

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

شیمی آلی (II)

درس نظری

تعداد واحد : 3

نام مولف : طیبه پرتوی

انتشارات : دانشگاه پیام نور

تهیه کننده : دکتر جلیل لاری

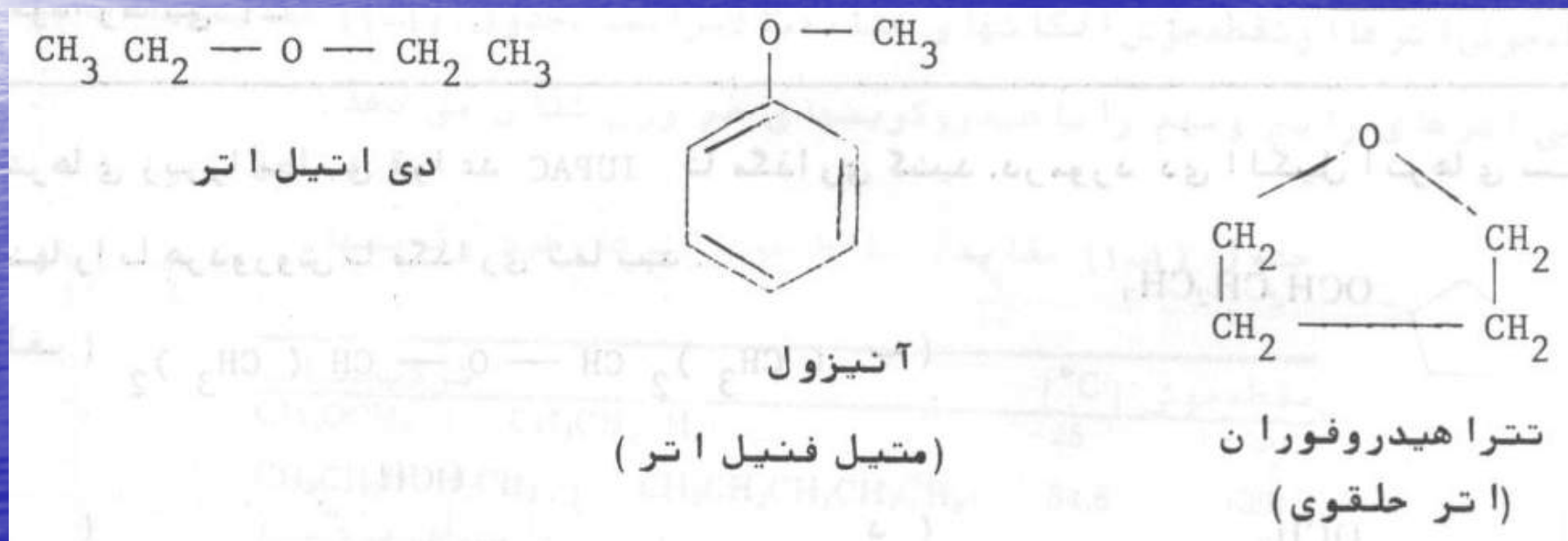
دانشگاه پیام نور – مرکز مشهد

● فصل اول

● اثرها

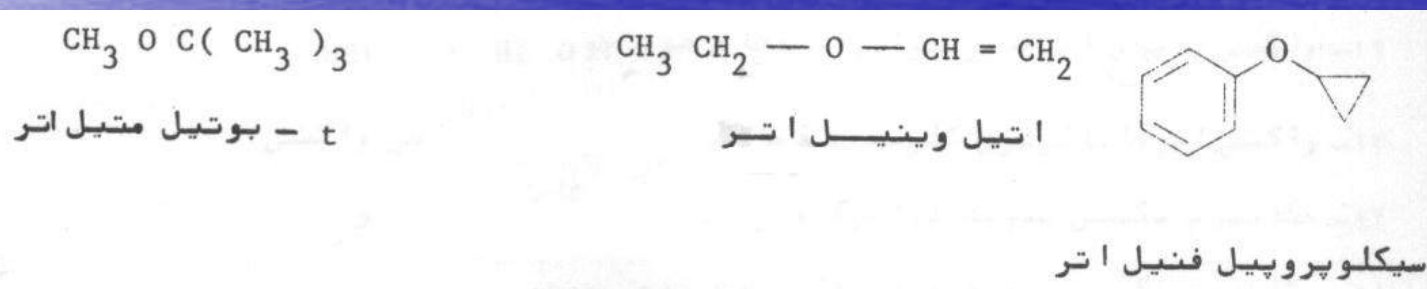
اترها

- ترکیباتی که در آن دوگروه آلی به یک یک اتم اکسیژن متصل هستند .

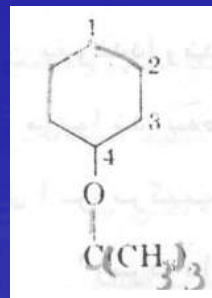
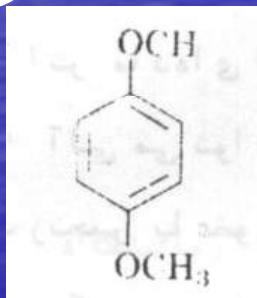


نامگذاری اترها

- دوسیستم از نظر IUPAC مجاز می باشد :
- 1- آوردن نام دو جزء آلی و سپس کلمه اتر

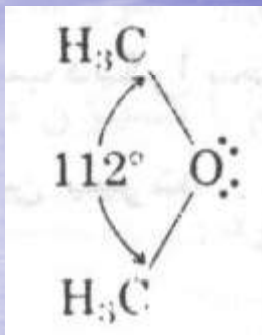


- 2- استخلاف آلكوكسى متصل به گروه اصلی



خواص اترها

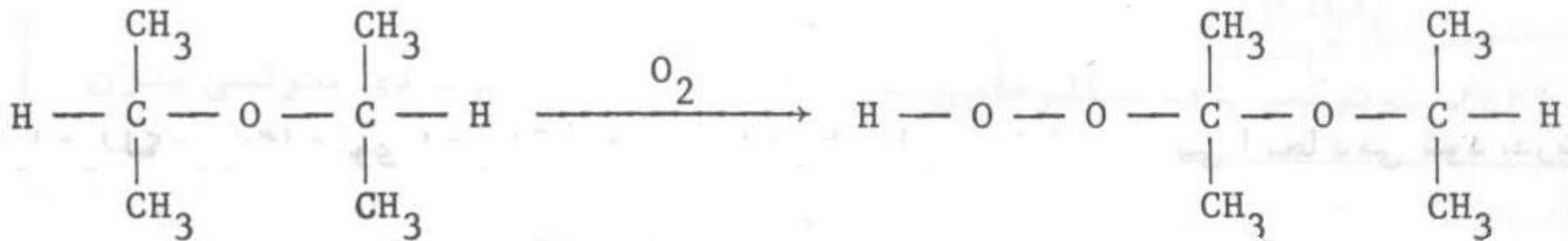
- آنها را می توان مشتق آب در نظر گرفت
- وضعیت هندسی اترها مشابه آب است .
- ممان دوقطبی جزیی ایجاد می شود .
- مقایسه نقاط جوش اترها وهیدروکربن ها



ترکیبات	نقطه جوش (°C)
CH ₃ OCH ₃ (CH ₃ CH ₂ CH ₃)	-25 (-45)
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃ (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)	34.6 (36)
Tetrahydrofuran (cyclopentane)	65 (49)
Anisole (ethylbenzene)	158 (136)

توجه

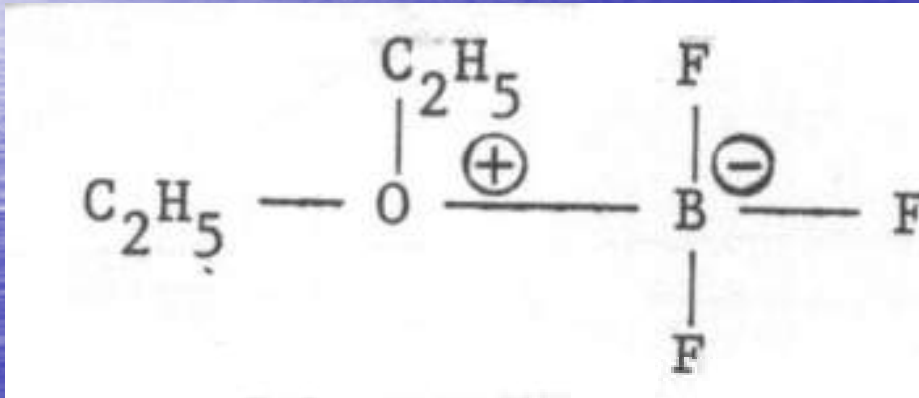
- بعضی از اترها با هوا پراکسید می دهند .
- پراکسید اترهای سبک بسیار انفجارپذیرند . اتر را نبایستی تا آخرین قطره تقطیر نمود .



- استفاده از اترها بایستی با احتیاط انجام شود .

خواص فیزیکی

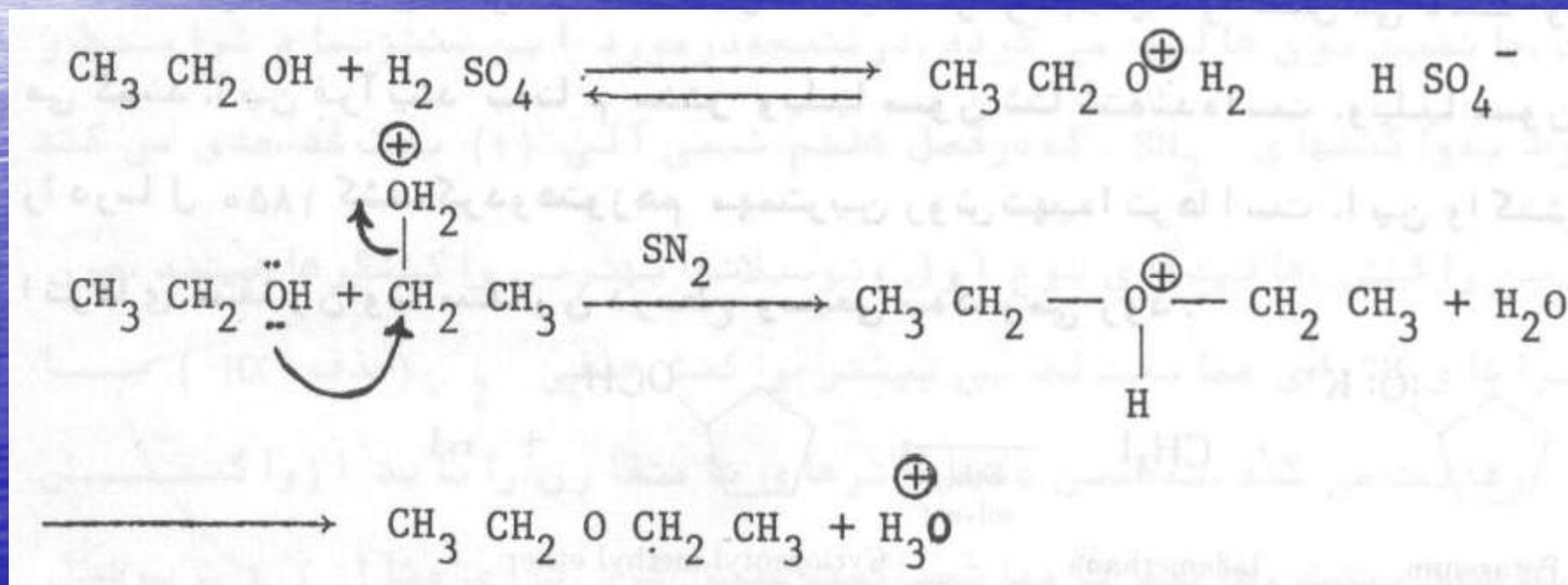
- اپروتیک است ، لذا پیوند هیدروژنی نمی دهد .
- قطبیت C—O باعث احاطه نمودن گروههای عاملی توسط آن می گردد .
- باز لویس است .



- در مجموع بعنوان یک حلال خوب مطرح می باشد .

روش تهیه اترها

- صنعت : اترهای متقارن از طریق آبگیری آلکهای 1° بوسیله H_2SO_4 بدست می آیند

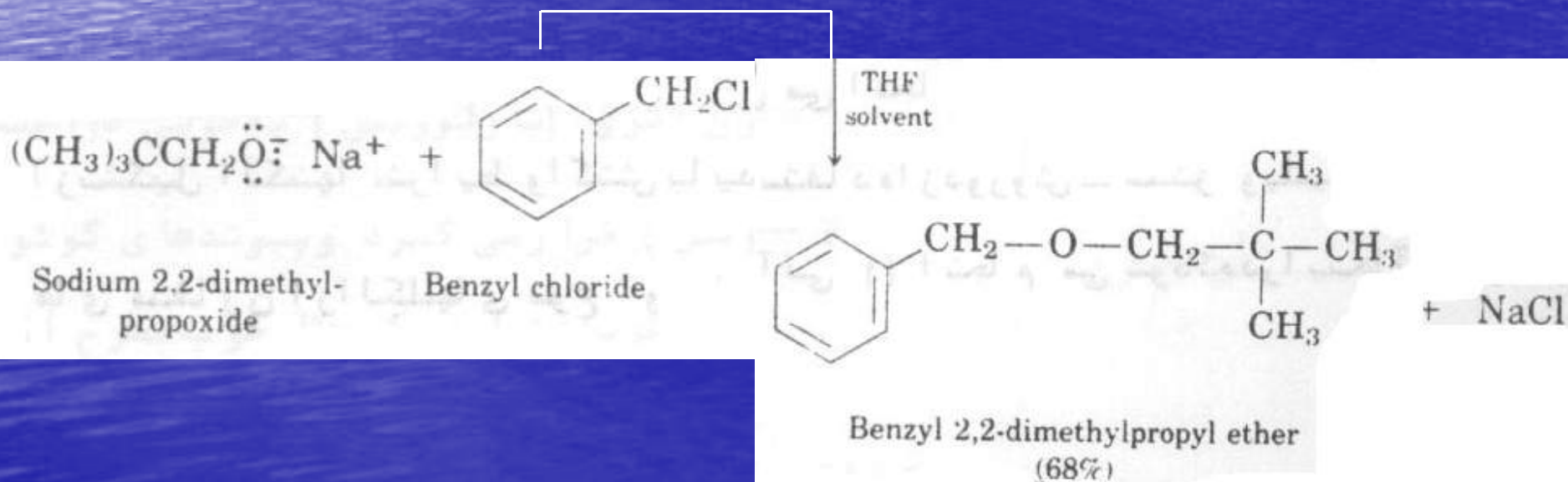
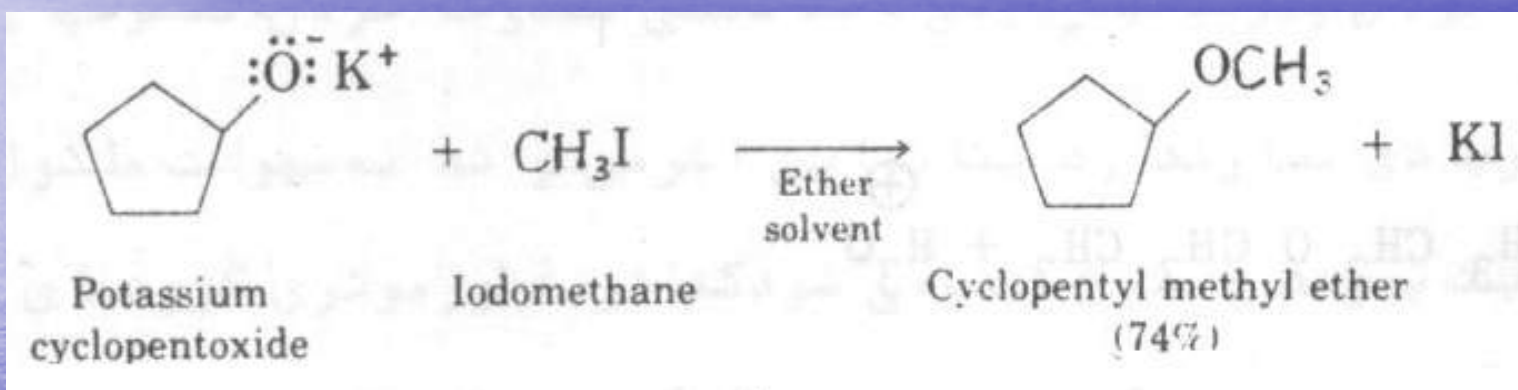


• خود آزمایی

• اگر اتانول و پروپانل فعالیت یکسان داشته باشند و آبگیری در حضور سولفوریک اسید بر مخلوط آنها انجام شود . چه محصولات و به چه نسبتی تهیه می شوند ؟

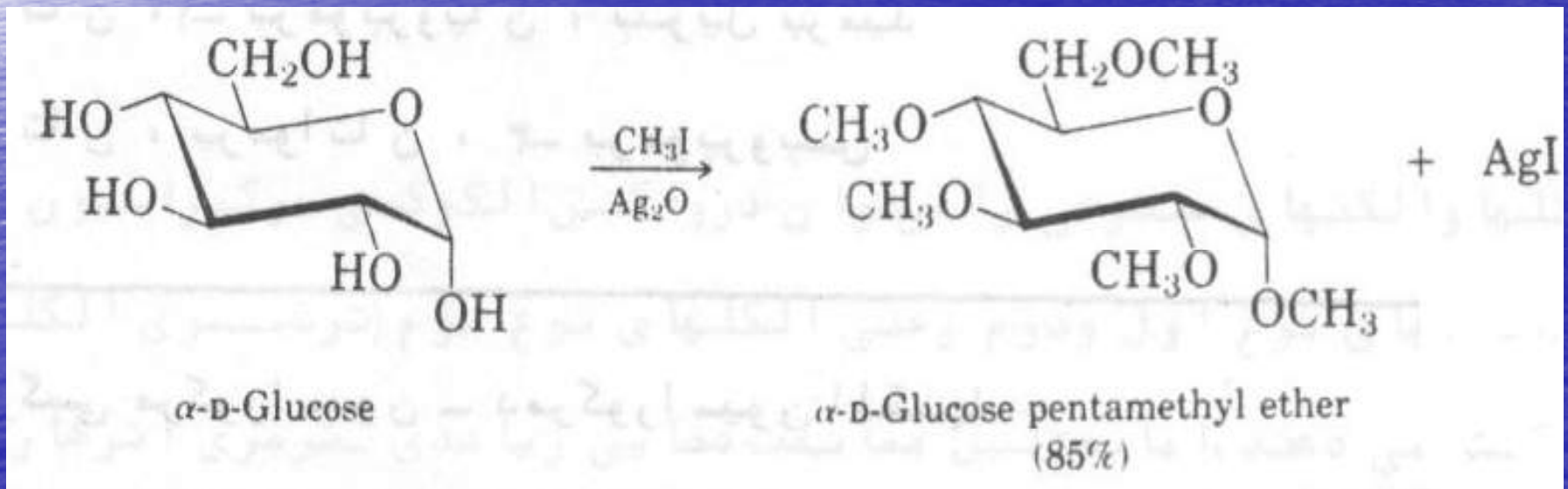
روش آزمایشگاهی

- 1- سنتز ویلیامسون : مهمترین روش تهیه برای اترهای متقارن و نامتقارن است .



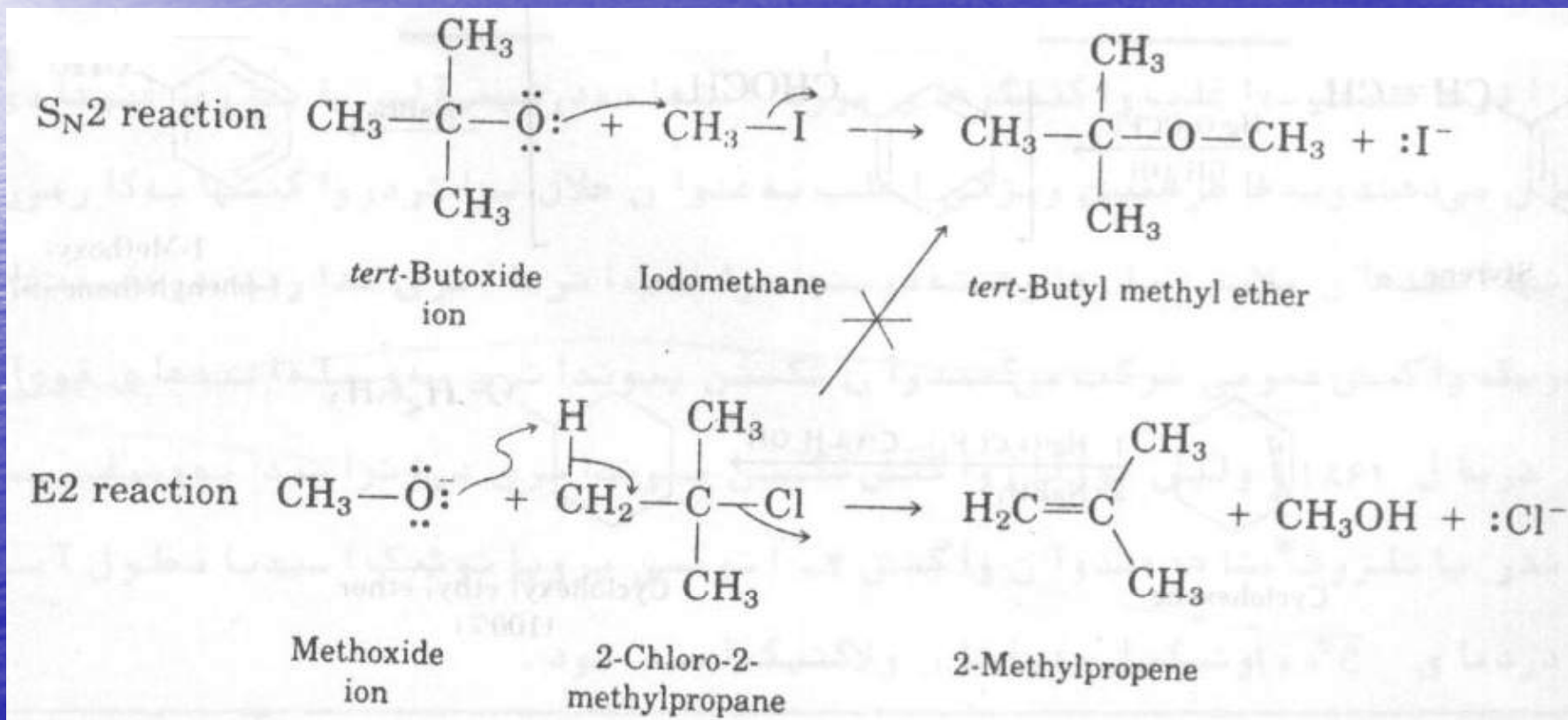
سنتز ویلیامسون تغییر یافته

با استفاده از اکسید نقره ، الکل مستقیماً با آلکیل هالید ترکیب می شود .



مکانیسم ...

- مکانیسم S_N2 می باشد . بایستی آلکیل هالید با ممانعت کمتر باشد وگرنه واکنش $E2$ انجام می گردد

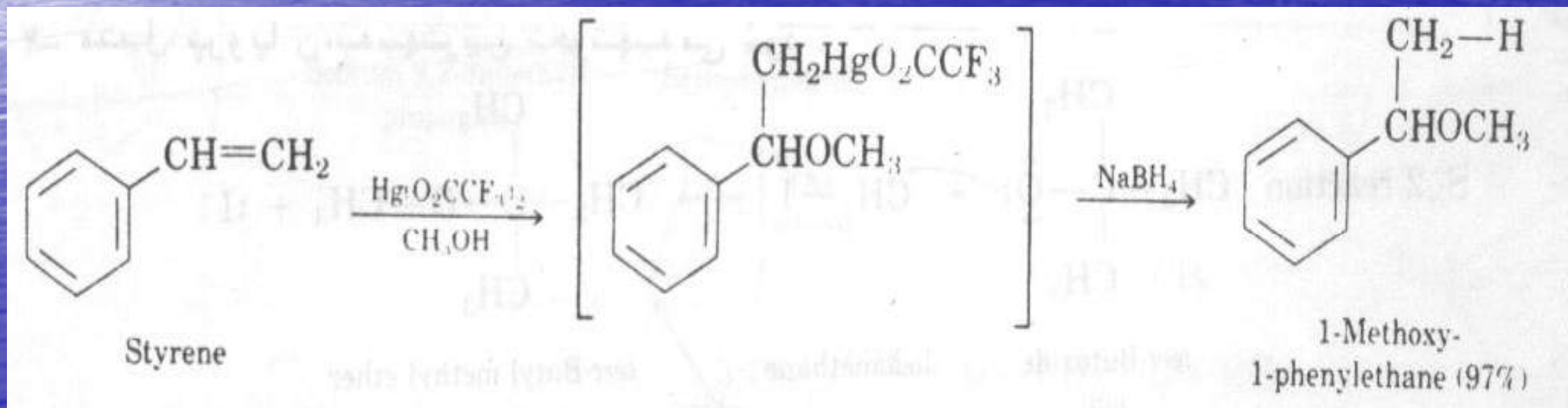


خود آزمایی

- 1- آنها را بر حسب فعالیتشان در سنتز ویلیامسون مرتب نمائید .
- الف) برمواتان ، 2- برموپروپان ، بنزیل برمید .
- ب) کلرواتان ، برمواتان ، 2- برموپروپن .

آلکوکسی مرکوراسیون-دِمرکوراسیون الکنها

- اگر در حضور مرکوریک استات الکل بر آلکنها اضافه شود اثر به دست می آید ، جهت واکنش مارکونیکوف است . مکانیسم با اکسی یکسان است .

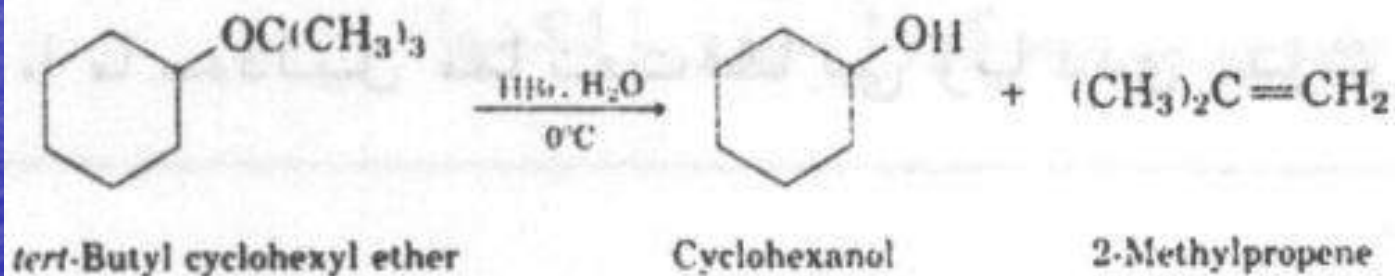
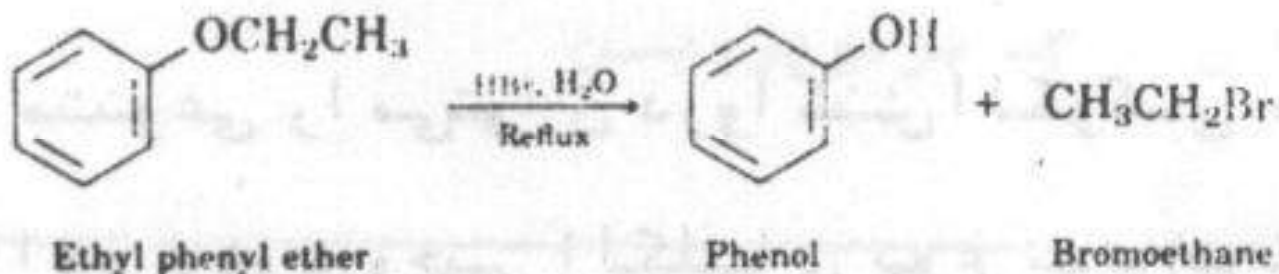
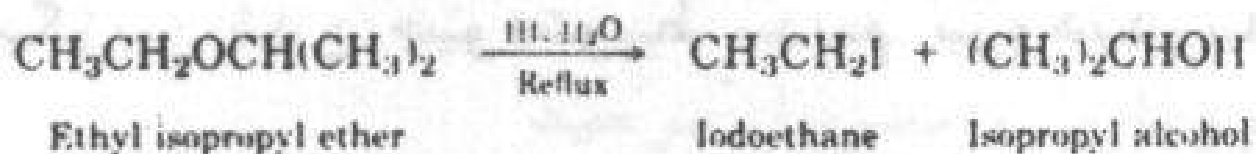
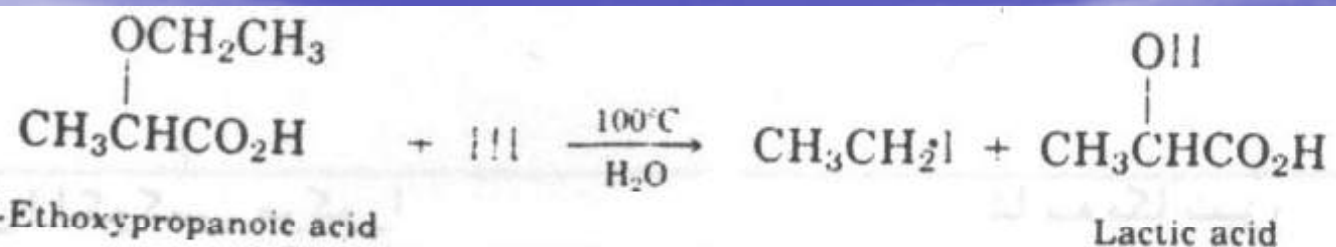


خود آزمایی

- مناسبترین روش برای تهیه اثرهای زیر را بنویسید .
- الف) بوتیل سیکلوهگزیل اثر
- ب) اتیل فنیل اثر
- ج) t- بوتیل-sec- بوتیل اثر
- د) تتراهیروفوران

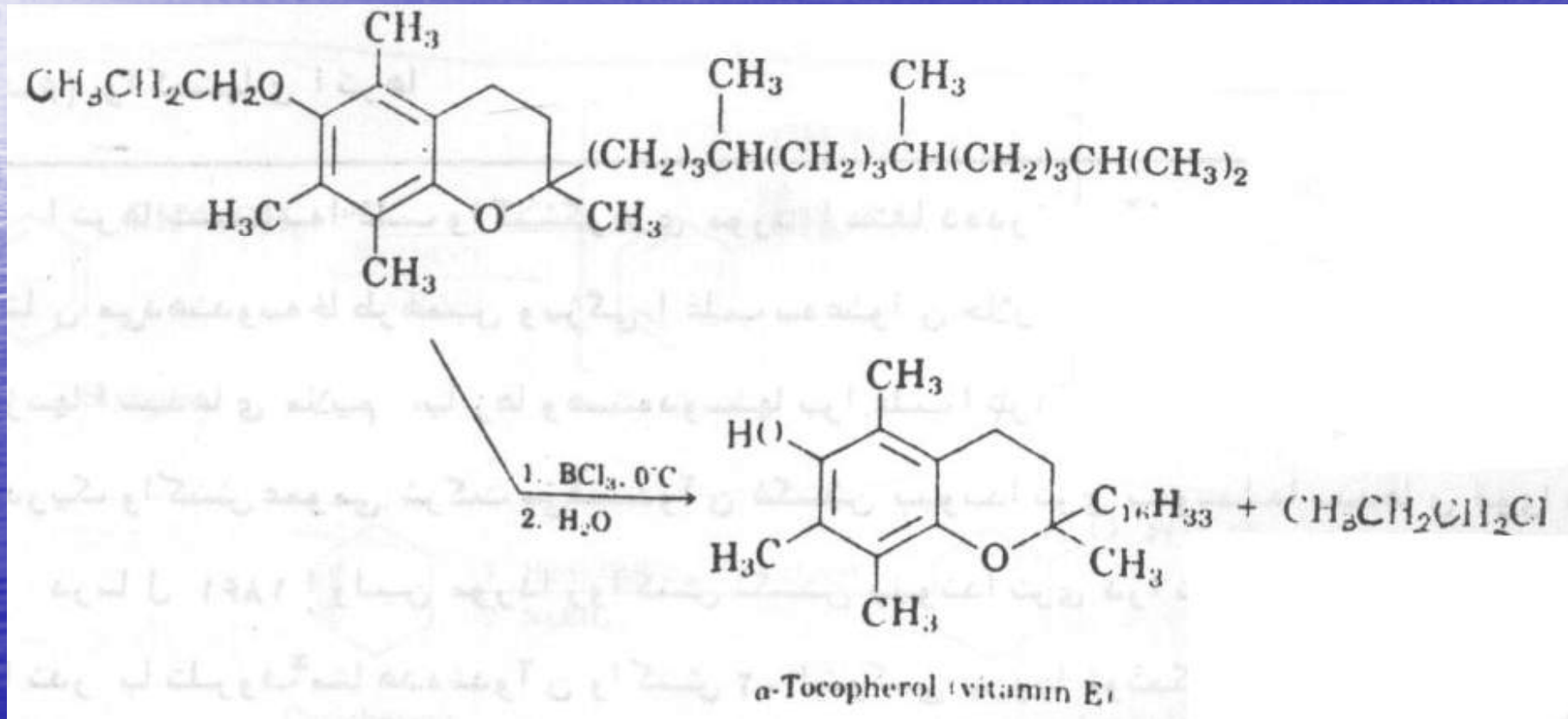
واکنش اترها

- نسبت به اغلب واکنشگرها شیمی آلی پایداری غیرعادی دارد .
- به دلیل فوق به عنوان حلال استفاده می شود .
- محلول آبی HI و HBr خشک برای شکستن اترهای ساده استفاده می شود ، لکن HCl بسادگی عمل نمی کند .



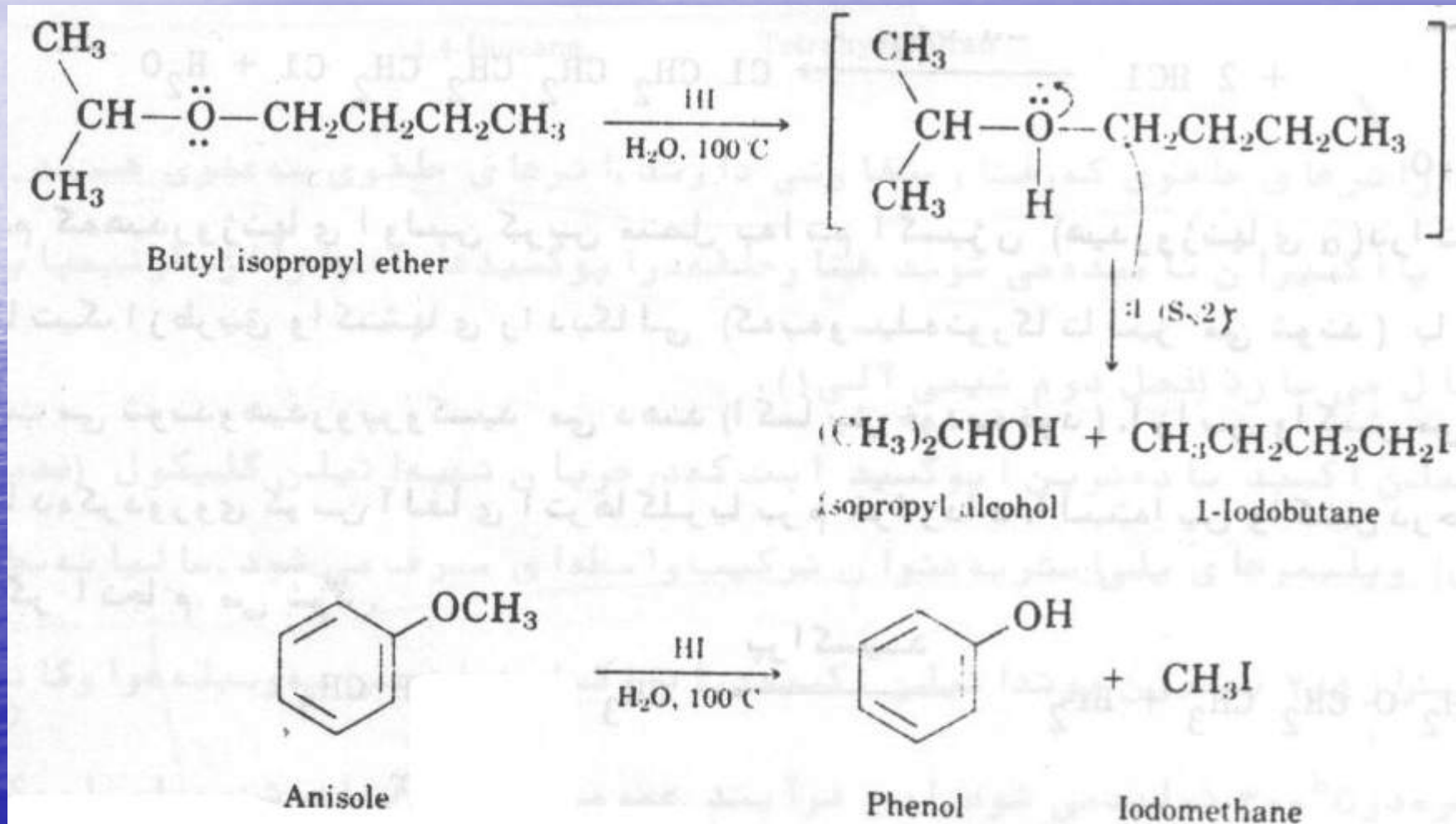
استفاده از بُرتری کلرید

- واکنشگر ملایمتری از HI است ، ضمناً انتخابی عمل می کند .



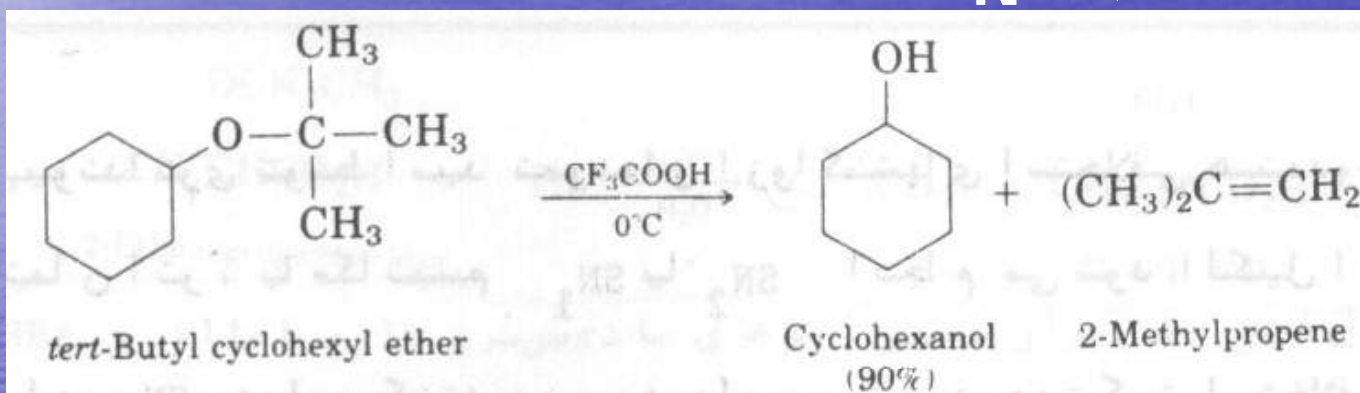
شکستن آلکیل اترهای نوع اول و دوم

- مکانیسم S_N2 است .



شکستن پیوند در اترهای نوع سوم ، بنزینی و آلیلی

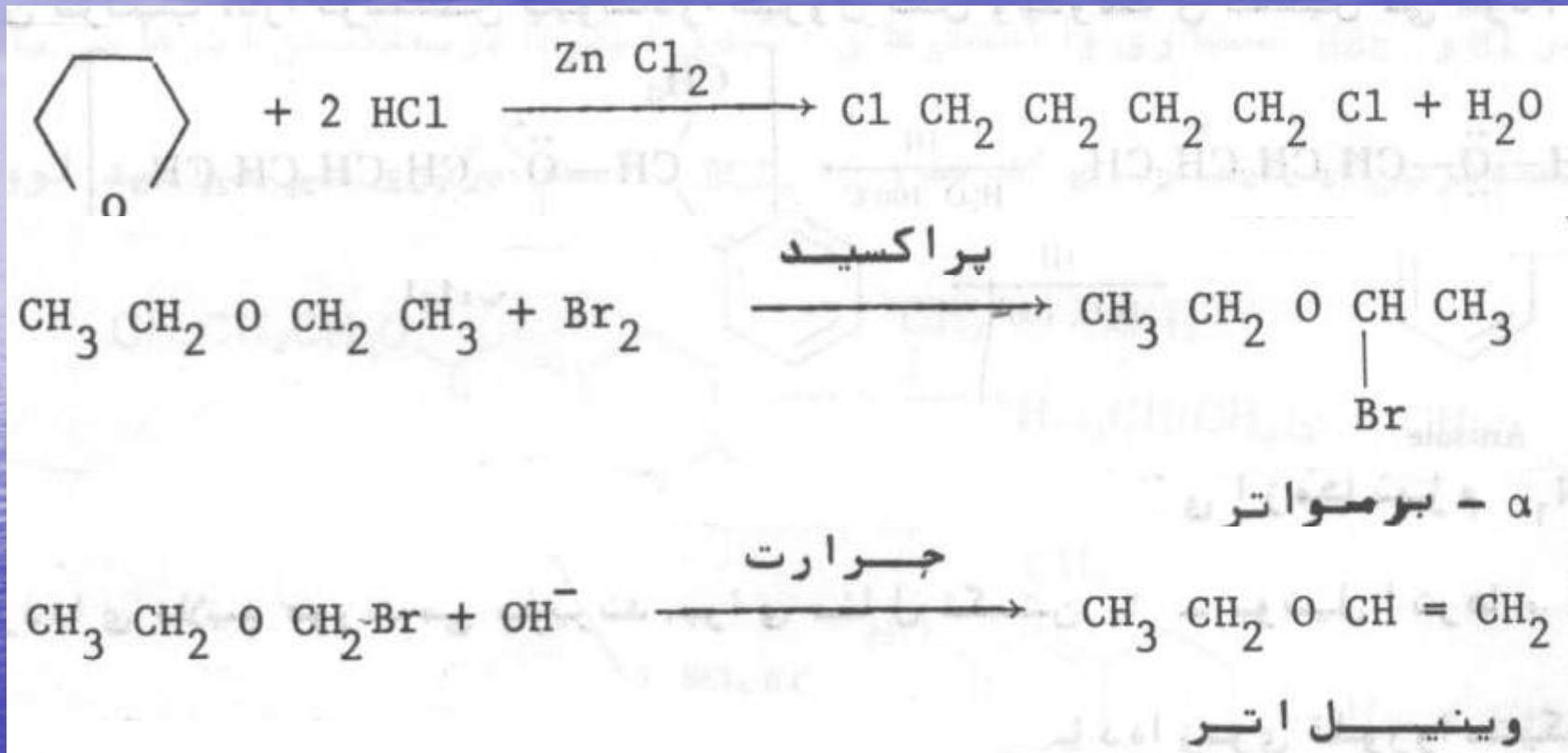
- از مکانیسم S_N1 تبعیت می کند .



- خود آزمایی

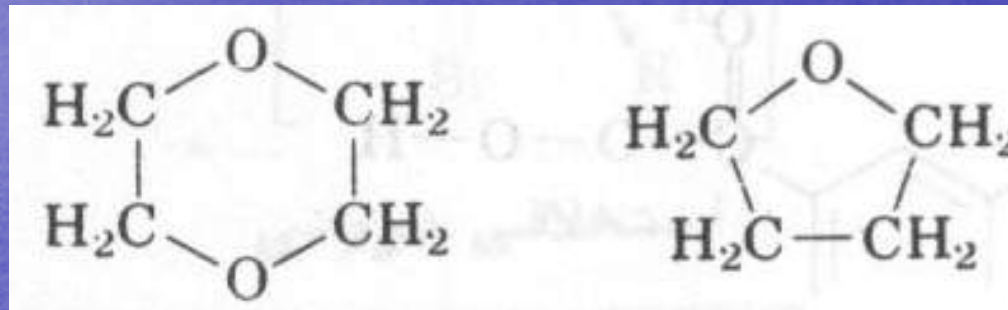
- تجربه نشان داده است که در شکستن اترها HI و HBr بسیار مناسبتر از HCl هستند ؟ چرا؟

برخی واکنش‌های اترها

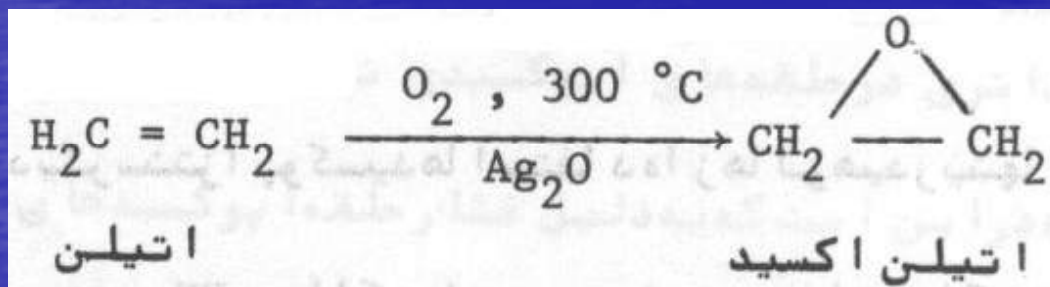


اترهای حلقوی

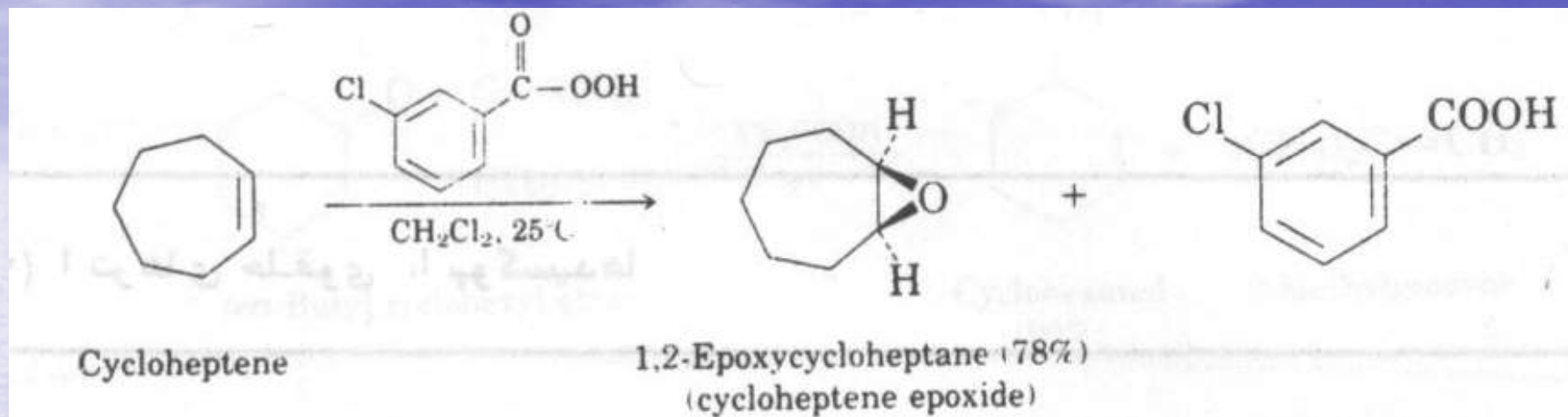
- از بسیاری جهات نظیر اترهای غیر حلقوی هستند .
- برخی حلالهای خوب آلی می باشند .



- گروهی از آنها که رفتاری متفاوت دارند ، حلقه سه عضوی اکسیران بوده که از روش صنعتی



- یا آزمایشگاهی زیر تهیه می نمایند .

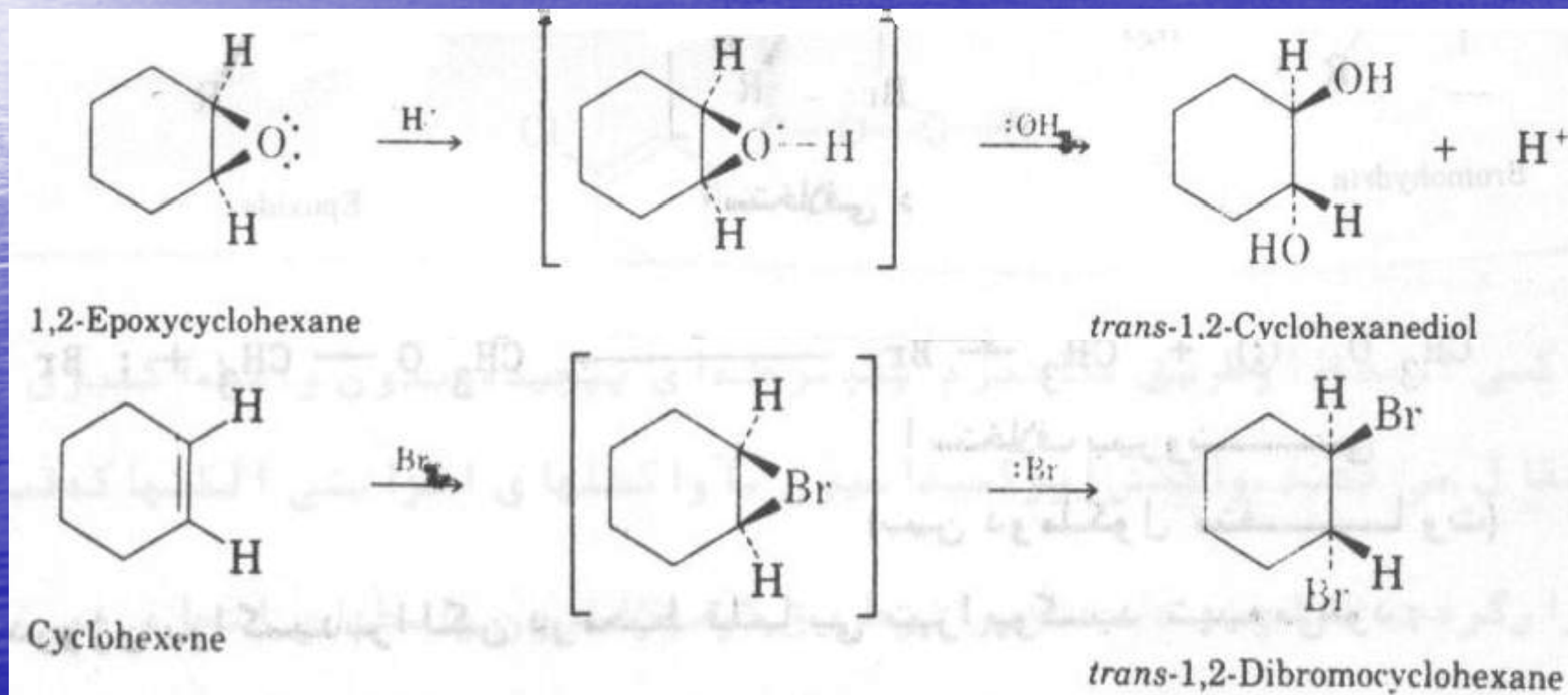


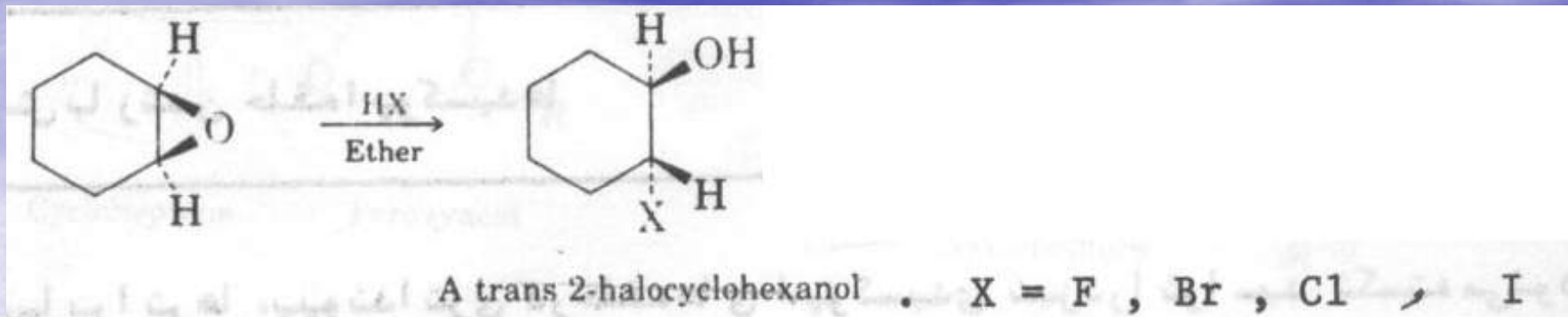
- روش دیگر از طریق هالوهیدرین می باشد .



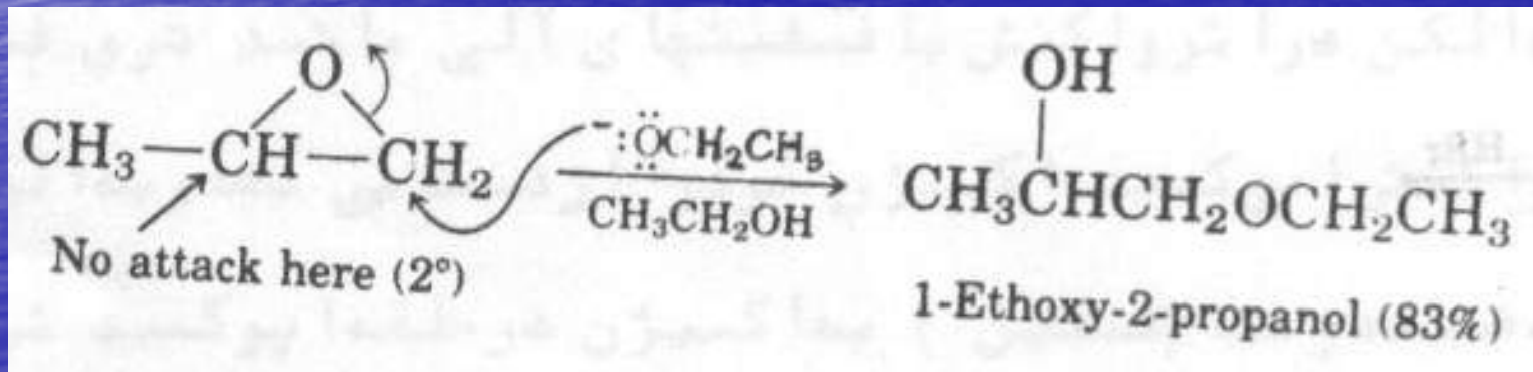
واکنش باز شدن حلقه اپوکسید

- در شرایط اسیدی : حالت گذار تاحدودی خاصیت کاتیونی دارد . لذا در اپوکسیدهای ناقربینه ، حمله هسته دوست برکربن با استخلاف بیشتر صورت می گیرد (شبه S_N1) .



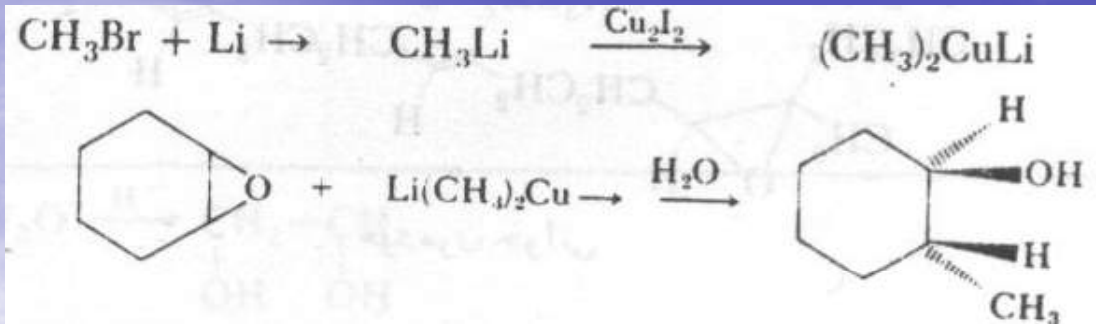


- در شرایط بازی : از نوع S_N2 ، هسته دوست بر کربن با استخلاف کمتر حمله می کند .



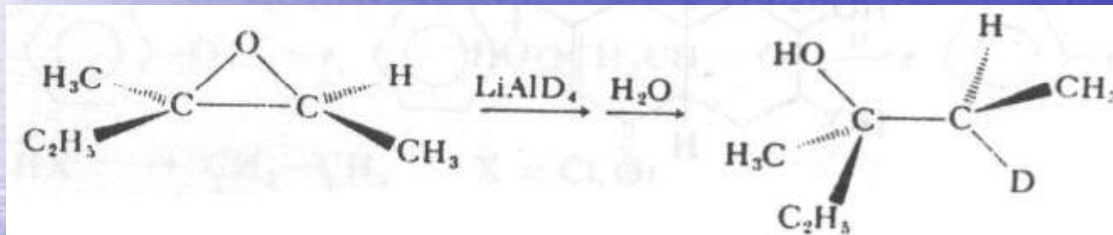
• واکنش‌های دیگر اپوکسیدها :

• با معرف گرینیار



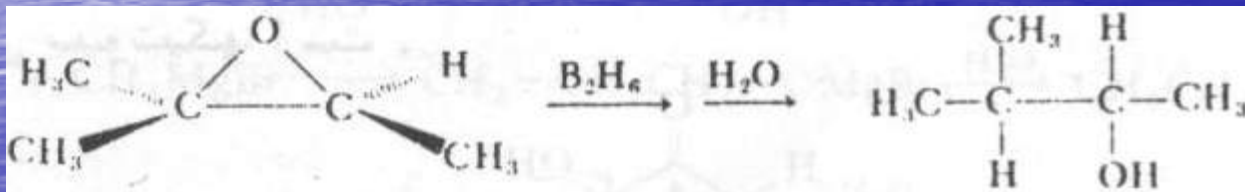
• کاهش با LiAlH_4 (الکل)

• نوع بالاتر



• کاهش با دی بران (الکل)

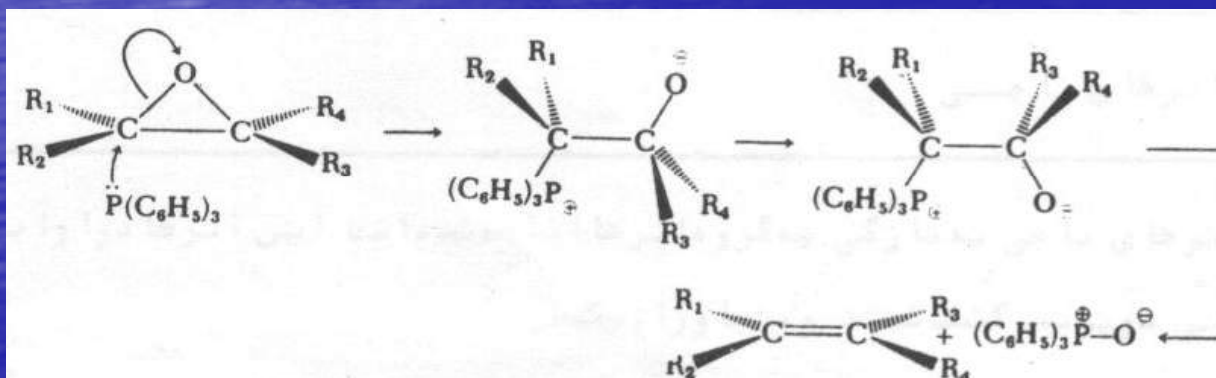
• نوع پایینتر



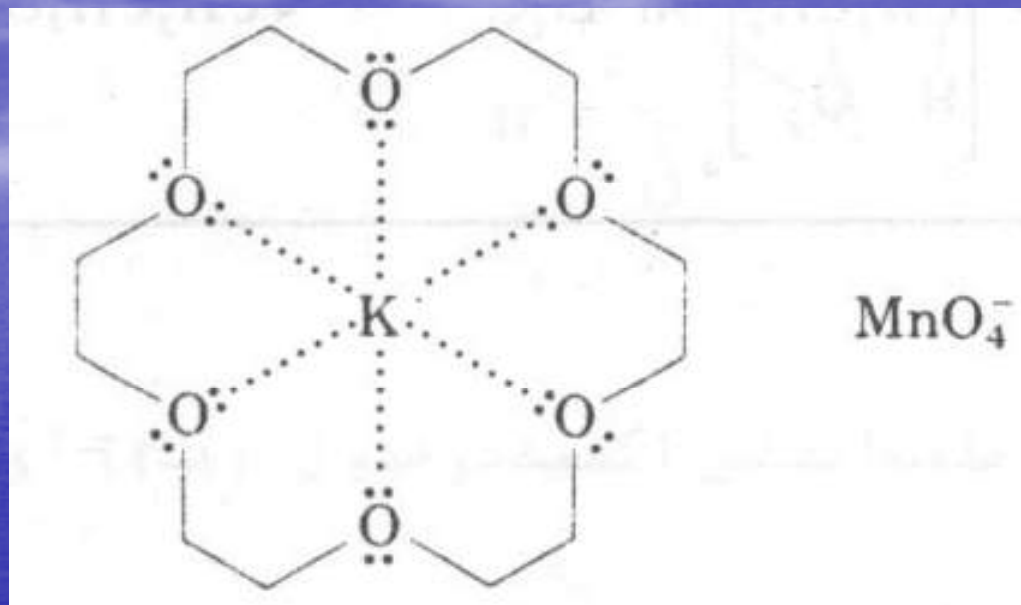
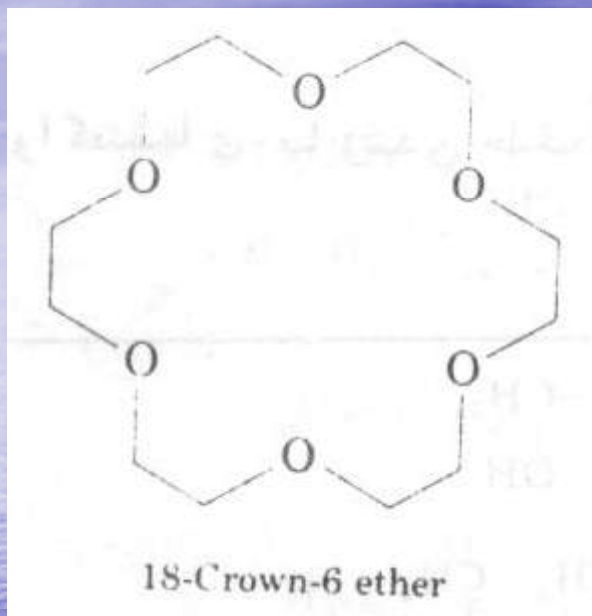
• واکنش با تری-

• فنیل فسفین

• مکانیسم $\text{S}_\text{N}2$ است .



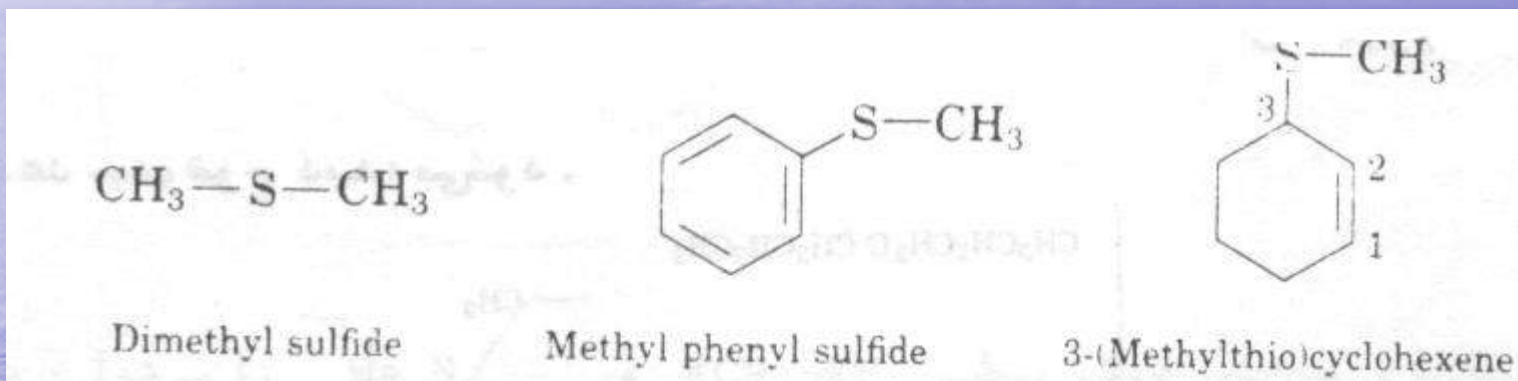
- اترهای تاجی : حلقه های بزرگ دارای تعدادی O و N که اهمیت زیادی در حلالپوشی کاتیونها دارد .



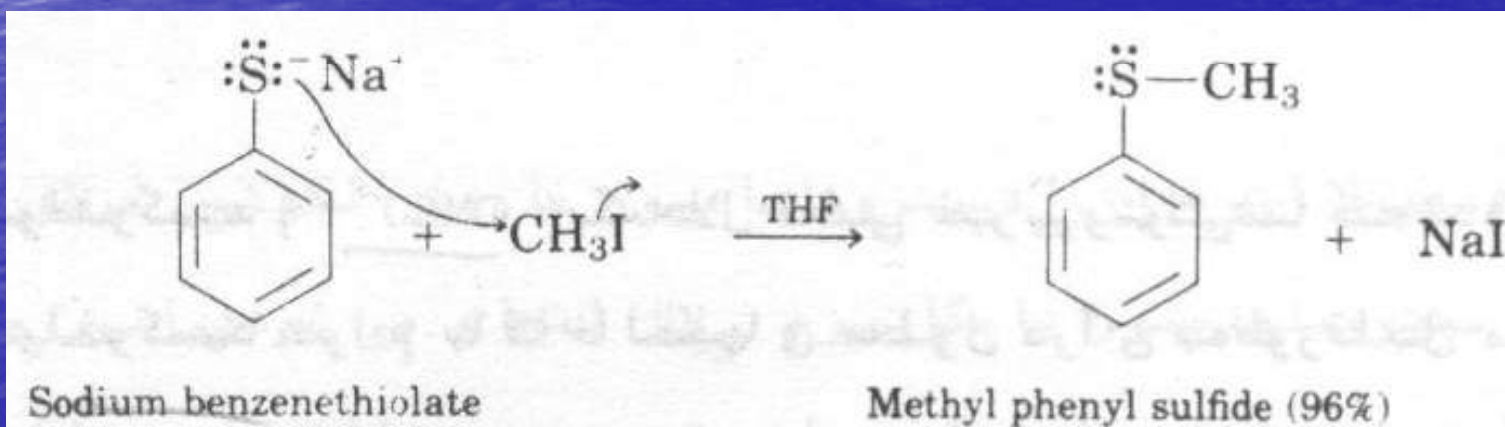
- اینگونه کمپلکس ها امکان انجام واکنشها را در شرایط غیرپروتونی فراهم می کند .
- بسیاری از نمکهای معدنی نظیر KF, KCN و NaN_3
- را به کمک اترهای تاجی درحلالهای آلی حل کرد .

سولفیدها یا تیواترها

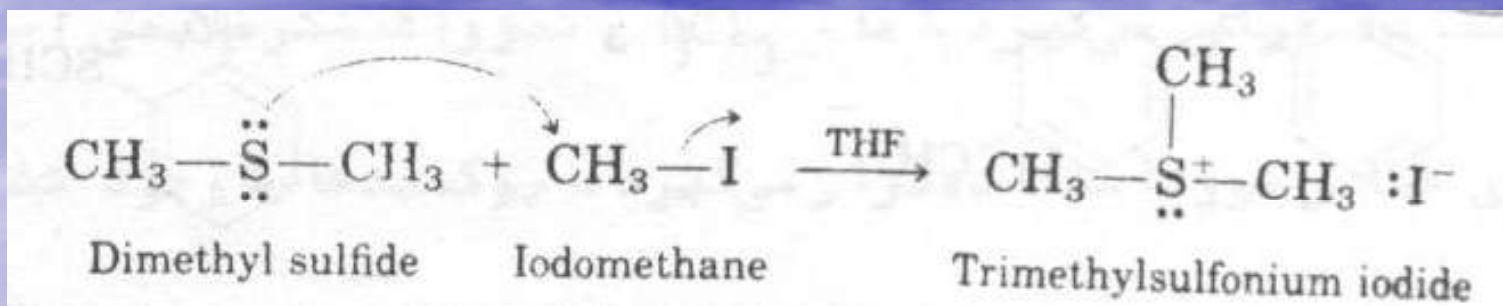
- بسیاری از ترکیبات آلی اکسیژن دار دارای مشابه گوگرد دار هستند، از جمله اترها:



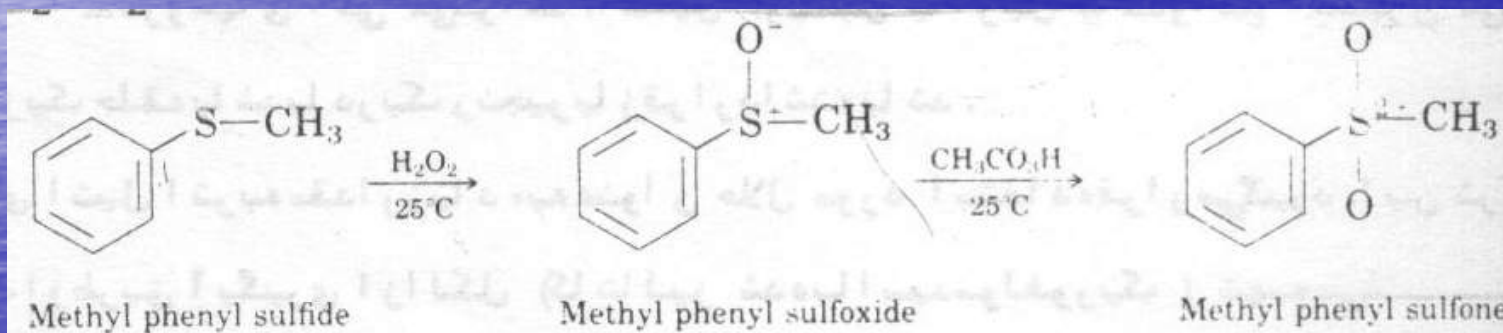
- بهترین روش تهیه برای آنها، استفاده از RS^- در روشی مشابه با سنتز ویلیامسون است.



- الکترونگاتیویته گوگرد کمتر از اکسیژن است . لذا فعالیت هسته دوستی بیشتری دارد .



- تفاوت دیگر سولفیدها و اترها در سهولت اکسید شدن سولفیدها می باشد .



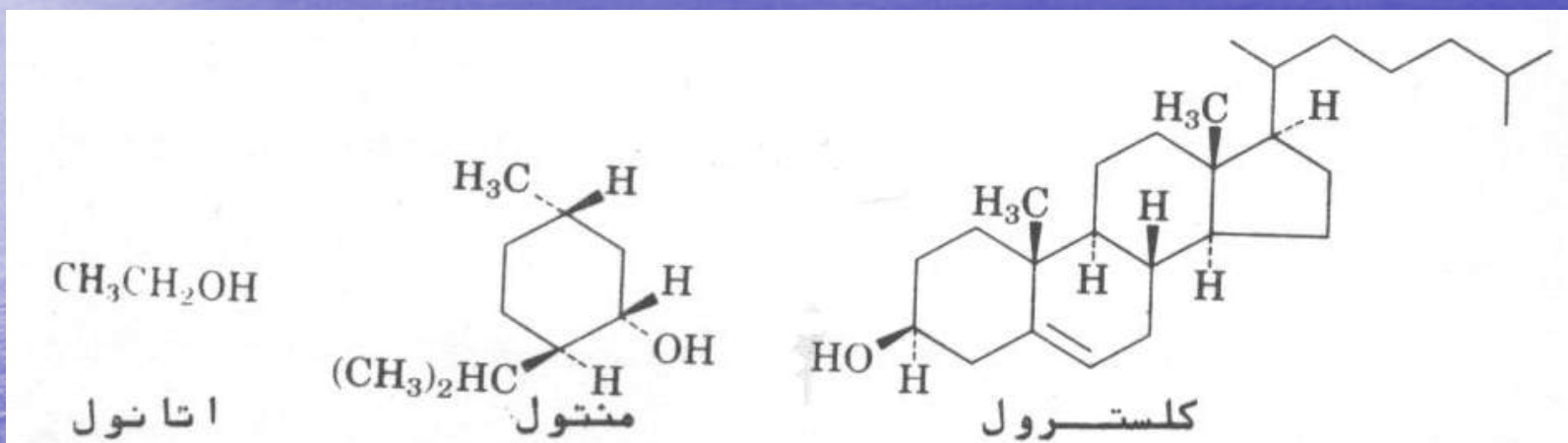
- خود آزمایی : $\text{bp}_{\text{DMSO}} = 189^\circ\text{C}$ و با آب قابل امتزاج است ، در صورتیکه $\text{bp}_{\text{DMS}} = 37^\circ\text{C}$ و در آب حل نمی شود . این مشاهدات را توجیه نمائید .



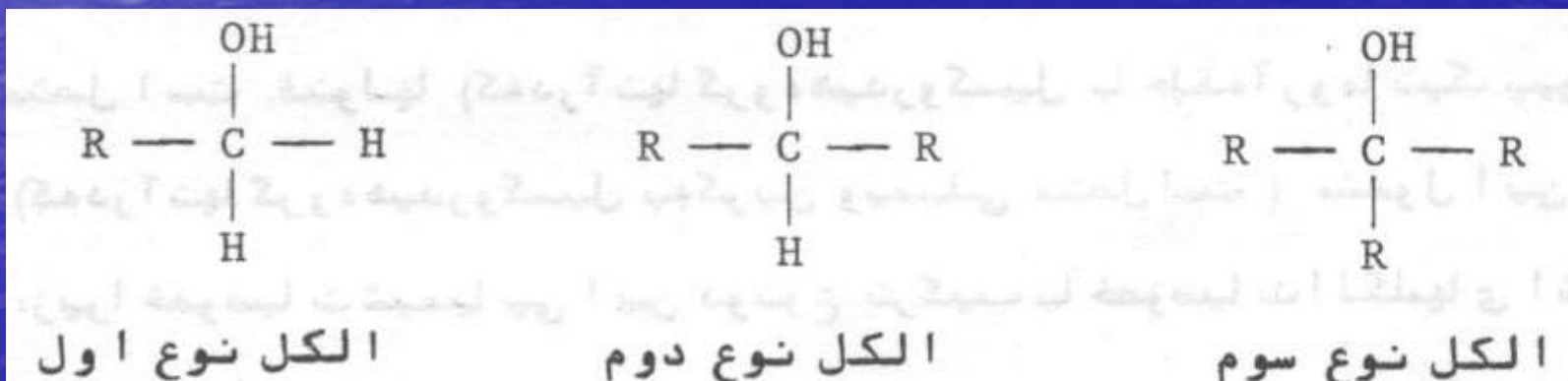
• فصل دوم

• الكله

- ترکیباتی دارای گروه هیدروکسی برکربن sp^3 هستند .
- در صنعت و داروسازی کاربردهای متنوع دارند .
- چند نمونه بسیار معروف این ترکیبات عبارتند از:

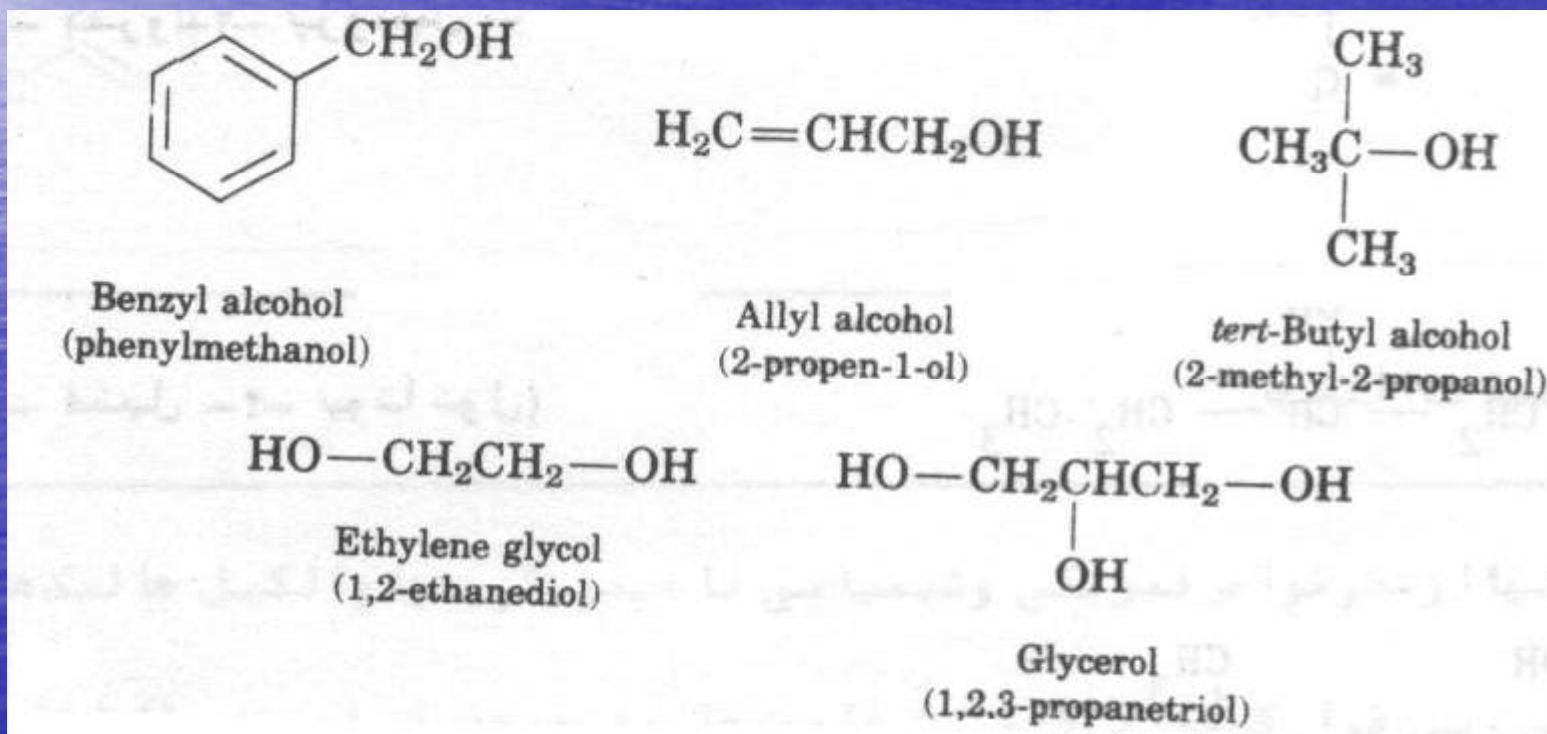


• انواع الکها



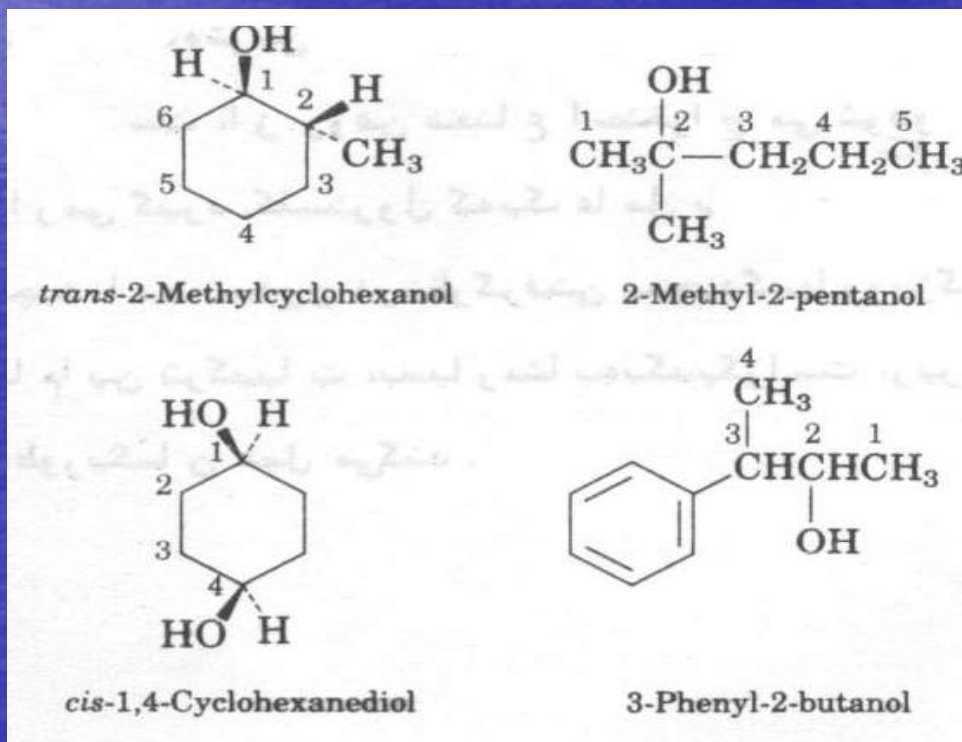
نامگذاری الکلها

- الکلهای ساده و رایج دارای نامهای سنتی هستند که مورد پذیرش IUPAC نیز می باشند . در اینها پسوند الکل به آخر الکیل ، الکنیل و آریل افزوده می شود .

