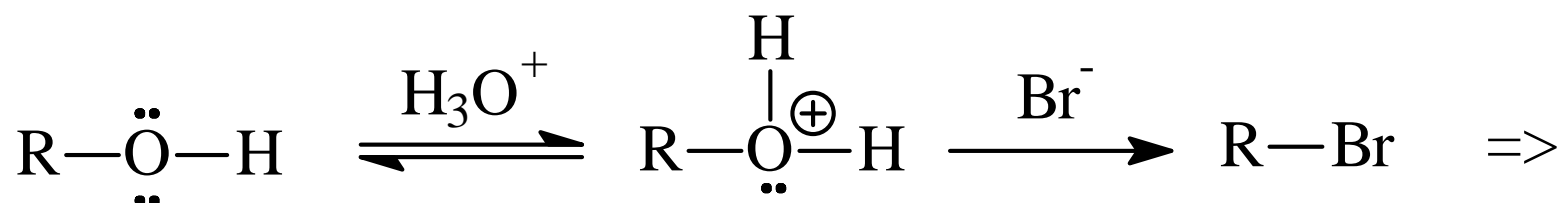
SUMMARY: S_N2 Reactions of Tosylate Esters

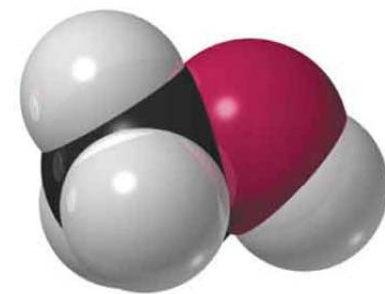




واکنش با HBr

- -OH الکل پروتونه میشود.
- -OH_2^+ گروه خارج شونده خوب است.
- الکل های نوع 2 و 3 با Br^- از طریق $\text{S}_\text{N}1$ واکنش میدهند.
- الکل های نوع اول از طریق $\text{S}_\text{N}2$ واکنش میدهند.





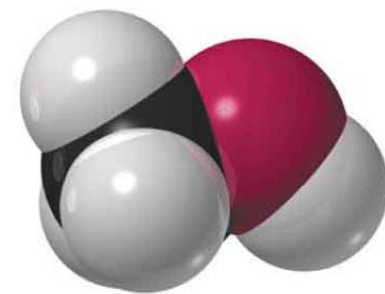
واکنش با HCl

- کلرید نوکلئوفیل ضعیف تری از برومید است.
- اضافه کردن $ZnCl_2$ که پیوند قوی با $-OH$ میدهد واکنش را تسریع میکند.
- محصول کلرید نامحلول است.
- تست لوکاس: $ZnCl_2$ در HCl غلیظ
 - الکل نوع 1 یا خیلی آهسته یا اصلا واکنش نمیدهد.
 - الکل نوع 2 در 1-5 دقیقه واکنش میدهد.
 - الکل نوع 3 در کمتر از 1 دقیقه واکنش میدهد.

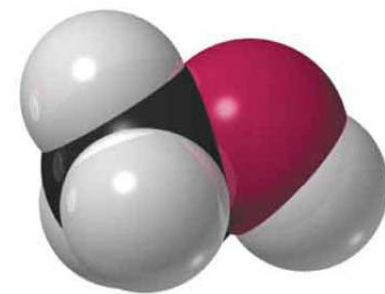


دانشگاه پیام نور

محدودیت های واکنش های HX



- HI واکنش نمیدهد.
- بهره کم برای کلرید های نوع اول و دوم
- ممکن است بجای الکیل هالید الکن تولید شود.
- حدواسط کربوکاتیونی احتمال نوآرایی دارد.

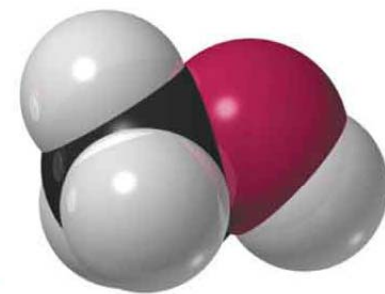


واکنش با هالید های فسفر

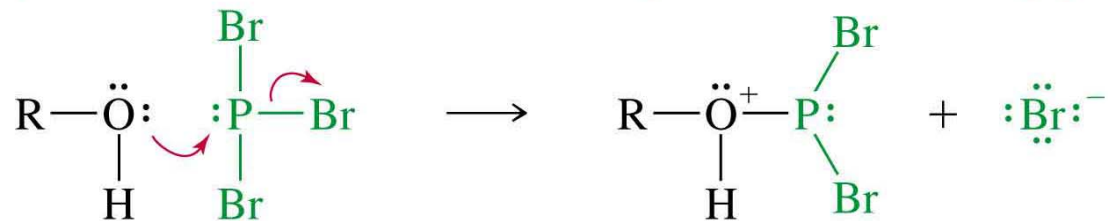
- با الکل های نوع 1 و 2 بهره خوبی دارد.
- از PCl_3 برای تهیه آلکیل هالید استفاده میشود (ولی SOCl_2 بهتر است).
- از PBr_3 برای تهیه الکیل برومیدها
- از P و I_2 برای تهیه الکیل یدیدها (PI_3 پایدار نیست).



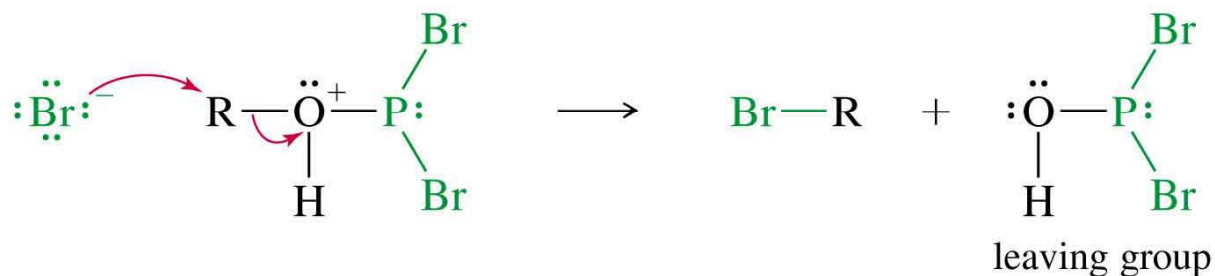
مکانیزم با PBr_3



Step 1: Displacement of bromide ion, forming an excellent leaving group.

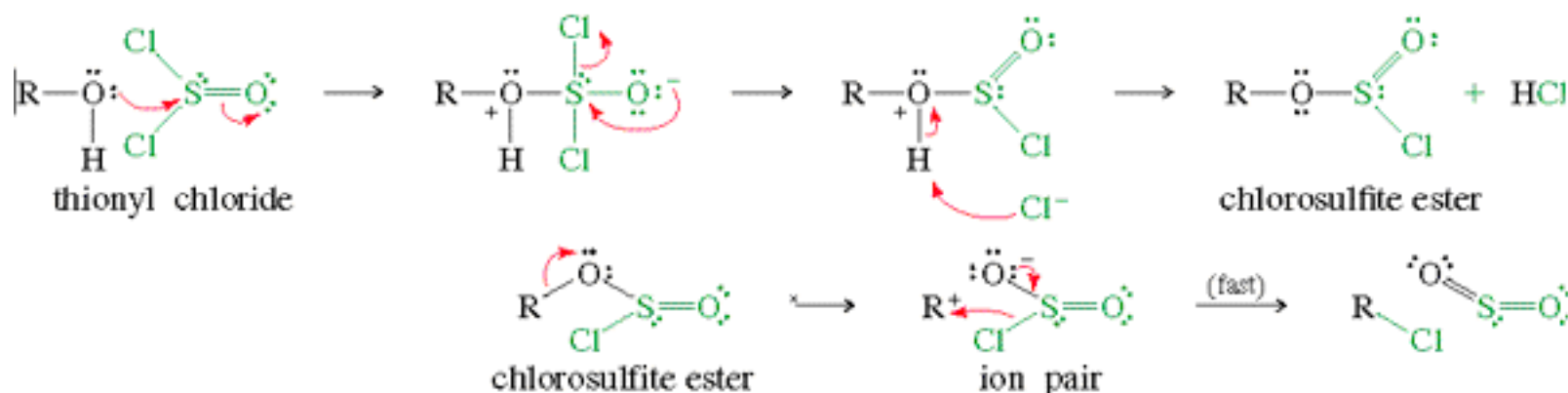
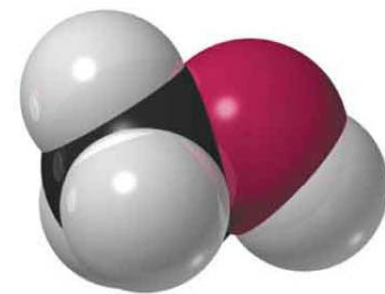


Step 2: $\text{S}_{\text{N}}2$ attack on the alkyl group.

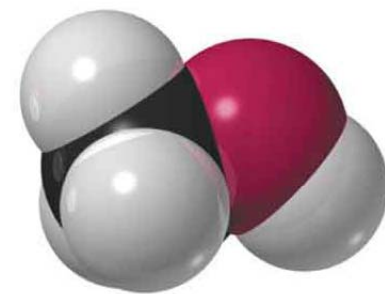


- P به OH وصل شده و Br^- خارج میشود.
- Br^- از پشت سر حمله میکند ($\text{S}_{\text{N}}2$)
- HOPBr_2 ترک میکند

واکنش با تیونیل کلرید



- تولید آلکیل کلرید SO_2 , HCl میکند
- S با $-\text{OH}$ پیوند داده و Cl^- خارج میشود.
- Cl^- , H^+ را از OH میگیرد.
- پیوند C-O شکسته و Cl^- به کربن منتقل میشود.

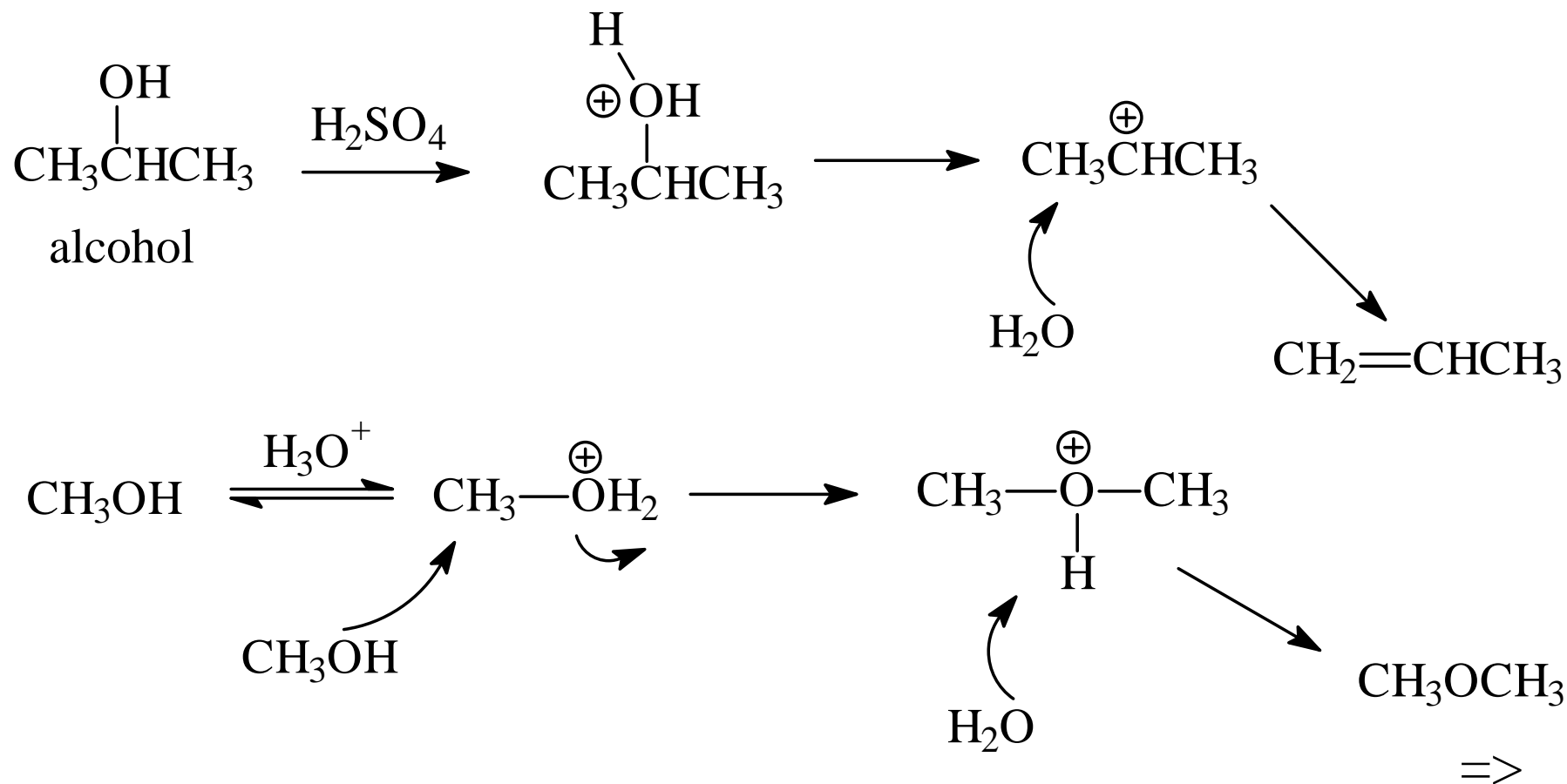
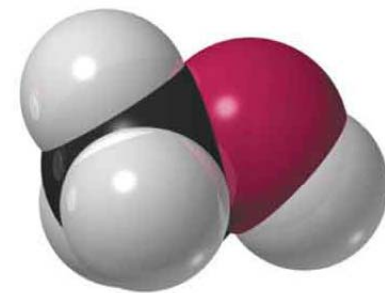


واکنش های آبگیری

- H_2SO_4 غلیظ ایجاد الکن میکند.
- حد واسط کربوکاتیون
- محصول سایدزف تولید میشود
- آبگیری دو مولکولی تولید اتر میکند
- دمای پایین 140 درجه و پایین تر محصول قالب اتر است
- دمای بالا 180 درجه و بالاتر محصول قالب الکن است

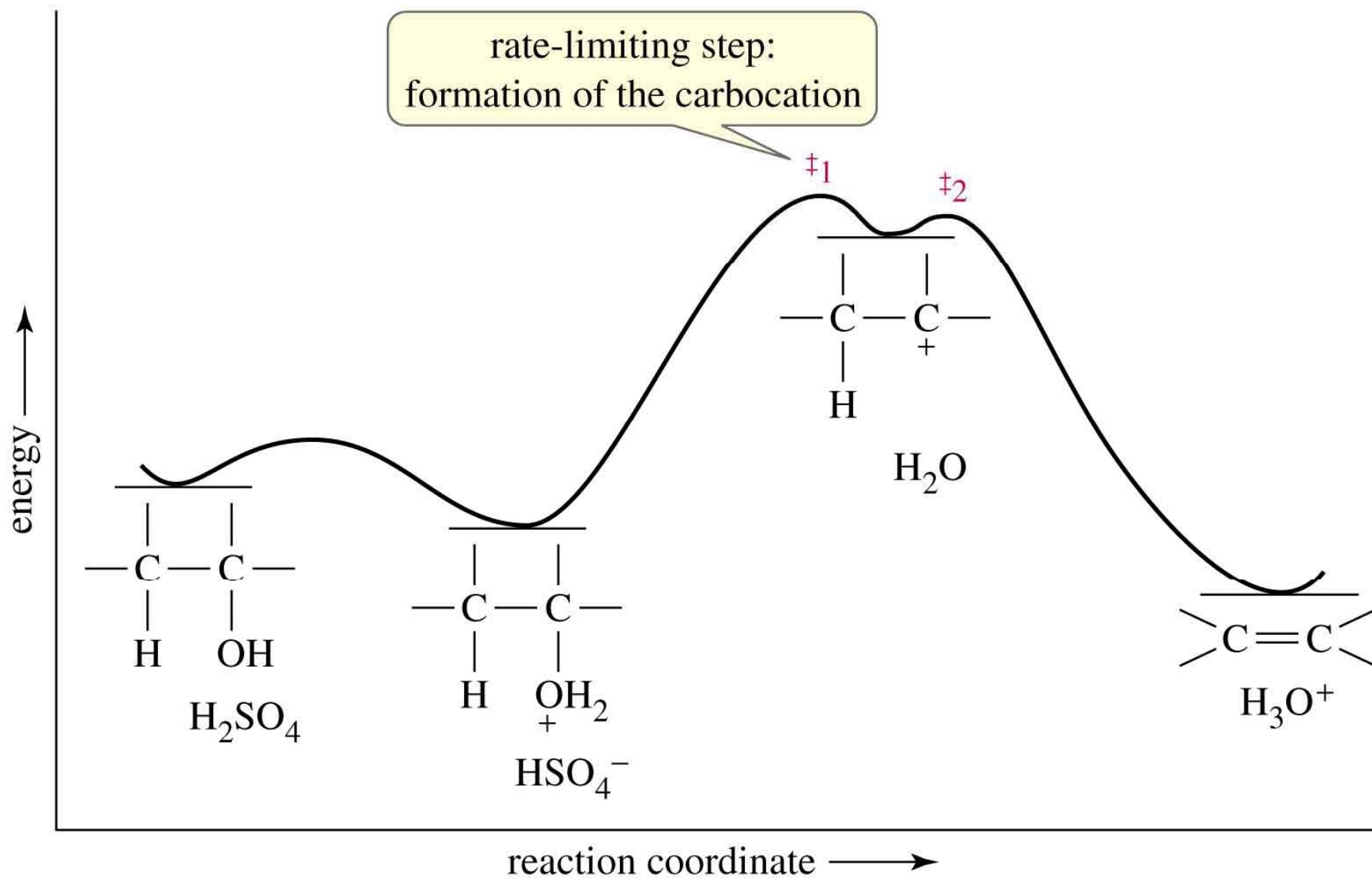


مکانیزم آبگیری





دیاگرام انرژی E1





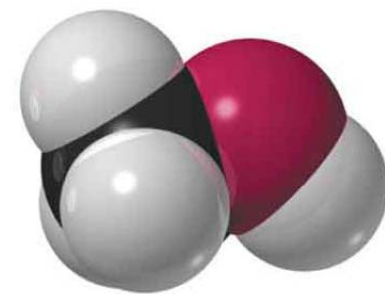
واکنش های دی ال ها



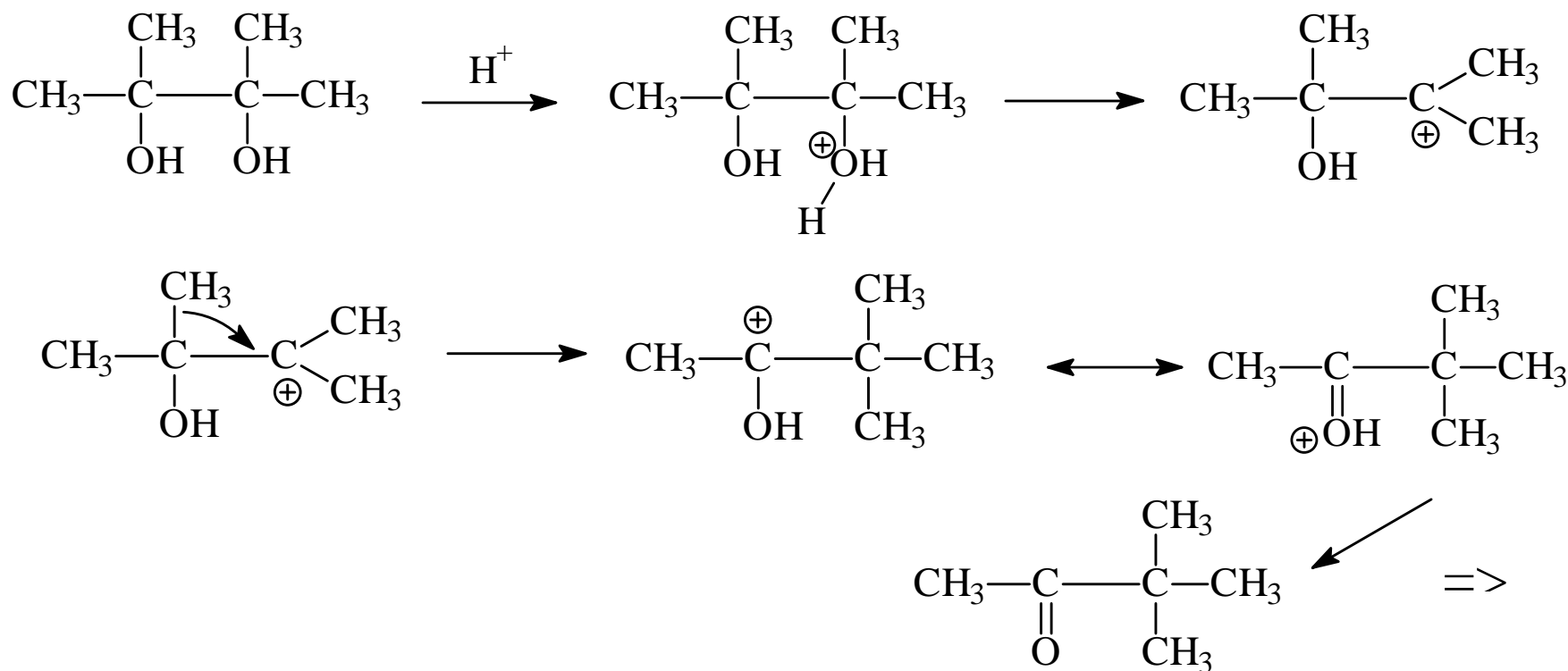
- نوآرایی پیناکول
- شکستن پریدیک اسید



نوآرای پیناکول



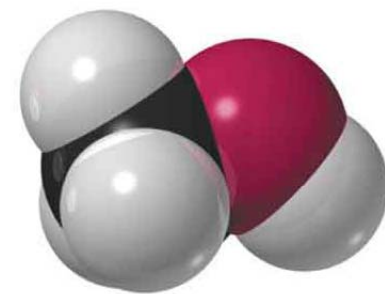
- پیناکول: 2 و 3-دی متیل-2 و 3-بوتان دی ال
- آبگیری با اسید سولفوریک



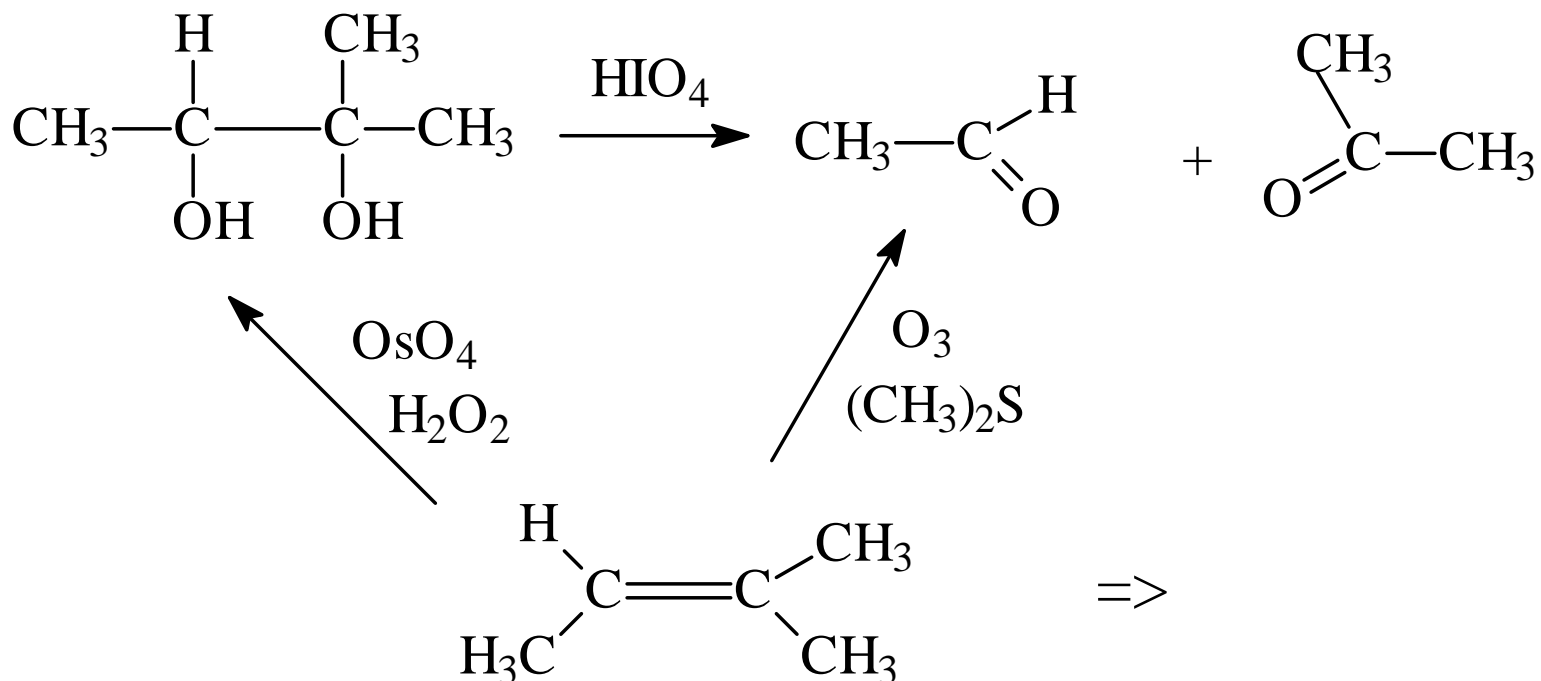
علی رضا بنایی استادیار
پیام نور اردبیل

شیمی آلی 2
pinacolone

شکستن گلیکول ها با پریدیک

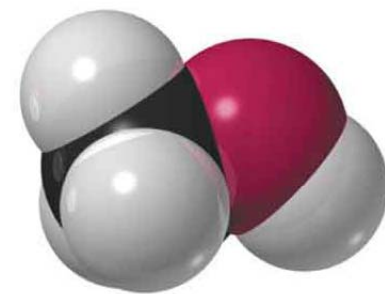


- محصولی مشابه محصول حاصل از ازونولیز الکن مربوطه تشکیل میشود.





استری فیکاسیون



- فیشر: الکل + کربوکسیلیک اسید
- استر های سولفات
- استر های نیترات
- استر های فسفات

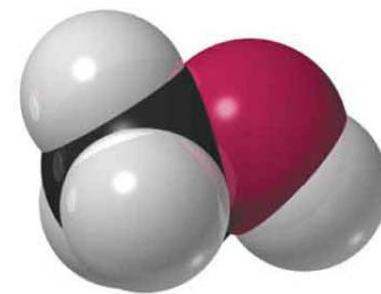


استری شدن فیشر

- اسید + الکل تولید استر + آب
- اسید سولفوریک به عنوان کاتالیزور
- هر مرحله برگشت پذیر است

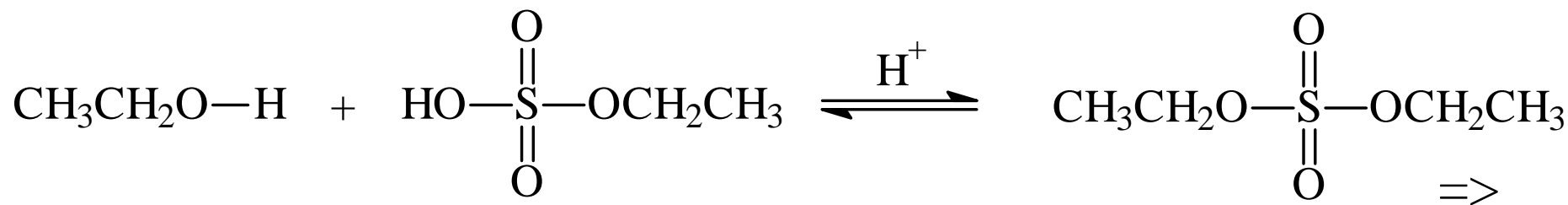
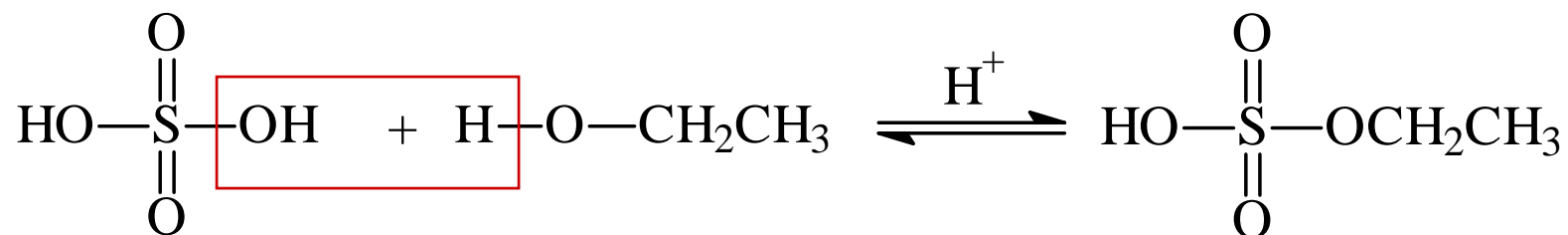


=>



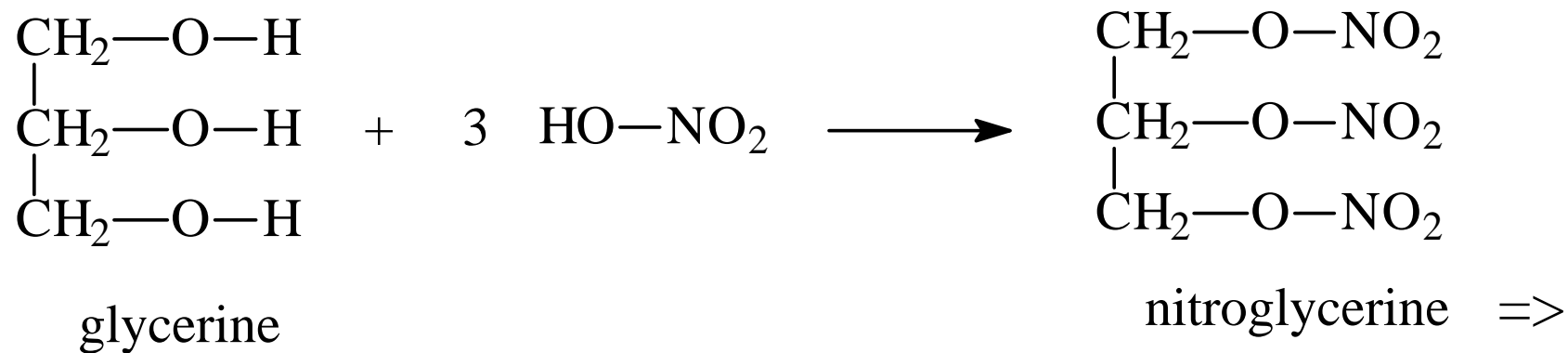
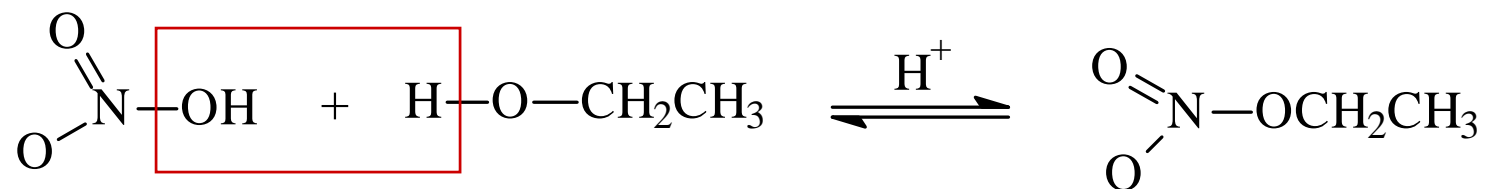
استر های سولفات

• الکل + اسید سولفوریک



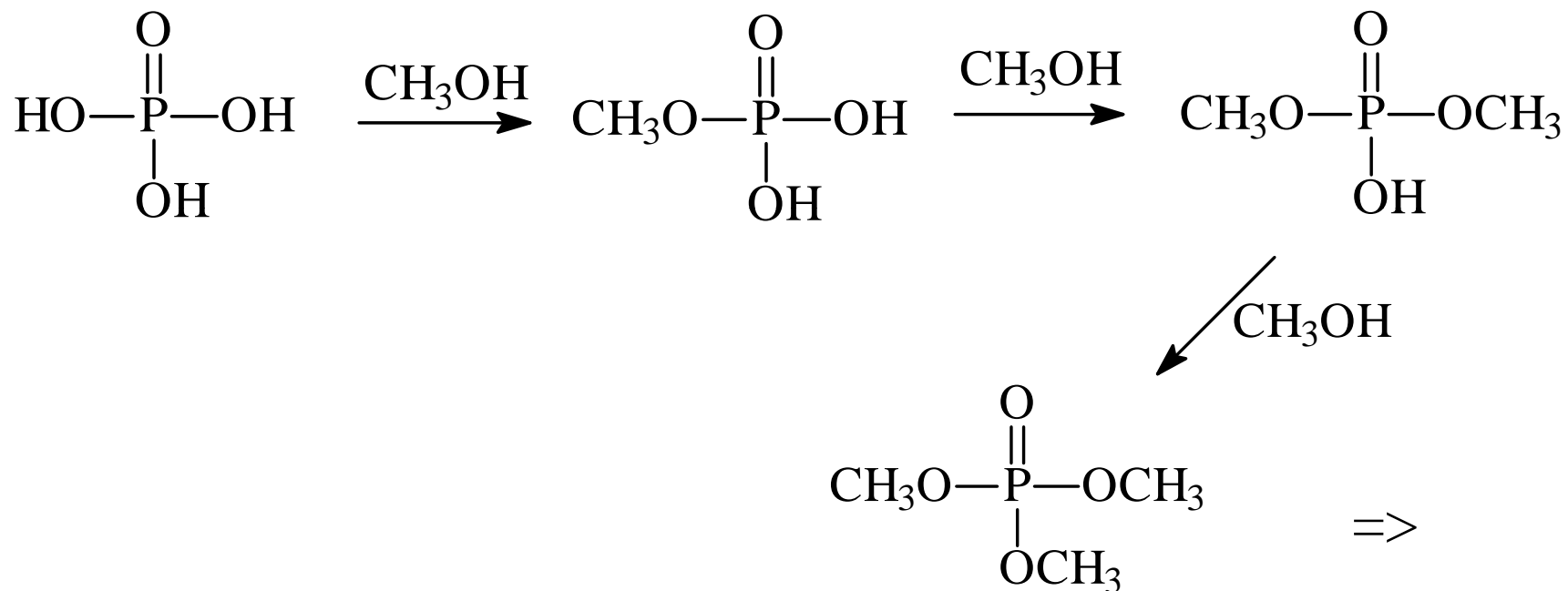
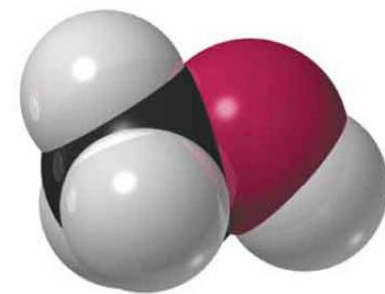


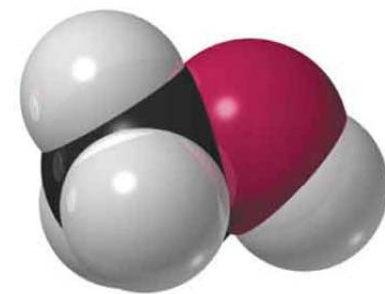
استر های نیترات





استر های فسفات



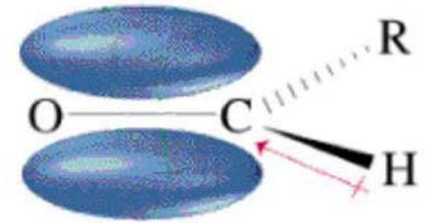


پایان فصل دوم



دانشگاه پیام نور

شیمی آلی 2

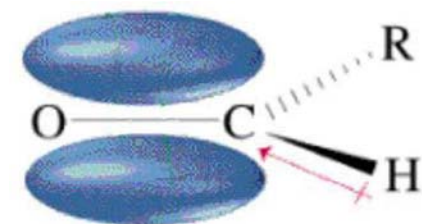


فصل پنجم آلدها و کتونها

علی رضا بنایی

پیام نور اردبیل

ترکیبات کربونیل



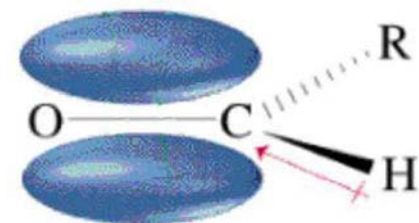
بعضی از ترکیبات متداول کربونیل دار

Class	General Formula	Class	General Formula
ketones	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	aldehydes	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$
carboxylic acids	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	acid chlorides	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$
esters	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$	amides	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$

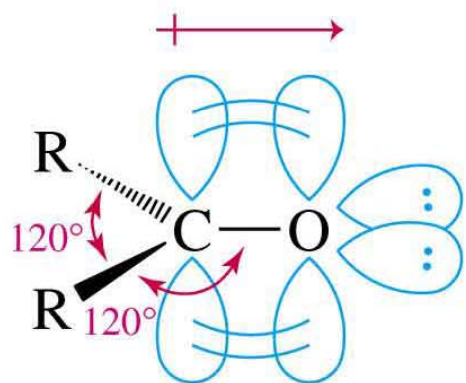
=>



ساختمان کربونیل

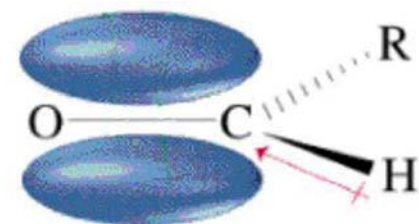


- کربن هیبریداسیون sp^2 دارد.
- پیوند $C=O$ کوتاهتر قویتر و قطبی تر از پیوند $C=C$ در آلکنهاست.