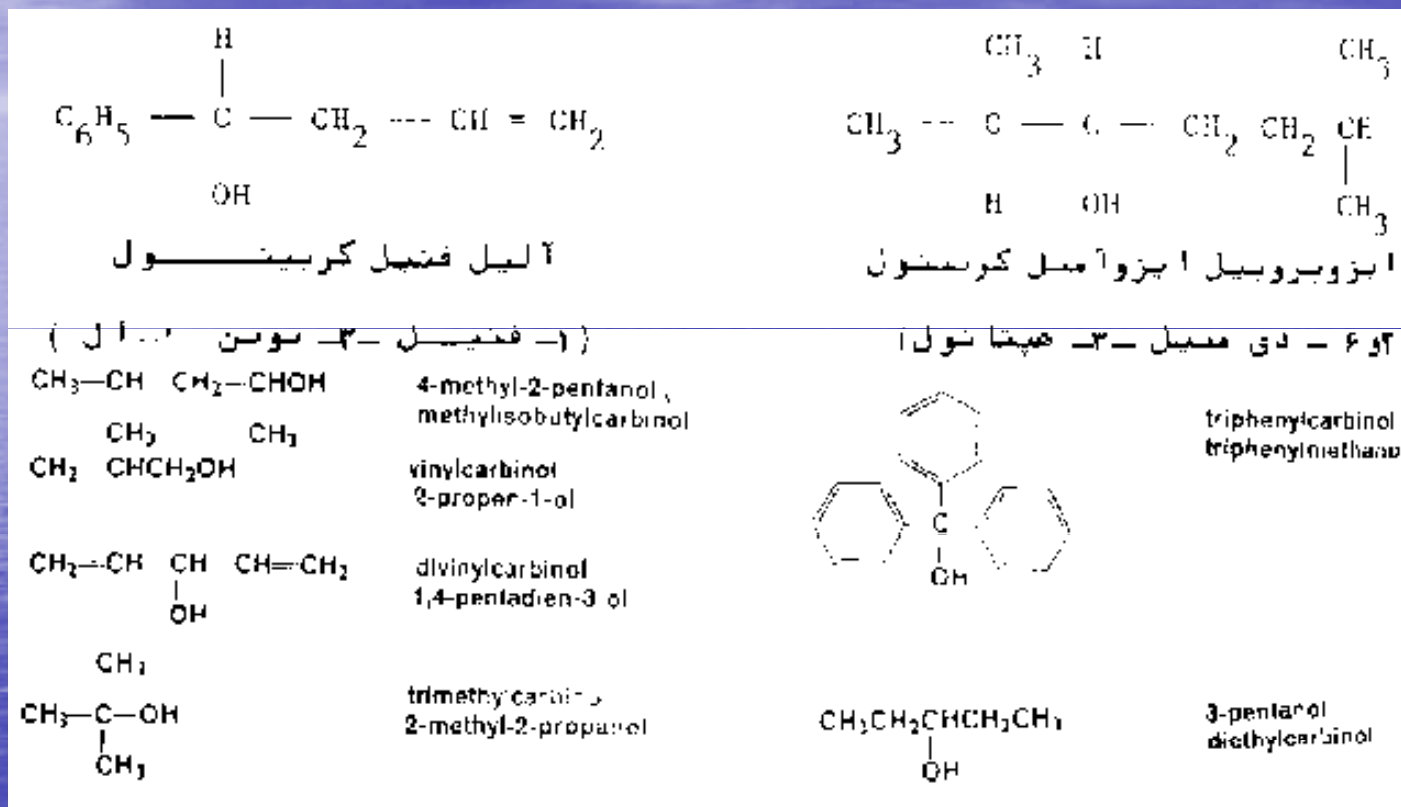


• براساس قواعد IUPAC به عنوان مشتقی از آلکان نامگذاری می شوند :

- 1- ابتدا طولترین زنجیر اصلی هیدروکسیل دار مشخص و پسوند ال به آخر نام زنجیر اصلی اضافه می شود .
- 2- از سر نزدیک به OH- شماره گذاری می شود .
- 3- اول نام استخلاف ها بترتیب حروف الفبا و موقعیتشان قید و سپس نام زنجیر اصلی آورده می شود .

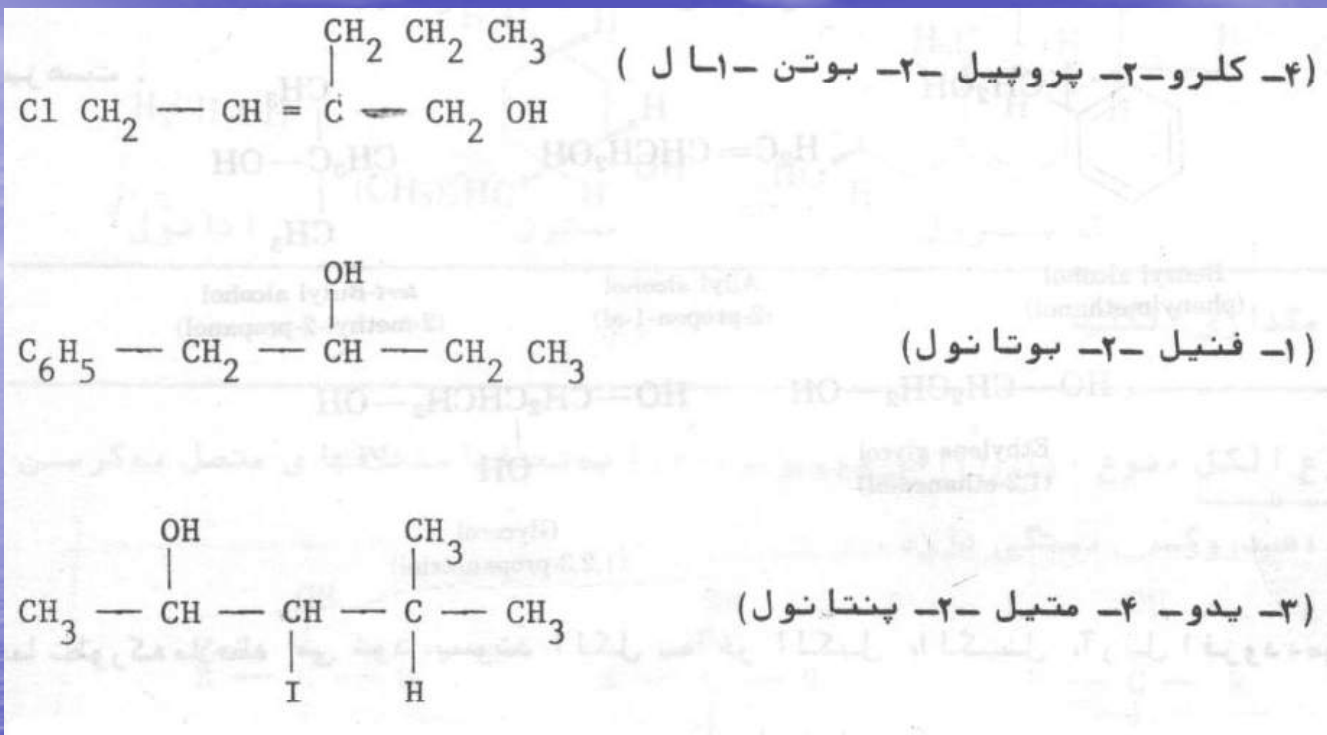


- روش دیگر نامگذاری که کمتر متداول است :
- الکل را به عنوان مشتقی از کربینول (متانول) در نظر می گیرند .

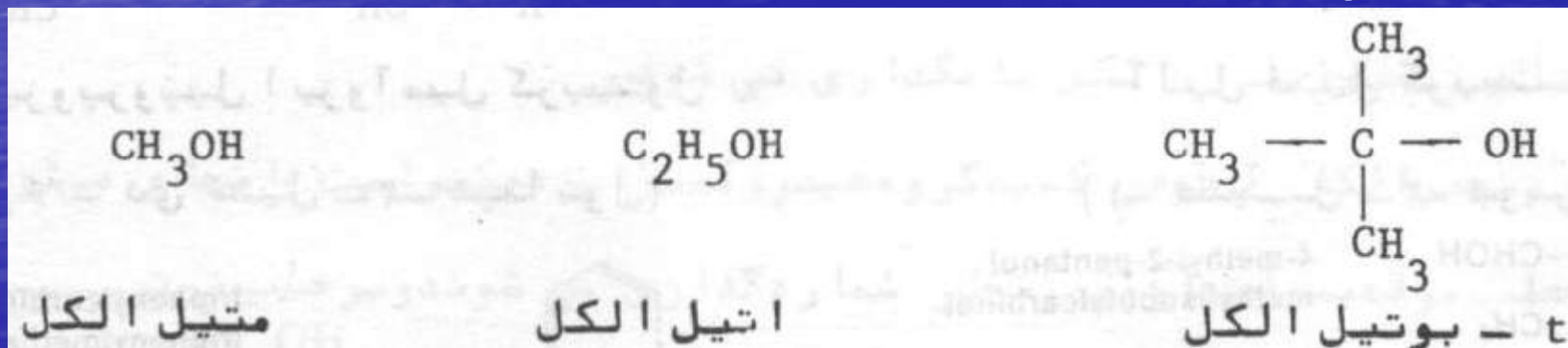


- **توجه:** پیوند دوگانه بایستی در طولترین زنجیر در نظر گرفته شود . گروه OH ارجح بر پیوند دوگانه ، هالوژن و گروه آلکیل است .

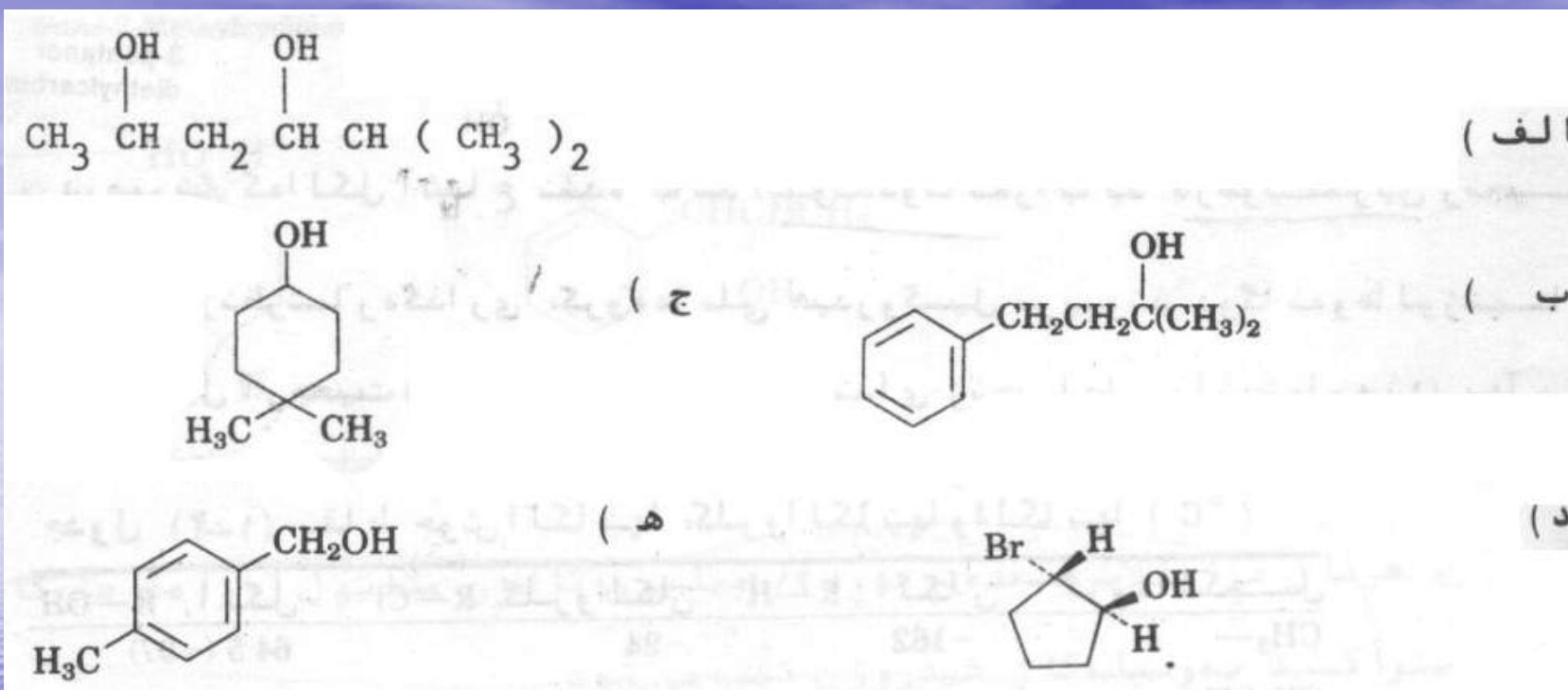
• مثال :



• روش دیگر : نام گروه آلکیل را آورده و سپس پسوند الکل ذکر می شود .

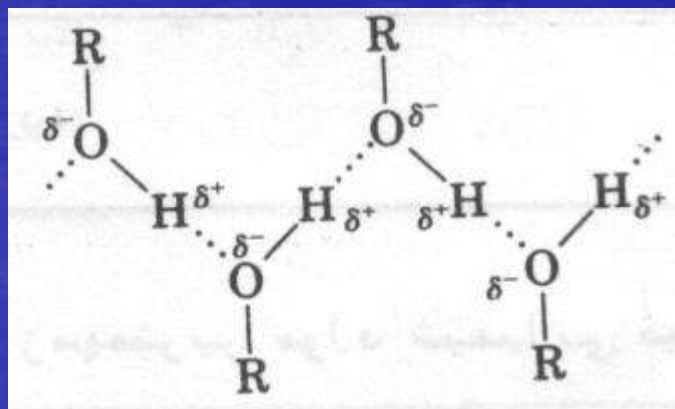


• خود آزمایی : اسامی IUPAC الکل‌های زیر چیست؟


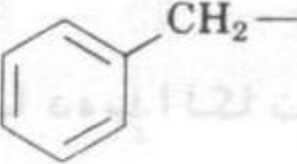


• ویژه گی های الکلها

پیوند هیدروژنی دارا هستند و در نتیجه نقطه جوش بالاتری نسبت به آلکانهای مربوطه دارند .



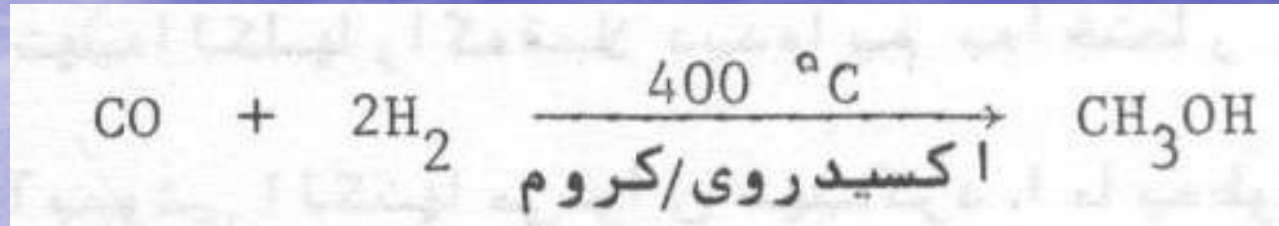
- جدول نقاط جوش آلکانها ، کلروآلکانها و الکلها (°C)
- داخل پرانتزها نقاط ذوب می باشند .

گروه الکیل	الکان, R-H	کلروالکان, R-Cl	الکل, R-OH
CH ₃ —	-162	-24	64.5 (-97)
CH ₃ CH ₂ —	-88.5	12.5	78.3 (-115)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	-42	46.6	97 (-126)
(CH ₃) ₂ CH—	-42	36.5	82.5 (-86)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	-0.5	83.5	117 (-90)
(CH ₃) ₃ C—	-12	51	83 (25.5)
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ —	174	223	228 (6)
	81	142.5	161.5 (24)
 —CH ₂ —	111	179	205 (-15)
CH ₂ — CH ₂ —	-88.5	83.5	197 (-16)

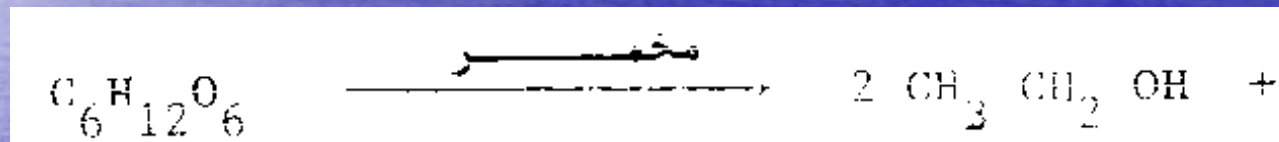
• خود آزمایی :

• نقطه جوش 1- بوتانول ، 2- بوتانول و 2-متیل -2- پروپانول بترتیب 82.2°C , 99.5 , 117.5 می باشند علت را توضیح دهید .

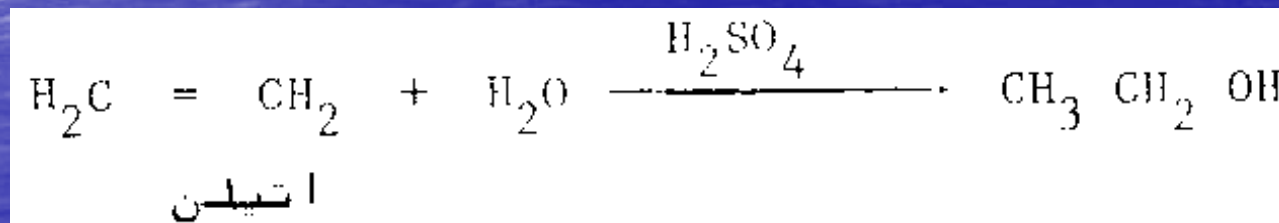
تهیه صنعتی الکل‌های ساده



• 1-

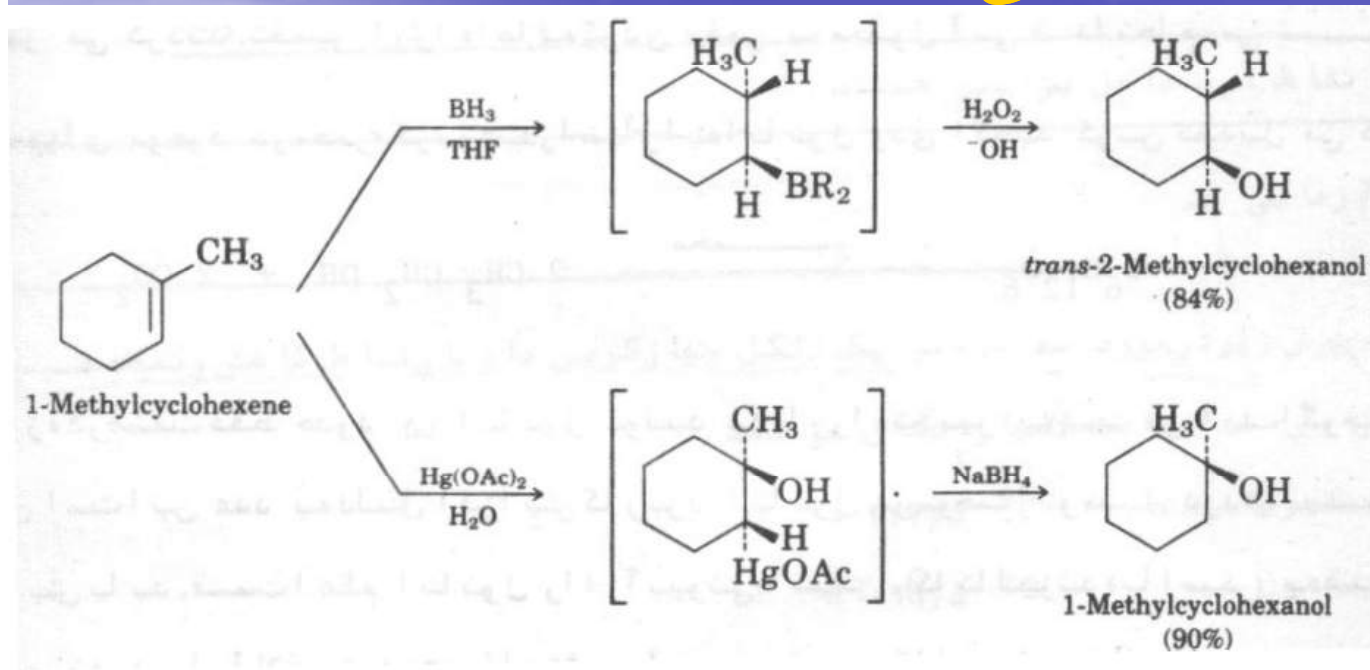


• 2-

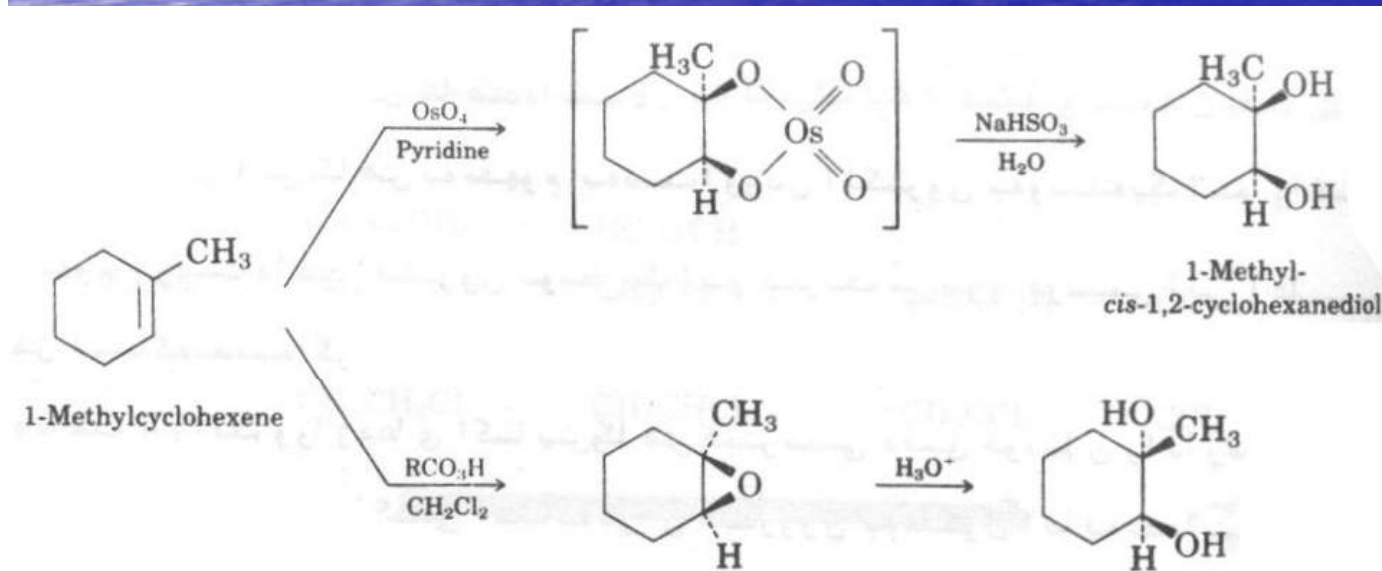


• 3-

روشهای آزمایشگاهی تهیه الکلها



• روشهای آبپوشی



• روشهای تهیه

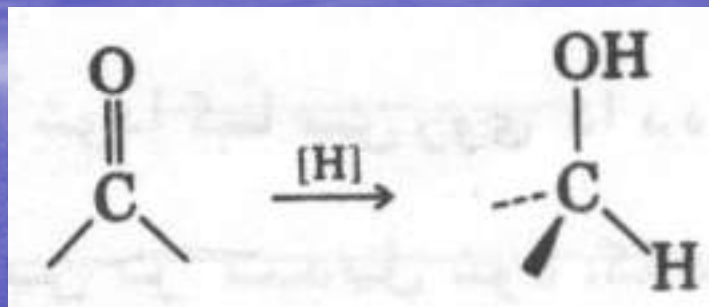
• 1 و 2-دی الها

• از آلکن ها

خود آزمایی

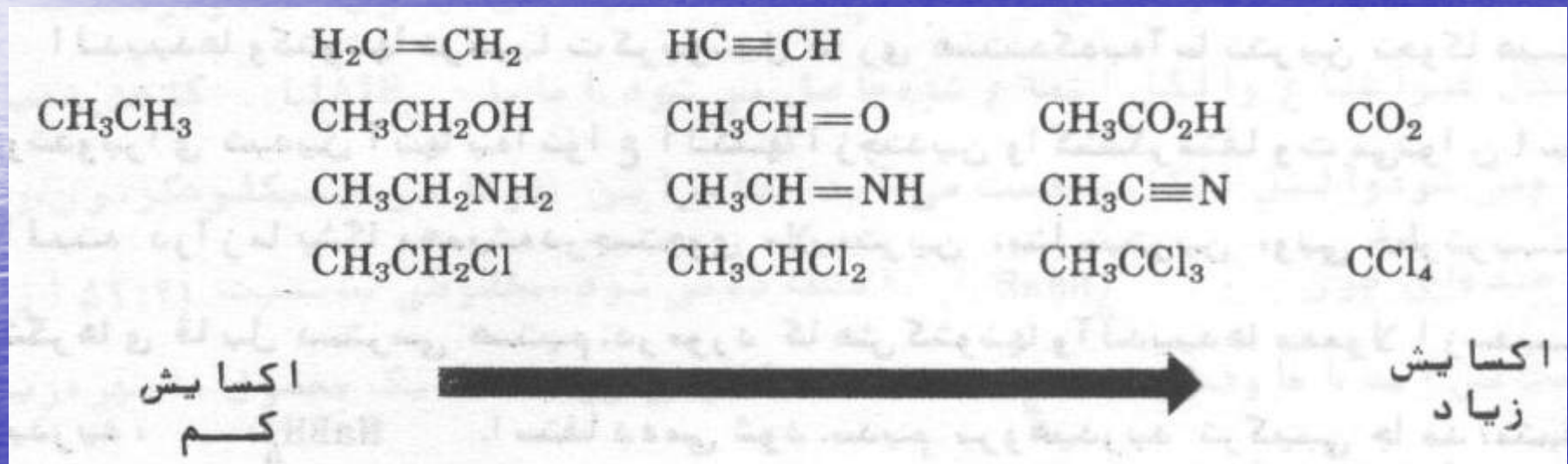
- محصول واکنش هایزیر را بنویسید .
- الف) واکنش BH_3 با استیرن وبعد با $-OH$ ، H_2O_2 .
- ب) اکسی مرکراسیون استیرن وبعد کاهش با $NaBH_4$
- ج) واکنش -5- دکن با OsO_4 و متعاقباً کاهش با HSO_3^- .
- د) واکنش t – 5 – دکن با MCPBA و متعاقب آن واکنش با محلول آبی .

تهیه الکلها از راه کاهش گروههای کربونیل



- در شیمی آلی کاهش به مفهوم بدست آوردن الکترون است و اکسایش به مفهوم از دست دادن الکترون می باشد .
- آپیوشی هیچیک از موارد فوق نمی باشد .

نمودار حالات اُکسایش برخی گروه‌های عامل

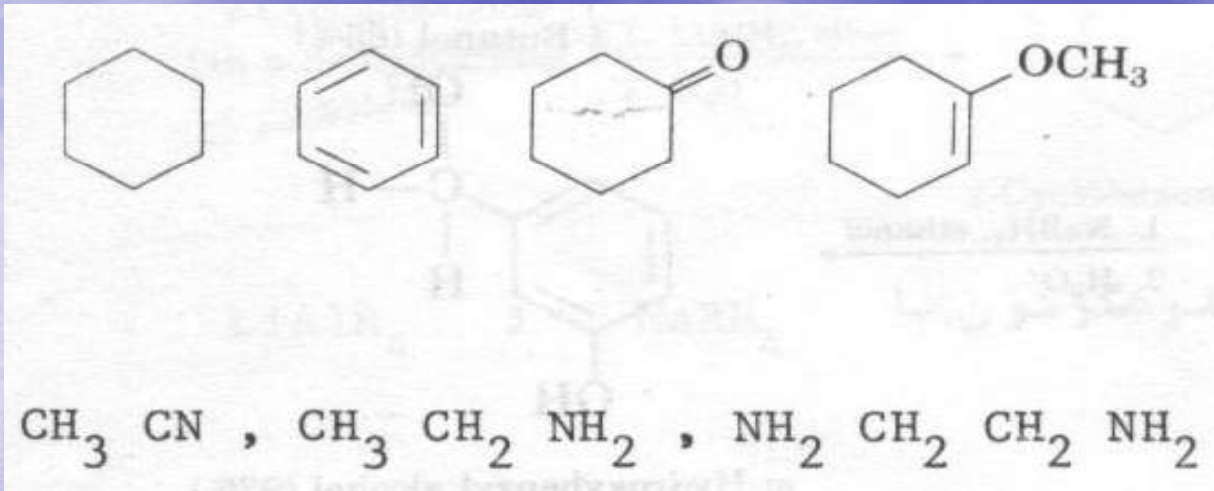


خودآزمایی

• ترکیبات زیر را برحسب افزایش حالت اکسایش مرتب کنید.

الف:

ب:



• واکنش های زیر کدامیک اکسایش و یا کاهش هستند؟

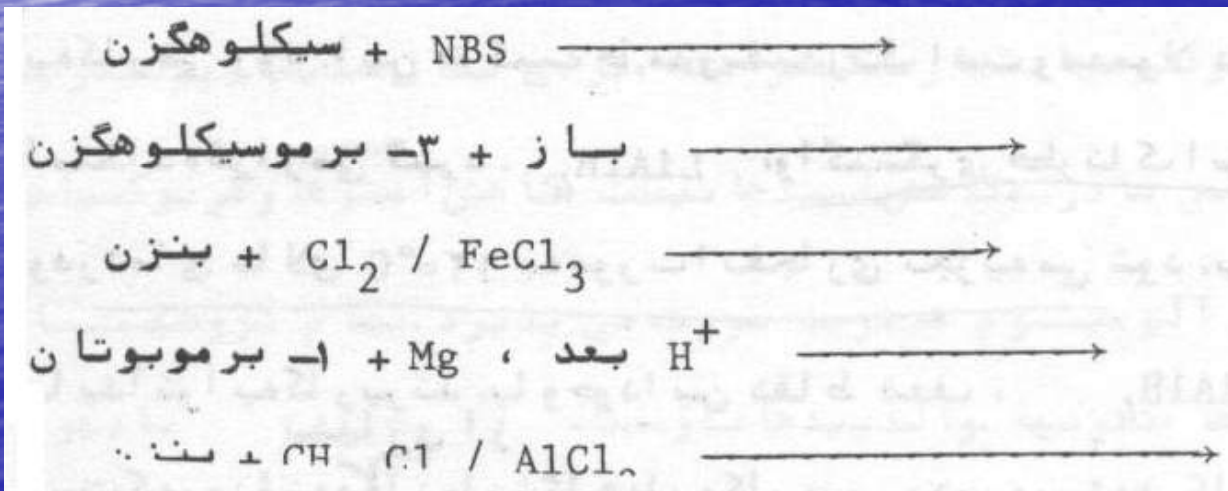
الف:

ب:

ج:

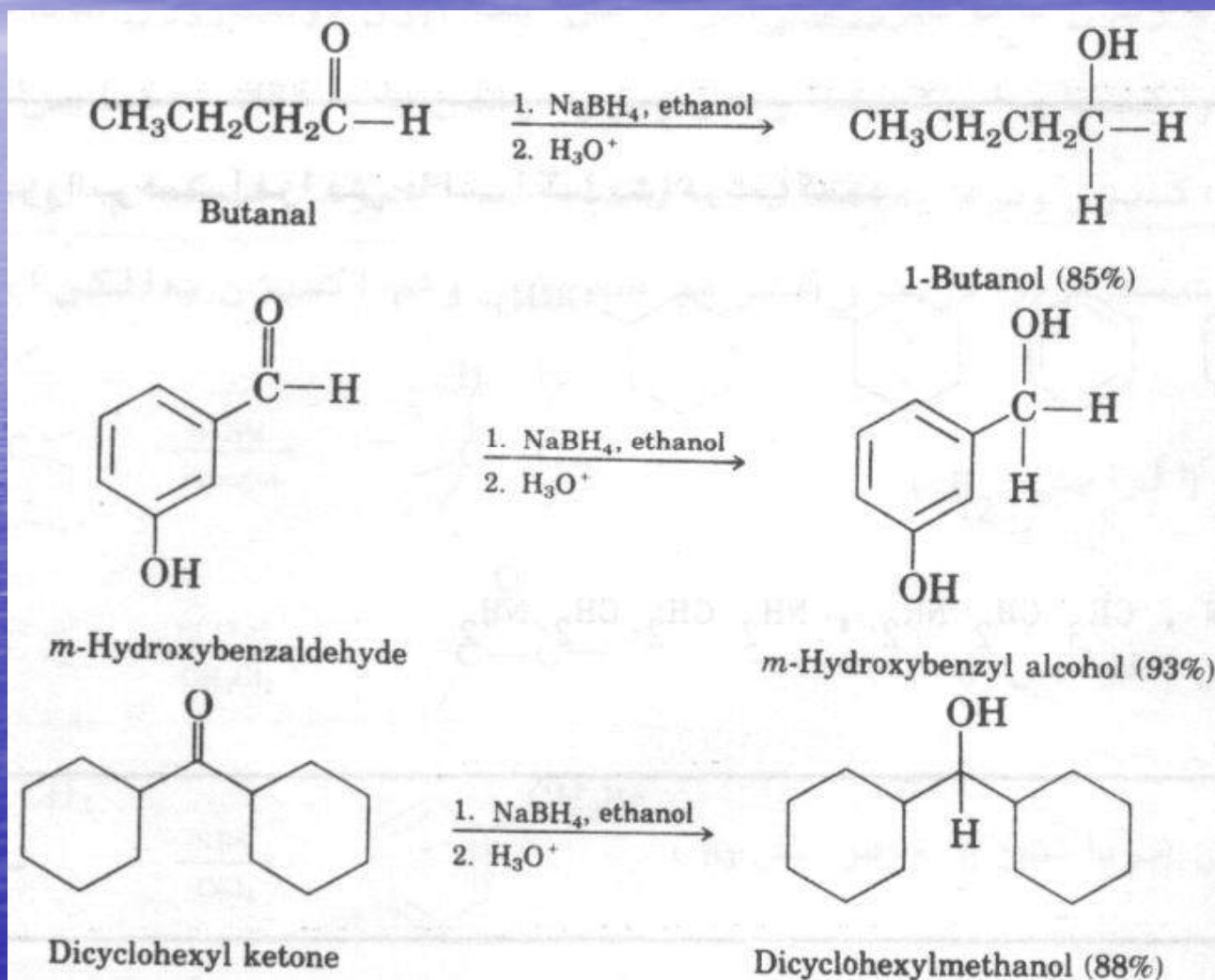
د:

ه:



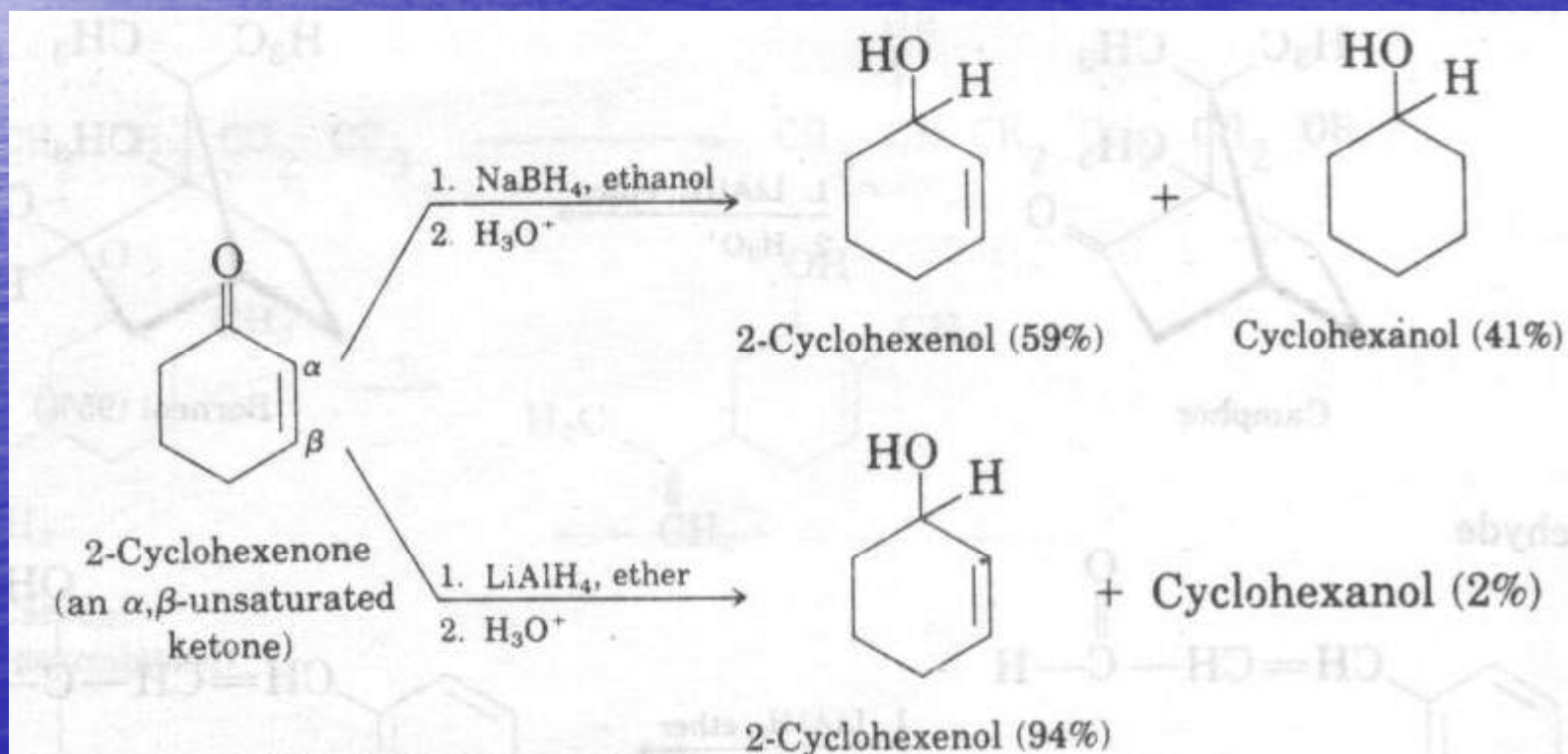
کاهش آلدهیدها وکتون ها

• NaBH_4 واکنشگر بی خطر برای استفاده در آزمایشگاه است.



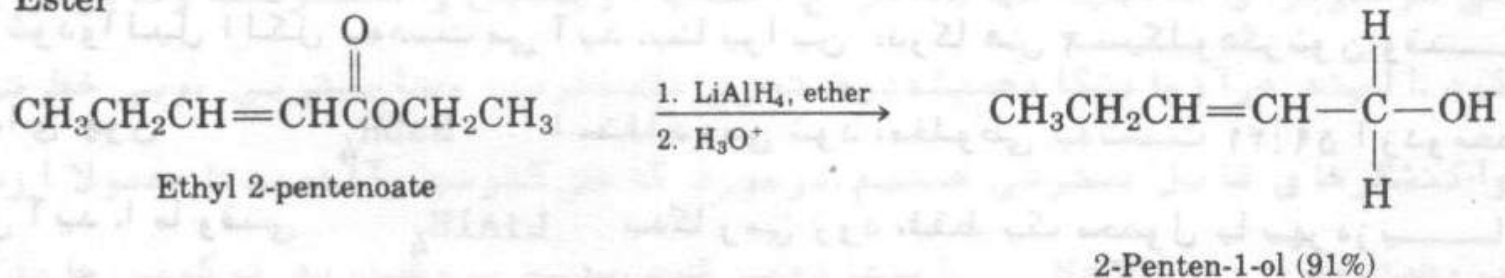
LiAlH₄ در واکنش با آب حالت انفجار دارد

- علیرغم آن در بعضی موارد با استفاده از اترهای کاملاً خشک با احتیاط مورد استفاده قرار می گیرد.

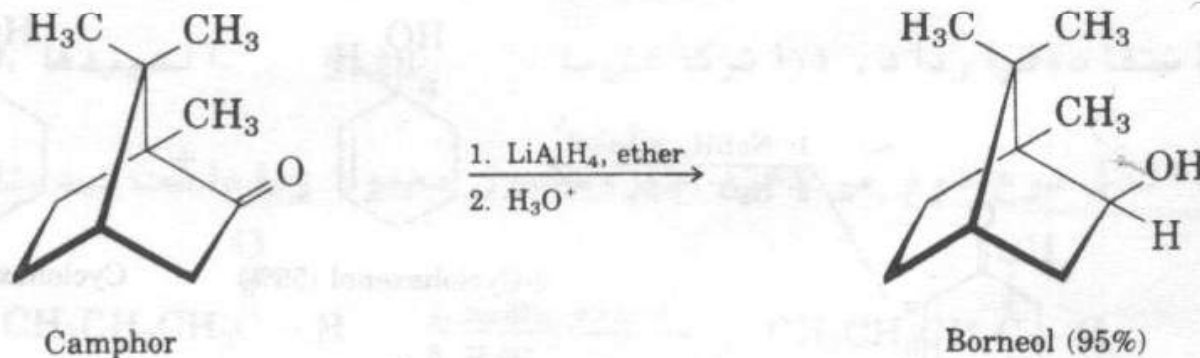


کاهش ترکیبات کاربونیل دار با LiAlH_4

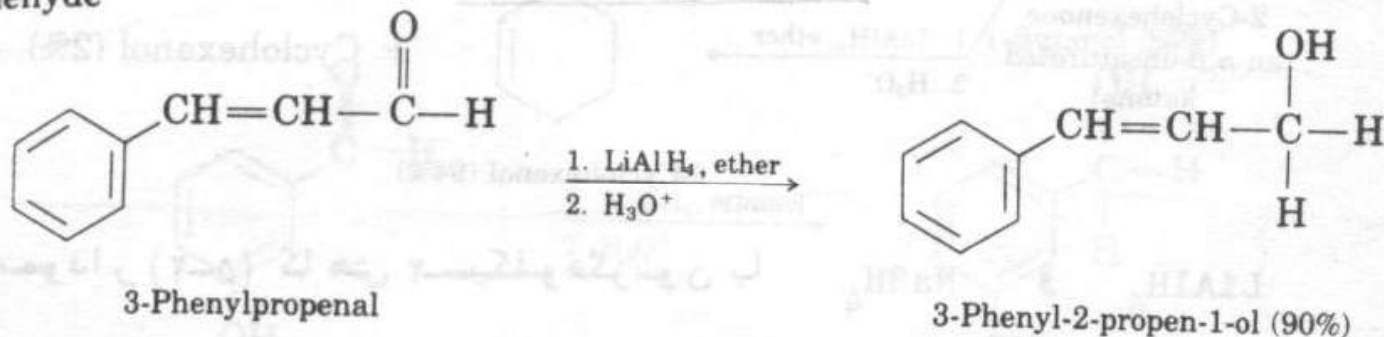
Ester



Ketone

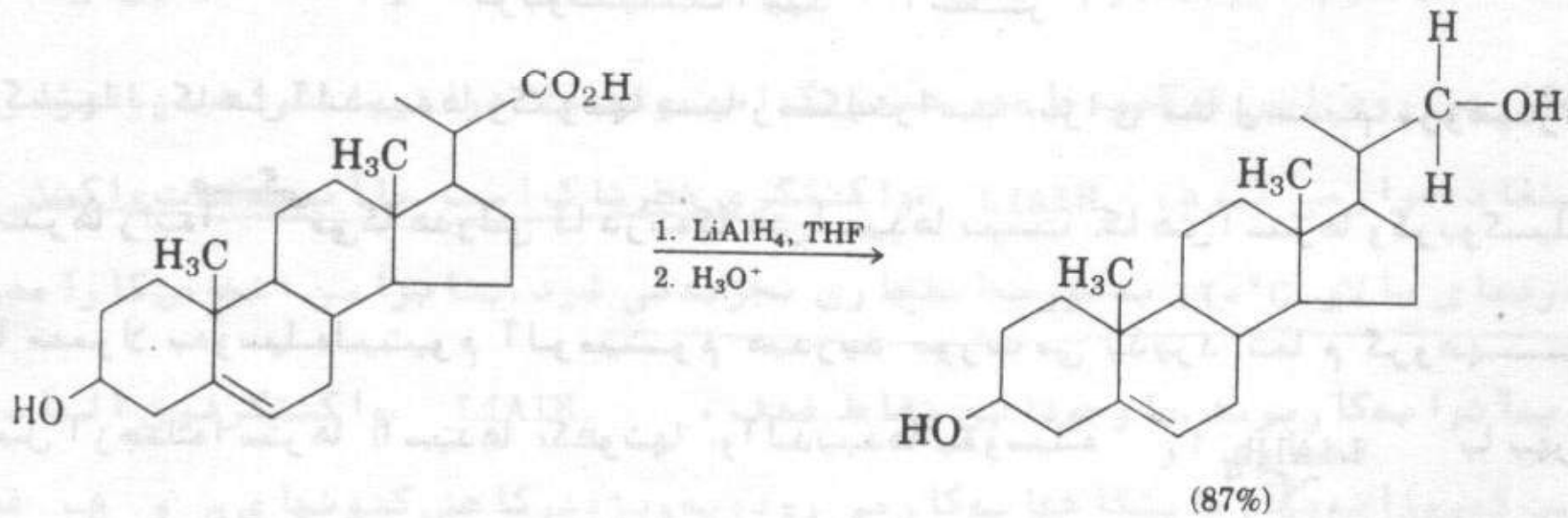
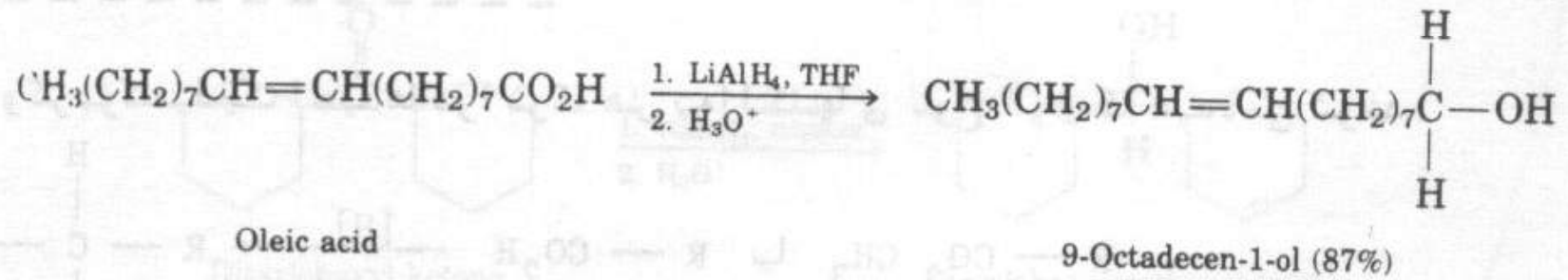


Aldehyde

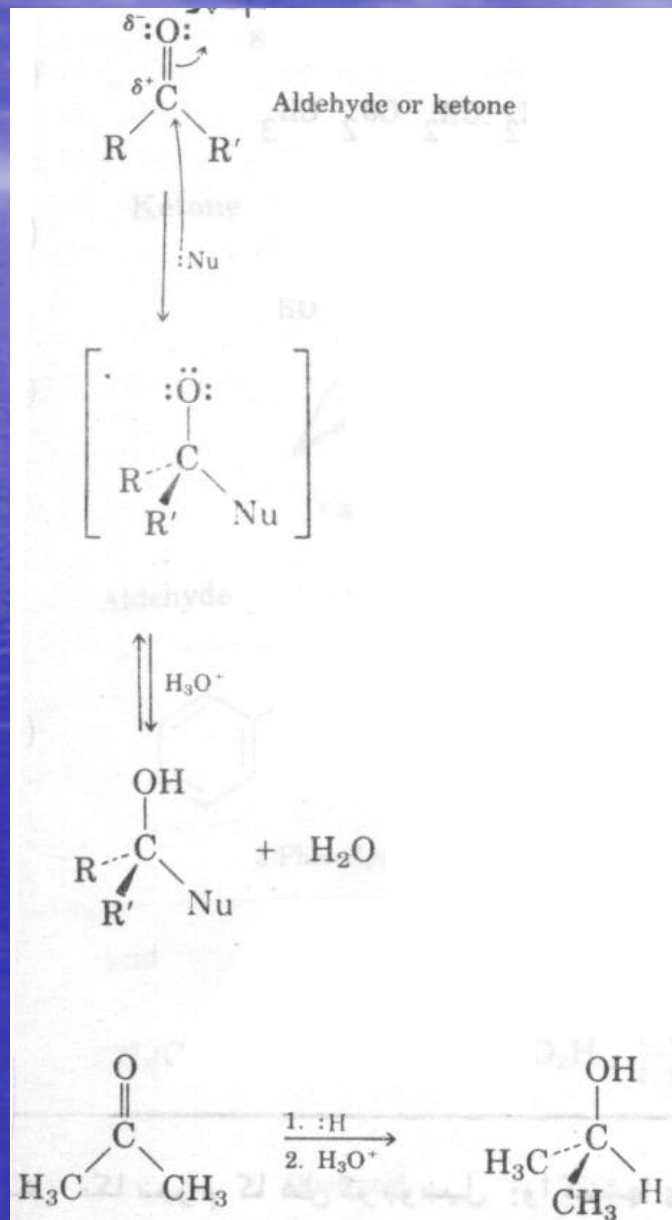


ادامه ...

Acid



• مکانیسم کلی افزایش هسته دوست به عامل کربونیل :



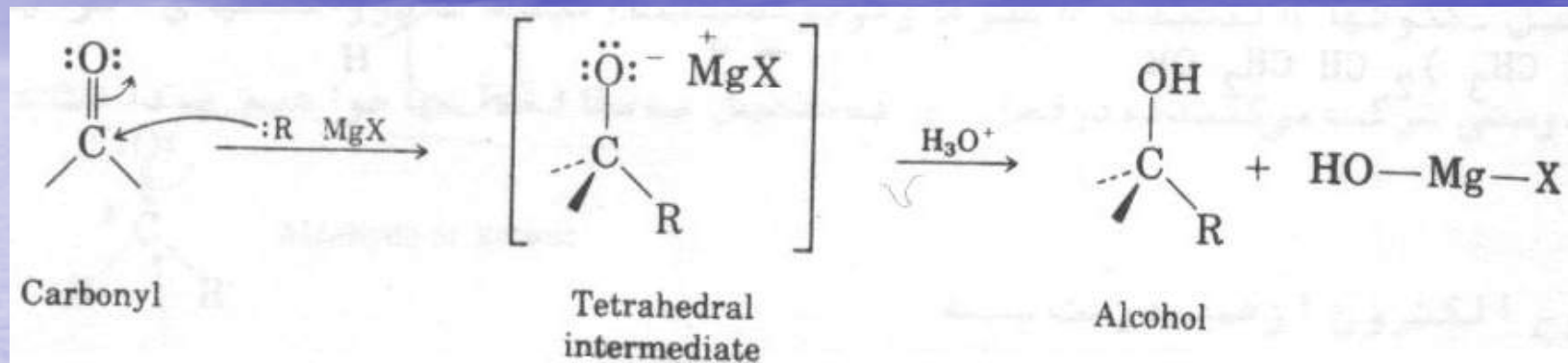
خود آزمایی

ترکیبات کربونیل داری که در اثر کاهش با سدیم
بروهِیدراید به الکل های زیر تبدیل می شوند
را مشخص نمائید .



افزایش واکنشگر گرینیارد به گروه کاربونیل

• صورت کلی واکنش



• پیوند کربن - منیزیم شدیداً قطبی است و اتم کربن آن هم هسته دوست و هم باز قوی است .



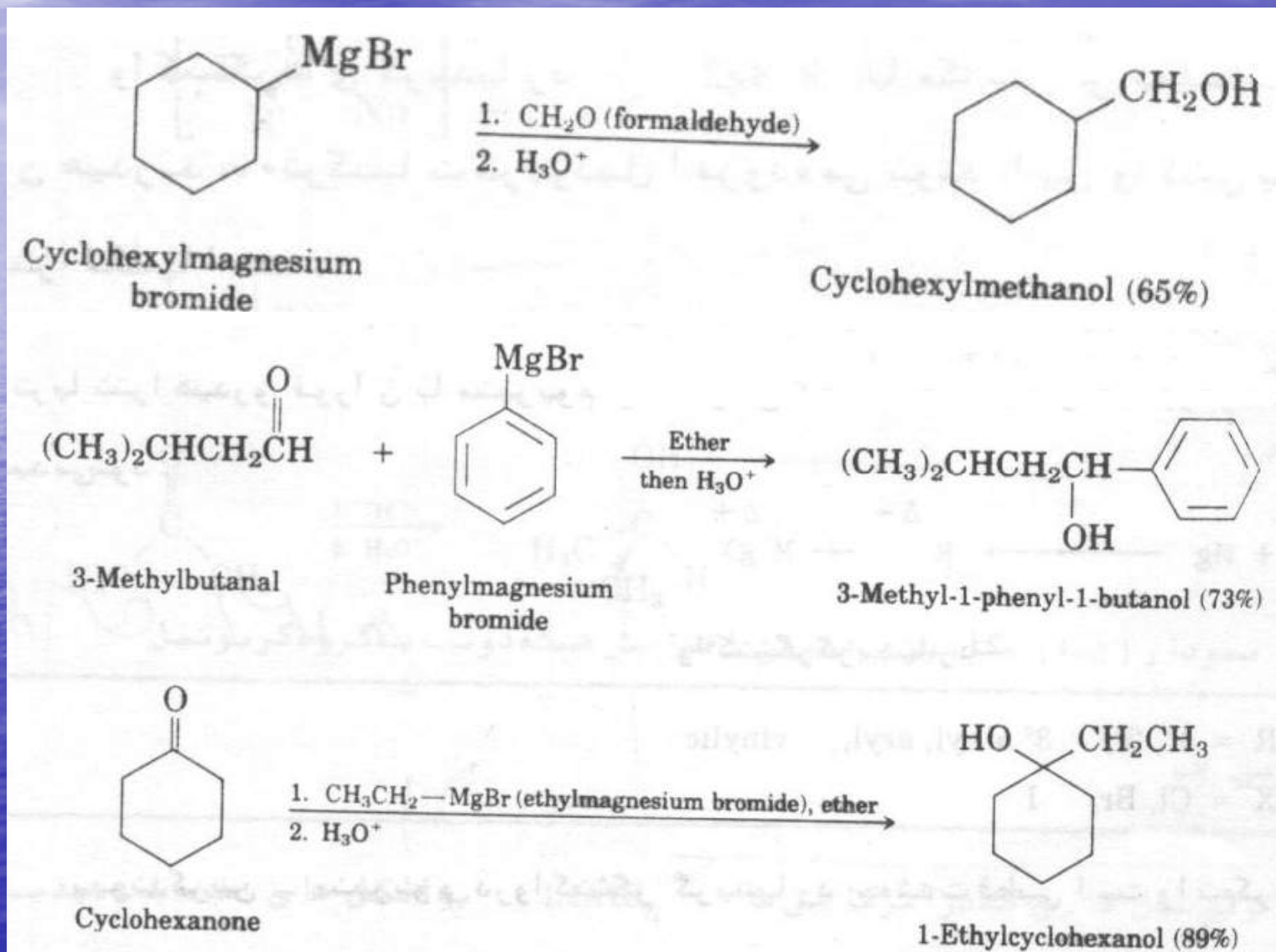
واکنشگر گرینیارد

R = 1°, 2°, 3° alkyl, aryl, vinylic

X = Cl, Br, I

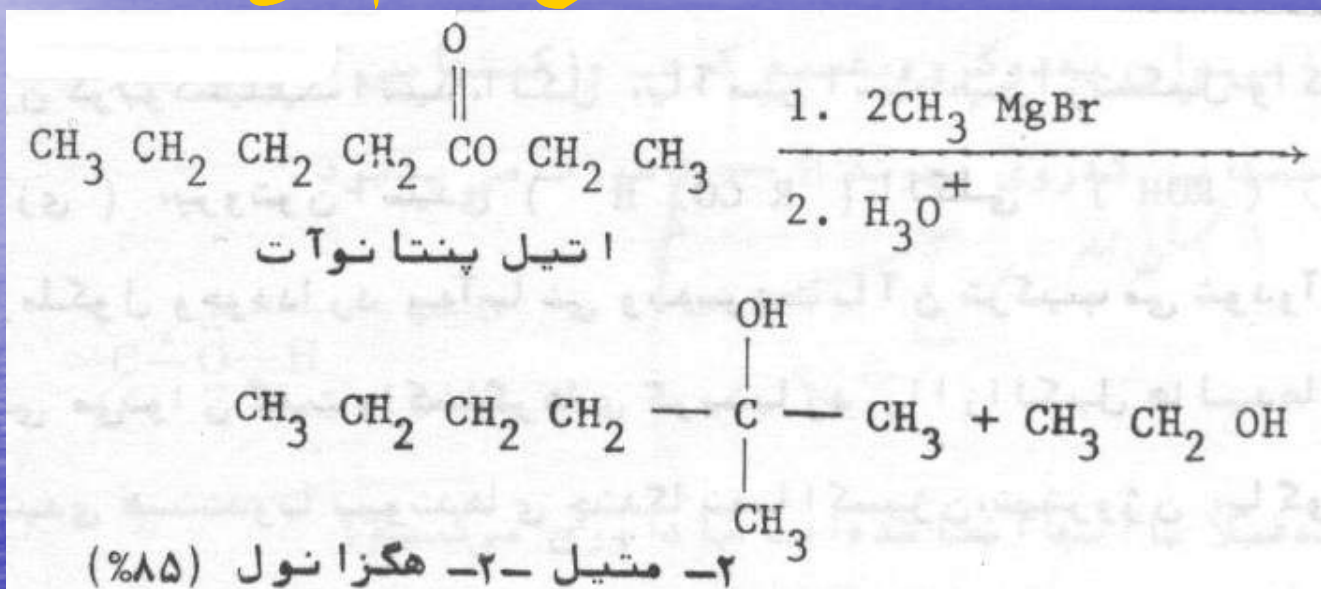
سنتز الكلها با استفاده از واکنش گرینیار

- سنتز انواع الكلها را می توان طرحریزی نمود .



• توجه :

• استرها نیز در اثر واکنش دادن با دو برابر مقدار خود از واکنشگر گرینیارد الکل نوع سوم می دهند .



• کربوکسیلیک اسیدها باعث تخریب واکنشگر گرینیارد می شوند .

خود آزمایی

• ترکیب کاربونیل و واکنشگر گرینیارد لازم برای تولید هریک از ترکیبات زیر چیست ؟

ب- 1-متیل سیکلوهگزانول

د- 2-فنیل-2- بوتانول

• الف- 2-متیل-2-پروپانول

• ج- 3-متیل-3- پنتانول

• ه-بنزیل الکل

محدودیت های واکنشگر گرینیارد

- 1- واکنشگر گرینیارد را از ترکیباتی که دارای گروه های عاملی زیر هستند نمی توان تهیه نمود .

FG= -OH, -NH, -SH, CO₂H, NO₂, CHO •

-COR, -CN, -CONH₂, -SO₂R •

- از ترکیبات زیر واکنشگر گرینیارد تهیه می شود .

Br-●-FG •

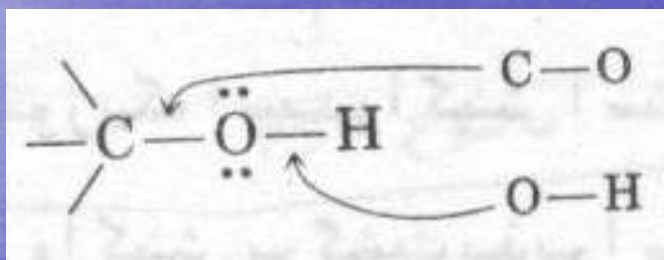
FG= -OR, -NR₂, -SR, -F, alkyl, aryl, vinyl •

خود آزمایی

- هیدروکسی سیکلوهگزانون با یک اکیوالان متیل منیزیم برمید محصول افزایشی نمی دهد . ، اما با مقدار زیاد و اضافی واکنشگر گرینیارد و متعاقب آن اسید رقیق ، ا- متیل سیکلوهگزان-1 و 4- دی ال را با بهره خوب تولید می نماید . این مشاهدات را چگونه توجیه می نمائید .

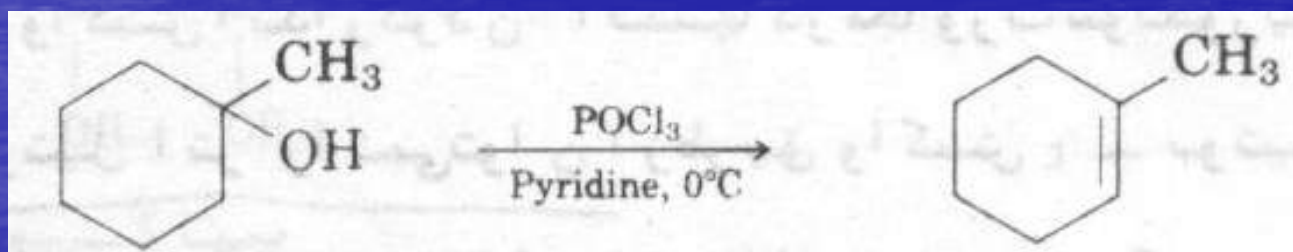
واکنش های الکل ها

- این واکنشها برحسب پیوندهای درگیر به دو دسته تقسیم می شوند :

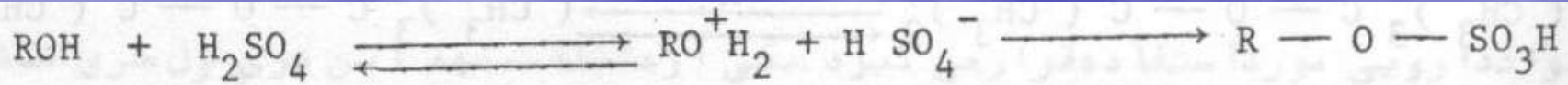


واکنش پیوند کربن - اکسیژن در الکلها:

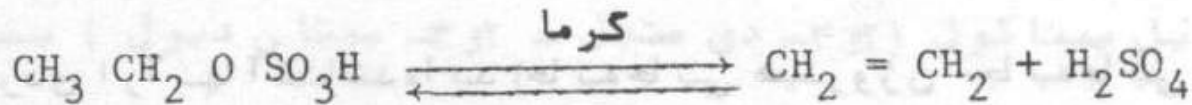
الکلهای نوع سوم توسط معرف ملایم و غیر اسیدی آبگیری می شوند .



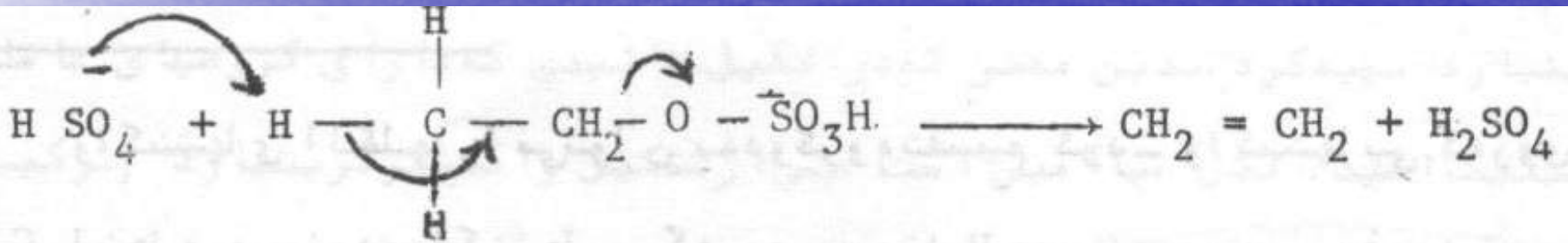
- آگیری از الکل‌های دیگر نیاز به اسید معدنی غلیظ دارد .



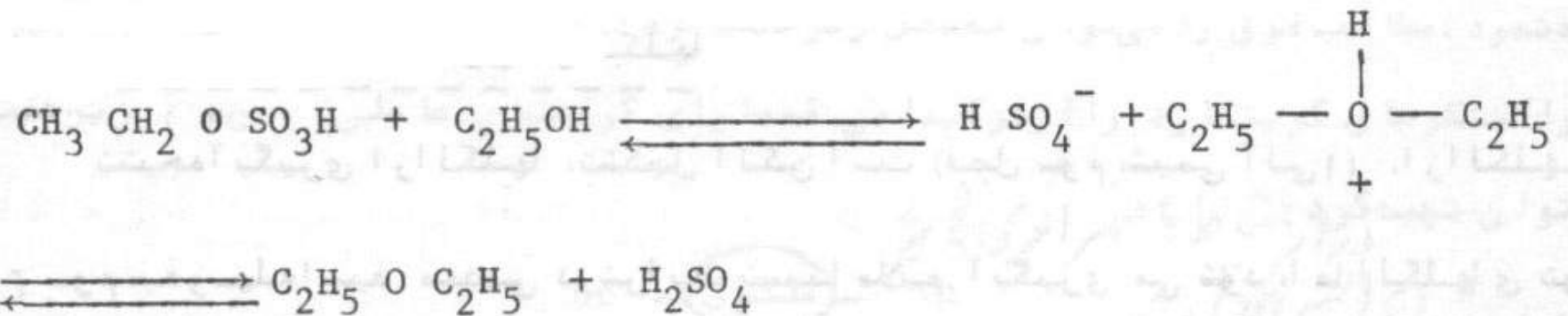
استرسولفوریک اسید
(سولفات اسیدالکیل)



- مکانیسم E2 است .

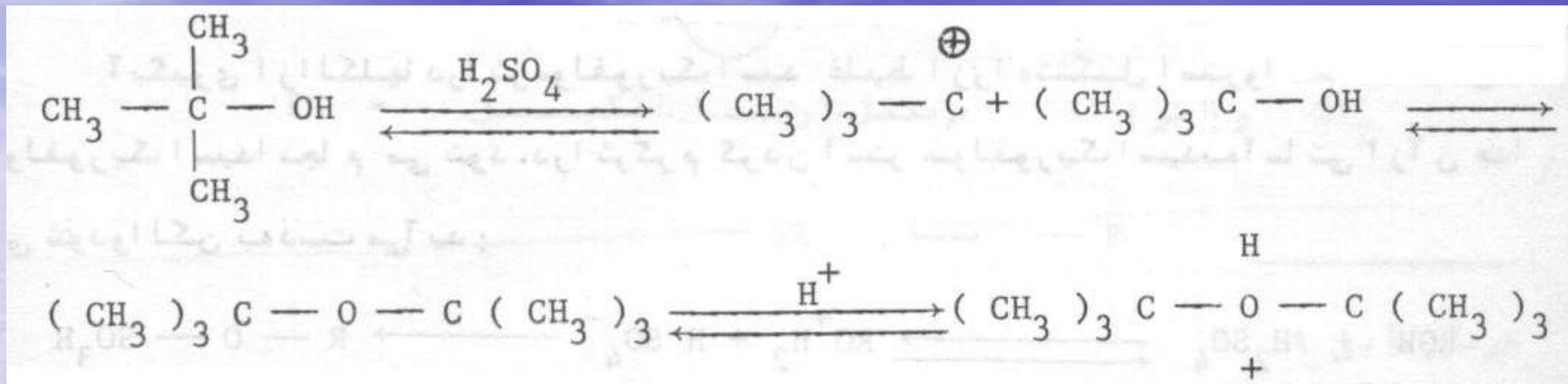


- اگر مقدار الکل زیاد باشد ، اثر بدست می آید .

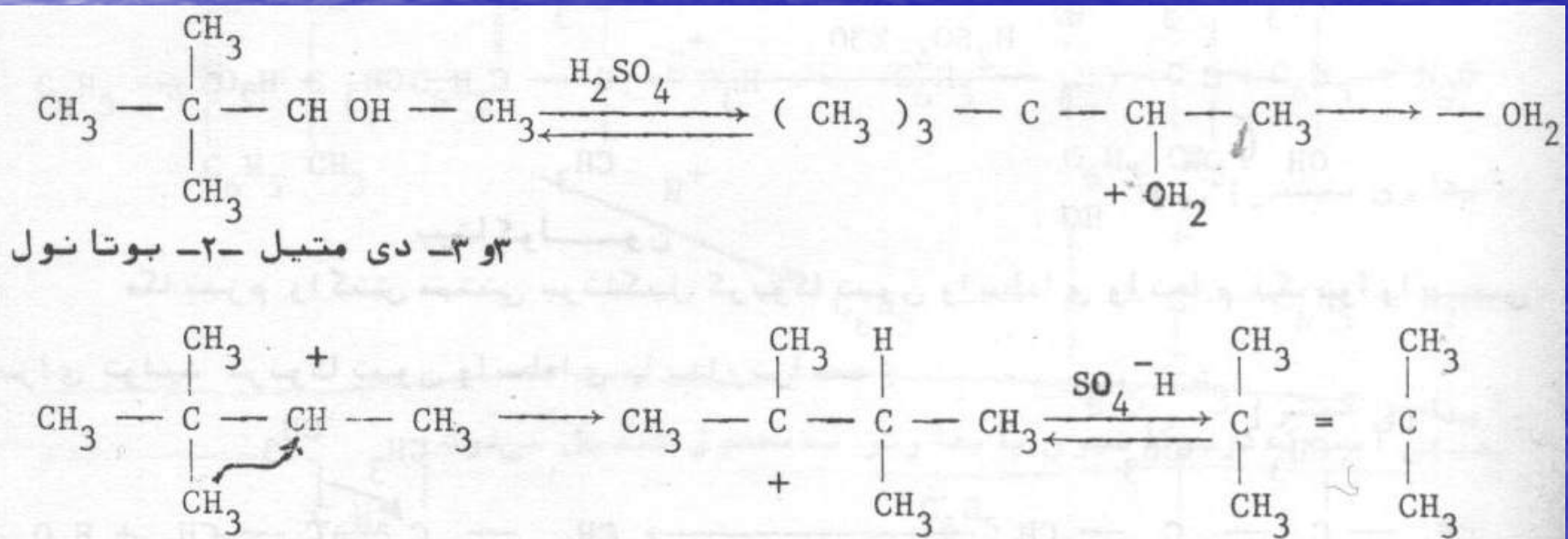


• نکته :

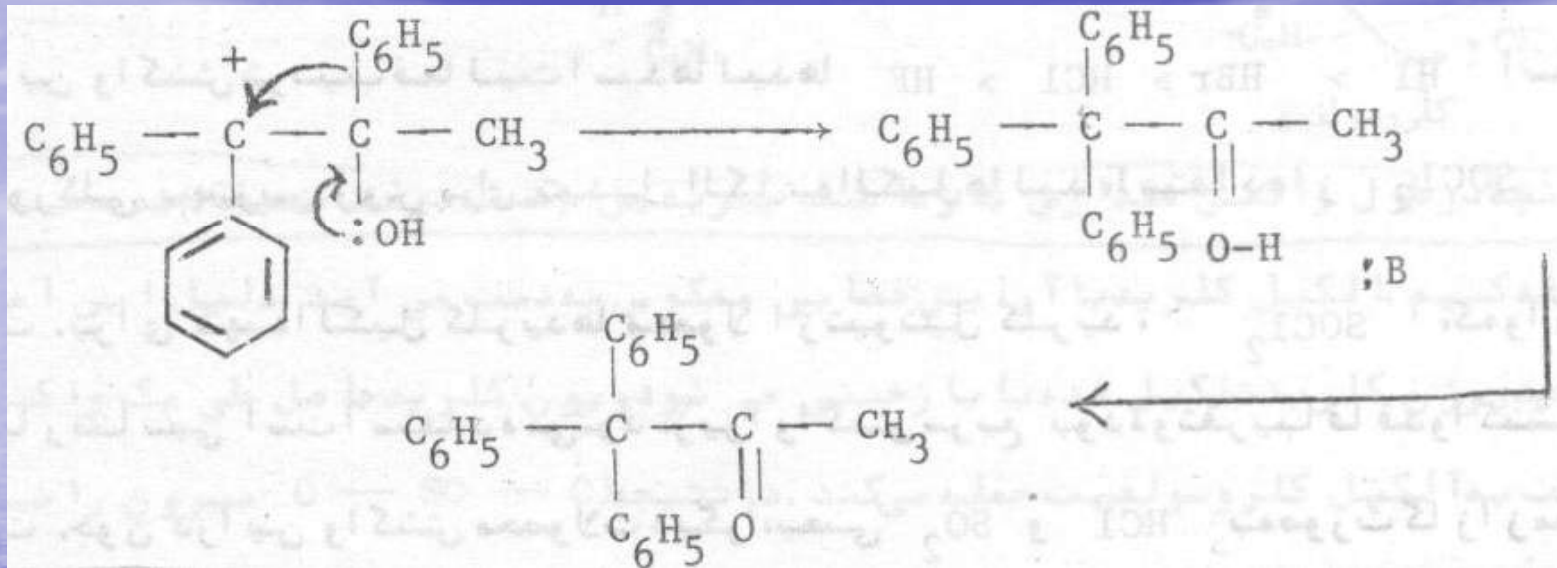
- دی - t - بوتیل اتر را نمی توان از طریق فوق بدست آورد ، زیرا احتمالاً اتر بصورت نمک پرتون دار در میآید .



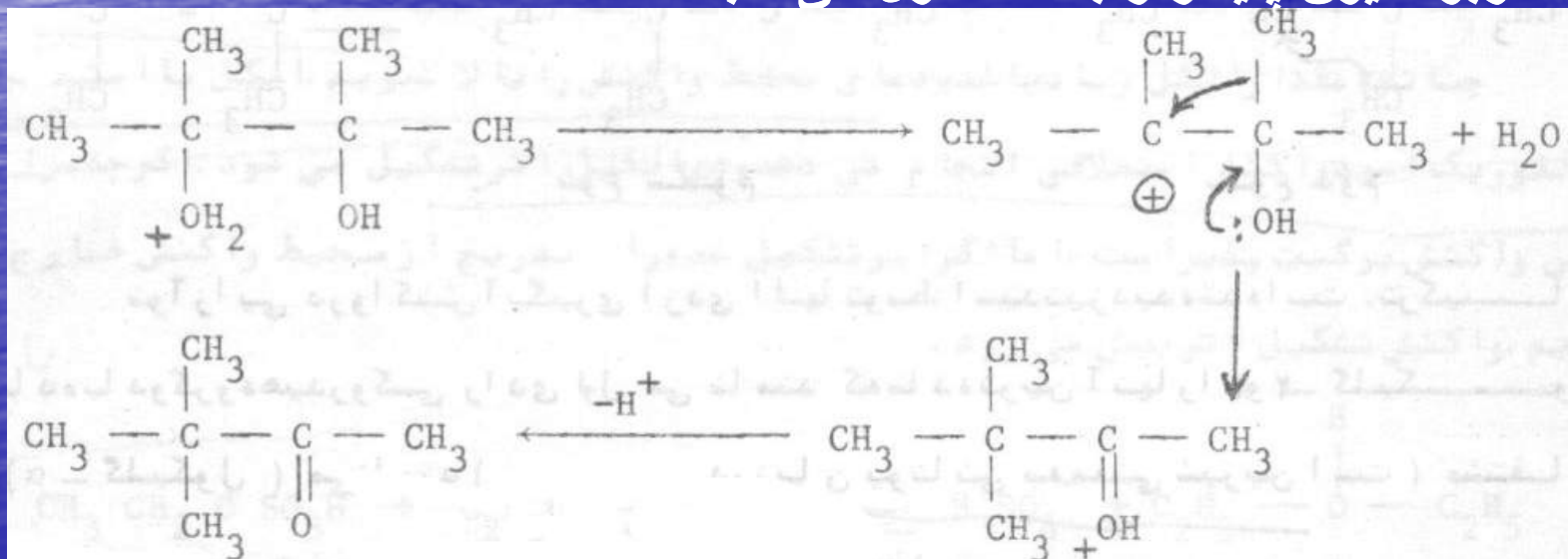
• نوآرایی در واکنش آبگیری :



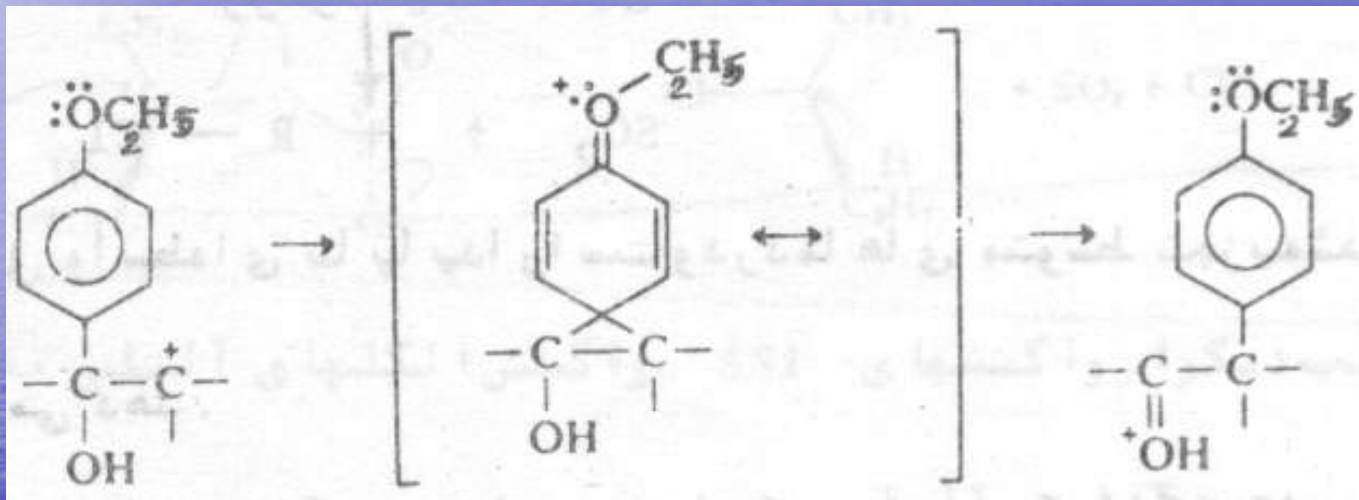
نوآرایی پیناکول-پیناکولن



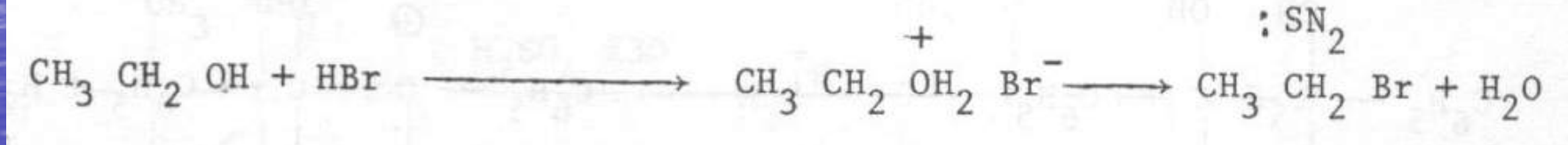
• کاربوکاتیون پایدارتر به محصول می انجامد .



مثال برای چگونگی پایداری کننده رزونانسی



•

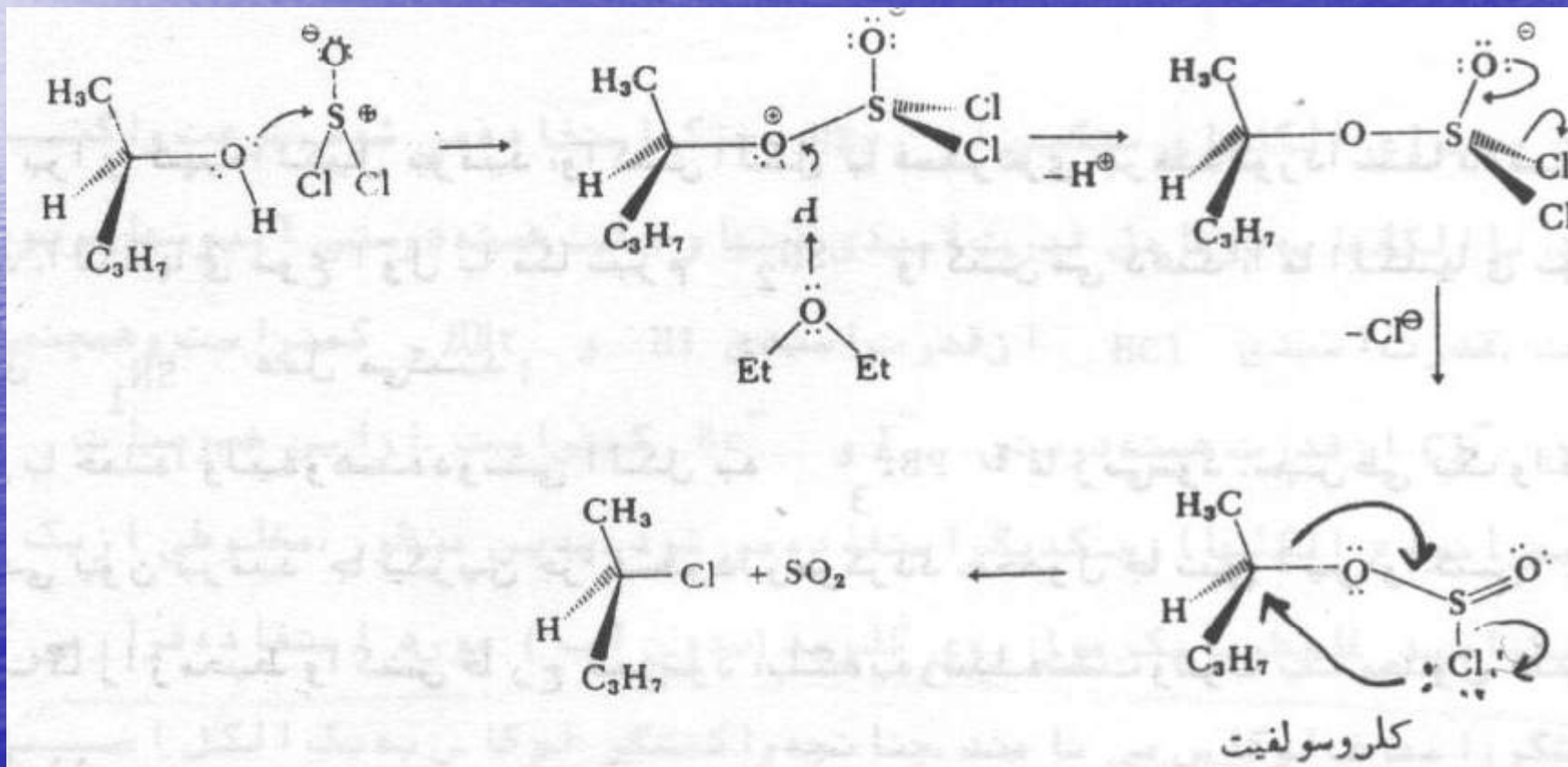


تبدیل الکلها به آلکیل هالیدها

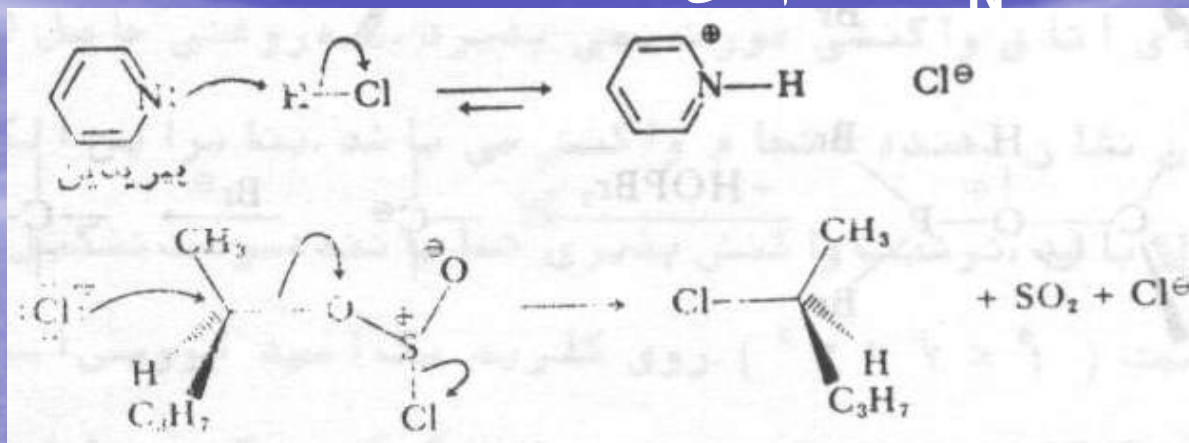
- الکل‌های نوع سوم در 0°C توسط HCl و HBr به سهولت تبدیل به آلکیل هالیدها می‌شوند .
- الکل‌های نوع اول و دوم نسبت به شرایط فوق غیر فعالند .
- بایستی ترک‌کننده بهتری از OH^- – انتخاب شود .