	طول	انرژی
ketone $C=O$ bond	1.23 Å	178 kcal/mol (745 kJ/mol)
alkene $C=C$ bond	1.34 Å	146 kcal/mol (611 kJ/mol)

=>

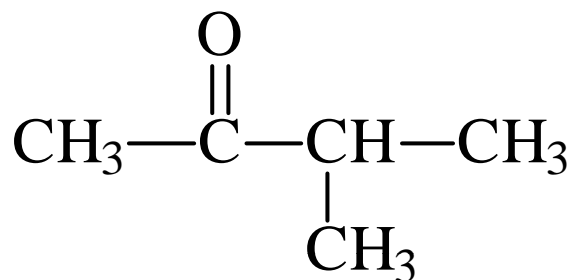
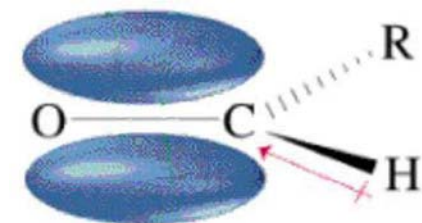


نامگذاری کتونها به روش IUPAC

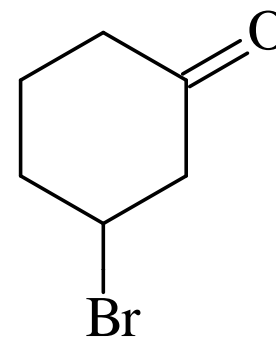
- -e به -one تبدیل شود. موقعیت کربونیل با شماره مشخص شود.
- شماره زنجیر را به گونه ای می‌دهیم که کربونیل عدد کمتری داشته باشد.
- برای کتونهای حلقه ای کربن کربونیل با شماره یک مشخص میشود.



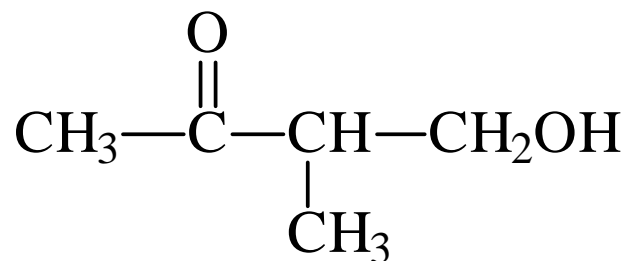
مثالها



3-methyl-2-butanone

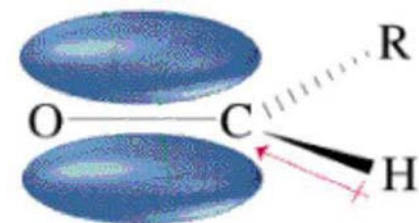


3-bromocyclohexanone



4-hydroxy-3-methyl-2-butanone

=>



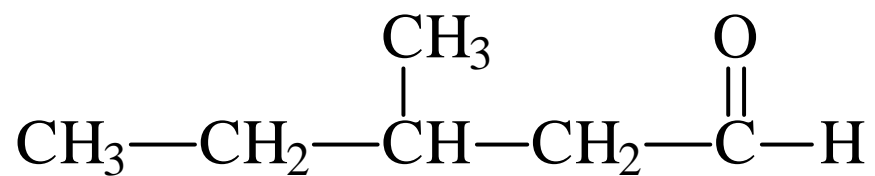
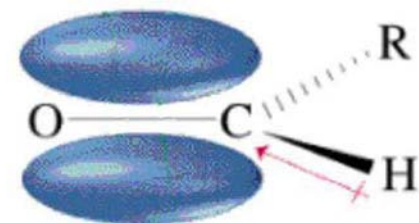
نامگذاری آلدئید ها

- IUPAC: جایگزینی $-e$ با $-al$.
- به کربن آلدئید شماره یک بدهید.
- اگر $-CHO$ به حلقه وصل شده باشد از پیشوند $-$ استفاده کنید.

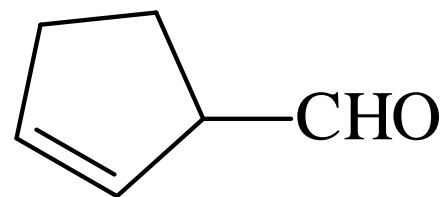
\Rightarrow



مثالها



3-methylpentanal

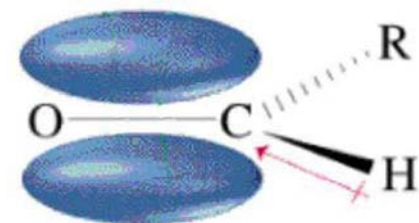


2-cyclopentenecarbaldehyde

=>

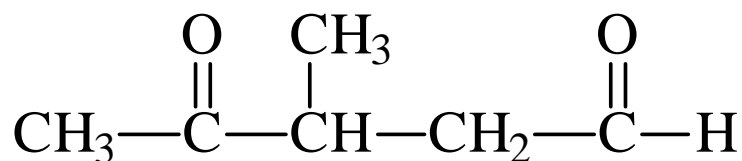


نامگذاری به بصورت استخلاف

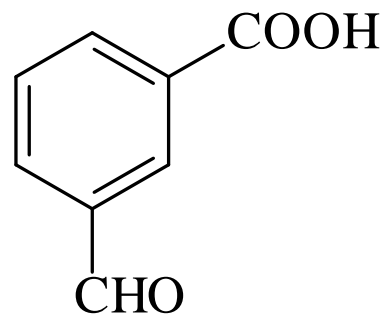


• در موقعی که گروهی اولویت بالاتر از آلدئید داشته باشد $C=O$ بصورت $OXO-$ و $-CHO$ بصورت *formyl* بیان میشود.

• اولویت آلدئید بالاتر از کتون است.

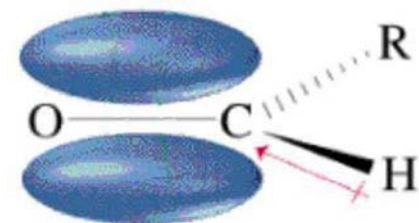


3-methyl-4-oxopentanal



3-formylbenzoic acid

حلالیت

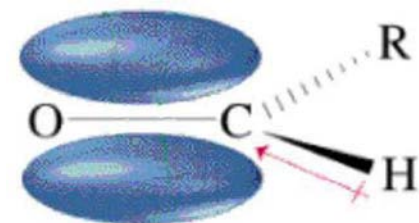


- برای الکل ها حلالهای خوبی هستند.
- بخاطر زوج الکترون روی اکسیژن کربونیل از O-H و N-H پیوند هیدروژنی قبول میکند.
- استون و استالدهید در آب حل میشوند.

=>



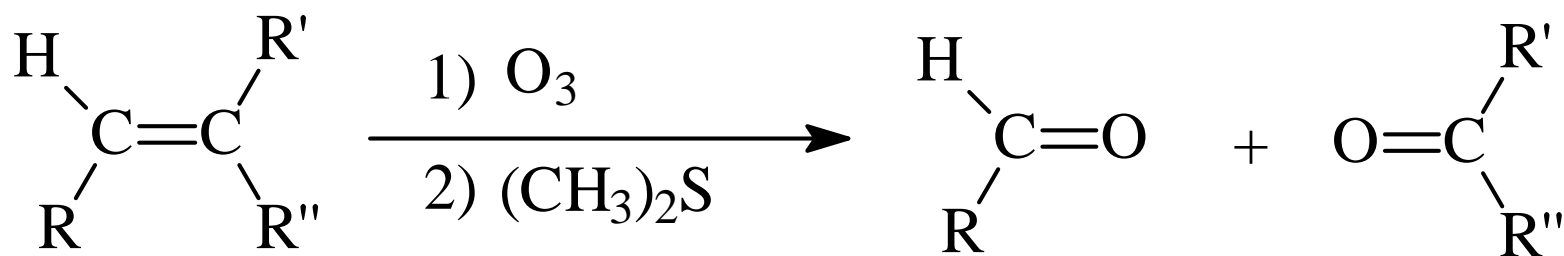
مروری بر سنتز



• اکسیداسیون

- کتون \rightarrow الکل 2° + $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- الئید \rightarrow الکل 1° + PCC

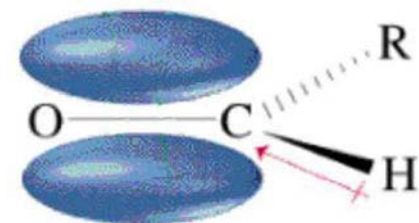
• ازونولیز الکن ها



=>



مروری بر سنتز (2)



• آسیلاسیون فریدل کرافت

- کتون \rightarrow بنزن + AlCl_3 / اسید کلرید
- بنزآلدئید \rightarrow بنزن + $\text{CO} + \text{HCl} + \text{AlCl}_3 / \text{CuCl}$ (Gatterman-Koch)

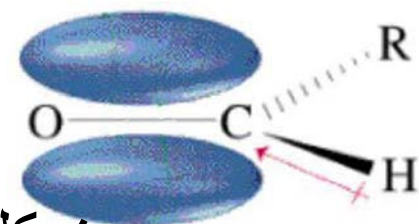
• آبدهی الکین های انتهایی

- برای تهیه متیل HgSO_4 , H_2SO_4 , H_2O استفاده شود از کتونها
- برای NaOH در H_2O_2 به دنبال آن Si_2BH استفاده از تهیه آلدئیدها

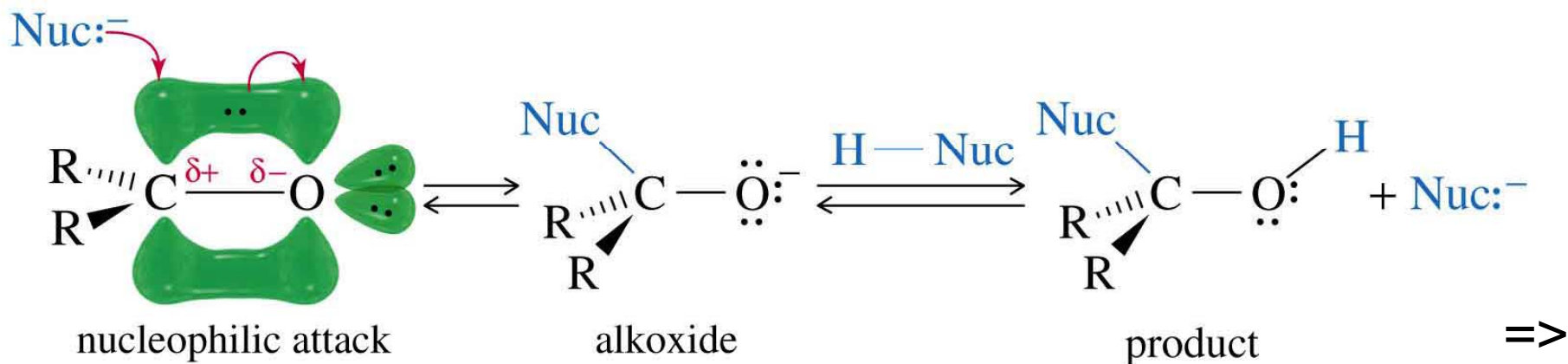
=>



افزایش نوکلئوفیلی

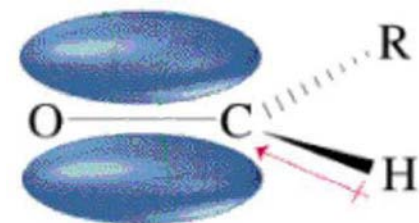


- نوکلئوفیل های قوی به کربن کربونیل حمله کرده تشکیل یون آلوکسید را داده که آنها نیز پروتونه میشوند.
- نوکلئوفیل های ضعیف وقتی به کربونیل حمله میکنند که قبلا بوسیله پروتونه شدن فعل شده باشند.
- آلدئید ها فعال تر از کتونها هستند.



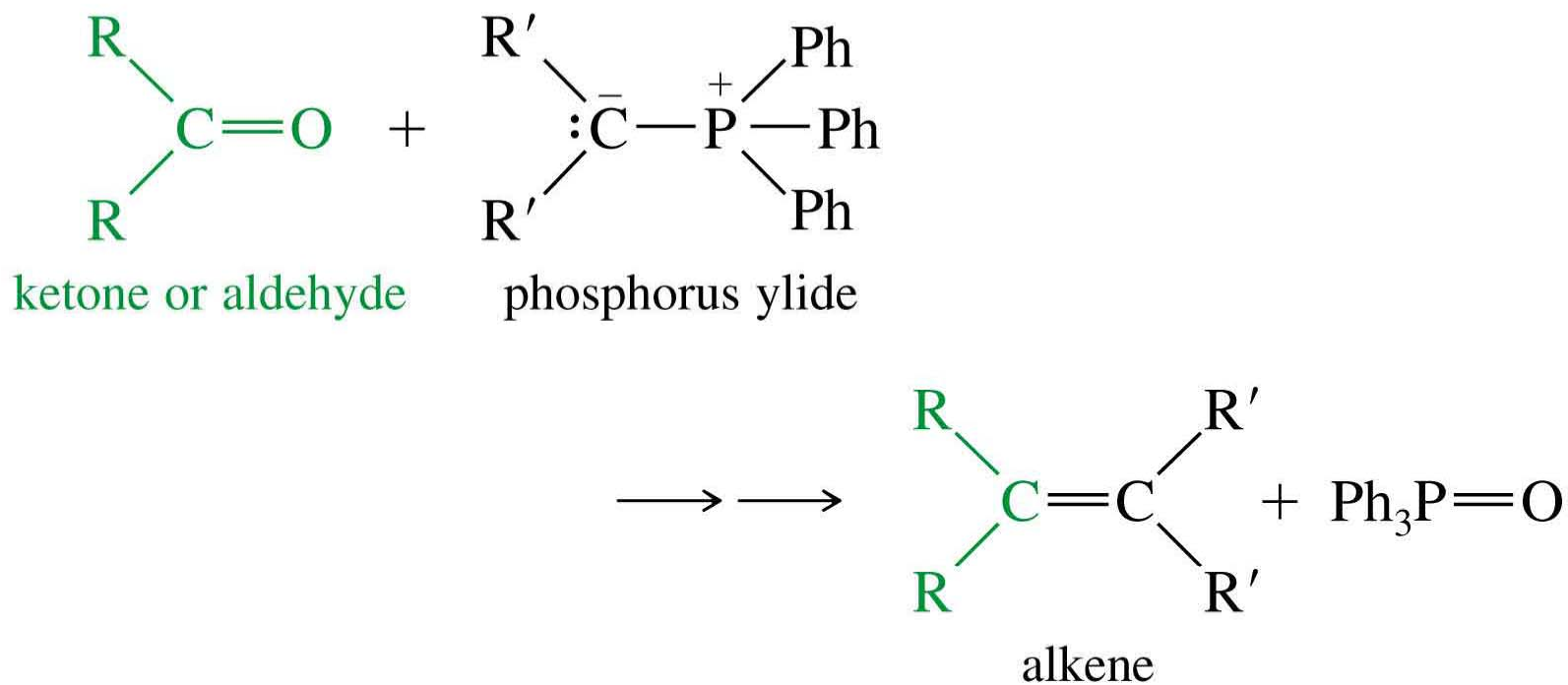


واکنش ویتینگ



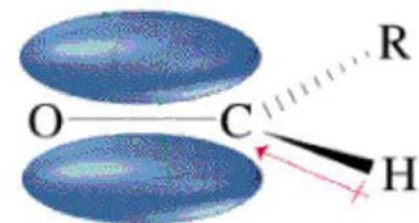
- افزایش نوکلئوفیلی ایلید های فسفر.
- محصول آلکن است. $C=O$ تبدیل به $C=C$ میشود.

The Wittig reaction

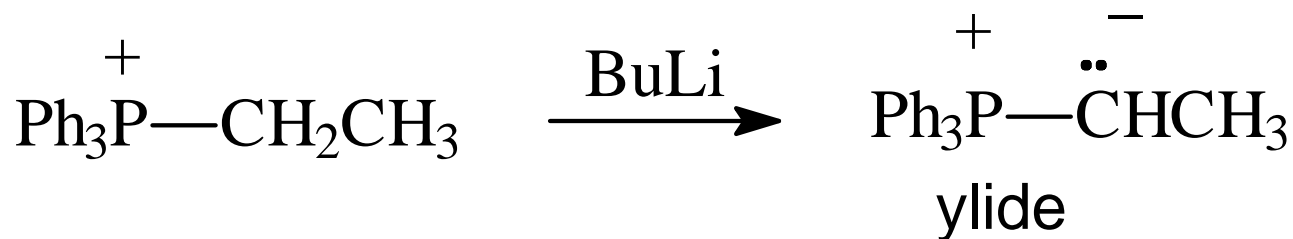
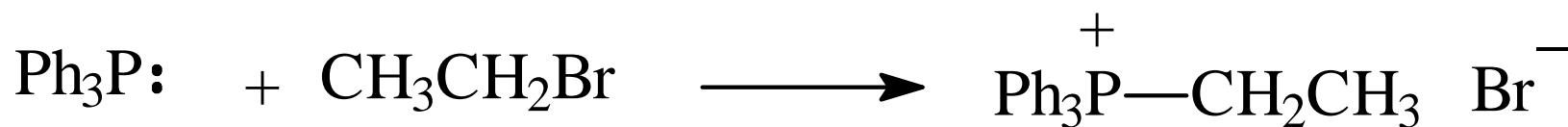




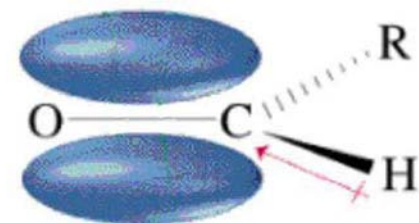
ایلید های فسفر



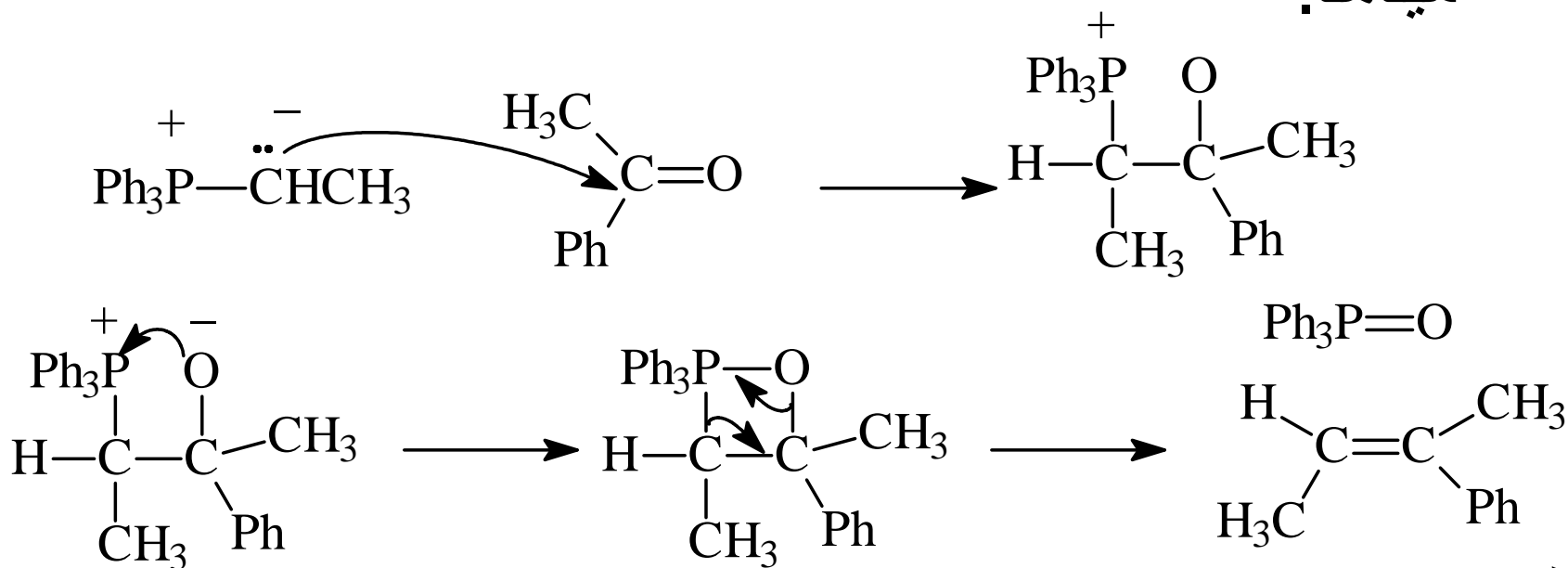
- از واکنش تری فنیل فسفین و یک الکیل بدون ممانعت فضایی تشکیل میشود.
- سپس بوتیل لیتیم از کربن متصل به فسفر هیدروژن میگیرد.



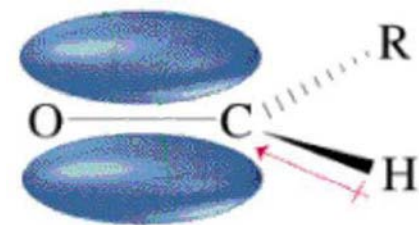
مکانیزم واکنش ویتینگ



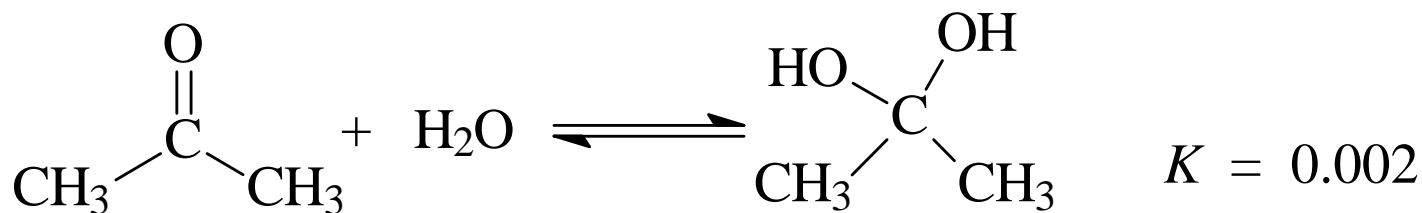
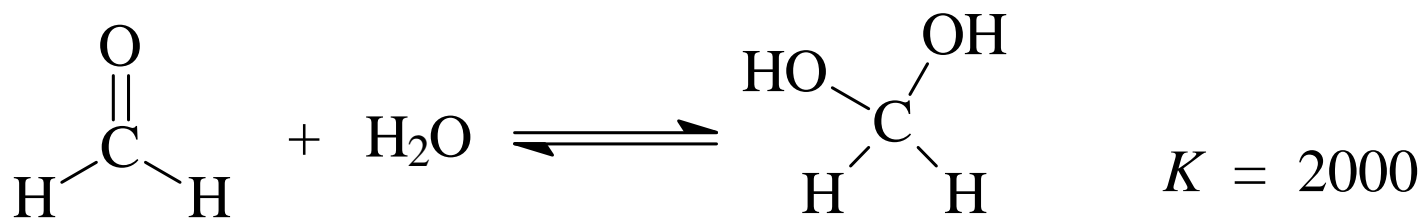
- کربن منفی ایلید به کربن مثبت کربونیل حمله کرده تشکیل بتین را میدهد.
- اکسیژن با فسفین ترکیب شده تشکیل فسفین اکسید را میدهد.



اضافه شدن آب

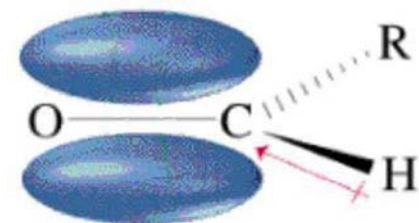


- در محیط اسیدی آب یک نوکلئوفیل است.
- در محیط بازی هیدروکسید یک نوکلئوفیل است.
- آلدئیدها الکتروفیل تراند زیرا دارای گروههای دهنده الکیل کمتری هستند.



=>

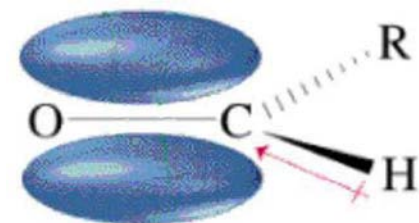
افزایش HCN



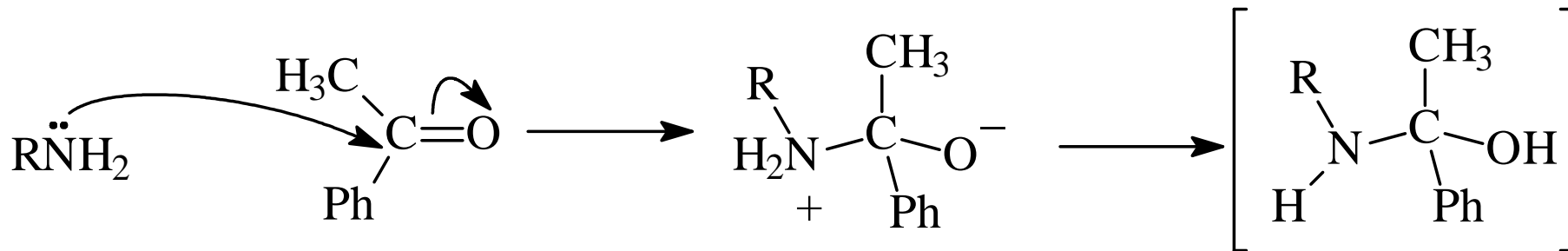
- HCN خیلی سمیست.
- از NaCN یا KCN در باز برای افزایش سیانید استفاده میشود سپس با H پروتونه میشود.
- ترتیب فعالیت بصورت فرم الئید < آلدئیدها < کتونها << کتونهای حجیم میباشد.



تشکیل ایمین ها



- افزایش نوکلئوفیلی آمونیاک یا آمینهای نوع اول و به دنبال آن حذف مولکول آب
- $C=O$ تبدیل به $C=N-R$ میشود.

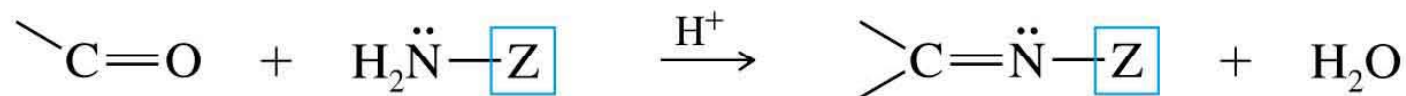
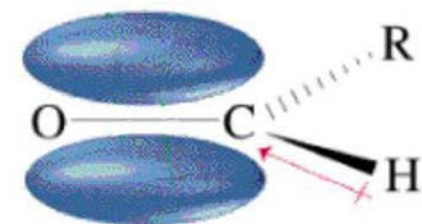


علی رضا بنایی استادیار
پیام نور اردبیل

شیمی آلی 2



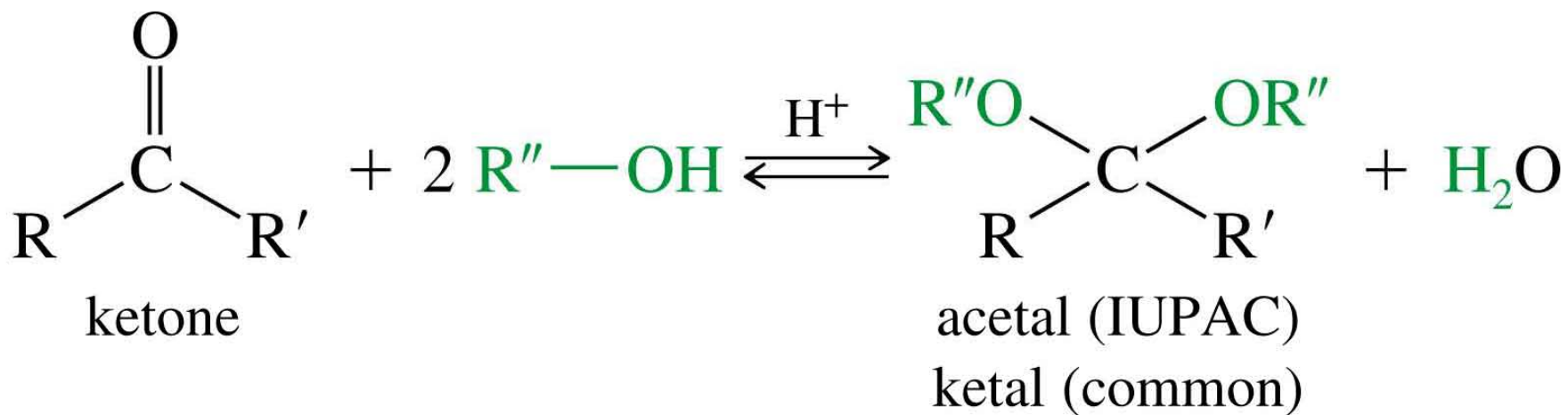
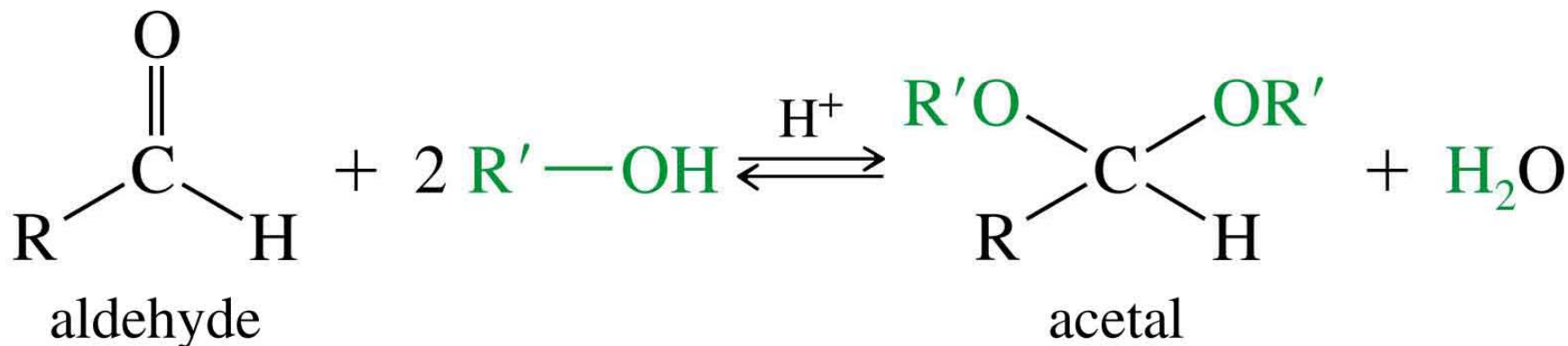
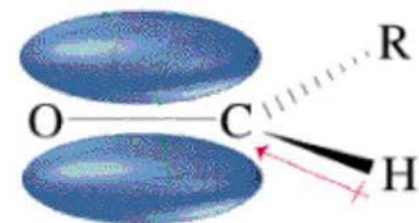
سایر واکنشهای تراکمی



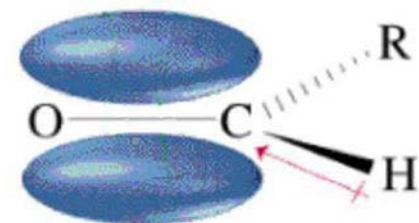
<i>Z in Z—NH₂</i>	<i>Reagent</i>	<i>Product</i>
—H	H ₂ Ñ— H ammonia	>C=Ñ— H an imine
—R	H ₂ Ñ— R primary amine	>C=Ñ— R an imine (Schiff base)
—OH	H ₂ Ñ— OH hydroxylamine	>C=Ñ— OH an oxime
—NH ₂	H ₂ Ñ— NH₂ hydrazine	>C=Ñ— NH₂ a hydrazone
—NHPH	H ₂ Ñ— NHPH phenylhydrazine	>C=Ñ— NHPH a phenylhydrazone
—NHCNH ₂	H ₂ Ñ— NH—$\overset{\text{O}}{\parallel}$—NH₂ semicarbazide	>C=Ñ— NH—$\overset{\text{O}}{\parallel}$—NH₂ a semicarbazone



افزایش الکل ها



=>

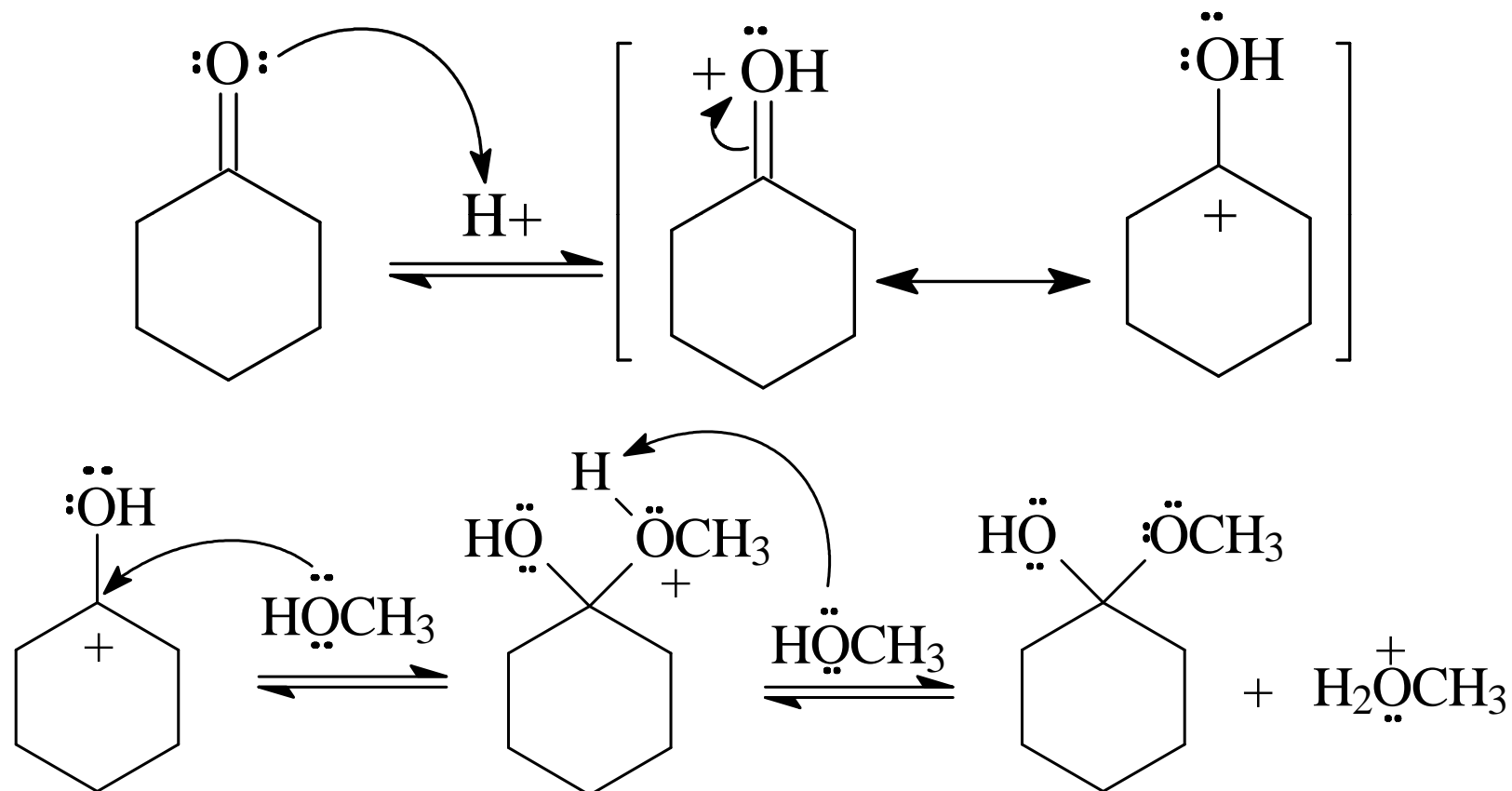
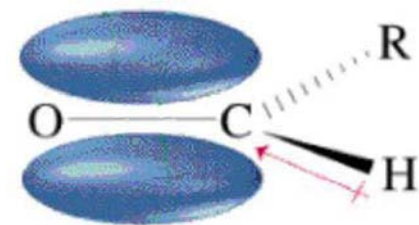


مکانیزم

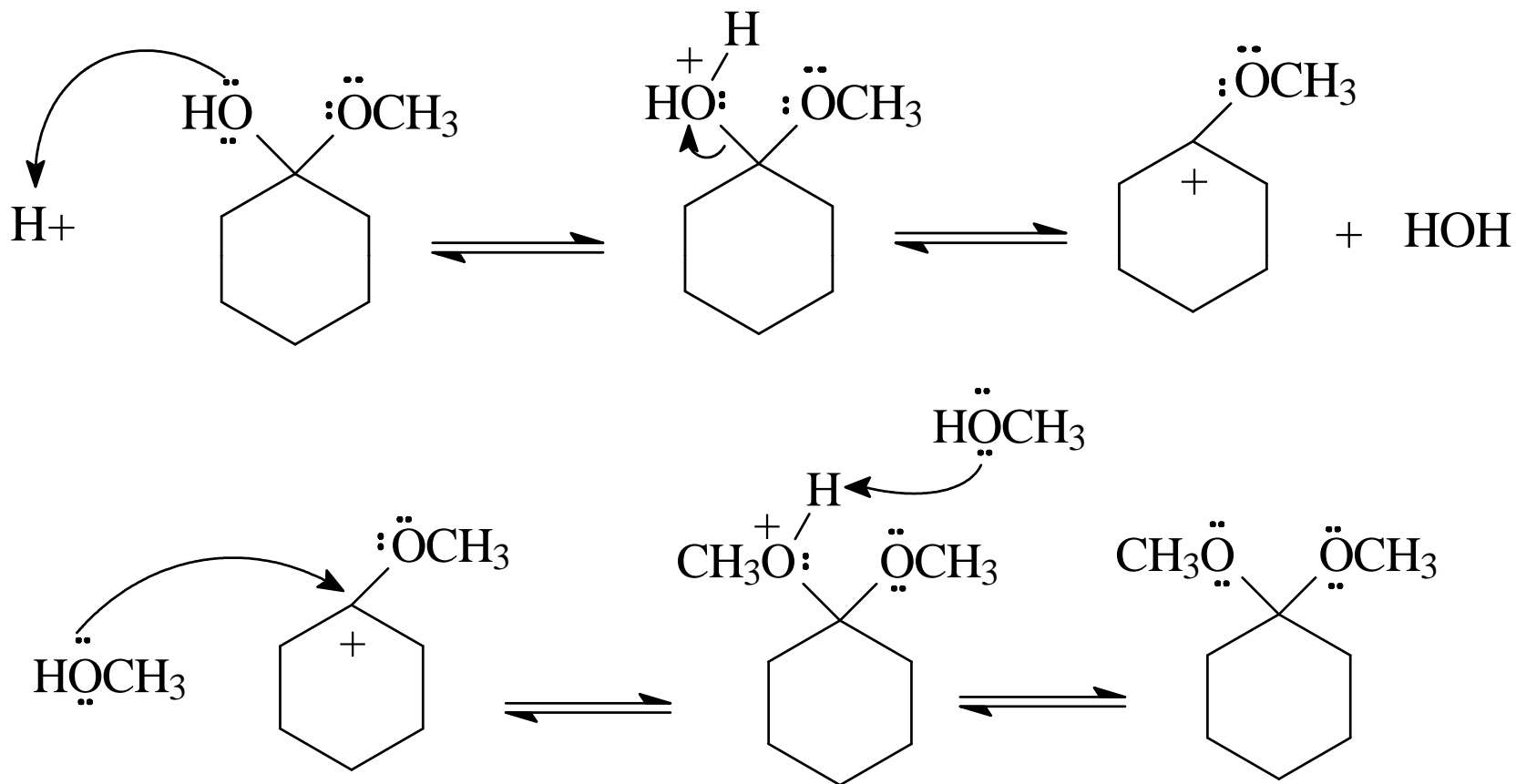
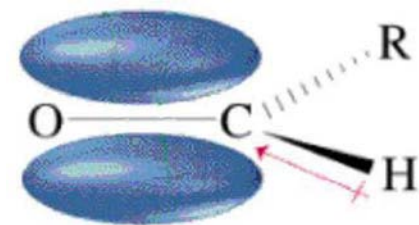
- بایستی با اسید کاتالیز شود.
- افزایش H^+ به کربونیل باعث فعال شدن کربونیل برای حمله نوکلئوفیل های ضعیف میشود (ROH).
- ابتدا همی استال تشکیل میشود سپس در محیط اسیدی آب خارج میشود به دنبال آن مول بعدی الکل اضافه و استال تشکیل میشود.
- همه مراحل برگشت پذیر است.



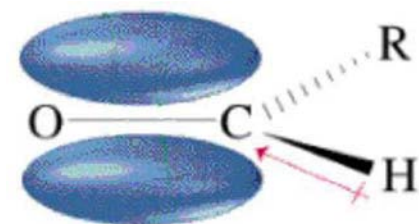
مکانیزم تشکیل همی استال



همی استال به استال

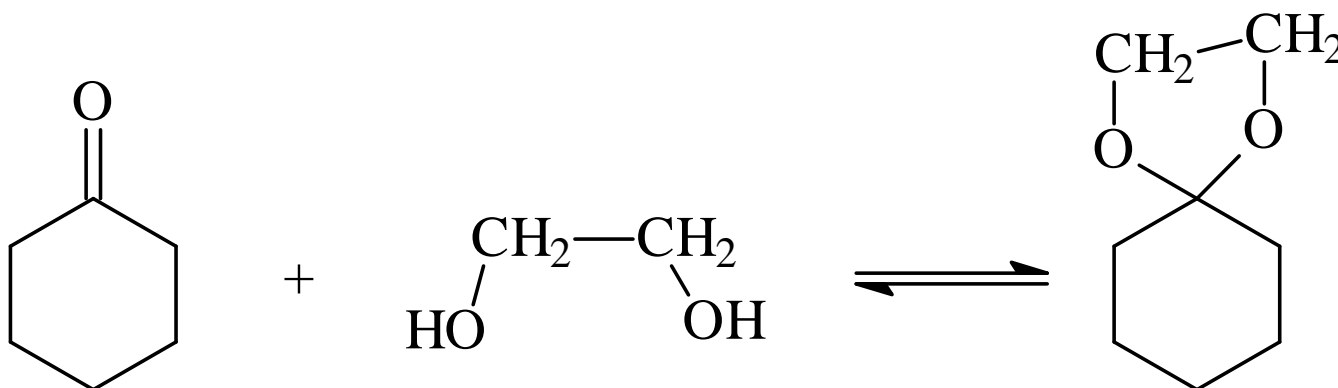


=>



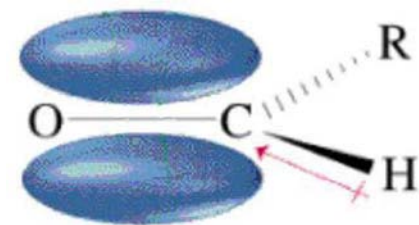
استالهای حلقوی

- افزایش دی ال تولید استال حلقوی میکند.

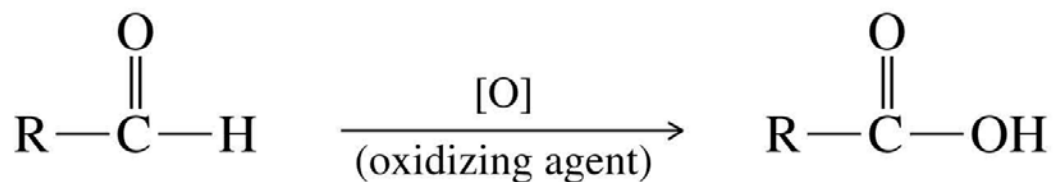


=>

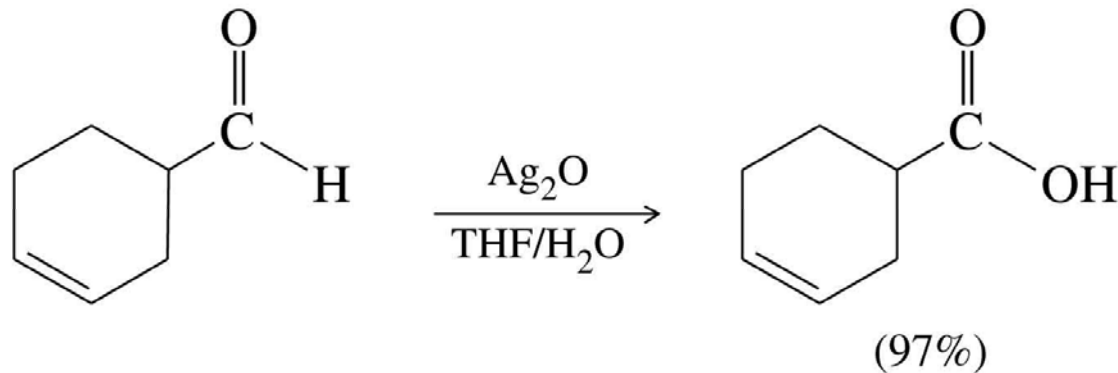
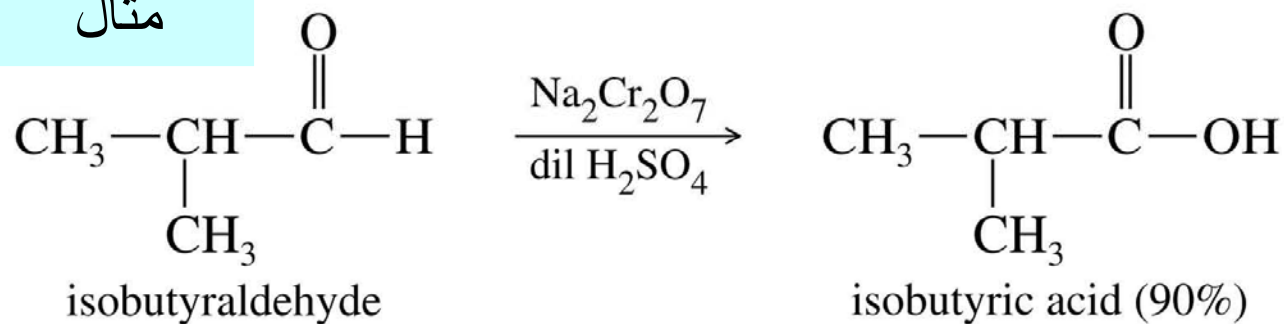
اکسیداسیون آلدئید ها



به راحتی به کربوکسیلیک اسید ها اکسید میشوند.



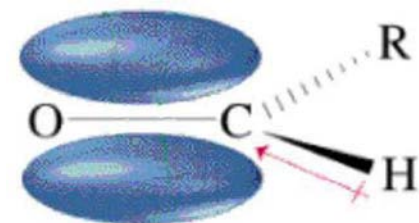
مثال



=>

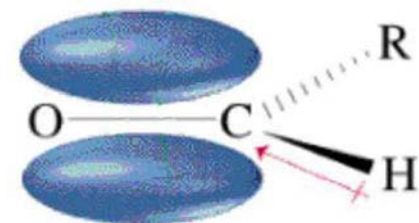


عوامل احیاء کننده



- سدیم بور هیدرید (NaBH_4) $\text{C}=\text{O}$ را احیاء میکند اما نه $\text{C}=\text{C}$ را.
- لیتیم آلومینیوم هیدرید (LiAlH_4) قوی تر و حمل و نقل آن مشکل تر است.
- گاز هیدروژن در حضور کاتالیزور میتواند $\text{C}=\text{C}$ را احیاء کند.

اکسیژن زدایی



• احیاء C=O به CH₂

• دو روش وجود دارد:

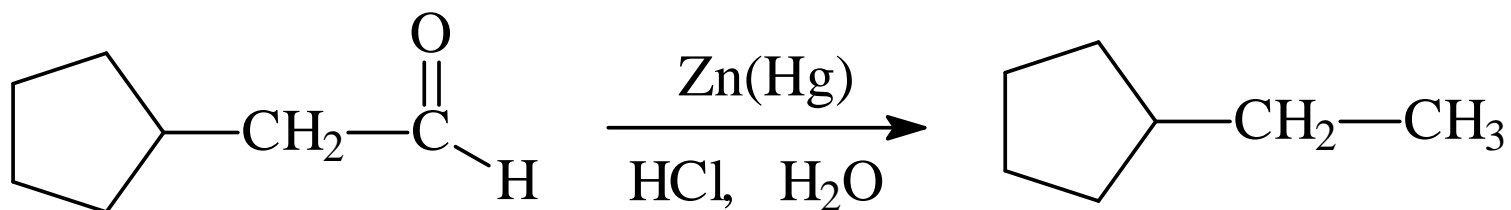
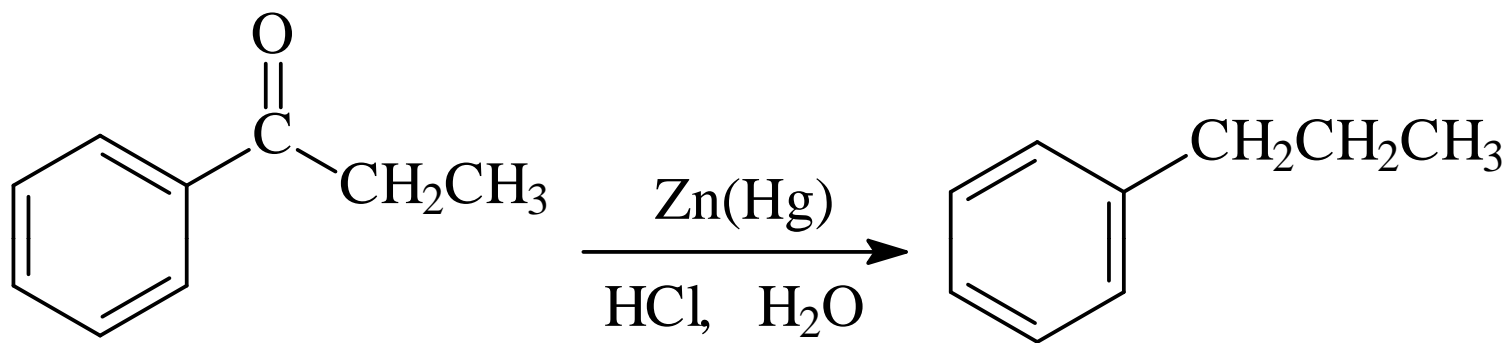
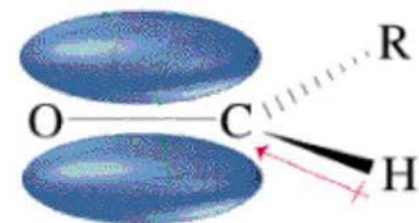
➤ احیاء کلیمانسون وقتی استفاده میشود که مولکول در شرایط اسیدی داغ پایدار باشد.

➤ ولف کیشنر وقتی استفاده میشود که مولکول در محیط بسیار بازی پایدار باشد.

=>



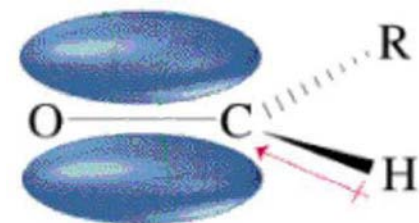
احیاء کلیمانسون



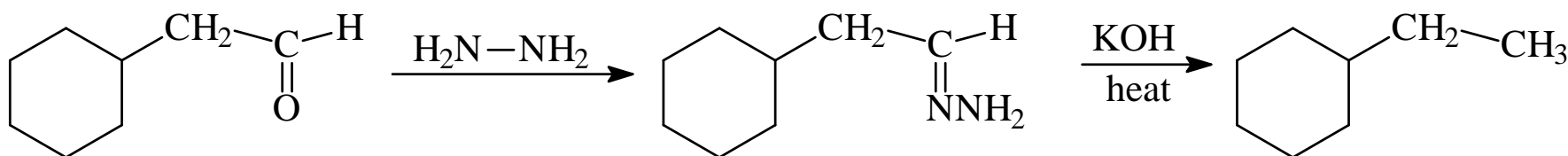
=>



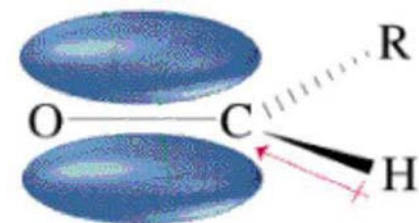
احیاء ولف کیشنر



- هیدرازون تشکیل میشود سپس با باز قوی مانند KOH یا ترشیاری بوتوکسید حرارت داده میشود.
- از حلال با نقطه جوش بالا استفاده میشود: اتیلن گلیکول دی اتیلن گلیکول یا DMSO.



=>



پایان فصل پنجم



شیمی آلی 2

فصل ششم

واکنشهای آلفا استخلافی کربونیل

و تراکم کربونیل

علی رضا بنایی

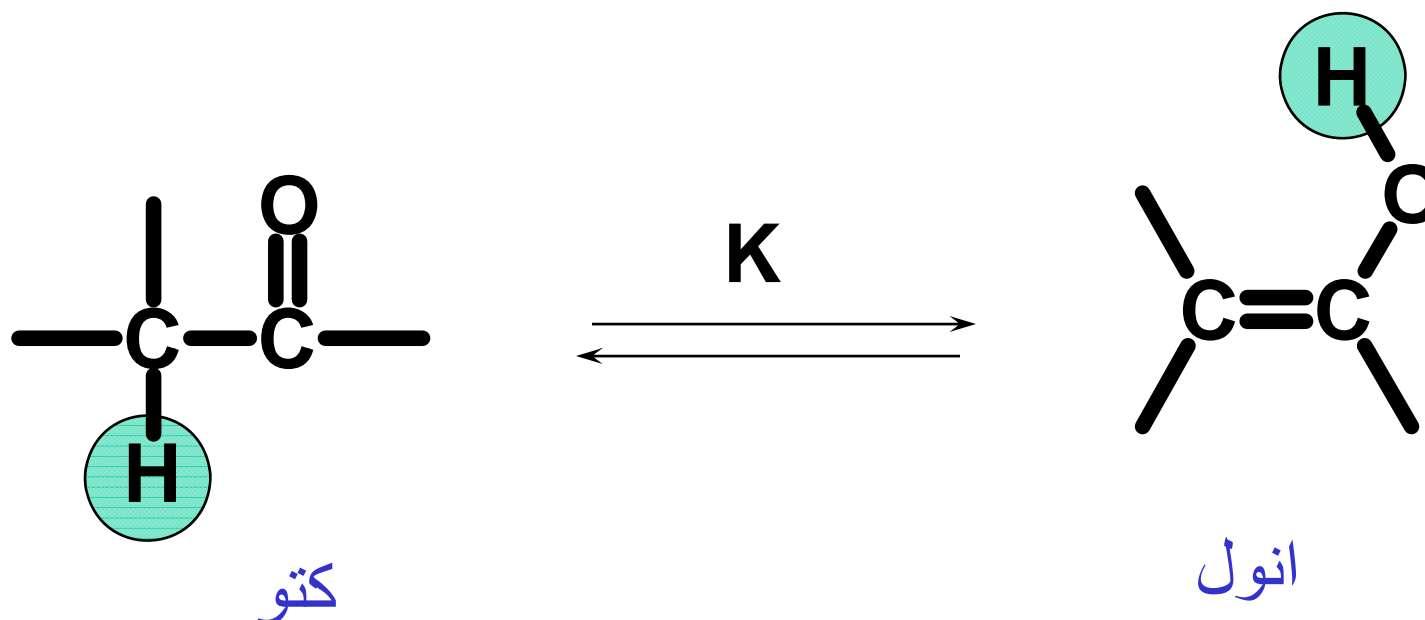
پیام نور اردبیل



دانشگاه پیام نور

تشکیل انول

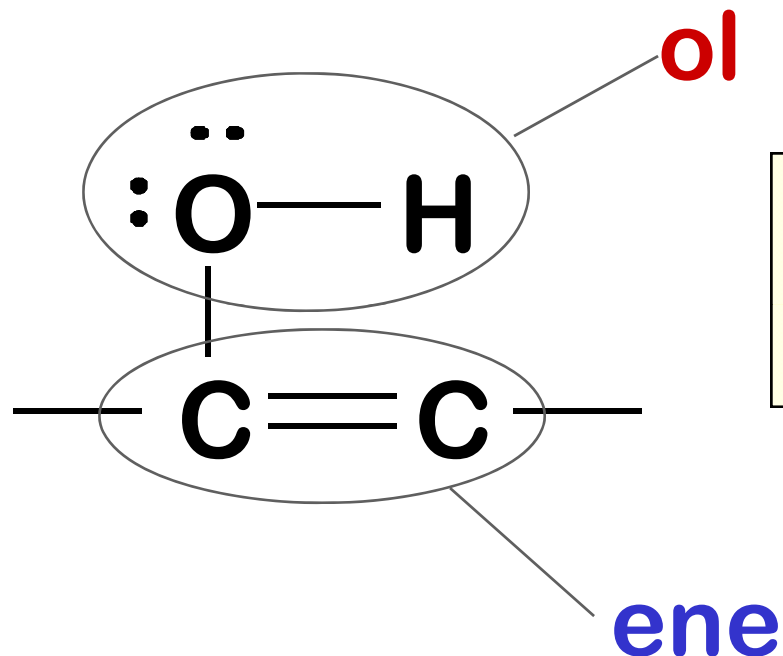
توتومریزاسیون کتوانول



برای بیشتر کتونها فرم کتو در تعادل
ترجیح داده میشود



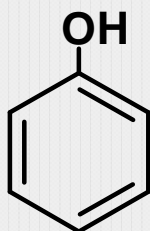
به عنوان قانون عمومی: انولها ناپایدارند



انولها:

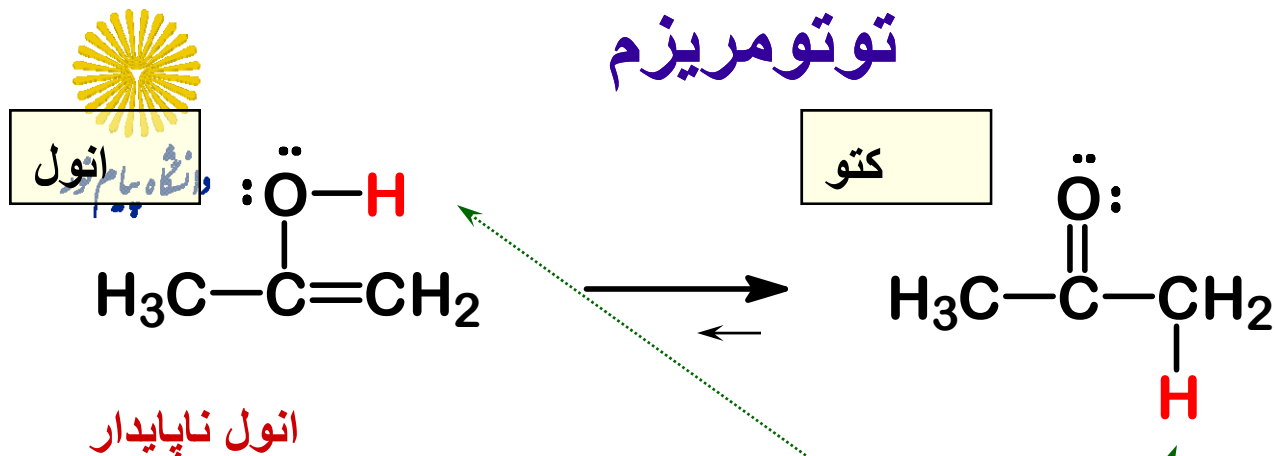
(دارای OH - متصل به پیوند دوگانه میباشد)

توجه:



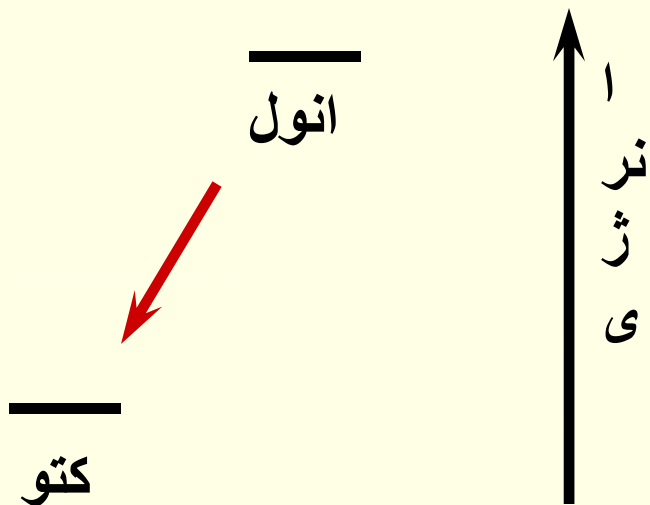
فنل ها انولهای بسیار پایدار هستند (رزونانس بنزن)

توتومریزم



توتومریزم:
 اجزایی در حال تعادل
 که اختلافش در
 موقعیت پروتونها و یا
 گروهها باشد

اکثر انولها ناپایدارند



سریعا به کتو تبدیل میشوند

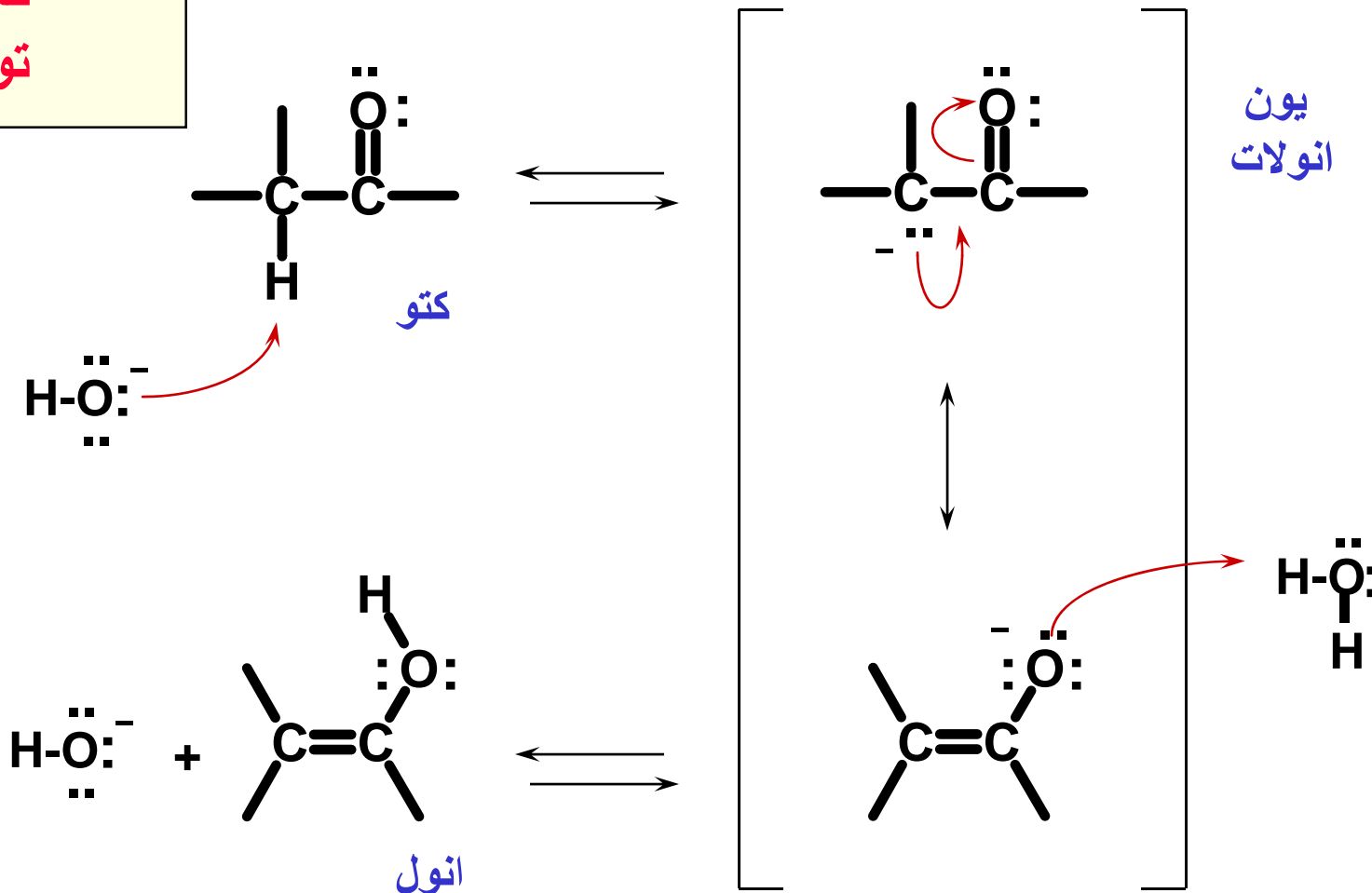
تبدیل داخلی توتومرها
 پروتون از اکسیژن به کربن منتقل
 شده است.

مکانیزم در اسلاید بعدی....