بررسی شیمی فضایی واکنش

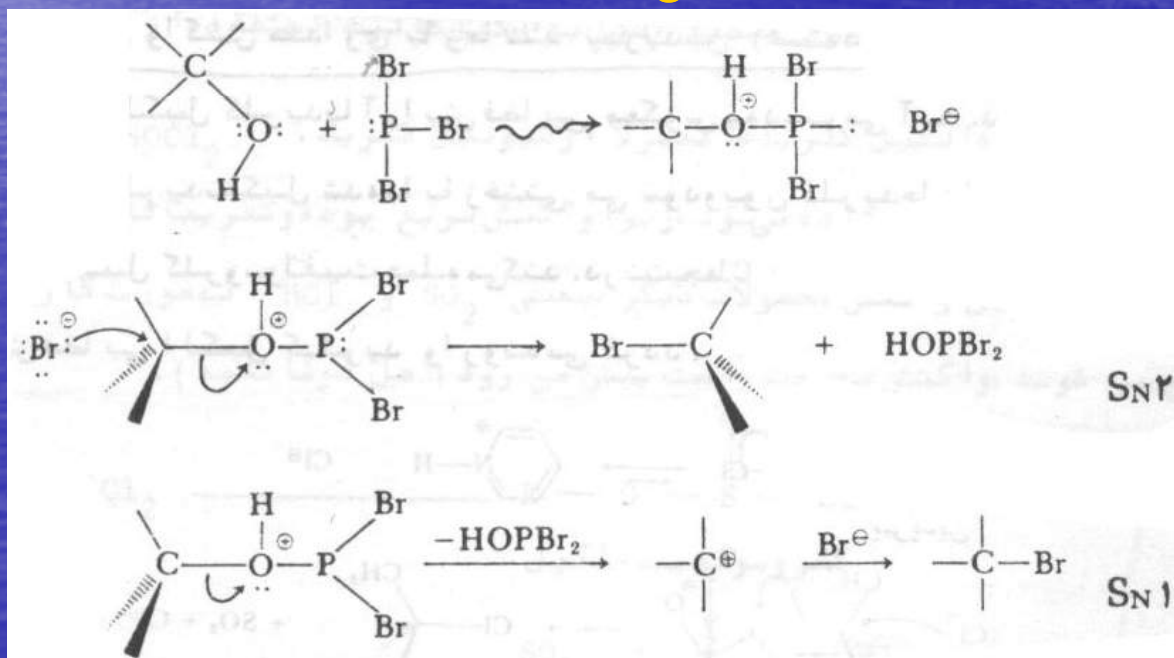
- از نظر مکانیسمی از طریق S_N1 (استخلاف هسته دوستی درون مولکولی) انجام می شود .



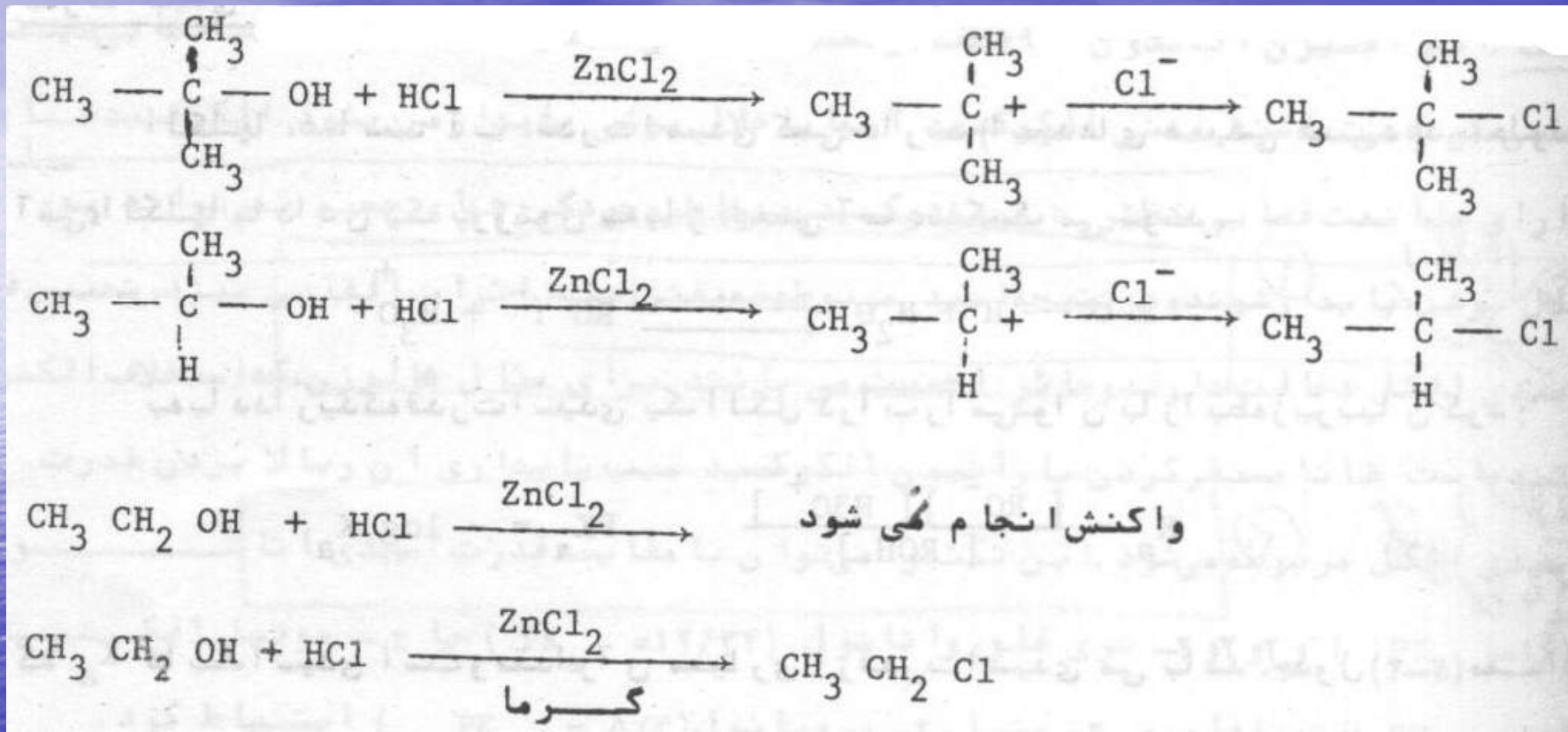
- اما اگر پیریدین افزوده شود ، آرایش فضایی وارونه می گردد .
یعنی واکنش S_N2 انجام می شود .



- برای تهیه آلکیل برومید از PBr_3 و... استفاده می شود .



تشخیص نوع الکل توسط معرف لوکاس



• ترتیب نسبی سرعت الکلها : ally. ~ benz. : $1 < 2 < 3$


واکنش پیوند C—O الکلها

• قدرت اسیدی الکلها



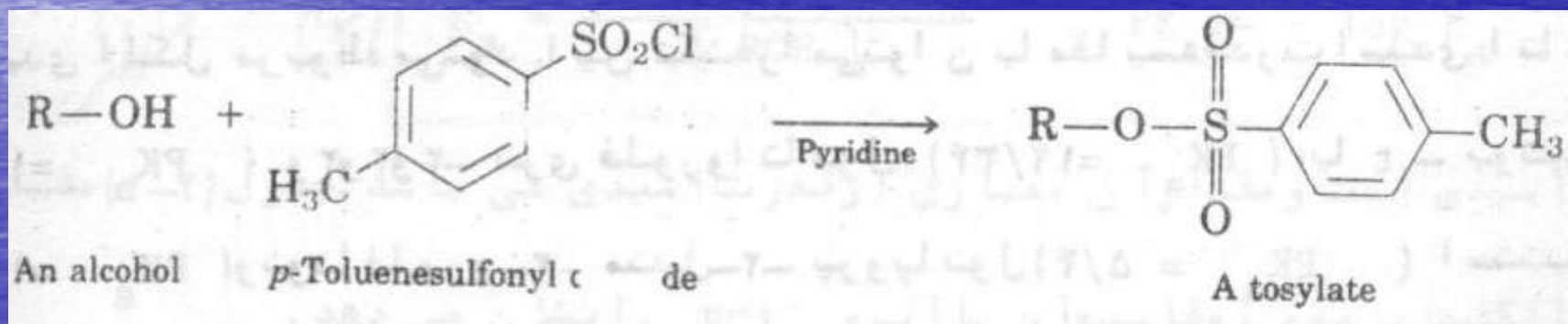
$$K_a = \frac{[\text{RO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ROH}]} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

• ثابت اسیدی برخی از اسیدها

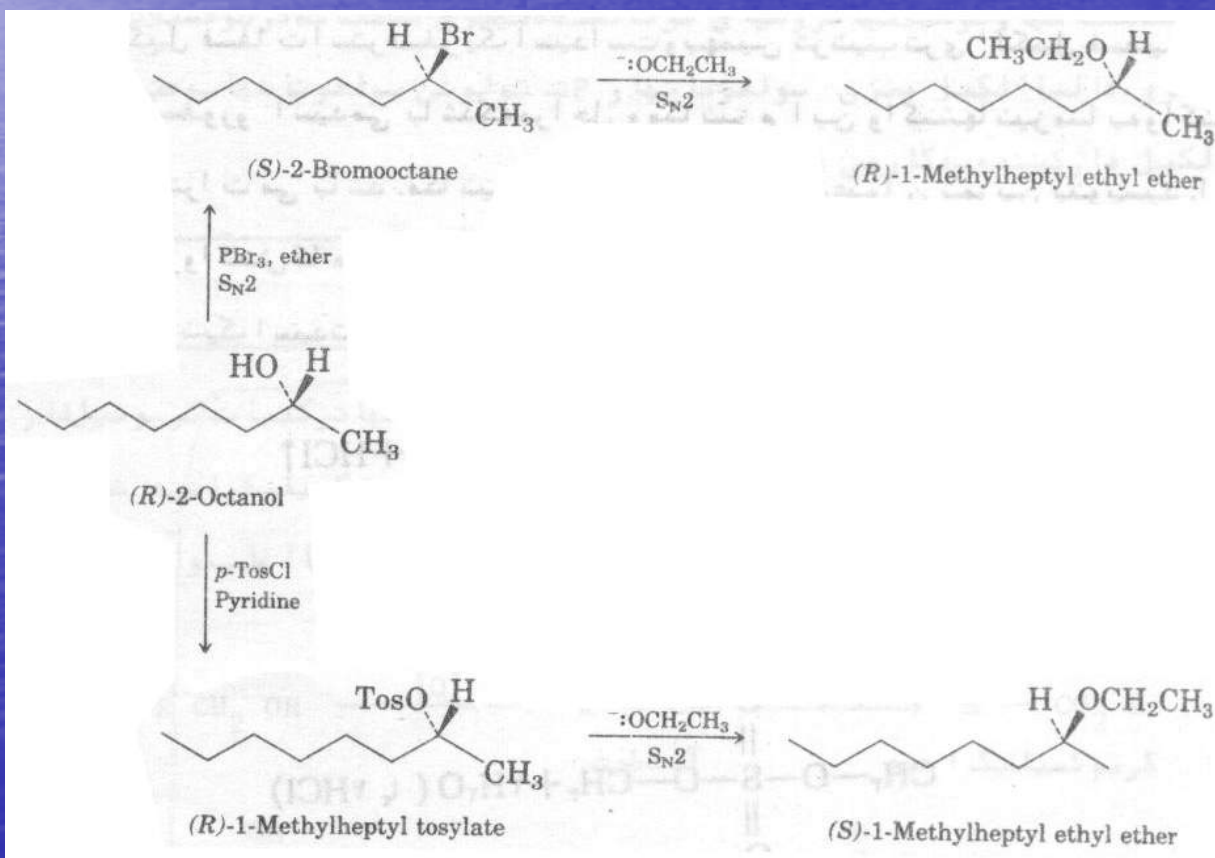
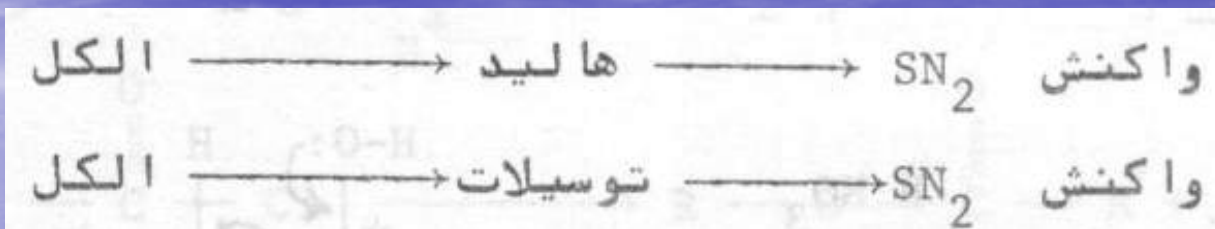
Alcohol	pK _a	
(CH ₃) ₃ COH	18.00	اسید ضعیفتر
CH ₃ CH ₂ OH	16.00	
HOH (water) ^a	(15.74)	
CH ₃ OH	15.54	
CF ₃ CH ₂ OH	12.43	
(CF ₃) ₃ COH	5.4	
HCl (hydrochloric acid) ^a	(-7.00)	اسید قویتر

توجه : پایداری آنیونهای آکوکسید توسط
گروههای کشنده الکترون تضمین می گردد .

• تشکیل توسیلات : بمنظور تقویت گروه ترکی
شونده در مکانیسم S_N2 .

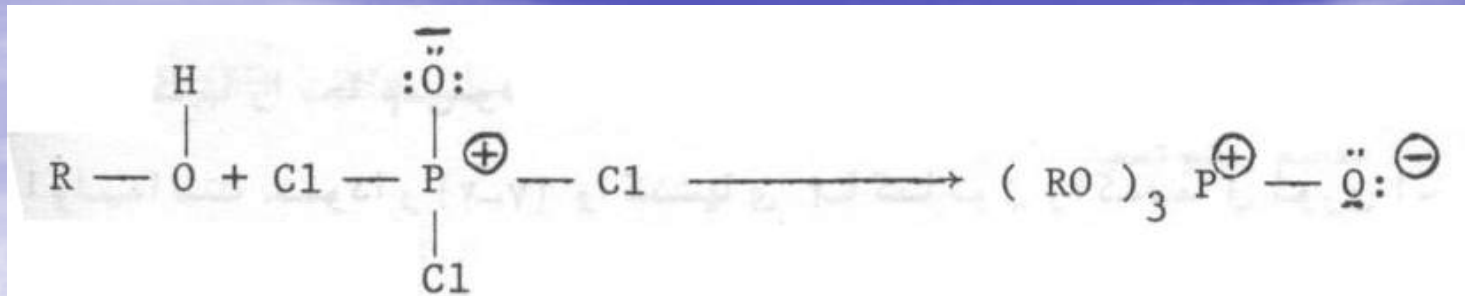


- از نظر شیمی فضایی ، محصولات بدست آمده از دو مسیر زیر مکمل یکدیگرند .

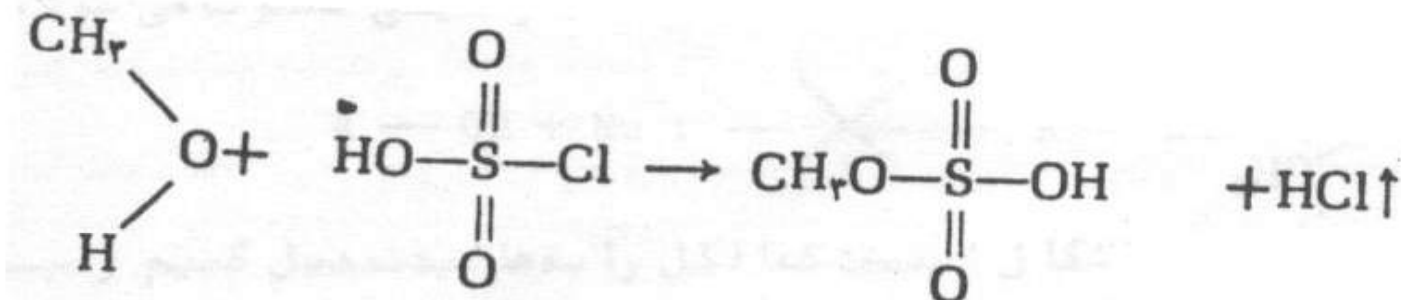


• مثال :

تشکیل استرها

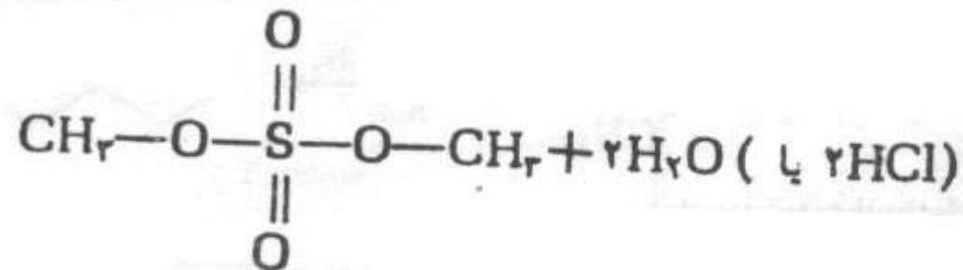


• معنی :



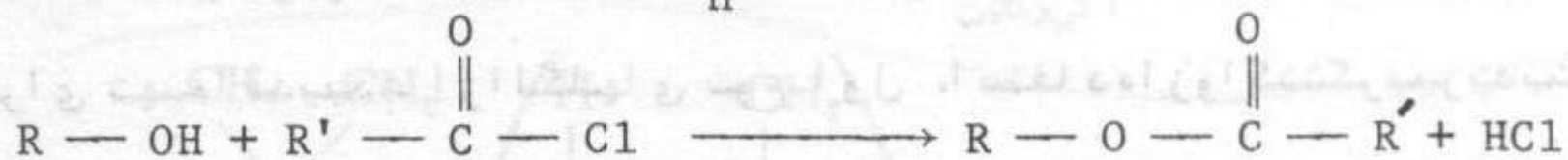
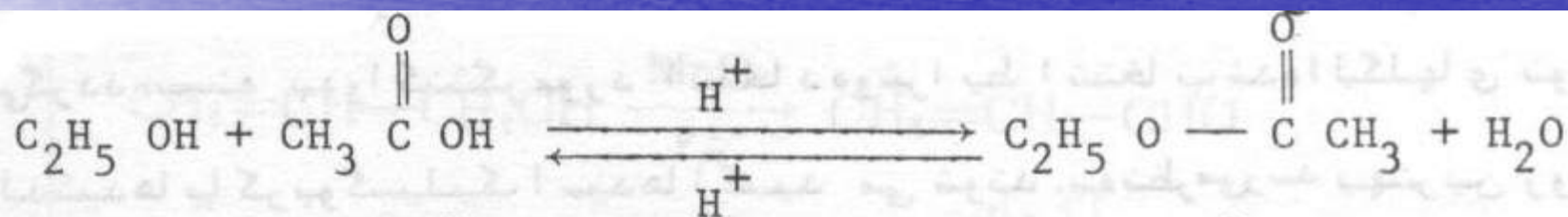
کلروسولفونیک اسید

متیل بی سولفات
(متیل هیدروژن سولفات)

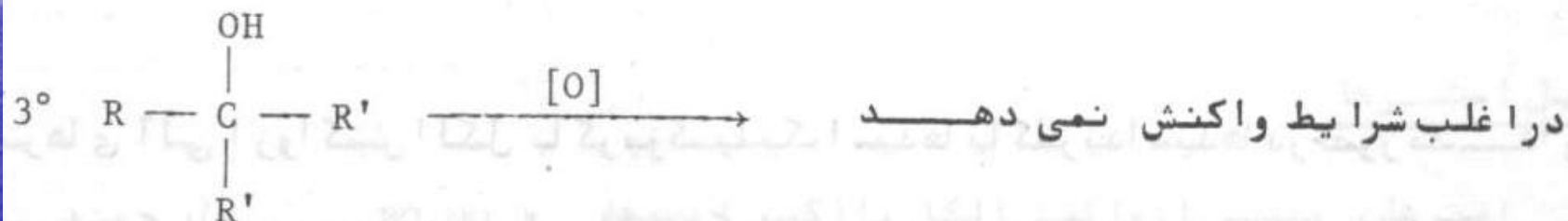
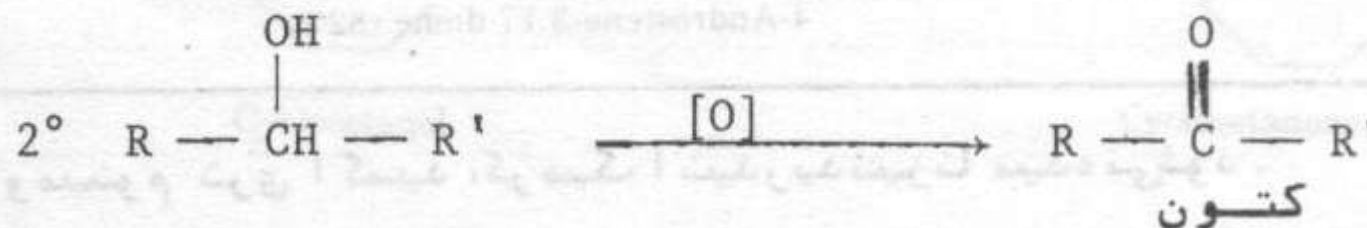


دی متیل سولفات

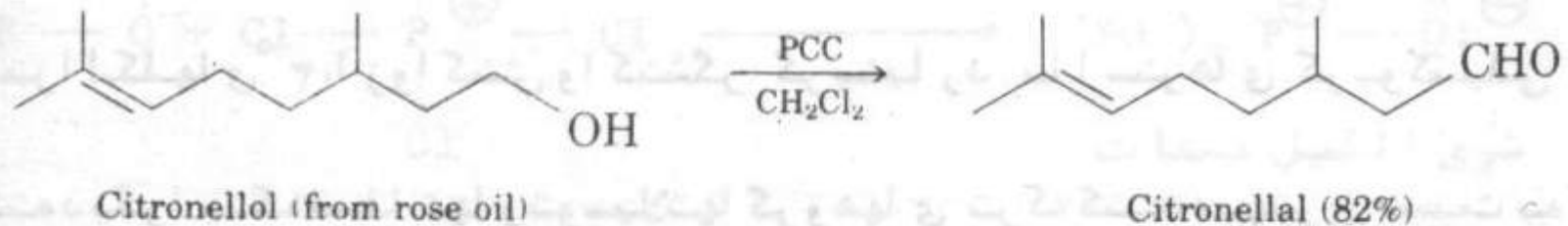
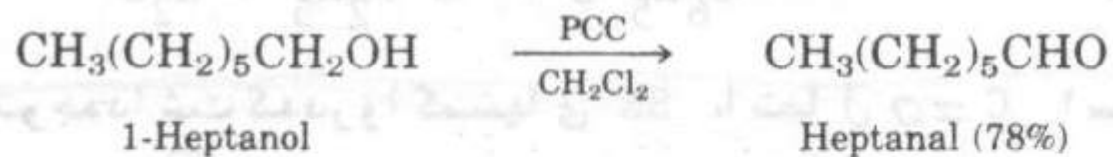
استرهای آلی



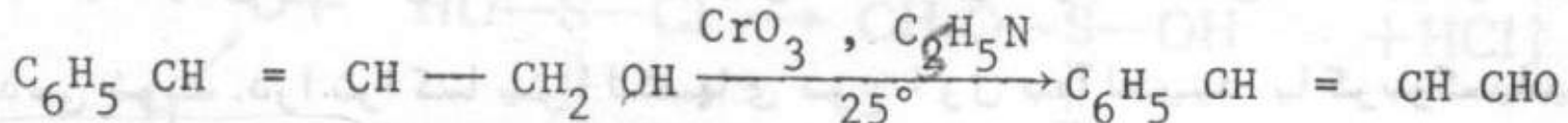
اکسایش الکها



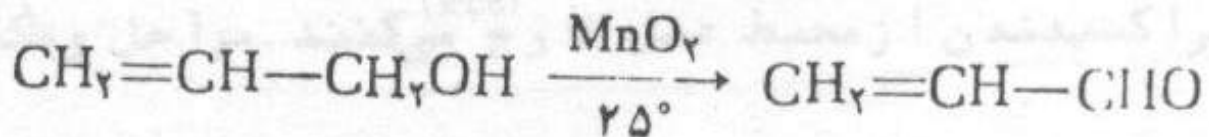
روشهای تهیه آلدهیدها



واکنشگر سارت

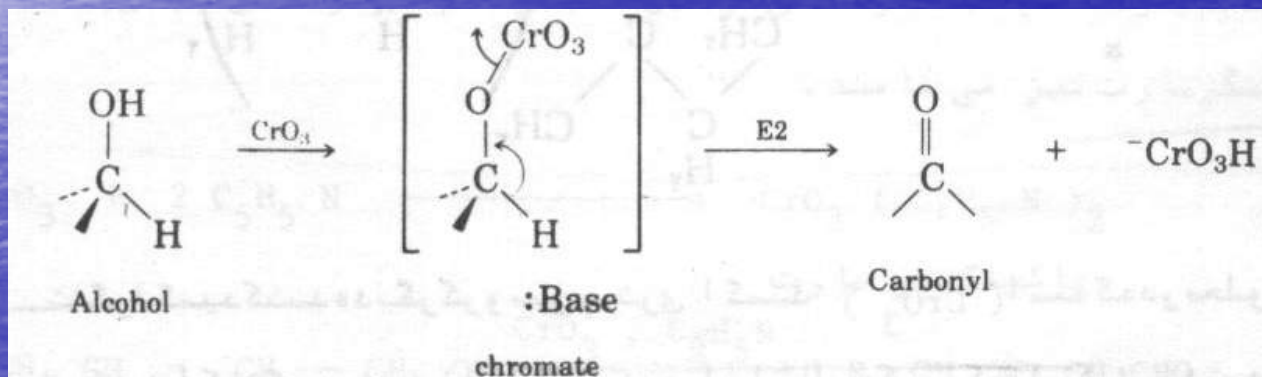
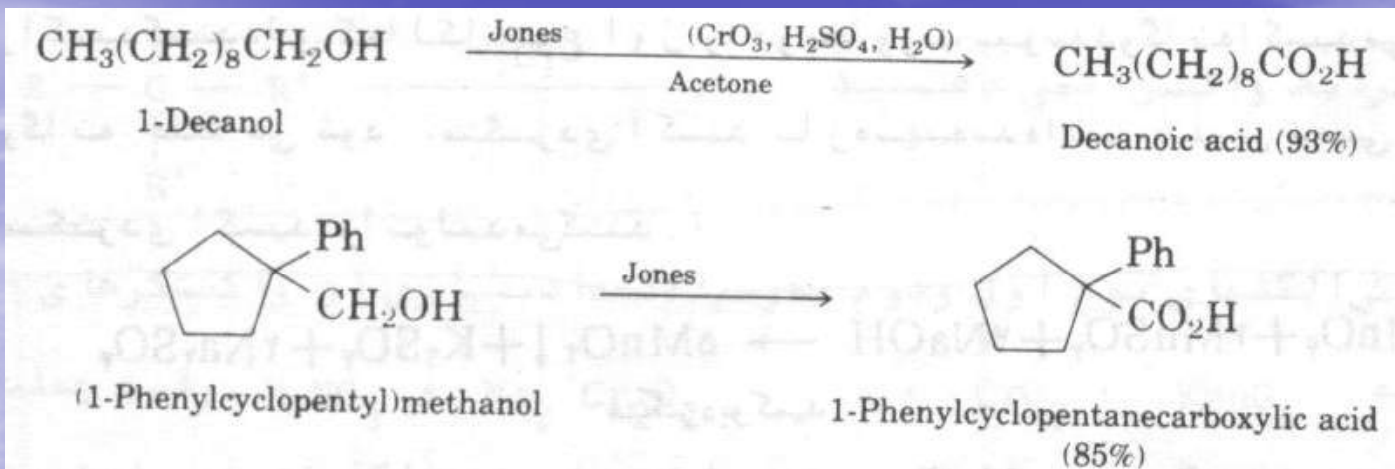


منگنز دی‌اکسید



آکروئین

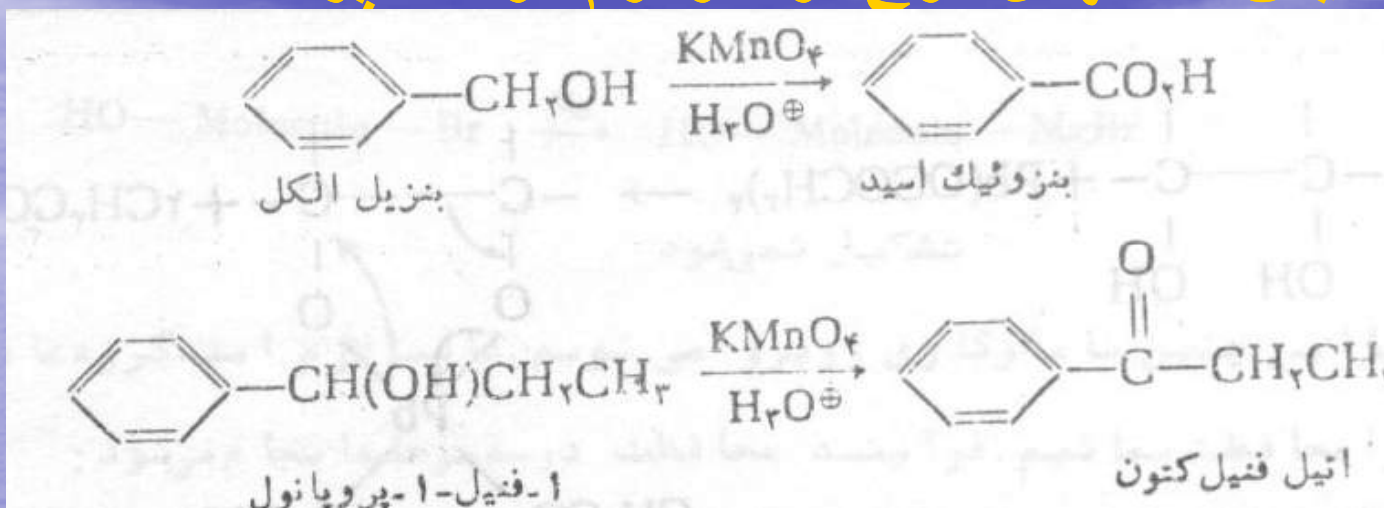
تهیه اسیدها از الکل های نوع اول بوسیله واکنشگر جونز



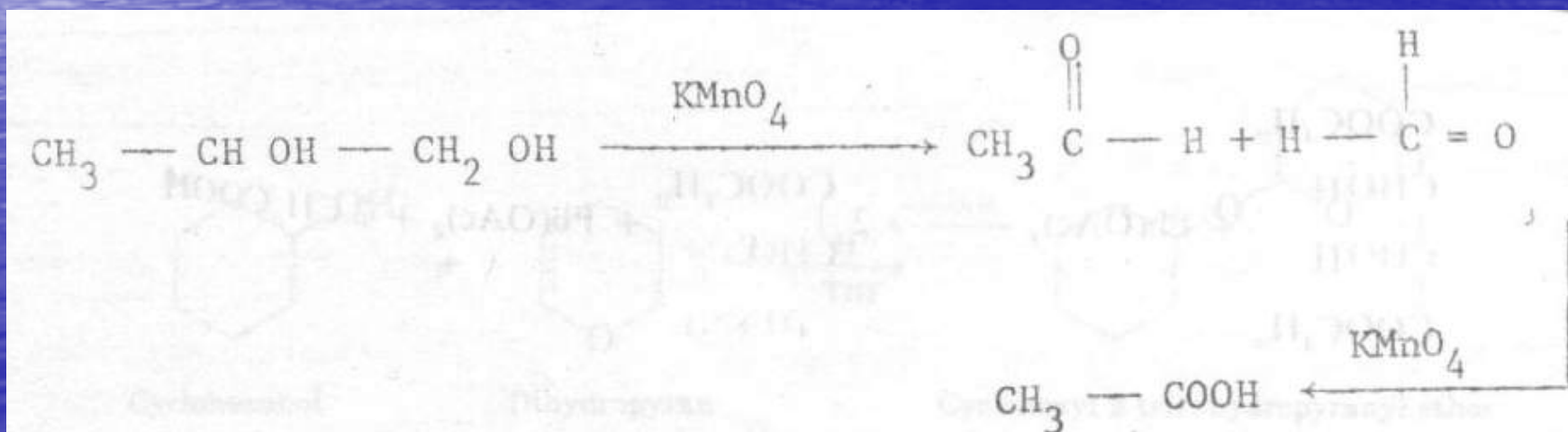
• مکانیسم

• در مورد الکل های نوع اول آلدئید بدست آمده سریعاً اکسید می گردد .

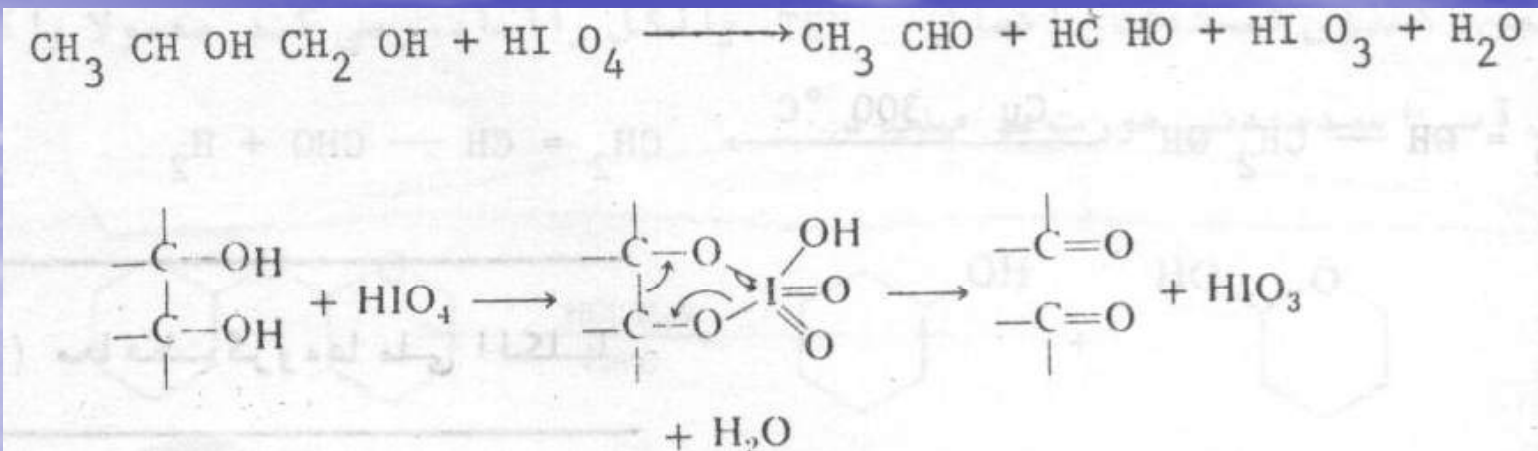
• اکسایش الکلهای نوع اول و دوم توسط پرمنگنات



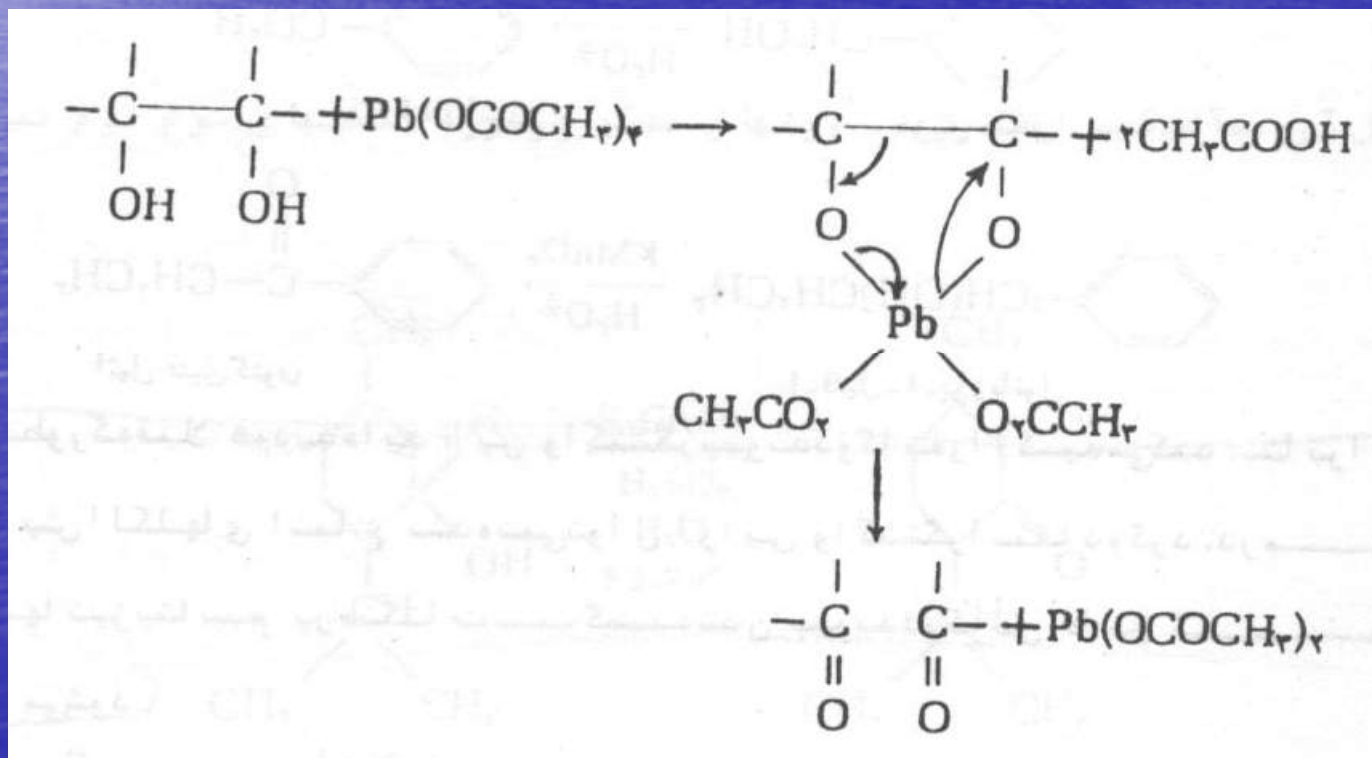
1 و 2- دی آنها با پرمنگنات پتاسیم



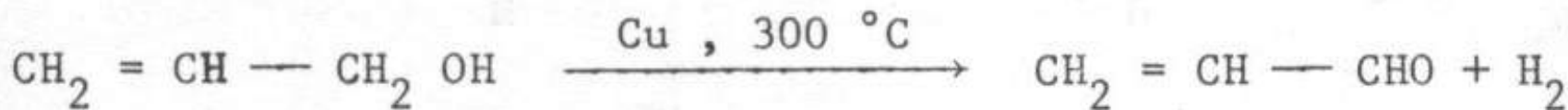
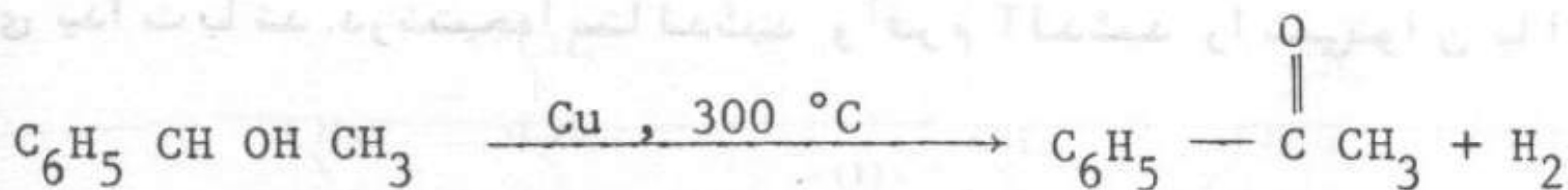
• اکسایش 1و2- دی ألها با پریدیك اسید



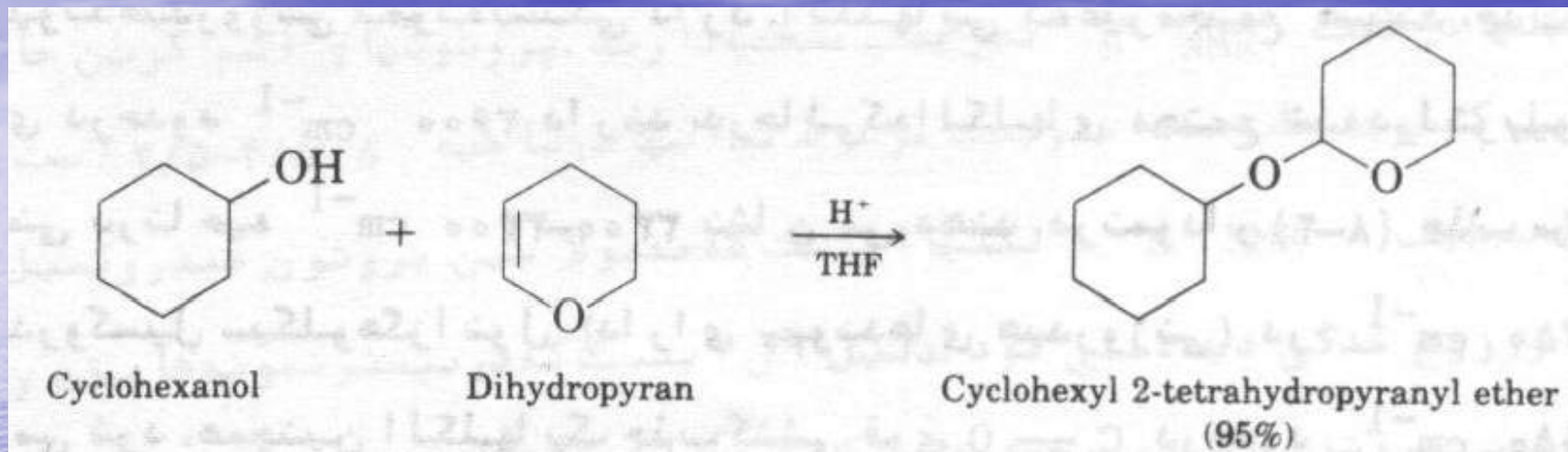
• اکسایش 1و2- دی ألها با تترااستات سرب



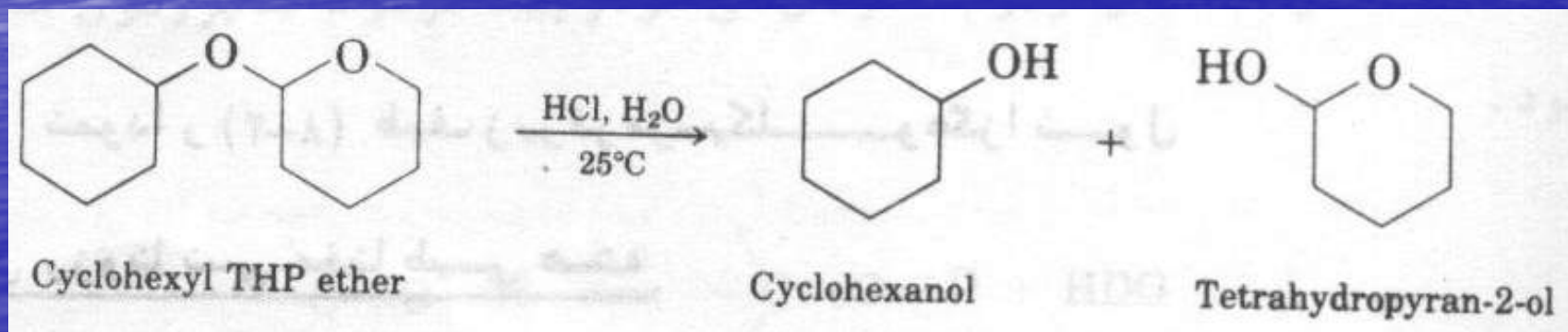
- در صنعت الکل‌های نوع اول و دوم را توسط کاتالیزور روی اکسید می‌کنند .



محافظة گروه عاملی الكلها



• حذف گروه محافظ



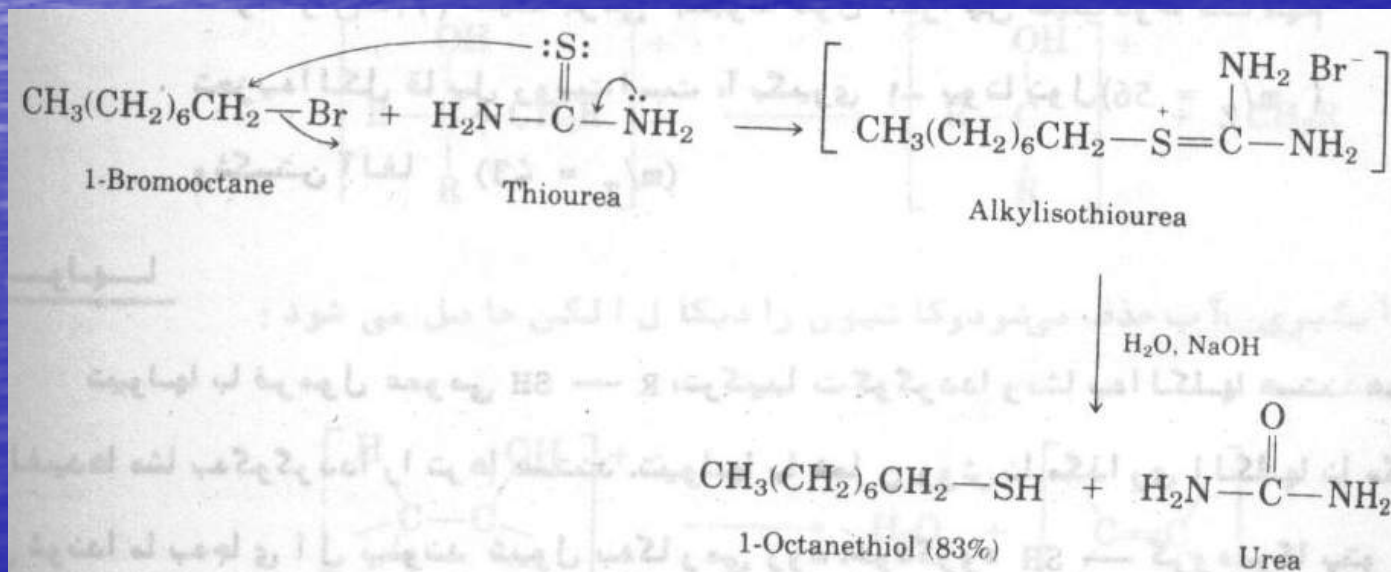
روشهای تهیه تیول ها



-1

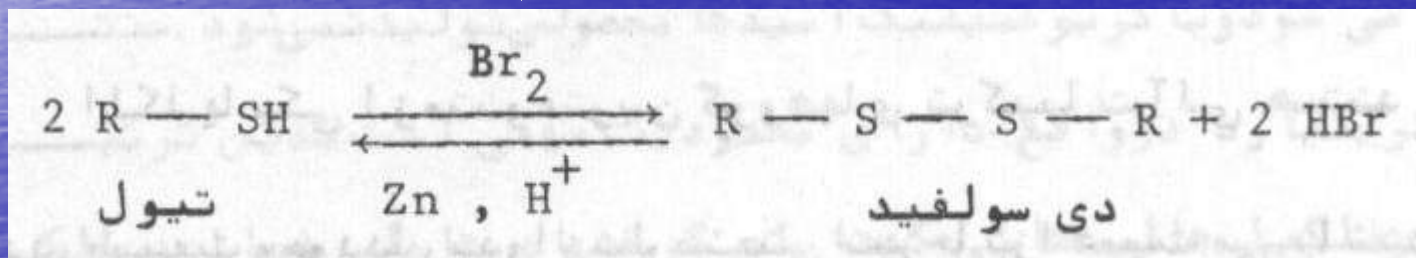
- بهره بدلیل ترکیب شدن محصول با آلکیل هالید کم است . بایستی آنیون هیدروسولفید زیاد بکاربرد .

-2



خواص شیمیایی تیولها

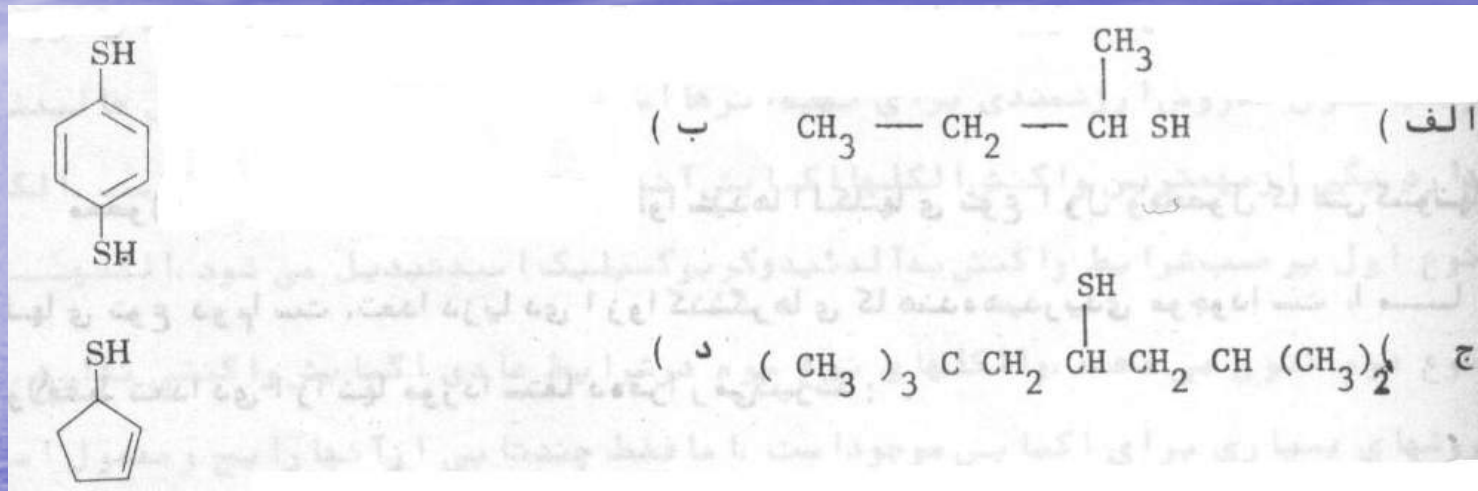
- آنیونهای تیولات نظیر آنیونهای یون آلکوکسید هسته دوست هستند .
- در مقابل اکسید کننده های ملایم اکسید می شوند .



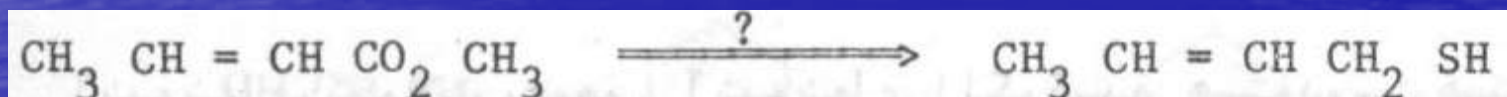
دی سولفید (پیوند عرضی) بین زنجیرهای پروتئین در پایداری شکل سه بعدی پروتئینها مهم است .

خود آزمایی

- ترکیبات زیر را براساس قواعد IUPAC نامگذاری کنید .



- 2-بوی بد راسو مربوط به 2-بوتن-1-تیول است . مکانیسم سنتز آنرا بنویسید .

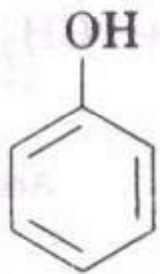


● فصل سوم

● فتول ها

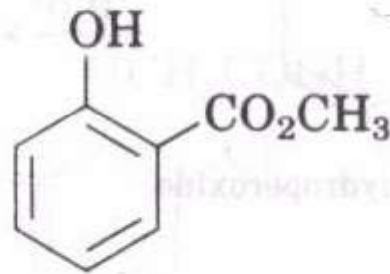
فنول ها

- الكل های آروماتيك هستند و برخلاف انول ها بسيار پايدار می باشند .

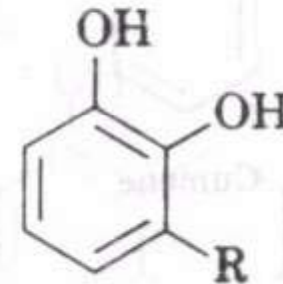


Phenol

carbolic acid



Methyl salicylate

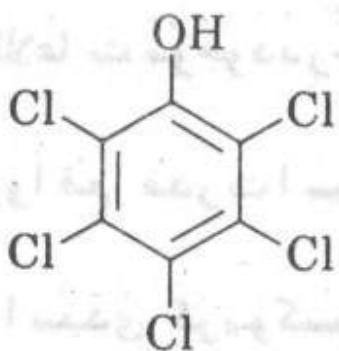


Urushiols

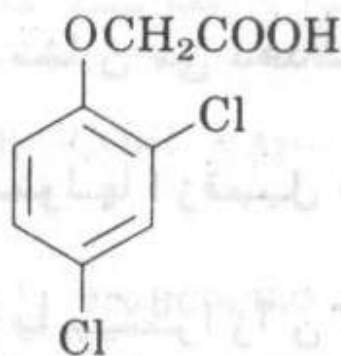
R = زنجيرهای الكيل و
الكنيل متفاوت C_{15}

موارد استفاده فنول ها

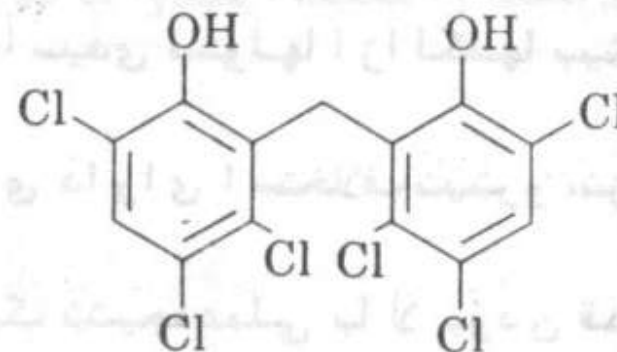
- علاوه بر کاربرد فنول در تهیه رزین ها و چسب ها ، از این ترکیب در سنتز فنولهای کلردار و..... استفاده می شود . چند نمونه از این فنولها :



Pentachlorophenol
(wood preservative)



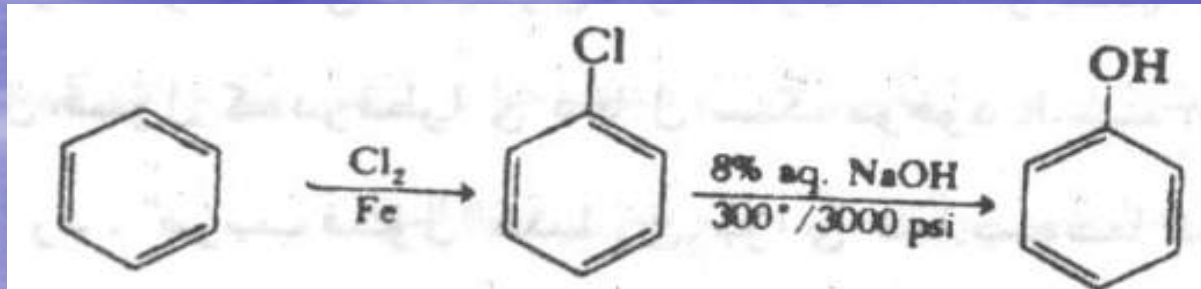
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid,
2,4-D (herbicide)



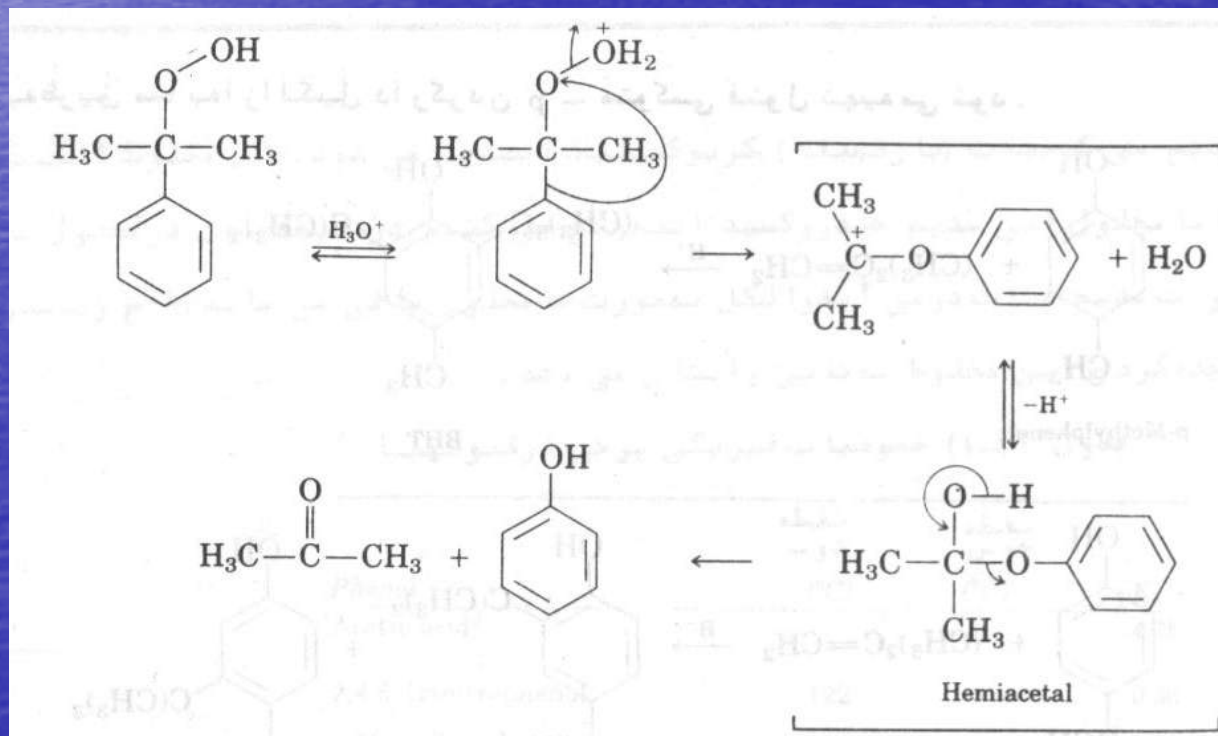
Hexachlorophene
(antiseptic)

روشهای تهیه فنول در صنعت

- فرآیند داو (مکانیسم در مبحث مواد آروماتیک)



- تهیه از کومن



خصوصیات فنولها

• قدرت اسیدی

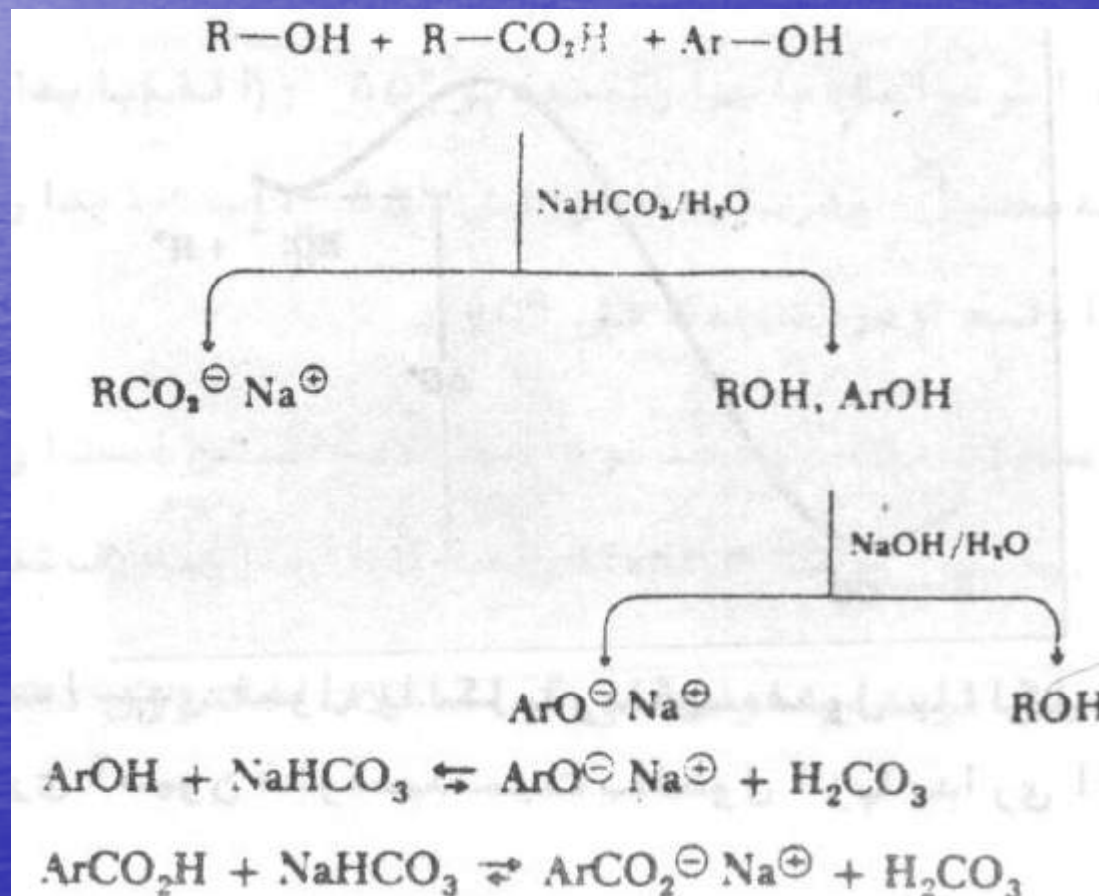
	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)	pK _a
<i>Phenol</i>			
Acetic acid ^a			4.75
2,4,6-Trinitrophenol	122	—	0.38
<i>p</i> -Nitrophenol	115	—	7.15
<i>o</i> -Nitrophenol	97	—	7.17
<i>m</i> -Nitrophenol	45	216	8.28
<i>p</i> -Chlorophenol	43	220	9.20
<i>p</i> -Iodophenol	94	—	9.20
<i>p</i> -Bromophenol	66	238	9.25
<i>p</i> -Hydroxyphenol (hydroquinone)	173	286	9.70
<i>o</i> -Aminophenol	174	—	9.70
Phenol	43	182	9.89
<i>p</i> -Fluorophenol	48	185	9.96
<i>p</i> -Methylphenol	35	202	10.17
Ethanol ^a			16.00

↑ اسید قوی تر

↓ اسید ضعیف تر

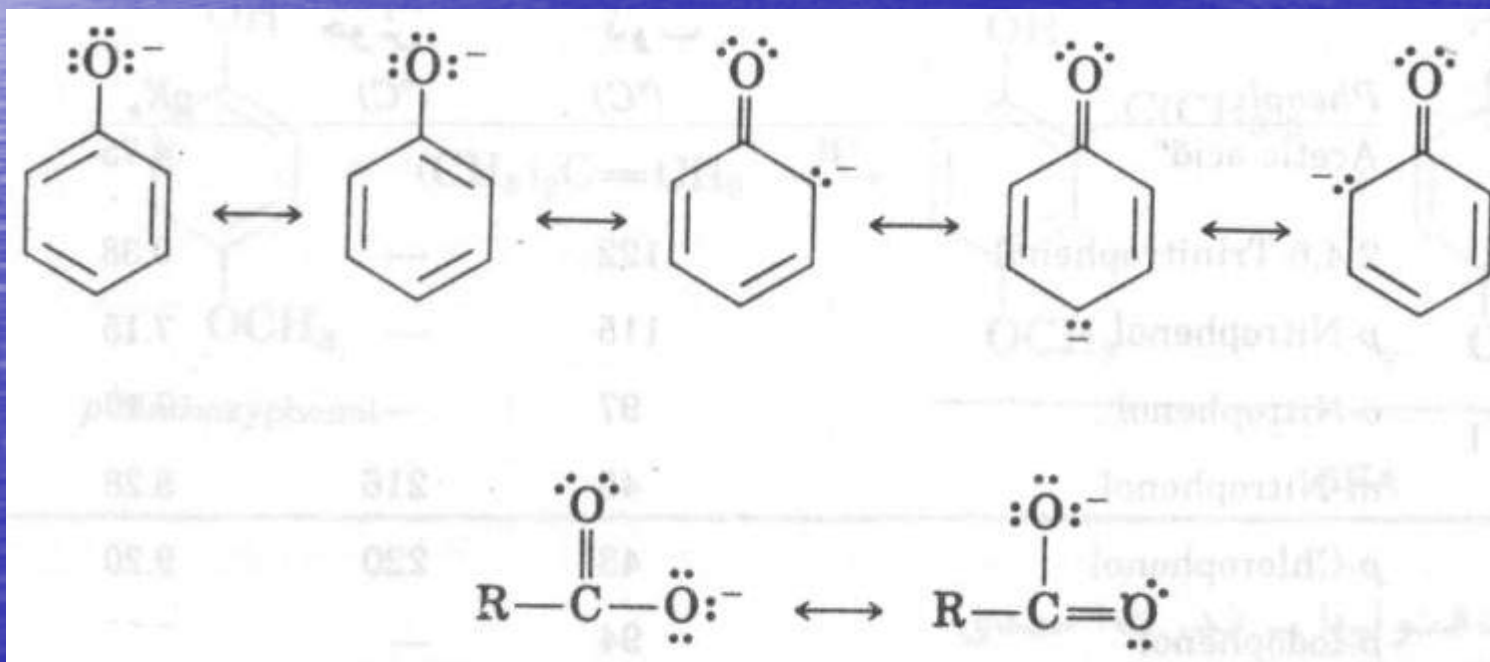
جداسازی فنول ها از اسیدهای آلی والکلها

- شماتیک آن به شرح زیر است .



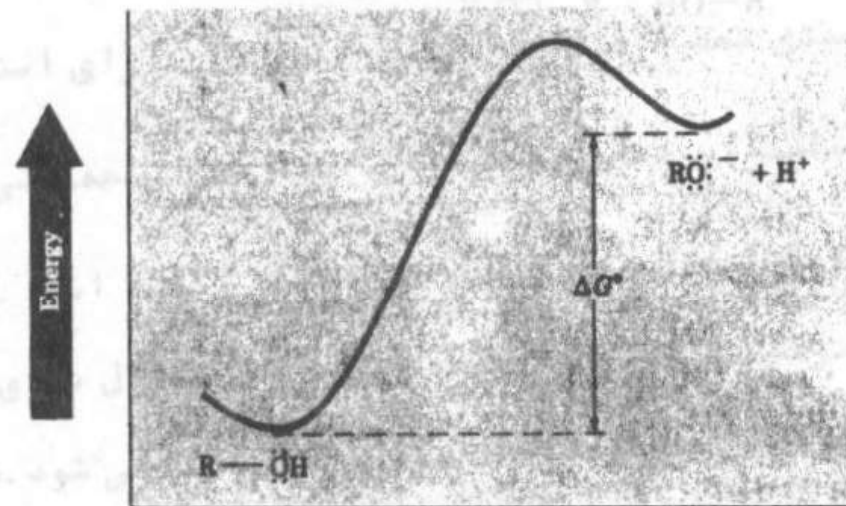
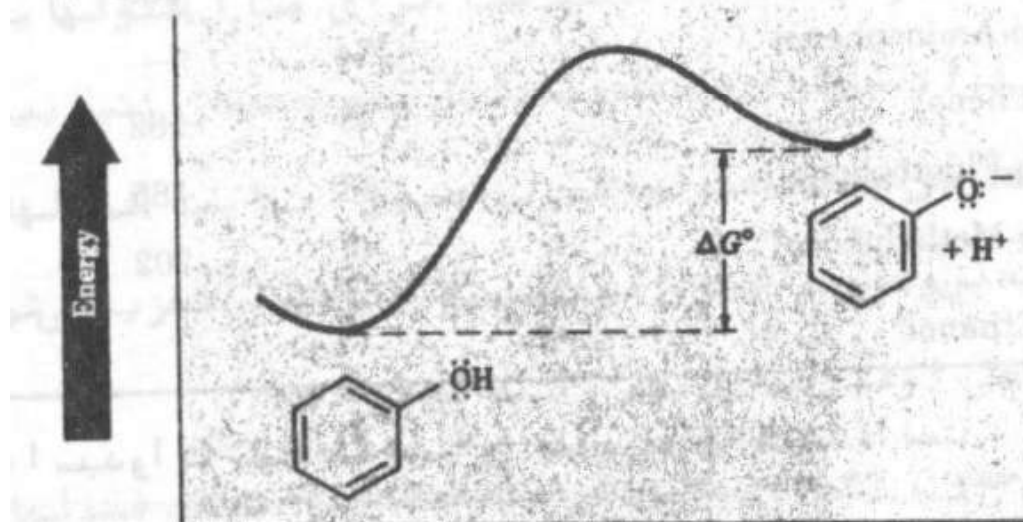
نقش رزونانس در قدرت اسیدی فنولها

- هرچه ساختارهای رزونانس در مورد آنیون یک اسید بیشتر باشد ، آن اسید قویتر است .



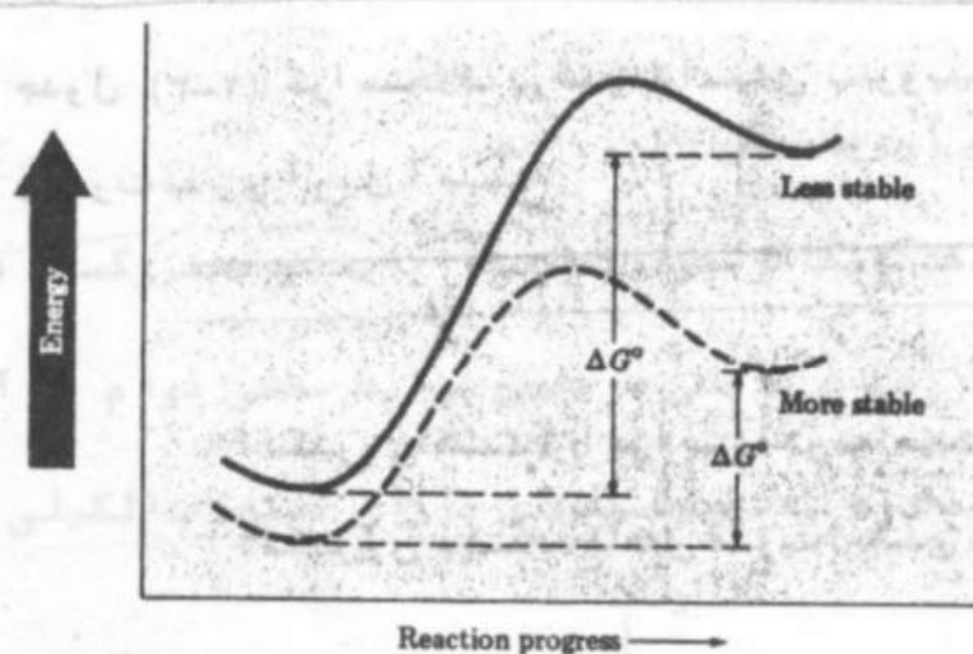
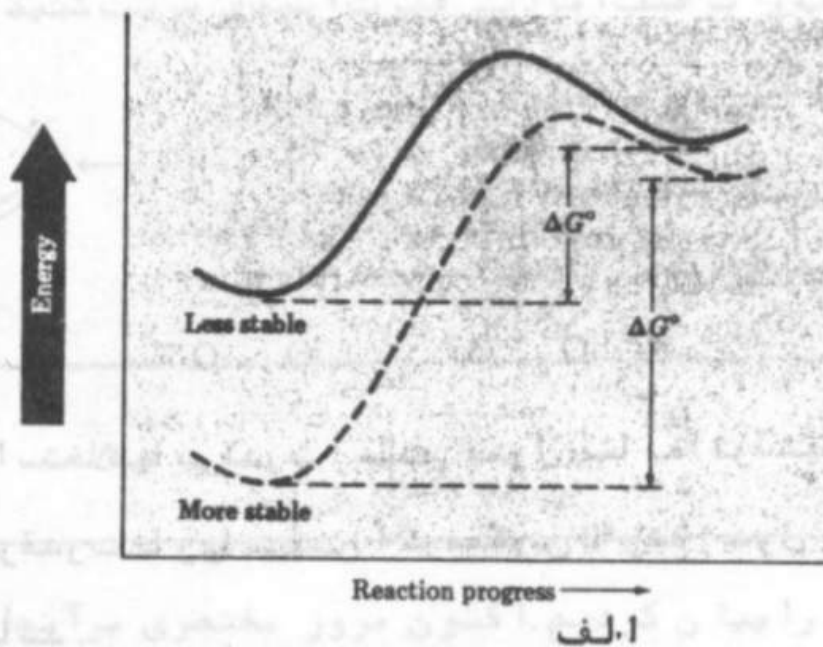
مقایسه قدرت اسیدی الکل با فنول

- ΔG° (هرچه کمتر) واکنش های یونیزاسیون معیار (بیشتر بودن) قدرت اسیدی آنهاست .