توتومریزم توسط مقار جزیی اسید یا باز کاتالیز میشود

کاتالیز شده
توسط باز

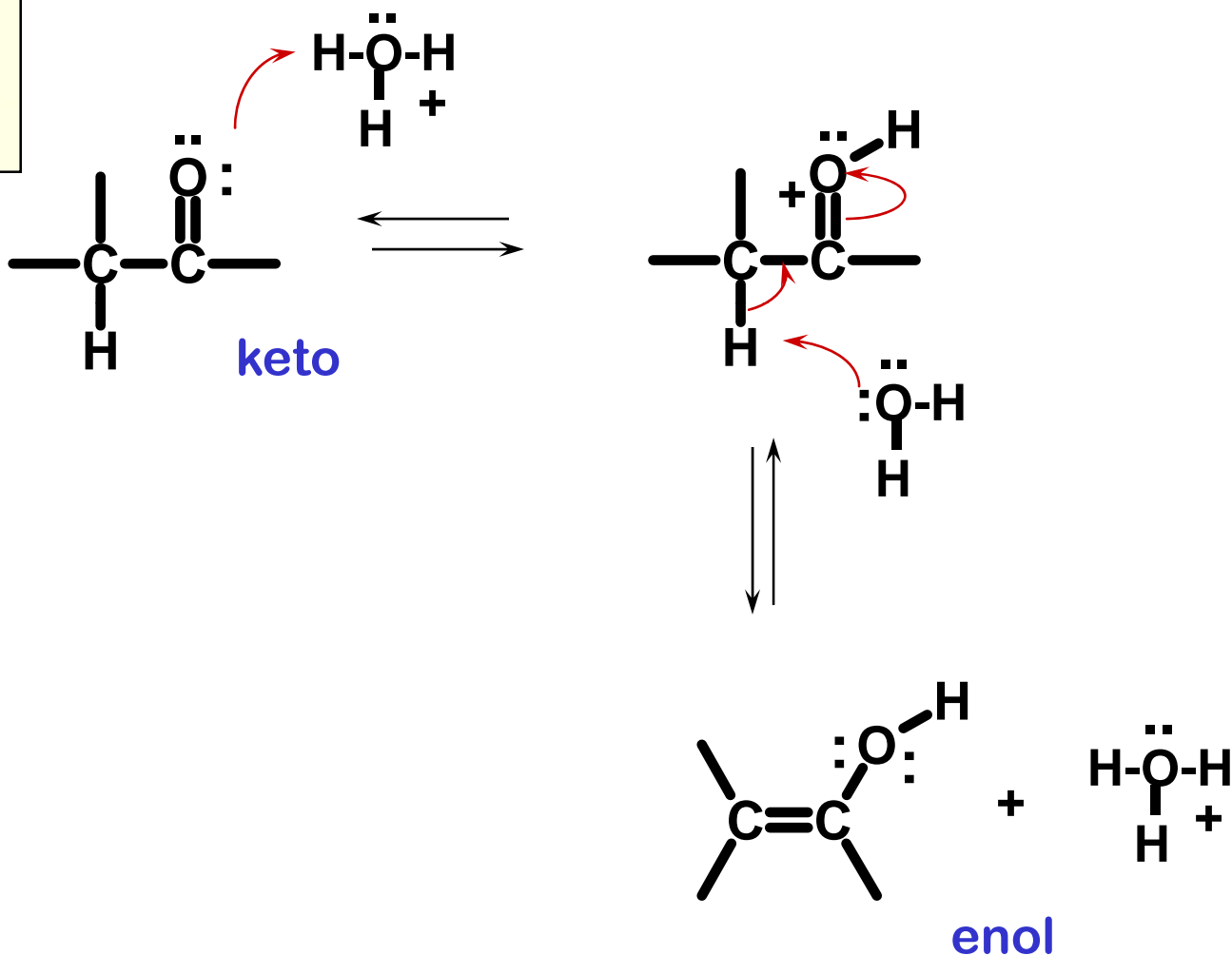




دانشگاه پیام نور

توتومریزم توسط مقار جزیی اسید یا باز کاتالیز میشود

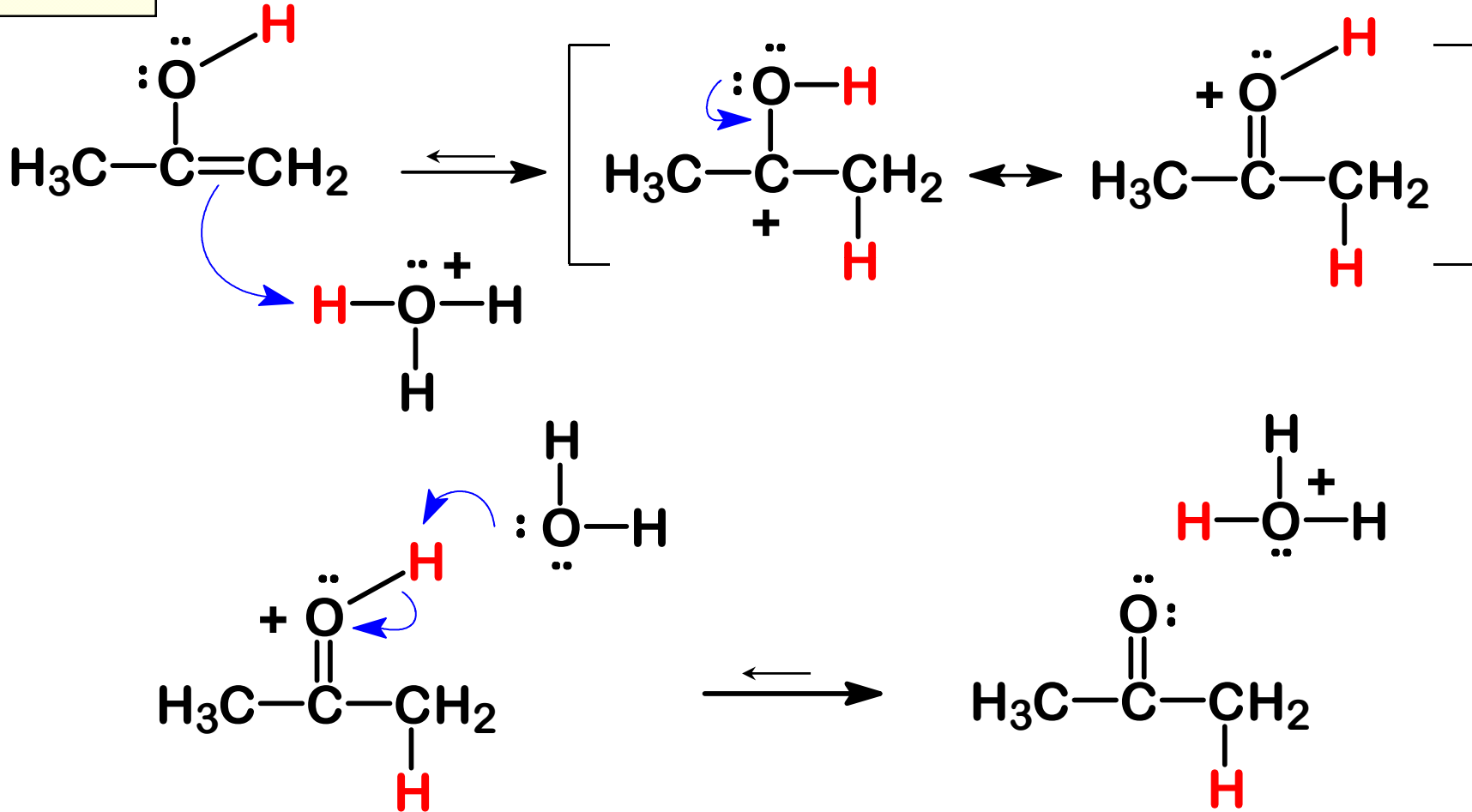
کاتالیز شده توسط اسید





تبدیل انول به کتون

(کاتالیز شده توسط مقدار کم اسید)



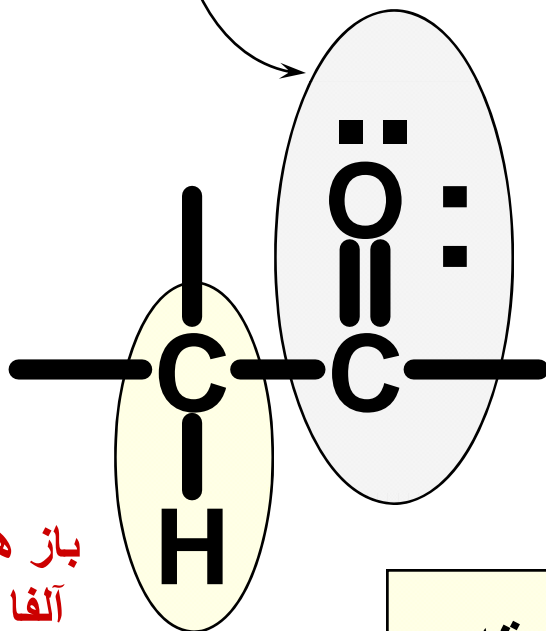


واکنش هیدروژنهای آلفا: واکنش های آلکیلاسیون و هالوژناسیون



واکنش‌های ترکیبات حاوی کربونیل

واکنش گروه‌های C=O - افزایش
نوکلئوفیلی و جانشینی



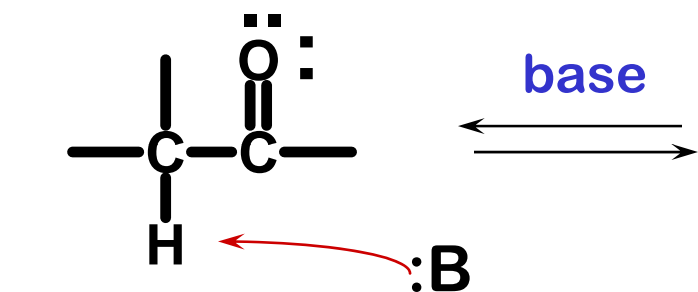
نوکلئوفیل‌های خوب از
 C=O حمله میکنند.

بازهای قوی هیدروژن‌های
آلفا را جدا میکنند

واکنش‌های حاصل از اسیدیته
هیدروژن‌های آلفا

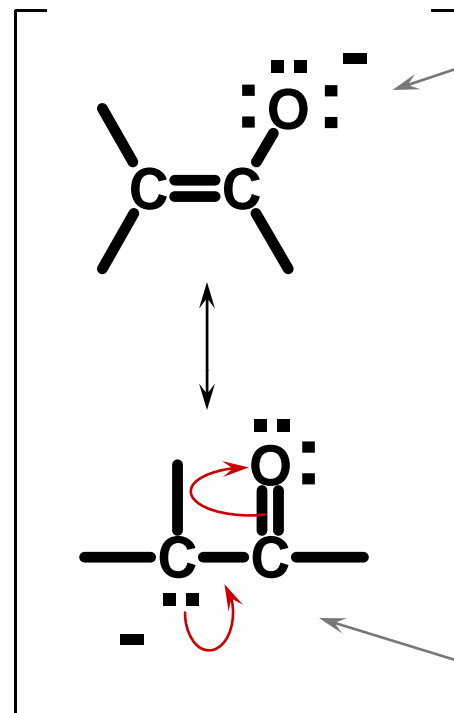


هیدروژنهای آلفا و یونهای انولات



هیدروژنهای α -

اسیدیته : $pK_a \sim 25$



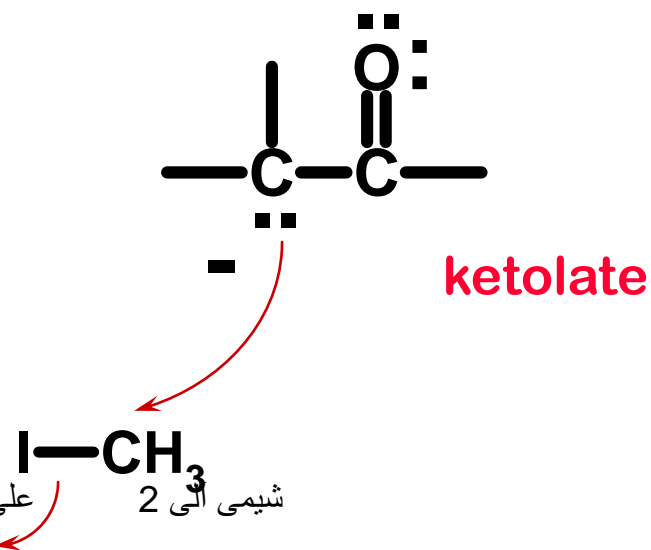
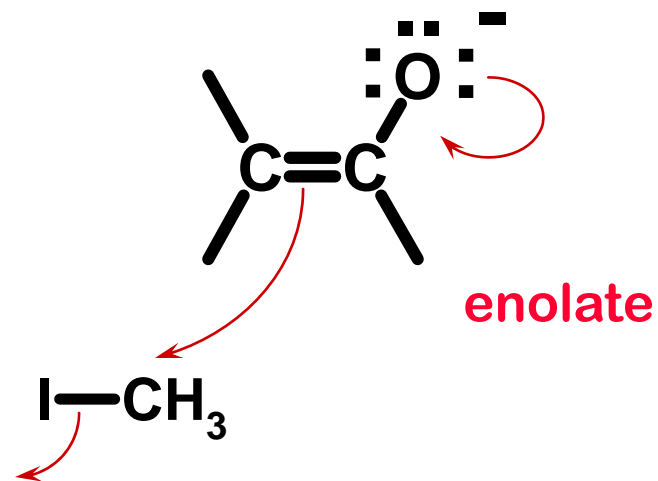
فرم رزونانسی عمده
بار منفی روی اکسیژن

“enolate
ion”

هرچند که روی کربن
نوکلئوفیل قوی تری است.

یونهای انولات به عنوان نوکلئوفیل

بار منفی روی کربن نوکلئوفیل قوی تر اما بهترین طریقه نشان دادن به صورت **انولایم**





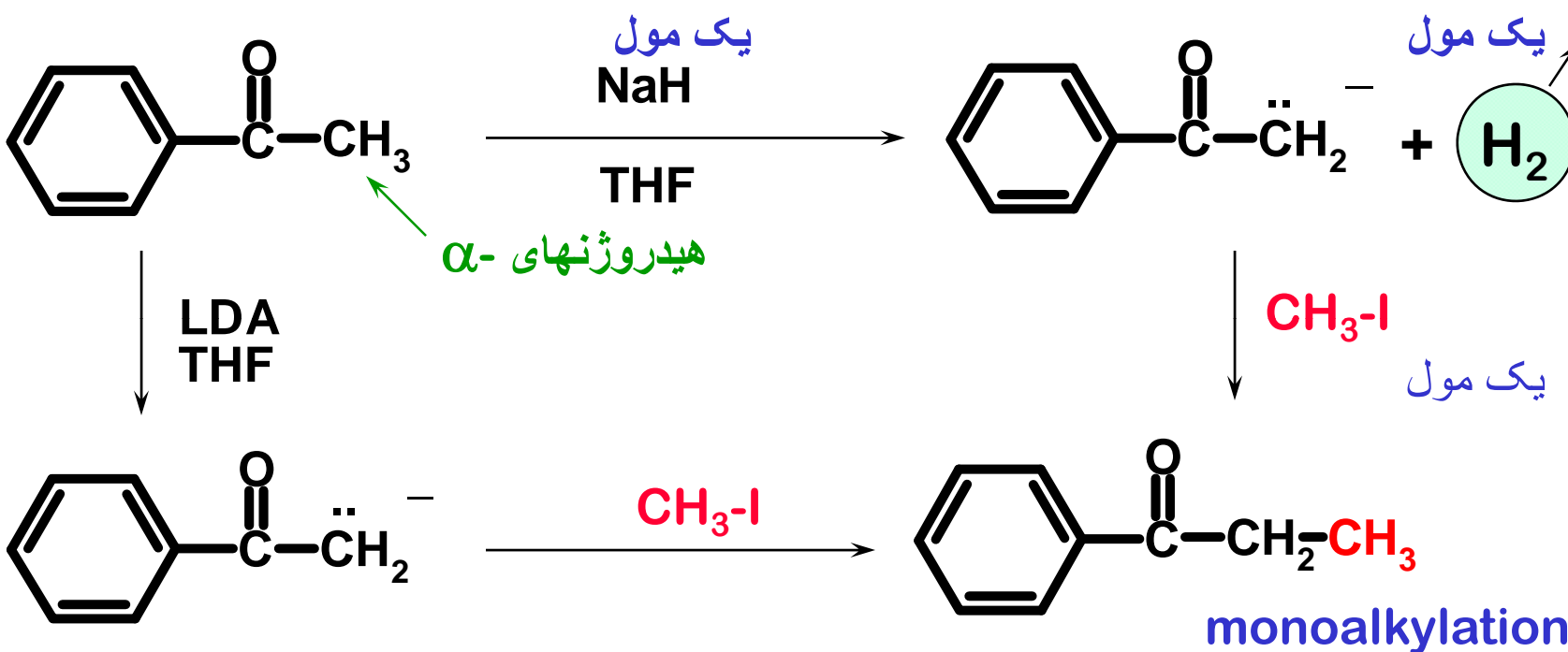
آکیلاسیون کتونها

NaH, LDA = باز هایی که کاتالیست نمیکنند

NaOH, KOH, NaOR = باز هایی که به عنوان کاتالیزور عمل میکنند



آکیلاسیون یک کتون



$$\begin{array}{c}
 \text{Li}^+ \\
 | \\
 \text{N}^- \\
 / \quad \backslash \\
 \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{CH}_3 \\
 | \quad \quad | \\
 \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3
 \end{array}$$

Sodium Hydride
NaH

“LDA”
Lithium Diisopropyl Amide

علی رضا بنایی استادیار پیام نور اردبیل یک باز قوی 2

133



دانشگاه پیام نور

آکسیاسیون کتونها

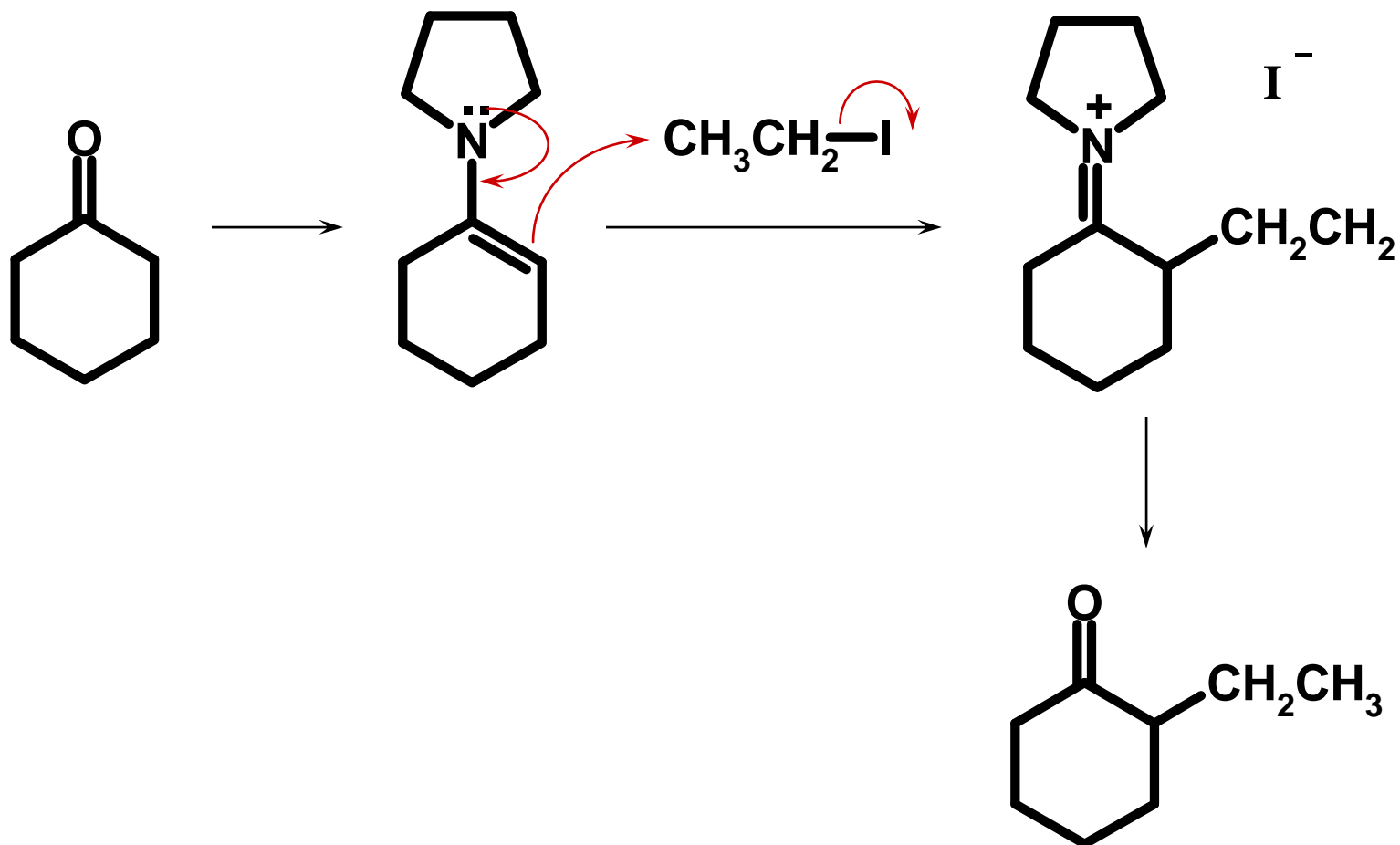
ان آمین ها



دانشگاه پیام نور

آکیلاسیون سیکلو هگزانون

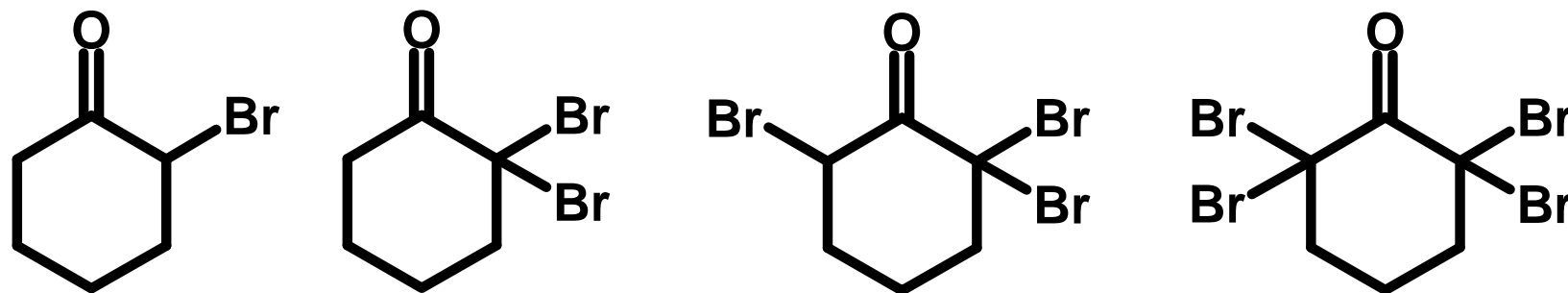
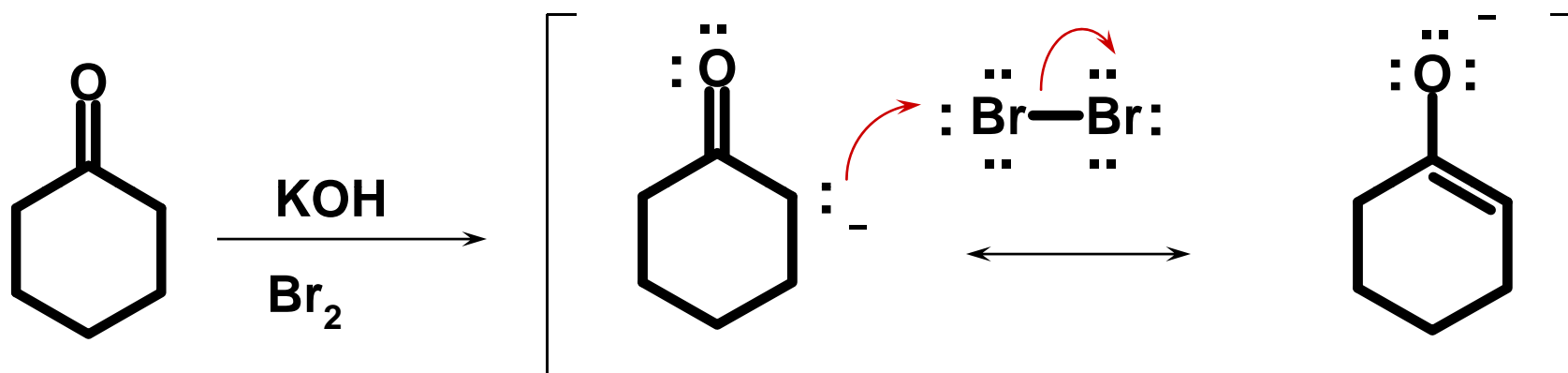
انامینها موندو آکیلاسیون را انجام میدهند





α - بروماسیون کتونها

برومیناسیون



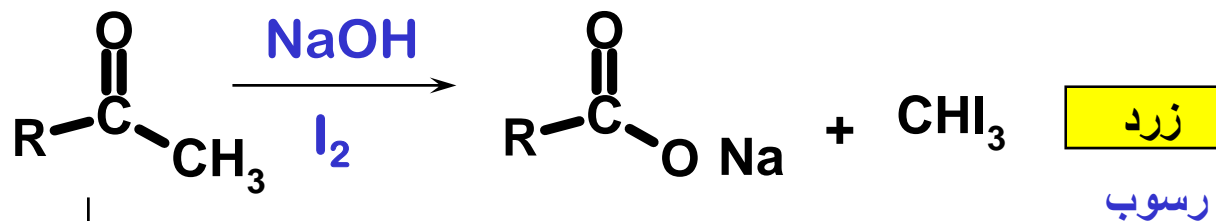
متوقف کردن واکنش در منو بروماسیون سخت است.
 شیمی آلی 2
 علی رضا بنایی استادیار پیام نور اردبیل



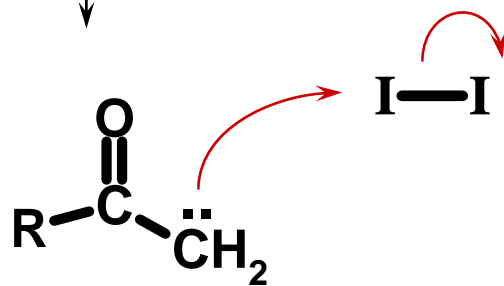
دانشگاه پیام نور

واکنش یدو فرم

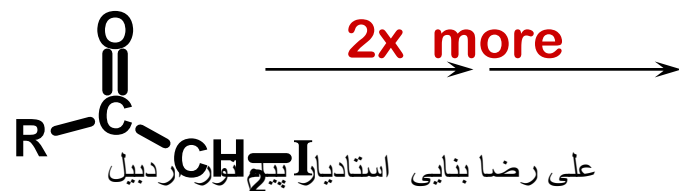
واکنش ید و فرم



NaOH

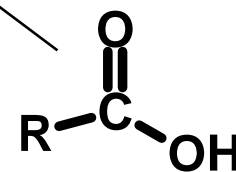


I₂

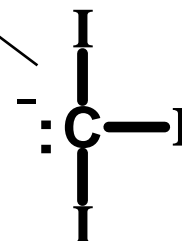


علی رضا بنایی استادیار پیوسته ترم اول اردبیل

NaOH



H₂O



گروه خارج شونده خوب

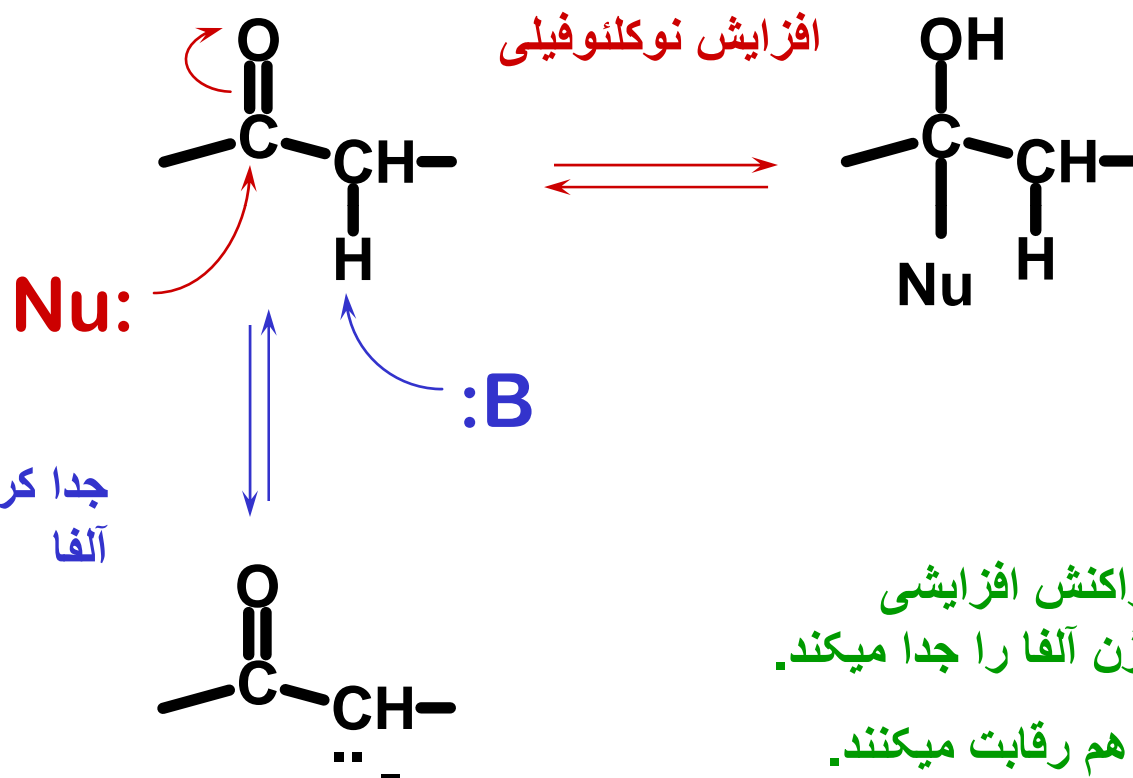
علی رضا بنایی



واکنشهای هیدروژن آلفا: واکنشهای تراکمی آلدول و کلازین



انواع واکنش پذیری های آلدئیدها و کتونها



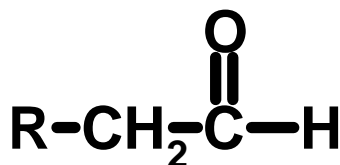
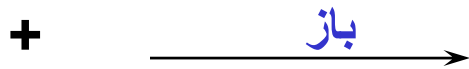
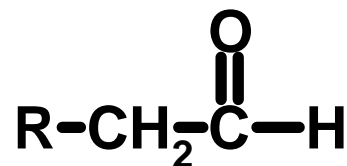
- نوکلئوفیل خوب واکنش افزایشی
- باز قوی هیدروژن آلفا را جدا میکند.
- اغلب دو واکنش با هم رقابت میکنند.



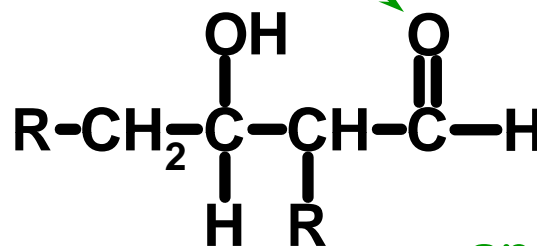
تراکم الدول



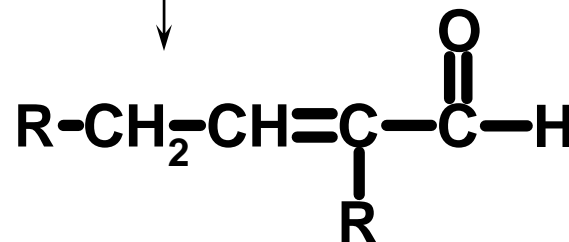
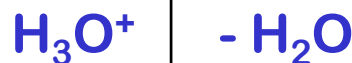
تراکم آلدول



ald
+
ol



an aldol
(β -hydroxyaldehyde)

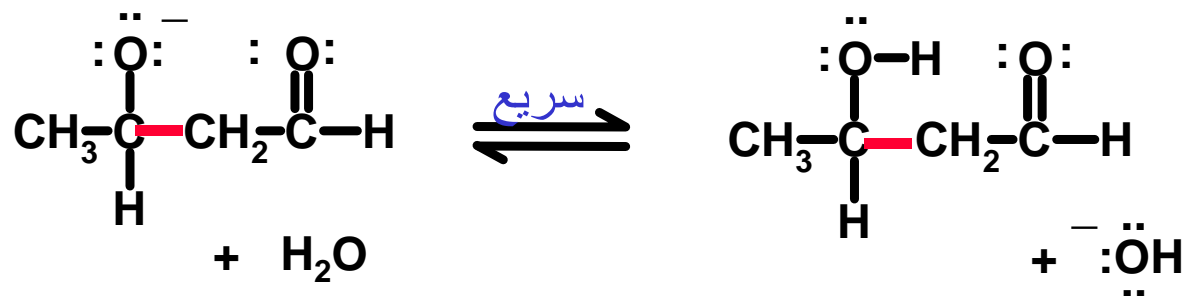
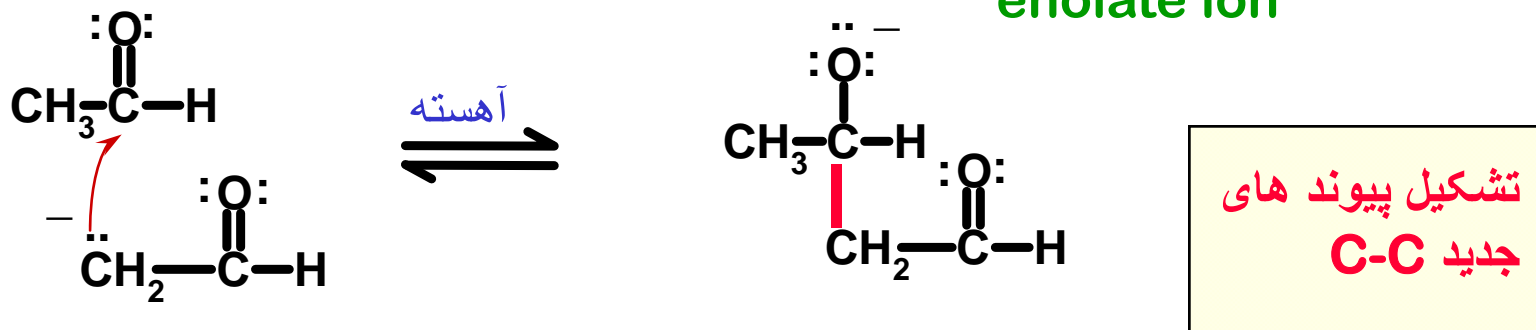
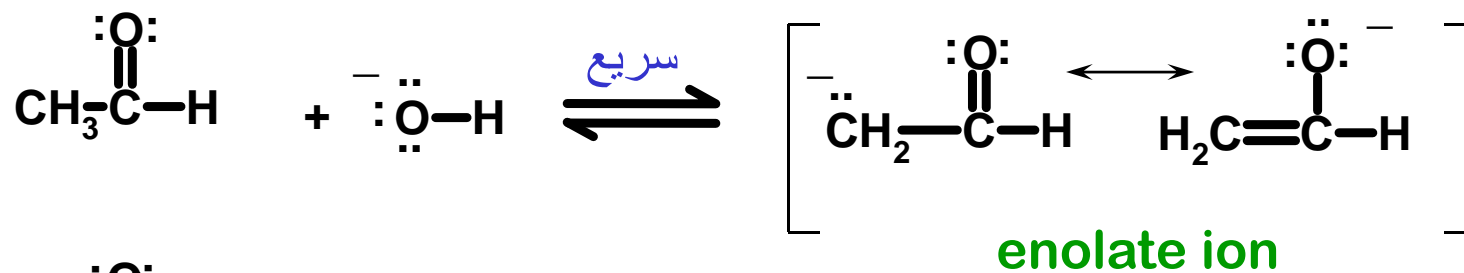