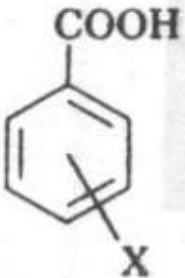
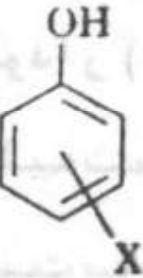
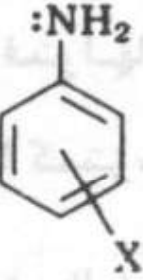


اثر عوامل پایدار کننده در قدرت اسیدی

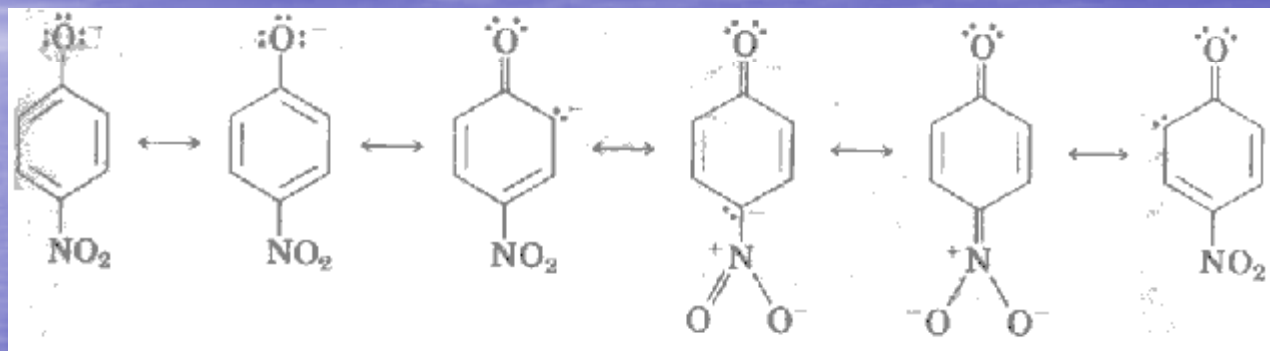
- الف) پایداری مواد اولیه (ب) پایداری محصول



اثر استخلاف بر قدرت اسیدی و بازی

نوع ترکیب	X
	الکترون کشنده: افزایش قدرت اسیدی الکترون دهنده: کاهش قدرت اسیدی
	الکترون کشنده: افزایش قدرت اسیدی الکترون دهنده: کاهش قدرت اسیدی
	الکترون کشنده: کاهش قدرت بازی الکترون دهنده: افزایش قدرت بازی

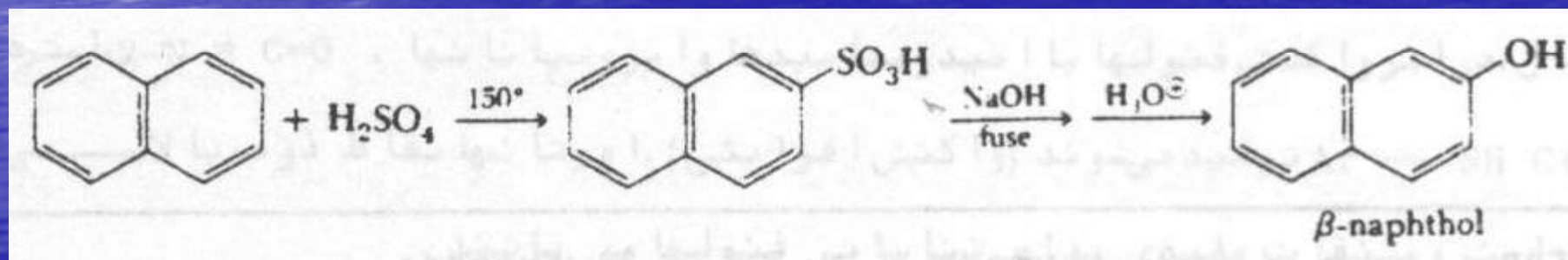
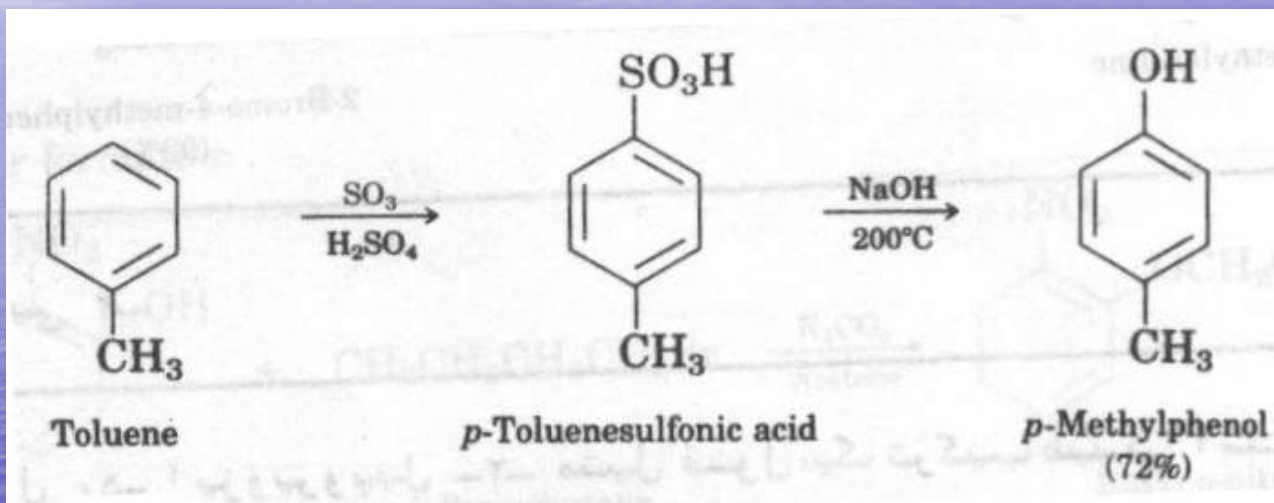
اثر گروه NO_2 در موقعیت پارا بر قدرت اسیدی فنول



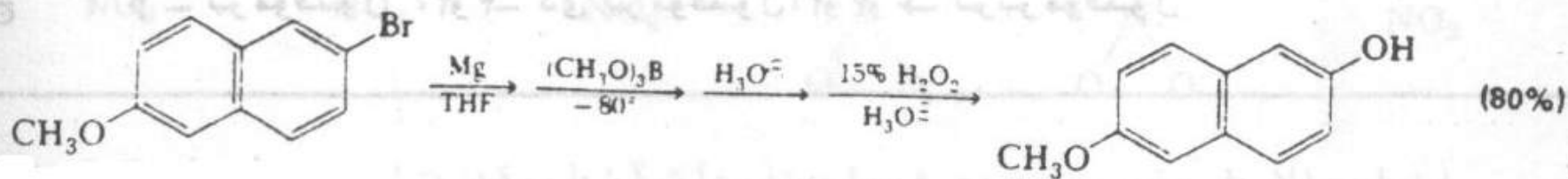
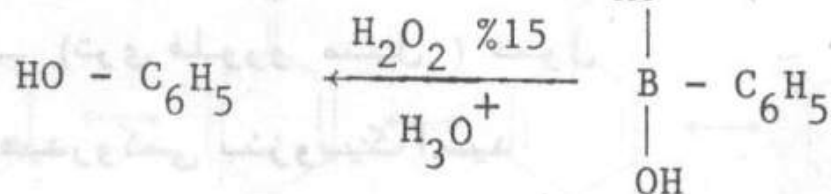
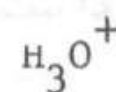
- خود آزمایی : در هر گروه ترکیبات را برحسب افزایش قدرت اسیدی مرتب کنید .
- الف) فنول، p-متیل فنول، p-تری فلورومتیل) فنول
- ب) بنزیل الکل، فنول، p-هیدروکسی بنزوئیک اسید
- ج) p-برمو فنول، 2 و 4-دی برموفنول، 2 و 4 و 6-تری برموفنول

تهیه آزمایشگاهی فنولها

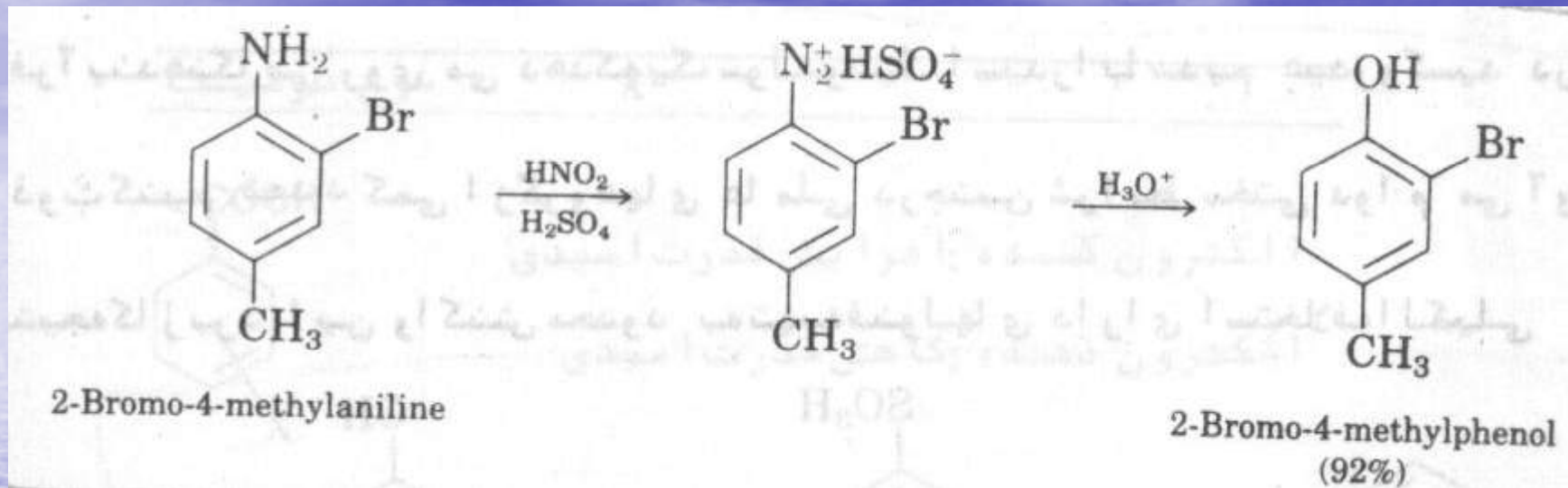
- ذوب قلیایی سولفوناته‌های آروماتیکی



• استفاده از معرف گرینیارد برای تهیه فنول



• هیدرولیز نمکهای آرن دی آزونیوم

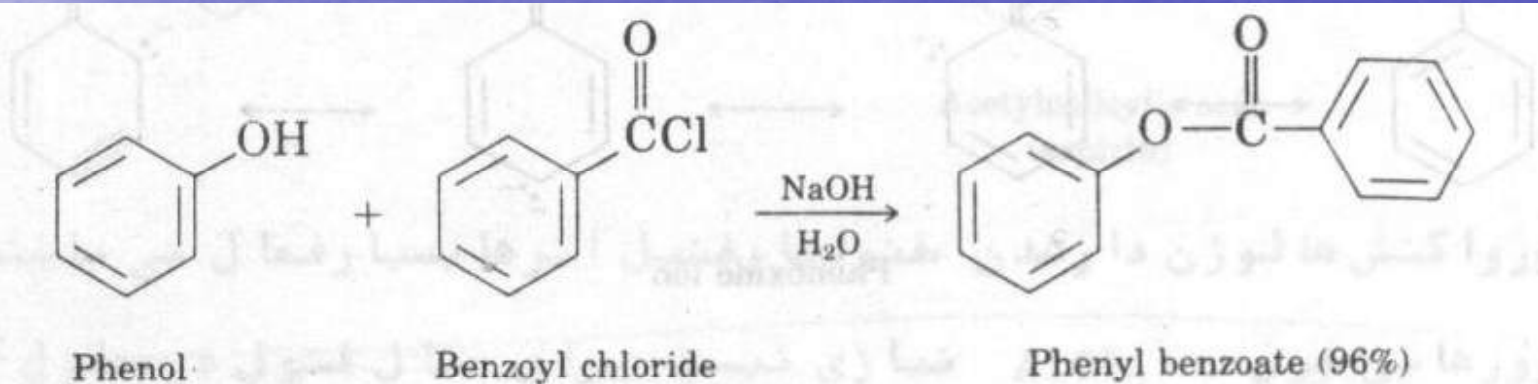


• خود آزمایی

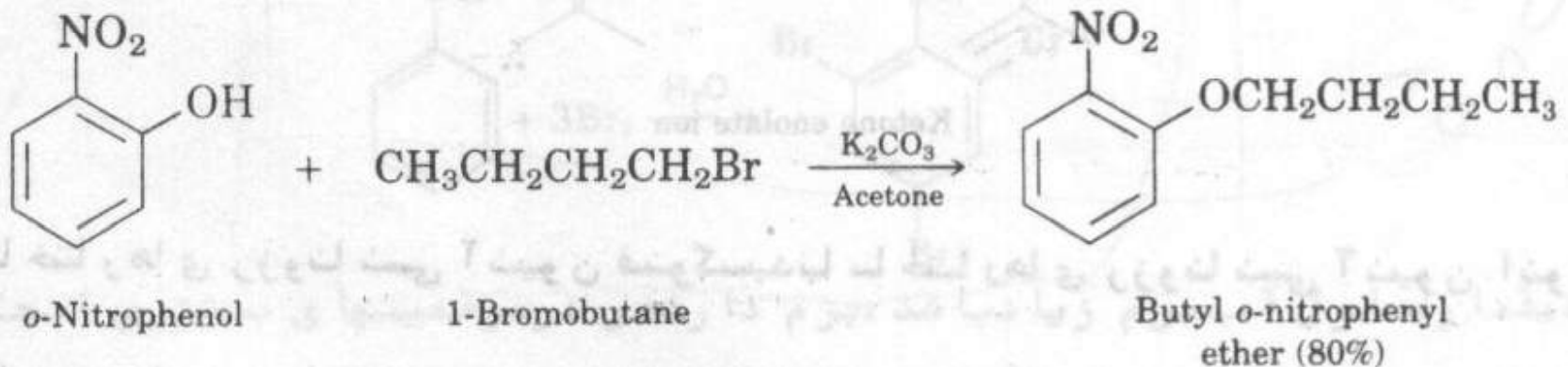
- کارواکرول ، 5-ایزوپروپیل-2-متیل فنول ، ترکیبی طبیعی است که از پونه کوهی و آویشن شیرازی جداسازی می شود . دو روش متفاوت برای سنتز آن از بنزن پیشنهاد نمائید .
-

واکنش های فنولها

- شیمی فنول ها در بعضی موارد مشابه الکلها می باشد . مثال



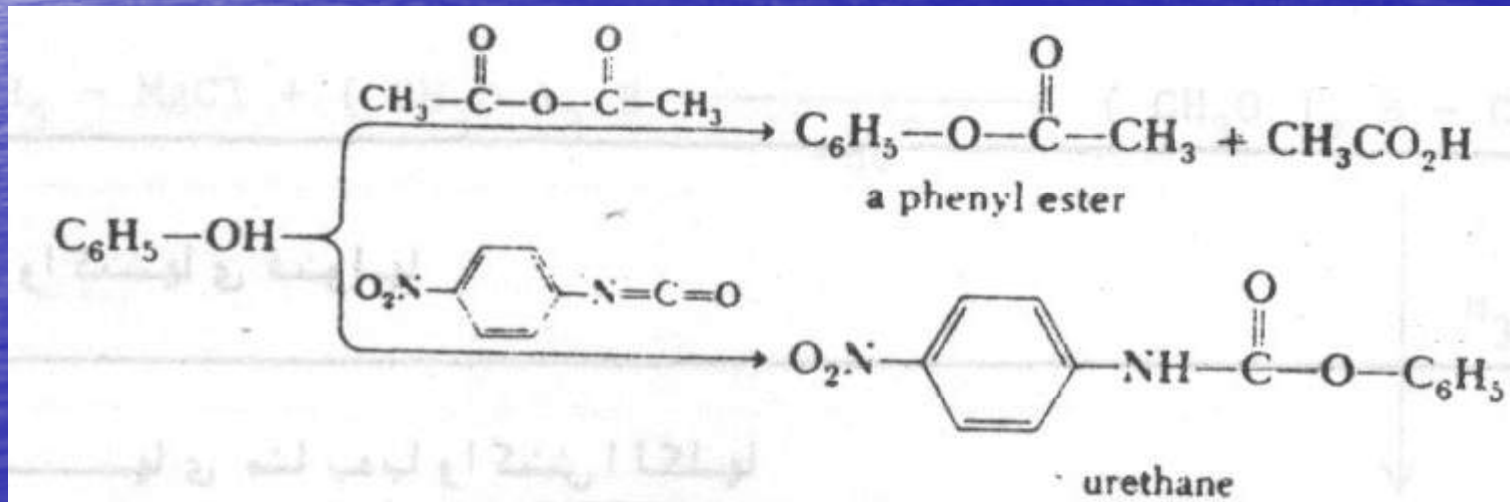
Ether formation



• فنولها و فنوكسيدها به عنوان هسته دوست عمل مي کنند .

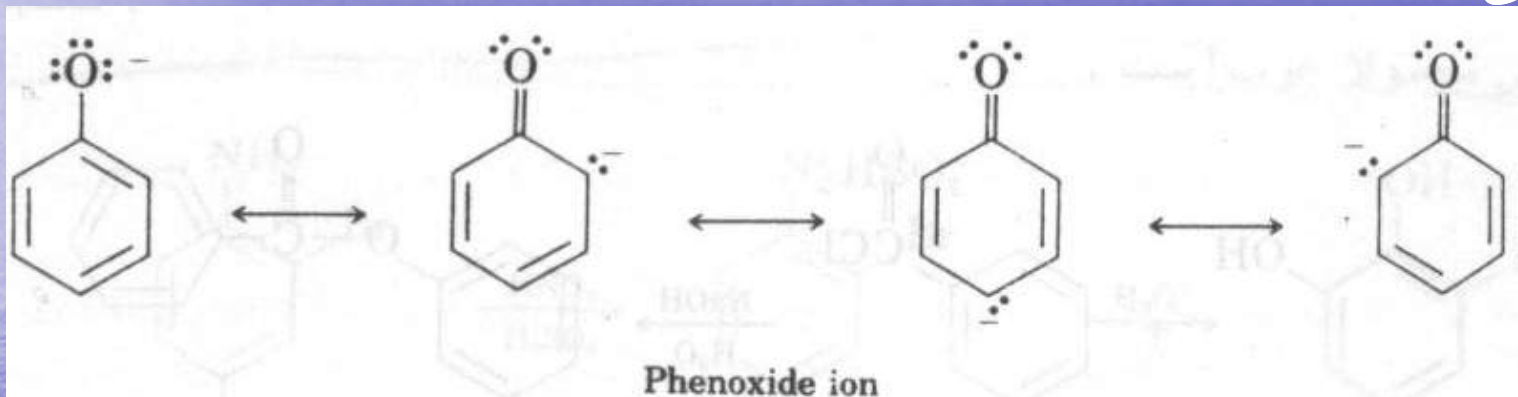
• در اثر واكنش با انيدريدها اسيدها وايزوسياناتها بترتيب استرها واورتانهها را توليد مي کنند .

• اورتانهها مشتقات مفيدى براى شناسايى فنولها هستند .

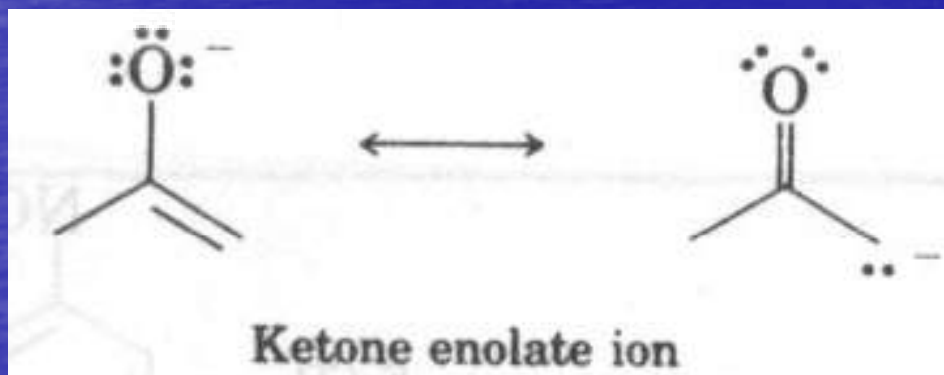


واکنش‌های استخلافی الکتروندوستی آروماتیکی

- گروه هیدروکسی فعال کننده قوی و جهت دهنده ارتو و پارا می باشد .

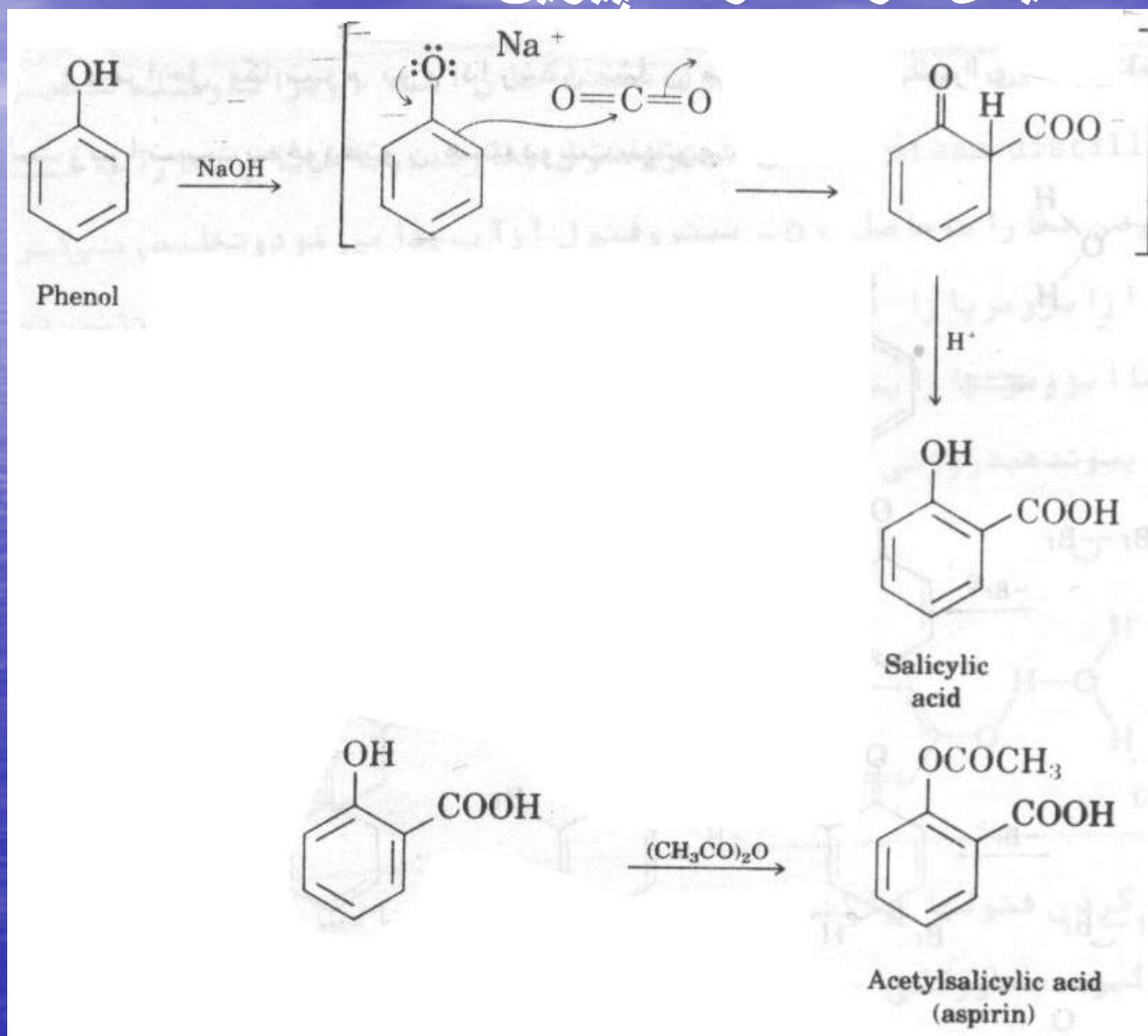


- ساختارهای رزونانسی آن شباهت به ساختارهای آنیون انولات دارد .



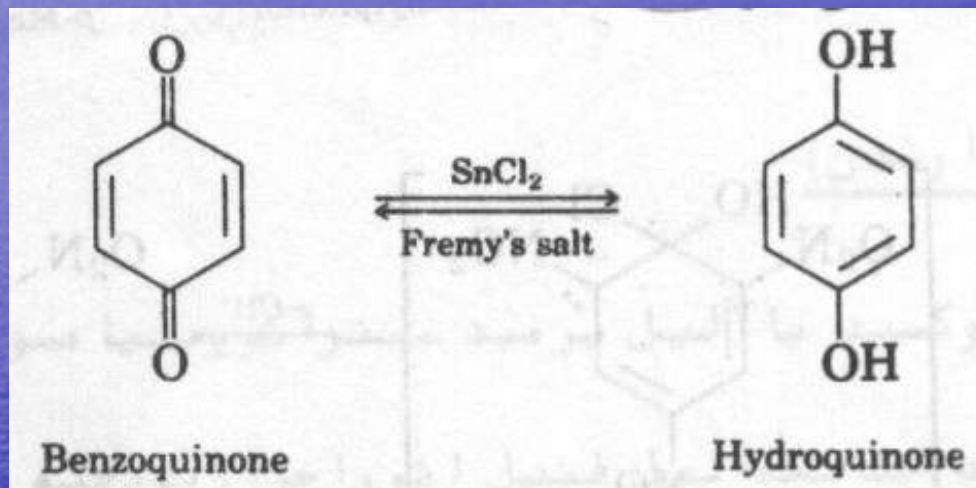
واکنش کربوکسیلدار کردن-کولب-اشمیت

- مرحله کلیدی در سنتز آسپیرین است .

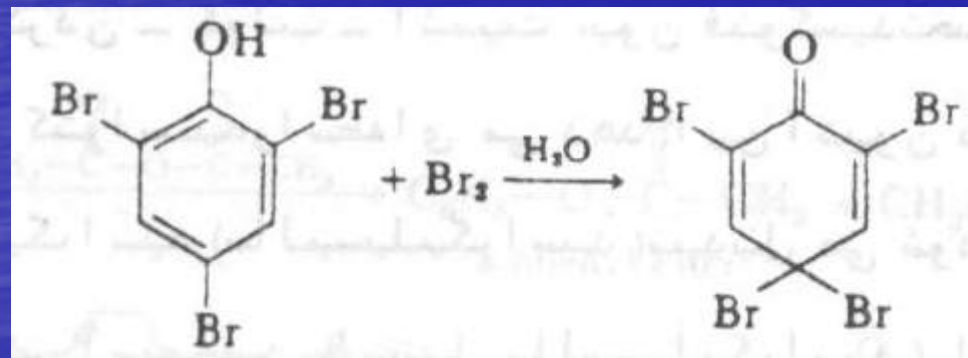


هالوژن دار شدن

- نیازی به کاتالیزور نیست .
- با آب برم 2 و 4 و 6- تری برموفنول می دهد .

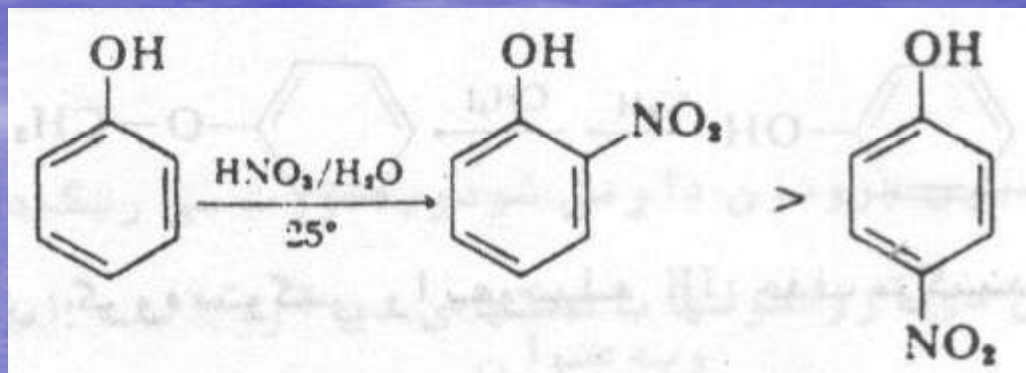


- اگر مقدار آب برم زیاد باشد واکنش پیشرفت می نماید .

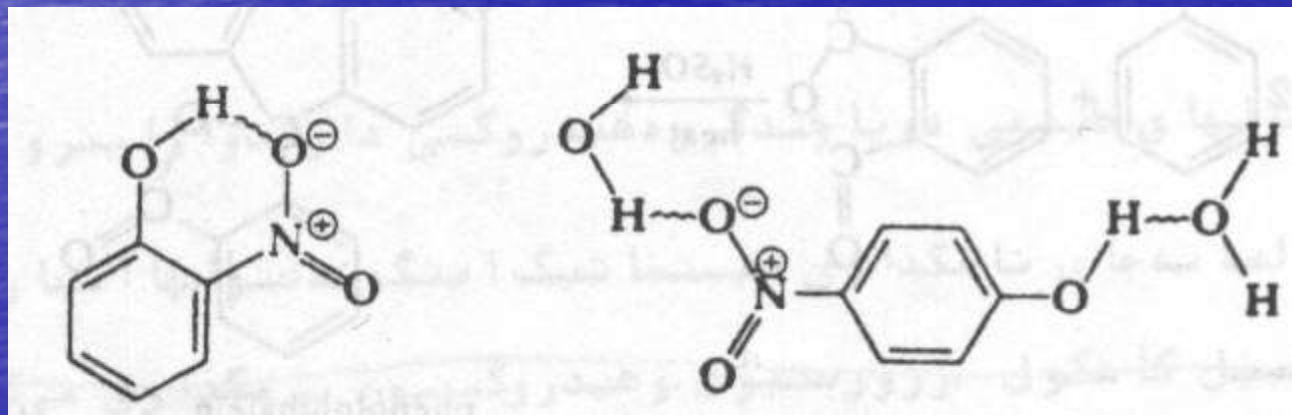


نیترودارشدن فنولها

- در دمای اتاق با نیتریک اسید رقیق واکنش می دهند .

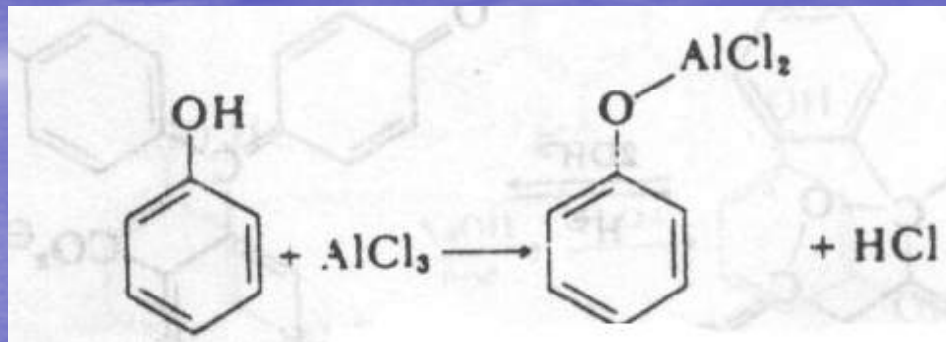


- ایزومر ارتو فرارتر است ، لذا بوسیله تقطیر با بخار جداسازی می شود .

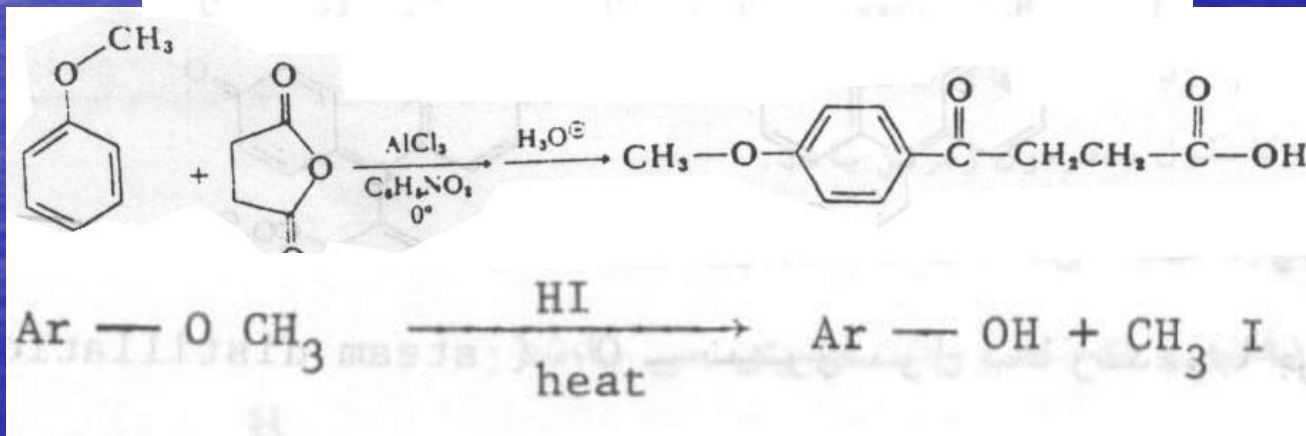
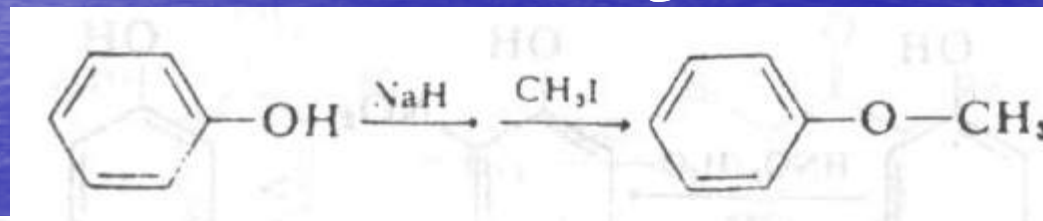


آسیل دار کردن فنولها

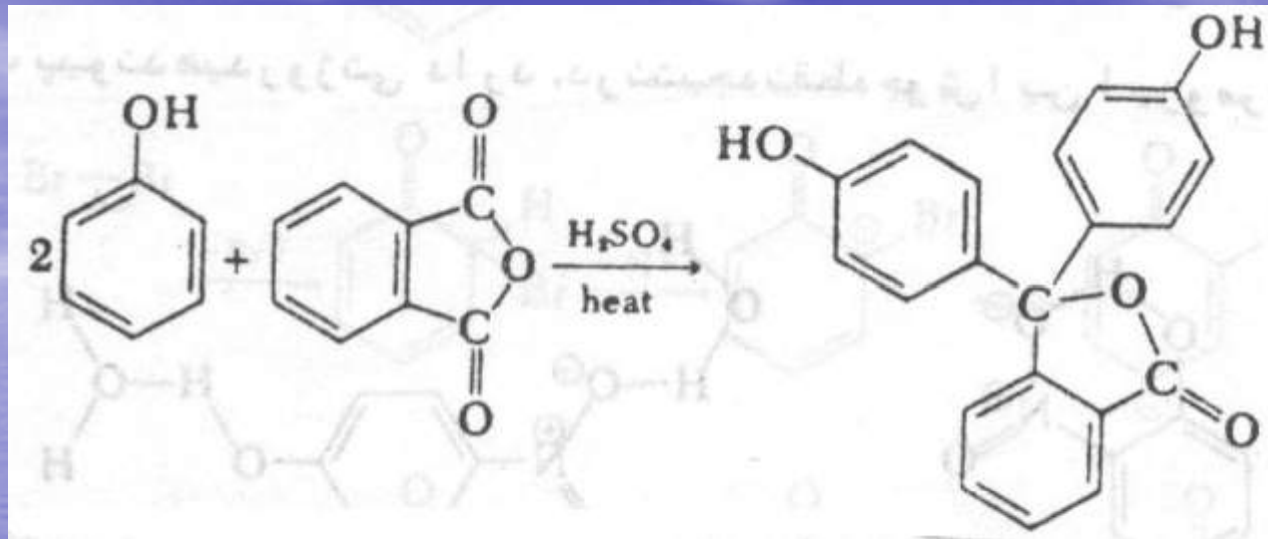
- بدلیل زیراز کاتالیزور AlCl_3 برای فنل استفاده نمی شود .



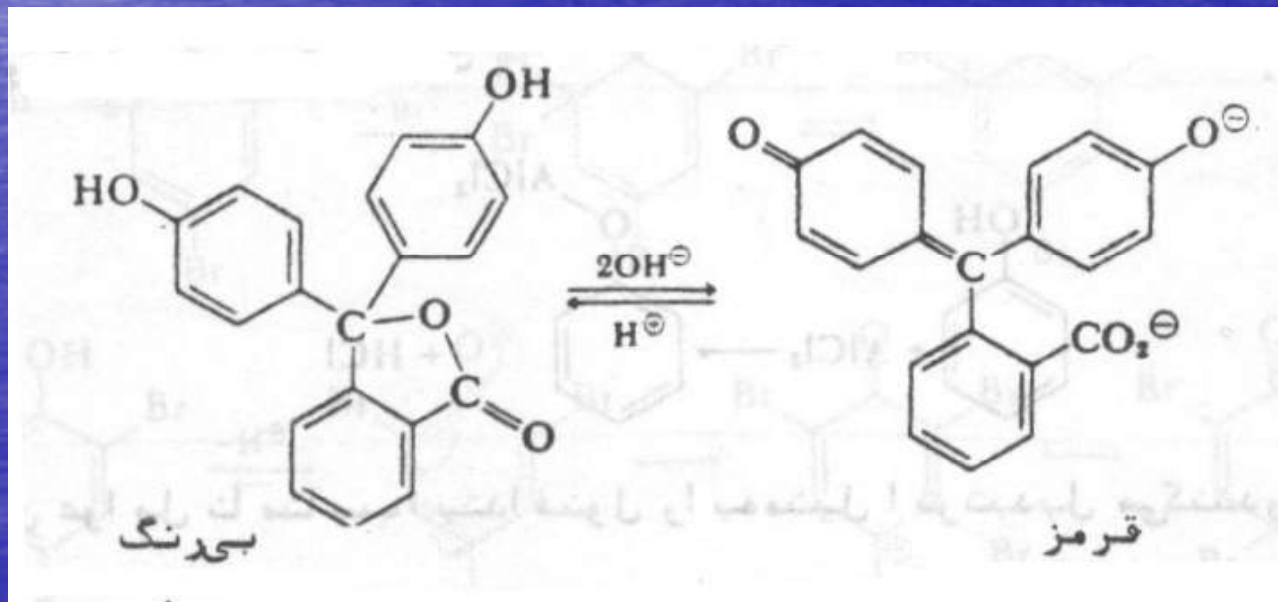
- لذا بصورت زیر عمل می شود .



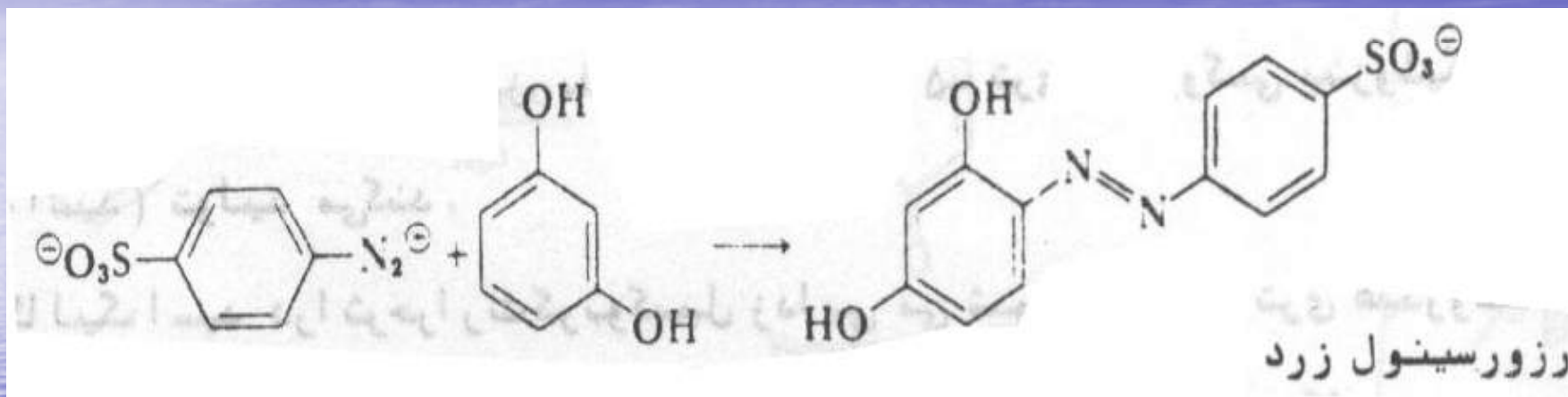
اسید دار شدن فریدل - کرافتس (تهیه فنل فتالین)



- بعنوان شناسگر اسید و باز استفاده می شود .



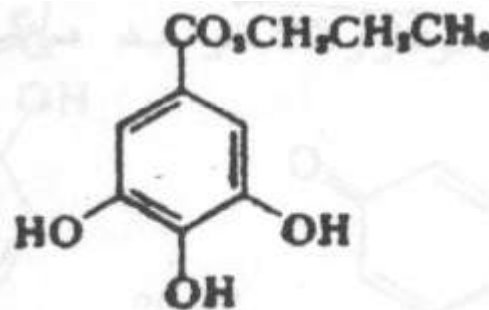
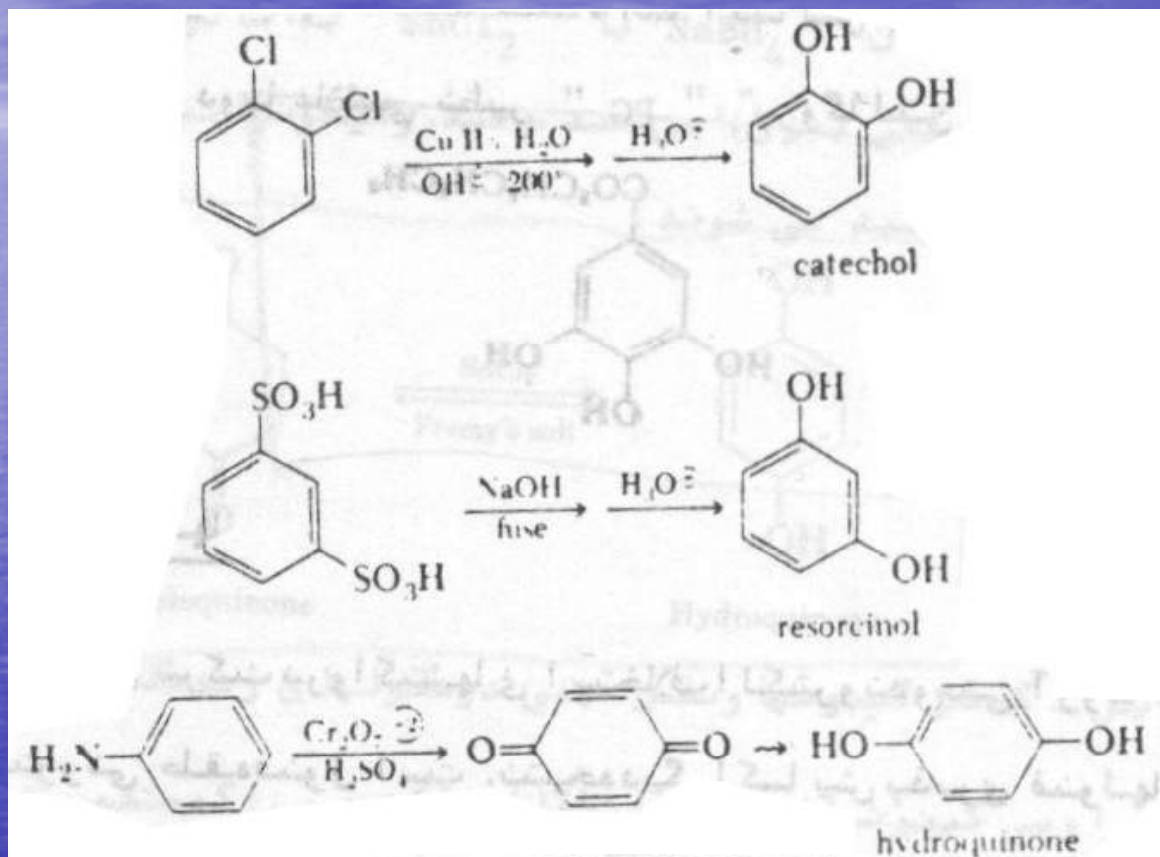
واکنش جفت شدن دی آزوفتولها



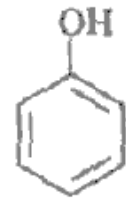
- برای رنگرزی ابریشم و نیز شناساگر اسیدی و بازی کاربرد دارد

پلی فنولها

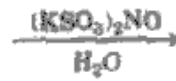
- فنولهای طبیعی دارای دو یا چند گروه هیدروکسی هستند.



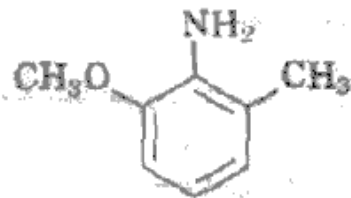
اکسایش فنولها



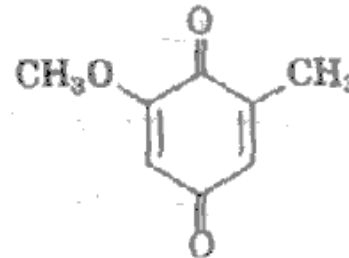
Phenol



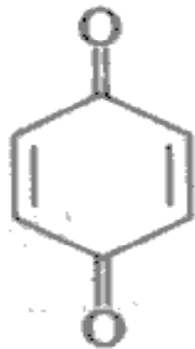
Benzoquinone (79%)



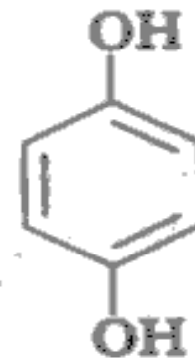
2-Methyl-6-methoxyaniline



2-Methyl-6-methoxybenzoquinone (96%)

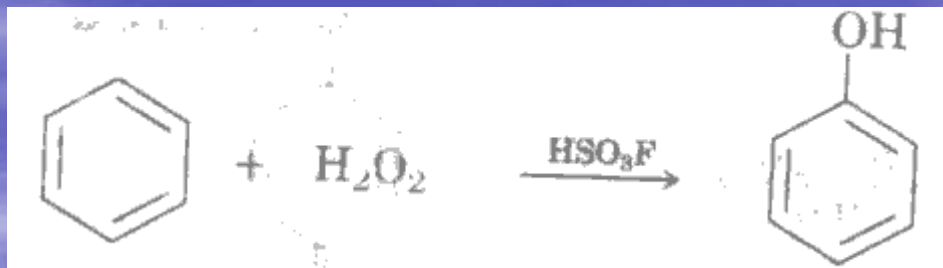


Benzoquinone

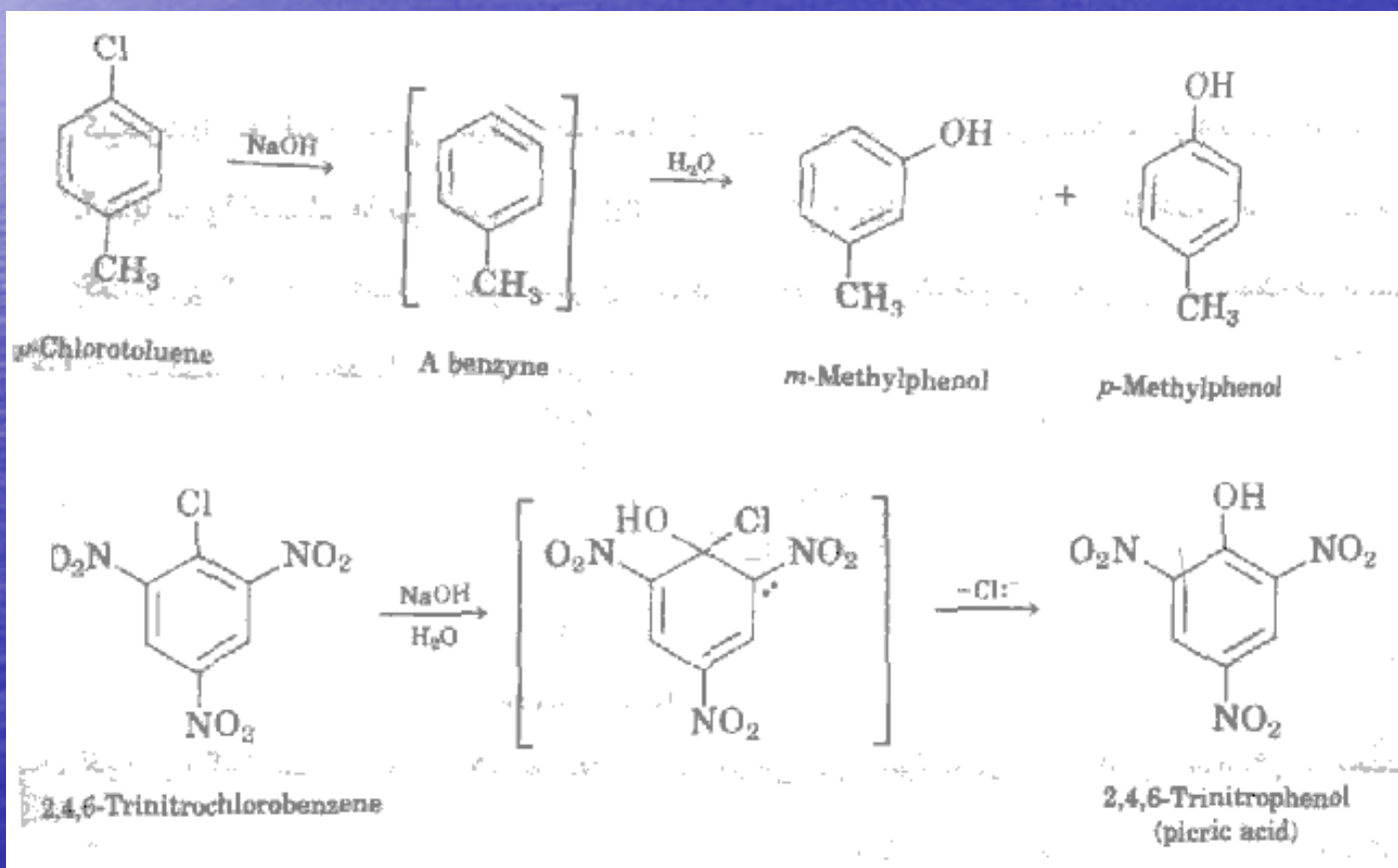


Hydroquinone

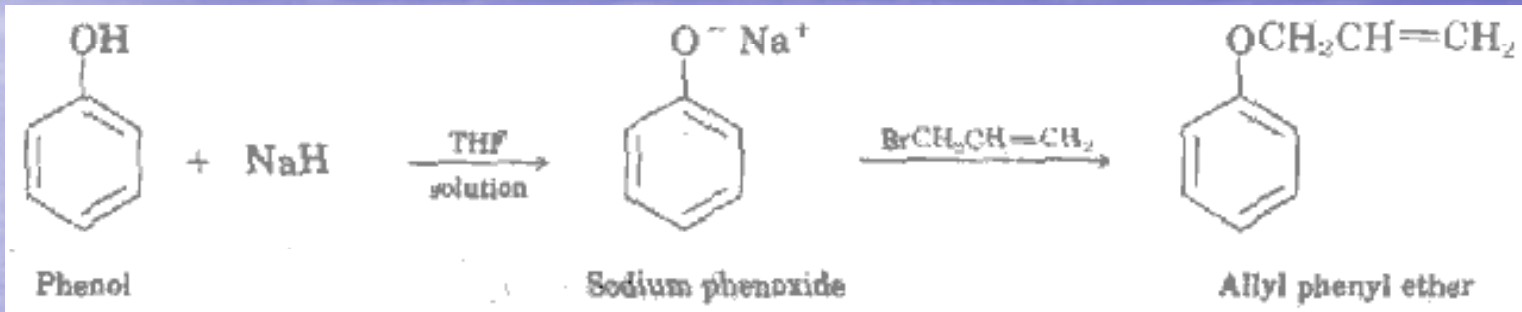
تولید فنول توسط واکنش بنزن با آب اکسیژنه



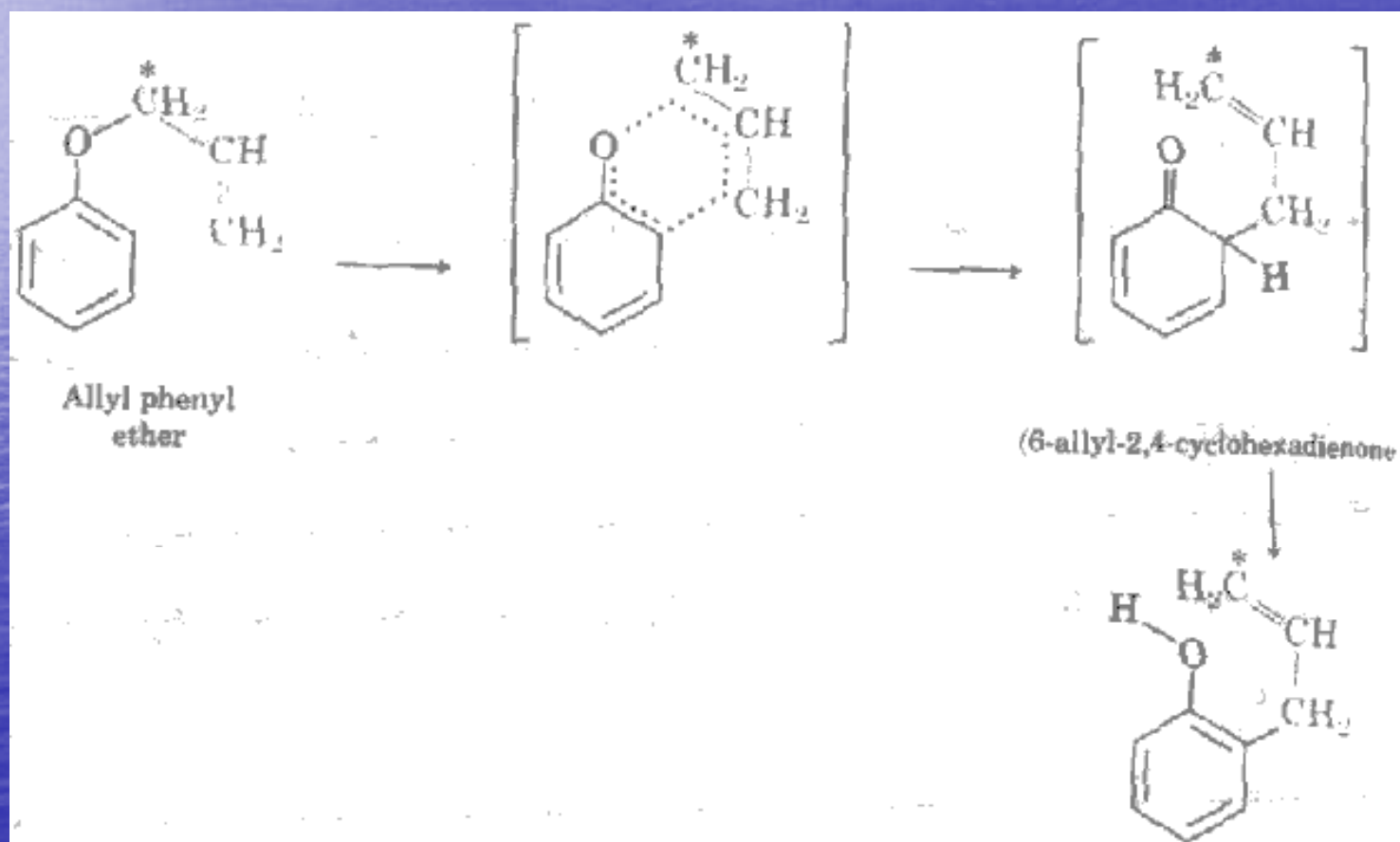
استخلاف هسته دوستی آروماتیکی برای تهیه مشتقات فنولها



نوآرایی کلیزن



مکانیسم نوآرایی



• فصل چہارم

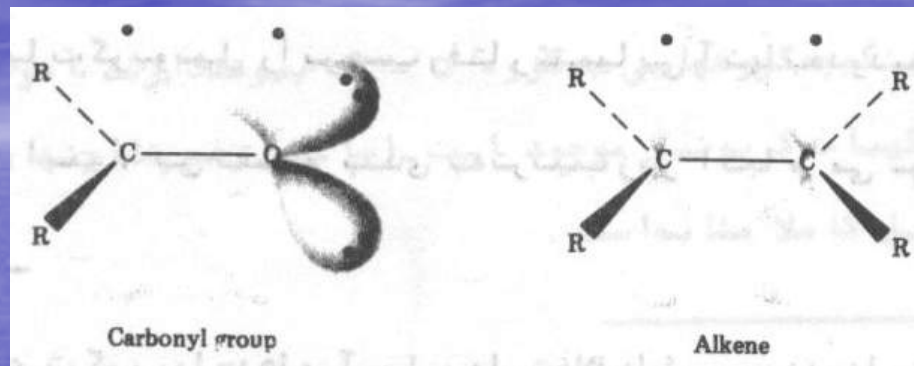
• شیمی ترکیبات کریونیل

• برخی از ترکیبات کربونیل مهم و متداول

نام	فرمول عمومی	پسوند
Aldehyde	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	-al
Ketone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	-one
Carboxylic acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$	-oic acid
Acid chloride	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	-yl or -oyl chloride
Acid anhydride	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	-oic anhydride
Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$	-oate
Lactone (cyclic ester)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{C}-\text{O} \\ \text{---} \end{array}$	None
Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{N} \\ \text{---} \end{array}$	-amide
Lactam (cyclic amide)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{C}-\text{N} \\ \text{---} \end{array}$	None

ماهیت گروه کربونیل

- ساختمان الکترونی گروه کربونیل



- مشخصات ساختمانی استالدهید

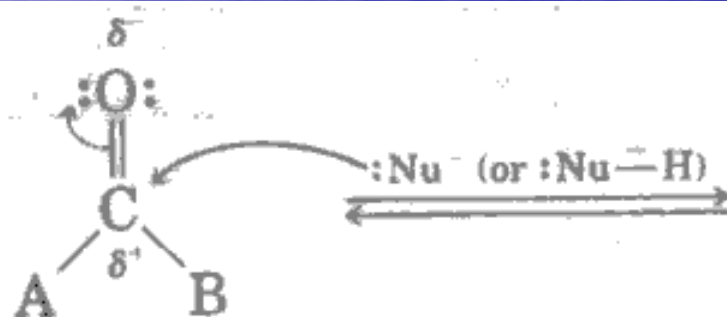
زاویه پیوند (درجه)		طول پیوند (Å)	
H—C—C	118	C=O	1.22
C—C—O	121	C—C	1.50
H—C—O	121	OC—H	1.09

• ممانهای دو قطبی برخی از ترکیبات کربونیل

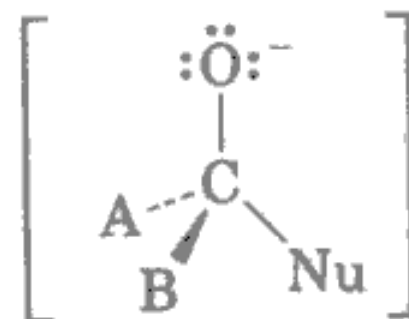
ترکیب کربونیل	نوع گروه کربونیل	دییل معان مشاهده شده (D)
HCHO	Aldehyde	2.33
CH ₃ CHO	Aldehyde	2.72
(CH ₃) ₂ CO	Ketone	2.88
PhCOCH ₃	Ketone	3.02
Cyclobutanone	Ketone	2.99
CH ₃ COOH	Carboxylic acid	1.74
CH ₃ COCl	Acid chloride	2.72
CH ₃ CO ₂ CH ₃	Ester	1.72
CH ₃ CONH ₂	Amide	3.76
CH ₃ CON(CH ₃) ₂	Amide	3.81

واکنش‌های عمومی ترکیبات کربونیل

- واکنش‌های افزایش هسته دوستی



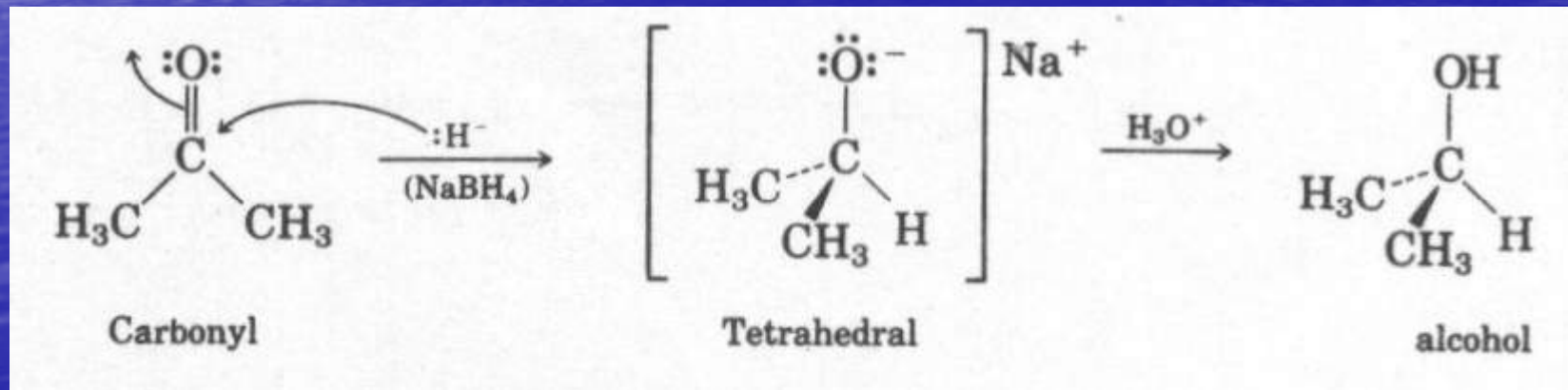
Carbonyl
(sp^2 -hybridized carbon)



Tetrahedral
(sp^3 -hybridized carbon)

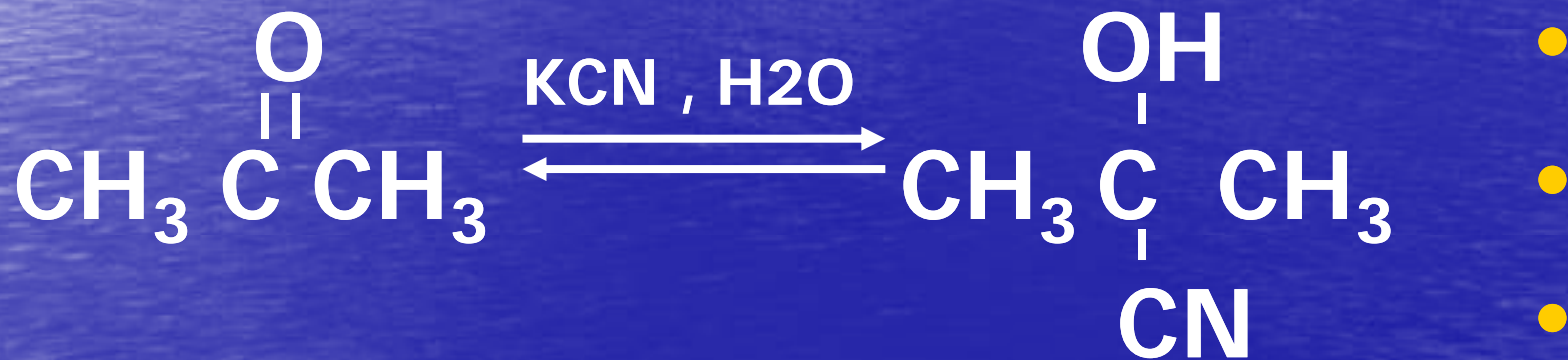
تشکیل الکل

- پروتون دار شدن ساده ترین واکنش حد واسط چهار وجهی است که به محصول الکل پایدار می انجامد .
- **مثالی** برای این واکنش ها کاهش آلدهیدها وکتونها توسط LiAlH_4 , NaBH_4 یا واکنشگر گرینیار انجام می شوند .



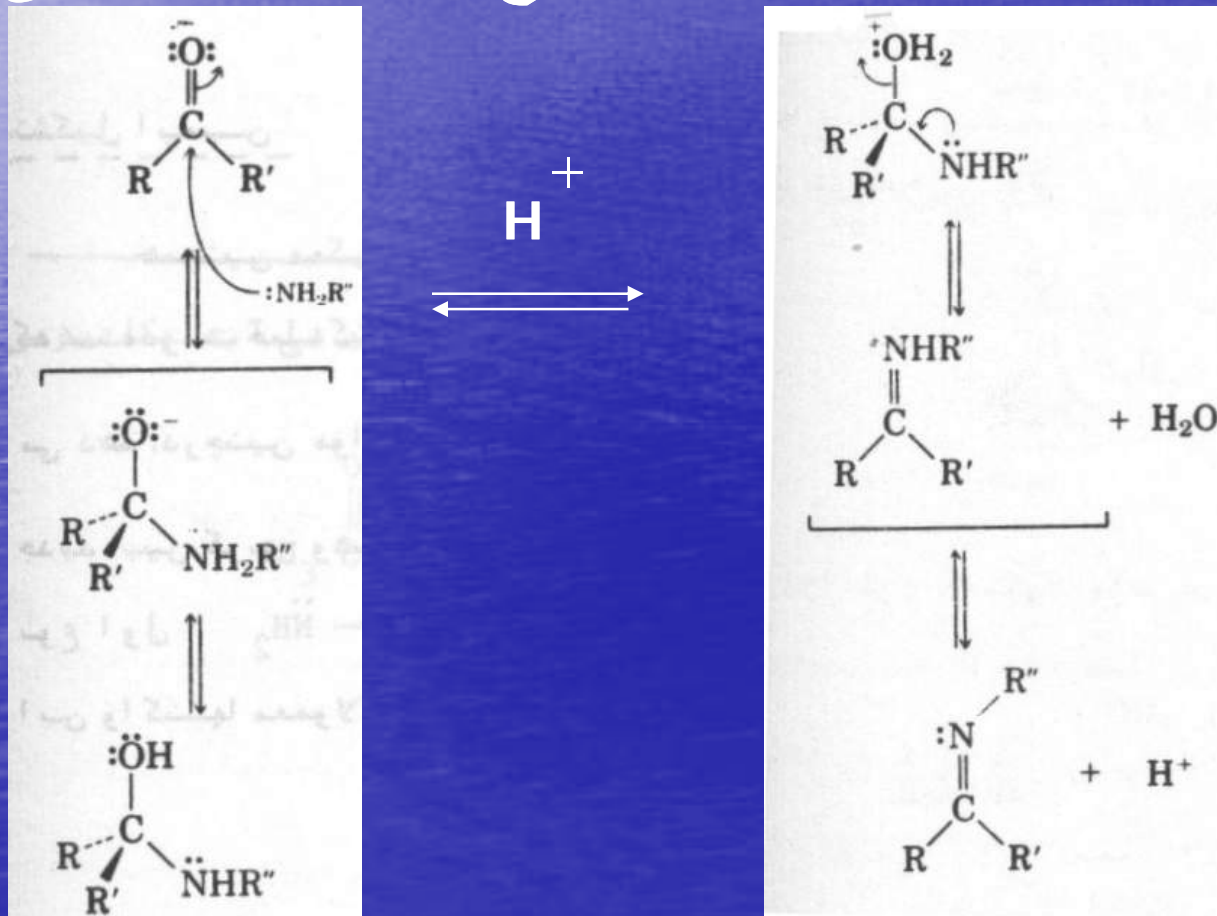
خود آزمایشی

- در اثر واکنش استن با محلول آبی KCN سیانو-هیدرین تهیه می گردد . مکانیسمی برای این واکنش پیشنهاد نمائید .



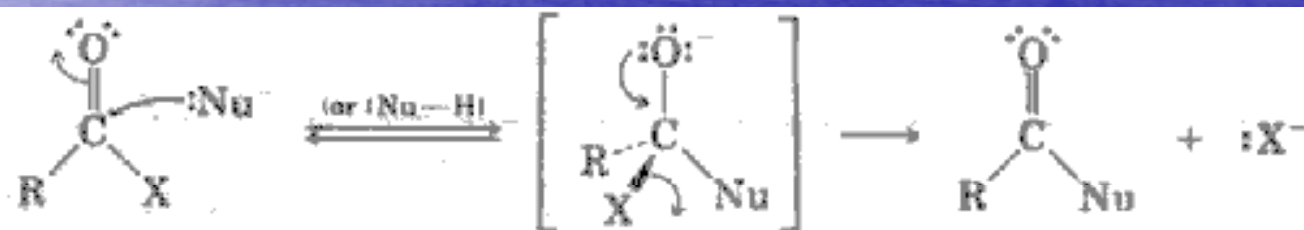
تشکیل ایمین

- کتونها و آلدهیدها با آمینهای نوع ایمین تولید می نمایند .



مکانیسم واکنش استخلافی هسته دوستی آسیل

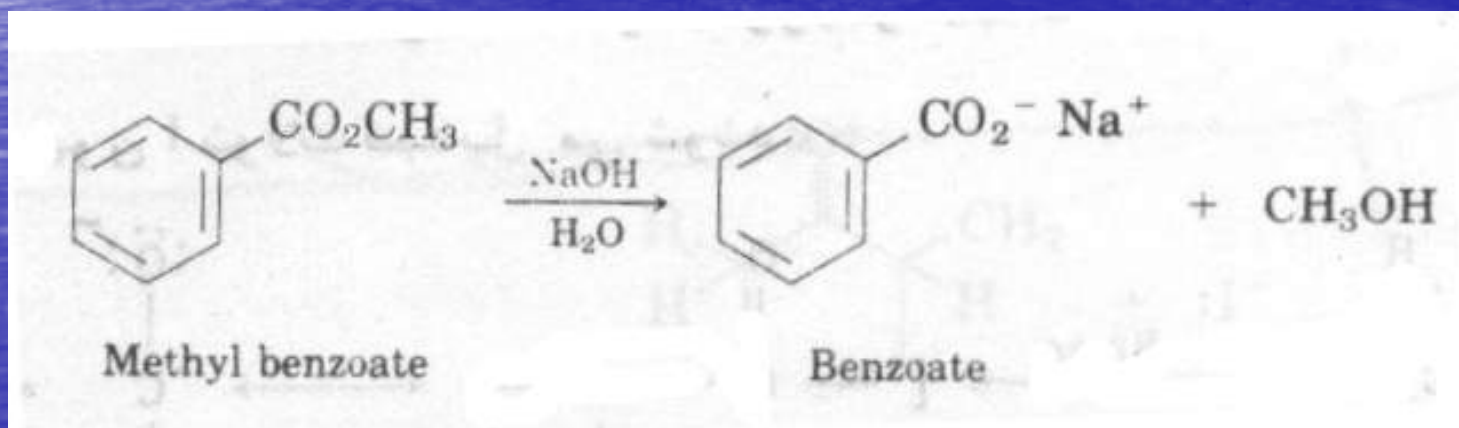
- از نوع واکنش های افزایش هسته دوستی است .



X = OR (استر) و Cl (اسید کلرید) و NH₂ (آمید) یا OCOR' (اسید آمید)

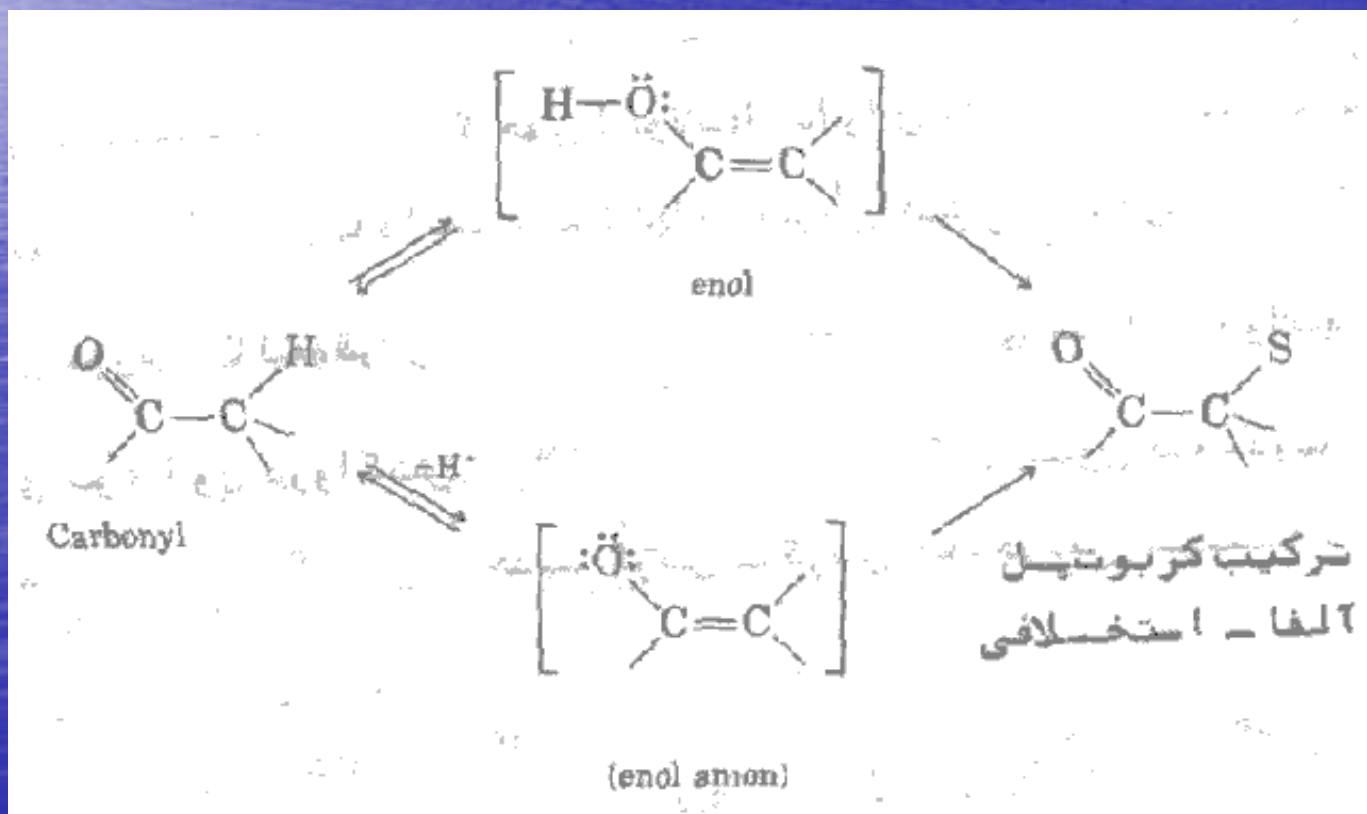
خود آزمایی

- در اثر هیدرولیز قلیایی متیل بنزوات ، آنیون بنزوات و متیل الکل تشکیل می شود . مکانیسم این واکنش را بنویسید .



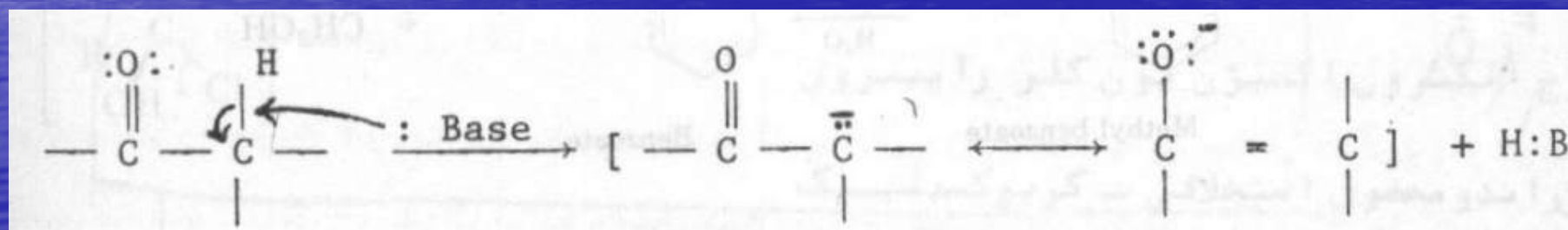
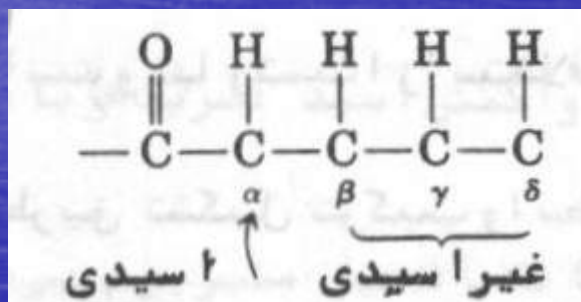
واکنش‌های آلفا استخلافی

- سومین واکنش عمده ترکیبات کربونیل عبارت است از استخلاف هیدروژن آلفا توسط برخی گروه‌های دیگر.



آنیون انولات

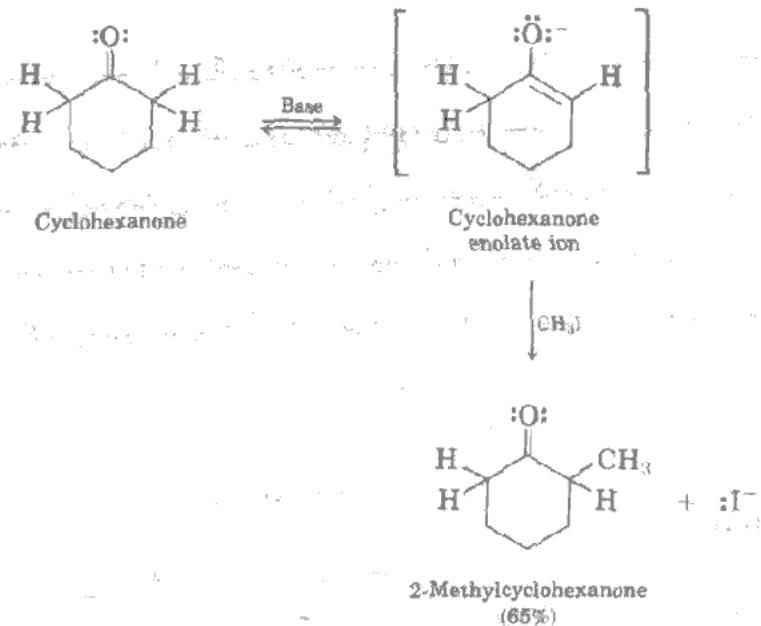
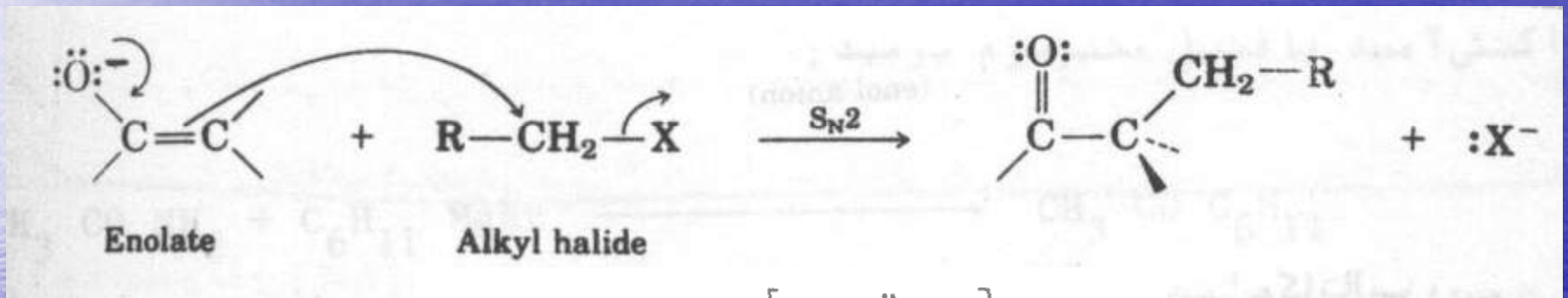
- هیدروژن کربن α در ترکیبات کربونیل خاصیت اسید دارد. هرچند بار منفی بر اکسیژن ساختار رزونانسی را پایدارتر می سازد، اما واکنشهای آنیون انولات از سوی کربن منفی است.



شیمی آنیون انولات

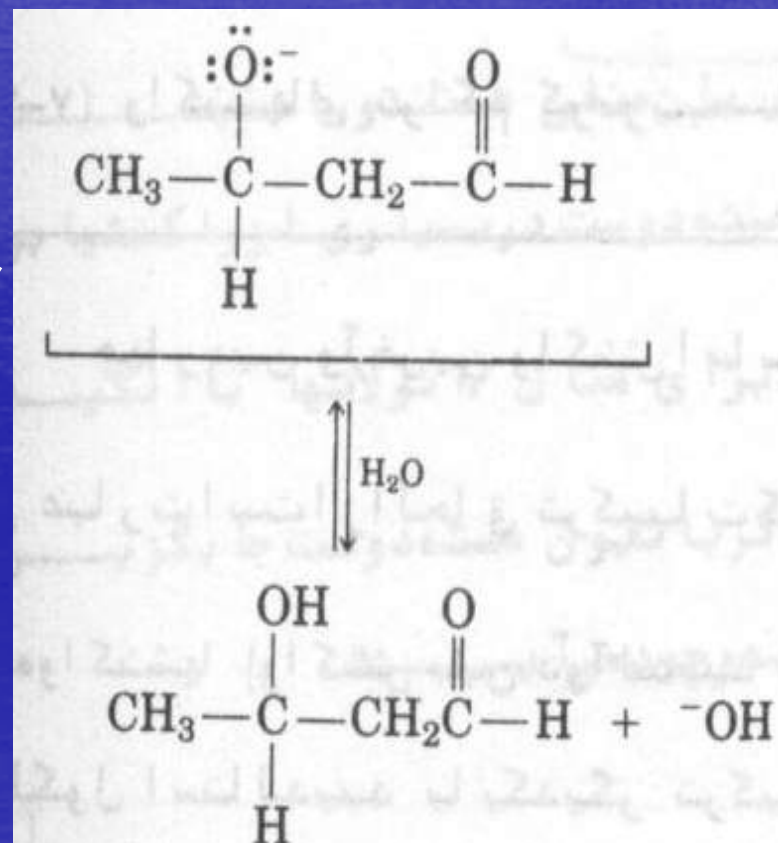
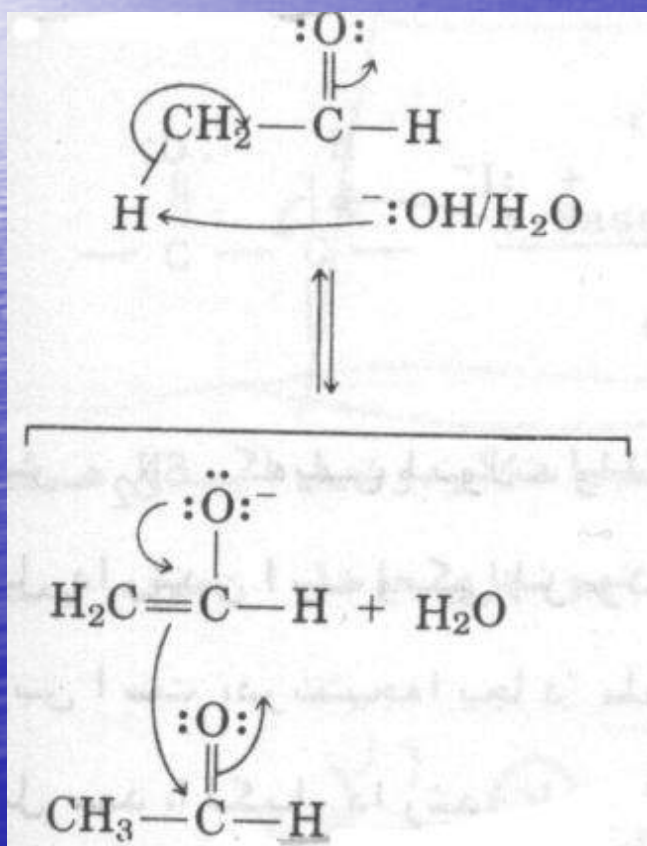
• این آنیون بعنوان هسته دوست مناسب در سنتز آلی مطرح است .

• در واکنش های S_N2 شرکت می نماید .



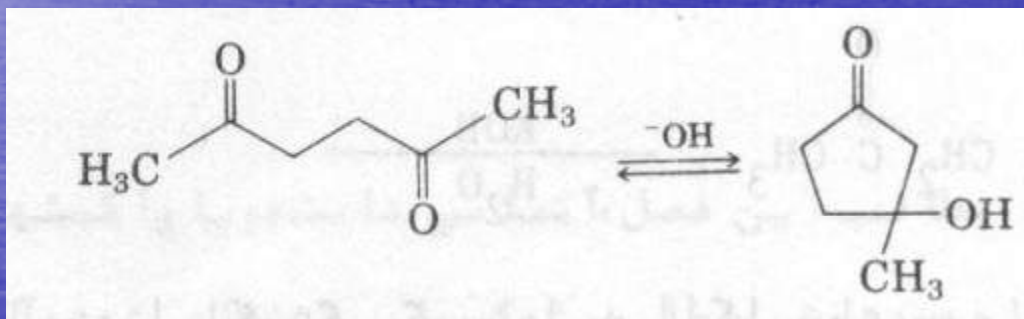
واکنش های تراکمی کربونیل

- به عنوان مثال ، استالدهید در حضور کاتالیزور بازی آنیون انولات بوجود می آورد که سریعاً بر یک مولکول استالدهید دیگر حمله می نماید .



خود آزمایی

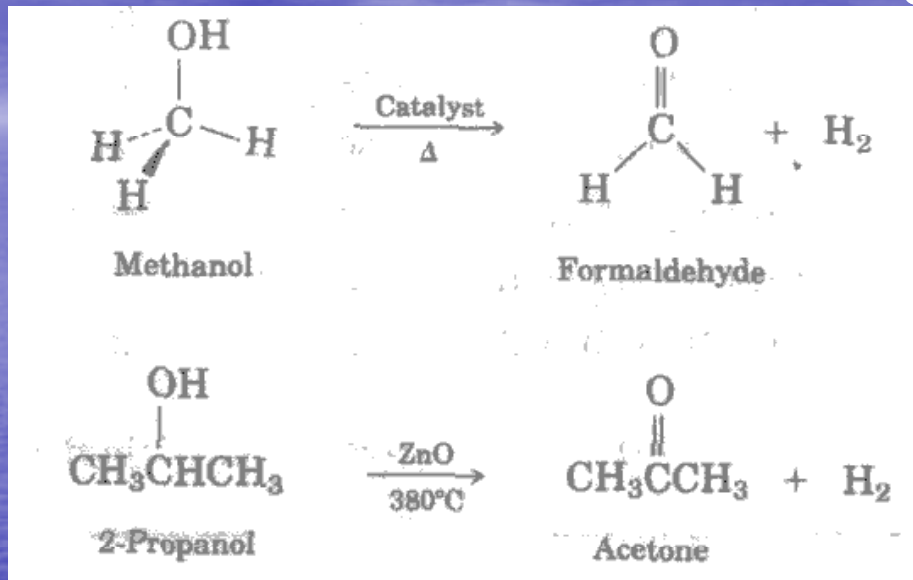
- 1- در مجاورت باز رقیق ، واکنش زیر اتفاق می افتد . مکانیسم و نوع واکنش را مشخص کنید .



- 2- قدرت اسیدی 2 و 4- پنتان دی ان از استن خیلی بیشتر است ، درحالیکه pKa استن و هگزان دی ان بسیار نزدیک بهم هستند . چرا؟

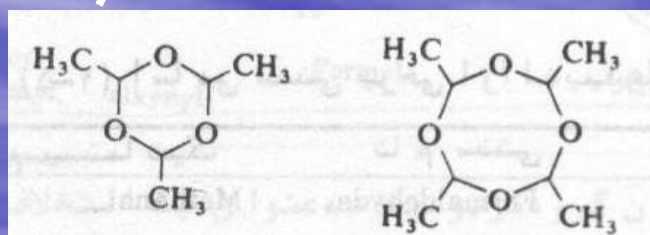
آلدهیدها و کتونها

- تهیه صنعتی فرمالدهید و استن




- محلول 40% فرمالدهید در آب خاصیت ضد عفونی کننده دارد. این جسم در غلظت زیاد با کمی آب تولید پلیمر می نماید. با فنل رزین باکلیت را می سازد.

• استالدهید در حضور اسید تولید تریمر حلقوی پارالدهید را می نماید



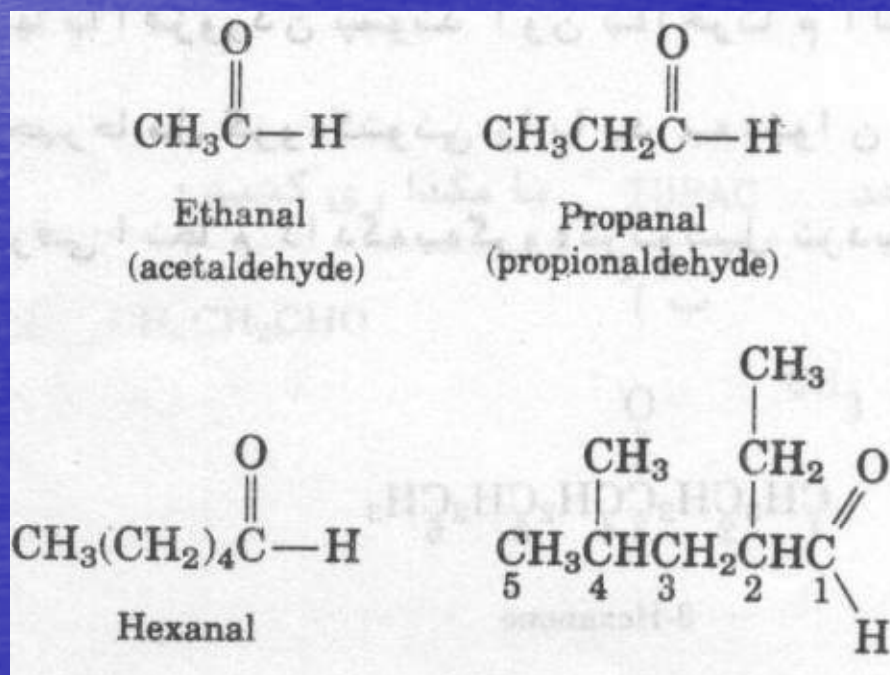
، که خواب آور است .