α,β -unsaturated aldehyde

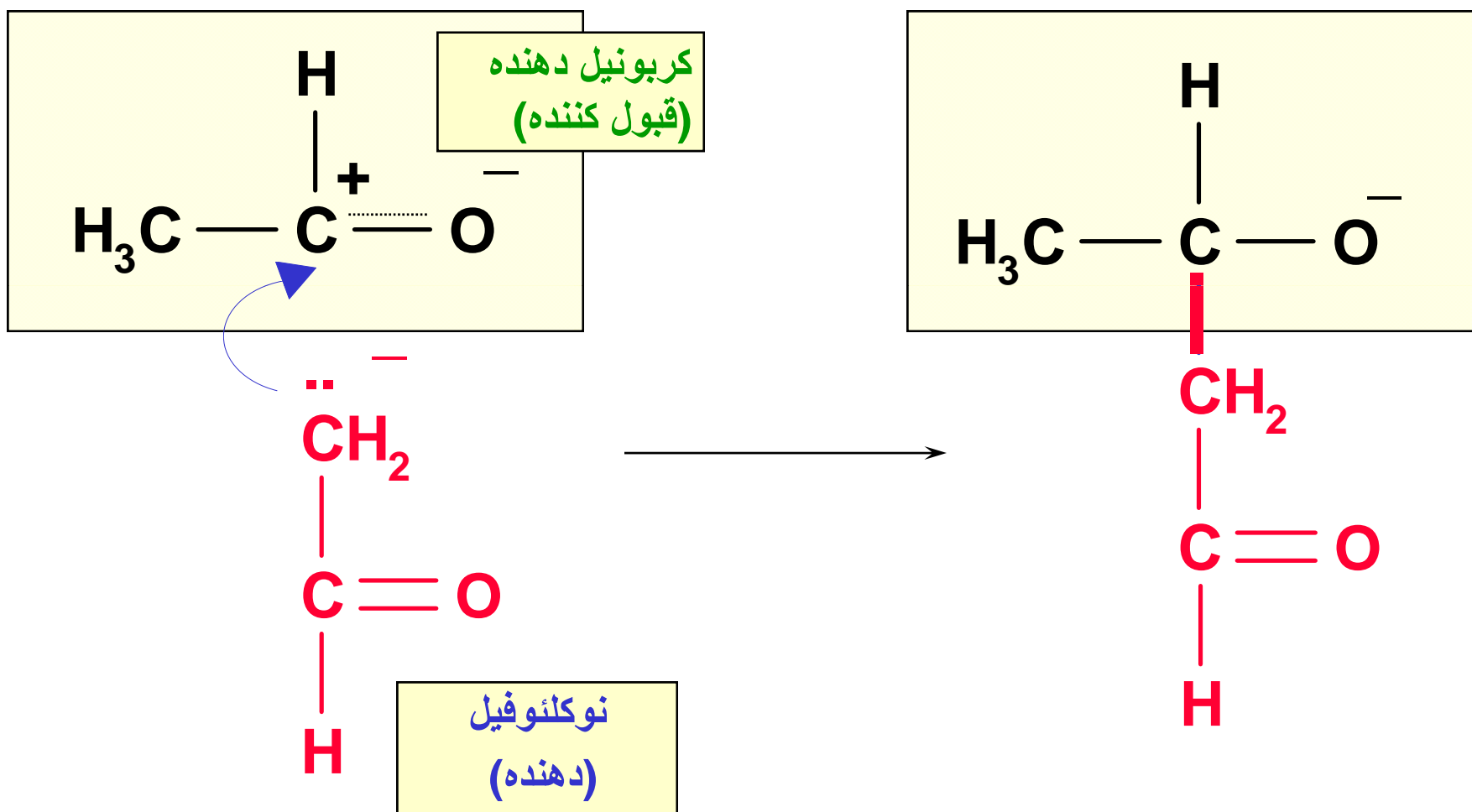
آلدول ها براحتی آب از دست داده تشکیل پیوند دوگانه میدهند



تراکم آلدول --- مکانیزم

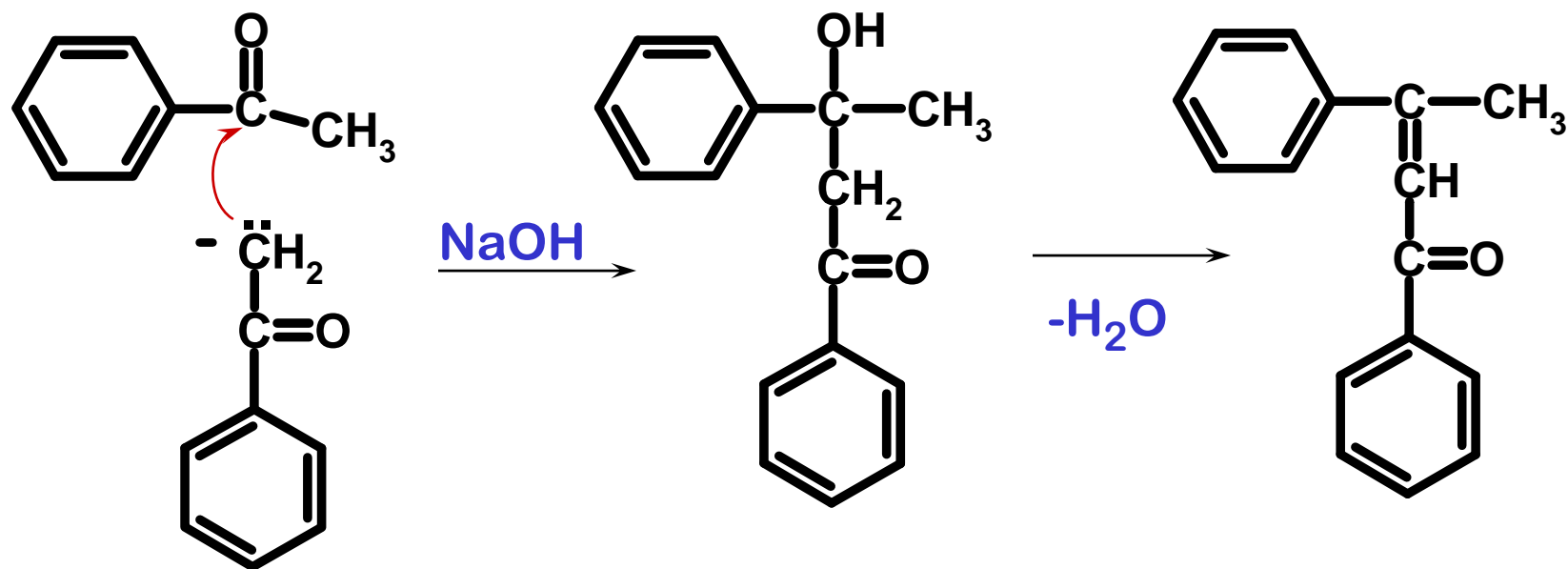


مرحله تشکیل پیوند



انولات

کتونها نیز تراکم آلدول را انجام میدهند



«آلدول»

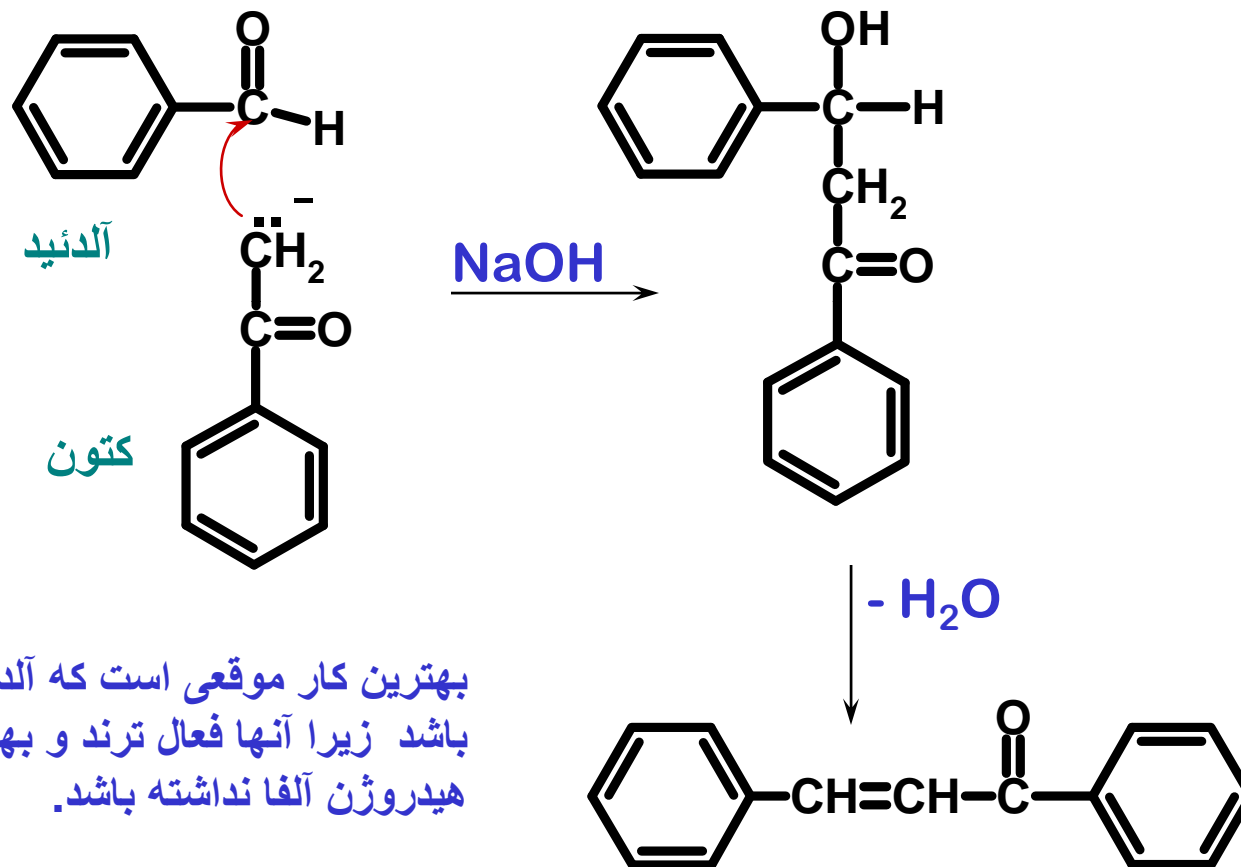


تراکم آلودگی



تراکم آلدول مخلوط

کتون + آلدئید



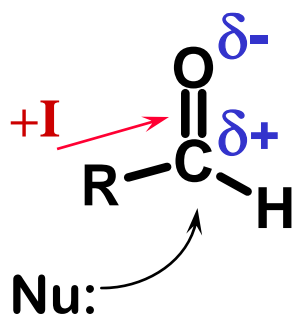
بهترین کار موقعی است که آلدئید قبول کننده باشد زیرا آنها فعال ترند و بهتر است که آلدئید هیدروژن آلفا نداشته باشد.

کتون بایستی هیدروژن آلفا داشته باشد.

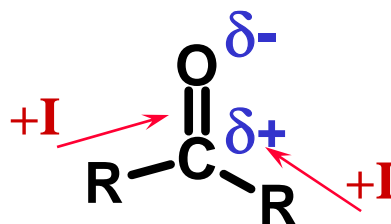


قاعده مهم

1. گروه کربونیل آلدئید نسبت به کتونها برای واکنشهای افزایش نوکلئوفیلی فعالتر هستند.



**MORE
REACTIVE**



Alkyl groups deactivate the carbonyl (+I) to addition.



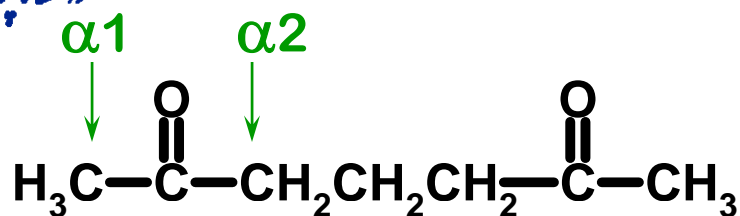
دانشگاه پیام نور

تشکیل حلقه ها

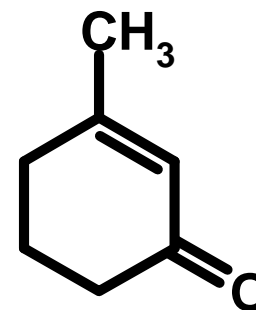
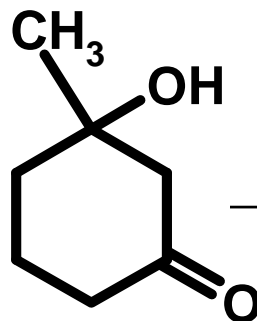
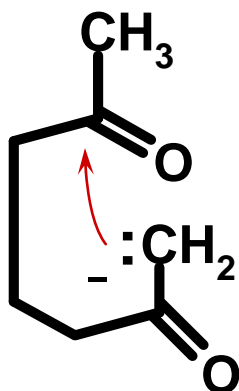


دانشگاه پیام نور

تشکیل حلقه ها



NaOH



چرا هیدروژنهای $\alpha 2$ واکنش نمیدهد؟

شیمی آلی 2 علی رضا بنایی استادیار پیام نور اردبیل



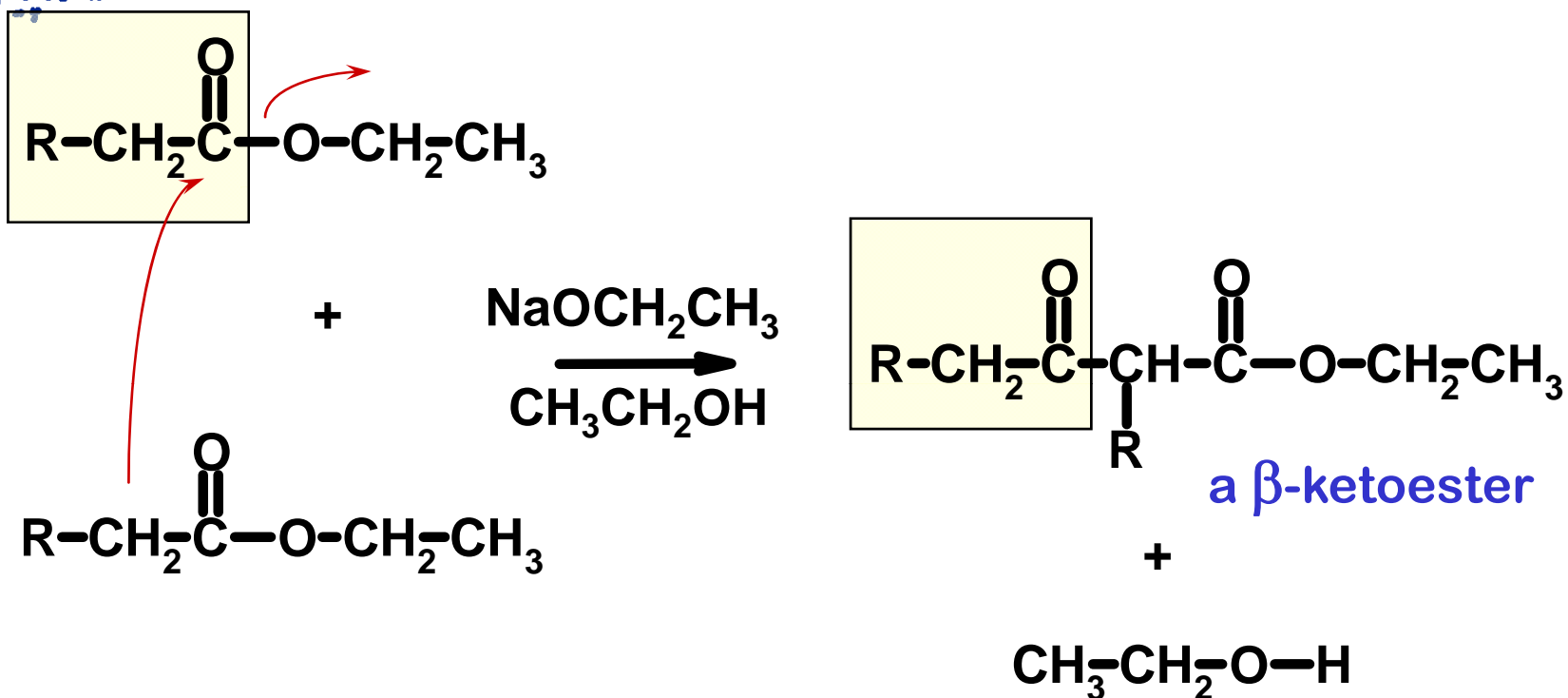
دانشگاه پیام نور

تراکم کلایزن



دانشگاه پیام نور

تراکم استرها به روش کلایزن



توجه کنید به:

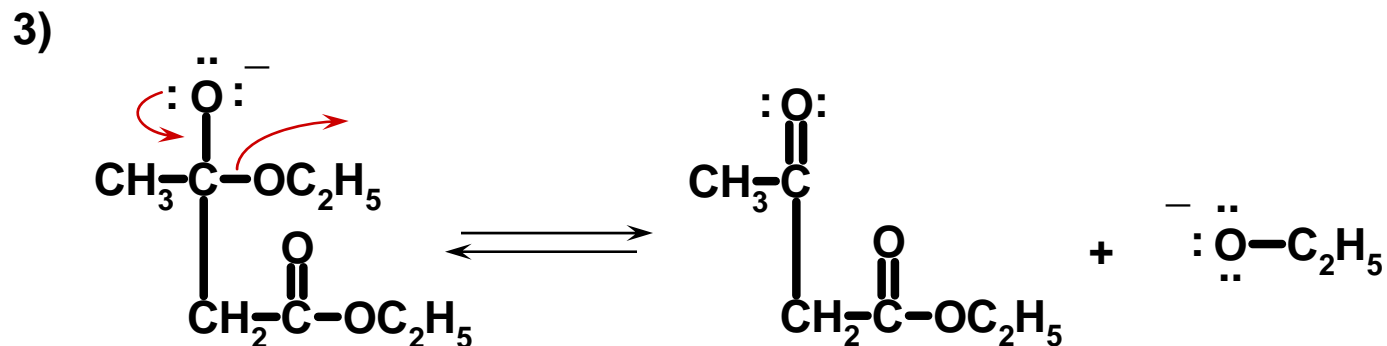
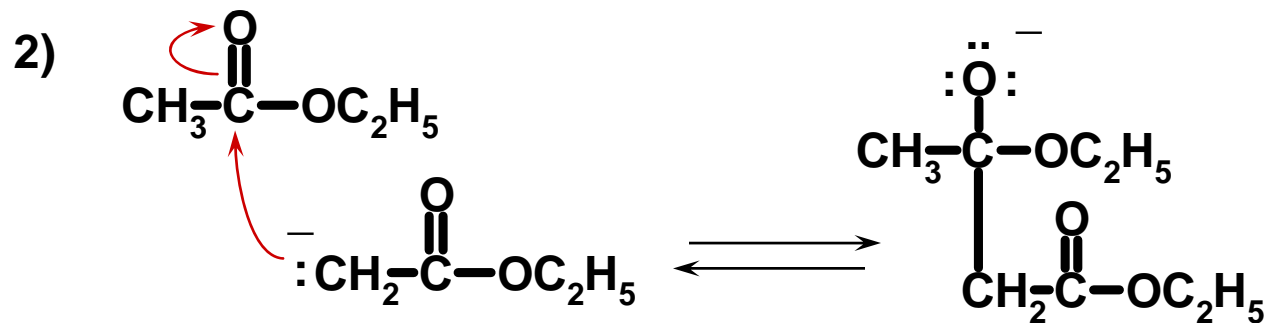
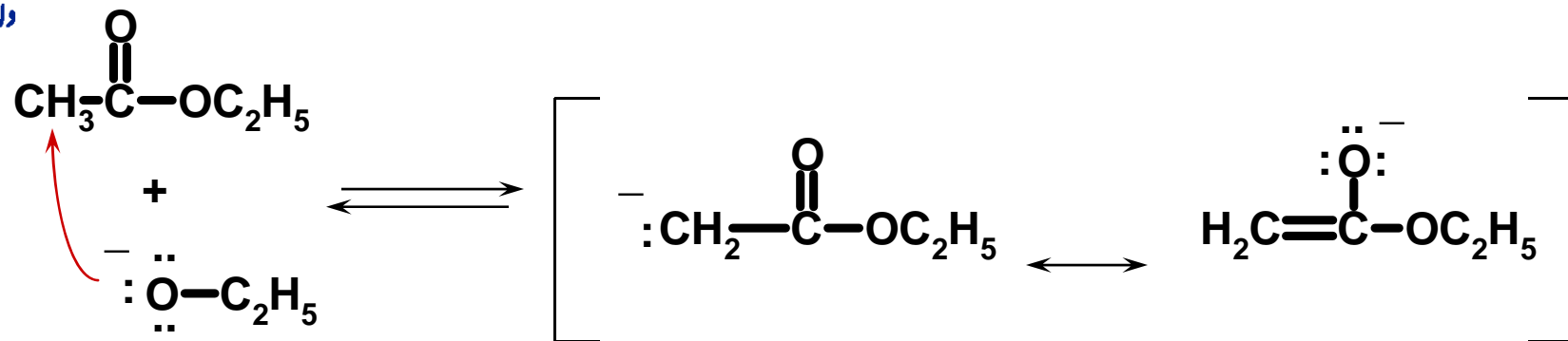
باز حلال گروه خارج شونده





دانشگاه پیام نور

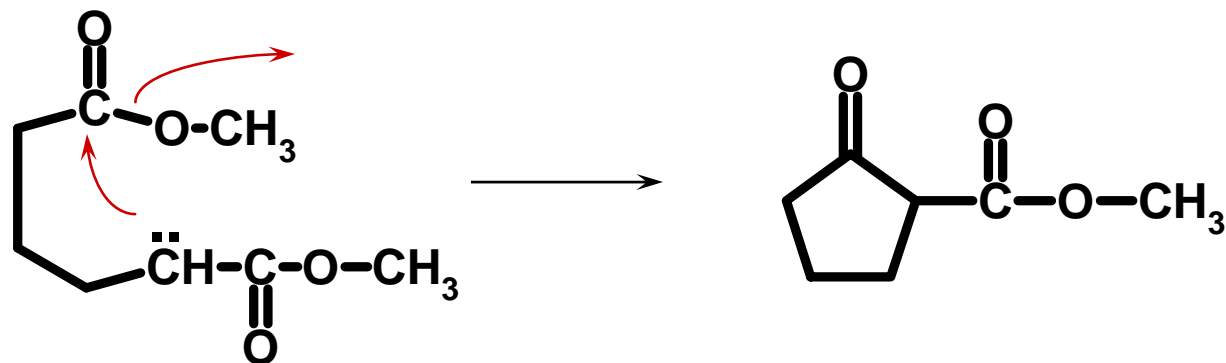
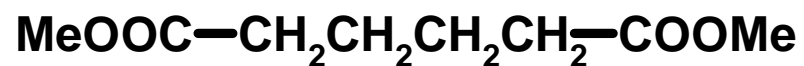
مکانیزم تراکم استرها به روش کلایزن





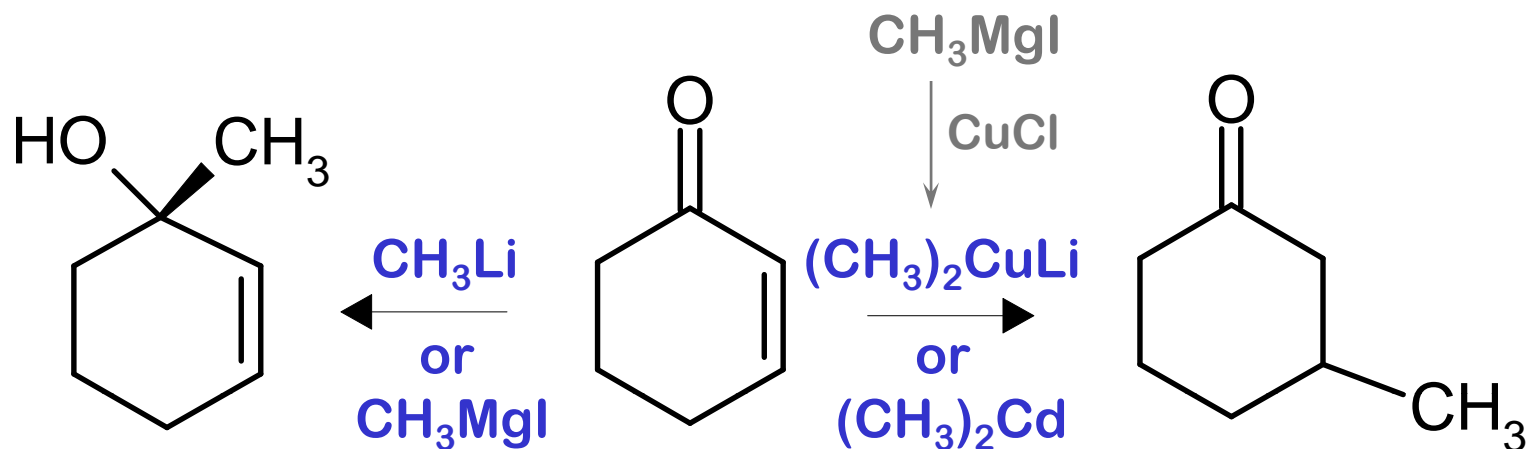
تراکم دیکمن

تراکم کلایزن حلقوی



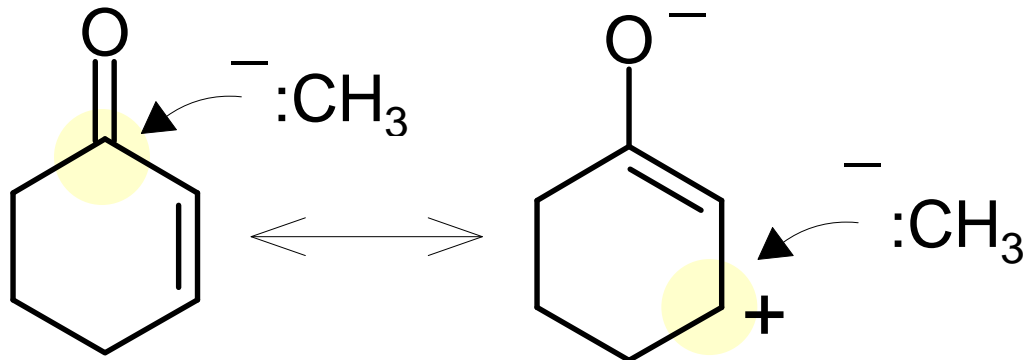


افزایش به کربونیل



باز قوی افزایش 1 و 2 را انجام میدهد

باز ضعیف افزایش 1 و 4 را انجام میدهد



پیوند های C-Li و C-Mg یونی ترند

پیوند های R-Cu و R-Cd کووالانی ترند

(باز قوی تر)

(باز ضعیف تر)

علی رضا بنایی، استاد هیئت علمی، پیام نور، اردبیل

شیمی آلی 2

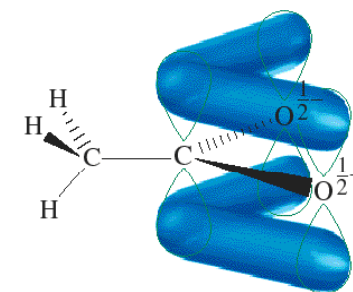


دانشگاه پیام نور

پایان فصل نشم



شیمی آلی 2

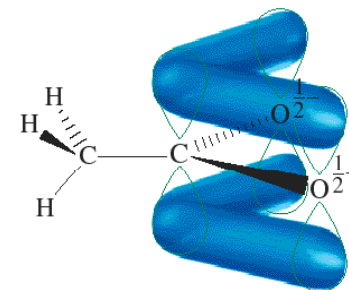


فصل هفتم کربوکسیلیک اسیدها

علی رضا بنایی

پیام نور اردبیل

مقدمه

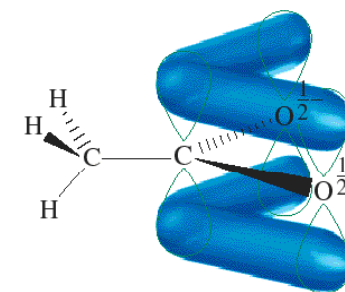


- گروه عاملی در کربوکسیلیک اسید ها حاوی یک $C=O$ با OH متصل به هم میباشد.
- گروه کربوکسیلیک معمولاً بصورت $COOH$ - نوشته میشود.
- در اسید های آلیفاتیک گروه آلکیل به $COOH$ - وصل میشود.
- اسید های آروماتیک دارای گروههای آریل هستند.
- اسیدهای چرب در واقع اسیدهای آلیفاتیک دارای زنجیرهای بلند هستند.

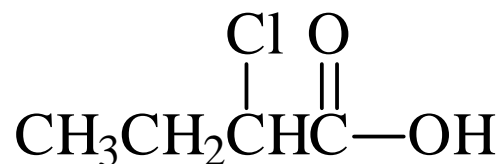
=>



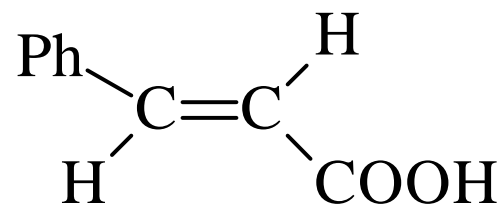
نام IUPAC



- -e را از alkane برداشته و -oic acid را جایگزین میکنیم.
- کربن کربوکسیلیک اسید کربن شماره یک است.



2-chlorobutanoic acid

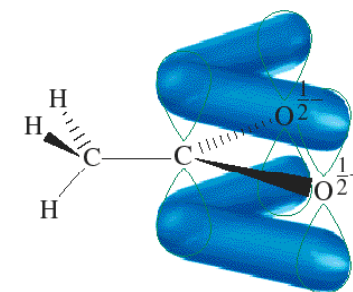


trans-3-phenyl-2-propenoic acid (cinnamic acid)

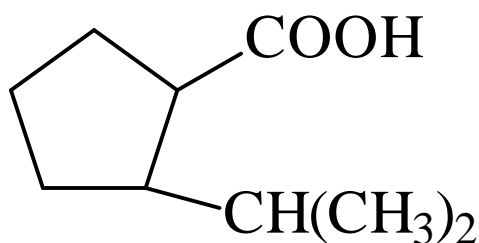
=>



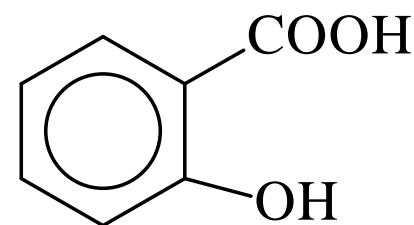
نام اسیدهای حلقوی



- سیکلوآلکان متصل به COOH - بصورت سیکلوآلکان کربوکسیلیک اسید نامگذاری میشود.
- اسیدهای آروماتیک بصورت بنزوئیک اسید نامگذاری میشوند.

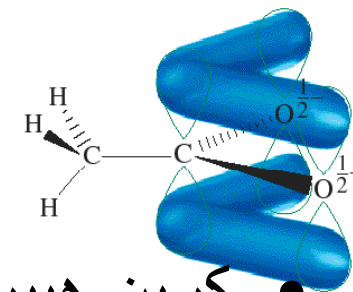


2-isopropylcyclopentanecarboxylic acid

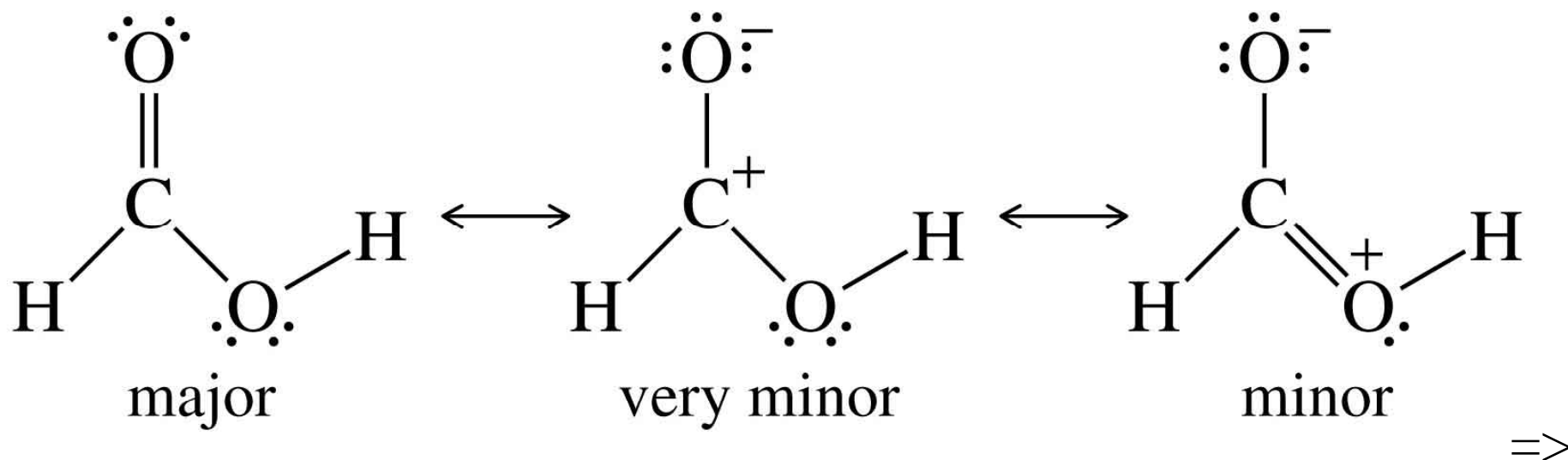


o-hydroxybenzoic acid
(salicylic acid)

ساختمان کربوکسیل

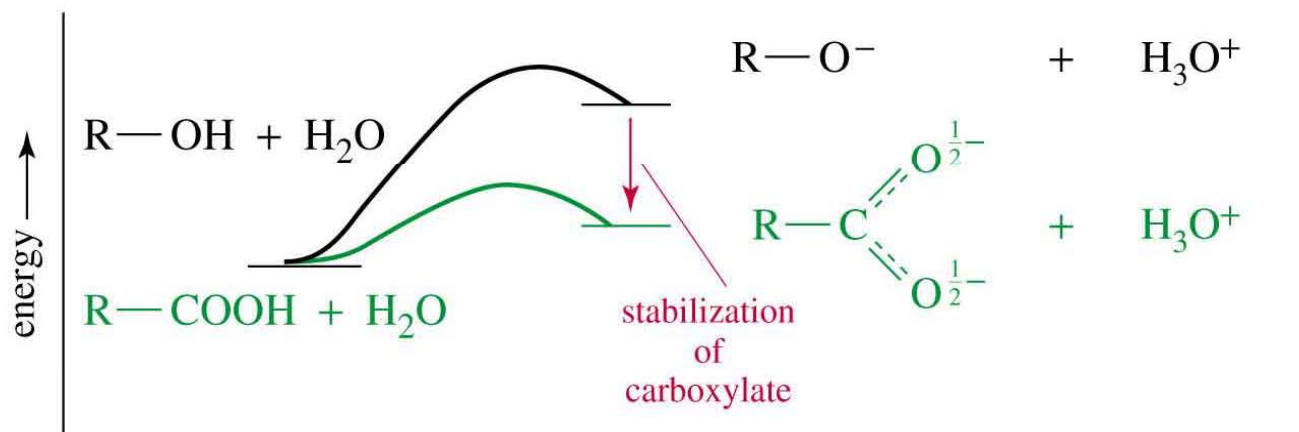
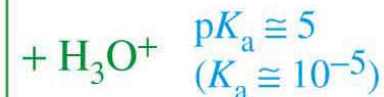
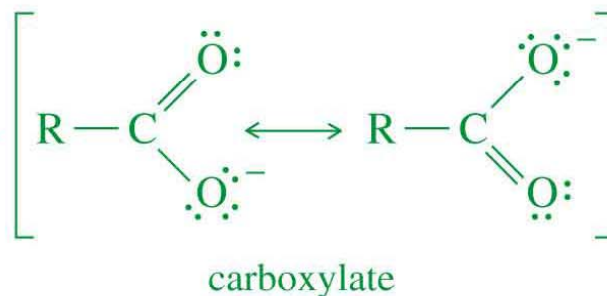
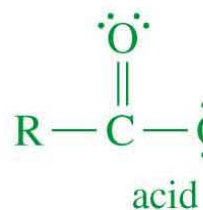
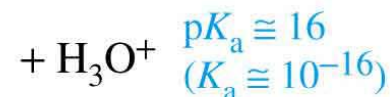
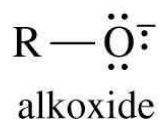
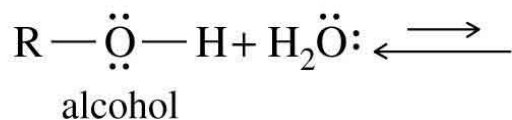
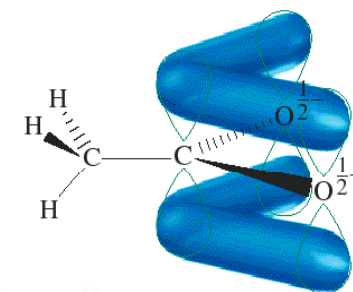


- کربن هیبریداسیون sp^2 دارد.
- زاویه پیوند نزدیک 120 درجه است.
- $-OH$ با $C=O$ بصورت پوشیده است اربیتالهای پی با اربیتالهای زوج الکترون غیر پیوندی اکسیژن همپوشانی دارد.