• تترامر حلقوی استالدهید به نام متالدهید سم حلزون است .

نام ترکیب	ساختار	نقطه جوش (°C)	نقطه ذوب (°C)
Formaldehyde	HCHO	-21	-92
Acetaldehyde	CH ₃ CHO	21	-121
Propanal	CH ₃ CH ₂ CHO	49	-81
Butanal	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	76	-99
Pentanal	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	103	-92
Benzaldehyde	C ₆ H ₅ CHO	178	-26
Acetone	CH ₃ COCH ₃	56	-95
2-Butanone	CH ₃ CH ₂ COCH ₃	80	-86
2-Pentanone	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COCH ₃	102	-78
3-Pentanone	CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	102	-40
Cyclohexanone		156	-16

نامگذاری آلدهیدها وکتونها

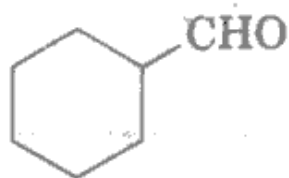
- در شیوه سیستماتیک آلدهیدها را ذکر پسوند آل در آخر نام آلکان مربوطه نامگذاری می نمایند .
- طولترین زنجیر حاوی CHO انتخاب شده و کربن این عامل شماره 1 می باشد .



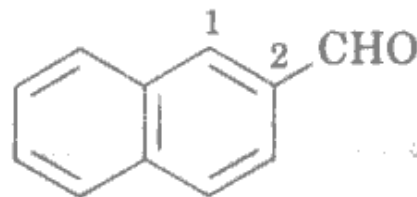
• ادامه...

• وقتی CHO به یک حلقه متصل باشد از پیشوند کربالدهید

• استفاده می گردد .

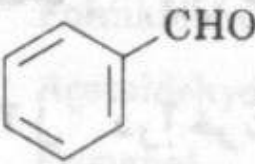


Cyclohexanecarbaldehyde

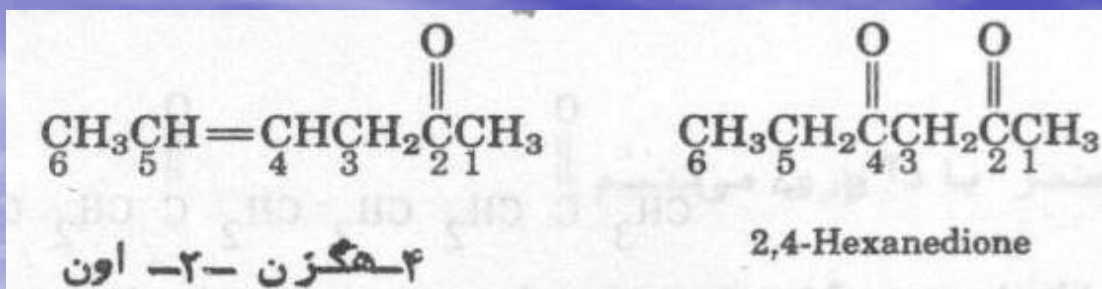


2-Naphthalenecarbaldehyde

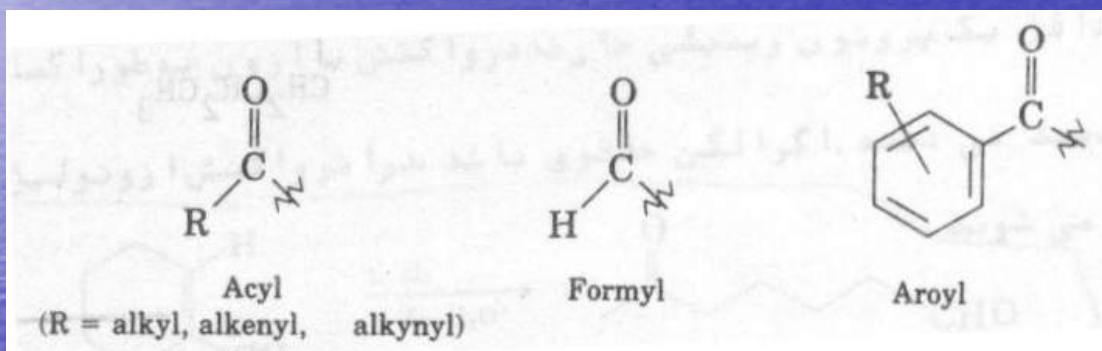
• اسامی سنتی برخی از آلدهیدهای ساده

فرمول	نام سنتی	نام سیستماتیک
HCHO	Formaldehyde	Methanal
CH ₃ CHO	Acetaldehyde	Ethanal
CH ₃ CH ₂ CHO	Propionaldehyde	Propanal
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	Butyraldehyde	Butanal
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO	Valeraldehyde	Pentanal
H ₂ C=CHCHO	Acrolein	2-Propenal
	Benzaldehyde	Benzenecarbaldehyde

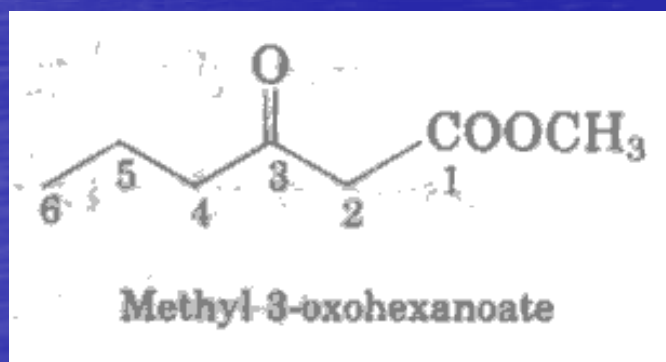
- کتونها را با افزودن پسوند اون به نام آلکان مربوطه نامگذاری می نمایند .



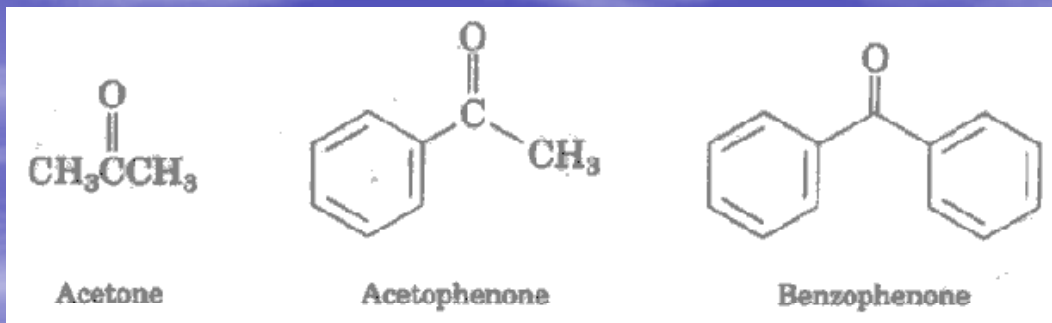
- در مواردی که RCO- , CHO- , ArCO- به عنوان استخلاف قرار گرفته باشند ، بترتیب گروه آرویل - فورمیل و آسیل خوانده می شوند .



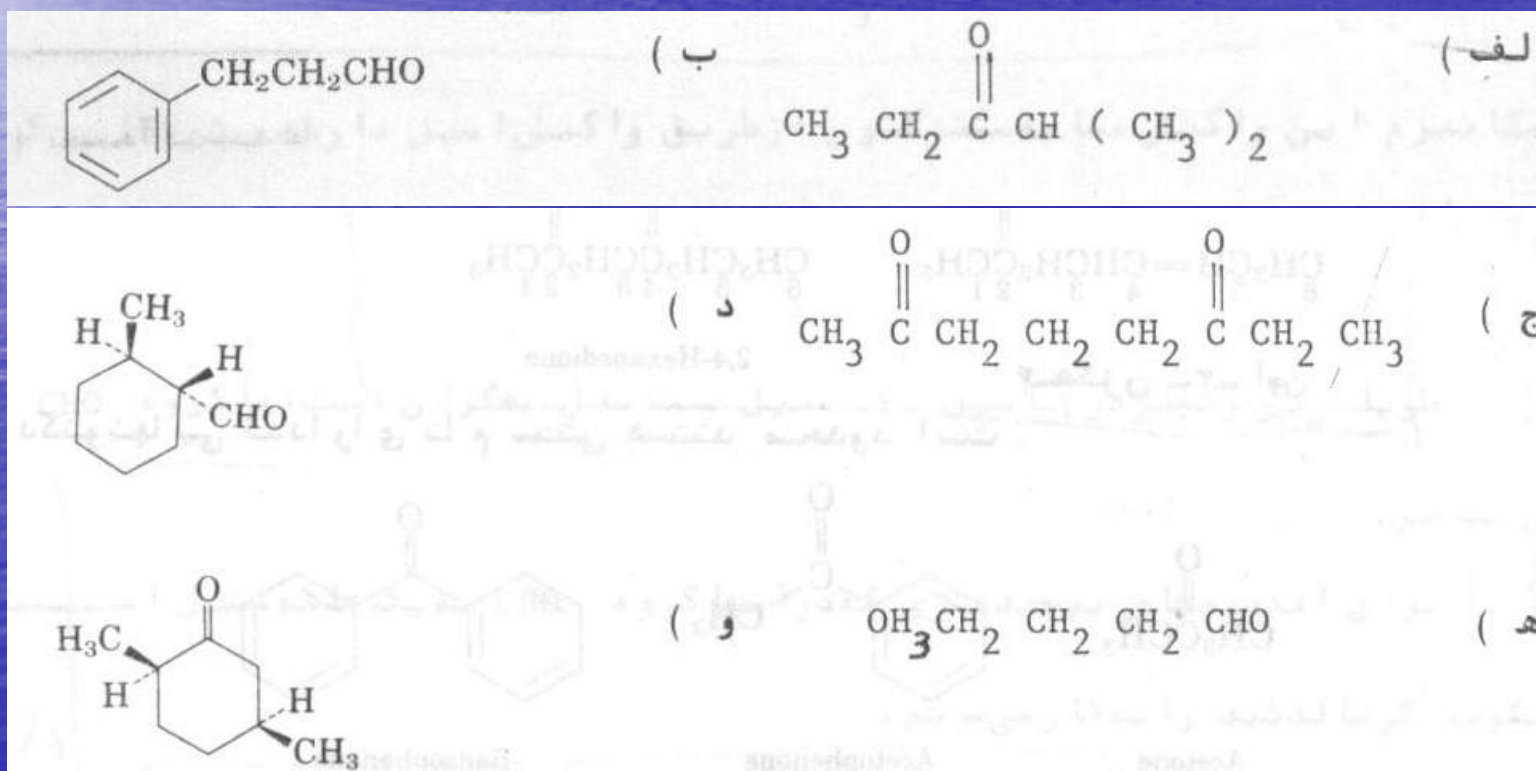
- اگر گروه کربونیل استخلاف باشد ، پیشوند اُکسو استفاده می شود .



- تعداد محدودی کتون با نام سنتی وجود دارد .

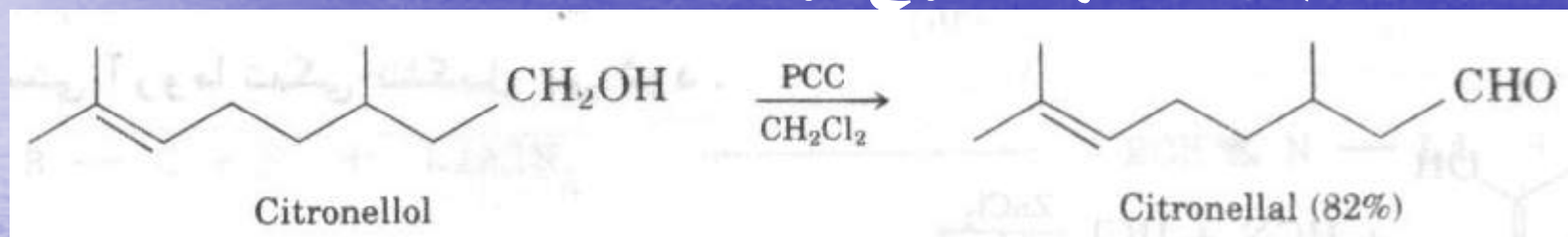


- خود آزمایی: آلهید ها و کتونهای زیر را طبق قواعد IUPAC نامگذاری کنید .

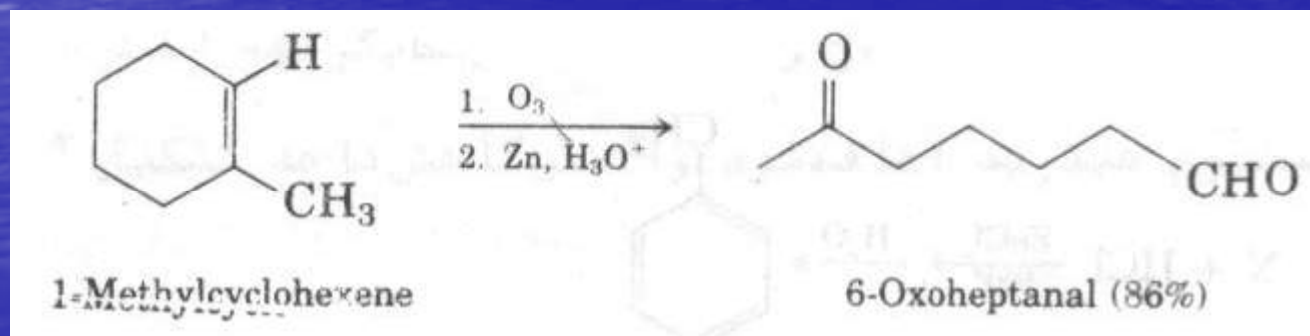


تهیه آلدهیدها

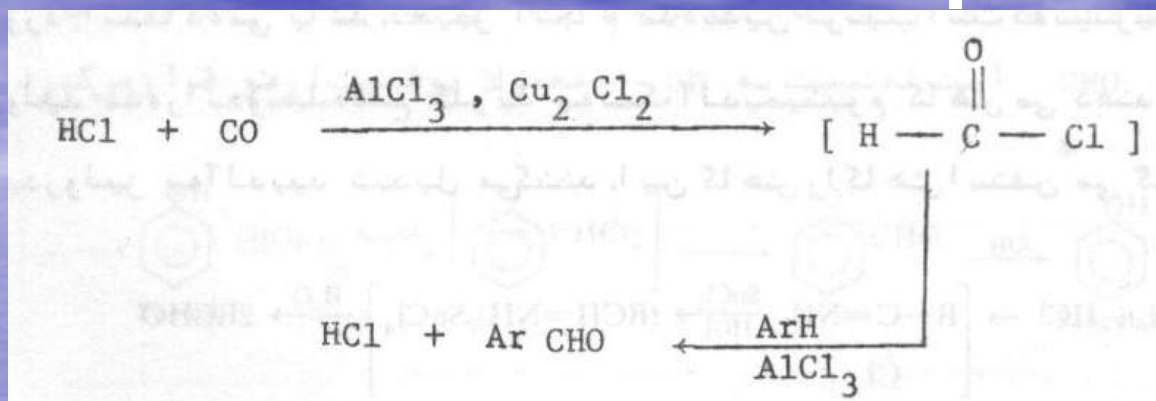
• 1- اکسایش الکل‌های نوع اول



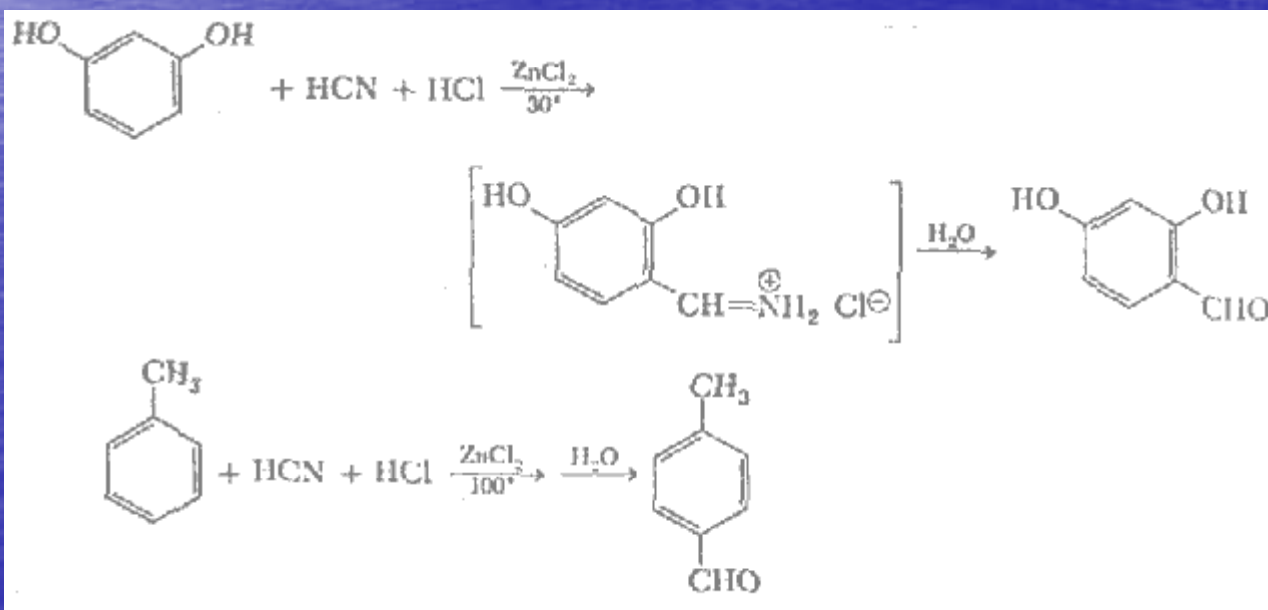
• 2- واکنش اکسایش آلکن‌های دارای حداقل یک هیدروژن وینیلی با اُزون



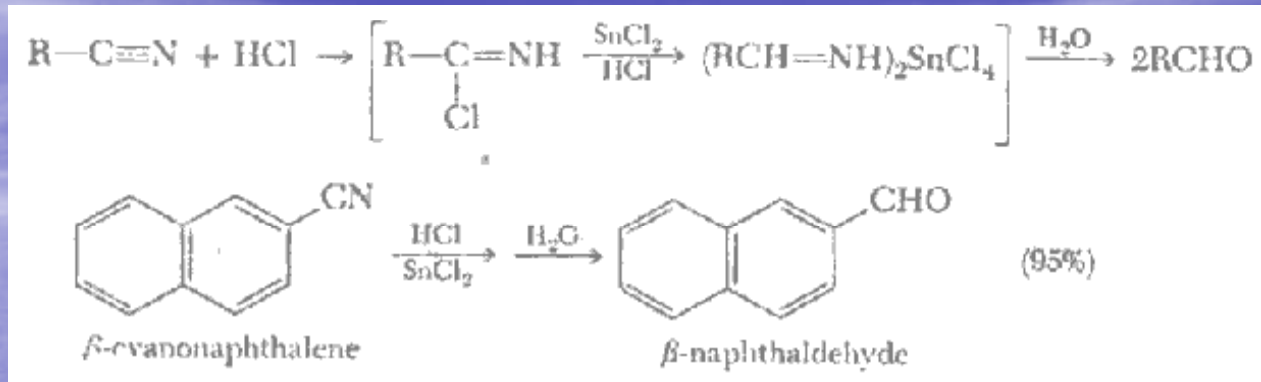
• 3- واکنش گاترمن - کخ روش عمومی تهیه آلدهیدهای آروماتیک است



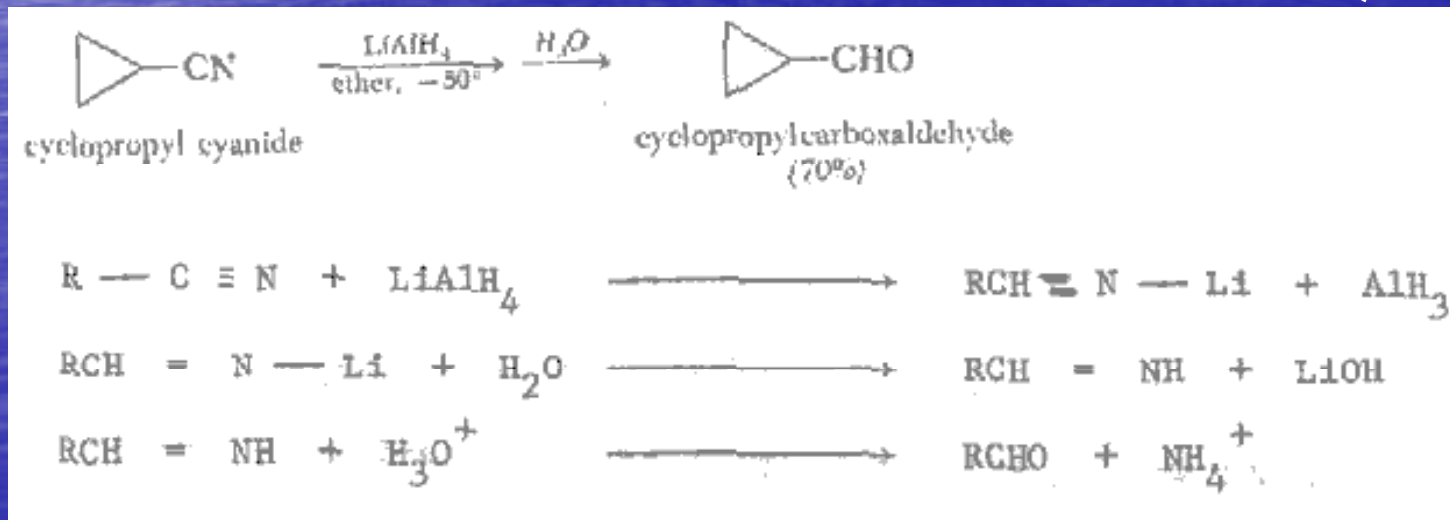
• روش اصلاحی (واکنش گاترمن)



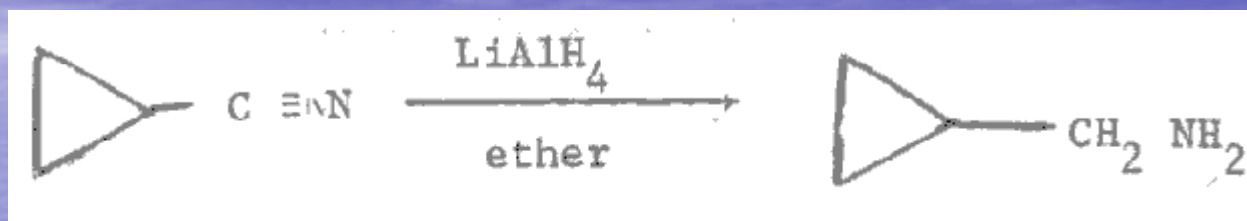
• 4- کاهش استفن



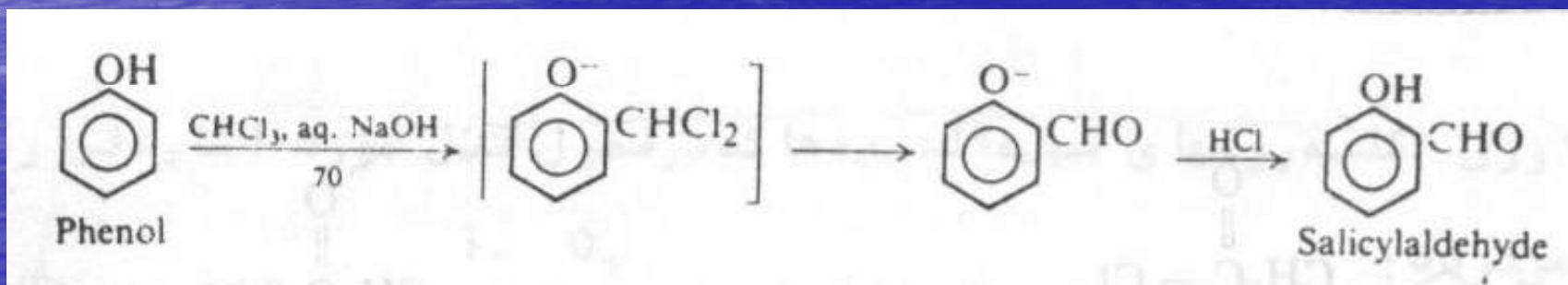
- اگر محلول یک اکیوالان لیتیوم آلومینیم هیدرید در تتراهیدروفوران به نیتریل اضافه شود، محصول (90%) آلدئید است.



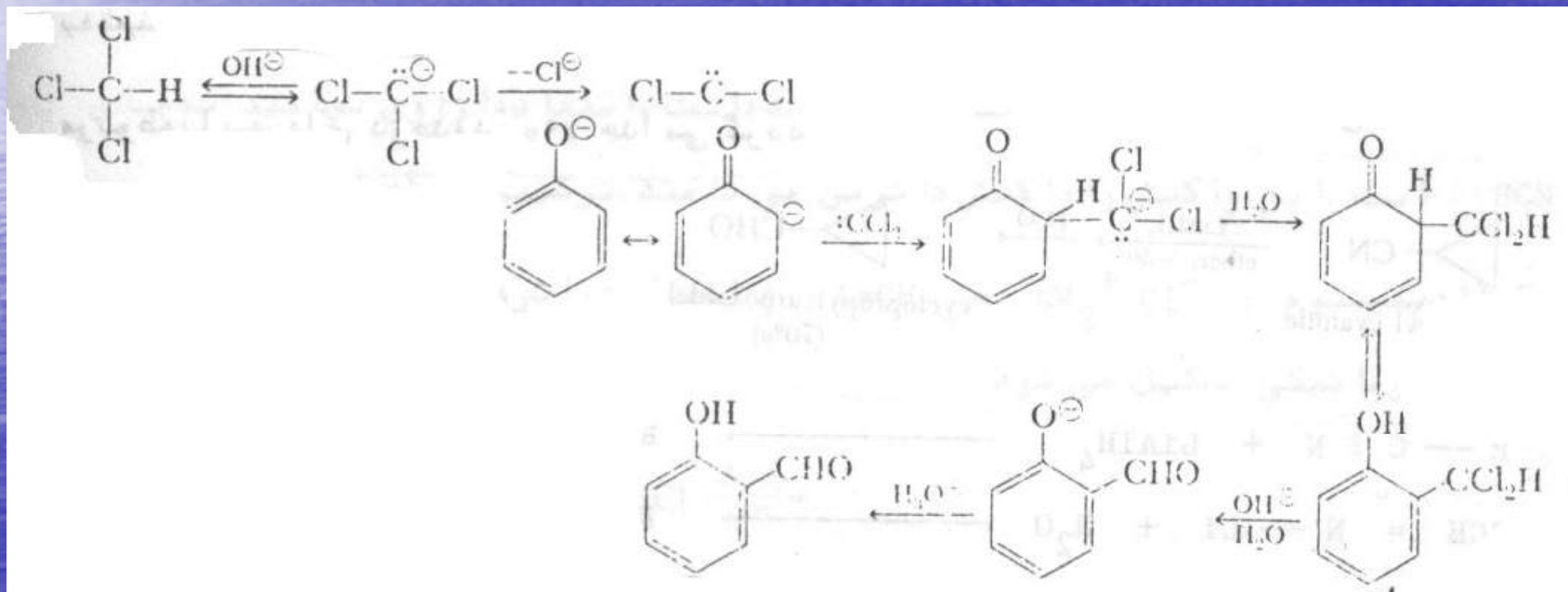
- اگر نیتریل به لیتیوم آلومینیوم هیدرید اضافه شود واکنش کاهش تا حد تشکیل آمین پیش می رود .



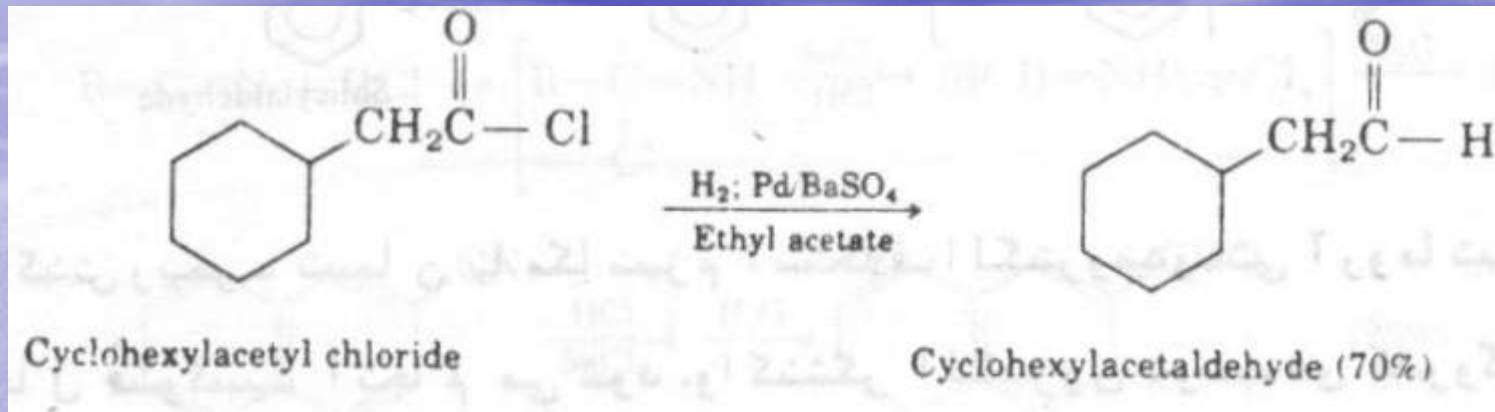
- 5- برای تهیه آلدهیدهای فنولی از واکنش ریمر-تایمن استفاده می شود .



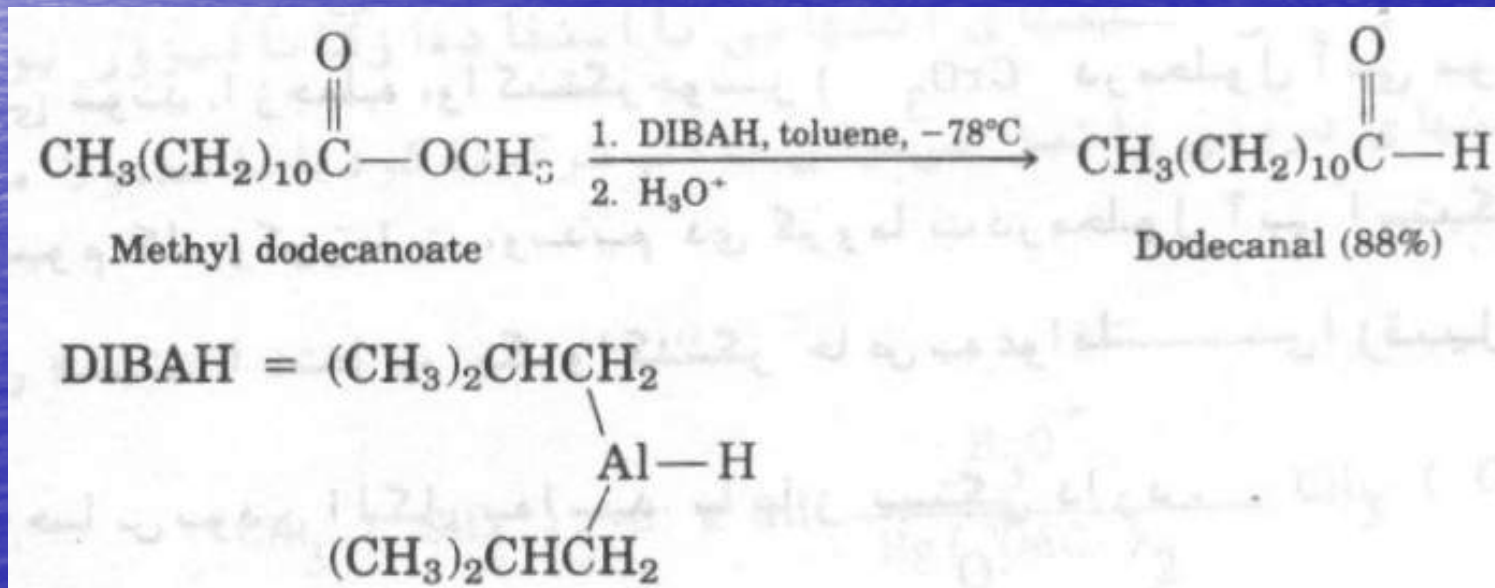
مکانیسم واکنش ریمر- تایمن



• 6- کاهش جزئی بعضی از مشتقات کربوکسیلیک اسیدها



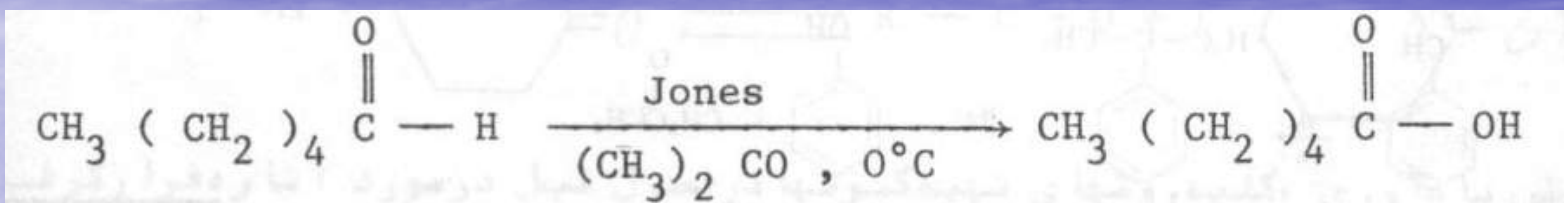
• و کلیه روشهایی که در فصول قبلی ذکر گردیده بودند .



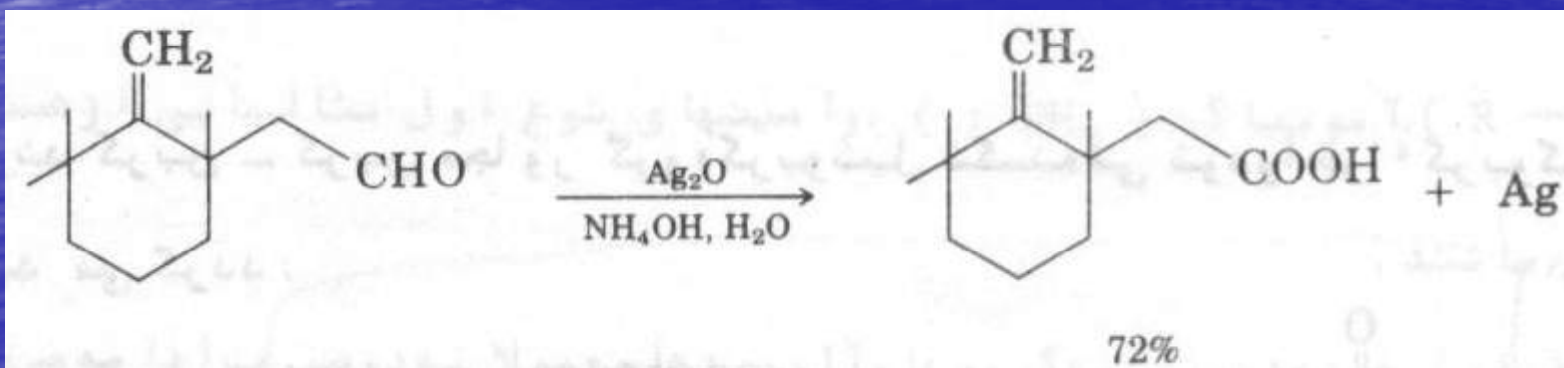
اکسایش آلدهیدها وکتونها

- آلدهیدها بسهولة اکسید می شوند و کربوکسیلیک اسیدها را می دهند .
- کتونها به واکنش اکسایش غیر فعال هستند مگر در شرایط بسیار شدید .
- تفاوت رفتاری به خاطر حضور هیدروژن در عامل آلدهیدی است که در اکسایش راحت جدا می شود .

- واکنشگر جونز (محلولی از CrO_3 در سولفوریک اسید) :

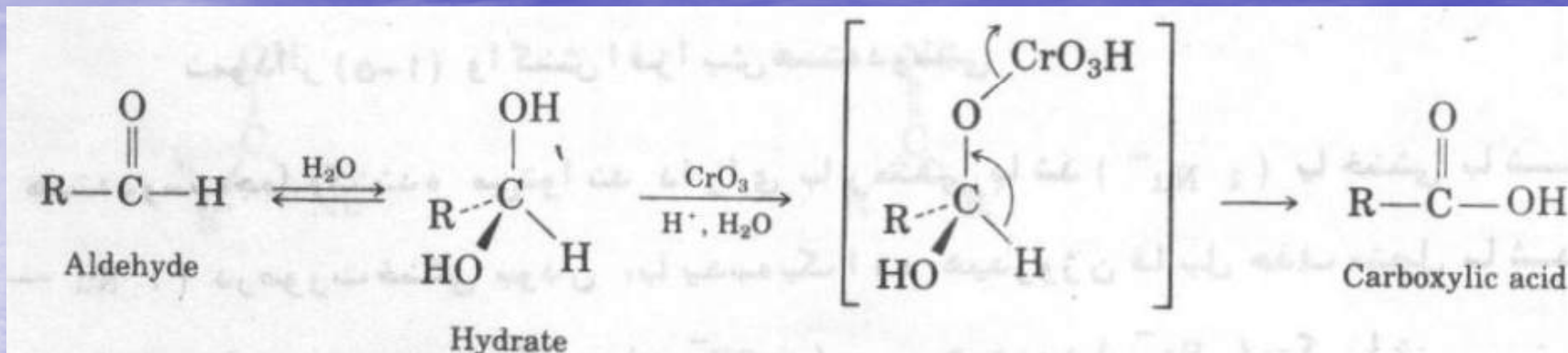


- **توجه:** در صورت حساس بودن باقیمانده ترکیب به اسیدها از این واکنشگر نمی توان استفاده نمود .
- در این صورت باید واکنشگر تولنس را بکار برد .

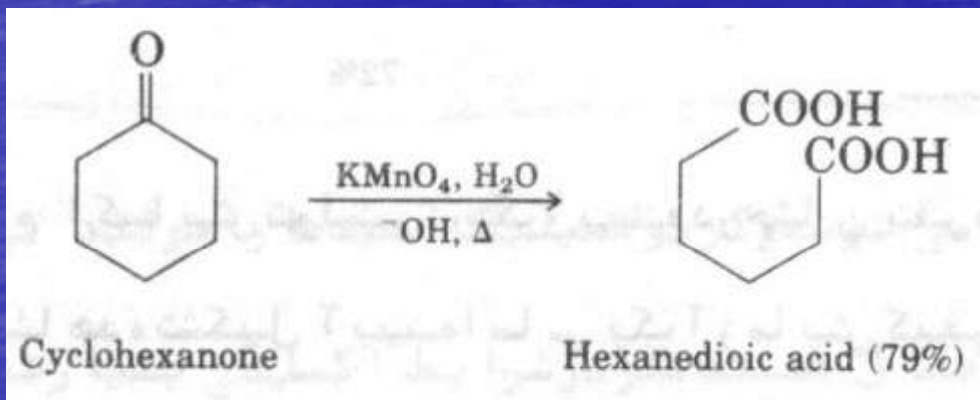


مکانیسم اکسایش با واکنشگر جونز

- از طریق هیدرات مربوطه اکسید می شود .



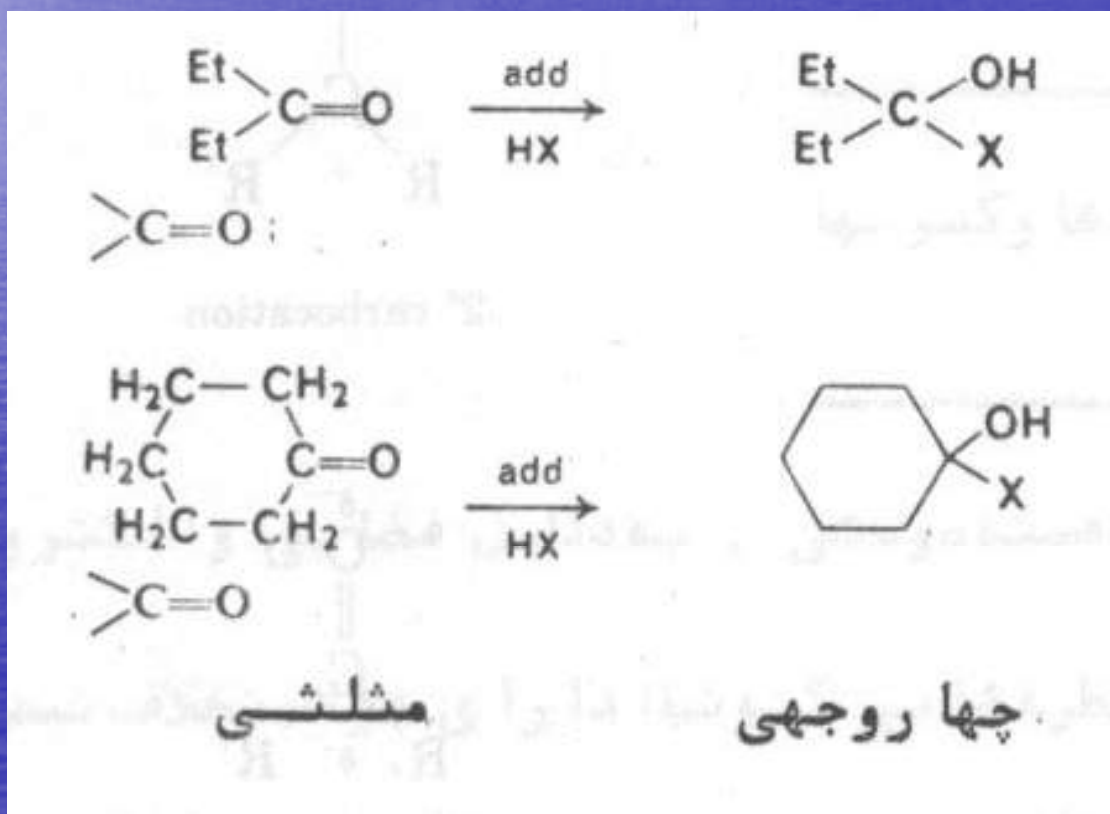
- کتونها در اثر پرمنگنات قلیایی داغ به آهستگی اکسید می گردند .



فعالیت نسبی آلهیدها وکتونها به واکنش افزایش هسته دوستی

- 1- اثر الکترونی : هرچه گروههای کشنده الکترون قویتر به عامل کربونیل متصل باشد ، سرعت واکنش بیشتر می شود .
- 2- اثر ازدحام فضایی : هرچه گروه های وصل به کربن عامل کربونیل ازدحام کمتری داشته باشند ، هسته دوست راحتتر می تواند حمله نماید و در نتیجه واکنش سریعتر می گردد .

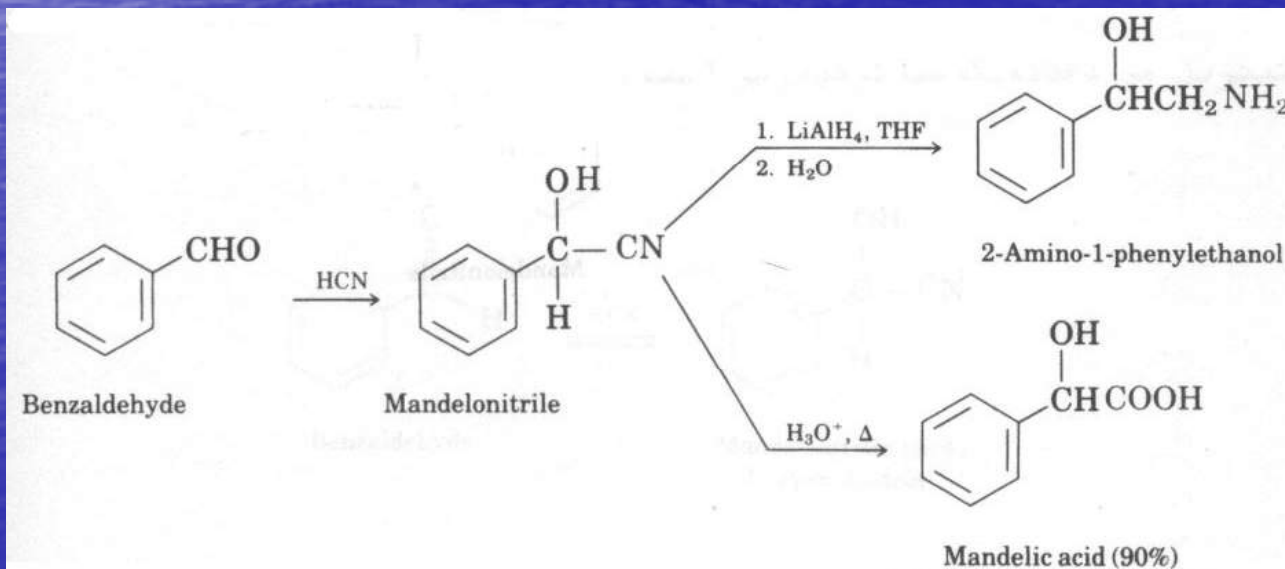
- در مقایسه کتونهای حلقوی نسبت به کتونهای زنجیری فعالیت بیشتری دارند ، زیرا از ازدحام کتری برخوردارند .



• خود آزمایی

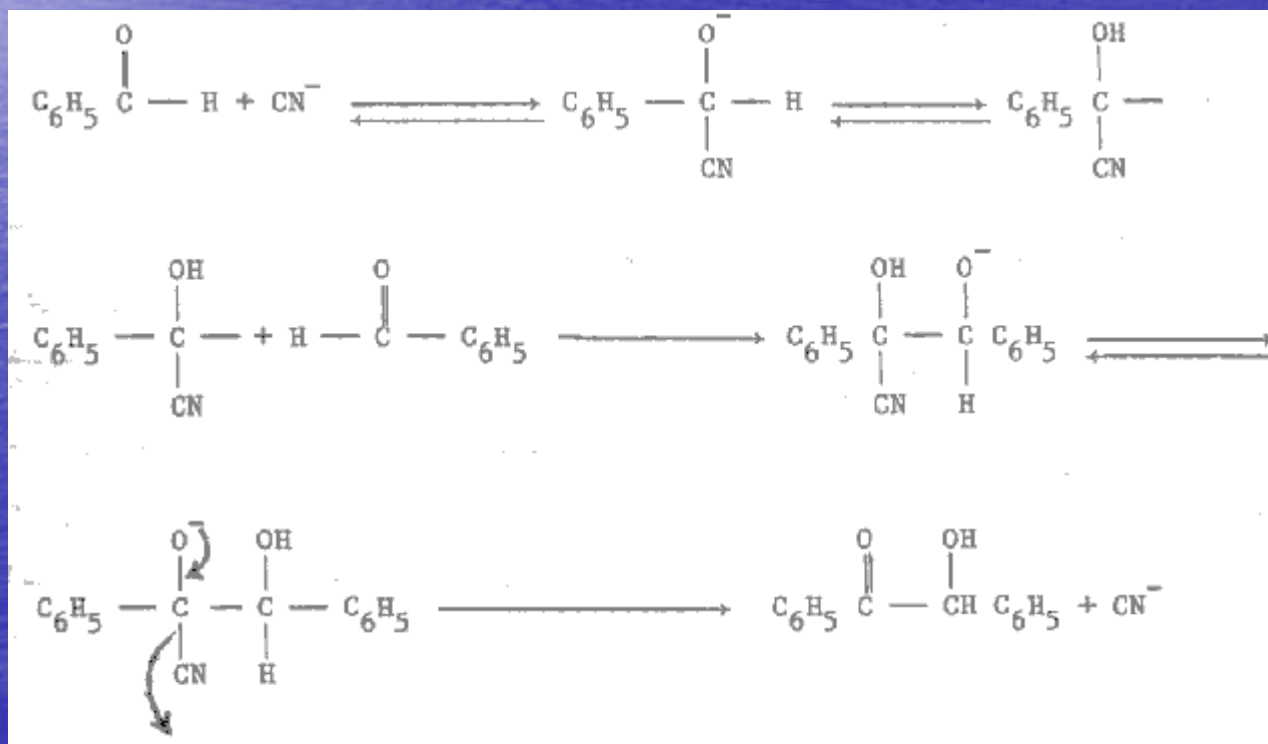
- 1- آلدهیدهای آروماتیک فعالتر در واکنشهای هسته دوستی شرکت می کنند یا آلدهیدهای آلیفاتیک . چرا؟
- 2- سیکلوهگزانون با بهره خوبی واکنش تشکیل سیانو هیدرین را انجام می دهد ، درحالیکه 2و4و6- تری متیل سیکلوهگزانون این واکنش را انجام نمی دهد . چرا؟

• کاربرد سیانو هیدرین در سنتز :



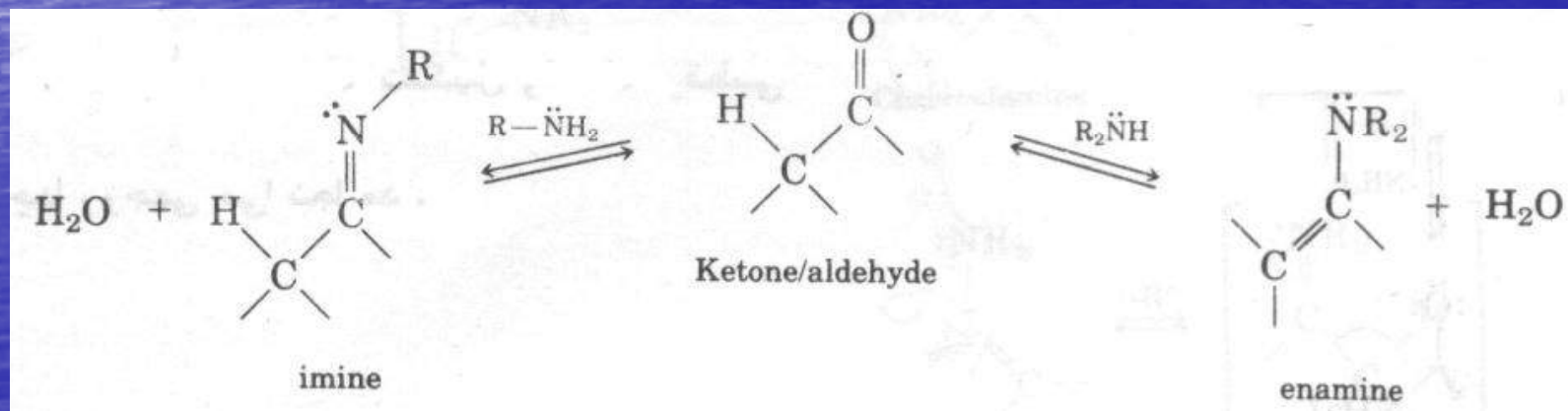
تراکم بنزوئین

- این واکنش برای آلدهیدهایی است که به انول تبدیل نمی شوند.

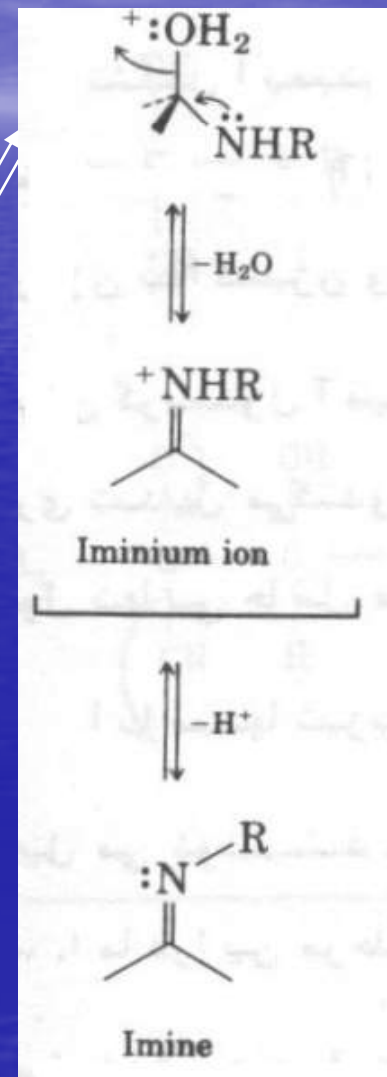
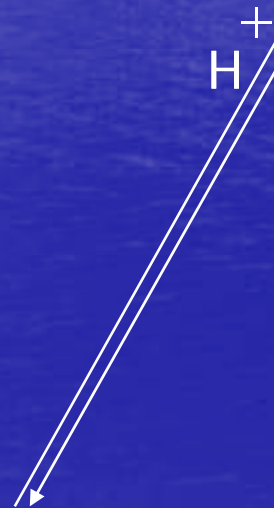
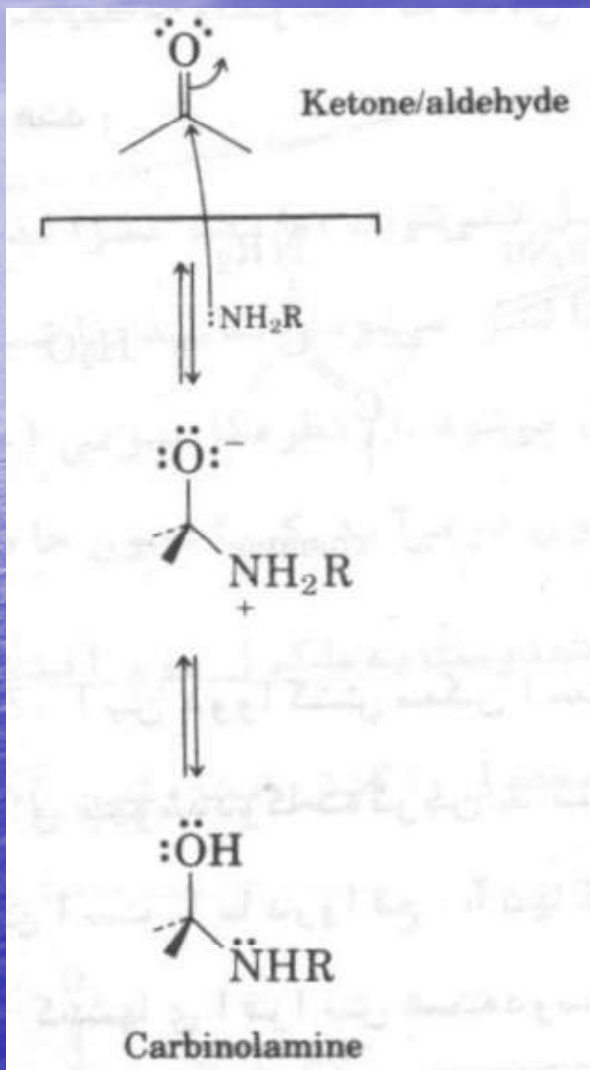


تشکیل ایمین و انامین

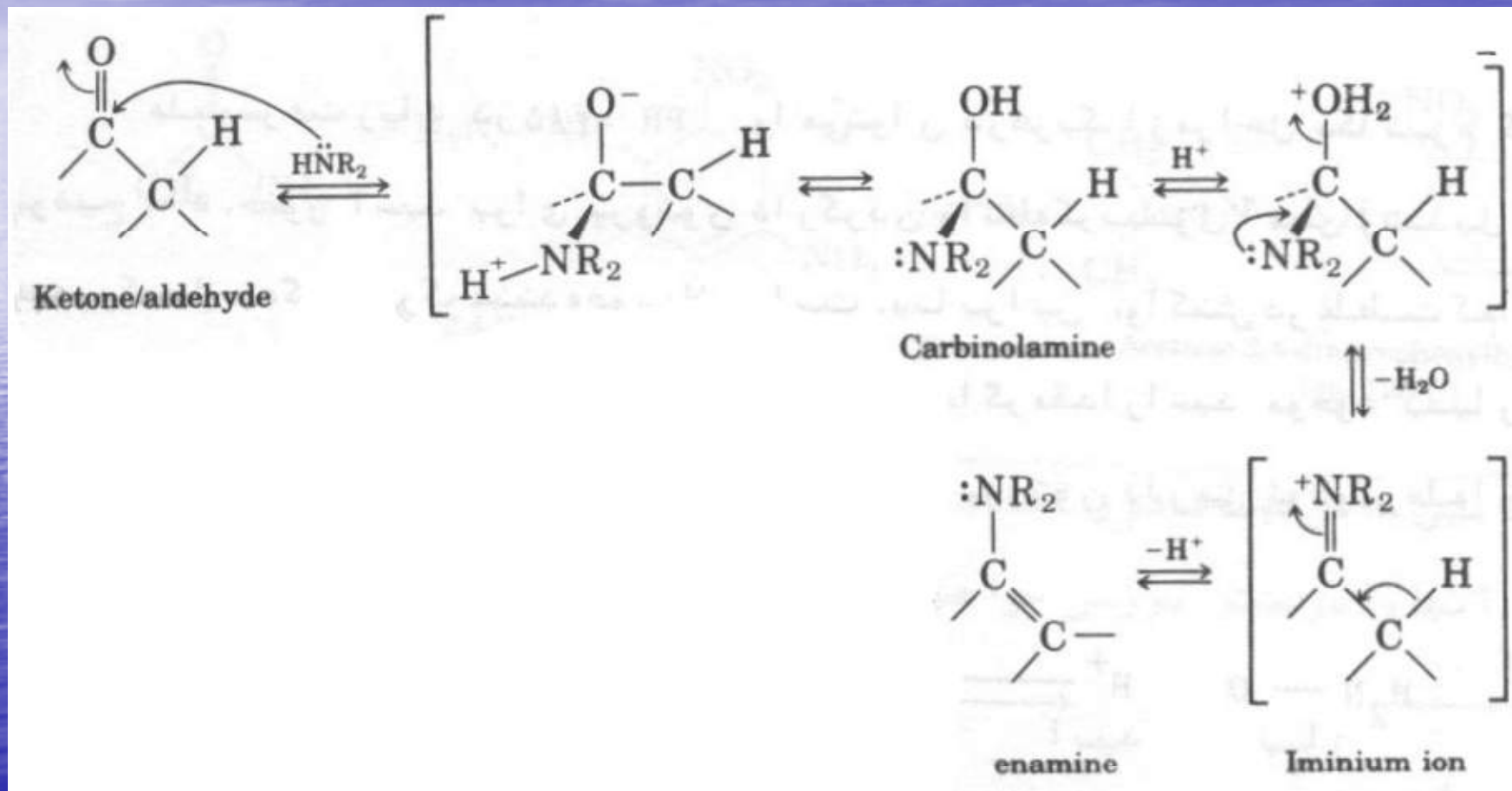
- آمین های نوع اول در اثر افزایش به آلدهیدها و کتونها ، ایمین تولید می کنند .
- آمین های نوع دوم در اثر این افزایش ها انامین بوجود می آورند .



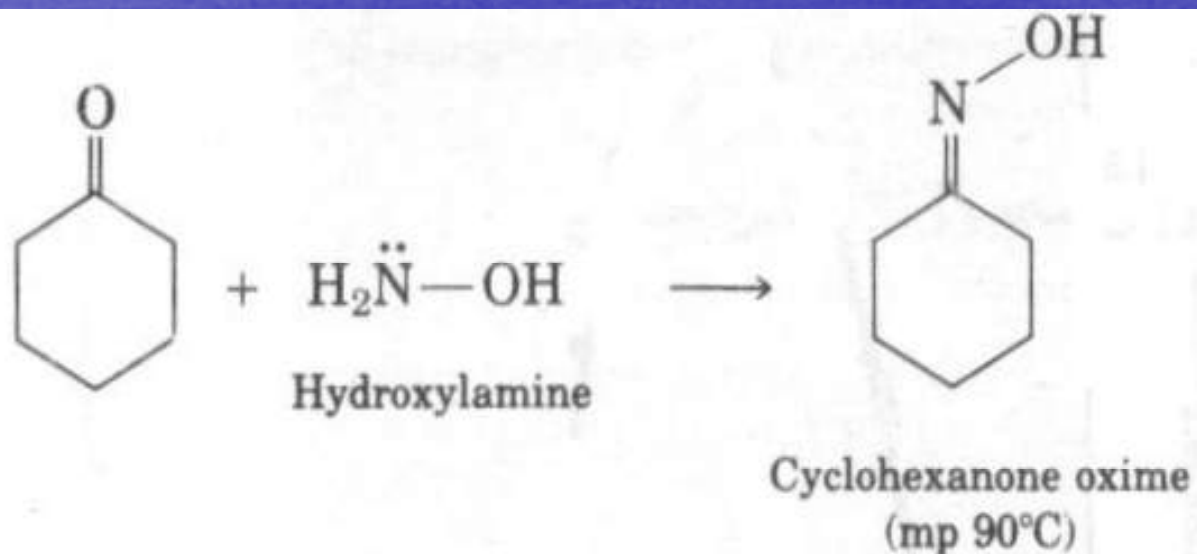
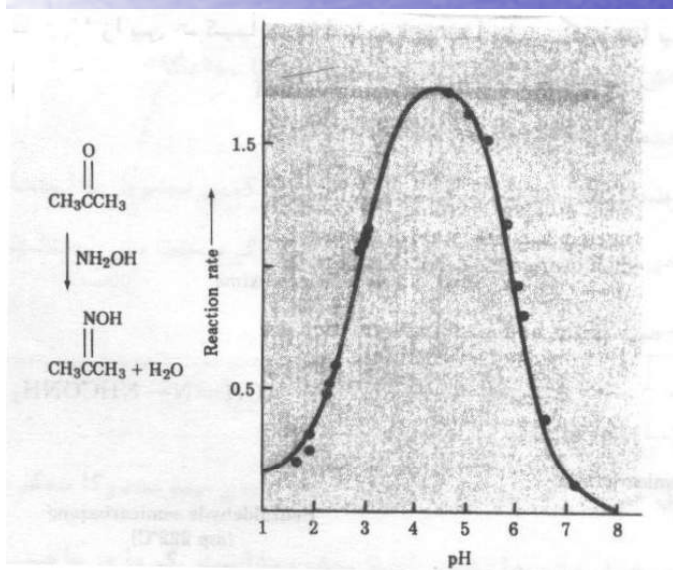
مکانیسم تشکیل ایمین از کتونها و آلدهیدها



مکانیسم تشکیل انامین از کتونها و آلدهیدها

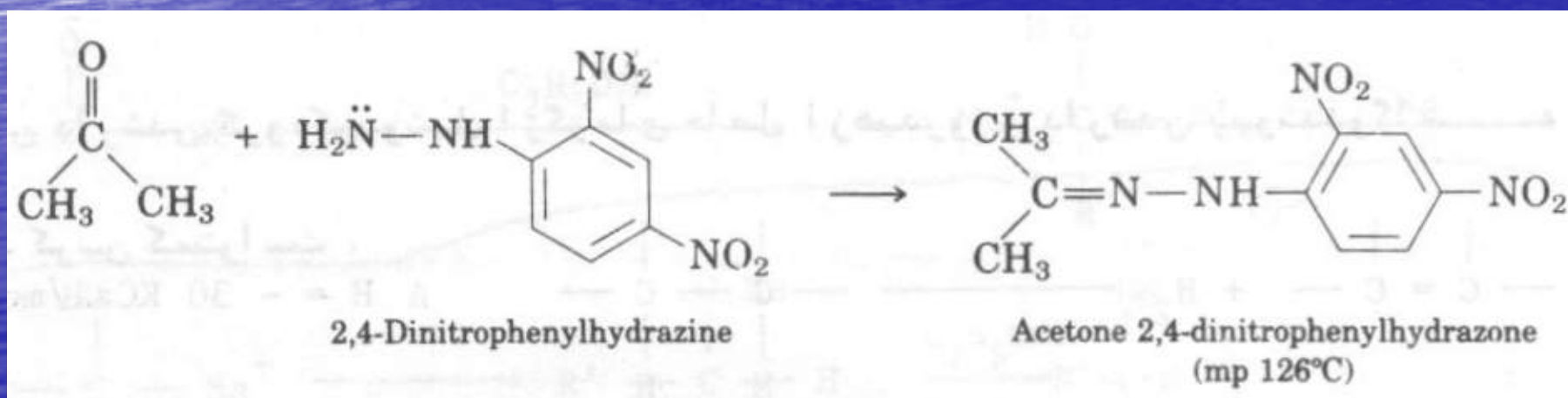
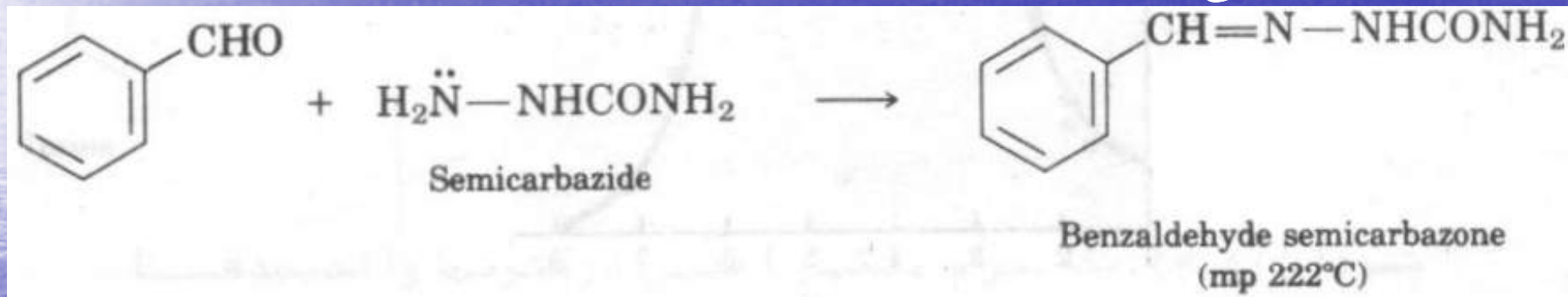


بستگی سرعت واکنش به pH در واکنش استن و هیدروکسیل آمین



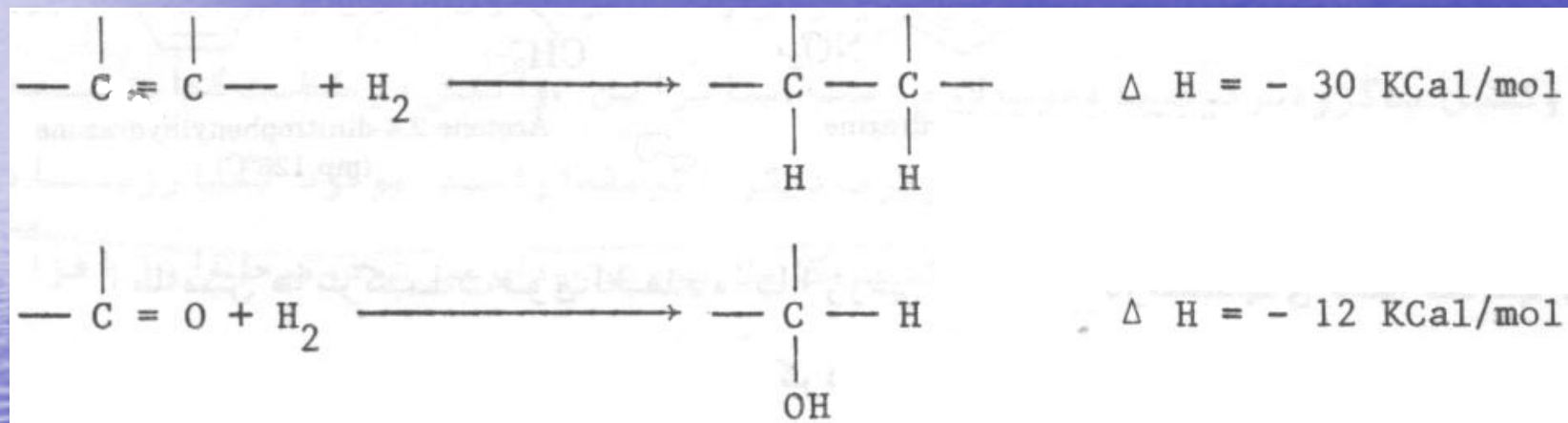
شناسایی کتونها یا آلدهیدهای مایع

- مشتقات ایمین متبلور نظیر اکسیمها ، سمی کاربازونها و 2و4-دی نیترو فنیل هیدرازونها جهت این منظور استفاده می شوند .



کاهش آلدهیدها و کتونها به الکلها

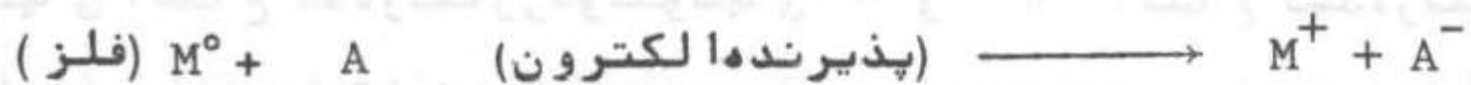
- 1- کاهش با هیدروژن در حضور ذرات ریزکاتالیزورهای فلزی نظیر Ni, Pd, Pt .



- چنانچه ترکیب علاوه بر عامل کربونیل پیوند دوگانه نیز داشته باشد ، هردو کاهش می گردند .

کاهش با فلز $\text{Li, Na, K, Ca, Zn, Mg, ...}$

- بکمک آنها بسیاری از ترکیبات آلی را میتوان کاهش داد .



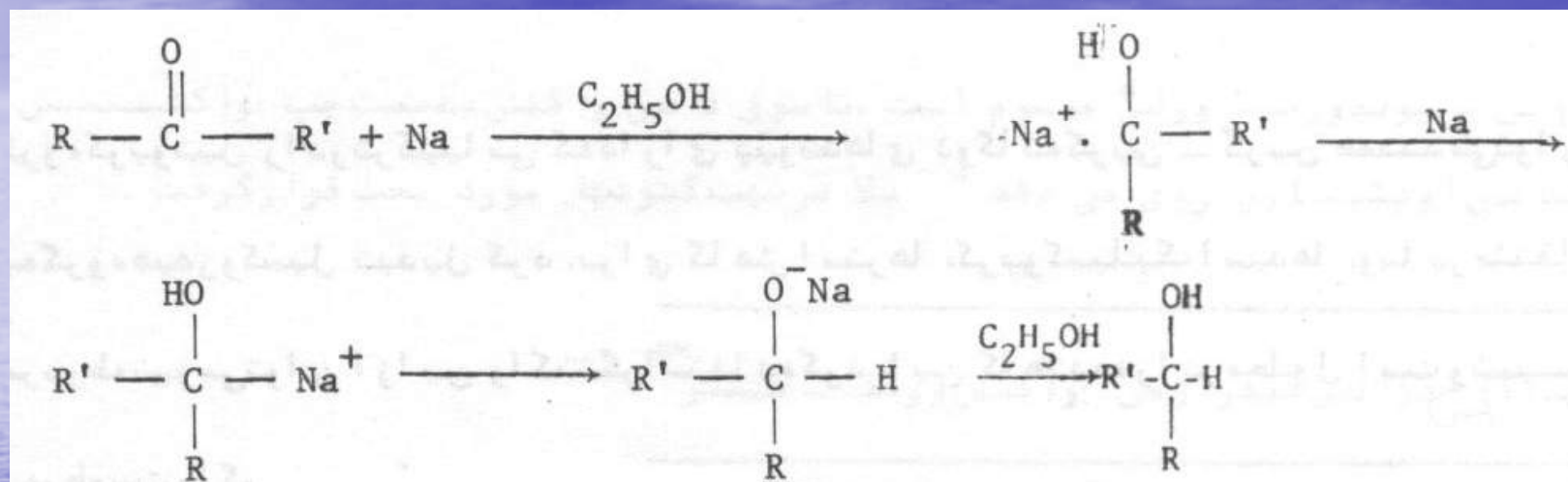
- واکنش جانبی حلال با فلز نقش مهمی در انجام واکنش ایفا می کند .



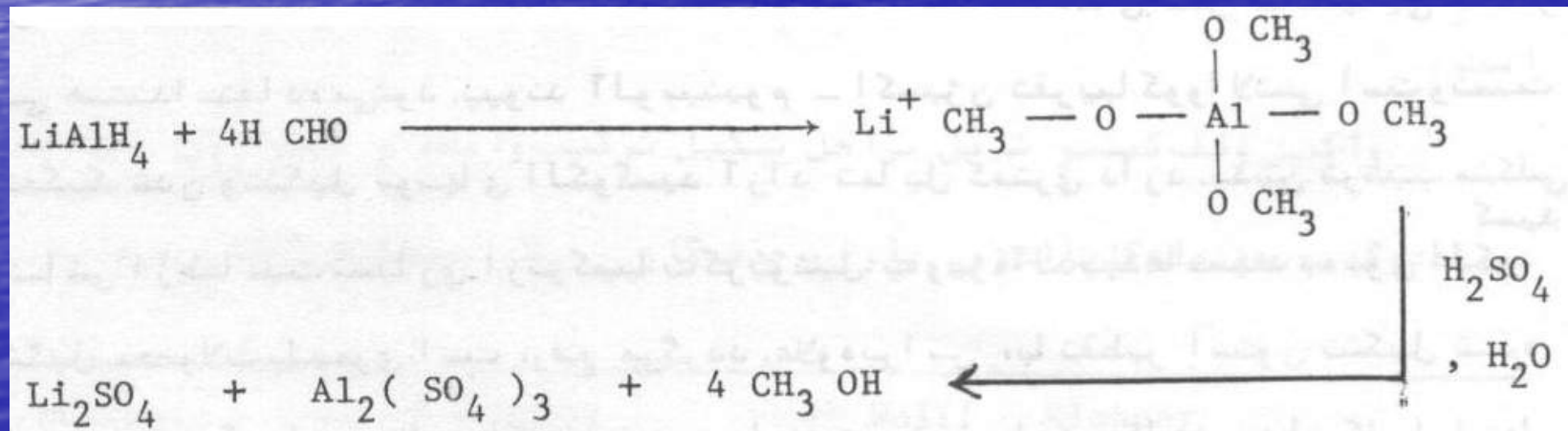
- از نظر ترتیب فعالیت لیتیوم کاهنده قویتری از سدیم می باشد .

کاهش کتونها بوسیله سدیم در الکل

- با بهره زیاد انجام می شود .



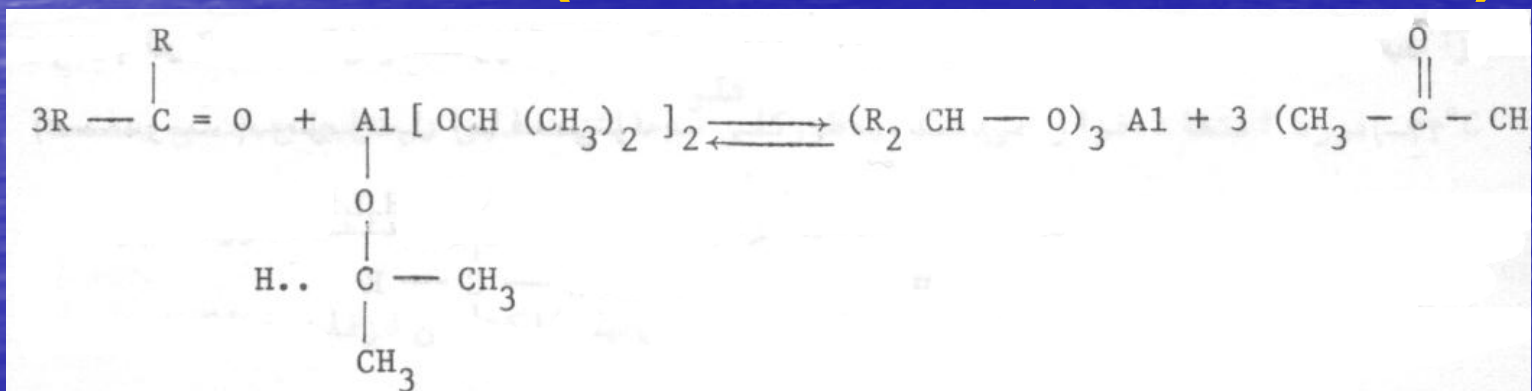
- روش دیگر استفاده از $\text{NaBH}_4, \text{LiAlH}_4$ می باشد .



- LiAlH_4 پیوند دوگانه همراه عامل کربونیل را نمی کاهد .
- NaBH_4 کاهنده ملایمتری است که فقط برای آلدهیدها و کتونها مناسب است و نمی تواند استرها و کربوکسیلیک اسیدها را بکاهد .

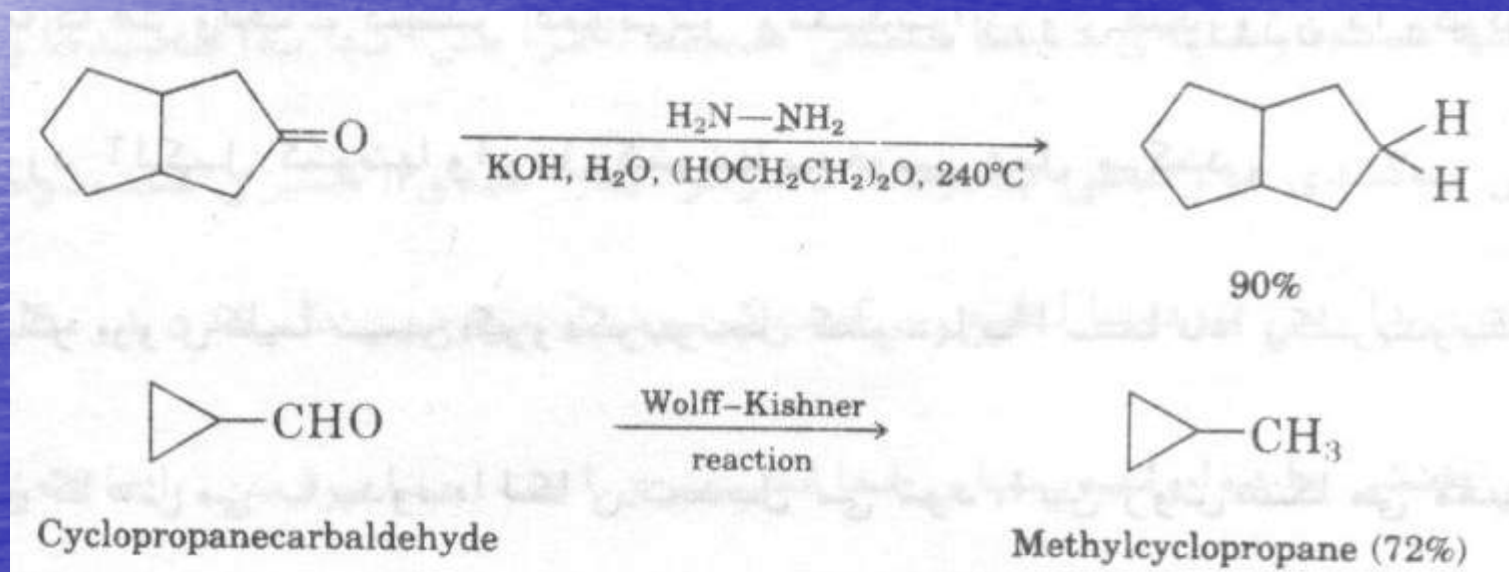


- کاهنده ملایم دیگر آلومینیوم ایزوپروپوکسید است که انتقال یون هیدرید از یک یون آلکوکسید انجام می گیرد (روش مروین - پوندورف - مرلی) .

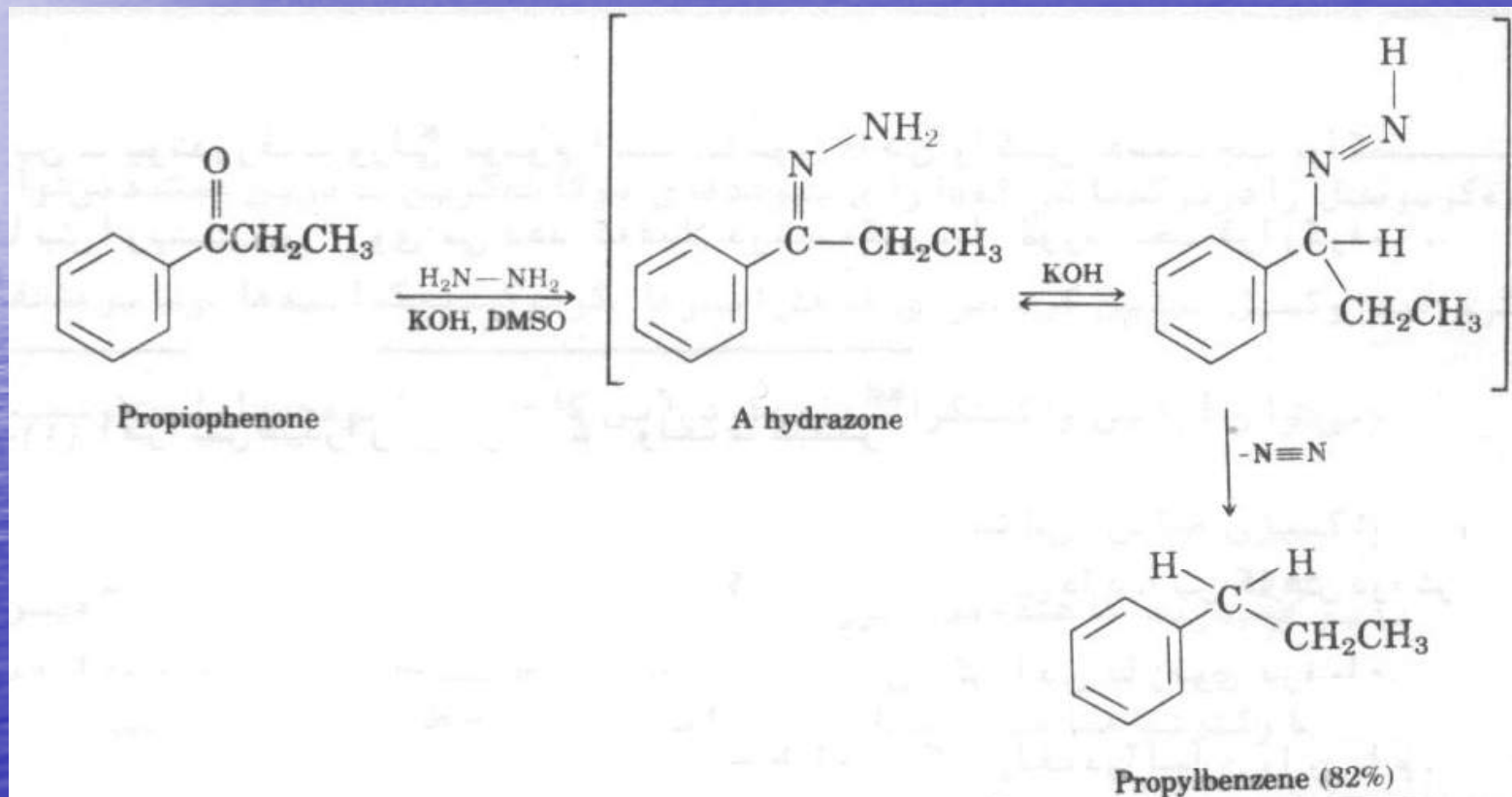


واکنش وولف - کیشنر

- توسط هیدرازین و قلیا آلدهیدها و کتونها را به آلکانهای مربوطه کاهش می دهند .