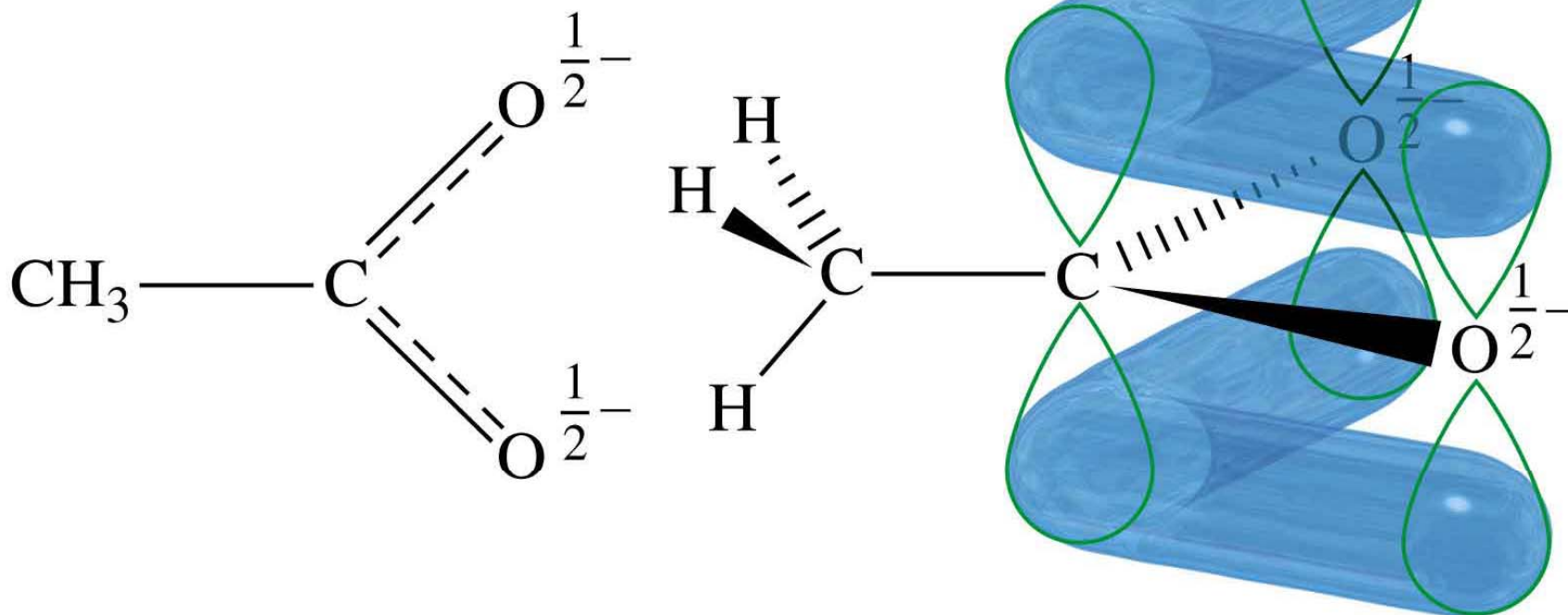
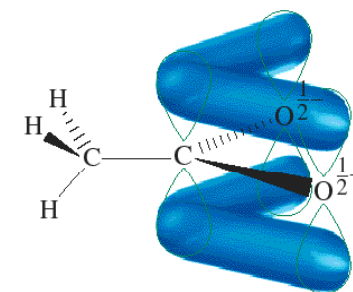




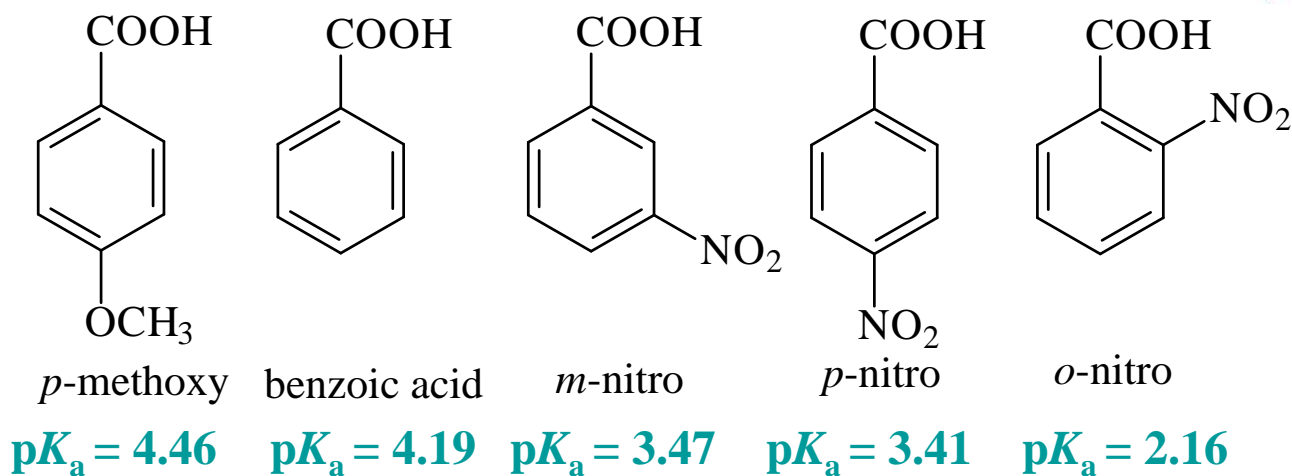
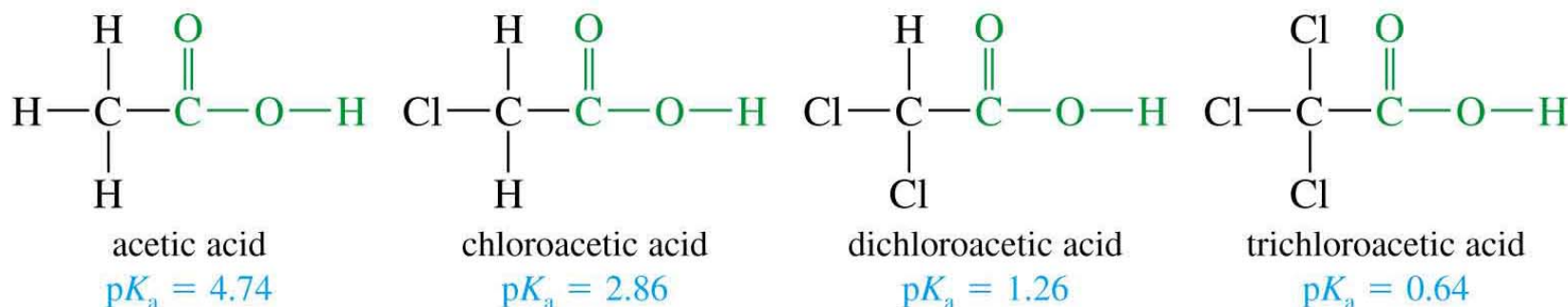
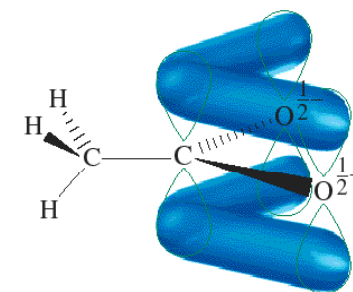
اسیدیته



پایداری رزونانسی

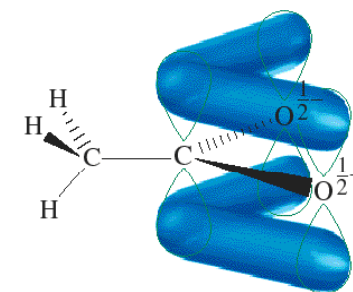


اثرات استخلاف روی اسیدیته

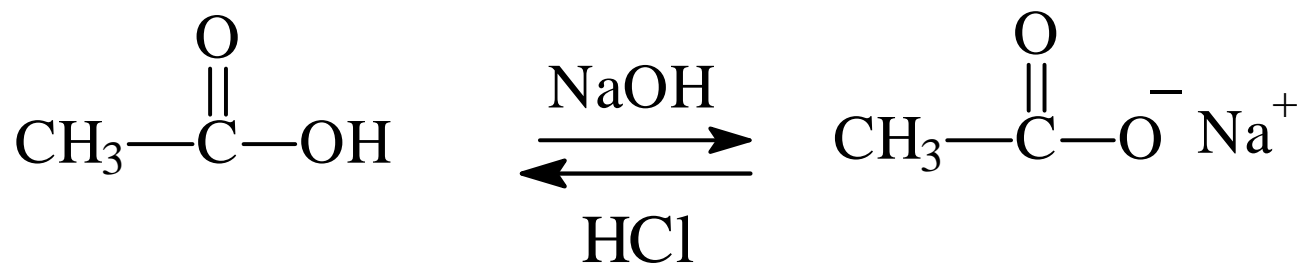




نمک های کربوکسیلیک اسید

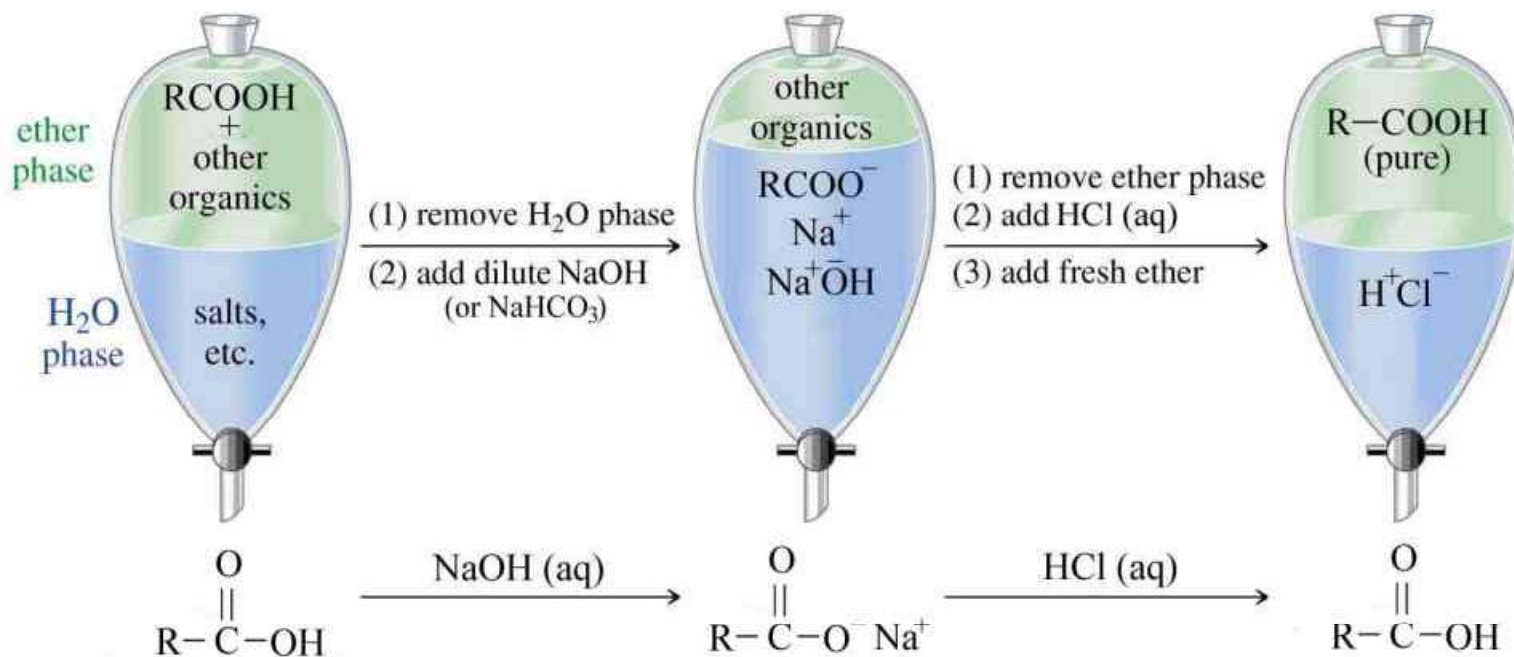
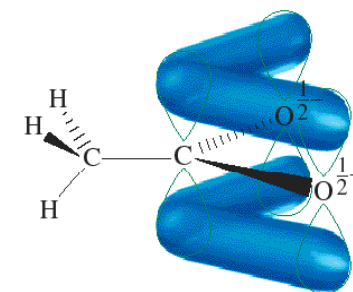


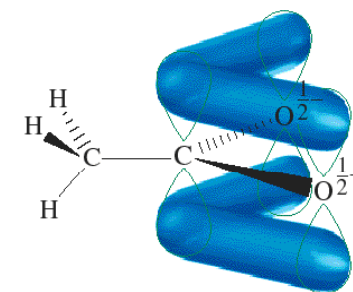
- هیدروکسید سدیم پروتون را برای تشکیل نمک جدا میکند.
- جدا کردن اسید قوی مانند HCl دوباره ایجاد کربوکسیلیک اسید مینماید.



=>

خالص سازی اسید





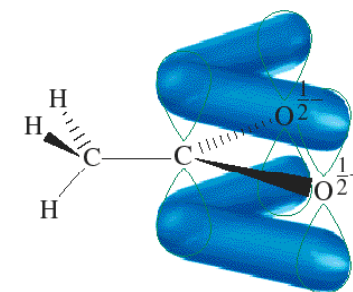
مروری بر روشهای تهیه

- اکسیداسیون الکلهای نوع اول و آلدئیدها با کرومیک اسید.
- شکستن آلکنها با پرمنگنات داغ به شرط وجود حد اقل یک هیدروژن روی پیوند دوگانه.
- آلکیل بنزن با پرمنگنات داغ یا کرومیک اسید داغ به بنزوئیک اسید اکسید میشود.

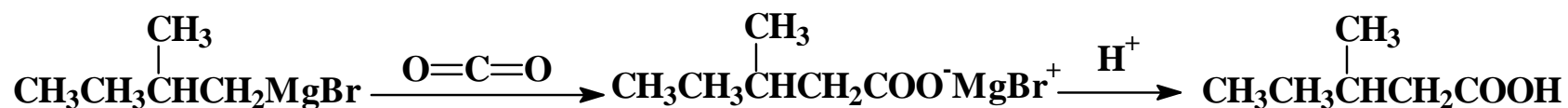
⇒



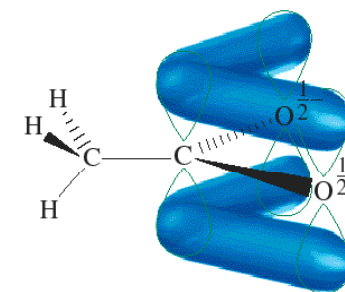
سنتز گرینیارد



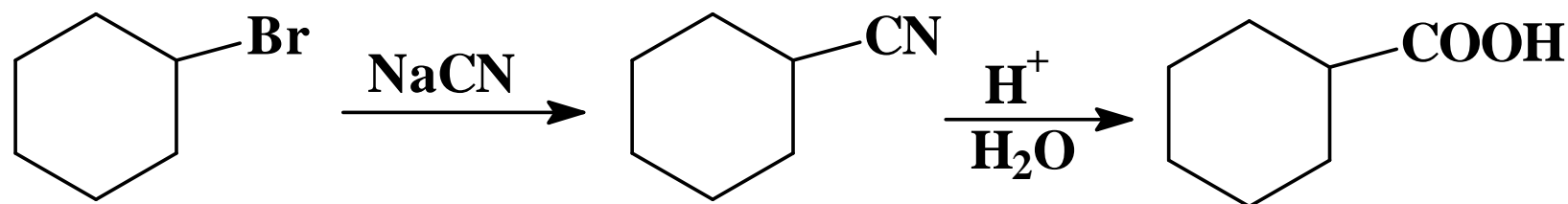
معرف گرینیارد + CO₂ تولید نمک کربوکسیلیک اسید میکند.



هیدرولیز نیتریل

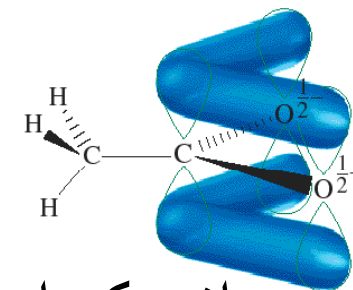


اسید یا باز باعث هیدرولیز نیتریلها به کربوکسیلیک اسید میشوند.

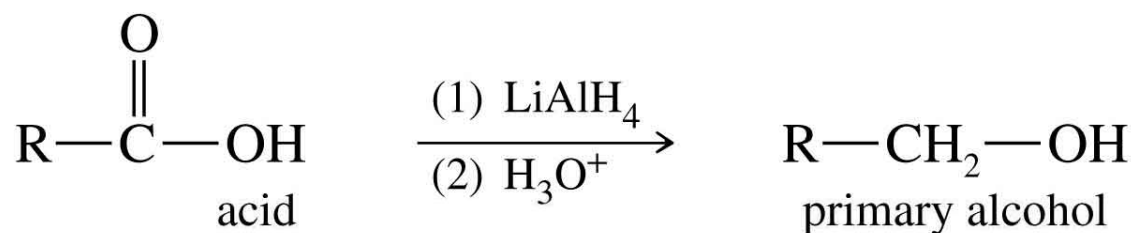




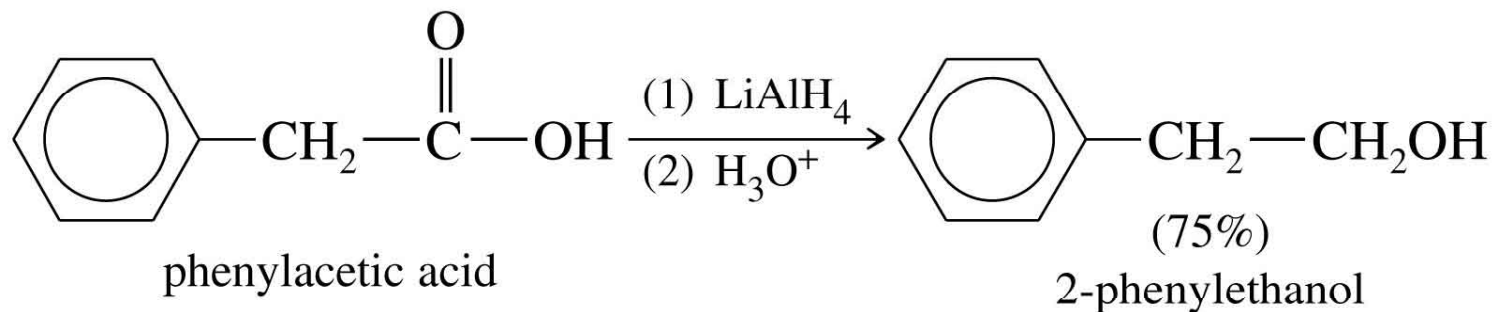
احیاء به الکل نوع اول



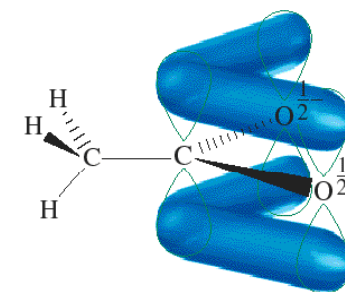
- از یک احیاءکننده قوی استفاده میشود LiAlH_4 .
- بوران BH_3 در THF کربوکسیلیک اسیدها را به الکلها احیاء میکند در صورتی که کتونها در این شرایط احیاء نمیشوند.



مثال



مشتقات اسیدها

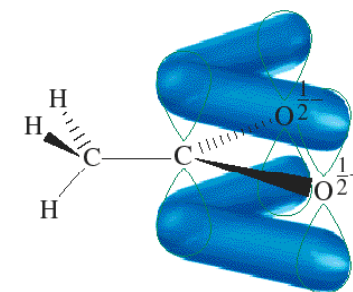


● گروه متصل به کربن آسید مشخص کننده گروه عاملی ترکیب است:

- کربوکسیلیک اسید, -OH
- اسید کلرید, -Cl
- استر, -OR'
- آمید, -NH₂

● این گروه‌های عاملی از طریق واکنش جانشینی نوکلئوفیلی آسیدی بهم تبدیل میشوند.

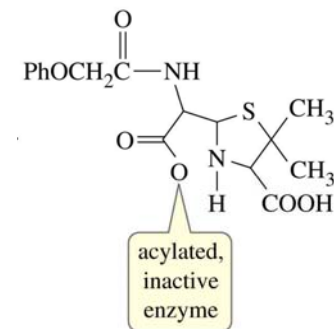
⇒



پایان فصل هفتم



شمی آلی 2



فصل هشتم

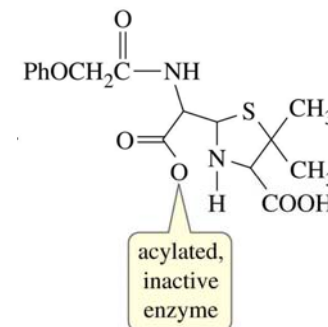
مشتقات کربوکسیلیک اسید

علی رضا بنایی

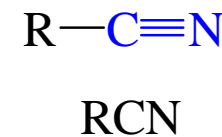
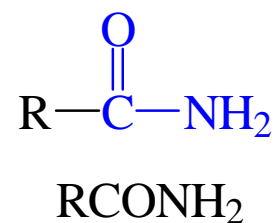
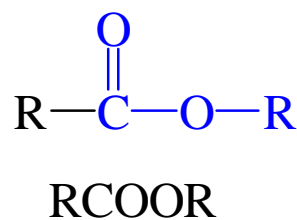
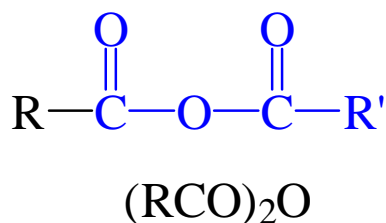
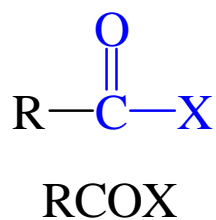
پیام نور اردبیل



مشتقات اسید



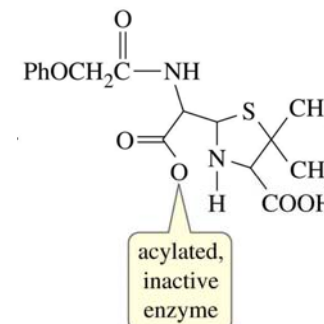
- همه مشتقات در محیط اسیدی یا بازی به کربوکسیلیک اسید هیدرولیز میشوند.
- استرها و آمیدها در طبیعت به وفور وجود دارد.



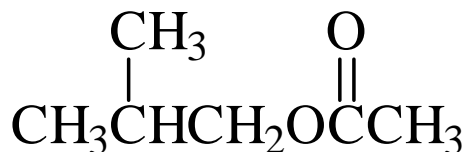
=>



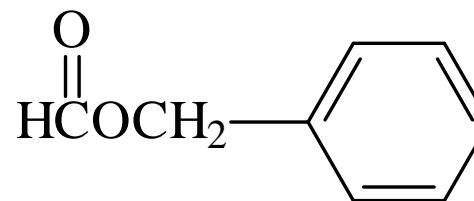
نامگذاری استرها



- استرها بصورت *alkyl carboxylate* نامگذاری میشوند.
- آلکیل از الکل و کربوکسیلات از کربوکسیلیک اسید گرفته میشود.



isobutyl acetate
2-methylpropyl ethanoate

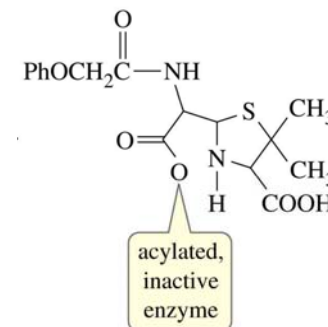


benzyl formate
benzyl methanoate

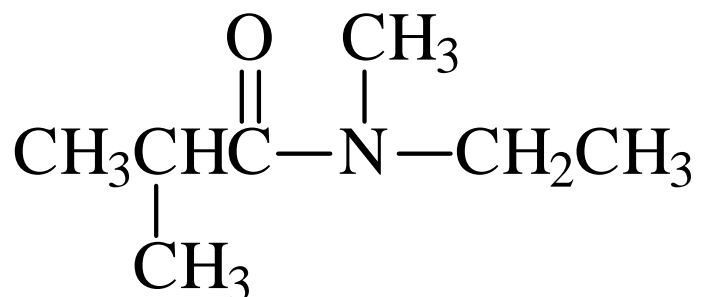
=>



نامگذاری آمیدها



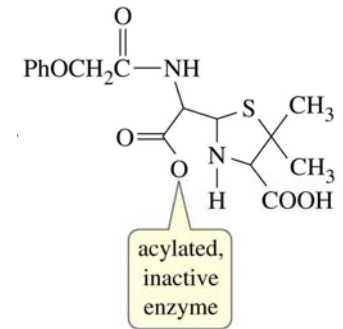
- برای آمید نوع اول -ic یا -oic acid را از نام کربوکسیلیک اسید برداشته و -amide اضافه میشود.
- برای آمیدهای نوع 2 و 3 گروههای الکیل متصل به نیتروژن بعد از N- آورده میشود.



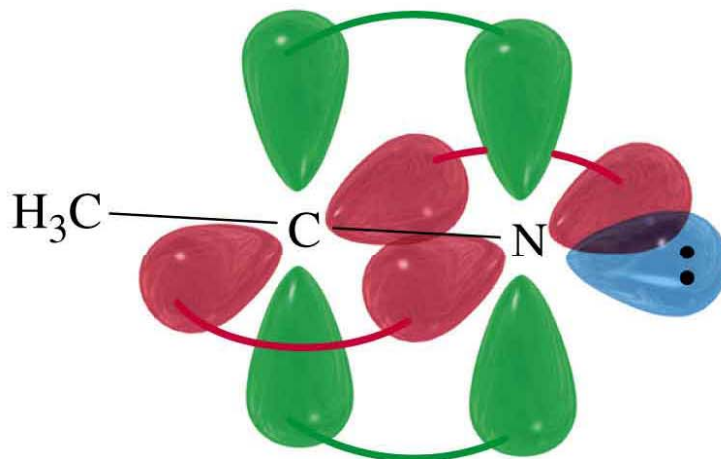
N-ethyl-*N*,2-dimethylpropanamide

N-ethyl-*N*-methylisobutyramide

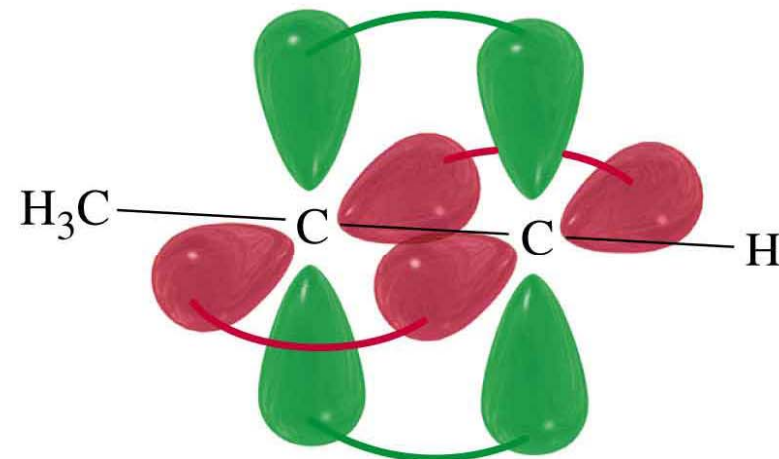
نیتریلها



- **-CN** به کربوکسیلیک اسید هیدرولیز میشود بنابراین جزو مشتقات اسیدهاست.



acetonitrile

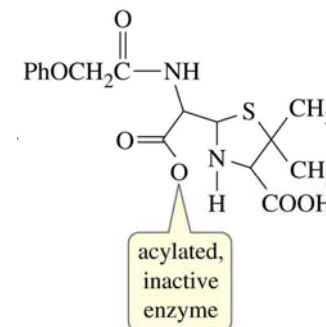


propyne

=>



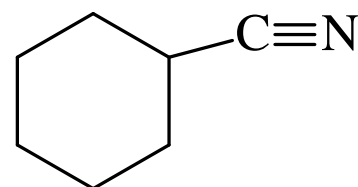
نامگذاری نیتریلها



- برای نامگذاری IUPAC به نام آلکان مربوطه nitrile اضافه میشود.
- نام متداول نیتریلها از کربوکسیلیک اسید گرفته میشود. جایگزینی -ic acid با -onitrile.



5-bromohexanenitrile
 δ -bromocapronitrile

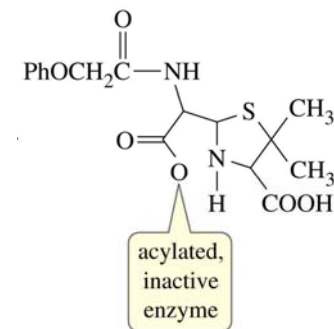


Cyclohexanecarbonitrile

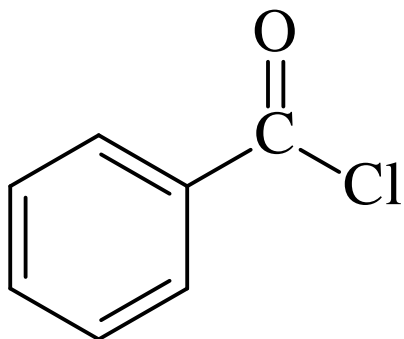
=>



اسید هالیدها



- از اسیدها فعالترند هالوژن دانسیته الکترونی را از کربونیل میگیرد.
- نامگذاری با جایگزینی $-ic\ acid$ با $-yl\ halide$ انجام میشود.



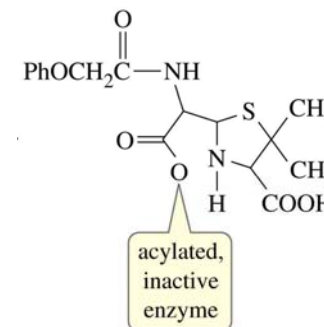
benzoyl chloride



3-bromobutanoyl bromide

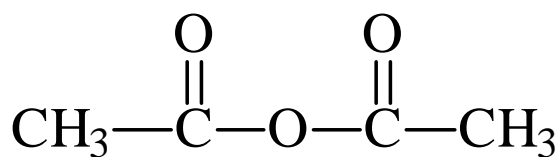
β -bromobutyryl bromide

=>

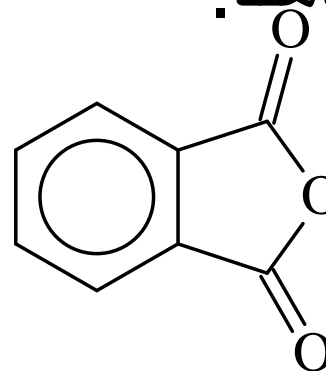


نامگذاری آنیدریدها

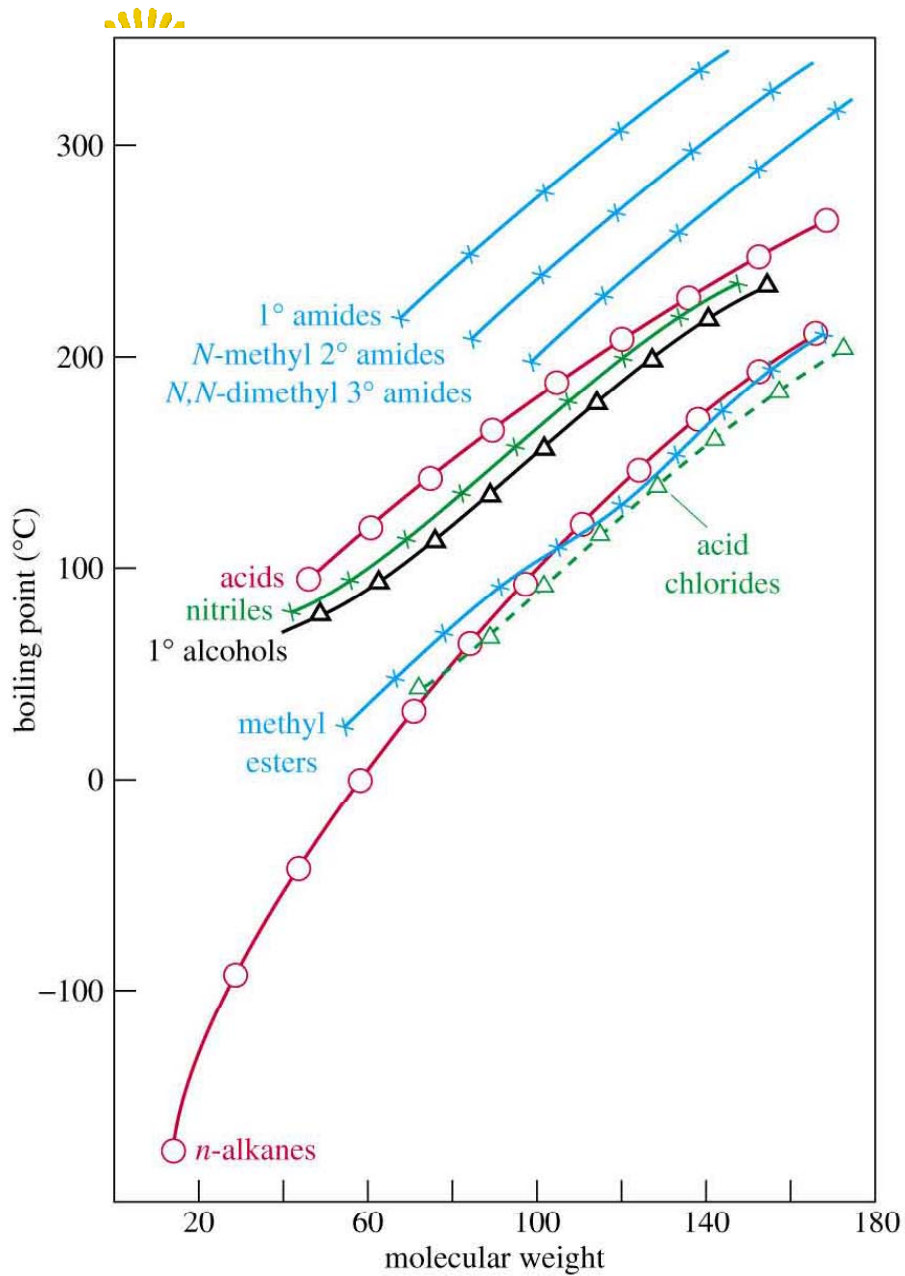
- کلمه acid را با anhydride جایگزین کنید.
- برای آنیدریدهای مخلوط از نام هر دو اسید استفاده شود.
- دی اسیدها اگر حلقه های 5 و 6 عضوی باشند تشکیل آنیدرید میدهند.



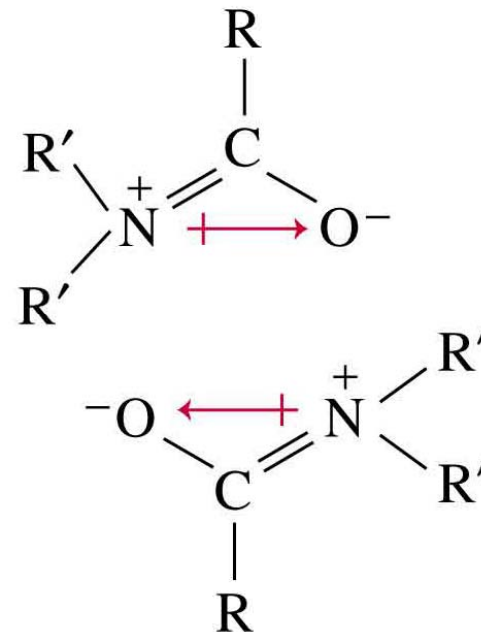
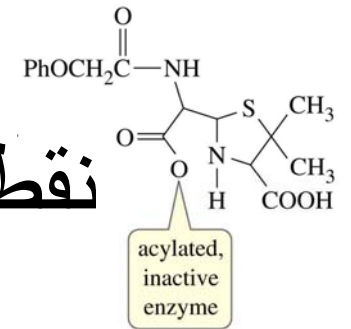
ethanoic anhydride
acetic anhydride



1,2-benzenedicarboxylic anhydride
phthalic anhydride =>



نقطه جوش

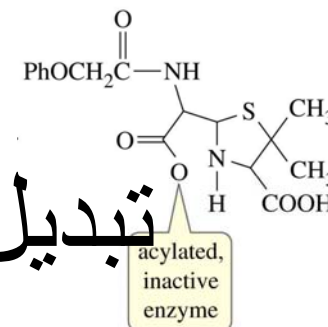


جذب بین مولکولی

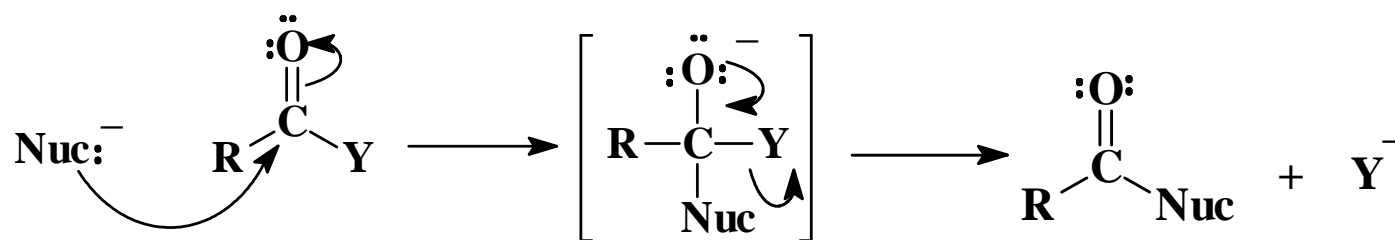
حتی آمیدهای نوع سوم
جذب قوی دارند



تبدیل داخلی مشتقات کربوکسیلیک اسید



- نوکلئوفیل به کربونیل اضافه شده تشکیل حدواسط چهار وجهی میدهد.
- گروه خارج شونده خارج و $C=O$ دوباره تشکیل میشود.

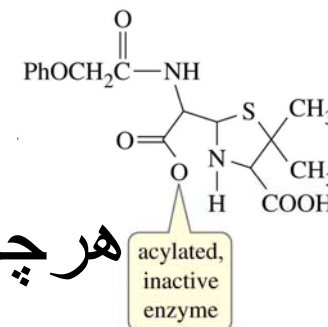


=>



فعالیت

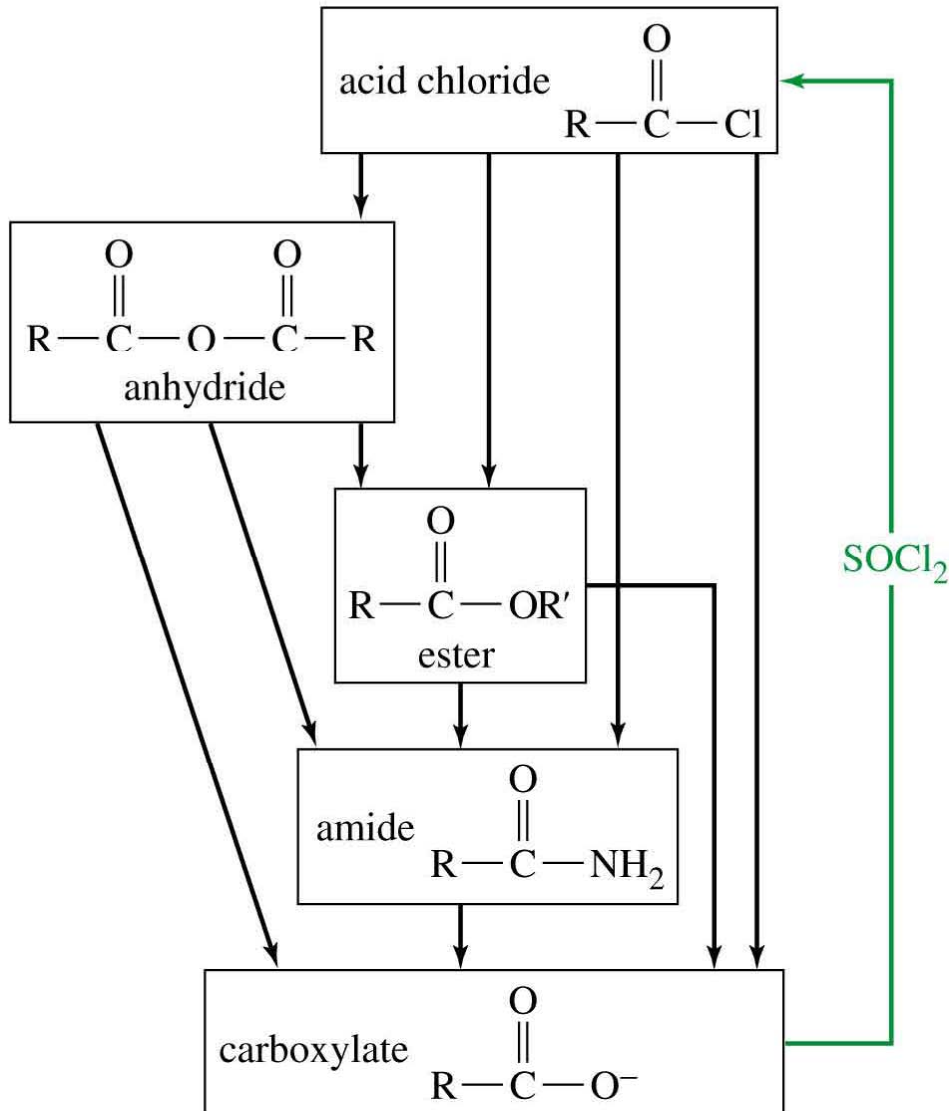
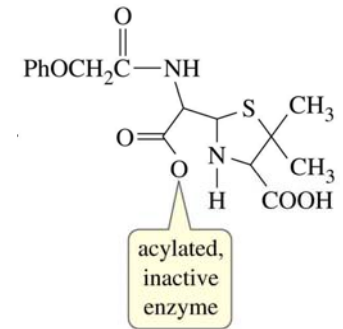
هرچه قدرت بازی گروه خارج شونده افزایش مییابد
فعالیت کاهش مییابد.



<i>Reactivity</i>	<i>Derivative</i>	<i>Leaving group</i>	<i>Basicity</i>
more reactive	acid chloride $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-Cl$	Cl^-	less basic
	anhydride $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R$	$-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-R$	
	ester $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-R'$	$-O-R'$	
	amide $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NH_2$	$-NH_2$	
less reactive	carboxylate $R-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O^-$	$-$	more basic

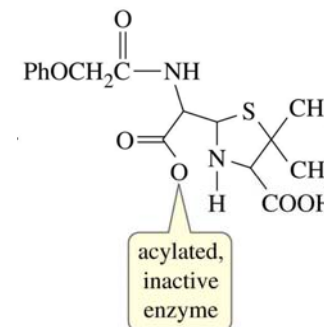
=>

تبدیل داخلی مشتقات

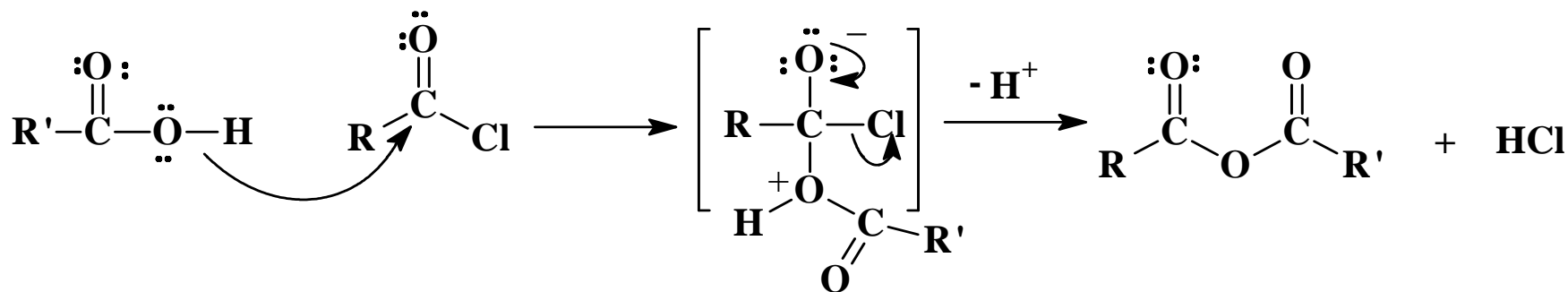


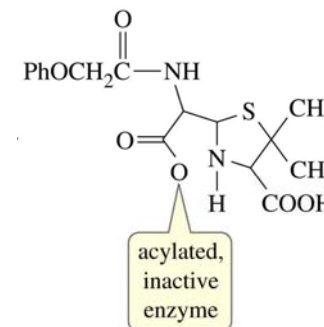
مشتقات فعالتر میتوانند به
مشتقات کم فعالتر تبدیل
شوند.

تبدیل اسید کلرید به انیدرید



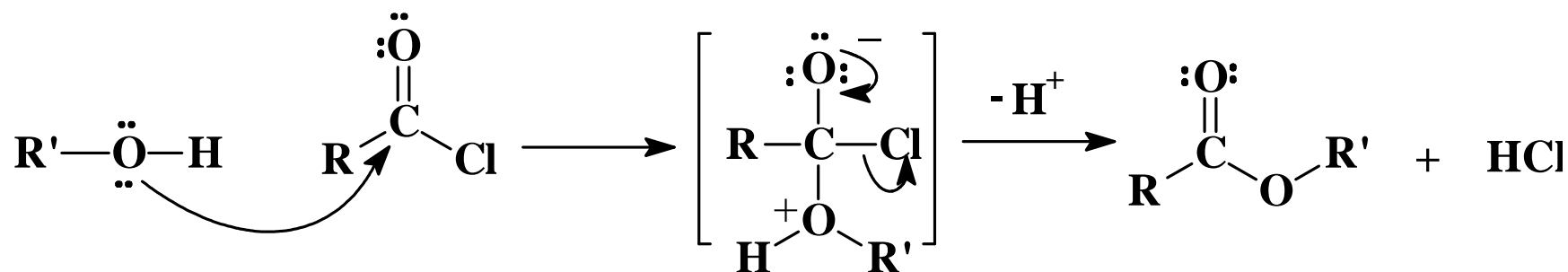
- اسید یا کربوکسیلات به $C=O$ حمله میکند.
- حدواسط چهار وجهی تشکیل میشود.
- یون کلرید خارج $C=O$ تشکیل و H^+ گرفته میشود.



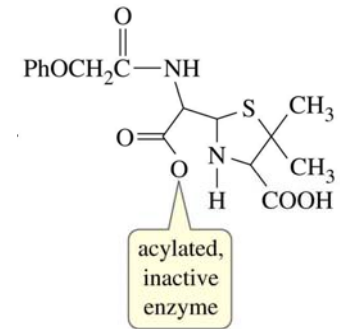


اسید کلرید به استر

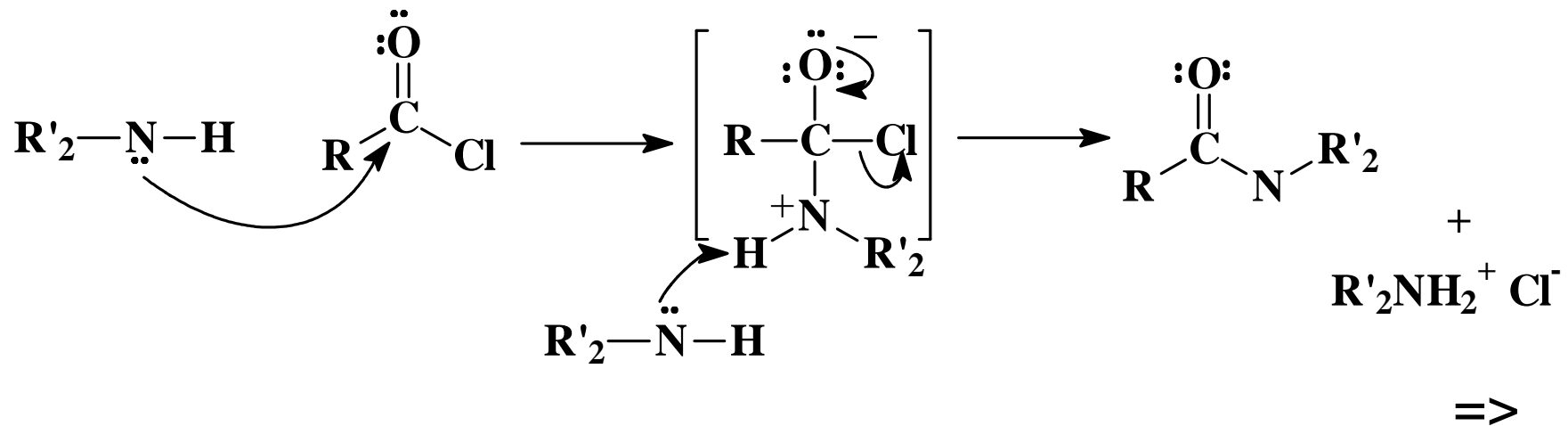
- الکل به کربونیل حمله میکند.
- حدواسط چهار تایی تشکیل میشود.
- یون کلرید خارج $C=O$ تشکیل و H^+ گرفته میشود.



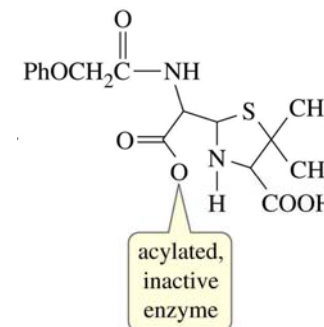
اسید کلرید به آمید



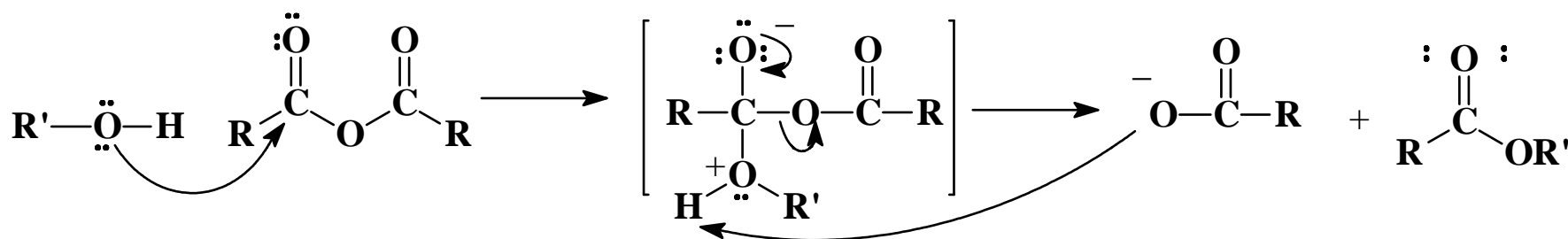
- آمونیاک ایجاد آمید نوع 1 میکند.
- آمین نوع 1 ایجاد آمید نوع 2 میکند.
- آمید نوع 2 ایجاد آمید نوع 3 میکند.



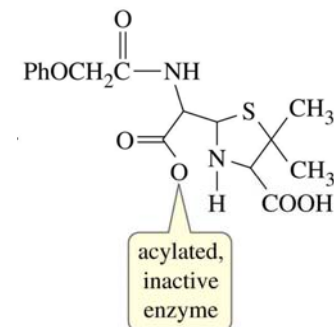
انیدرید به استر



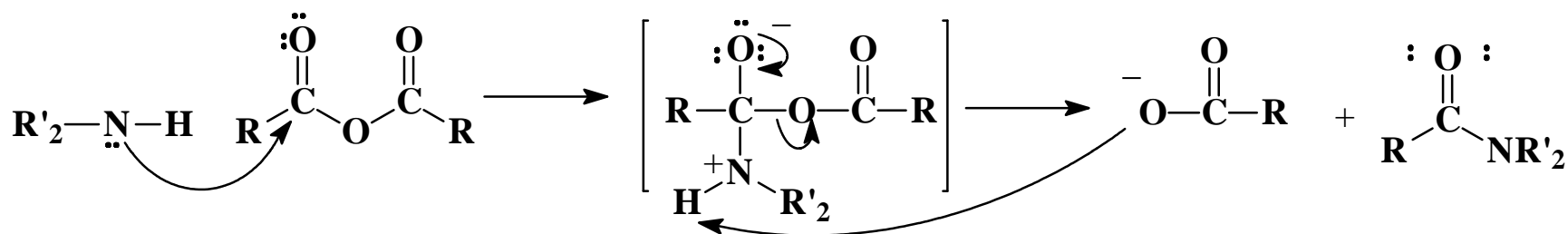
- الکل به $C=O$ انیدرید حمله میکند.
- حد واسط تتراهدرال تشکیل میشود.
- یون کربوکسیلات خارج $C=O$ دوباره تشکیل و H^+ جذب میشود.



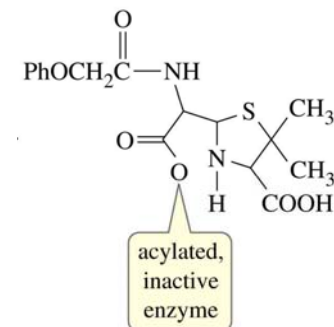
انیدرید به آمید



- آمونیاک ایجاد آمید نوع 1 میکند.
- آمین نوع 1 ایجاد آمید نوع 2 میکند.
- آمید نوع 2 ایجاد آمید نوع 3 میکند.

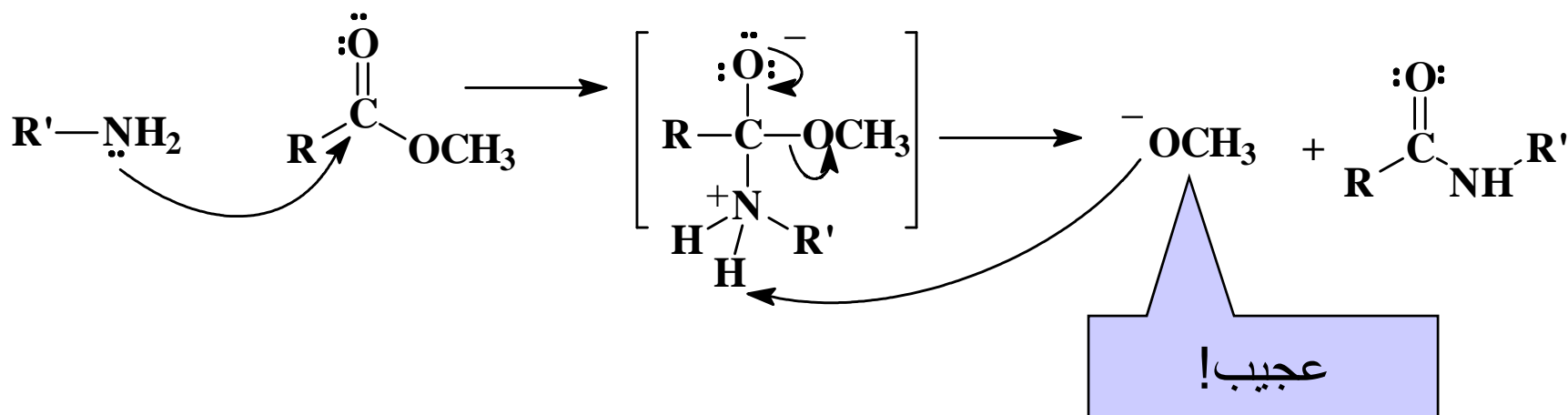


=>



استر به آمید

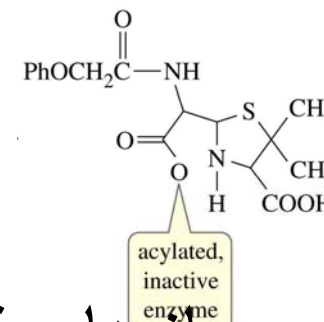
- نوکلئوفیل باید NH_3 یا آمین نوع 1 باشد.
- حرارت طولانی لازم دارد.



=>

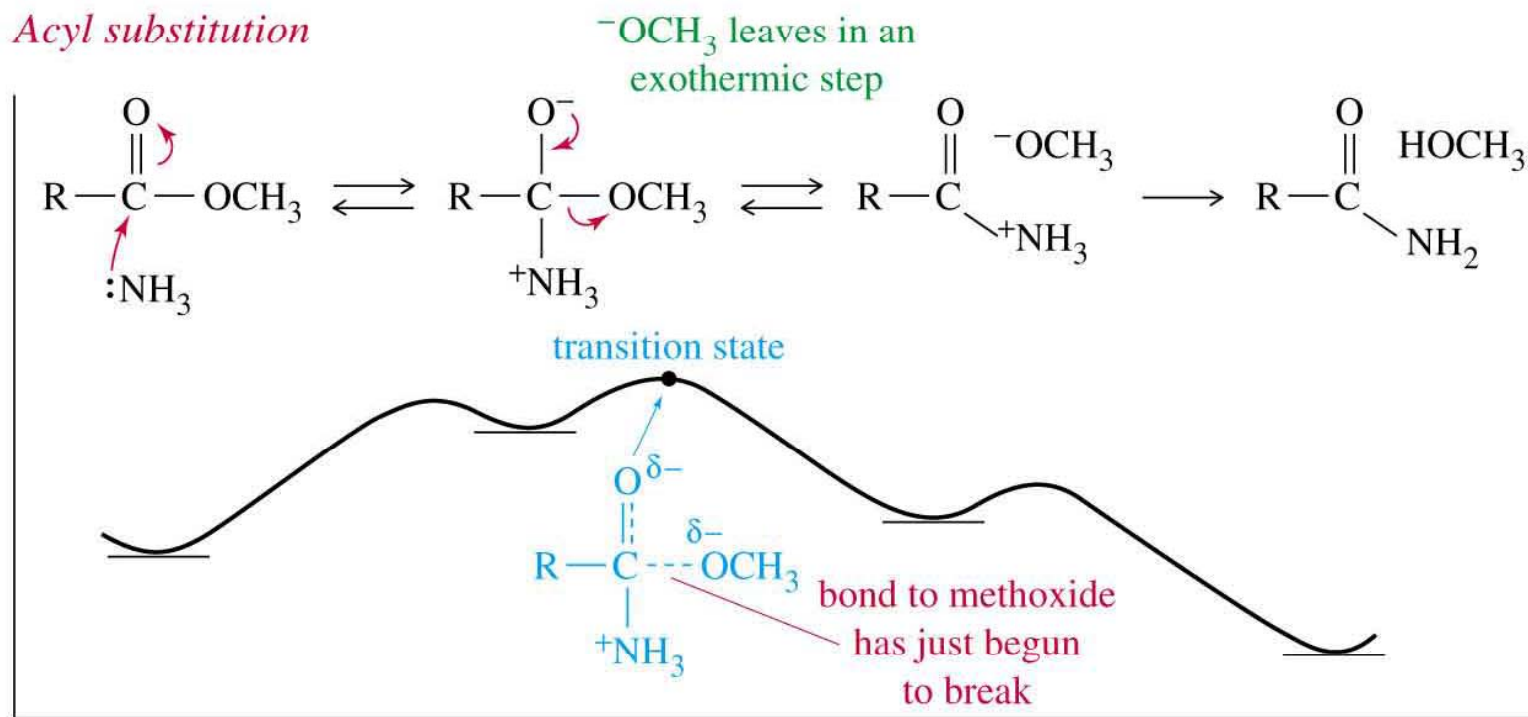


گروه‌های خارج شونده



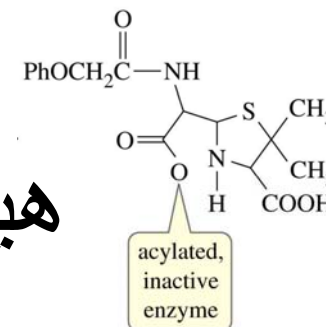
بازهای قوی گروه‌های خارج شونده خوبی نیستند مگر آنکه در مرحله گرمازا خارج شوند.

Acyl substitution

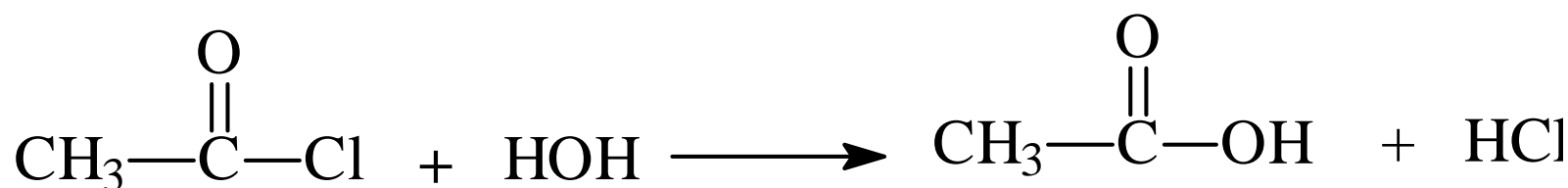




هیدرولیز اسید کلریدها و انیدریدها



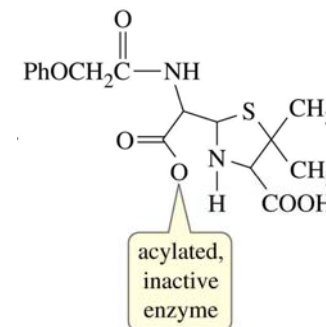
- هیدرولیز سریع انجام میشود حتی با رطوبت هوا و بون کاتالیزور اسیدی و بازی.
- معرف بایستی توسط رطوبت پروتونه شود.



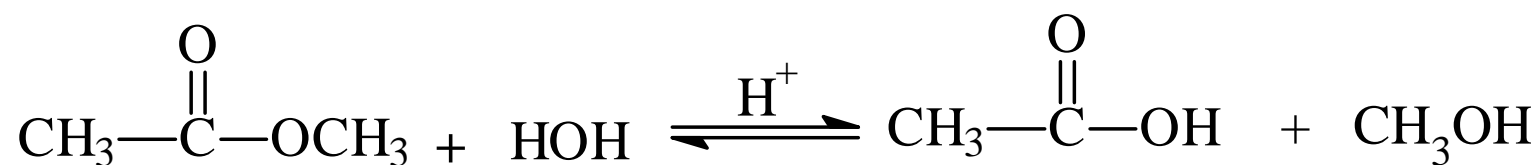
=>



هیدرولیز اسید به استر



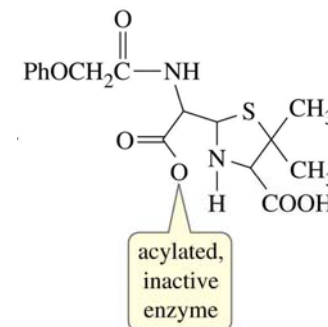
- عکس استری شدن فیشتر
- همه مراحل تعادلی
- آب به مقدار اضافی استفاده شود.



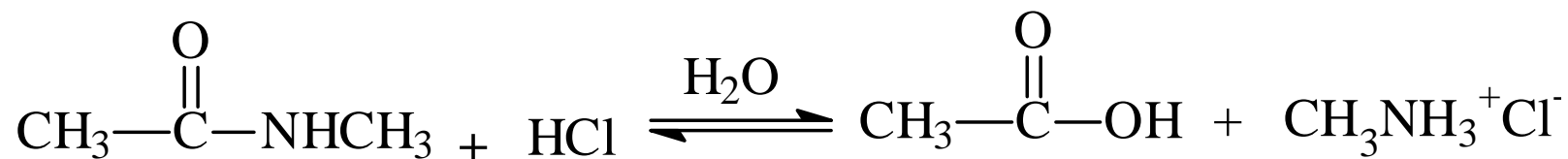
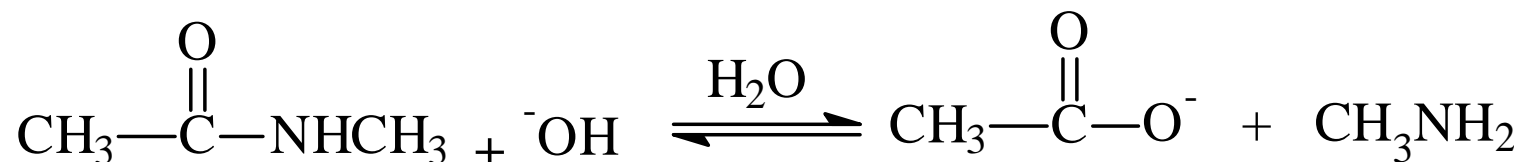
=>



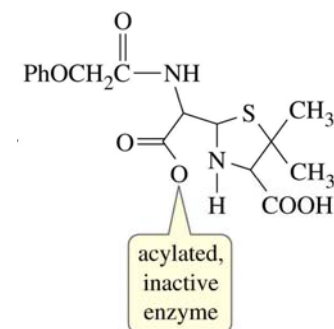
هیدرولیز آمیدها



حرارت طولانی با اسید 6 مولار یا سود 40% لازم دارد.

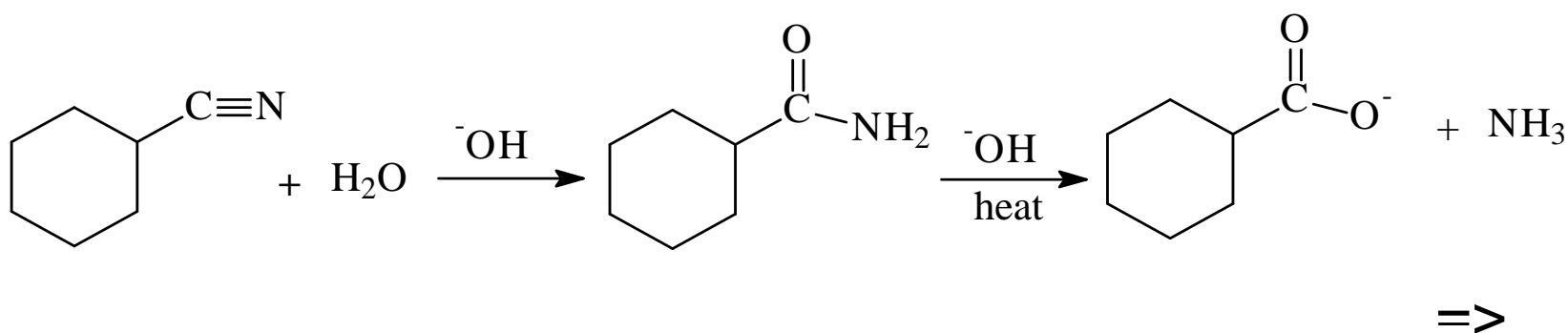


=>

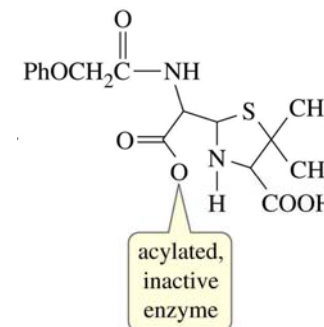


هیدرولیز نیتریل

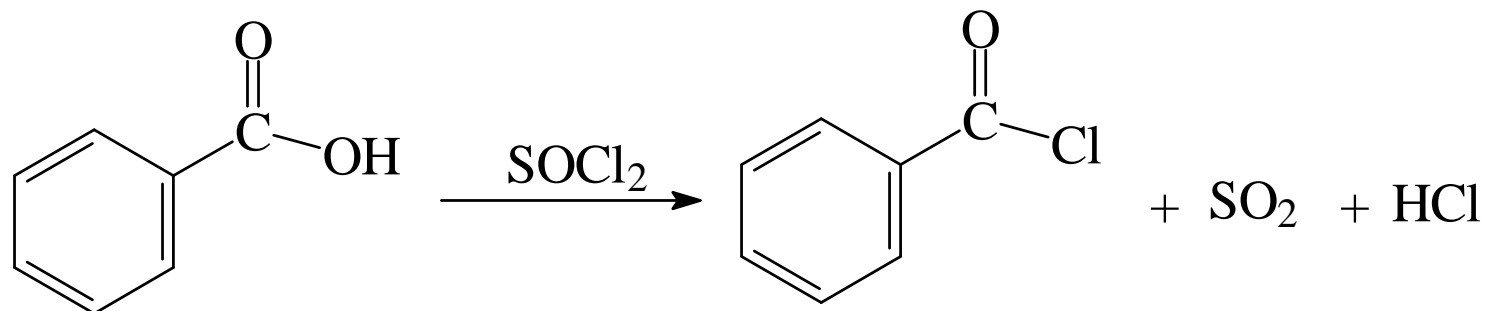
- در شرایط ملایم نیتریلها به آمید هیدرولیز میشوند.
- حرارت دادن در محیط های آبی از اسید یا باز نیتریلها رابه اسید هیدرولیز میکند.