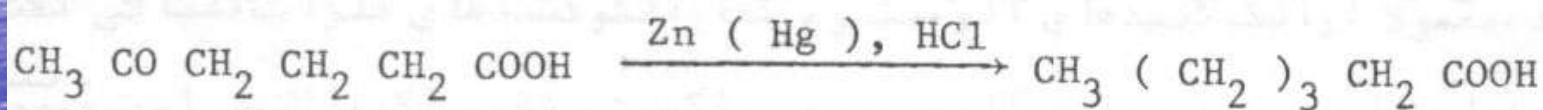
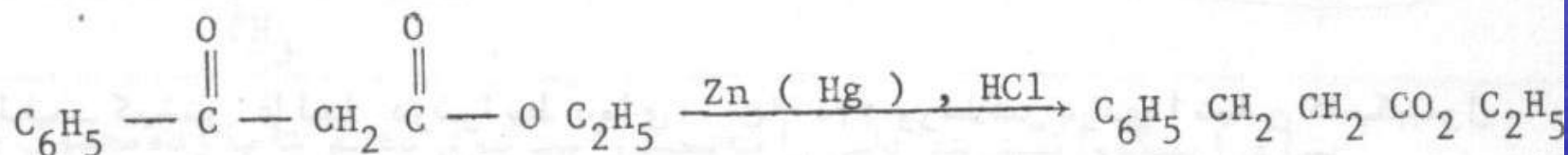


مکانیسم...



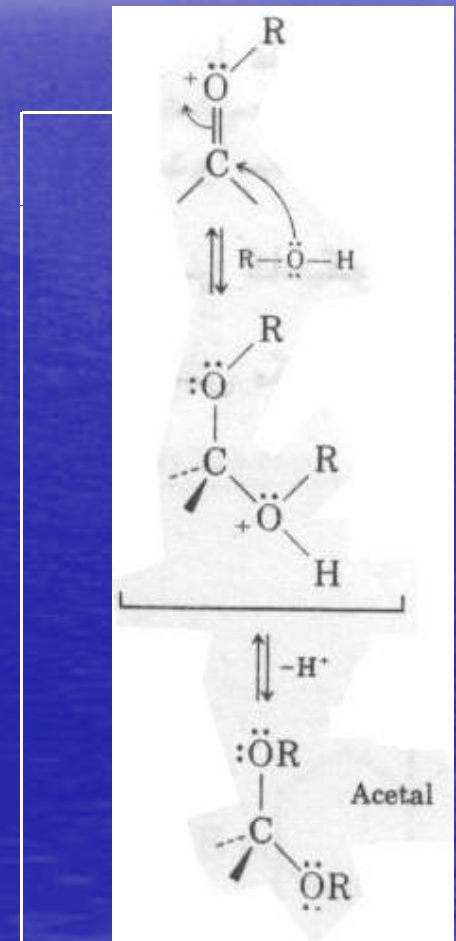
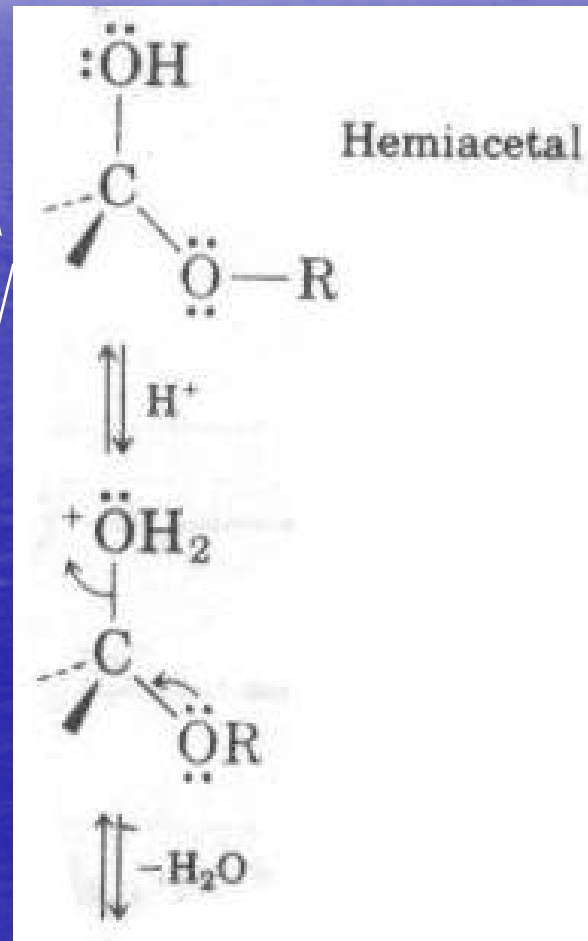
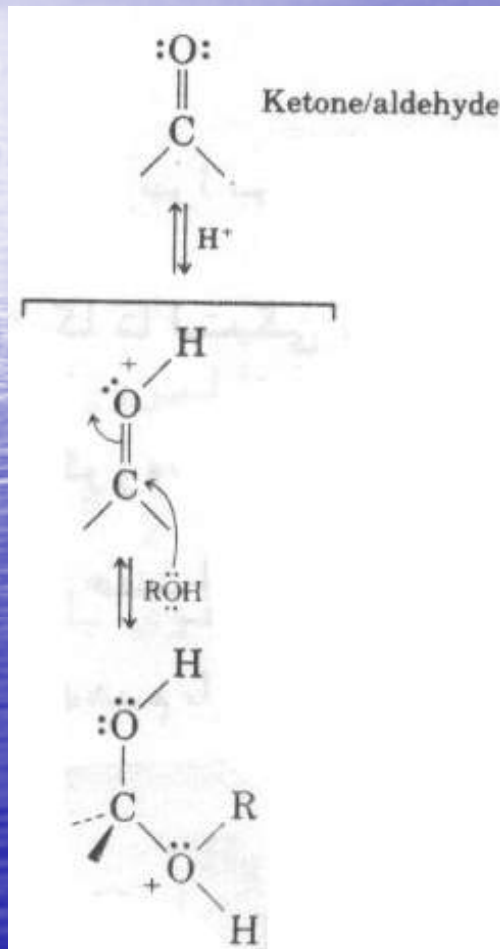
کاهش کلمانسون

- گروه کربونیل کتونها را توسط ملقمه روی و کلریدریک اسید کاهش می دهند .

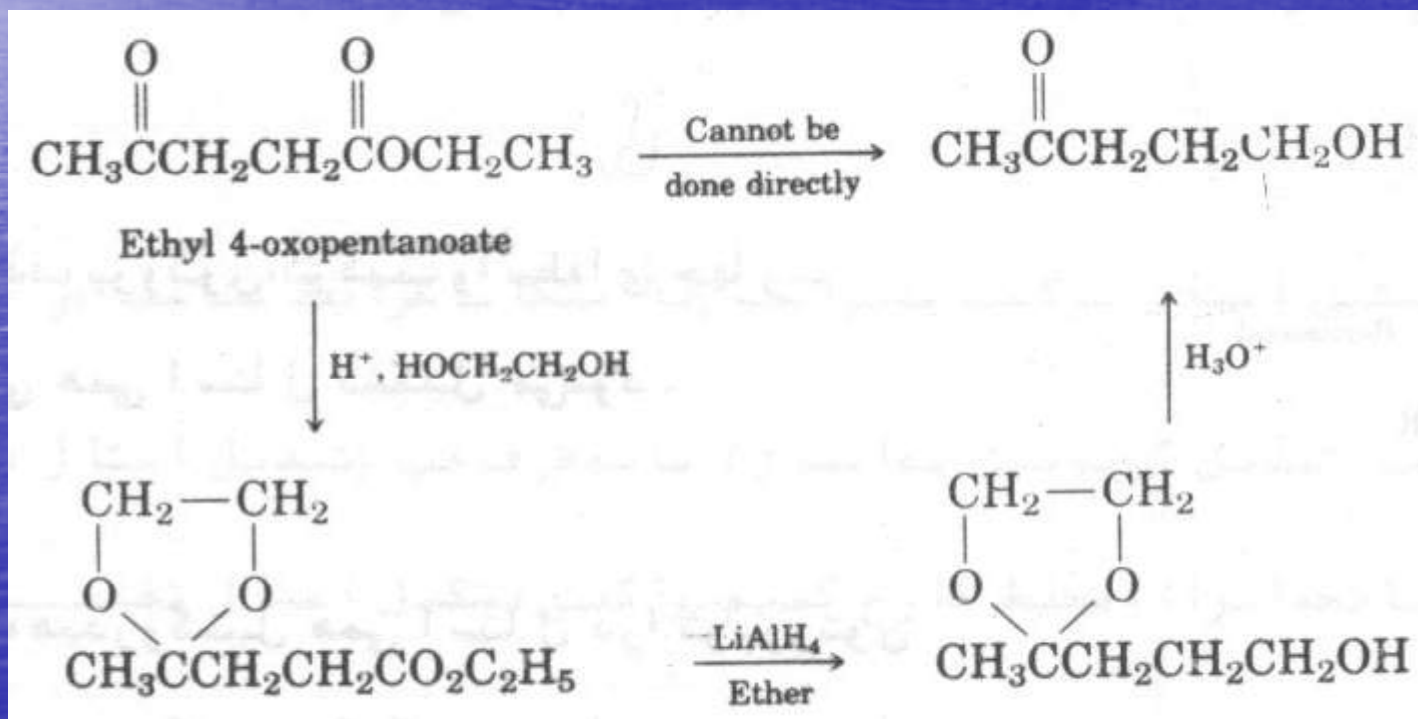


تشکیل استال

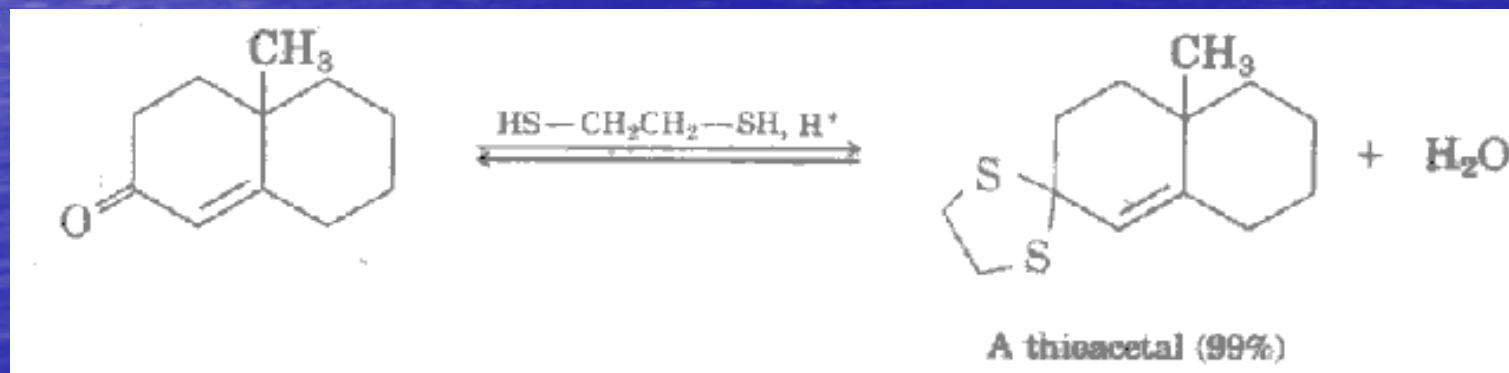
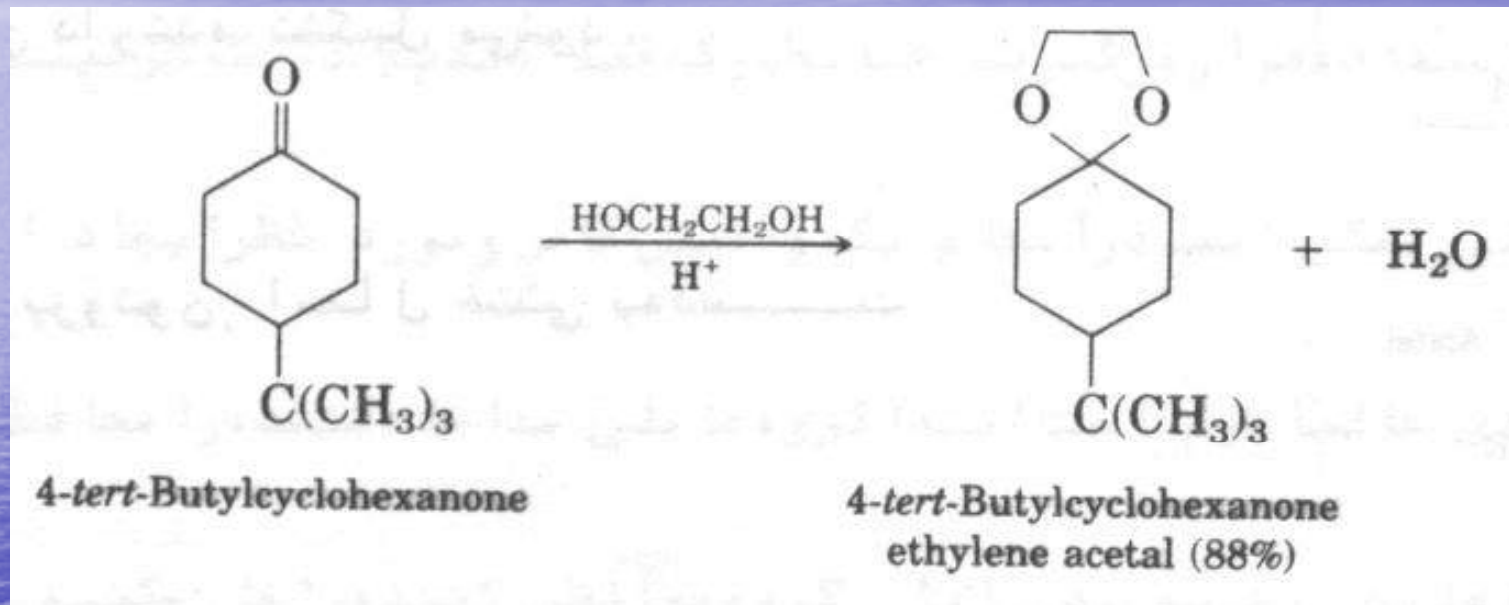
• مکانیسم :



- اثرها و استرها در برابر قلیاها پایدارند .
- با تشکیل استال می توان گروه کربونیل یا هیدروکسی را سرپوش گذاشت .
- استال ها در حضور اسیدها شکسته شده و گروه محافظت شده آزاد می گردد .

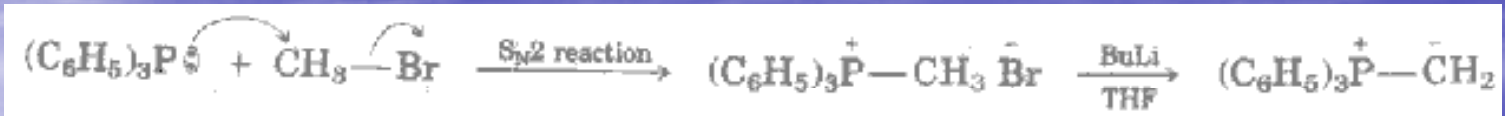


از اتیلن گلیکول و اتان دی تیول بترتیب می توان استال
وتیواستال تهیه نمود .

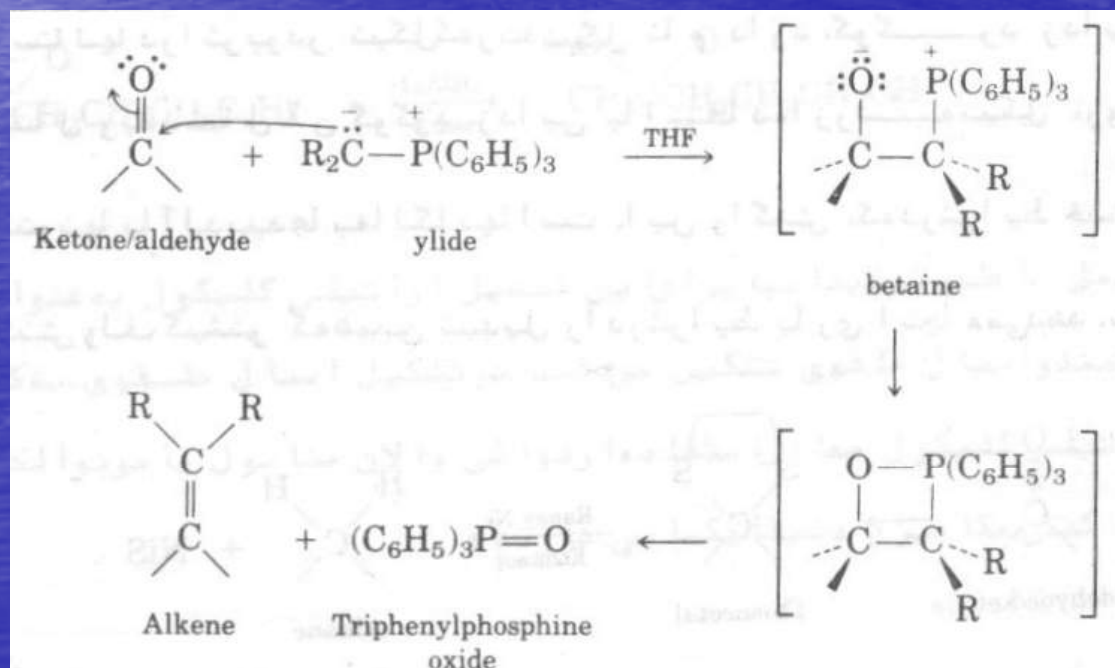


افزایش ایلیدهای فسفر : واکنش ویتینگ

- ایلید فسفوری را به طریق زیر می توان تهیه نمود .

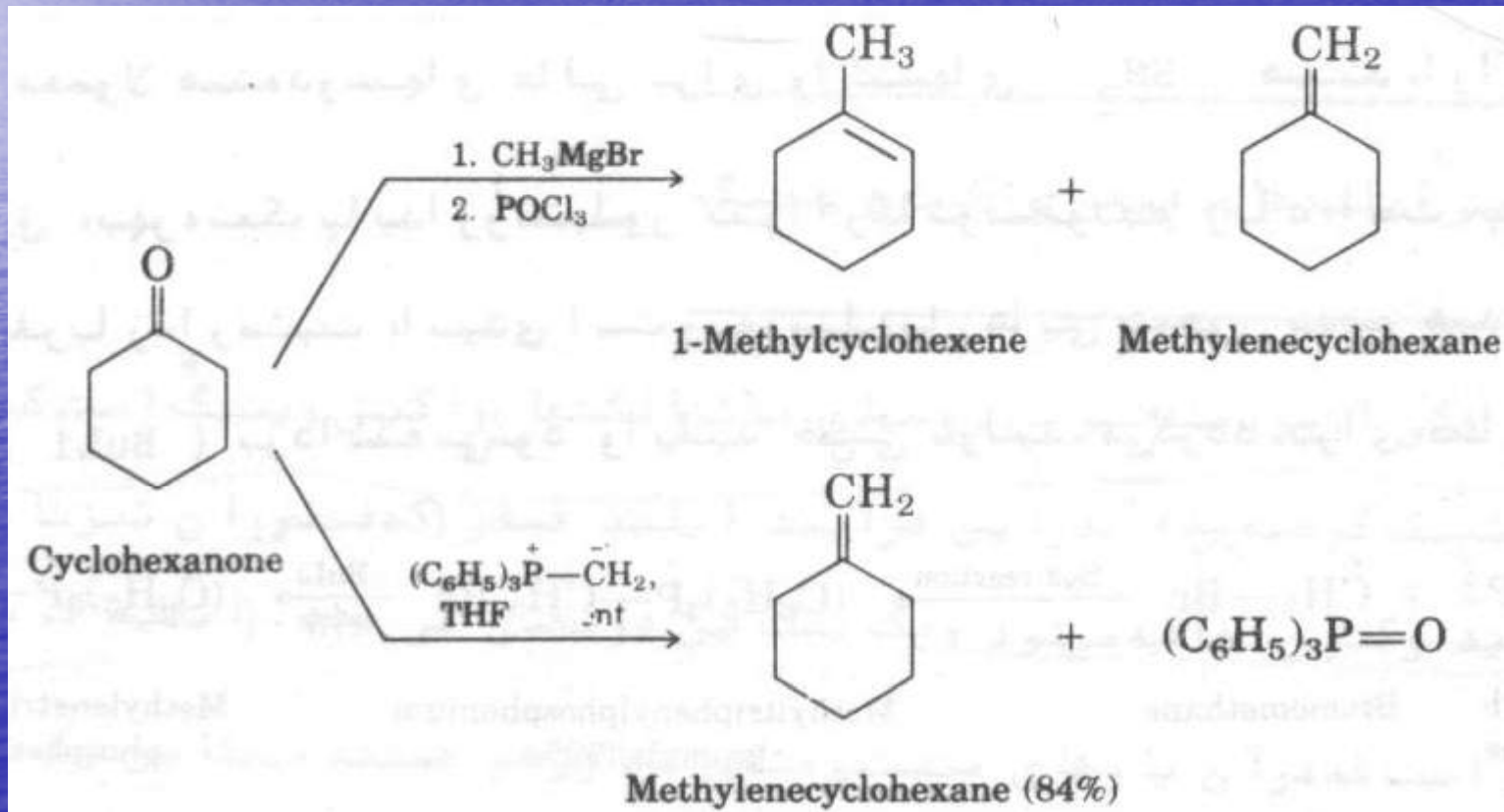


- از واکنش ایلید فسفر با آلدهیدها وکتونها یک بیتاین دو قطبی تولید می شود که ناپایدار بوده و از شکست آن آلکن تهیه می گردد .



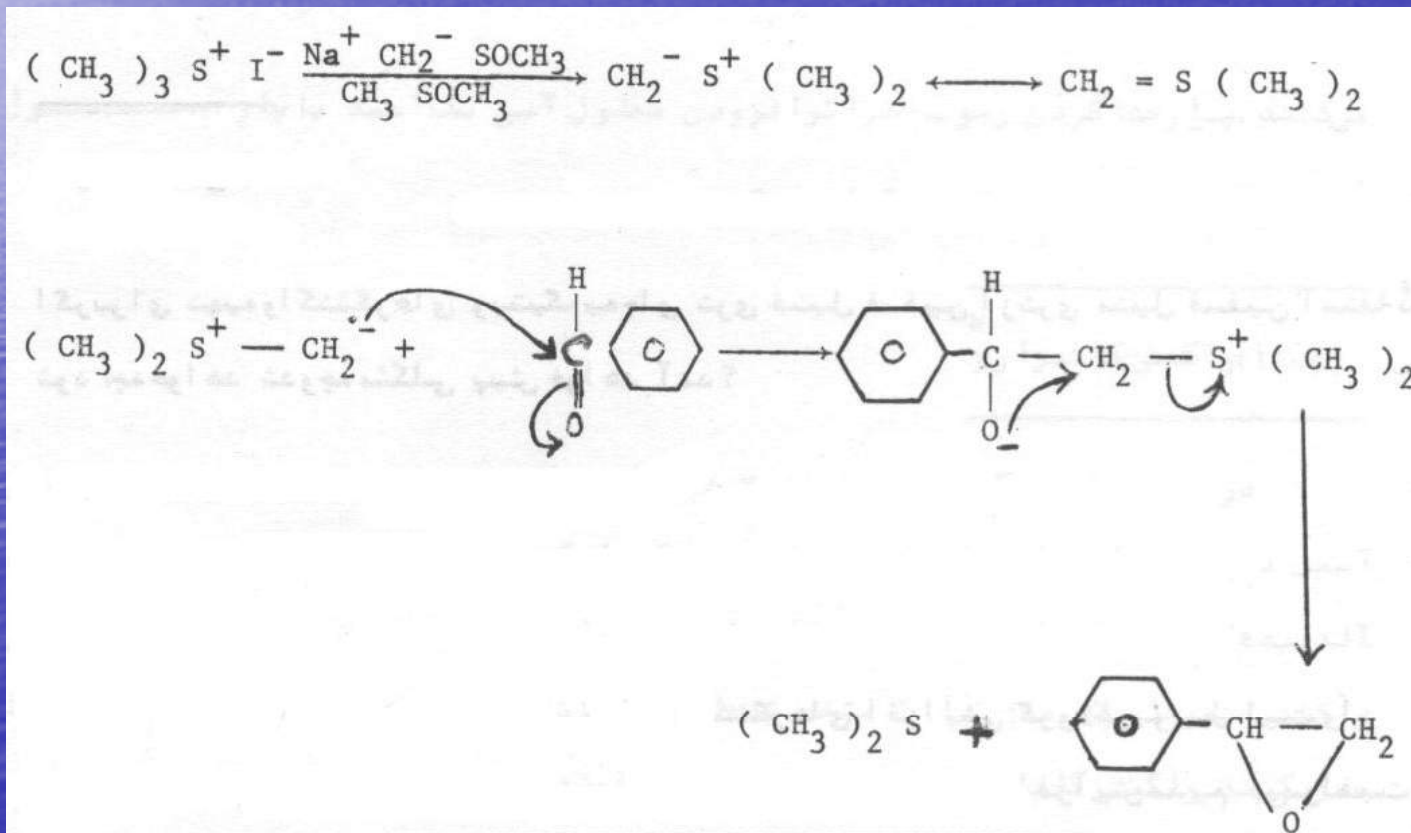
امتیاز بزرگ واکنش ویتینگ اینستکه محل پیوند دوگانه کاملاً مشخص است .

• برای مثال دو روش زیر را باهم مقایسه نمائید :



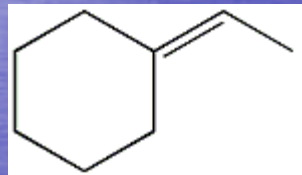
واکنش با ایلیدهای گوگرد

- محصول این واکنش ها اکسیران است .



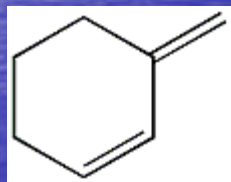
خود آزمایی

- برای تهیه هریک از ترکیبات زیر از کدام ترکیب کربونیل دار وایلید می توان استفاده نمود؟



CH₃

• الف (



• ب (2-متیل - 2 - هگزن CH₂

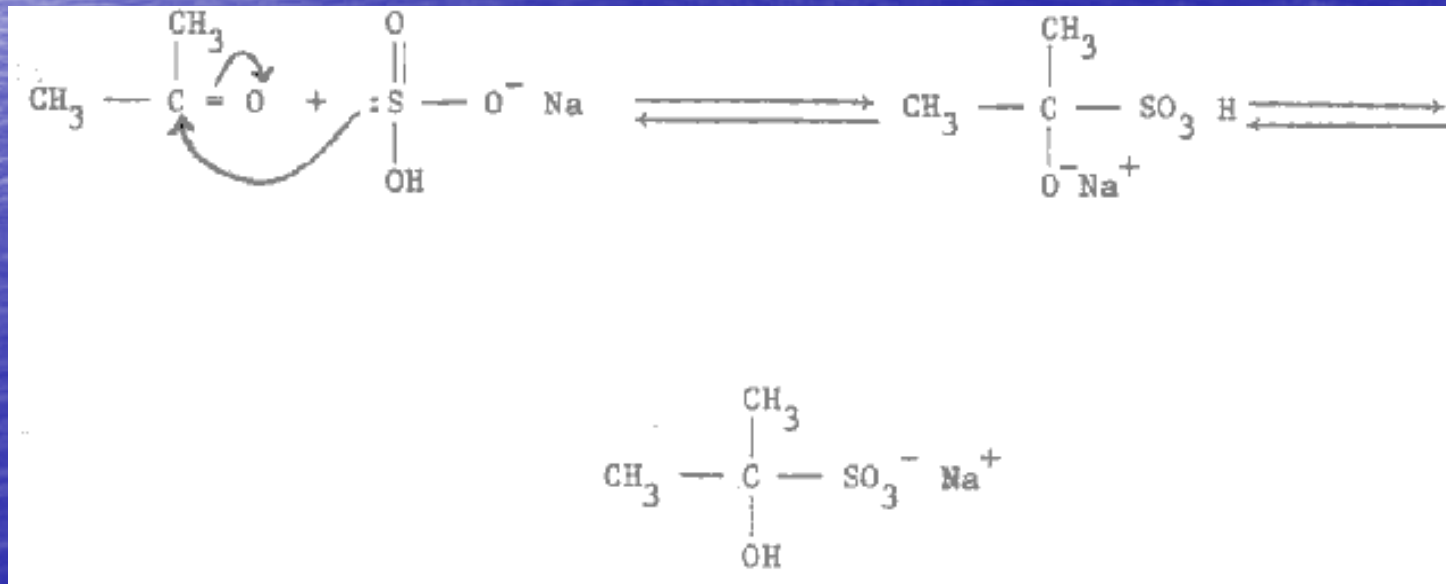
• ج (

• د (C₆H₅ CH = C(CH₃)₂

• ه (استیلن (1و2-دی فنیل اتیلن)

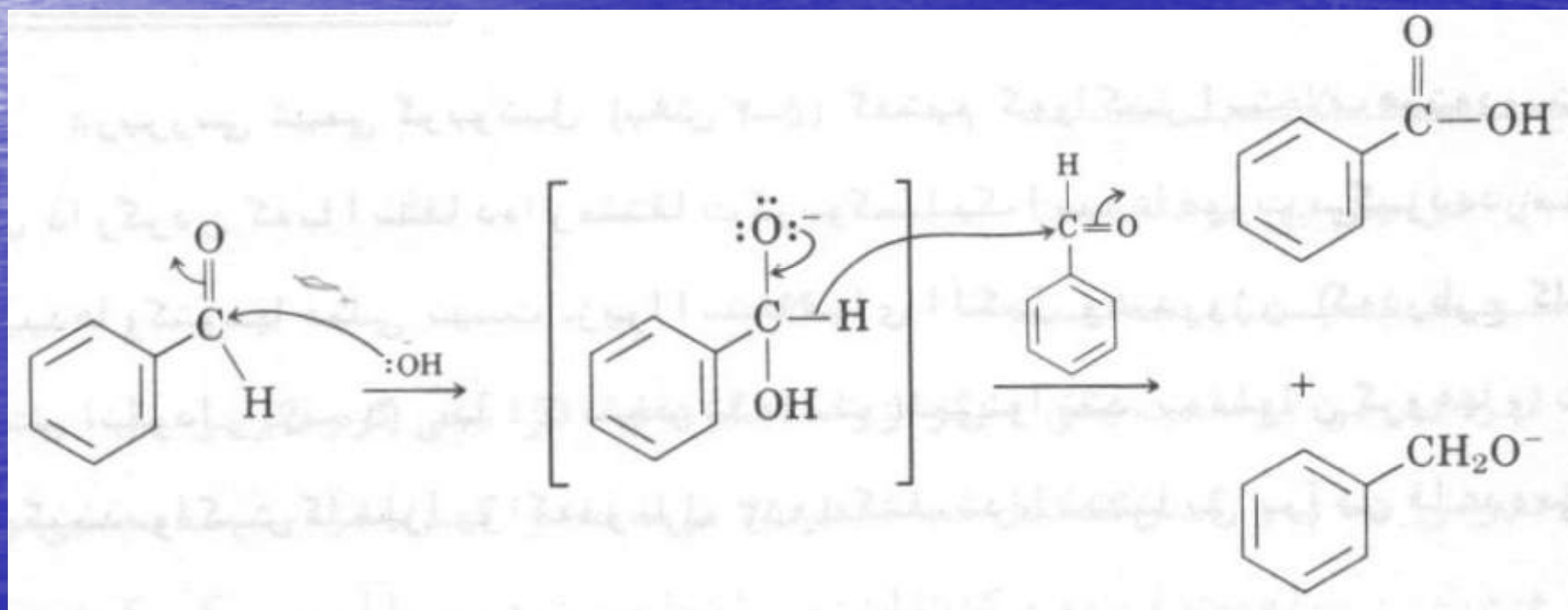
افزایش بی سولفیت

- از افزایش بی سولفیت بر ترکیبات کربونیل دار یک محصول اداکت به دست می آید که بصورت جامد سفید رنگ است . به این ترتیب می توان آنرا از یک مجموعه محلول آلی جداسازی نمود . در اثر افزایش کمی اسید یا باز آداکت شکسته و ترکیب کربونیل دار از محلول آبی جدا می گردد .



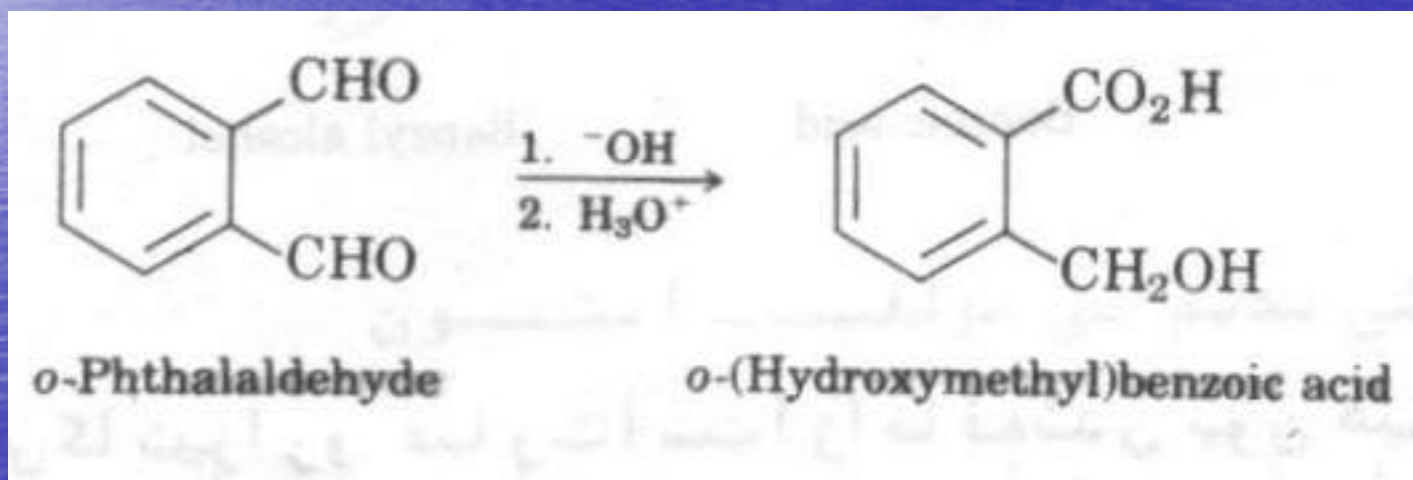
واکنش کانیزارو

- آلدهیدهای فاقد پروتون آلفا در شرایط قلیایی قوی واکنش اتواکسیداسیون انجام داده که طی آن کربوکسیلیک اسید و الکل مربوطه را بوجود می آورد .



خود آزمایی

- مکانیسمی برای واکنش زیر بنویسید



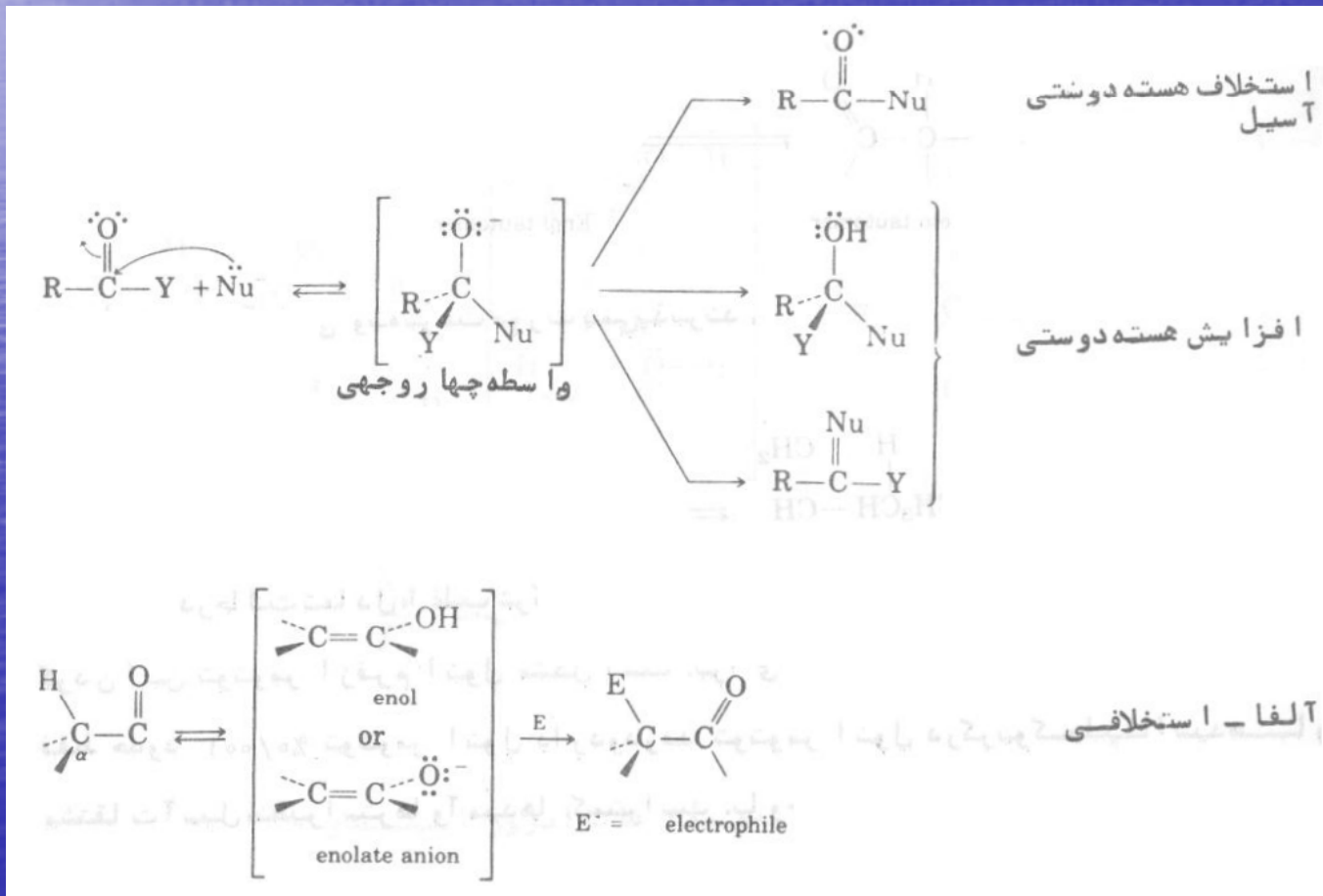
فصل پنجم

واکنش‌های آلفا - استخلافی

کریونیل و تراکم کریونیل

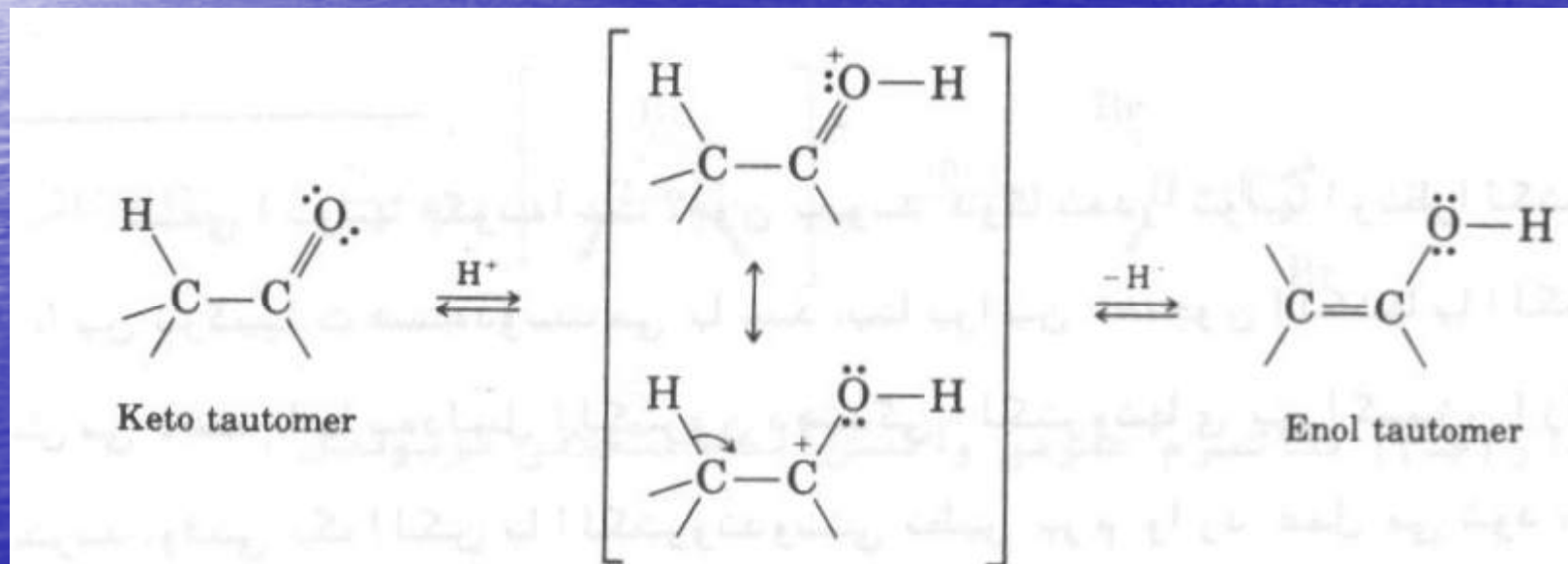
شیمی ترکیبات کربونیل

• چهار واکنش اساسی :



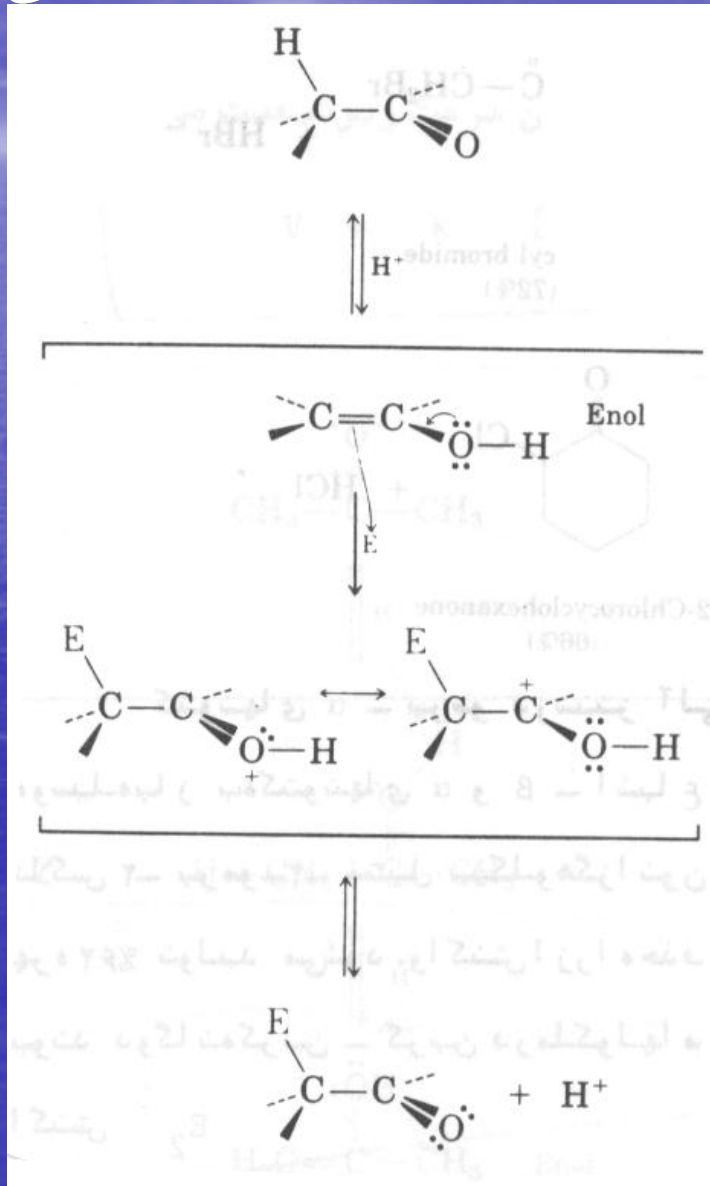
تاتومری کتو - انول

- ترکیبات کربونیل در شرایط خنثی و قلیایی به فرم کتون و در شرایط اسیدی به فرم انول می باشند



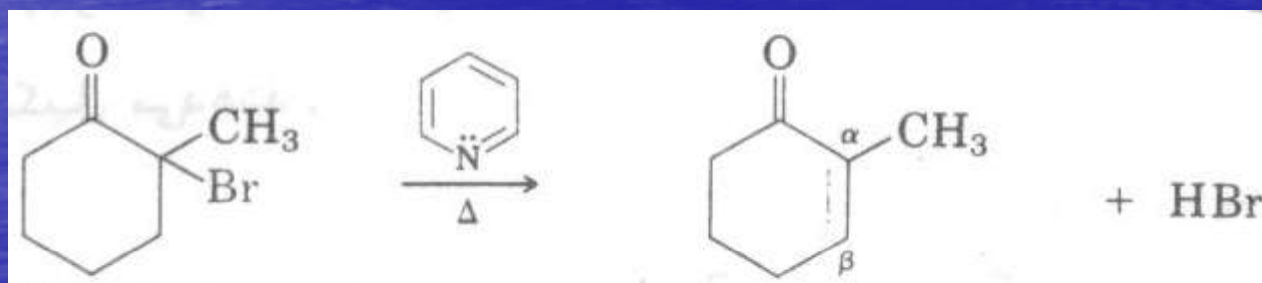
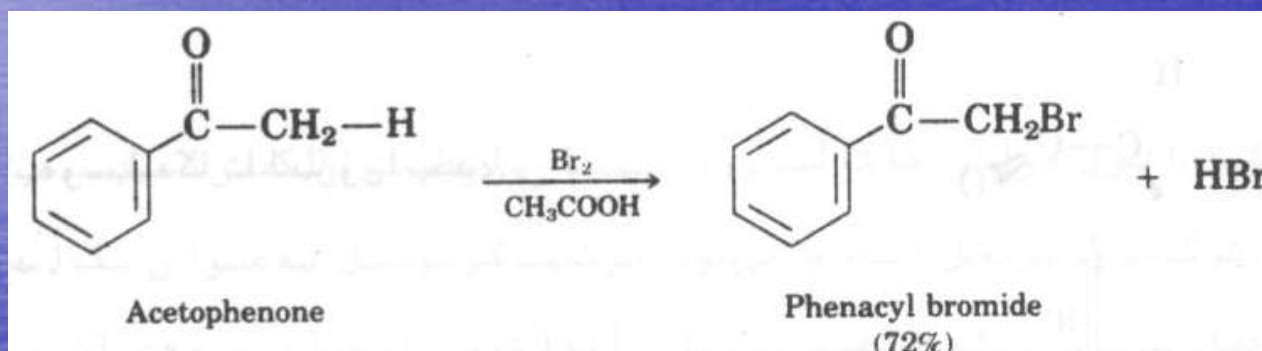
فعالية انولها

- مكانيسم كلي واكنش ألفا – استخلافي كربونيل



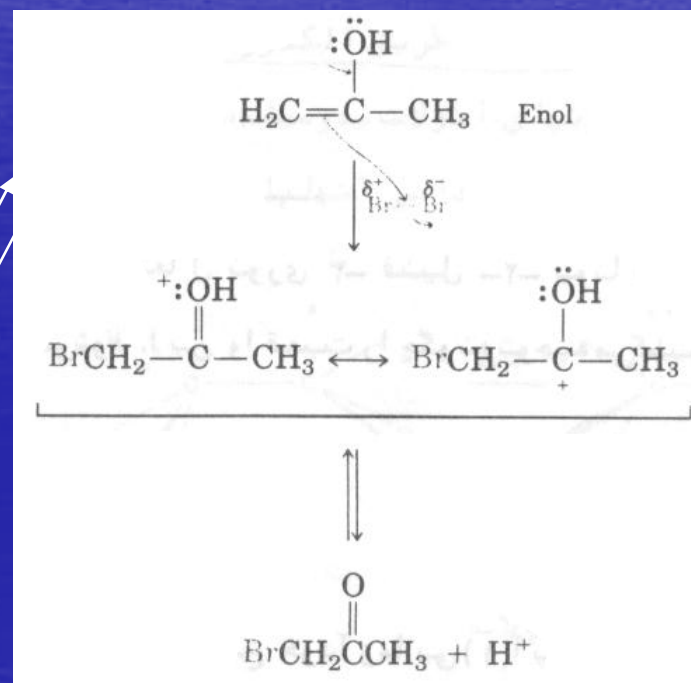
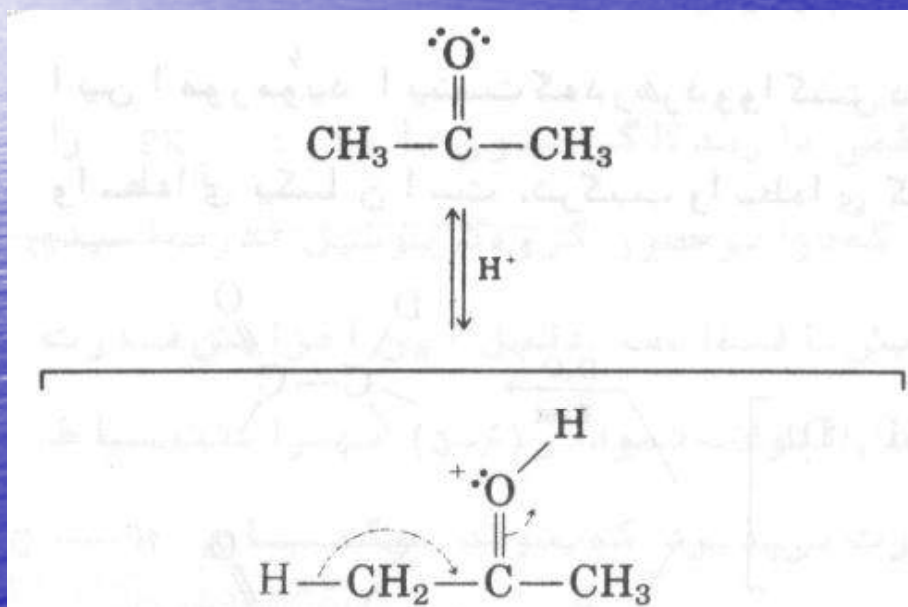
آلفا - هالوژن دار شدن کتونها و آلدهیدها

- کتونهای α - برم در سنتز آلی بسیار مفید هستند ،
و در اثر آزدایی از آنها در شرایط قلیایی کتونهای α و β
غیراشباعی که اینها نیز بسیار سودمند می باشند .



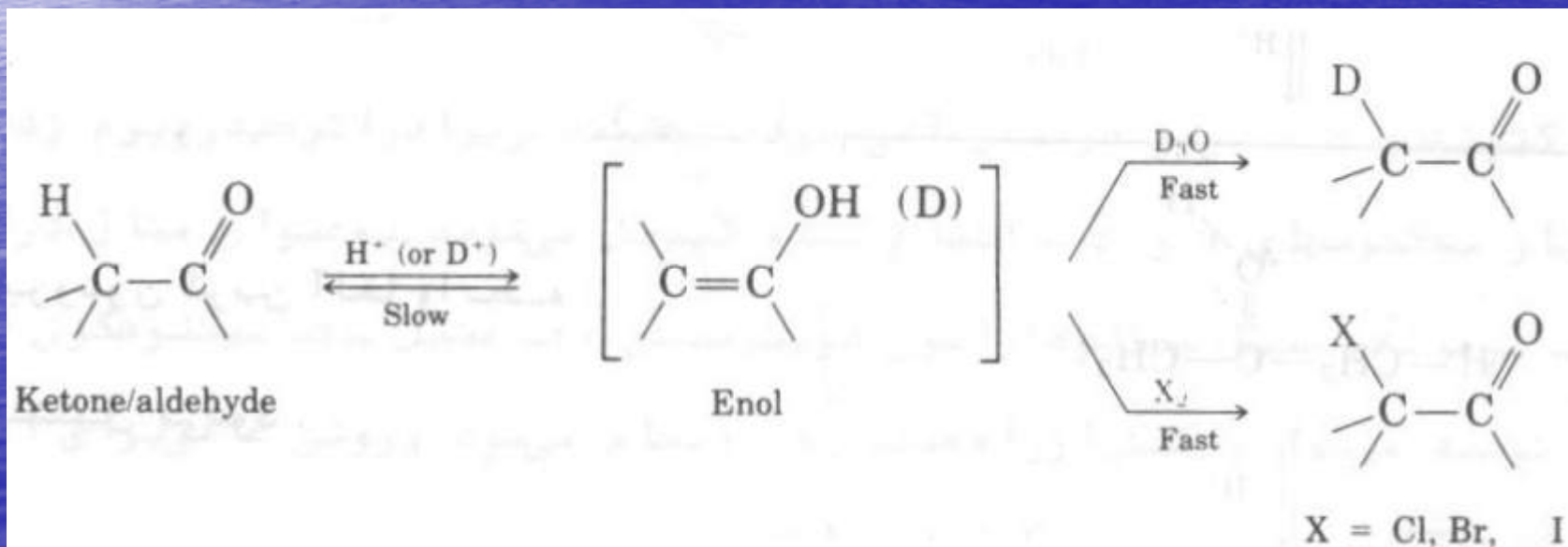
مکانیسم هالوژن دار شدن کتونها بوسیله کاتالیز اسیدی

$$V = k_c [\text{ketone}] [\text{H}^+]$$



واکنش دوتریومدار شدن

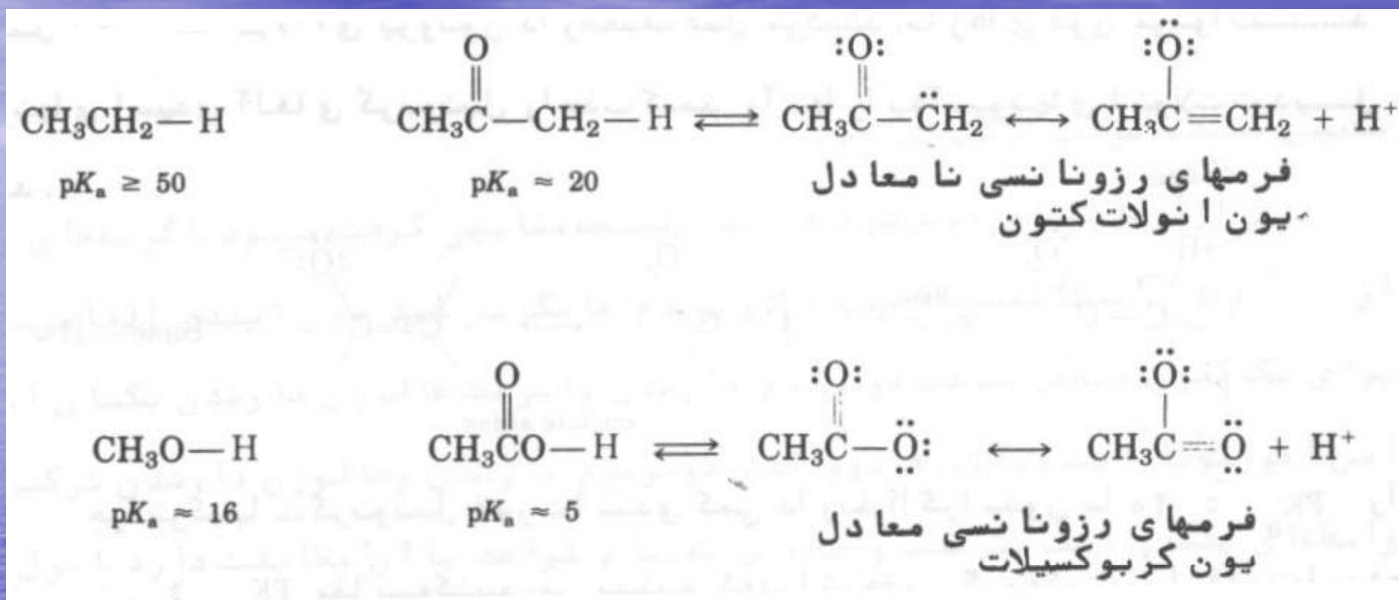
- مرحله تعیین کننده سرعت تشکیل انول است و در این مرحله هالوژن نقش ندارد (تائید دیگری بر رابطه سرعتی می باشد).



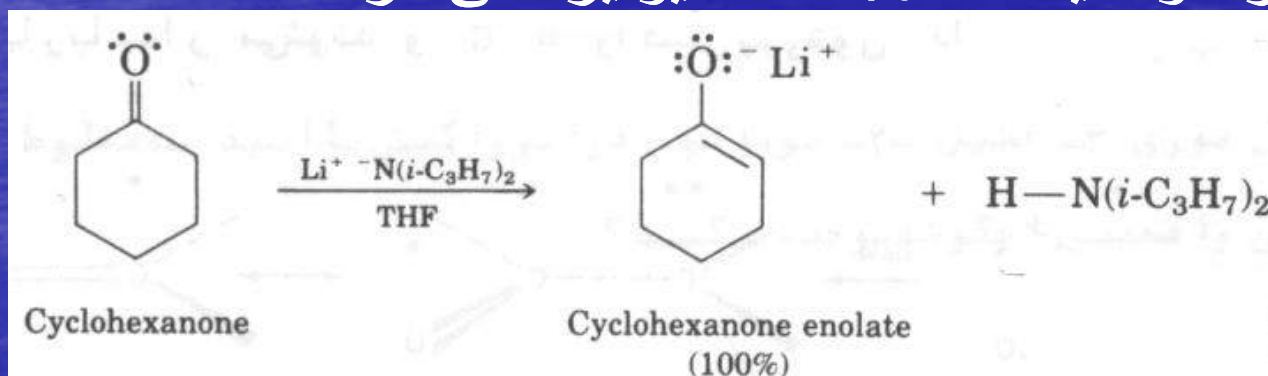
خود آزمایی

- 1- کتون فعال نوری 3- فنیل-2- بوتانون در اثر واکنش با اسید به مخلوط راسمیک تبدیل می شود. این واقعیت را چگونه توجیه می کنید؟
- 2- با توجه به پاسخ خود آزمایی (1) آیا کتون فعال نوری
- 3- متیل-3- فنیل-2- پنتانون نیز در واکنش با اسید راسمیک می شود؟ چرا؟

مقایسه قدرت اسیدی استن با استیک اسید

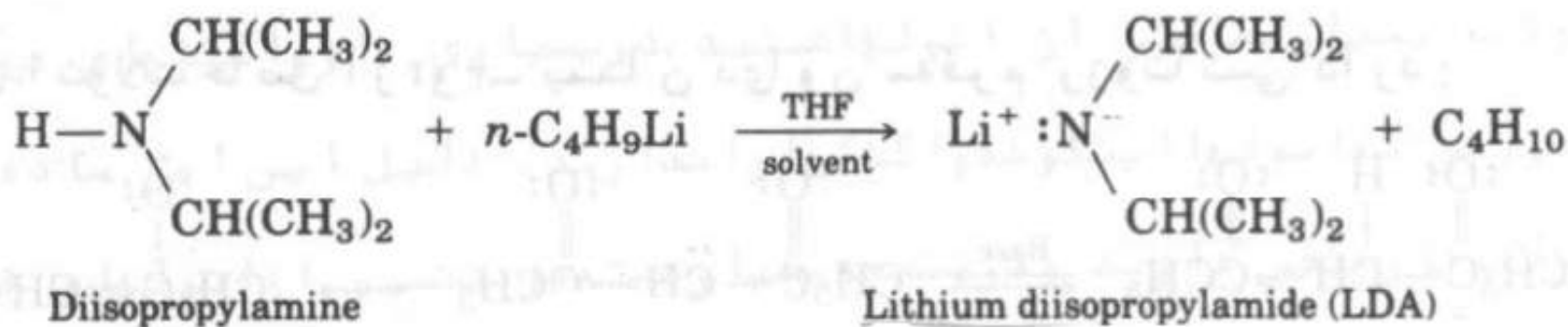


• ترکیب کربونیل در حضور بازهای قوی کاملاً یونیزه می شوند . در حضور اتوکسید فقط 0.01% یونیزه می گردند



LDA

- باز بسیار سودمند در تبدیل ترکیبات کربونیل به انولات می باشد .

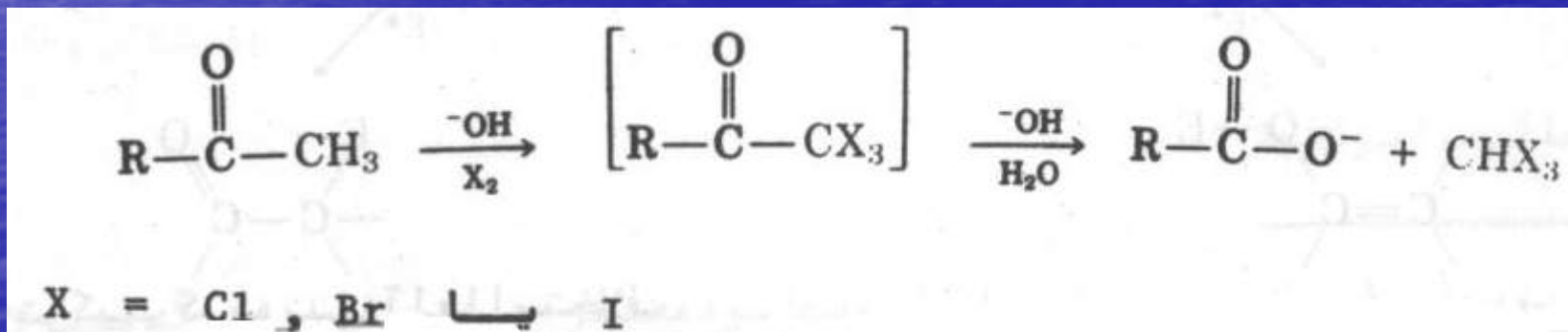


• جدول ثابتهای اسیدی برخی از ترکیبات آلی

نوع ترکیب	ترکیب	pK _a
Carboxylic acid	CH ₃ COO—H	5
1,3-Diketone	CH ₂ (COCH ₃) ₂	9
1,3-Keto ester	CH ₃ COCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	11
1,3-Dinitrile	CH ₂ (CN) ₂	11
1,3-Diester	CH ₂ (CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	13
Water	HOH	16
Primary alcohol	CH ₃ CH ₂ OH	16
Acid chloride	CH ₃ COCl	16
Aldehyde	CH ₃ CHO	17
Ketone	CH ₃ COCH ₃	20
Ester	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	25
Nitrile	CH ₃ CN	25
Dialkylamide	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	30
Ammonia	NH ₃	35
Dialkylamine	HN(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	40
Alkyne	HC≡CH	25
Alkene	CH ₂ =CH ₂	49
Alkane	CH ₃ CH ₃	50

خودآزمایی

- 1- پروتونهای اسیدی ترکیبات زیر را مشخص کنید :
- پروپانال ، t- بوتیل متیل کتون ، استیک اسید ، بنزآمید ،
1و3- سیکلوهگزان دی اون و N,N- دی متیل استامید .
- 2 ترکیب فعال نوری 2- متیل سیکلوهگزانون در اثر واکنش با باز راسمیک می شود . مکانسمی برای این واکنش بنویسید . آیا 3- متیل سیکلوهگزانون که فعال نوری است نیز به طریق مشابهی راسمیک می شود ؟

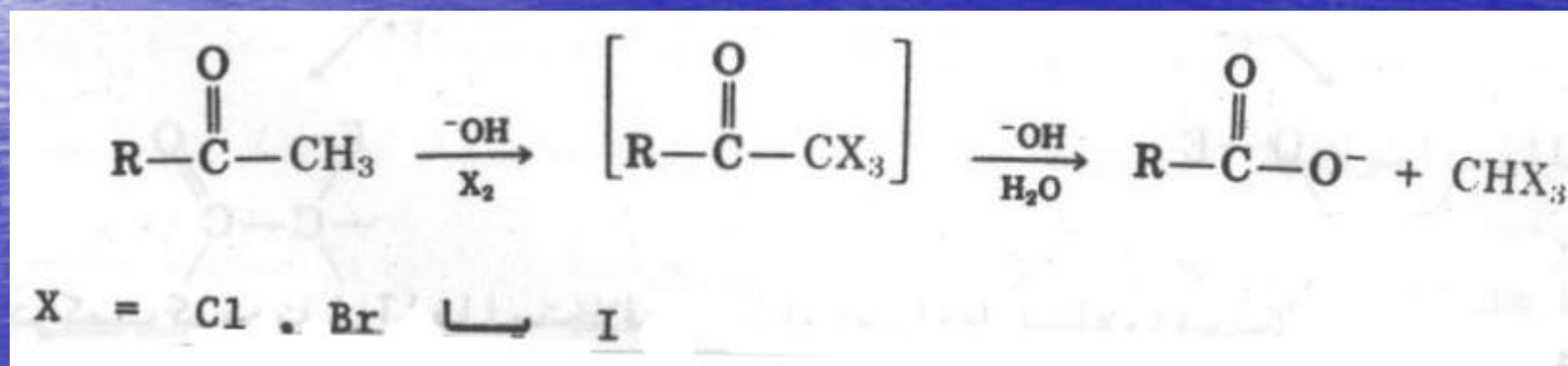


واکنش هالوفرم (تست متیل کتونها)

- ترکیبات کربونیل دارای متیل همسایه به عامل کربونیل این واکنش را در حضور باز انجام می دهند .
- از طریق حدواسط یون انولات تا سه مرحله هالوژندار شدن میتواند پیشرفت نماید .
- واکنش را در مرحله اول و دوم متوقف نمی گردد . زیرا محصولات این مراحل هیدروژن اسیدی تر از ماده اولیه دارند .



- حمله هسته دوستی HO^- به ترک X_3C^- منجر می شود
- این آنیون پرتون از حلال جذب و ته ظرف قرار میگیرد .

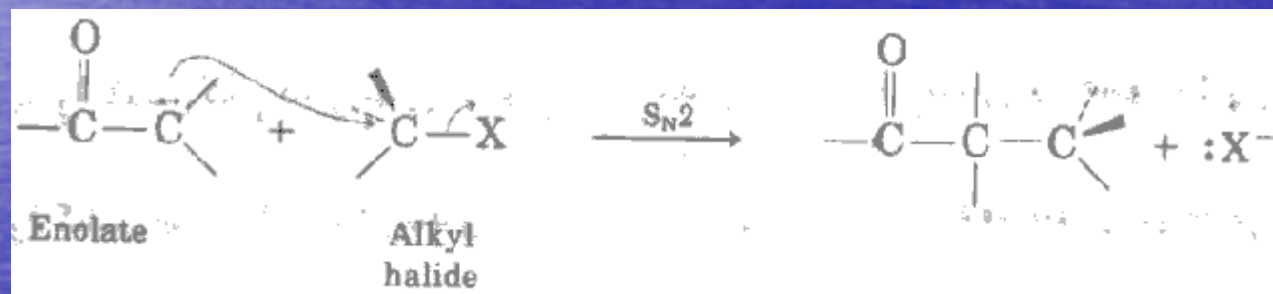


تفاوت α هالوژناسیون با کاتالیز اسیدی و بازی

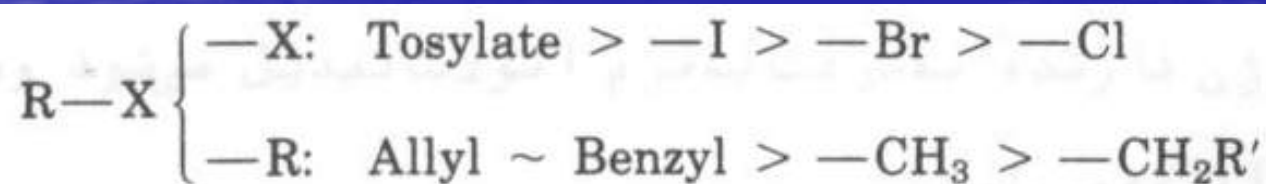
- سرعت واکنش هالوژناسیون موقعیت آلفا در ترکیبات کربونیل توسط کاتالیزور بازی بسیار بالاتر از واکنش در حضور کاتالیزور اسیدی است .
- واکنش در حضور باز تا وقتی هیدروژن بر کربن آلفا موجود است پیشرفت می نماید .
- واکنش کاتالیز اسیدی فقط یک مرحله هالوژناسیون را انجام می دهد ، و متوقف می گردد .

آکیل دار شدن انولاتها

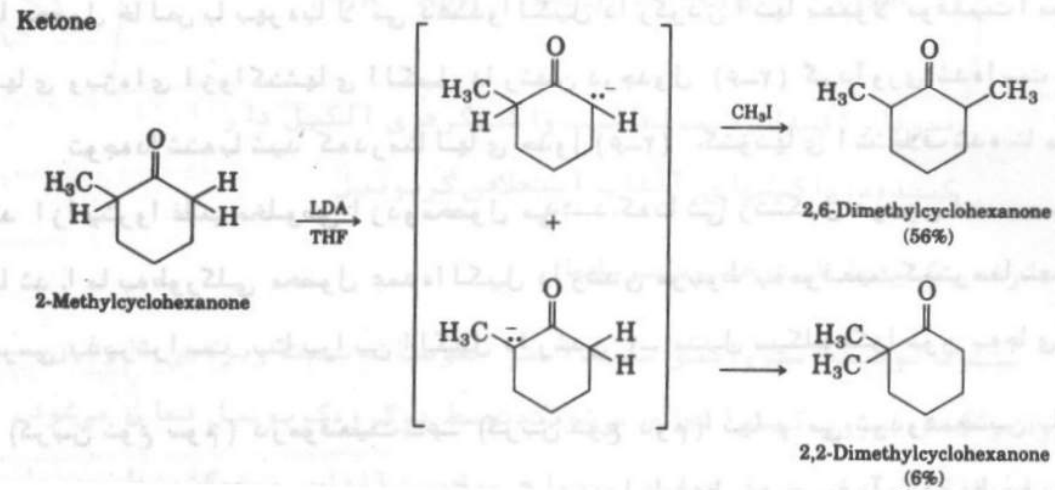
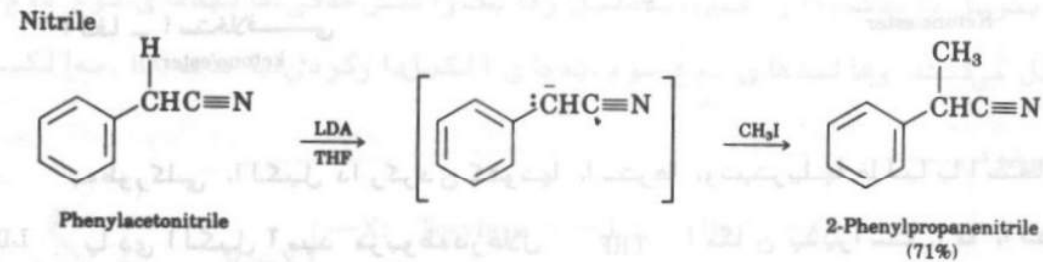
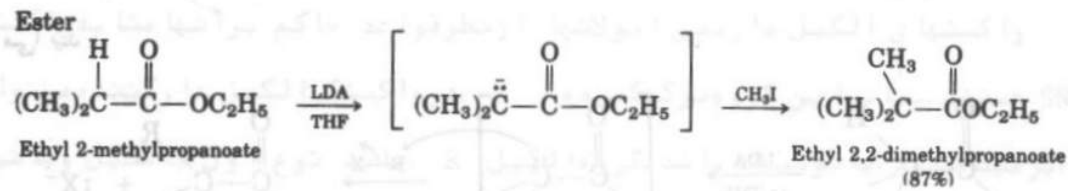
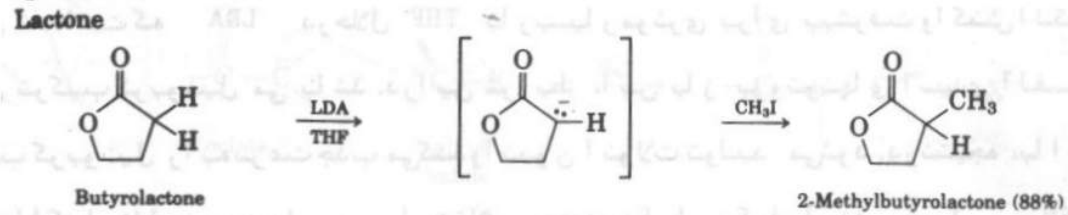
- مکانیسم S_N2 می باشد .
- باعث ساخت اسکلت بزرگتر می شود .



- ترتیب فعالیت واکنشگرهای آکیل دار کننده عبارتست از :

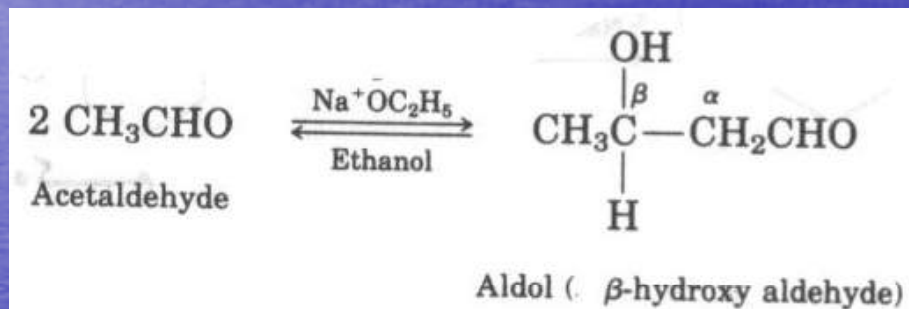


• برخی واکنشهای آلکیل دار شدن



واکنش آلدول

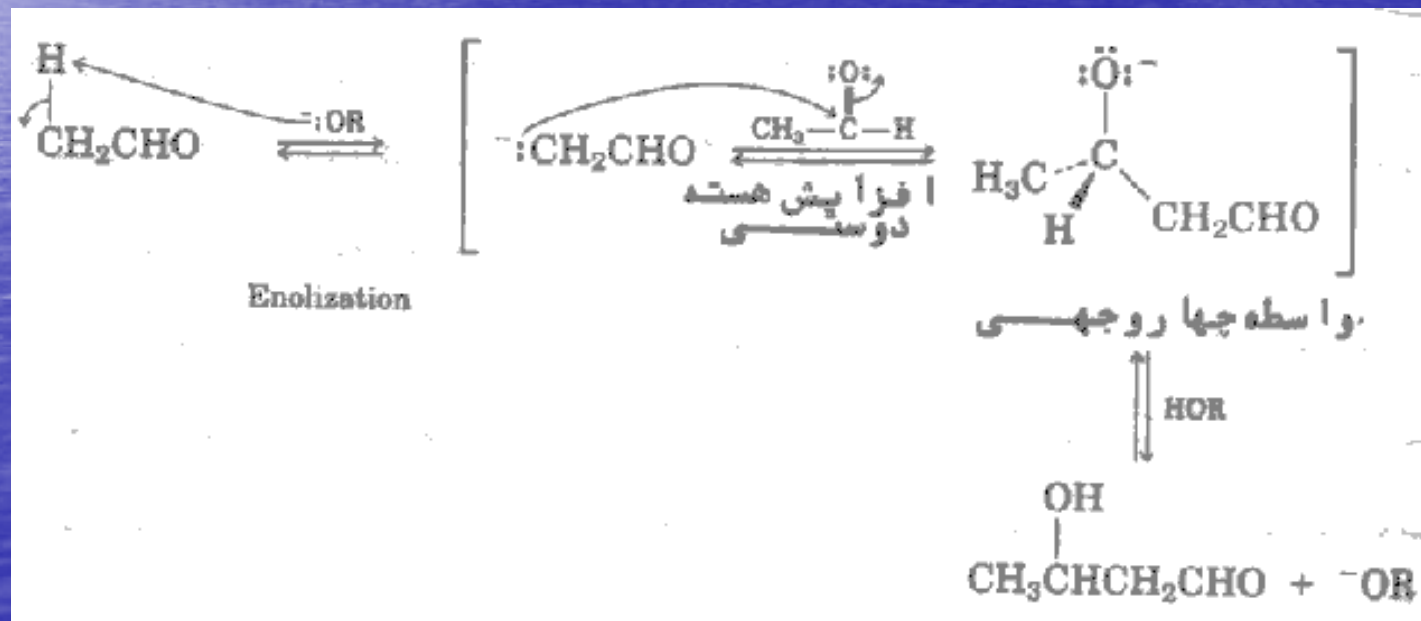
- استالدهید در یک حلال پروتون دار در حضور کاتالیز بازی دimer می شود .



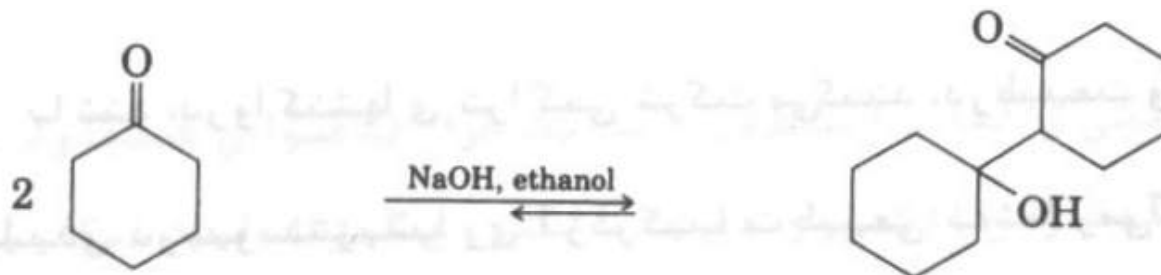
- نام سنتی محصول آلدول (آلدید + الکل) می باشد .
- این واکنش در مورد تمامی کربونیل دارهایی که دارای هیدروژن آلفا هستند انجام می شود .

مکانیسم واکنش آلدولی شدن

- هرچه ازدحام بر $C=O$ کمتر باشد، واکنش بهتر انجام می شود.

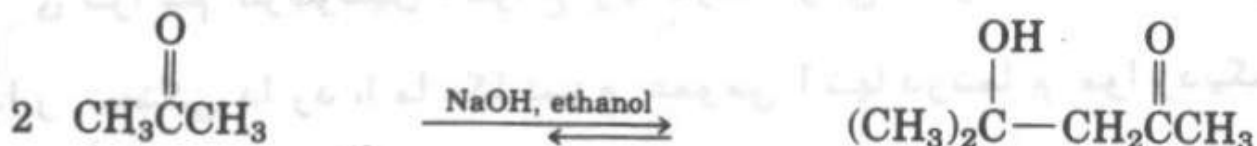


• برخی واکنش های آلدولی شدن .



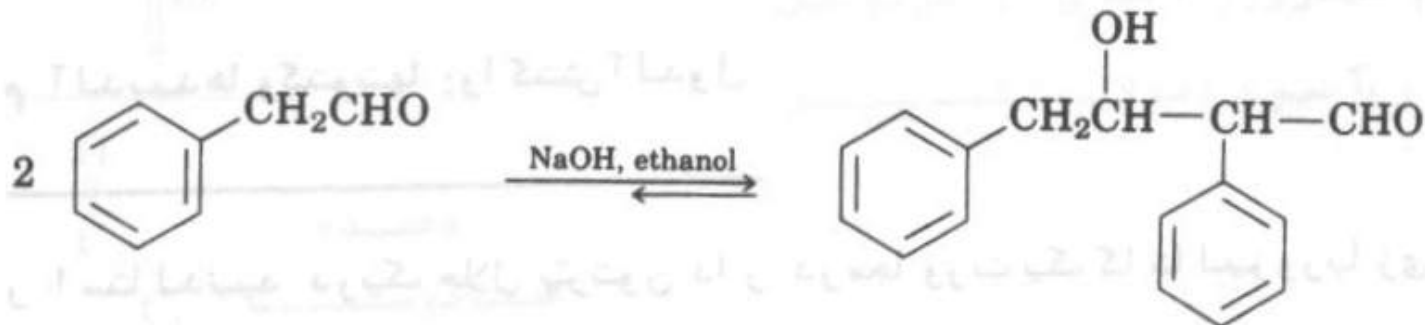
Cyclohexanone

85%



Acetone

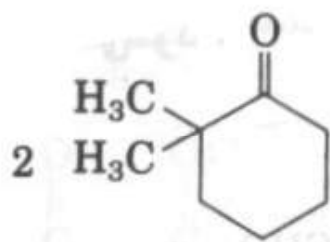
95%



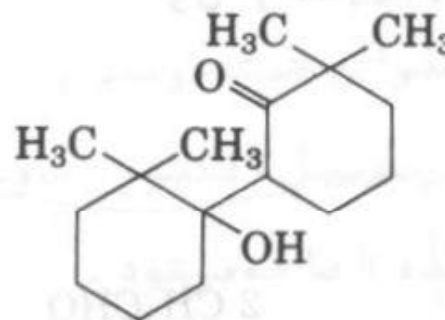
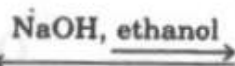
Phenylacetaldehyde

90%

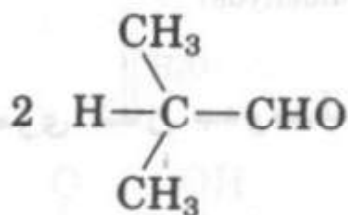
• ادامه...



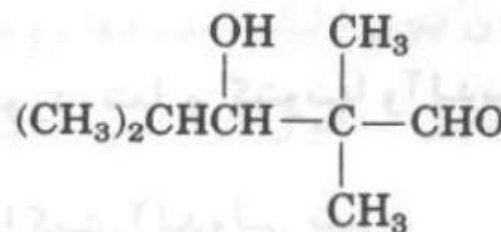
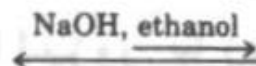
2,2-Dimethylcyclohexanone



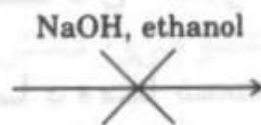
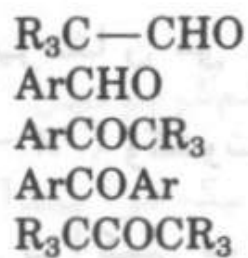
بهره کم



2-Methylpropanal



بهره کم



این ترکیبات به دلیل نداشتن

هیدروژنهای آلفا، محصول -

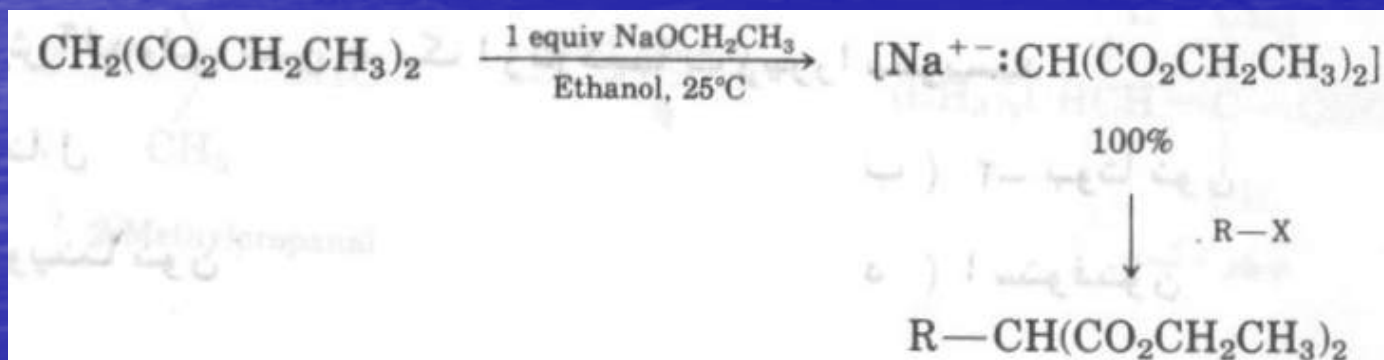
تراکمی نمی‌دهند.

خود آزمایی

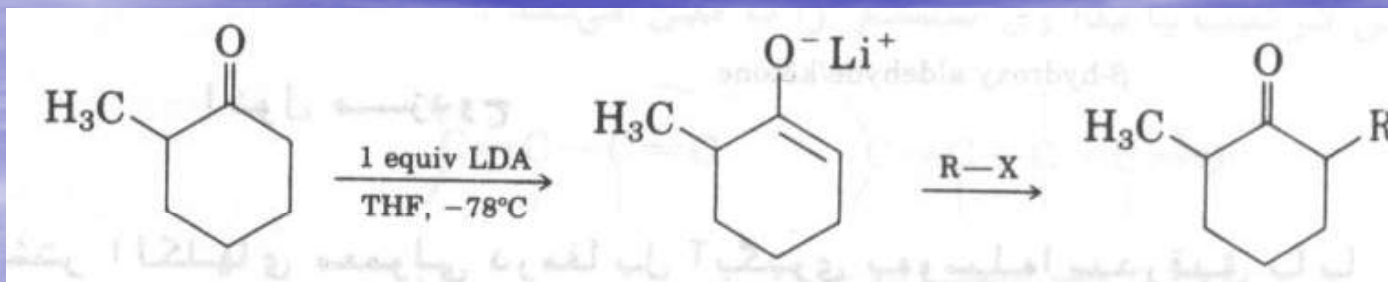
- 1- محصول آلدولی شدن ترکیبات زیر را مشخص کنید .
 - الف) بوتانال
 - ب) 2- بوتانول
 - ج) سیکلوپنتانول
 - د) استوفنون
- 2- مکانسم دقیق واکنش بازگشتی آلدولی شدن 4- متیل - 4- هیدروکسی - 2- پنتانول را با استفاده از پیکانهای خمیده نشان دهید . محصول این واکنش چیست ؟

رقابت واکنشهای تراکم کربونیل با واکنشهای آلفا استخلافی

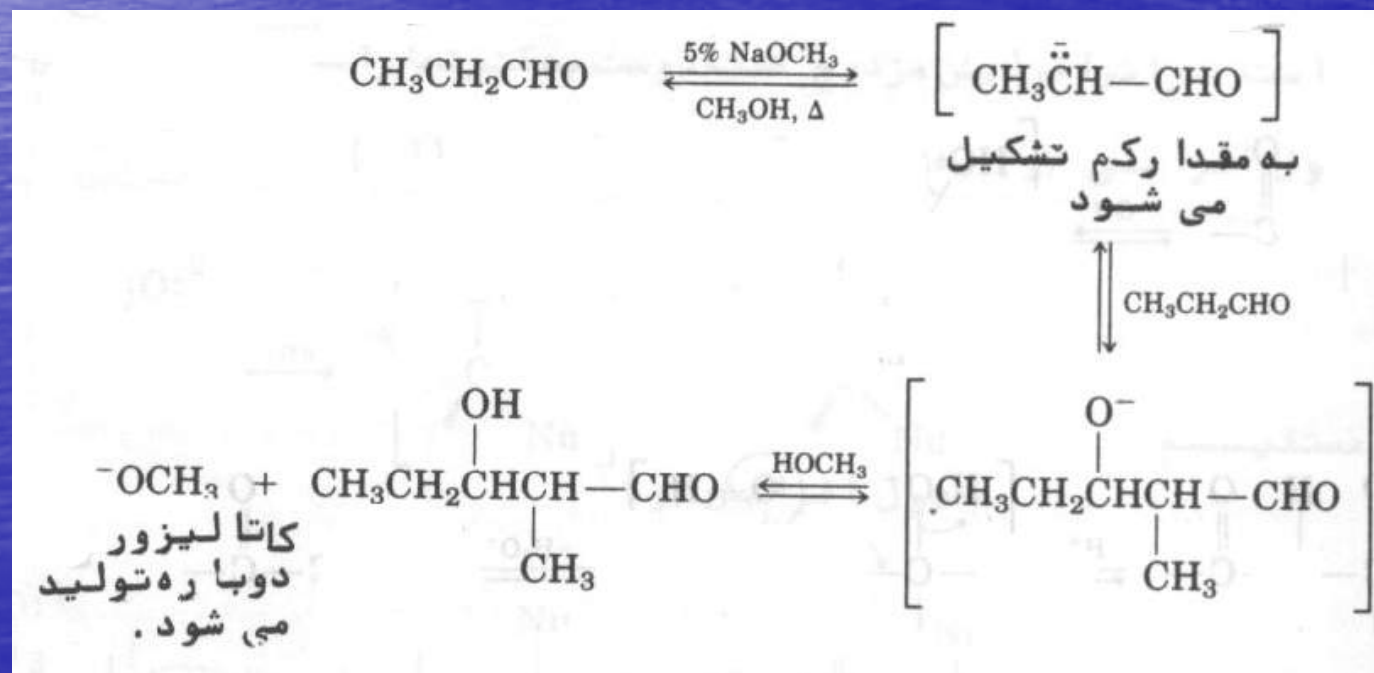
- شرایط انجام واکنش نتیجه را معلوم می کند .
- حضور یک اکیوالان باز در دمای پائین تمامی ترکیب کربونیل را به سرعت و بطور کامل به آنیون انولات تبدیل می نماید .
- در اینحالت اگر الکتروندوست اضافه شود با آنیون انولات وارد واکنش می شود .



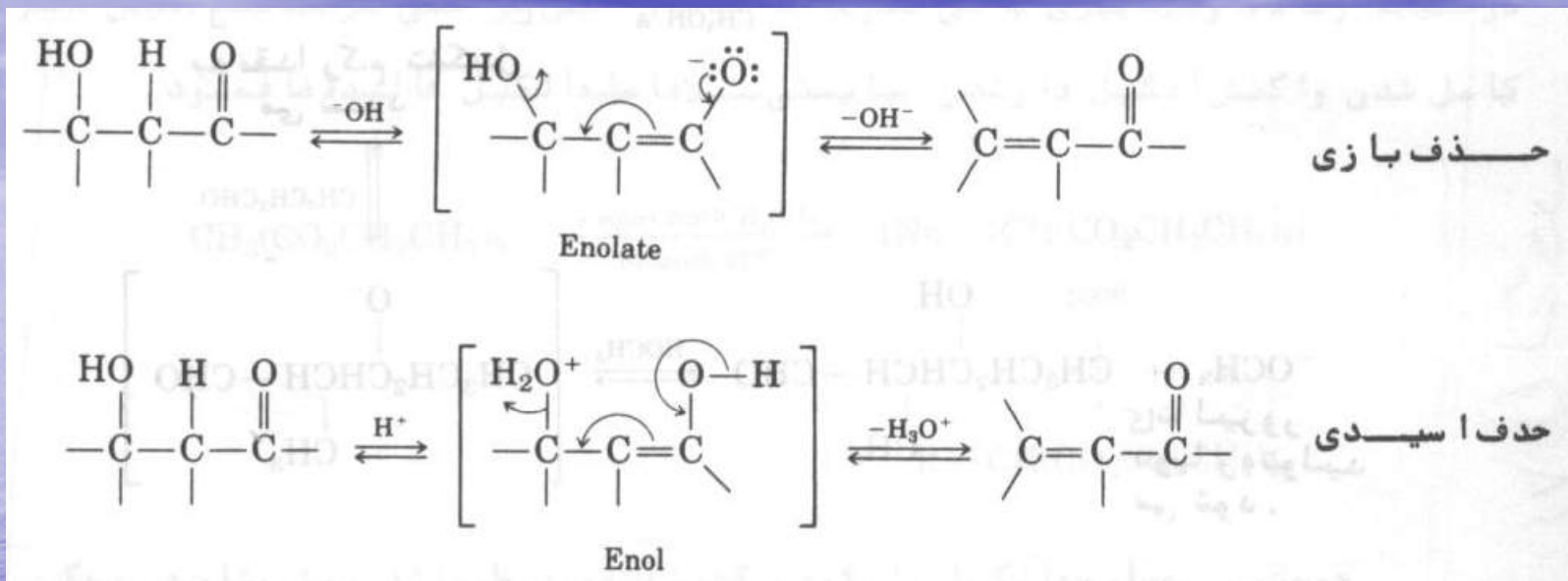
- برای کتونها باز قوی بکار می رود .



- اگر بخواهیم تراکم کربونیل انجام شود ، فقط مقدار کم (کاتالیتیکی) از باز لازم است .



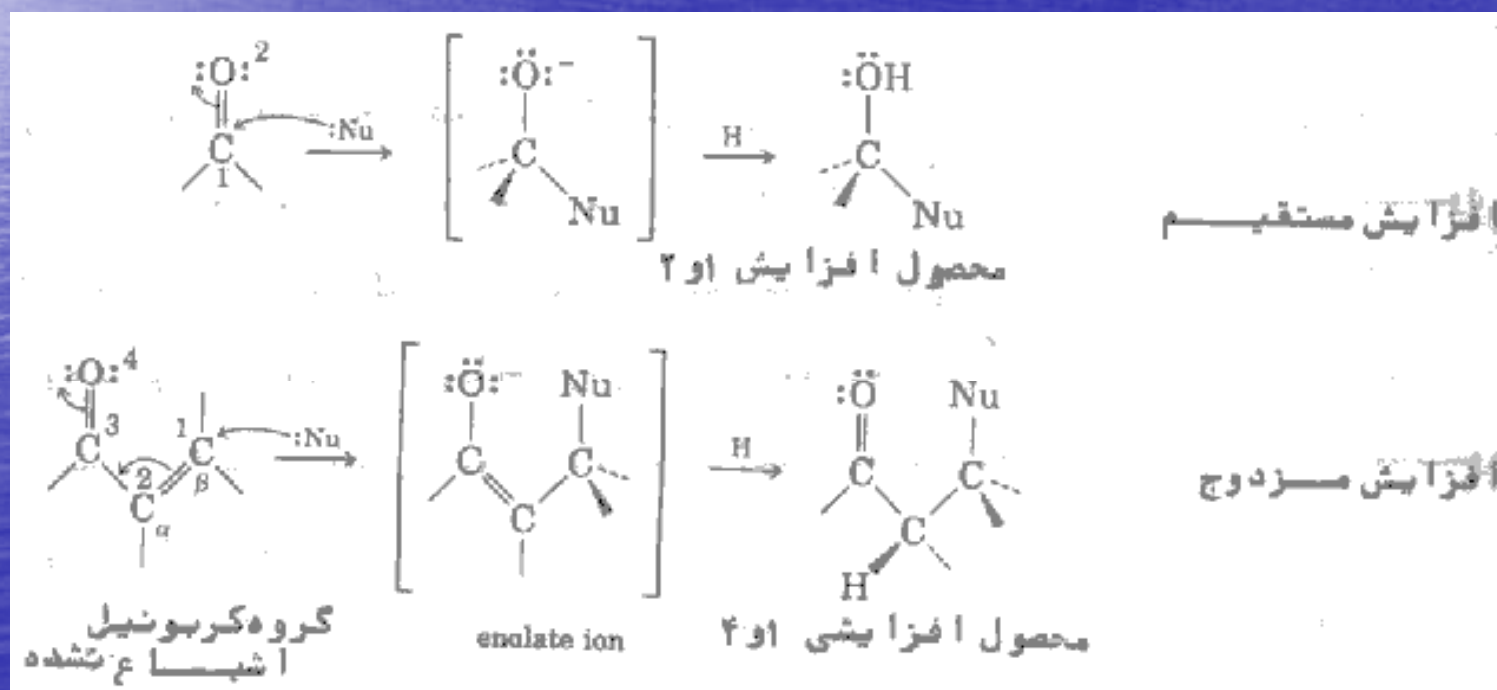
آبگیری از محصولات آلدول : سنتز انونها



- **توجه :** انونهای مزدوج پایدارتر از انونهای غیر مزدوج هستند .
- دلیل آن اثر متقابل الکترونیهای π پیوند دوگانه با پیوند دوگانه کربن - کربن می باشد .

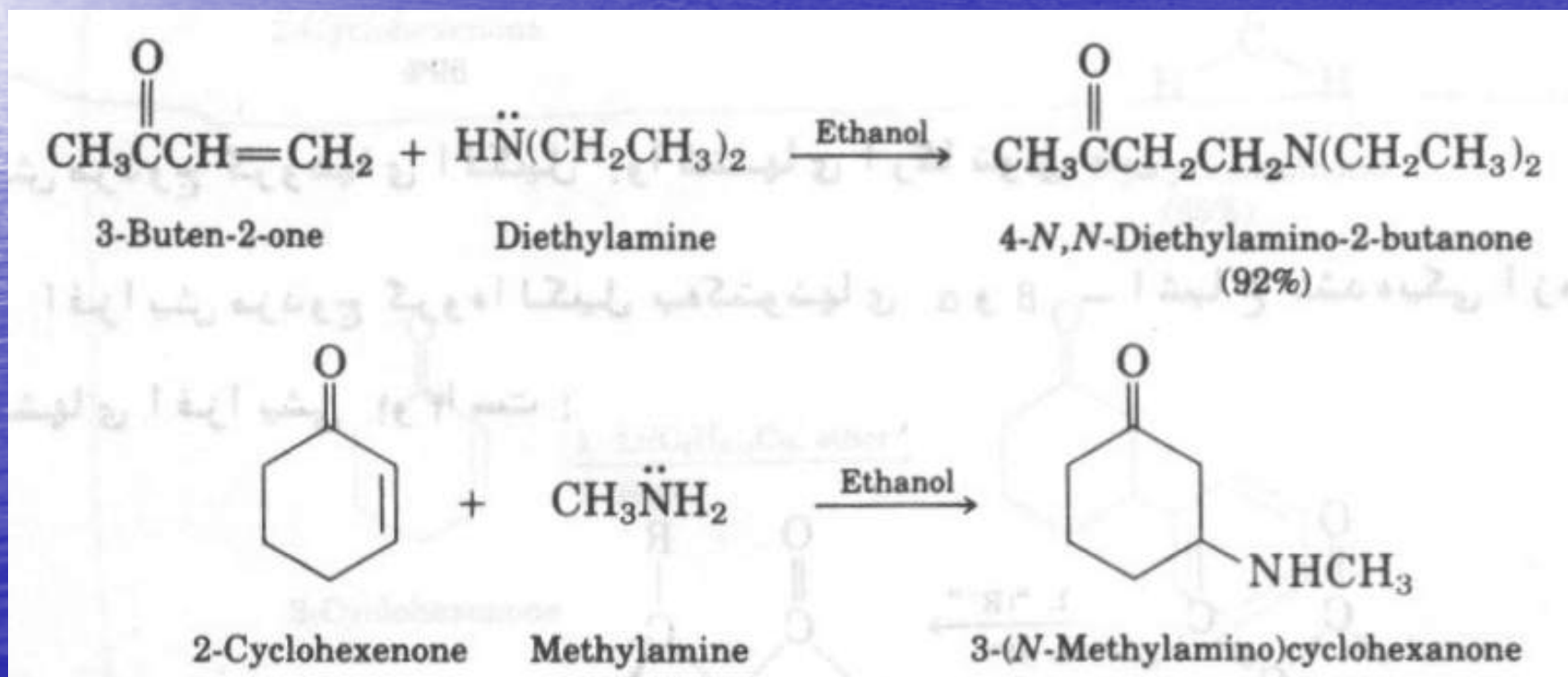
افزایش مزدوج به ترکیب کربونیل α و β – اشباع نشده

- مقایسه واکنش های افزایش هسته دوستی مستقیم و مزدوج به ترکیب کربونیل

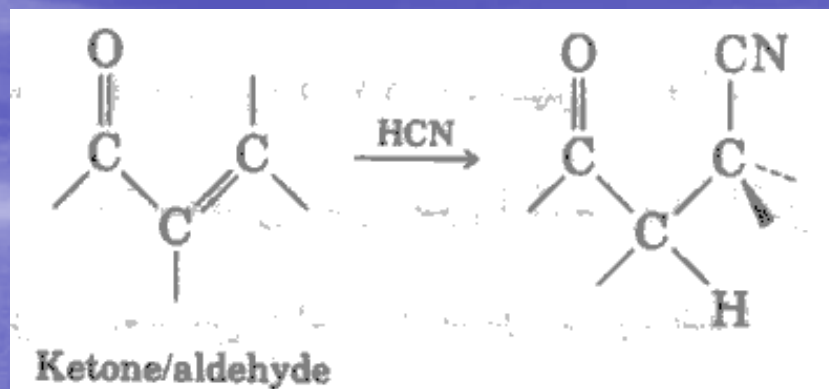


افزایش مزدوج به آمینها

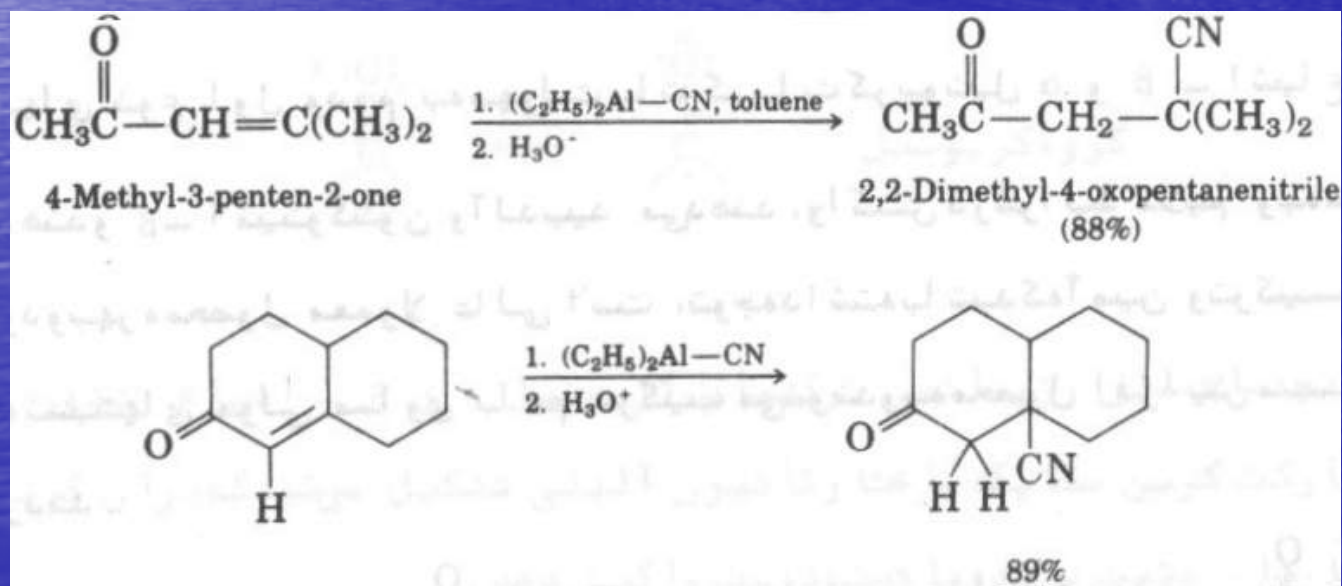
- آمینهای نوع اول و دوم بسهولت ، با بهره بالا در شرایط ملایم واکنش می دهند .



• افزایش مزدوج HCN :

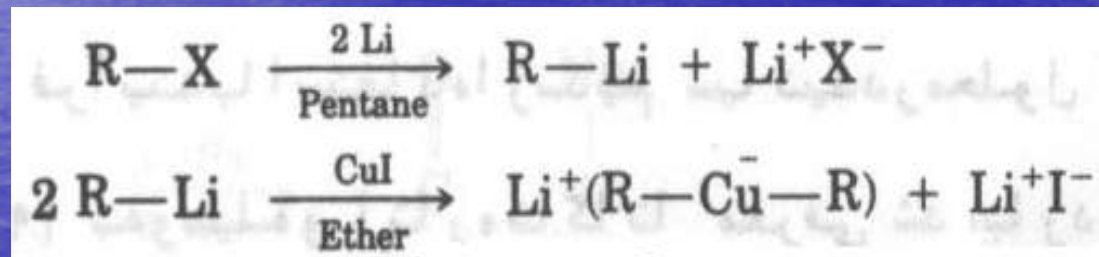


• روش اتاروناگاتا برای افزایش مزدوج HCN :



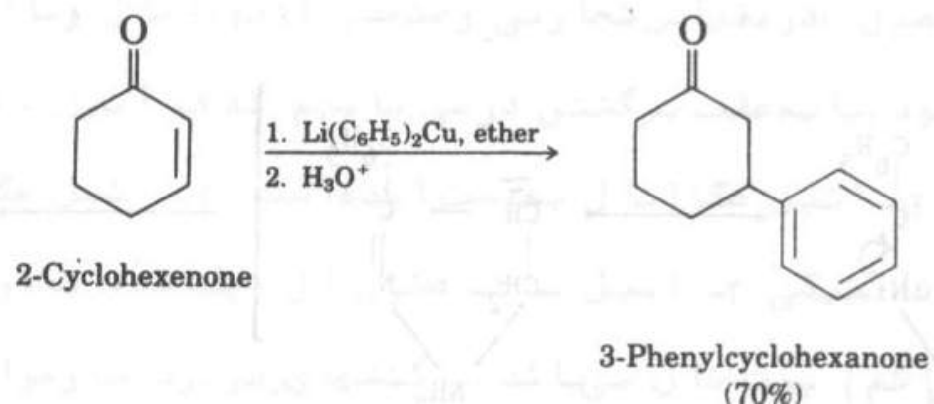
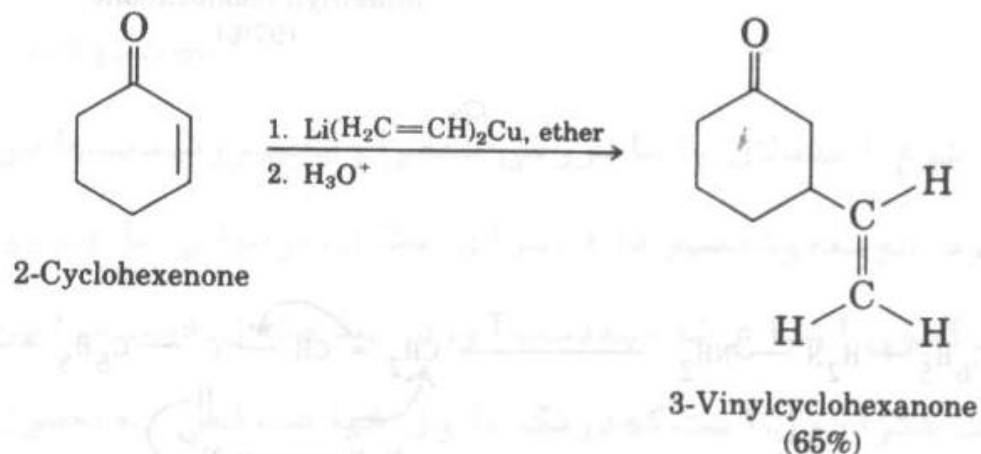
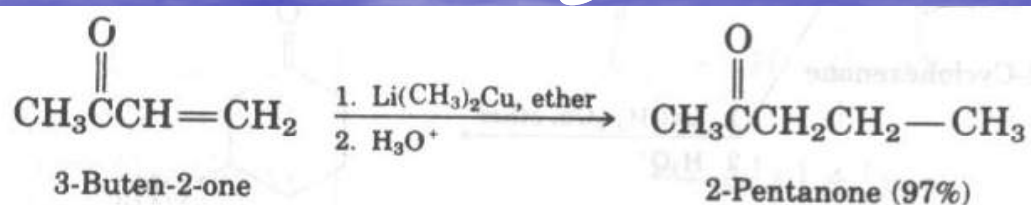
افزایش مزدوج گروه آلکیل به...

- لیتیوم دی ارگانومس (واکنشگر گیلمن) با α و β -کتونهای اشباع نشده با بهره خوب واکنش می دهد .
- تهیه واکنشگر:



- گروههای آلکیل نوع اول ، دوم ، و حتی سوم هم چنین آریل و آلکنیل نیز در این واکنش شرکت می کنند .

- مکانیسم احتمالاً از طریق رادیکالی است و از نوع واکنش های هسته دوستی نیست .

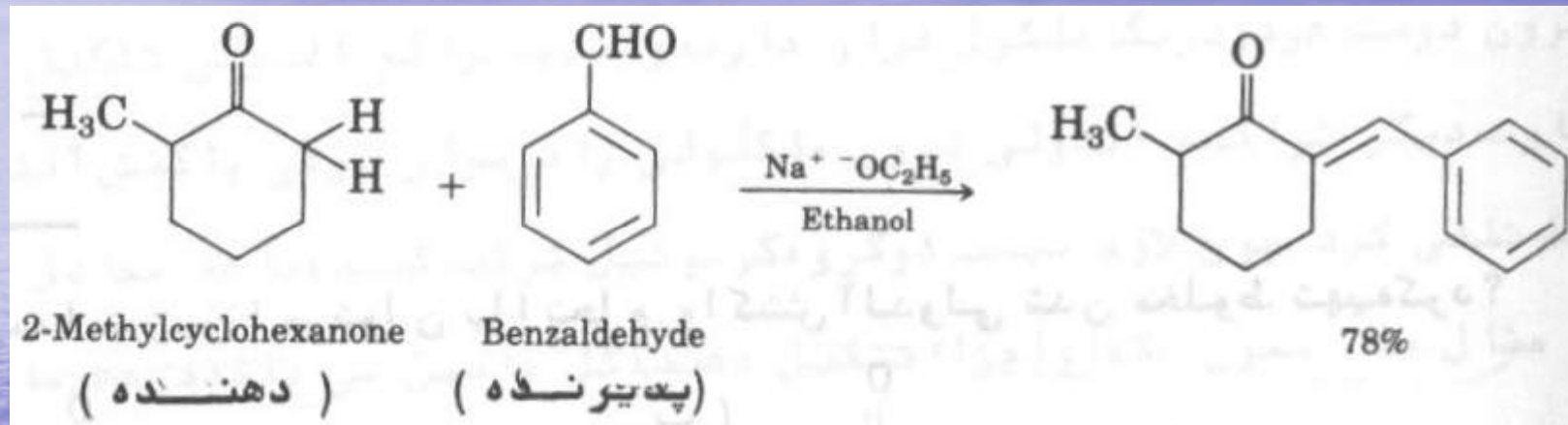


خود آزمایی

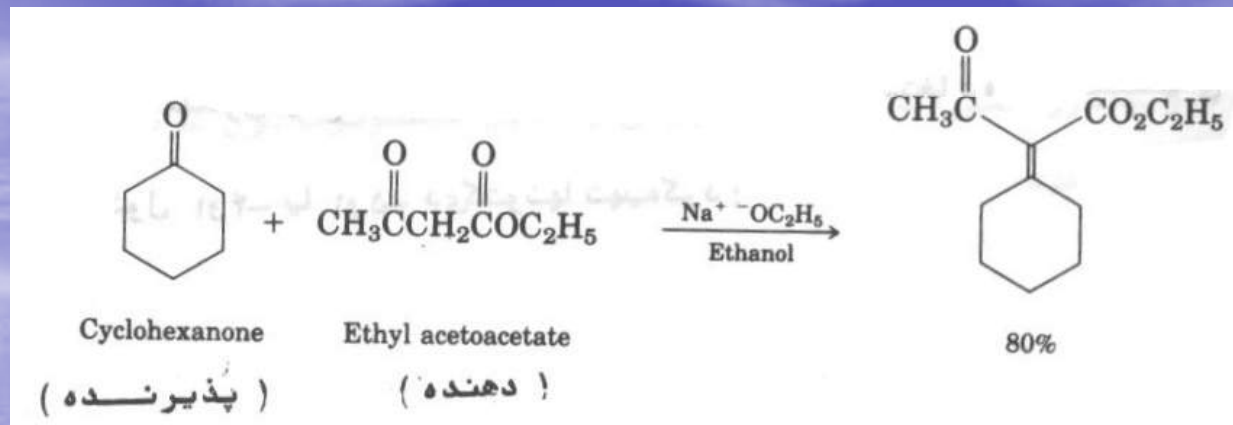
- کدامیک از ترکیبات زیر محصولات تراکمی هستند؟ در هر مورد کتون یا آلدهید مورد نیاز اولیه چیست؟
- الف) 2 و 2 و 3- تری متیل -2- هیدروکسی بوتانال
- ب) 2- متیل -2- هیدروکسی پنتانال
- ج) 5- اتیل -4- متیل -4- هپتن -3- اون

واکنش های آلدولی شدن مخلوط

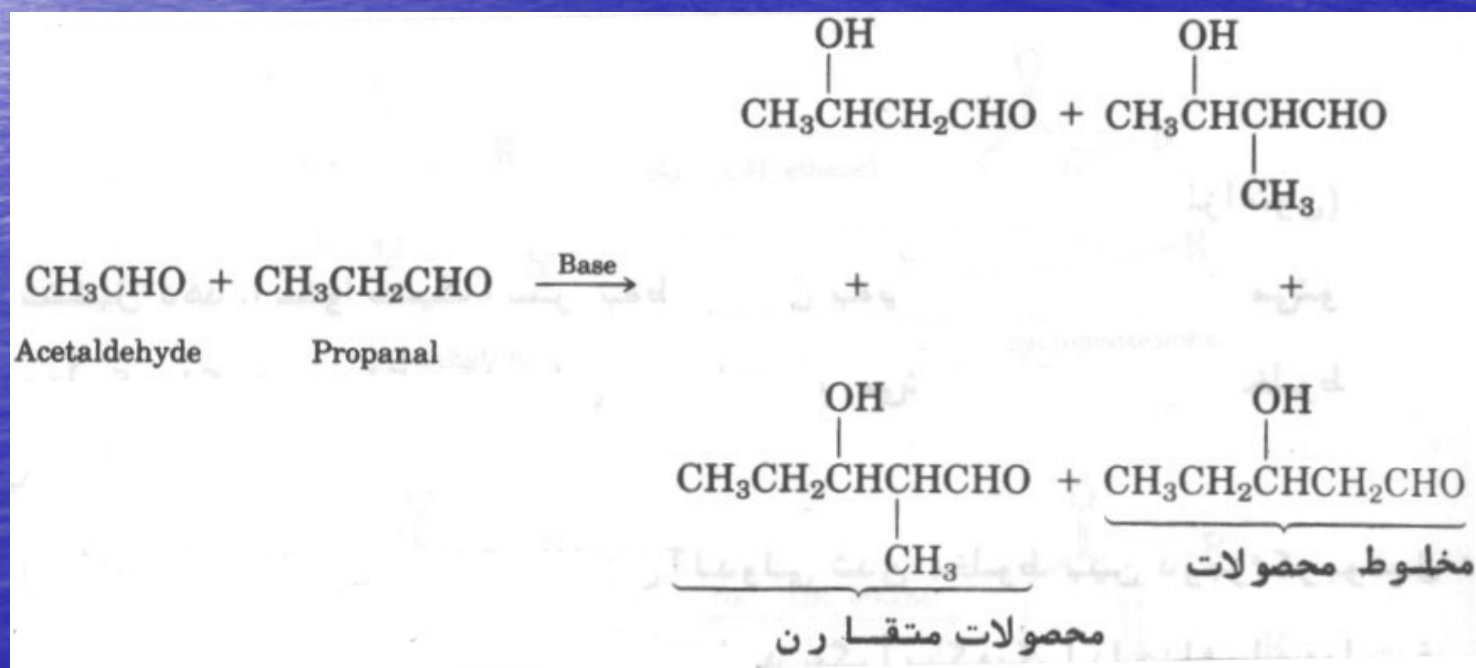
- 1- چنانچه یکی از ترکیبات کربونیل فاقد هیدروژن آلفا باشد ، یک محصول با بهره خوب به دست میآید .



- 2- چنانچه یکی از اجزاء کربونیل دار به طور غیر عادی
- اسیدی باشد . آنیون انولات سریعاً از این جزء تهیه می شود .

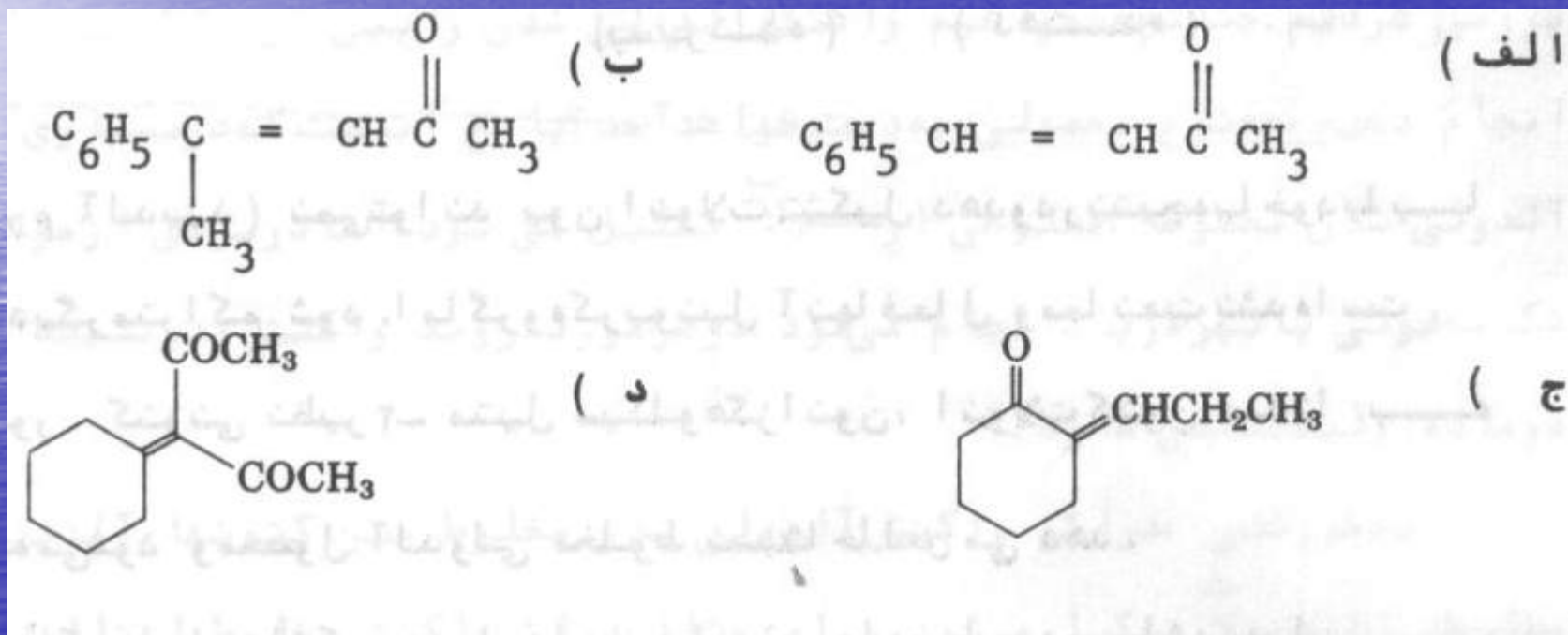


• 3- در غیر از موارد فوق واکنش منجر به مخلوط محصولات می گردد . که مسلماً کاربرد چندانی ندارد .



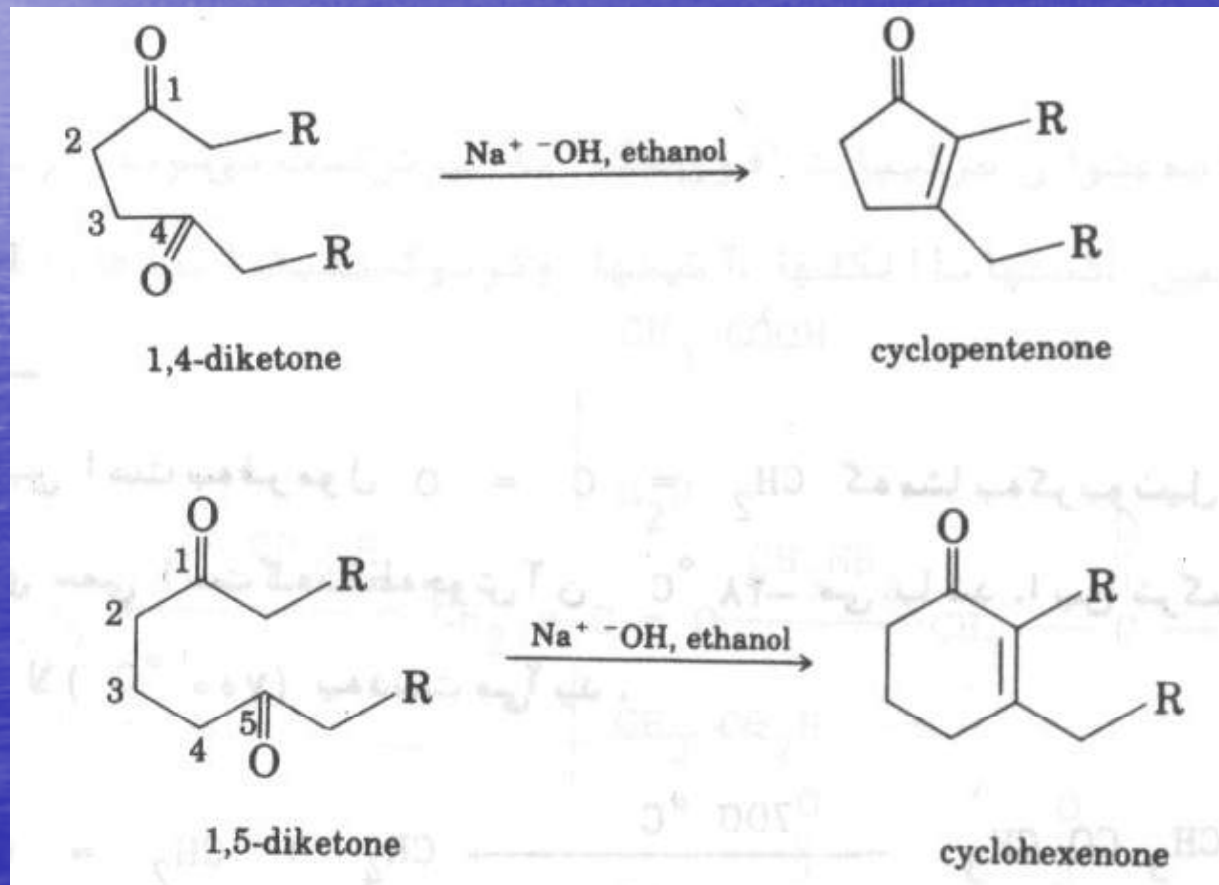
خود آزمایی

- کدامیک از ترکیبات زیر را می توان با انجام واکنش آلدولی شدن مخلوط تهیه کرد؟



واکنش آلدونی شدن درونی

- انونهای پنج یا شش عضوی را می توان از این واکنش تهیه نمود .



خودآزمایی

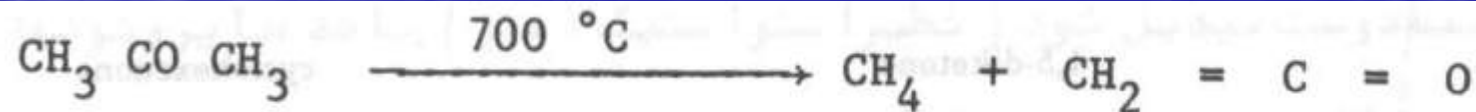
- 1 و 3 – دی کتونها در واکنش آلدولی شدن درونی شرکت نمی کنند . چرا؟

کیتین ها

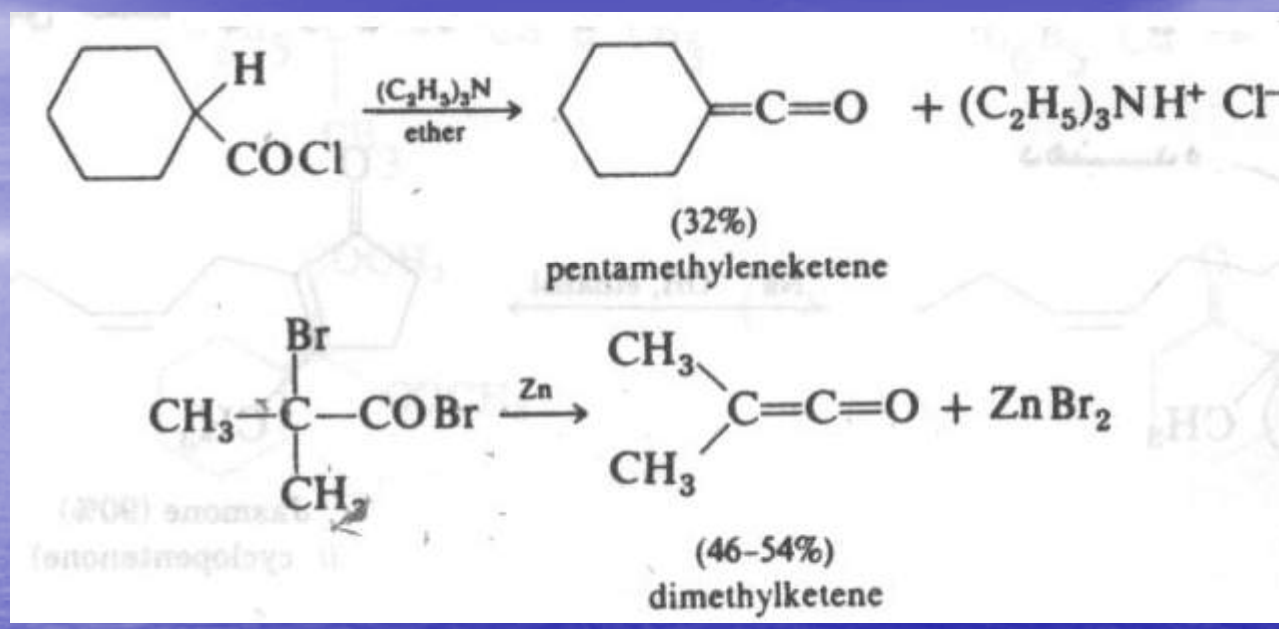
- کیتین ترکیبی با فرمول $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ می باشد .
- کیتین های تک استخلافی ($\text{RCH}=\text{C}=\text{O}$) را آلدو کیتین و مشتقات دو استخلافی ($\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) آنرا کتو کیتین می نامند .

- روشهای تهیه کیتین ها :

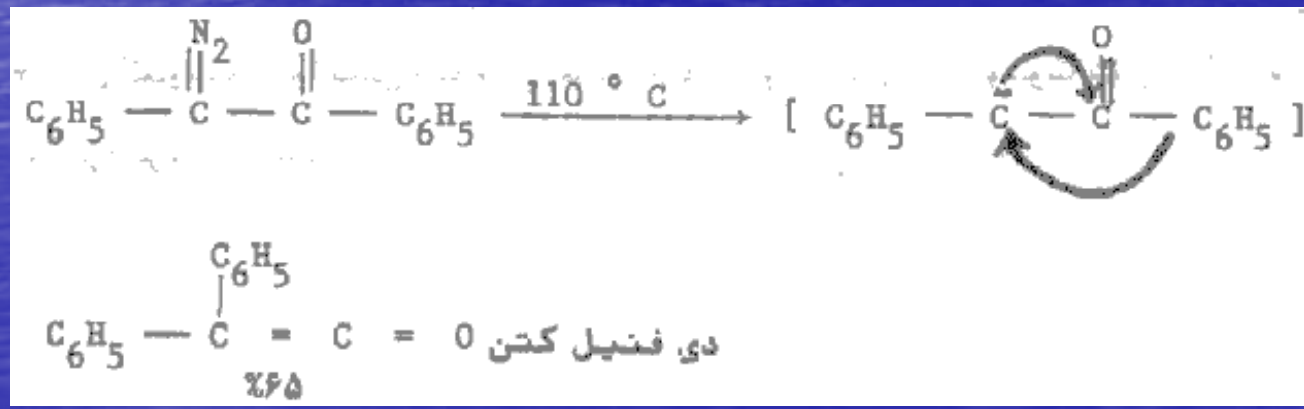
• -1



-2 •

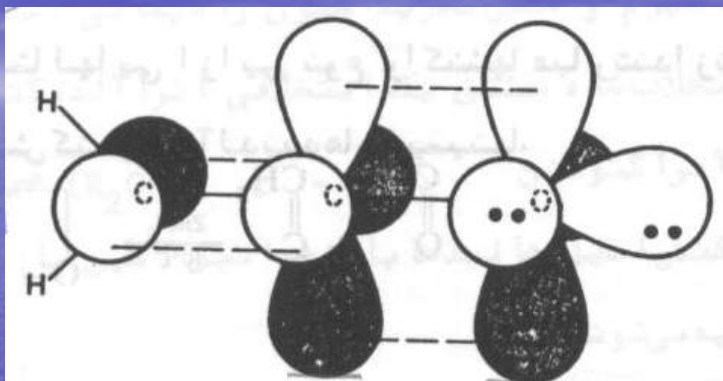


-3 •

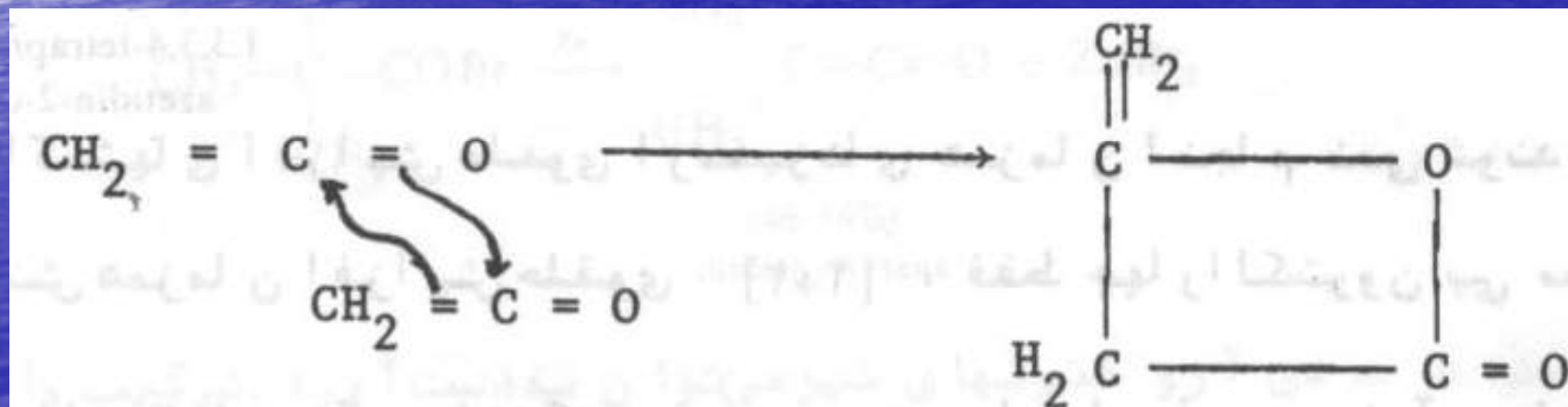


واکنش افزایش حلقوی [2+2]

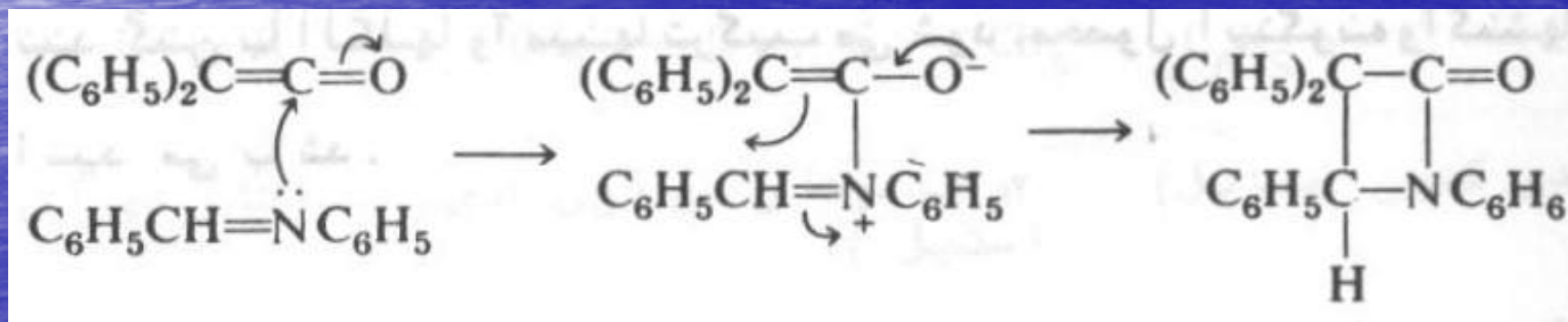
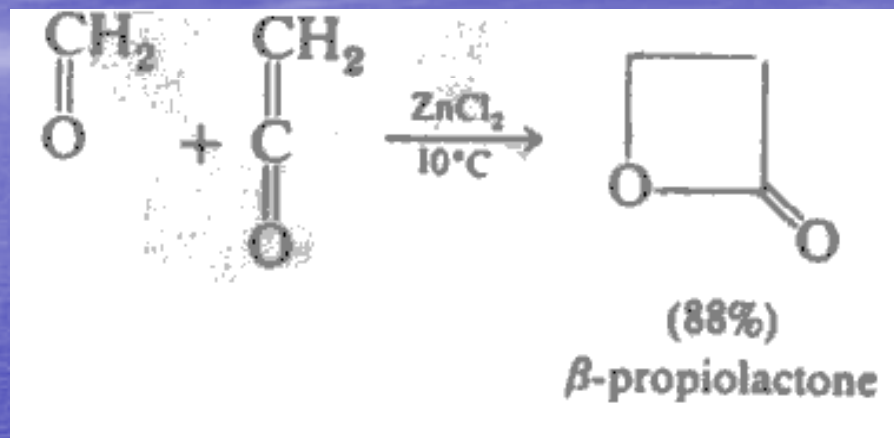
- ساختمان اربیتالی کیتین به صورت زیر است .



- کیتین ناپایدار بوده و سریعاً دیمر می شود .

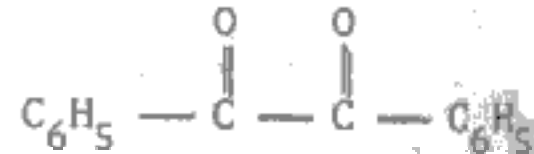
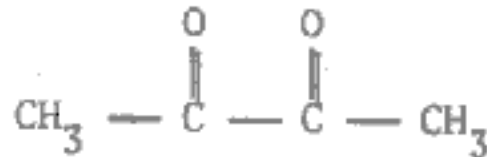


مثالها



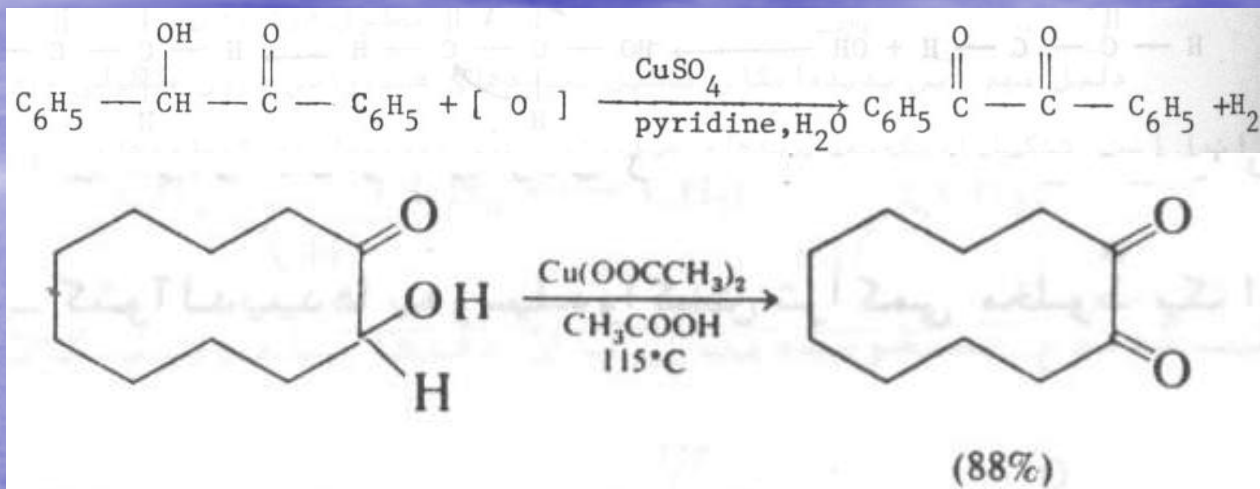
ترکیبات دی کربونیل

- بعضی ترکیبات مهم 1 و 2- دی کربونیل :

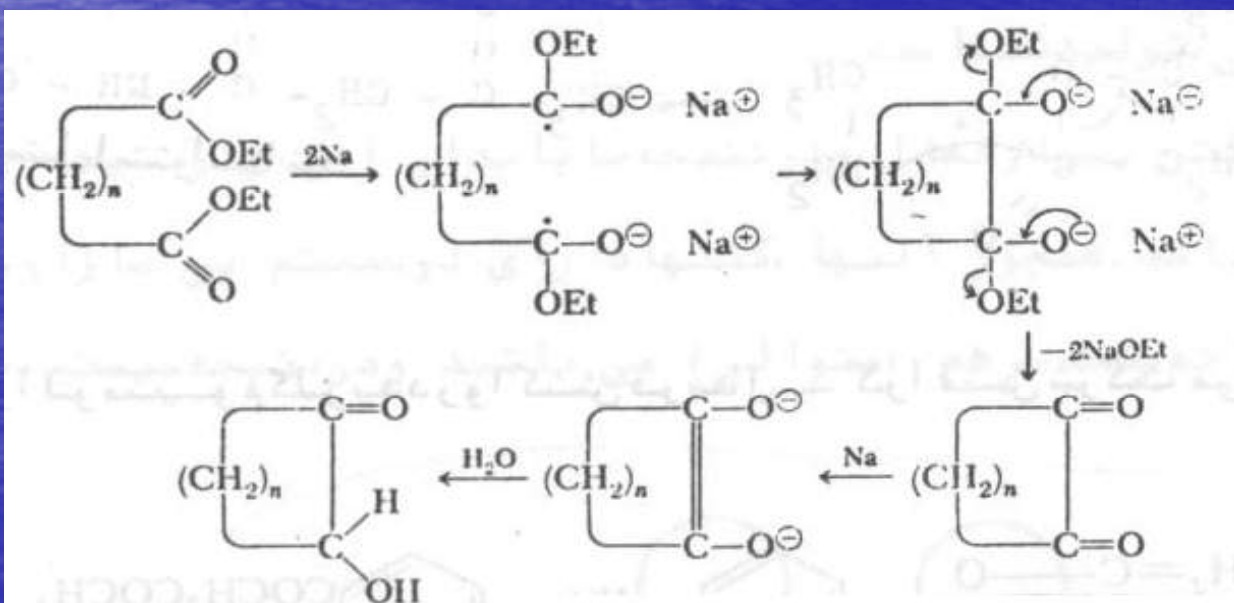


تهیه آلفا دی کتونها

- اکسایش ملایم α - هیدروکسی کتونها تهیه نمود .

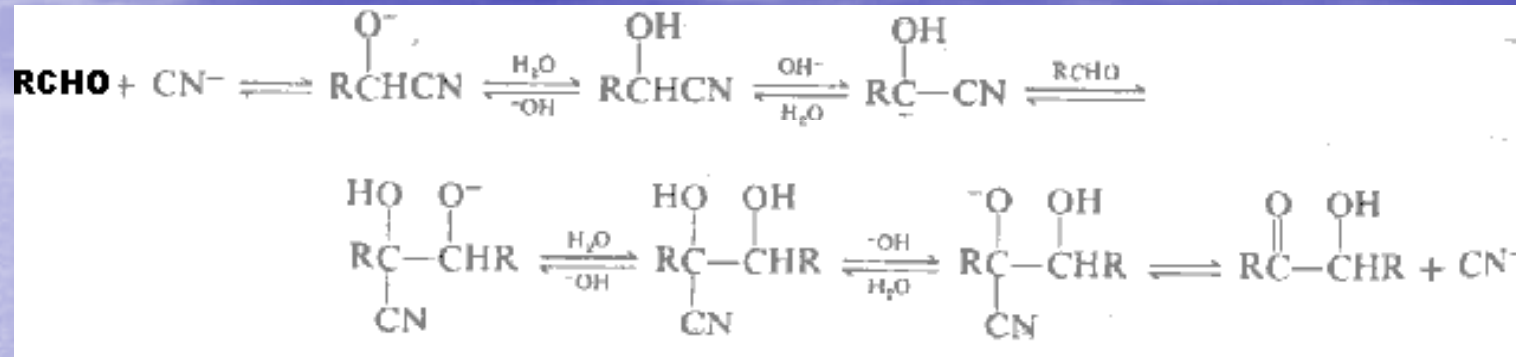


- تهیه آلفا هیدروکسی کتونها

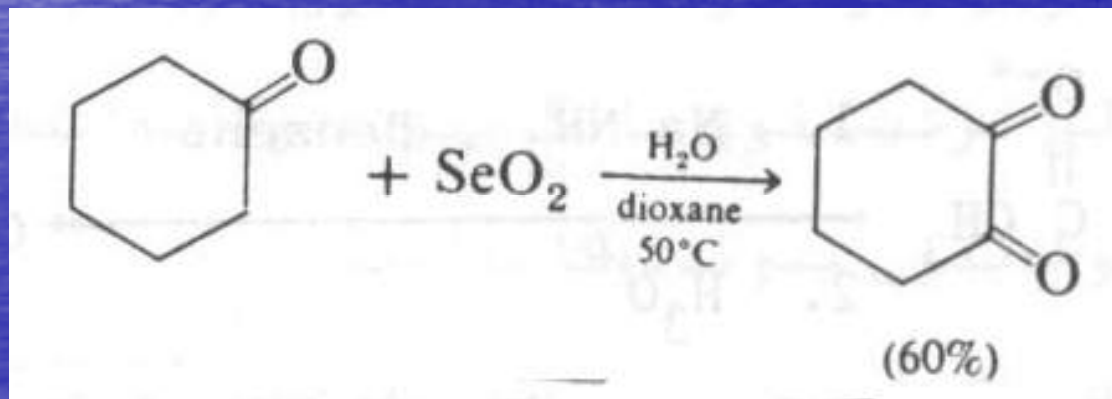


مکانیسم تراکم آسیلونی

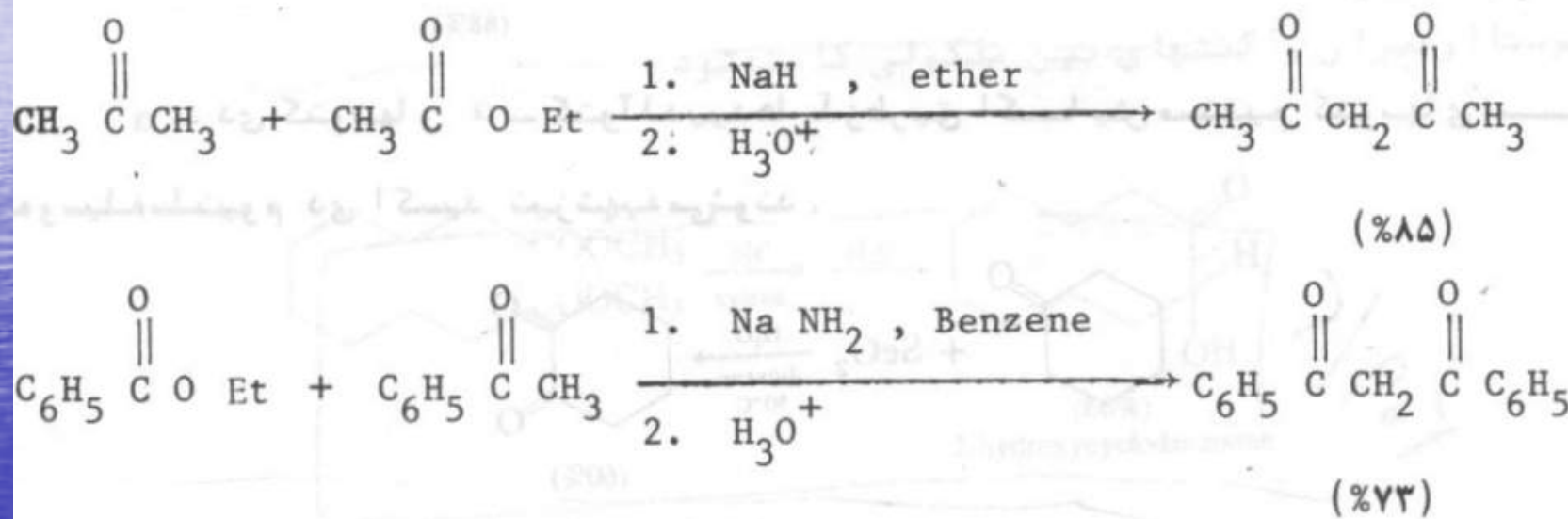
- یون سیانید بعنوان کاتالیزور عمل می کند .



- تهیه آلفا - دی کتونها از کتونهای ساده :

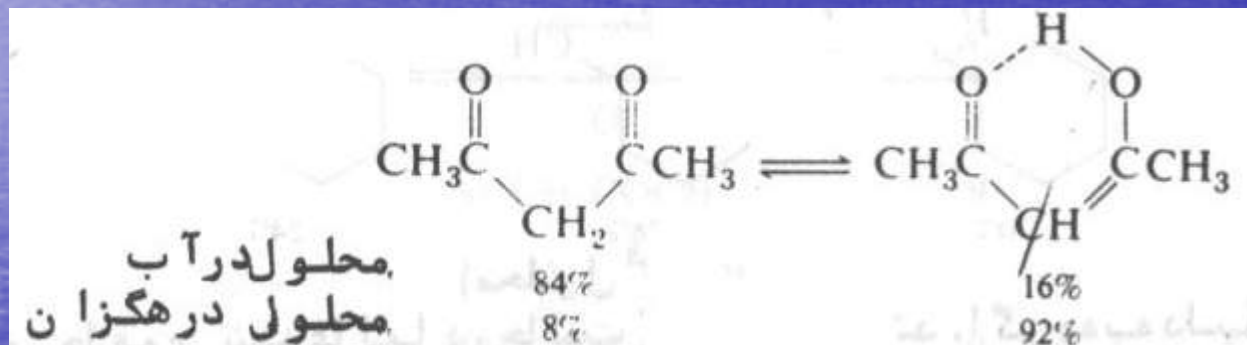


تهیه ترکیبات 1 و 3- دی کربونیل از تراکم یک مخلوط استر و یک کتون

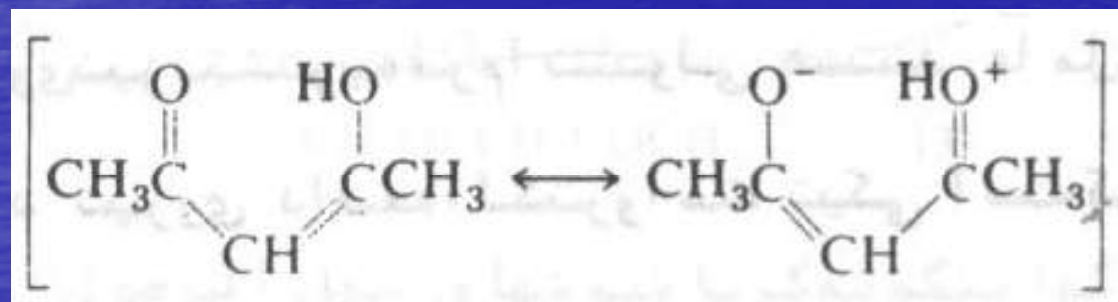


ویزگی 1و3- دی کربونیلها

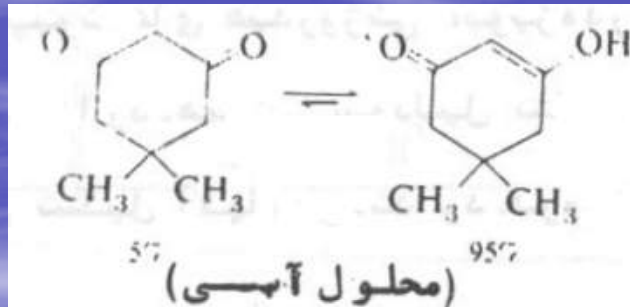
- برخلاف کتونهای ساده ، در فرم انولی پایدارتر هستند .



- دلیل مهم این پدیده فرمهای رزونانسی پایدار فرم انولی است .



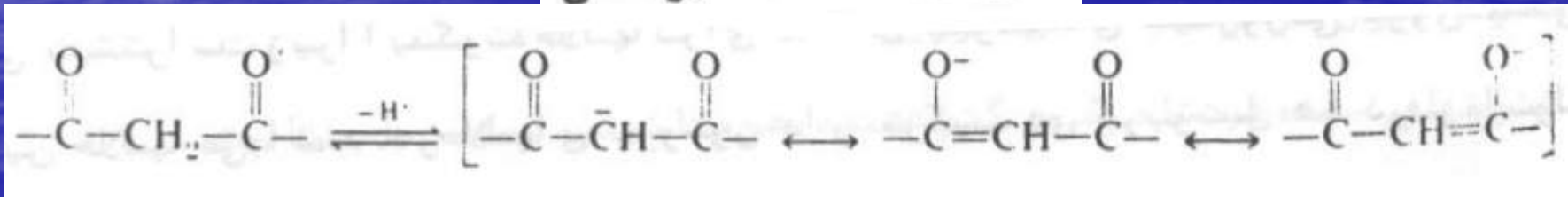
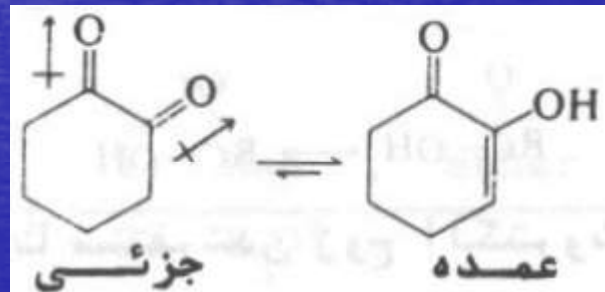
• 1 و 3- دی کتونهای حلقوی نیز غالباً در حالت انولی هستند.



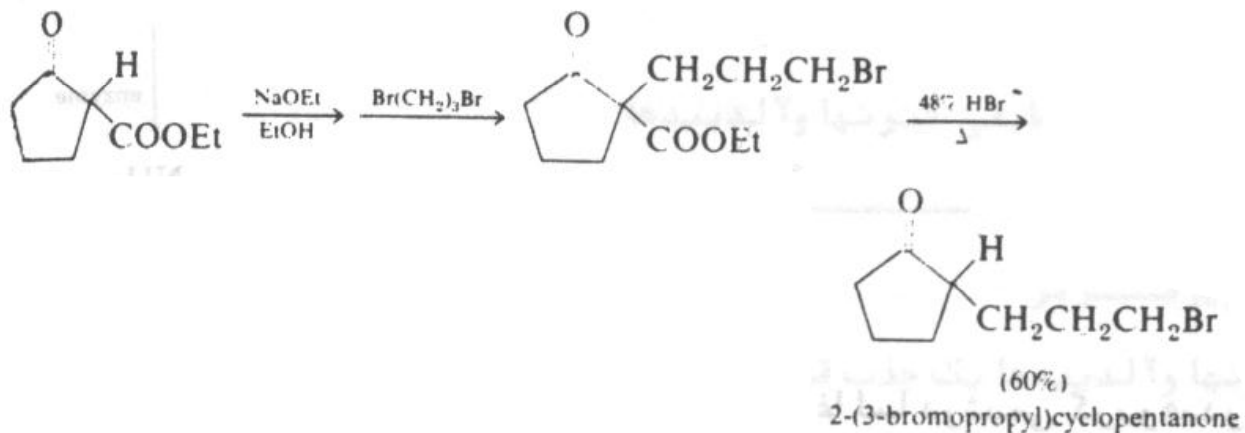
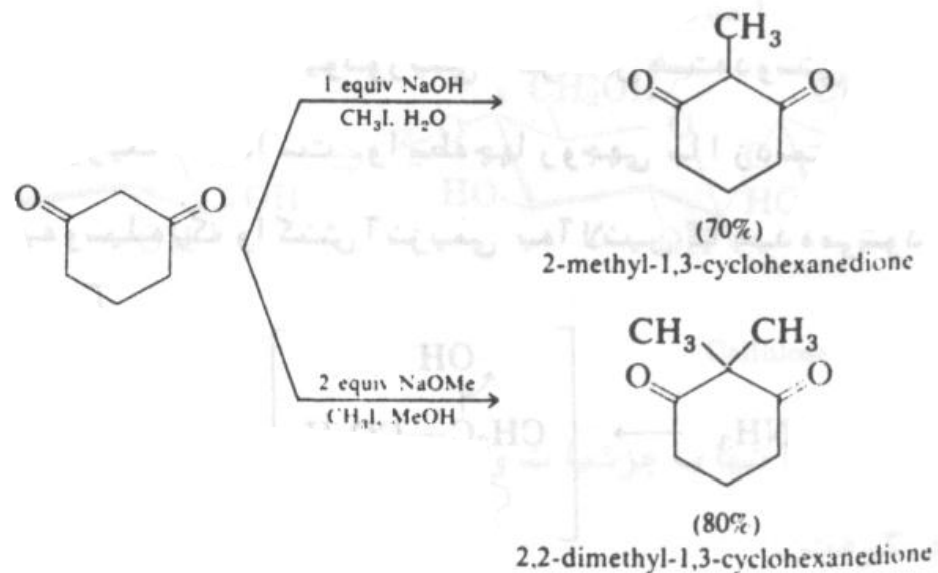
هرچند که نمی توانند بدلیل وضع هندسی پیوند هیدروژن درون مولکولی داشته باشند .

1 و 2- دی کتونهای نیز بیشتر به فرم انولی می باشند .

هیدروژن میانی در ترکیب 1 و 3- دی کربونیلها بسیار اسیدی است .



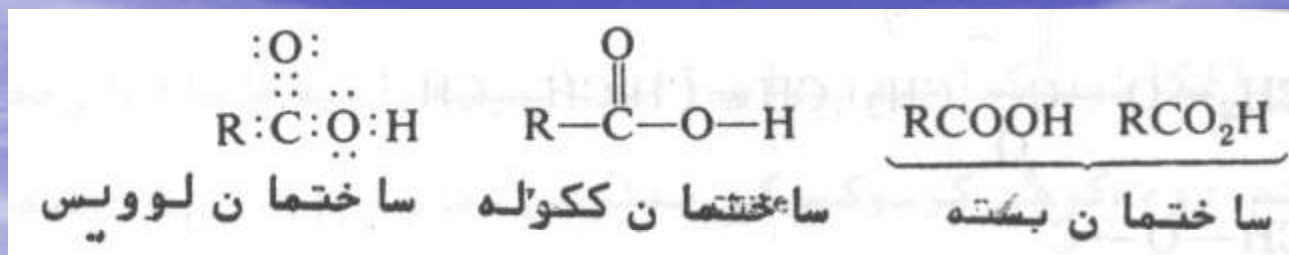
واکنش‌های نمونه از β - دی کتونها



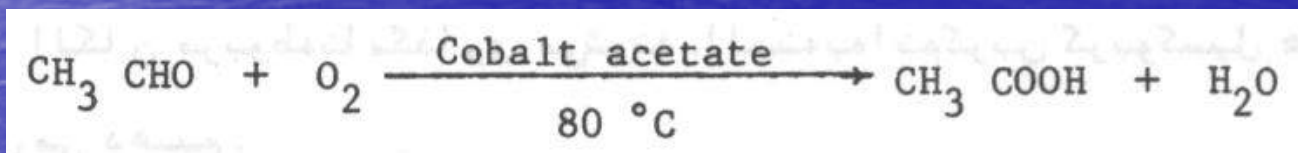
● فصل ششم

● کریوکسیلیک اسیدها

• چهار صورت نمایش گروه کربوکسیل



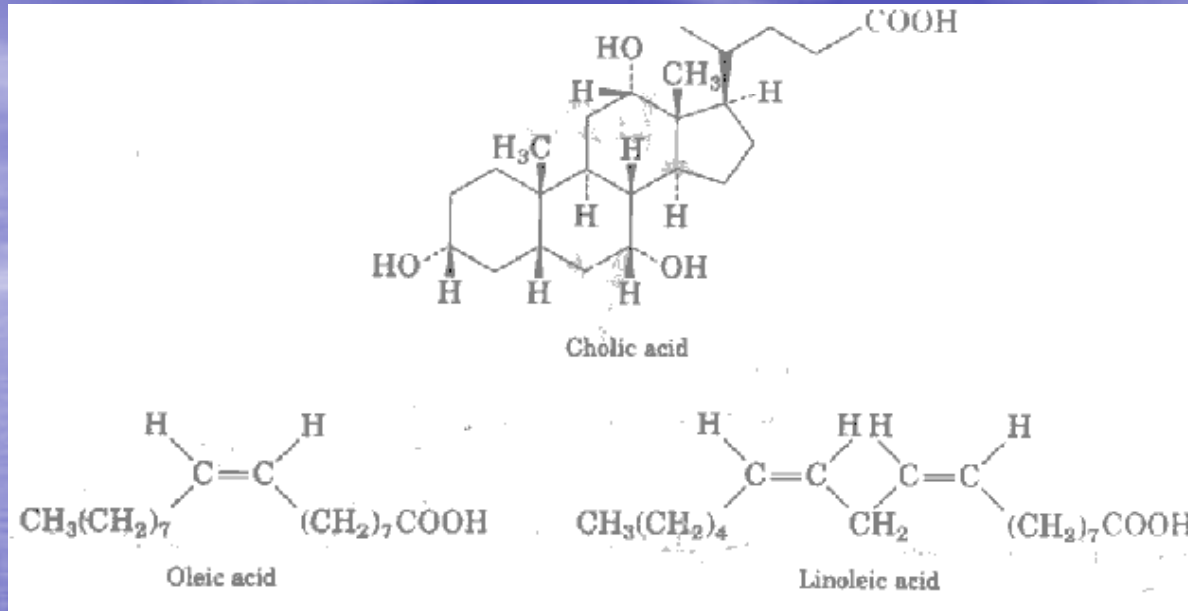
- این ترکیبات به صورت های متنوعی در طبیعت در حالت آزاد و یا مشتقات آنها یافت می شوند .
- روش تهیه صنعتی اسید استیک ، اکسایش استالدهید در هوا است .



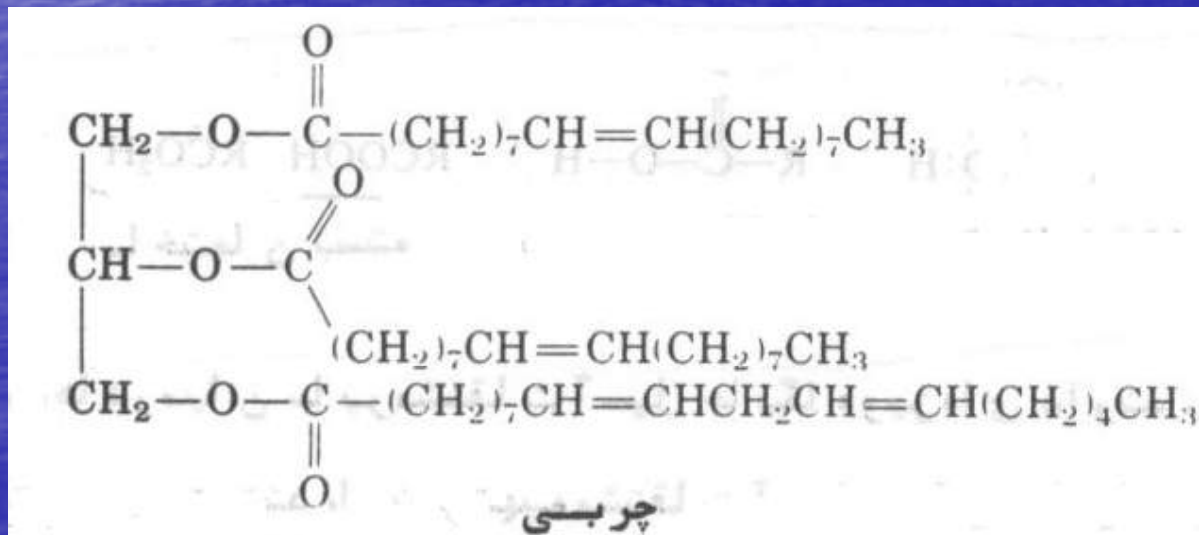
- روش دیگر کربونیل دار کردن مستقیم متانول می باشد .



چند اسید چرب طبیعی

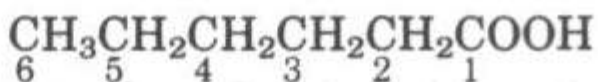


یک نمونه چربی تری گلیسرید

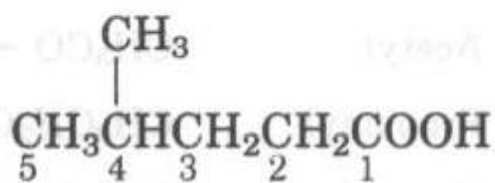


نامگذاری سیستماتیک کربوکسیلیک اسیدها

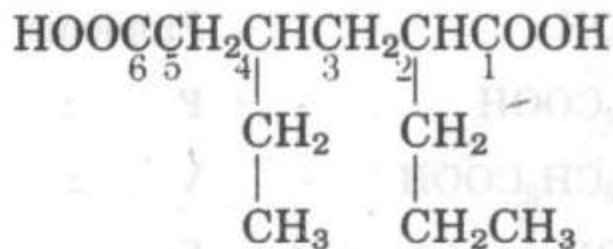
- چند سیستم متفاوت نامگذاری را مجاز دانسته است
- یک گروه کربوکسیل بجای یک گروه حضور دارد ، لذا پسوند اوئیک اسید را در آخر نام آلکان مربوطه قرار می دهند .



Hexanoic acid
(caproic acid)

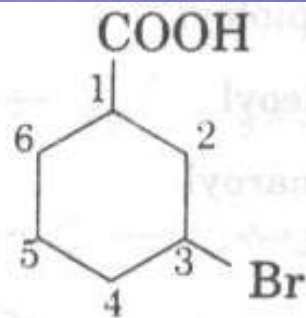


4-Methylpentanoic acid

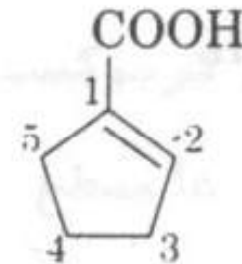


4-Ethyl-2-propylhexanedioic acid

- اضافه نمودن “کربوکسیلیک اسید” به نام آلکان که در اینمورد کربن کربوکسیلی به کربن شماره 1 متصل است .



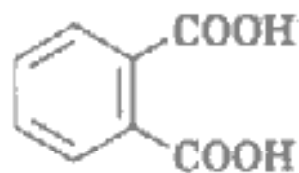
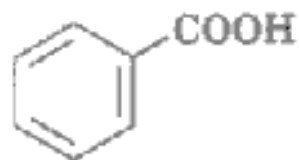
3-Bromocyclohexanecarboxylic acid



1-Cyclopentenecarboxylic acid

قواعد IUPAC | تعداد زیادی از نام های سنتی شناخته شده (که در جدول بعد آورده شده است) را قبول دارد .