سنتز اسید کلرید



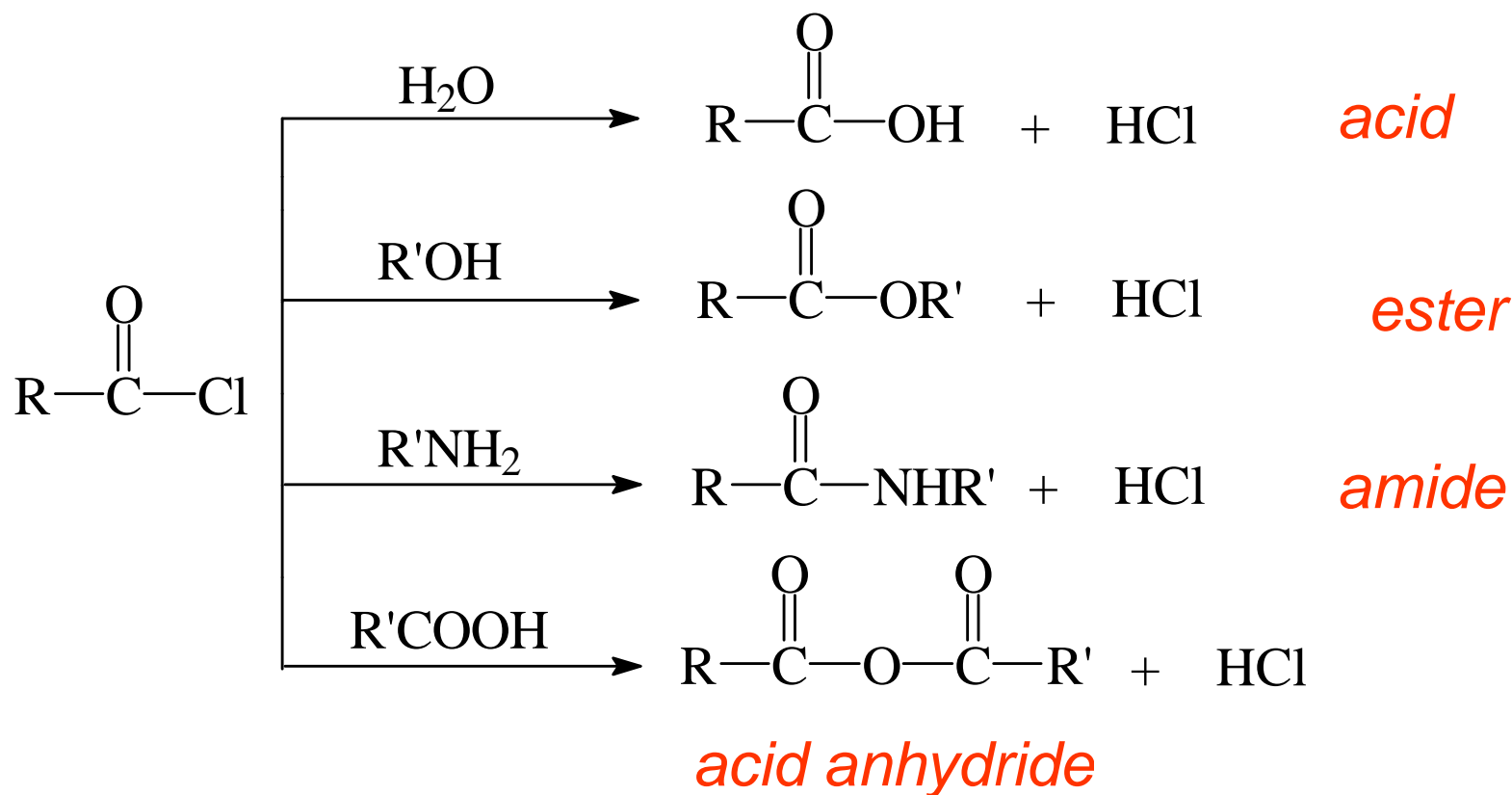
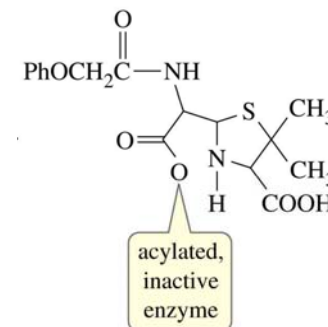
- از تیونیل کلرید SOCl_2 یا اگرایل کلرید $(\text{COCl})_2$ استفاده میشود.
- ایر محصولات گازی است.



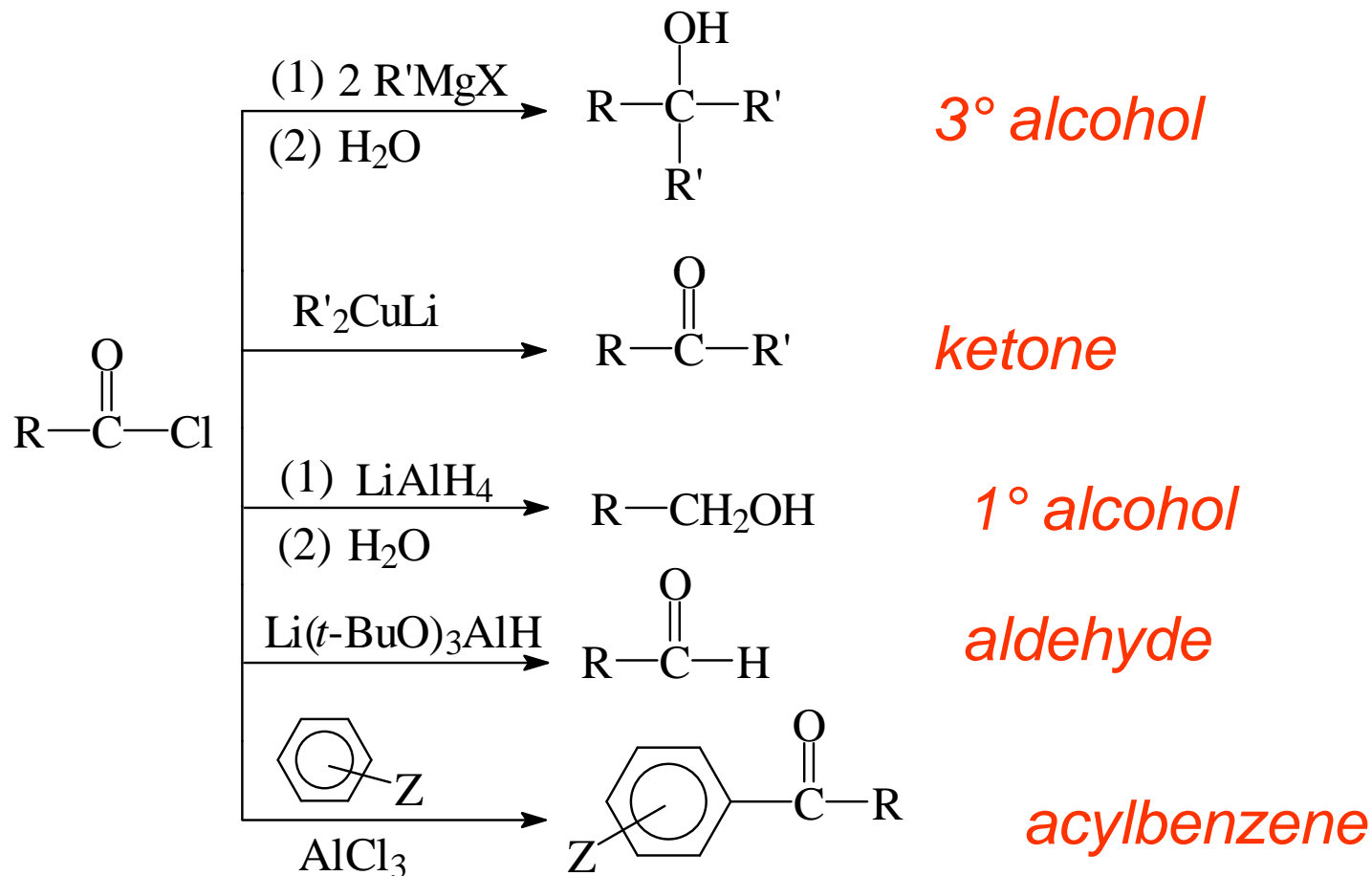
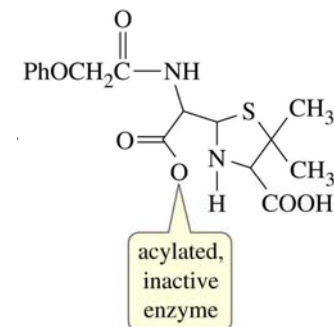
=>



واکنش‌های اسید کلریدها (1)

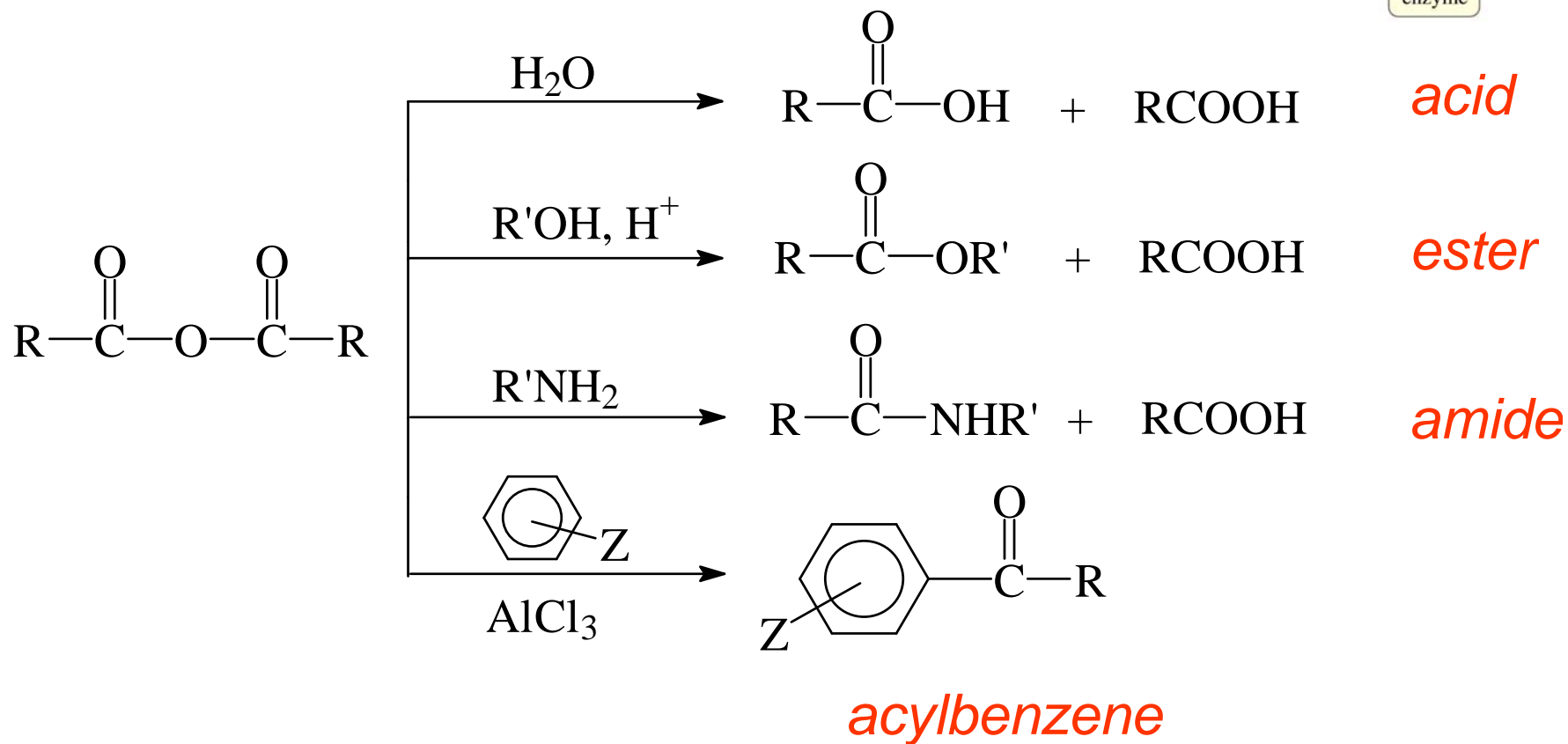
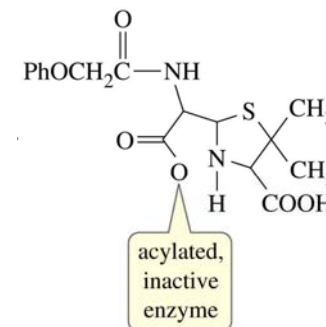


واکنشهای اسید کلریدها (2)



=>

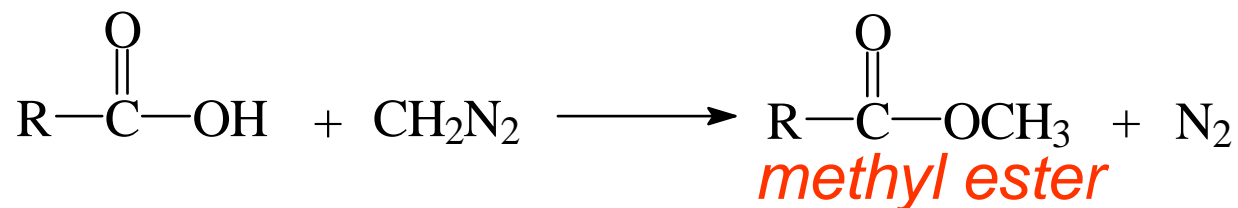
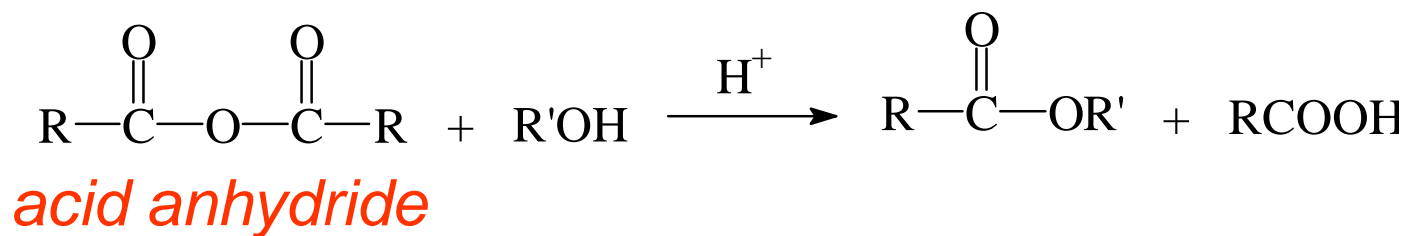
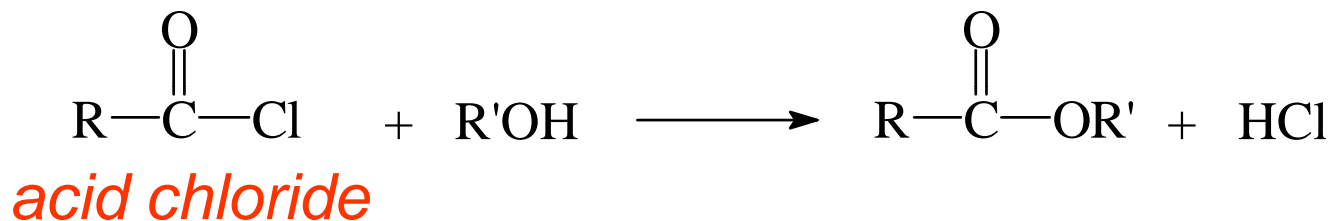
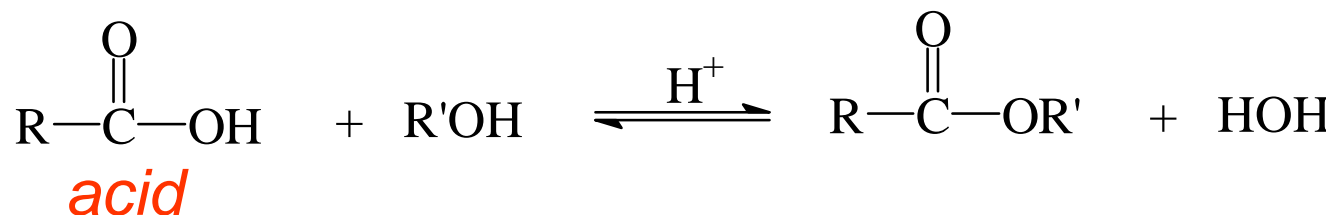
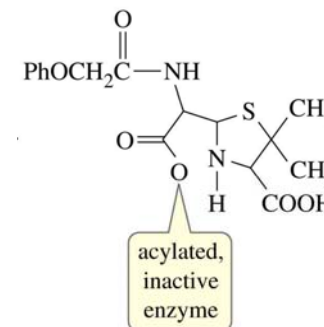
واکنش‌های انیدریدها



=>

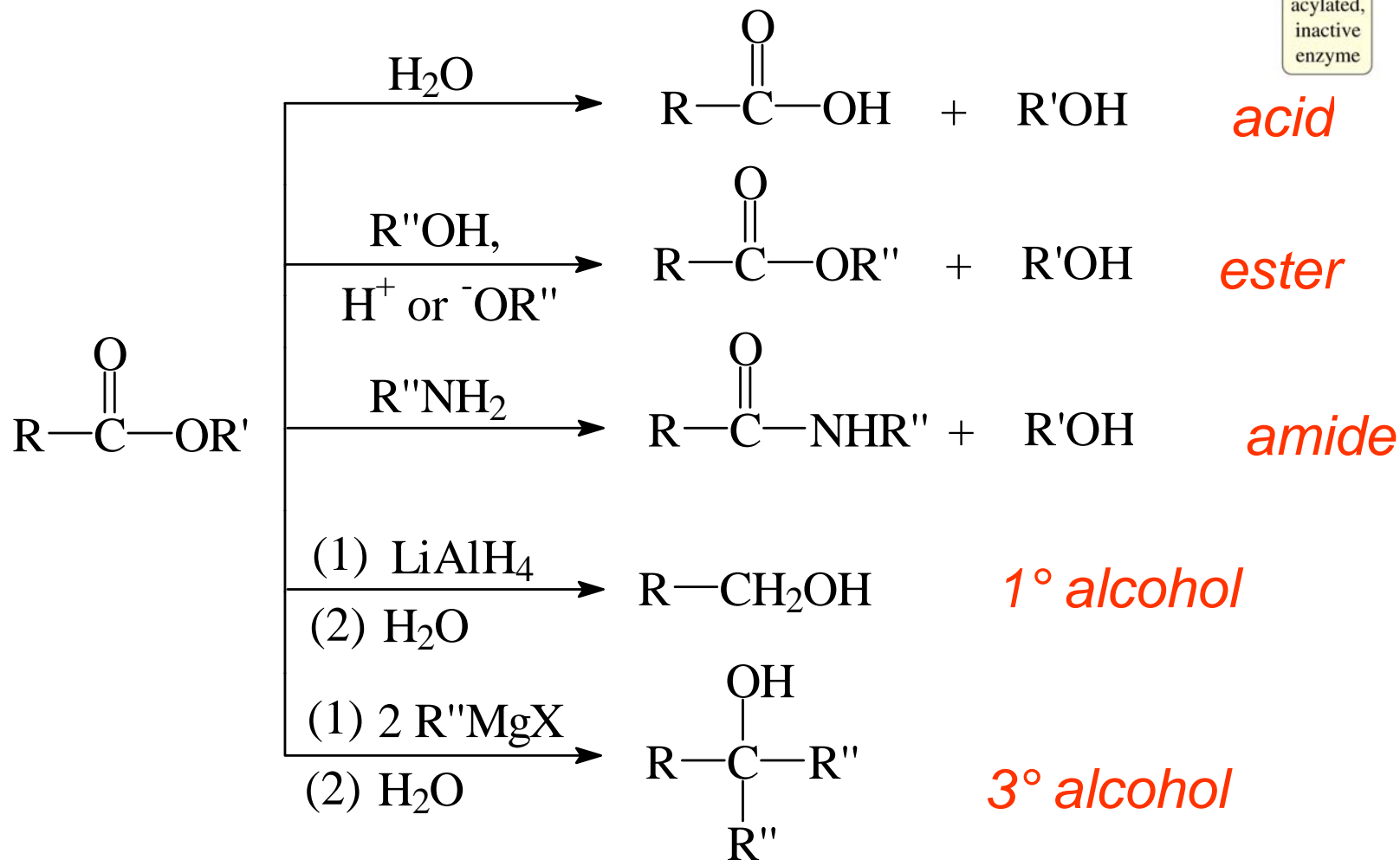
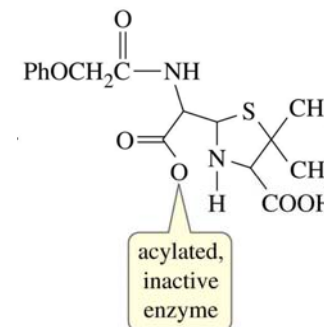


سنتز استرها



=>

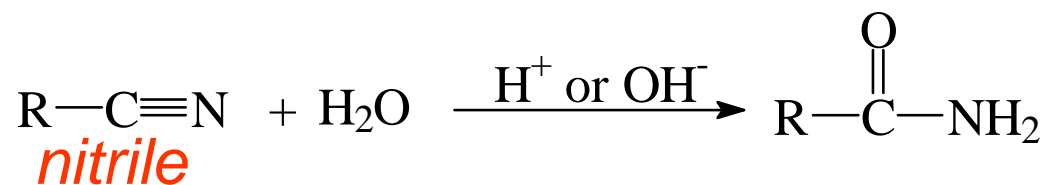
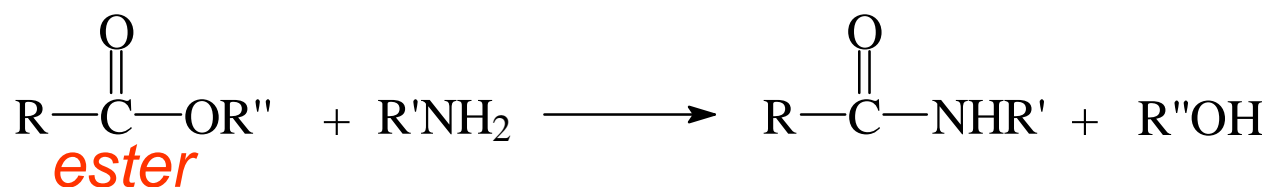
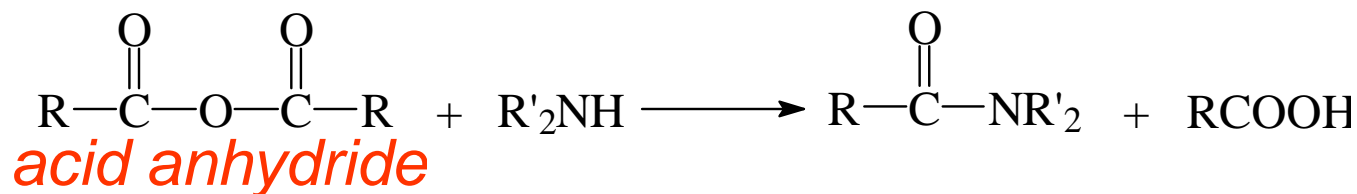
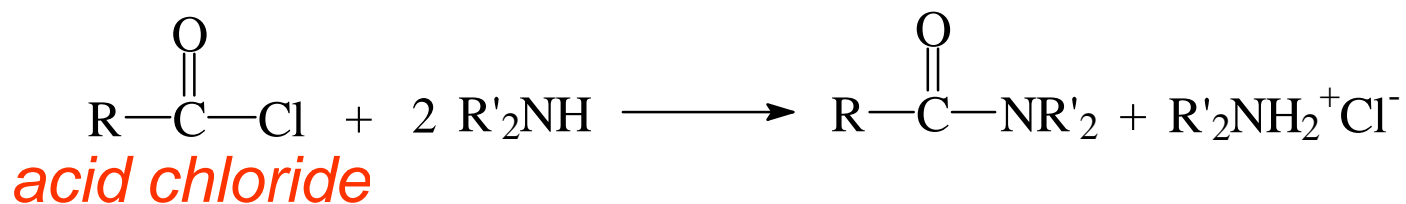
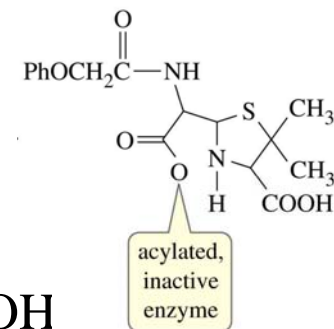
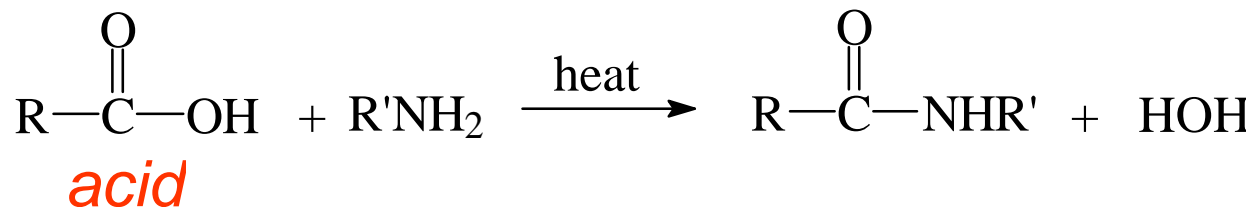
واکنش استرها



=>



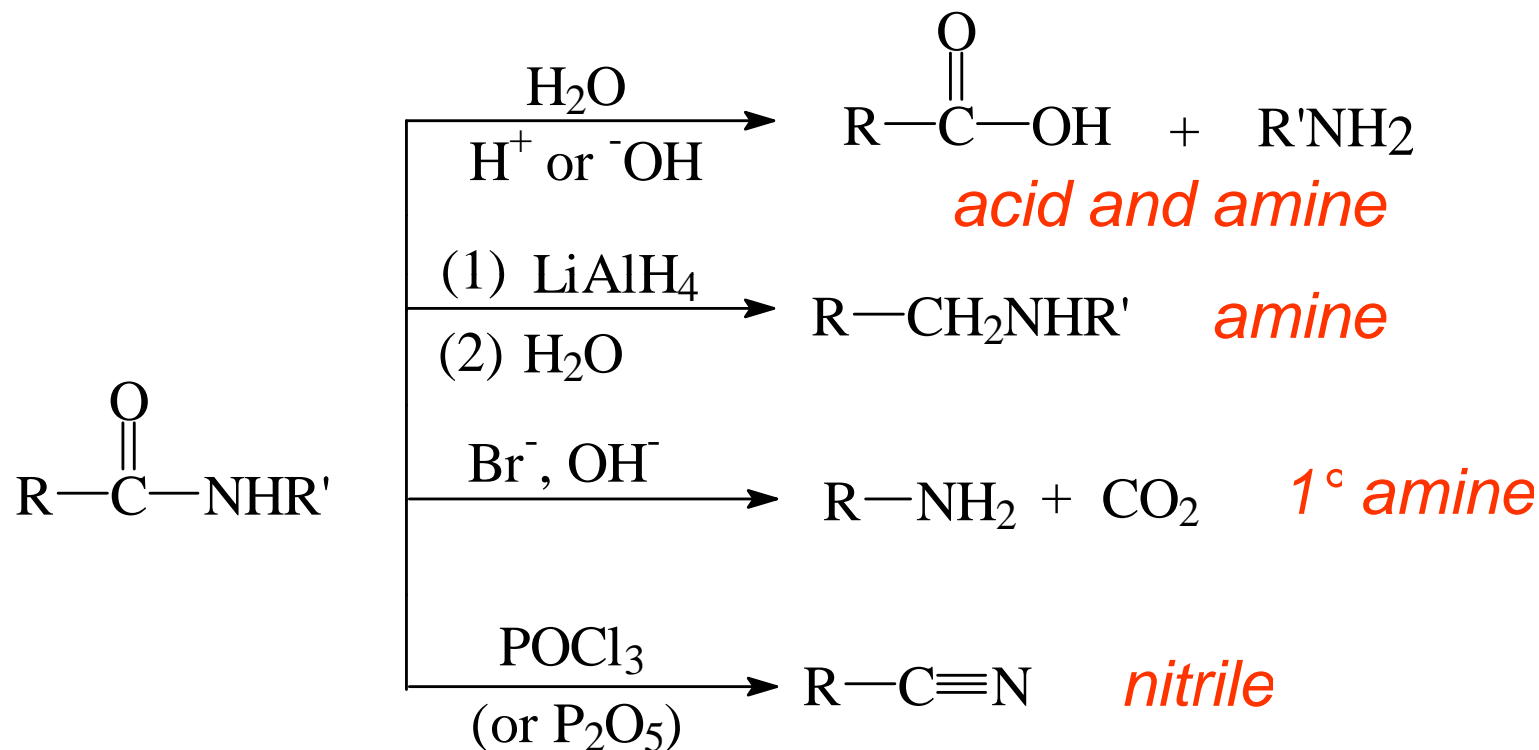
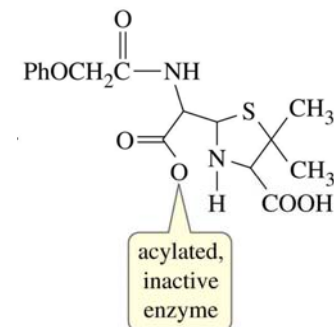
سنتز آمیدها



=>



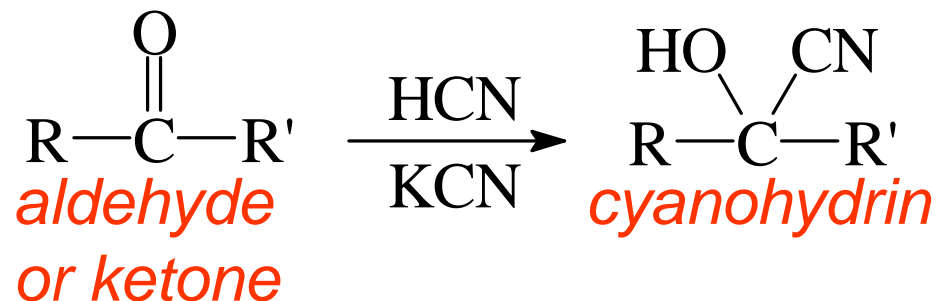
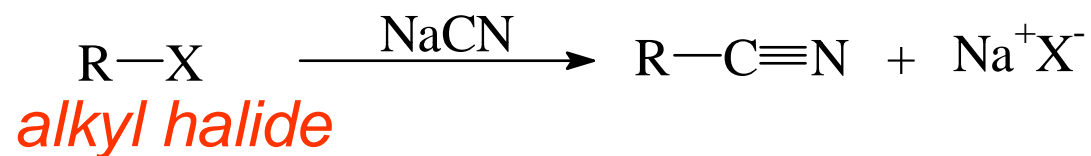
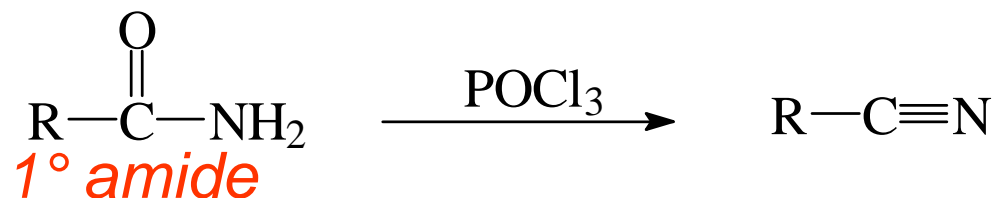
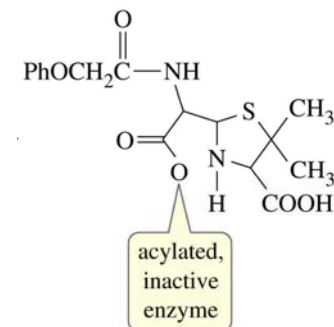
واکنش آمیدها



=>

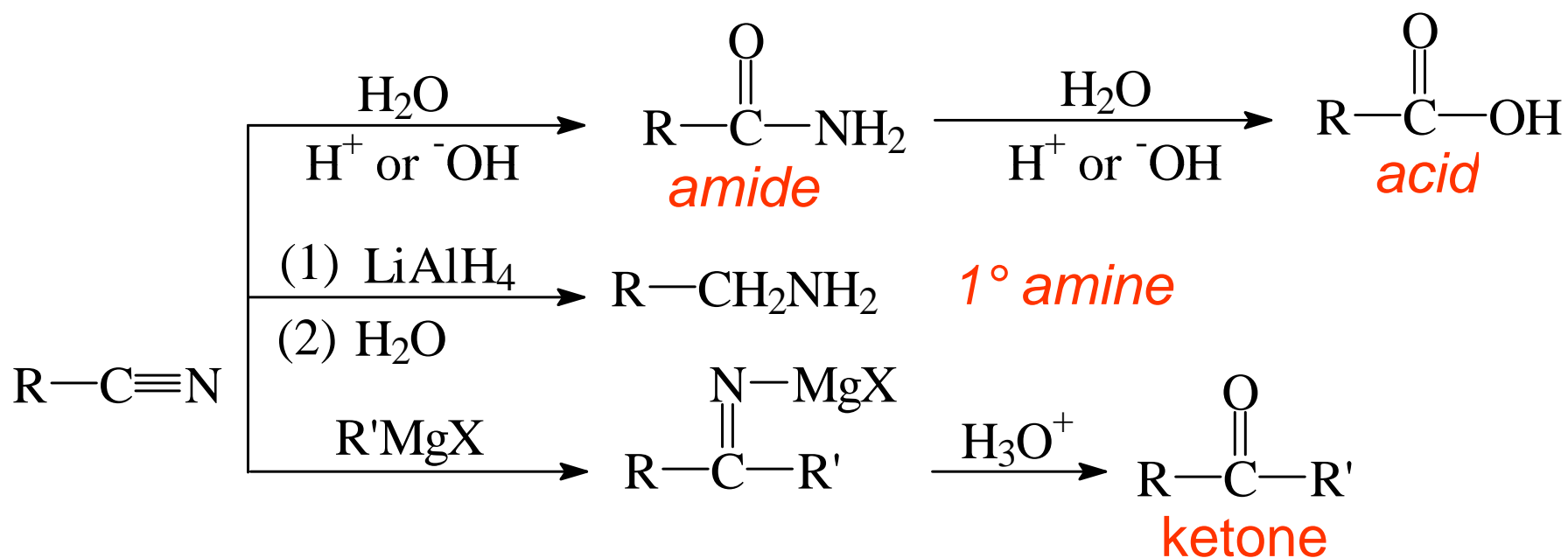
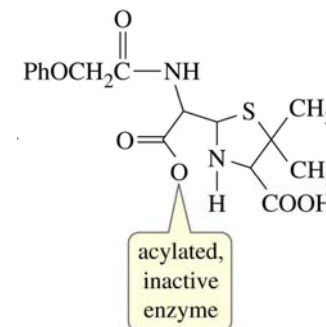


سنتز نیتریلها

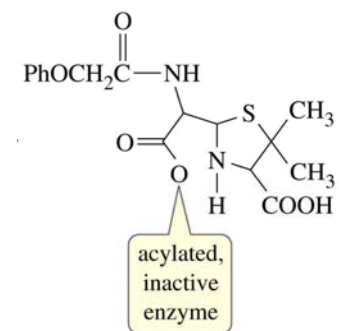


=>

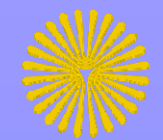
واکنش نیتریلها



=>

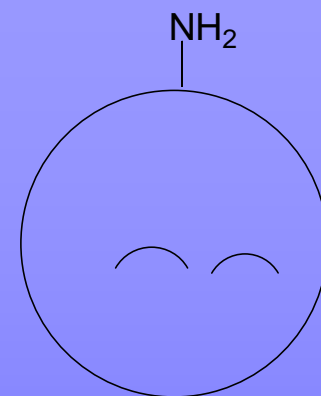


پایان فصل هشتم



دانشگاه پیام نور

شیمی آلی 2



فصل نهم آمین ها

علیرضا بنایی
پیام نور اردبیل

پیام نور اردبیل

www.salampnu.com

سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ نمونه سوالات پیام نور : بیش از ۱۱۰ هزار نمونه سوال همراه با پاسخنامه
- تستی و تشریحی
- ✓ کتاب ، جزوه و خلاصه دروس
- ✓ برنامه امتحانات
- ✓ منابع و لیست دروس هر ترم
- ✓ دانلود کاملاً رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

www.salampnu.com