ن ا م	س ا خ ت م ا ن	ن ا م	س ا خ ت م ا ن
HCOOH	Formic	Formyl	HCO—
CH ₃ COOH	Acetic	Acetyl	CH ₃ CO—
CH ₃ CH ₂ COOH	Propionic	Propionyl	CH ₃ CH ₂ CO—
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Butyric	Butyryl	CH ₃ (CH ₂) ₂ CO—
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	Valeric	Valeryl	CH ₃ (CH ₂) ₃ CO—
(CH ₃) ₃ CCOOH	Pivalic	Pivaloyl	(CH ₃) ₃ CCO—
HOCCOOH	Oxalic	Oxaly	—OCCO—
HOOCCH ₂ COOH	Malonic	Malonyl	—OCCH ₂ CO—
HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	Succinic	Succinyl	—OC(CH ₂) ₂ CO—
HOOCCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	Glutaric	Glutaryl	—OC(CH ₂) ₃ CO—
HOOCCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	Adipic	Adipoyl	—OC(CH ₂) ₄ CO—
H ₂ C=CHCOOH	Acrylic	Acryloyl	H ₂ C=CHCO—
CH ₃ CH=CHCOOH	Crotonic	Crotonoyl	CH ₃ CH=CHCO—



Methacrylic

Propiolic

cis-Maleic

trans-Fumaric

Benzoic

Phthalic

Methacryloyl

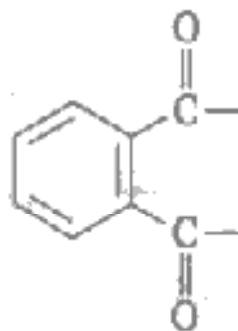
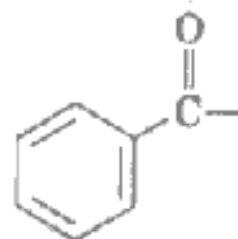
Propioloyl

Maleoyl

Fumaroyl

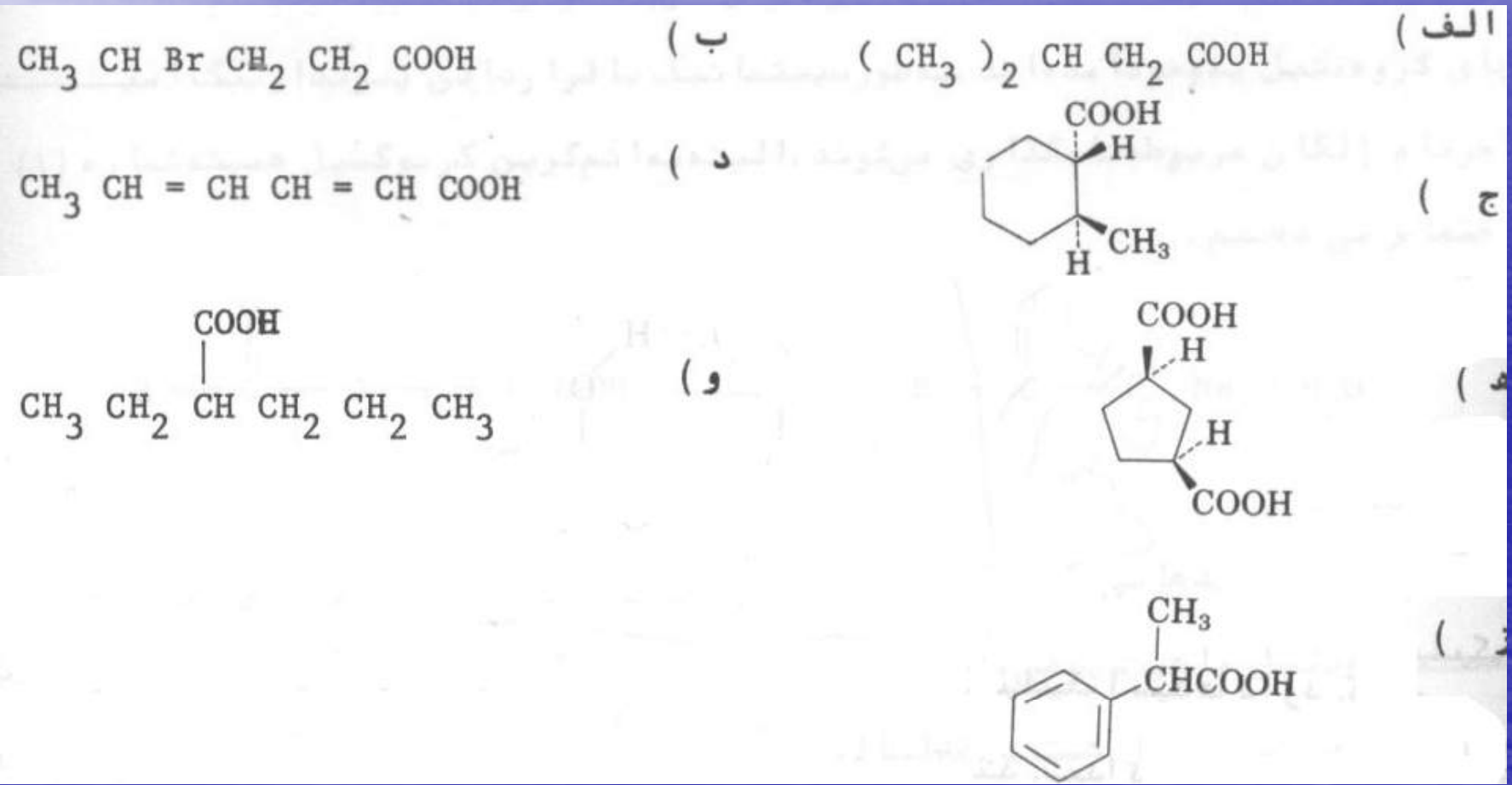
Benzoyl

Phthaloyl



خودآزمایی

• اسامی IUPAC هر یک از ترکیبات زیر را بیان دارید .

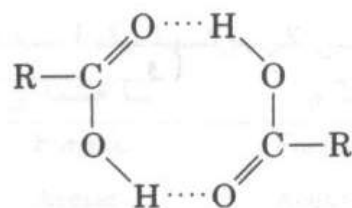


ساختمان و خواص فیزیکی کربوکسیلیک اسیدها

• جدول ساختمان استیک اسیدها

زاویه پیوند		طول پیوند (Å)	
C—C=O	119	C—C	1.52
C—C—OH	119	C=O	1.25
O=C—OH	122	C—OH	1.31

- همانند الکلها کربوکسیلیک اسیدها بشدت مجتمع هستند .
- دلیل آن پیوند هیدروژنی بین مولکولی قوی است . اغلب، این اسیدها به حالت دimer وجود دارند .



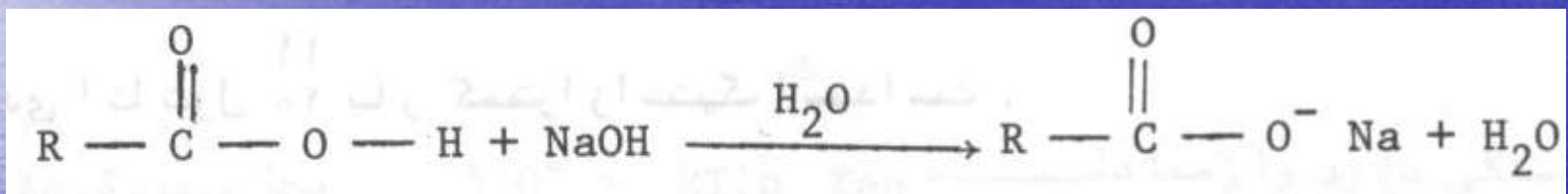
carboxylic acid dimer

• ثابت های فیزیکی تعدادی از کربوکسیلیک اسیدها

ساختمان	نام	نقطه ذوب (°C)	نقطه جوش (°C)
HCOOH	Formic	8.4	100.5
CH ₃ COOH	Acetic	16.6	118
CH ₃ CH ₂ COOH	Propanoic	-22	141
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Butanoic	-4.2	163
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	Pentanoic	-34.5	187
(CH ₃) ₃ CCOOH	2,2-Dimethylpropanoic	35.3	164
FCH ₂ COOH	Fluoroacetic	35.2	165
BrCH ₂ COOH	Bromoacetic	50	208
HOCH ₂ COOH	Glycolic	80	تجزیه
(-)-CH ₃ CH(OH)COOH	Lactic	18	122
H ₂ C=CHCOOH	Propenoic	13	141
CH ₃ CH=CHCOOH	(E)-2-Butenoic	71.5	185
C ₆ H ₅ COOH	Benzoic	122.4	249
COOCCOOH	Oxalic	189.5	تجزیه
HOOCCH ₂ COOH	Malonic	135	"
HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	Succinic	188	"
(E)-HOOCCH=CHCOOH	Maleic	139	"

تفکیک کربوکسیلیک اسیدها

- این ترکیبات با بازهای قوی نظیر سدیم هیدروکسید نمک می دهند .



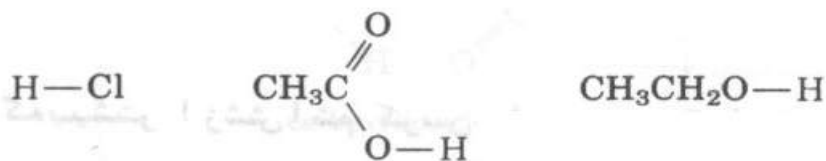
- کربوکسیلیک اسیدهایی که بیشتر از 6 کربن دارند ، به مقدار جزیی در آب محلولند . نمکهای فلزات قلیایی آنها در آب کاملاً محلولند .
- در محلول آبی رقیق بطور جزیی تفکیک می شوند .



مقدار K_a برای این واکنش

$$K_a = \frac{[R\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[R\text{COOH}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$



$$\text{p}K_a = -7$$

$$\text{p}K_a = 4.72$$

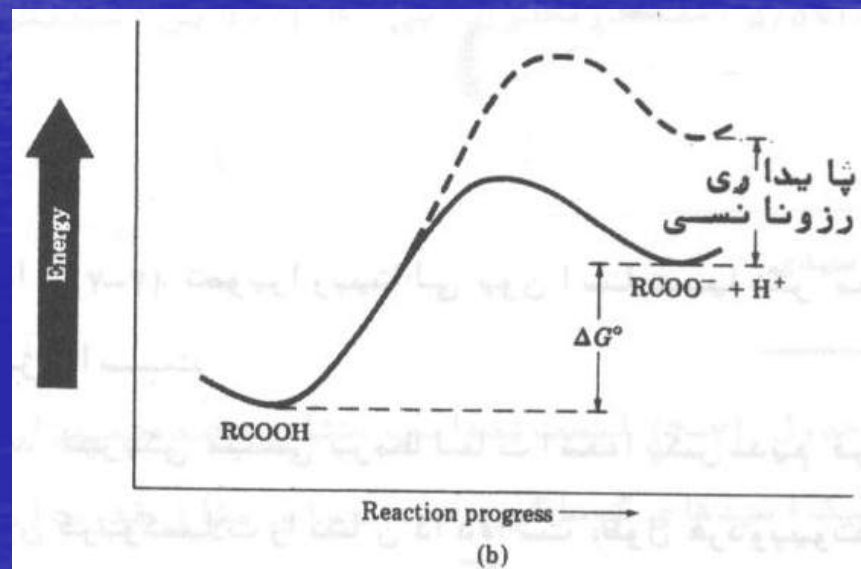
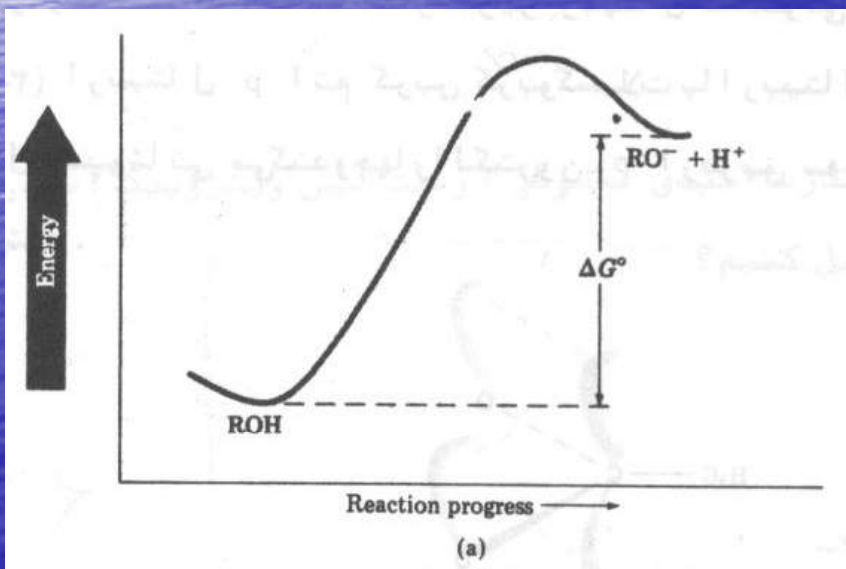
$$\text{p}K_a = 16$$

اسید قوی

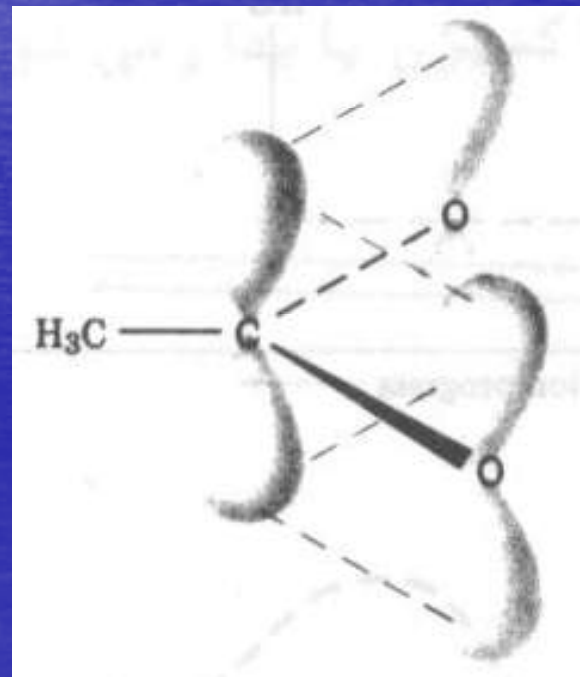
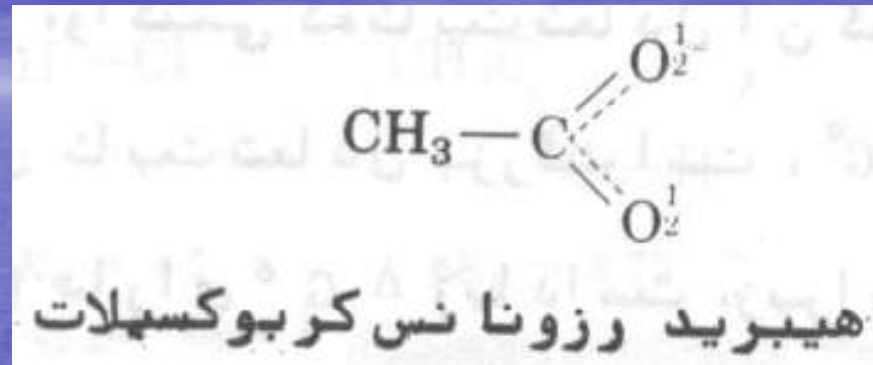
اسید ضعیف

• مقایسه قدرت اسیدی :

• دیاگرامهای انرژی تفکیک کربوکسیلیک اسیدها و الکلها :



هیدرید رزونانس و تصویر اربیتالی یون استات

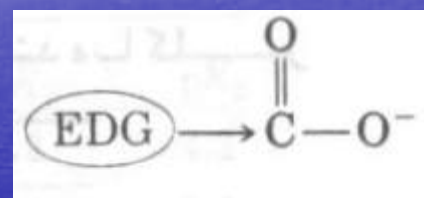
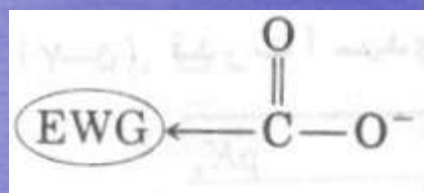


خودآزمایی ها

- 1- با استفاده از رابطه $\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_a$ مقادیر انرژی استاندارد مولی اتانول ($K_a = 10^{-16}$) و استیک اسید ($K_a = 10^{-5}$) را محاسبه نمایید .
- 2- چگونه می توان با استفاده از قدرت اسیدی مخلوطی از نفتالین و بنزوئیک اسید را از هم جدا کنیم ؟
- 3- K_a دی کلرواستیک اسید 5.5×10^{-2} در محلول آبی $0.1M$ ، این اسید تقریباً چند درصد تفکیک می شود ؟

اثر استخلاف روی قدرت اسیدی

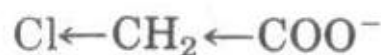
- گروه الکترون کشنده باعث پایداری آنیون کربوکسیلات شده و در نتیجه قدرت اسیدی را بیشتر می نماید .



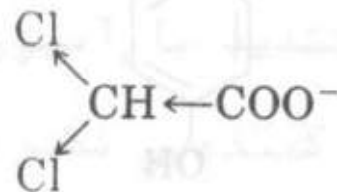
- بعکس گروه دهنده الکترون باعث ناپایداری آنیون کربوکسیلات شده و قدرت اسیدی را کاهش می دهد .



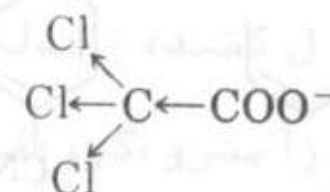
$$pK_a = 4.72$$



$$pK_a = 2.85$$



$$pK_a = 1.26$$



$$pK_a = 0.64$$

اسید ضعیف ←————→ اسید قوی

جدول قدرت اسیدی برخی کربوکسیلاتها

سا ختمان	K_a	pK_a
H—Cl (hydrochloric acid) ^a	(10^7)	(-7)
F ₃ CCOOH	0.59	0.23
Cl ₃ CCOOH	0.23	0.64
Cl ₂ CHCOOH	5.5×10^{-2}	1.26
FCH ₂ COOH	2.6×10^{-3}	2.59
ClCH ₂ COOH	1.4×10^{-3}	2.85
BrCH ₂ COOH	1.3×10^{-3}	2.89
ICH ₂ COOH	7.5×10^{-4}	3.12
HCOOH	1.77×10^{-4}	3.75
HOCH ₂ COOH	1.5×10^{-4}	3.83
ClCH ₂ CH ₂ COOH	1.04×10^{-4}	3.98
C ₆ H ₅ COOH	6.46×10^{-5}	4.19
H ₂ C=CHCOOH	5.6×10^{-5}	4.25
C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	4.9×10^{-5}	4.31
CH ₃ COOH	1.8×10^{-5}	4.72
C ⁻ H ₂ COOH	1.34×10^{-5}	4.87
CH ₃ CH ₂ O—H (ethanol) ^a	(10^{-16})	(16)

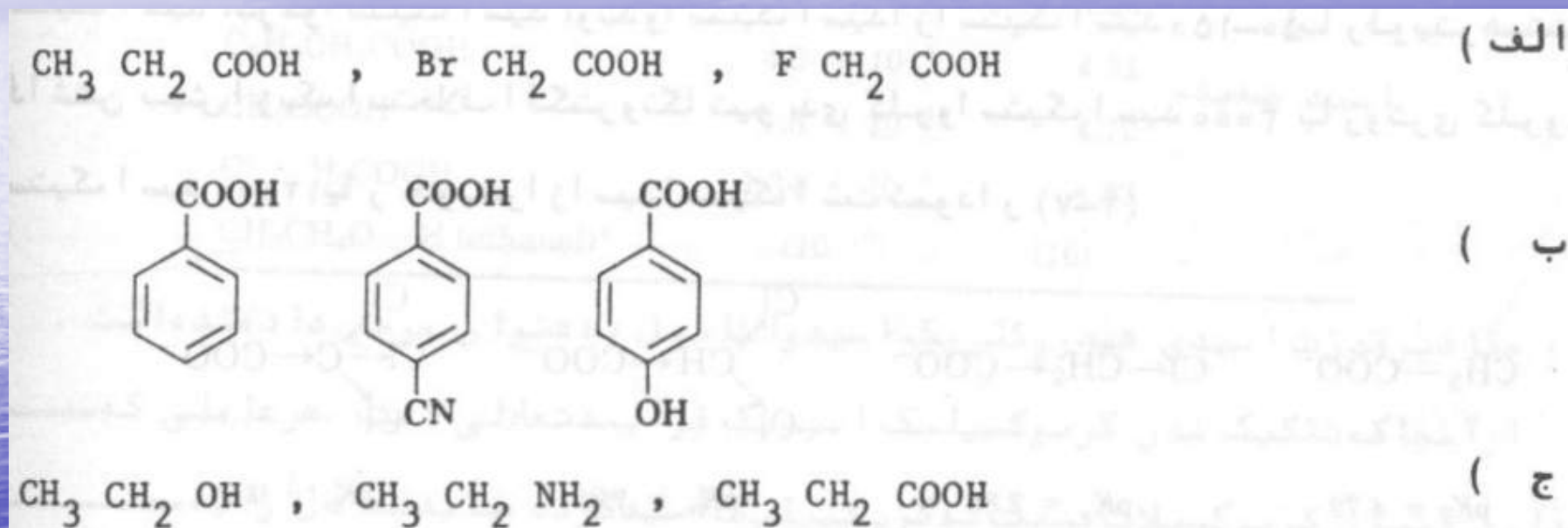
اسید قوی



اسید ضعیف

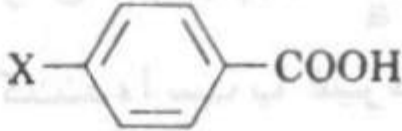
• خودآزمایی ها

- 1- باتوجه به گروههای استخلافی در ترکیبات زیر آنها را بر حسب افزایش قدرت اسیدی مرتب نمائید :




- 2- چرا ، pK_2 یک دی اوئیک اسید بزرگتر از pK_1 آن می باشد .

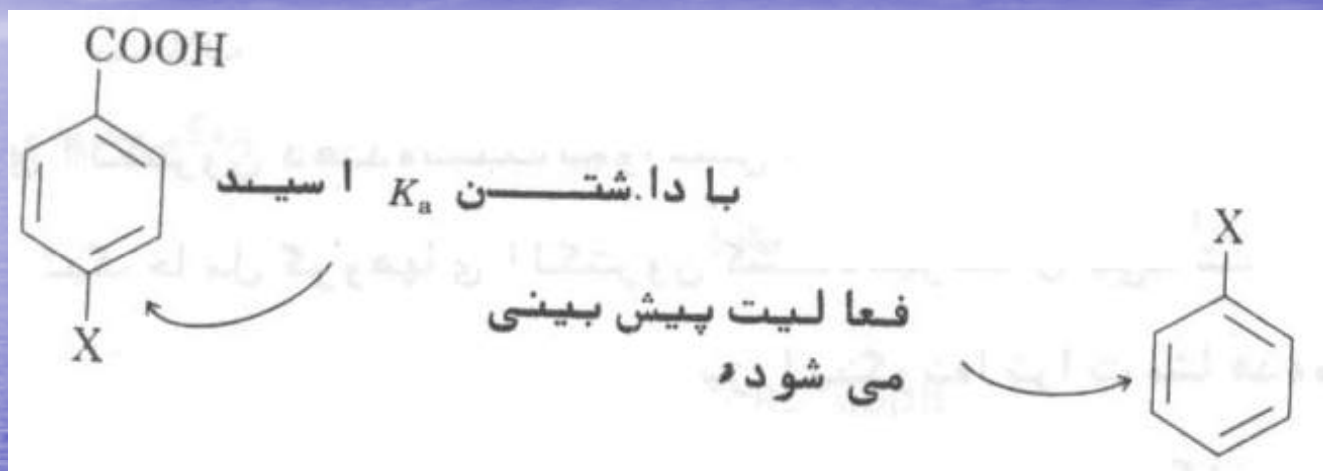
اثر استخلاف بر قدرت اسیدی بنزویک اسیدهای استخلاف شده



X	K_a	pK_a	
—OH	2.8×10^{-5}	4.55	گروههای فعال کننده
—OCH ₃	3.5×10^{-5}	4.46	
—CH ₃	4.3×10^{-5}	4.34	
—H	6.46×10^{-5}	4.19	
—Br	1.1×10^{-4}	3.96	گروههای غیر فعال کننده
—Cl	1.1×10^{-4}	3.96	
—CHO	1.8×10^{-4}	3.75	
—CN	2.8×10^{-4}	3.55	
—NO ₂	3.9×10^{-4}	3.41	

اسید ضعیف

 اسید قوی

- با دانستن K_a بنزوئیک اسید زیر ، فعالیت بنزن استخلاف شده مربوطه را نسبت به حمله الکترون دوستی می توان مشخص نمود .

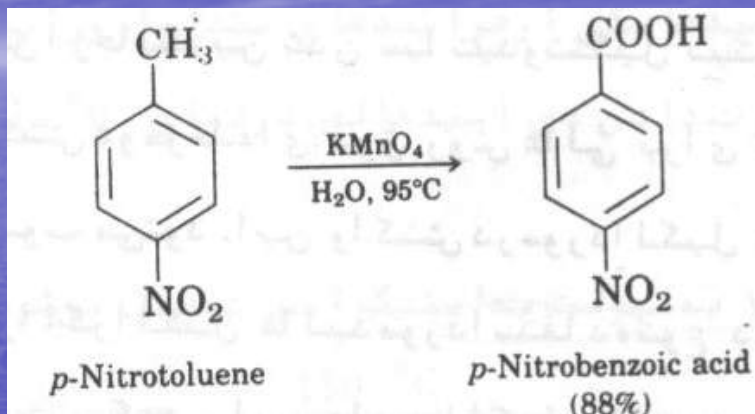


- خودآزمایی : (تری فلورو متیل) بنزوئیک اسید دارای $K_a = 2.2 \times 10^{-4}$ آیا استخلاف تری فلورو متیل در واکنش فریدل-کرافتس فعال کننده است یا غیرفعال کننده . چرا ؟

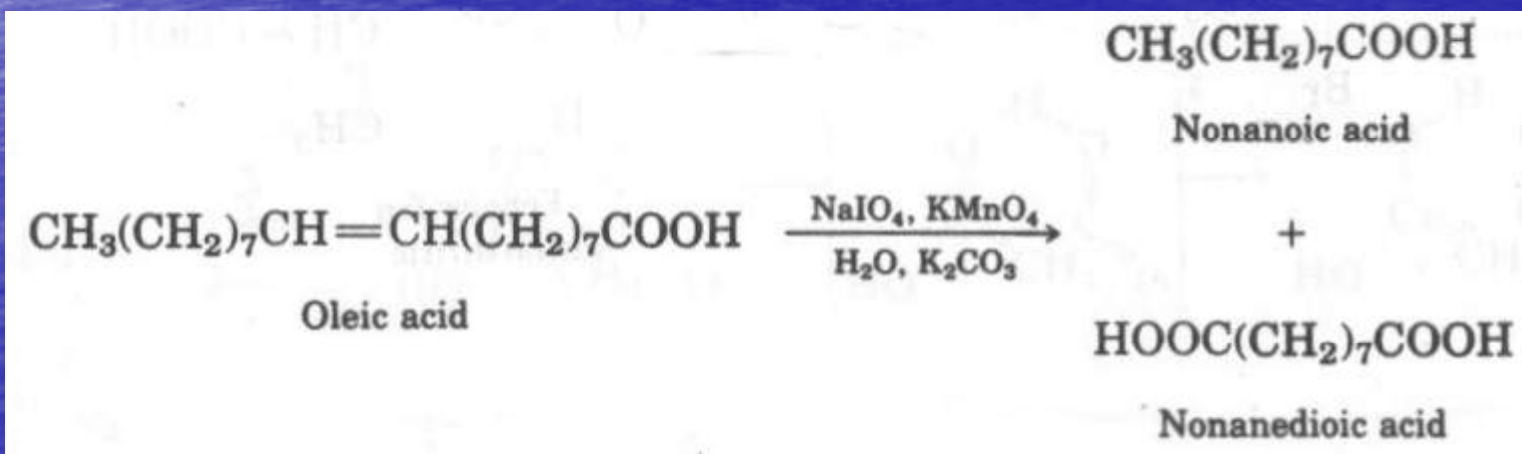
روشهای تهیه کربوکسیلیک اسیدها

- 1- اکسایش آلکیل بنزن ها با پتاسیم پرمنگنات یا سدیم دی -

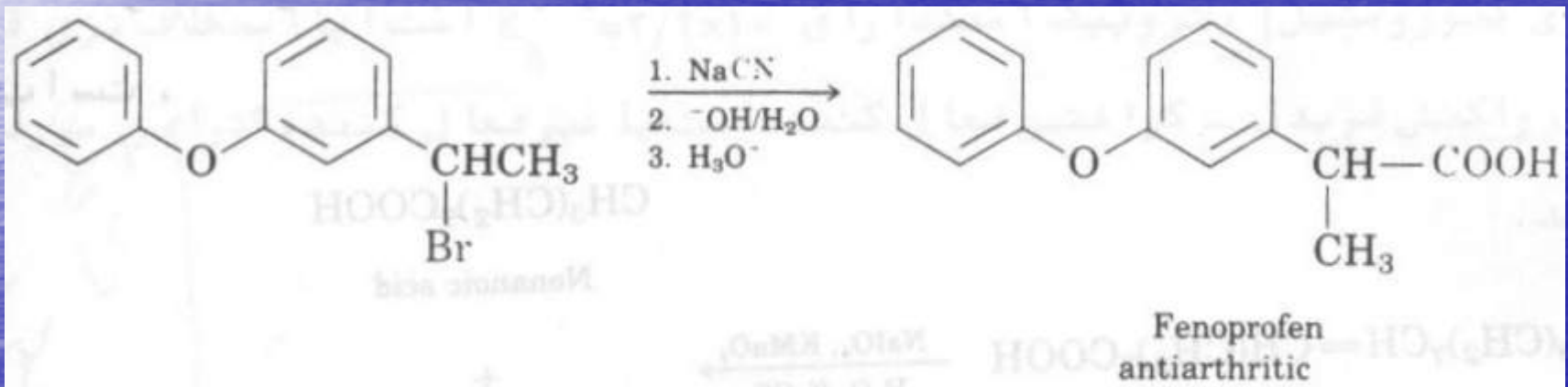
کرومات



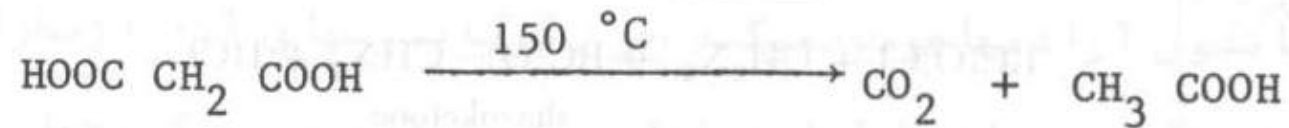
- 2- شکستن اکسایشی آلکنی که حداقل یک H وینیلی دارد .



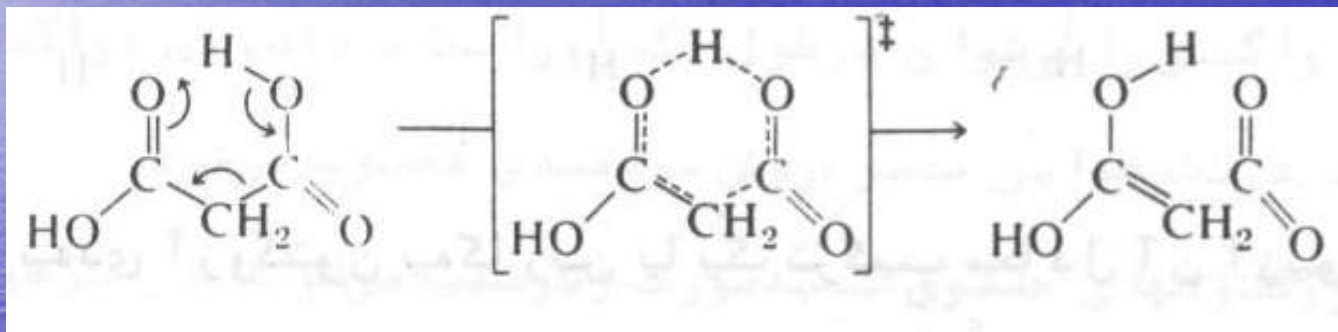
ادامہ ...



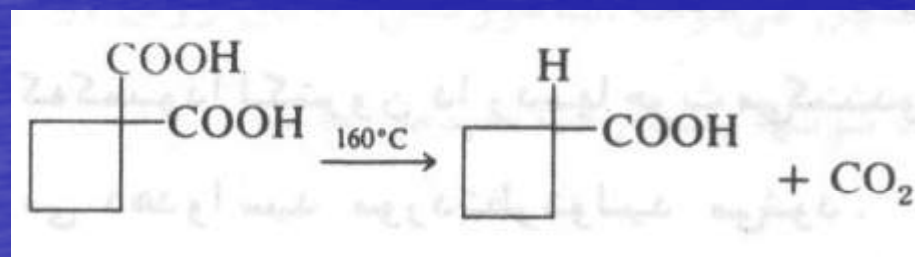
5- کربوکسیل زدایی از دی کربوکسیلیک اسیدها



• مکانیسم آن :

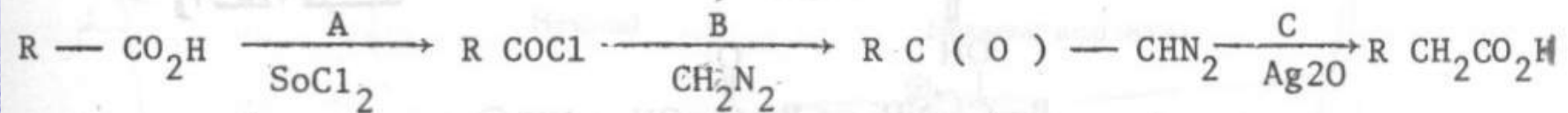


• مثالی دیگر:



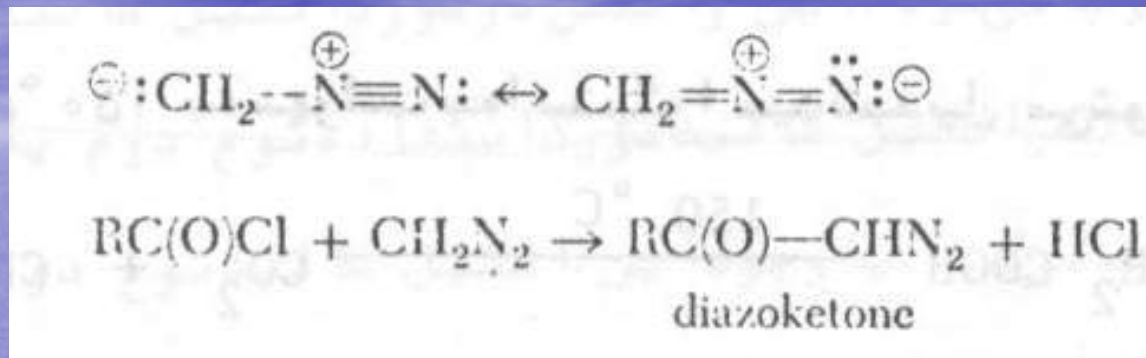
6- واکنش آرنت - ایسترت

- این روش توام با افزایش یک درطول زنجیر کربوکسیلیک اسید می باشد .

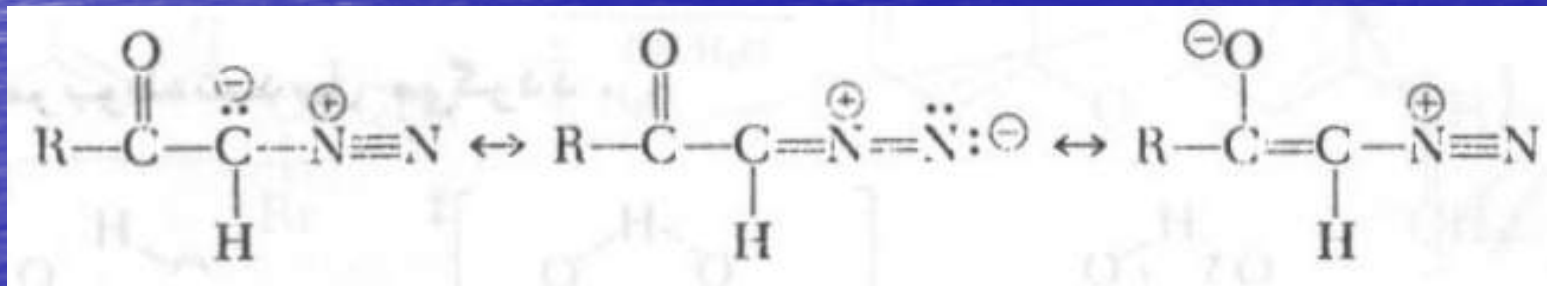


- مرحله A : کربوکسیلیک توسط تیونیل کلرید بسهولت به اسید کلرید مربوطه تبدیل می شود .
- مرحله B : دی آزومتان اسیدکلرید را به دی آزو کتون تبدیل می نماید .

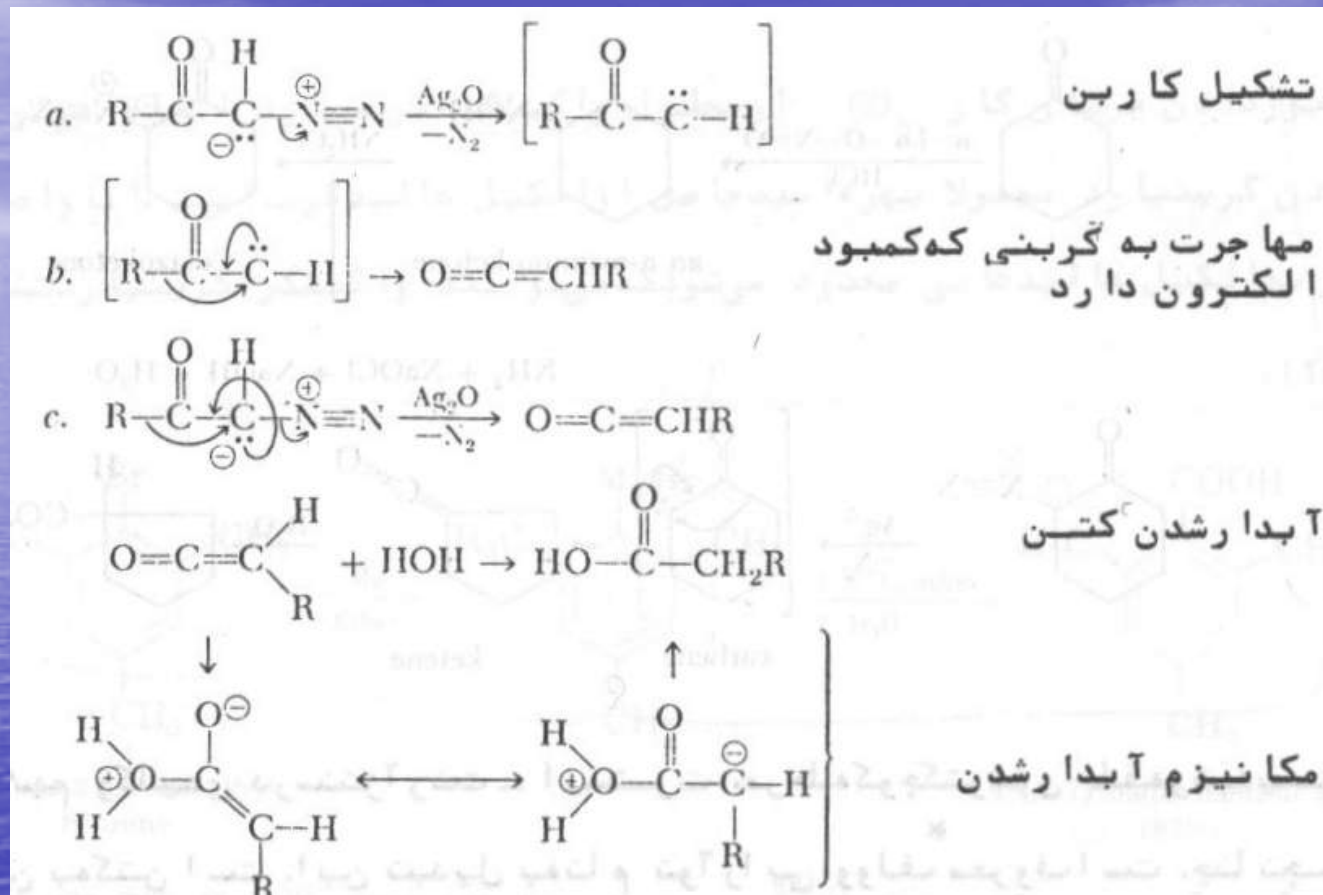
• ادامه :



• دی آزو کتون بدلیل رزونانس از دی آزوآلکانها بسیار پایدارتر است .



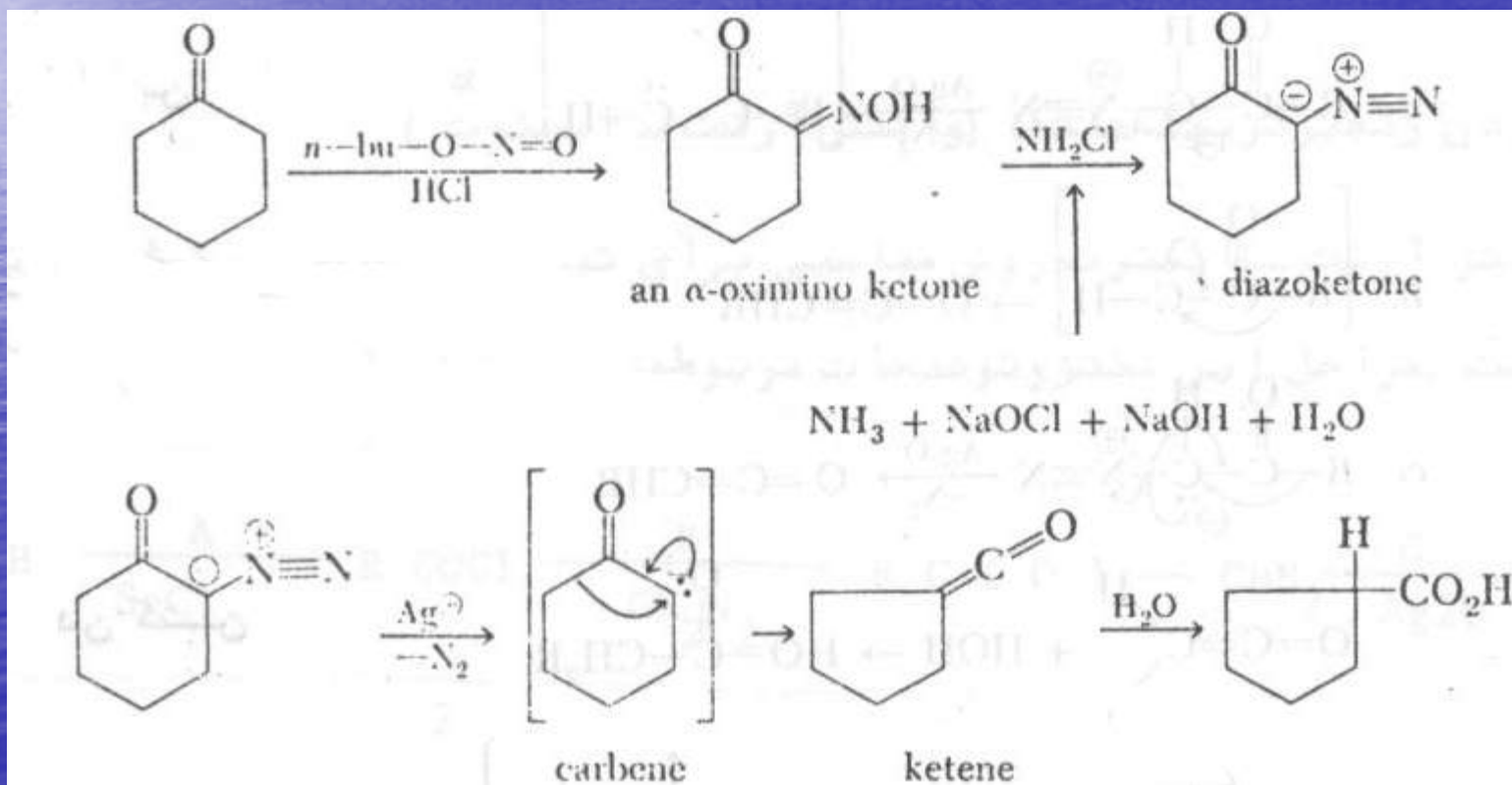
- مرحله C: برای تجزیه دی آزو کتون به کاربن از یون نقره استفاده می شود .



- توضیح: اگر گروه R دارای یک کربن کایرال باشد در محصول نهایی آرایش فضایی آن تغییر نمی کند ، یعنی مهاجرت بصورت کربانیون آزاد انجام نمیشود .

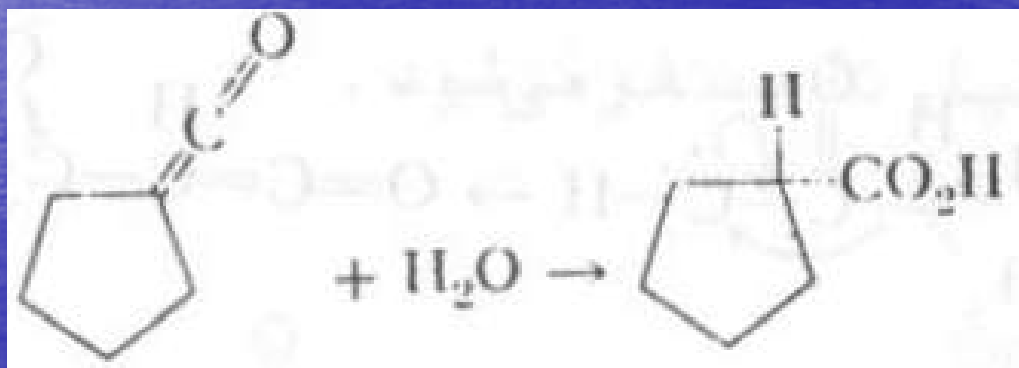
تهیه سیکلوآلکیل کریوکسیلیک اسیدها

- از سیکلوآلکانونها صورت می گیرد .

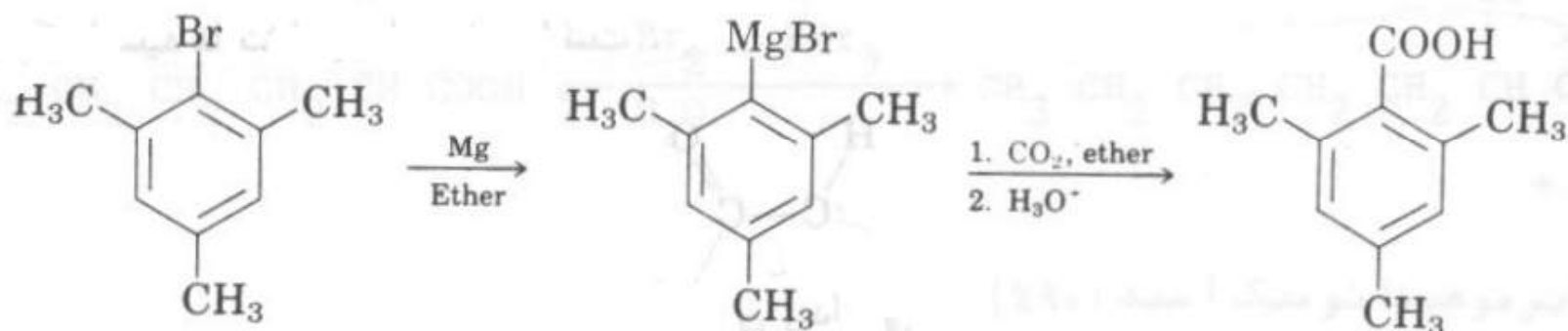


خودآزمایی

- برای تبدیل زیر مکانیزمی پیشنهاد نمائید

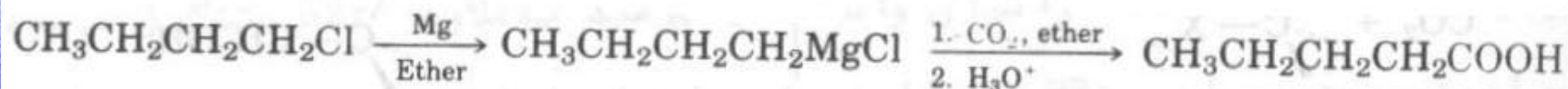


کربوکسیل دار شدن واکنش‌گرهای گرینیارد

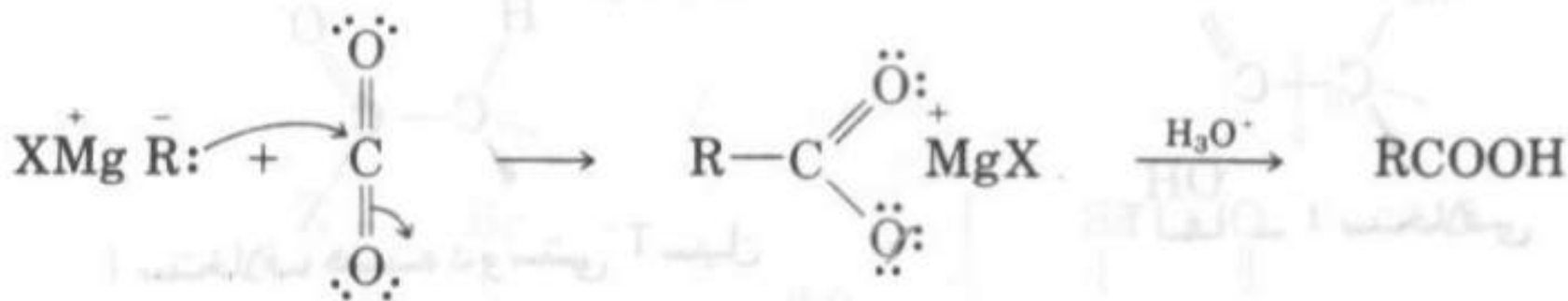


1-Bromo-2,4,6-trimethylbenzene

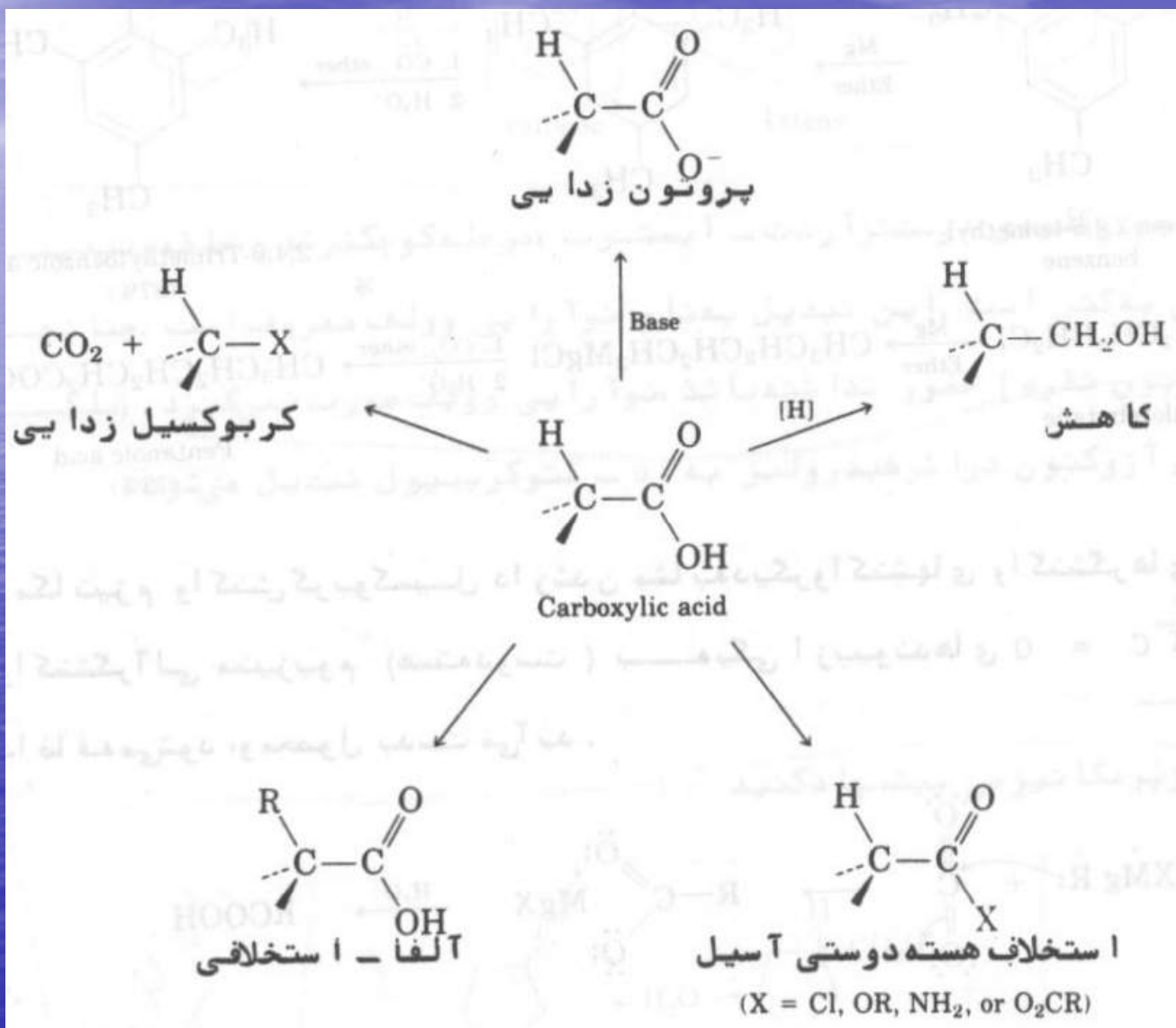
2,4,6-Trimethylbenzoic acid (87%)



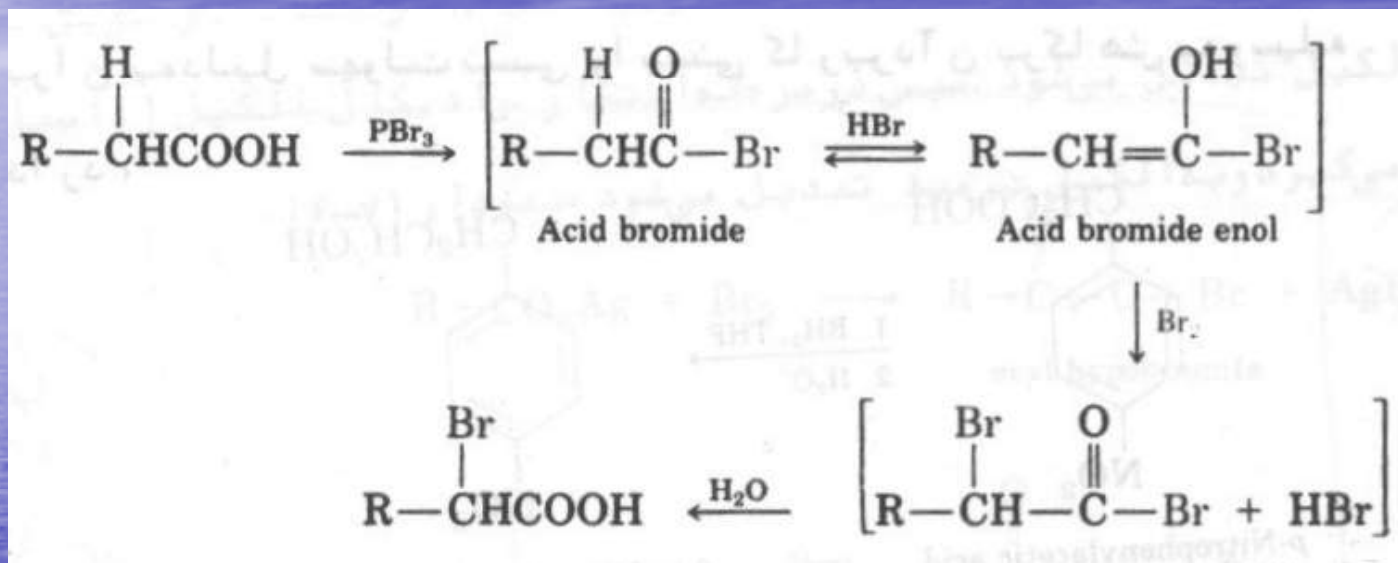
• مکانیسم :



واکنش‌های کاربوکسیلیک اسیدها



- آلفا برم دار شدن کربوکسیلیک اسیدها (هل-ولهارد-زاینسکی) :



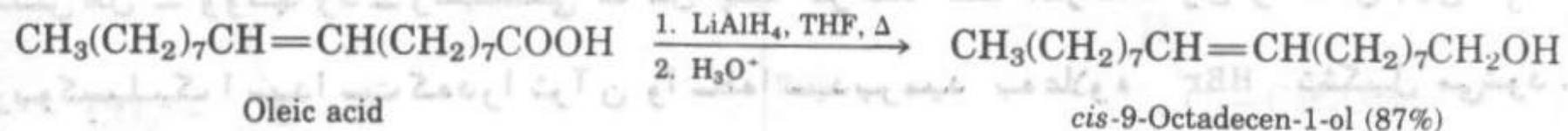
- **مرحله کلیدی** ، یعنی مرحله برم دار شدن انول برومید اسید به همان طریق برم دار شدن کتون انجام می شود .

خودآزمایی

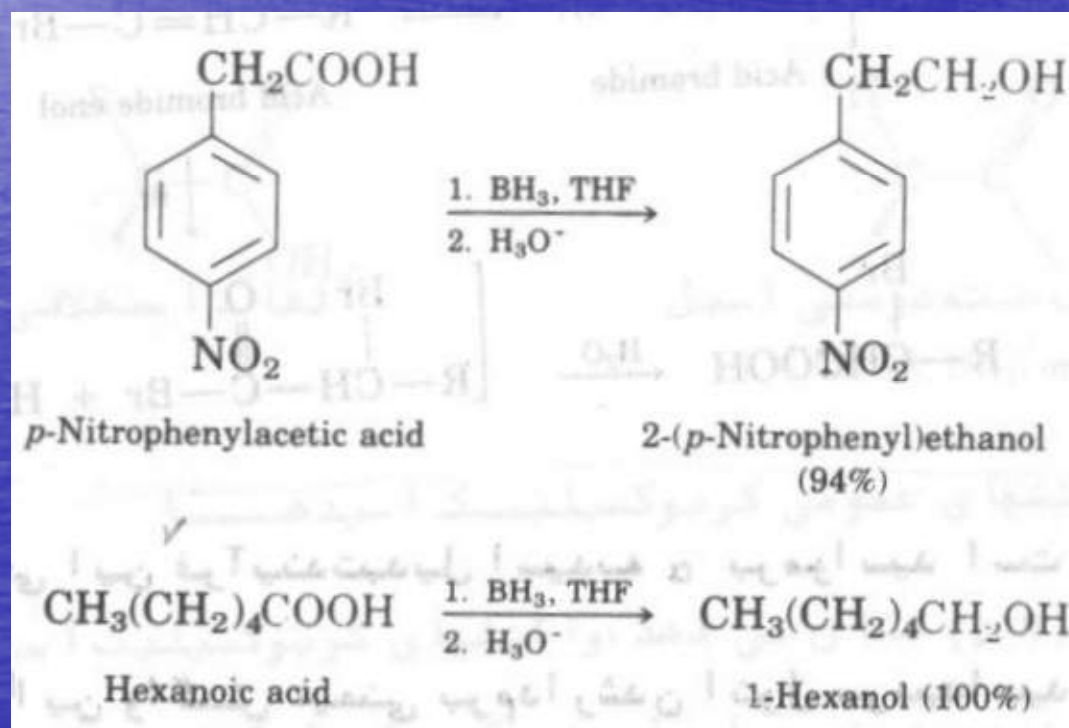
- **جناچه 2- متیل پروپانویک اسید که فعال نوری است از طریق واکنش هل-ولهارد-زلینسکی برم دار شود ، محصول واکنش فعال نوری است یا راسمیک ؟ چرا ؟**

کاهش کاربوکسیلیک اسیدها

• توسط LiAlH_4 :

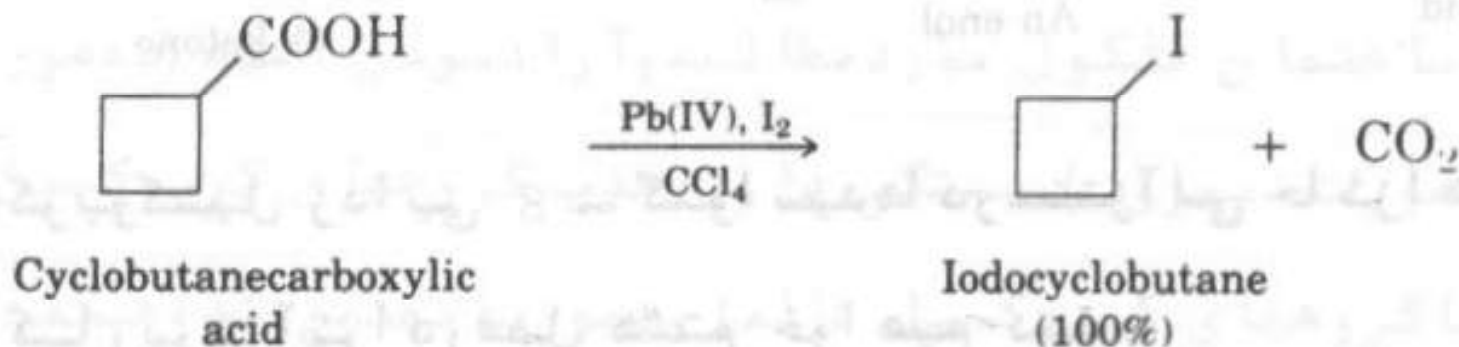
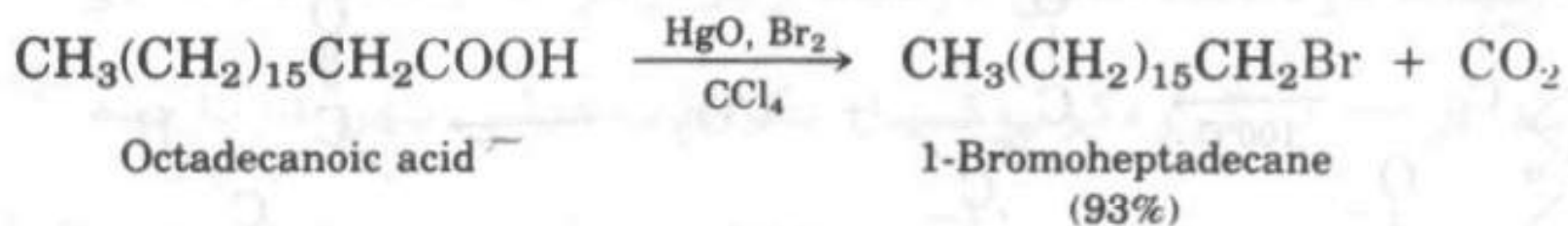


• توسط BH_3 :



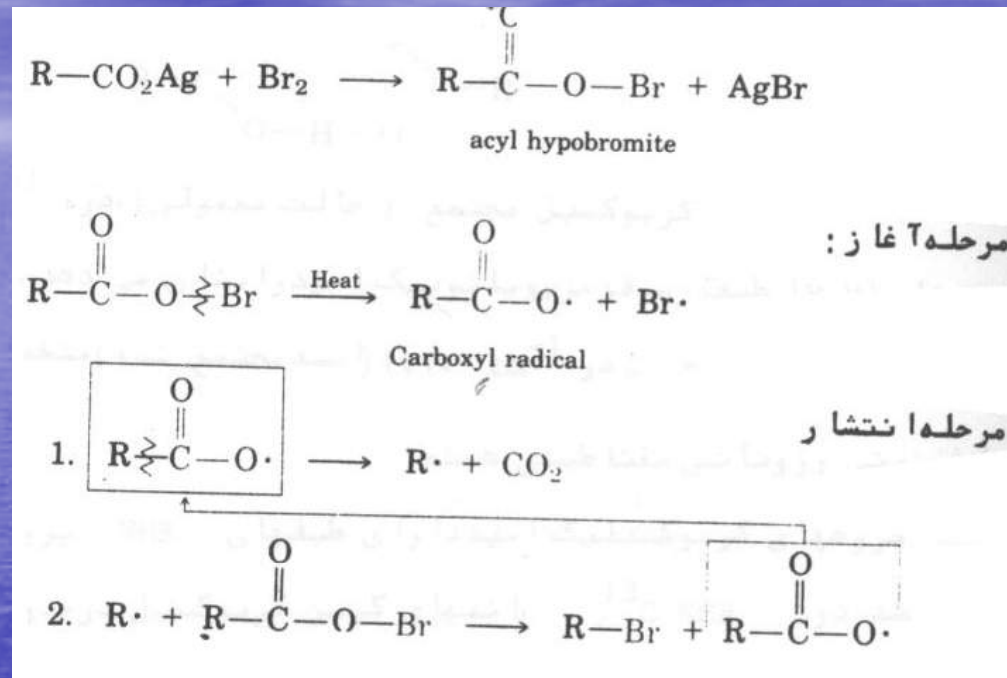
کربوکسیل زدایی کاربوکسیلیک اسیدها

• واکنش هانس – دیگر

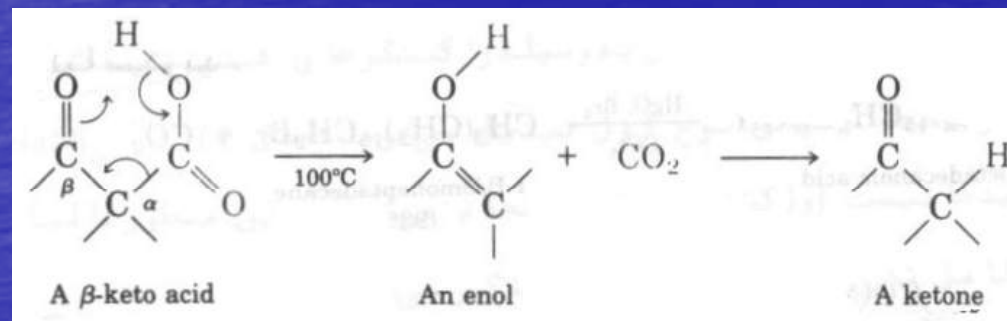


• ادامه..

• مکانیسم واکنش هانس – دیکر



• دومین روش کربوکسیلزدایی:

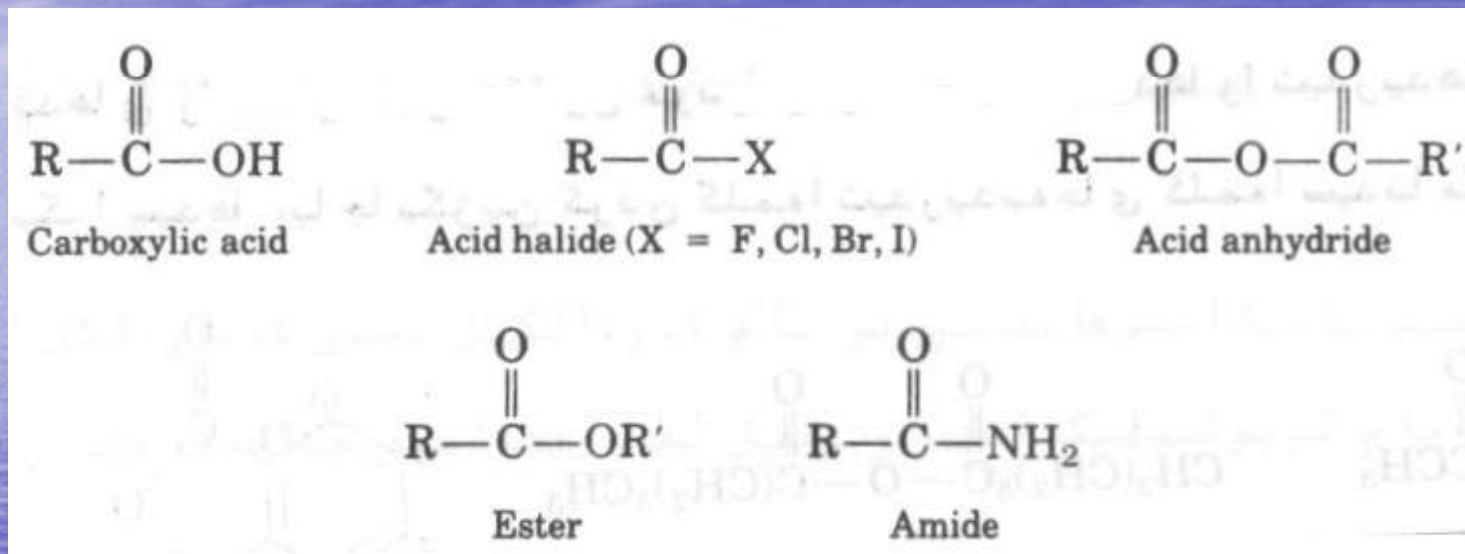


• فصل هفتم

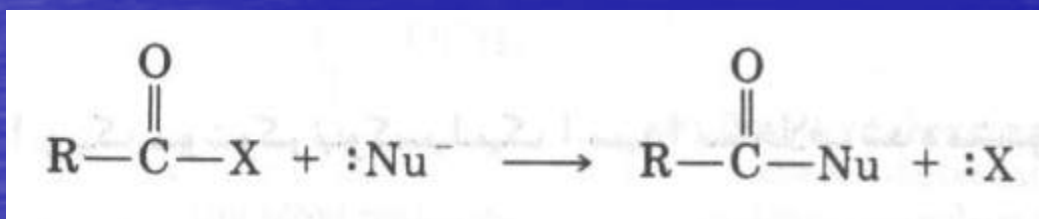
• مشتقات کاربوکسیلیک اسیدها

مشتقات کربوکسیلیک اسیدها

- دارای گروه آسیل متصل به یک اتم الکترون‌گاتیو هستند.

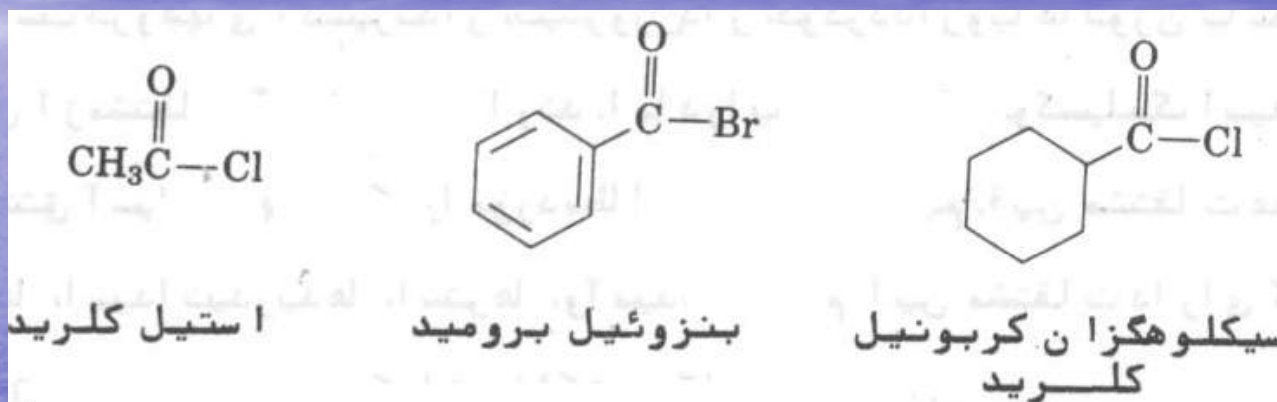


- واکنش عمومی آنها استخلاف هسته دوستی آسیل است.

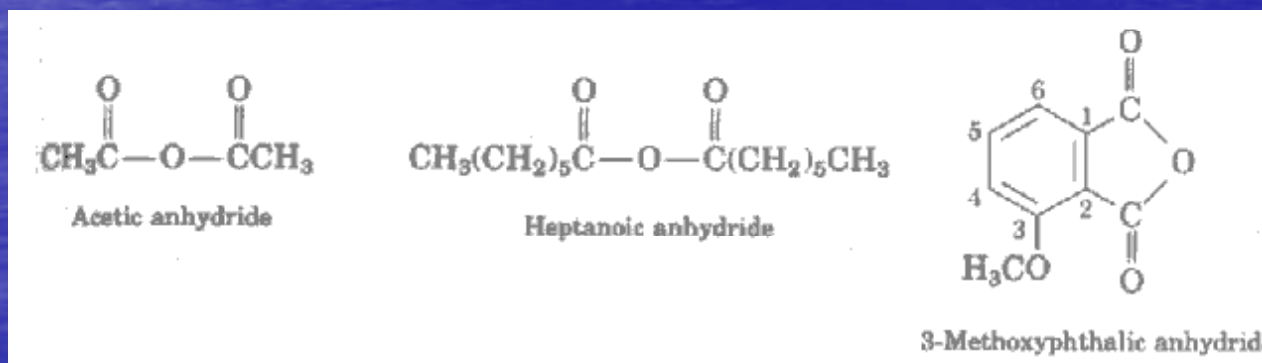


نامگذاری

- اسیدهای آنها : نام گروه آسیل از نام اسید گرفته شده و سپس پسوند "ایل" آورده می شود .

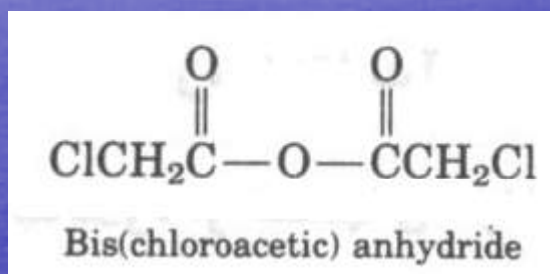


- اسید انیدرید : انیدریدهای متقارن با جایگزین کردن "انیدرید" بجا کلمه اسید ، نامگذاری می شوند .

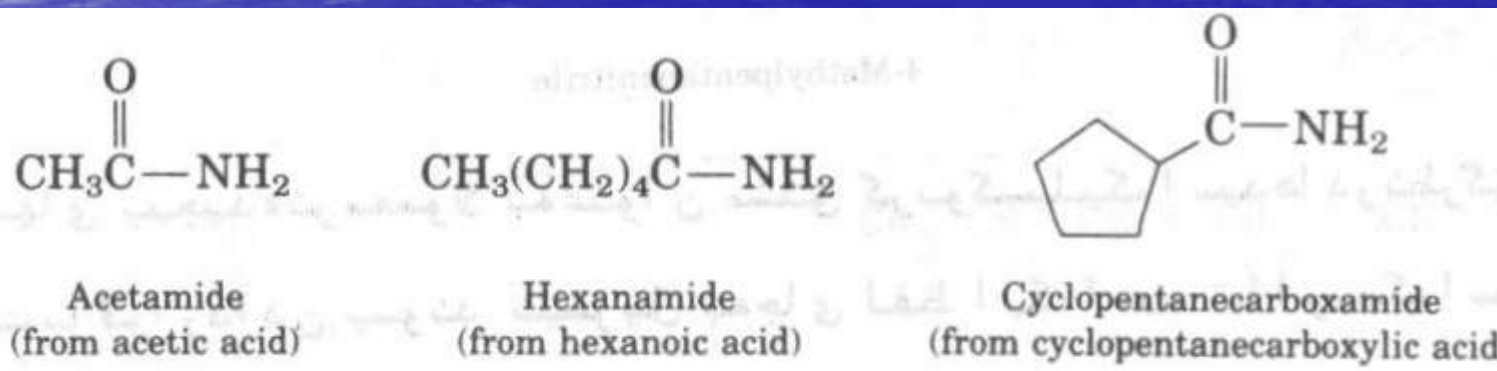


• ادامه...

• چنانچه انیدرید از یک مونوکربوکسیلیک اسید مشتق شده باشد ، با اضافه کردن پسوند بیسبه نام اسید نامگذاری می گردد .

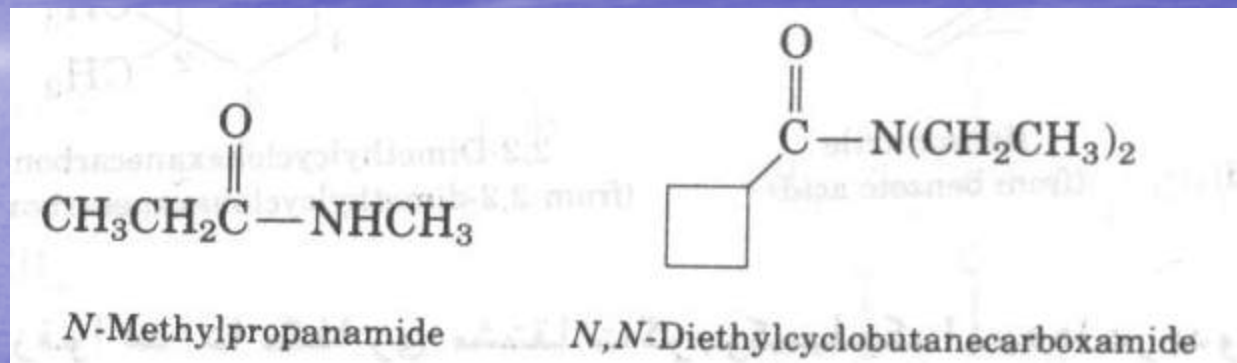


• **آمیدها:** اگر گروه NH_2 - در آنها استخلاف نشده باشد . پسوند آمید بجای اوئیک اسید می آورند .

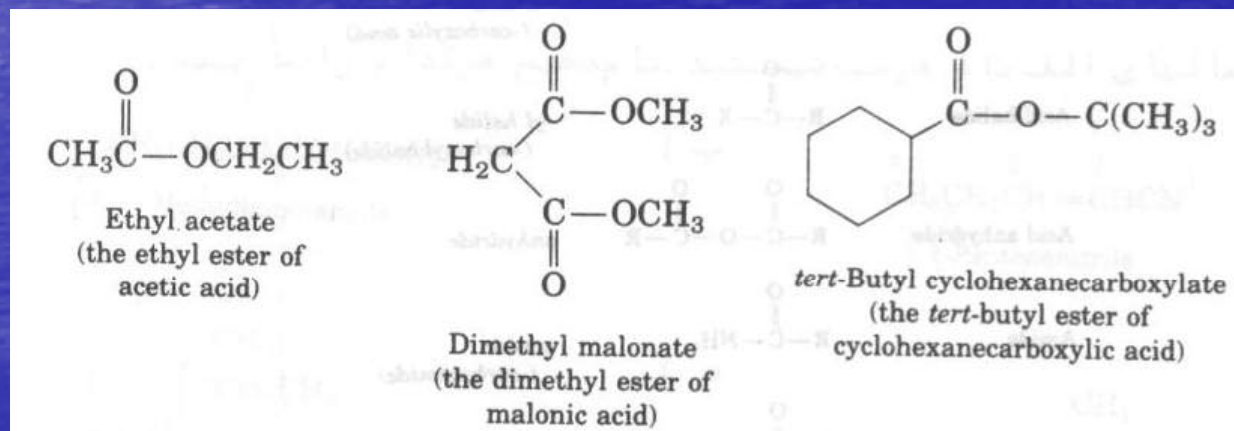


• ادامه ...

• چنانچه نیتروژن استخلاف شده باشد ، ابتهه گروههای استخلا شده
وسپس نام آمید را می آورند .



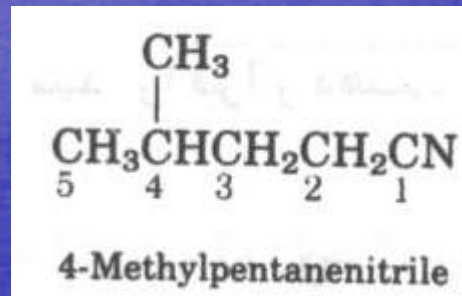
• **استرها** : نام گروه آلکیل از نام الکل مربوطه مشتق می شود
وسپس نام اسید را با تبدیل اوئیک اسید به “آت” می آورند .



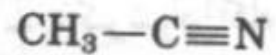
• ادامه...

• **نیتریلها:** دارای گروه عاملی CN هستند .

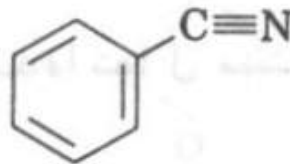
• آلکان نیتریل های غیرحلقوی را با آوردن پسوند نیتریل به آخر نام آلکان نامگذاری می کنند . به اتم کربن گروه عامل شماره 1 اتلاق می گردد .



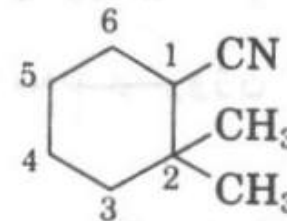
• نیتریلهای پیچیده تر بعنوان مشتق کربوکسیلیک اسید با تبدیل پسوند اوئیک اسید به نیتریل نامگذاری می نمایند .



Acetonitrile
(from acetic acid)



Benzonitrile
(from benzoic acid)



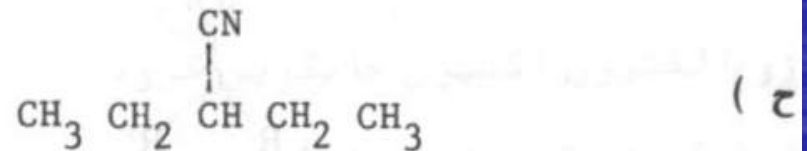
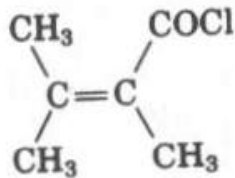
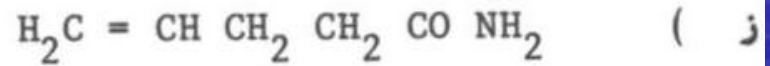
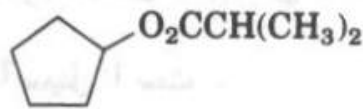
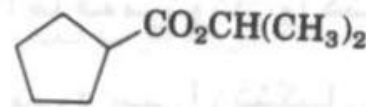
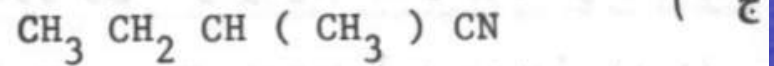
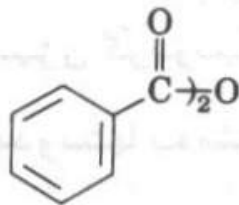
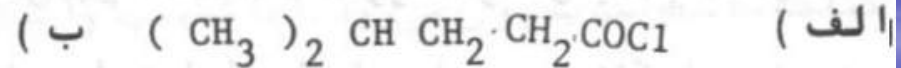
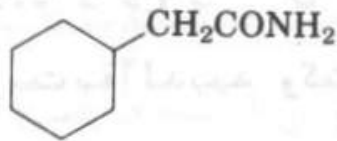
2,2-Dimethylcyclohexanecarbonitrile
(from 2,2-dimethylcyclohexanecarboxylic acid)

جدول نامگذاری مشتقات کربوکسیلیک اسیدها

گروه عاملی	ساختار	پسوند
Carboxylic acid	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	-ic acid (-carboxylic acid)
Acid halide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$	-yl halide (-carbonyl halide)
Acid anhydride	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	anhydride
Amide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	-amide (-carboxamide)
Ester	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$	-ate (-carboxylate)
Nitrile	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	-onitrile (-carbonitrile)

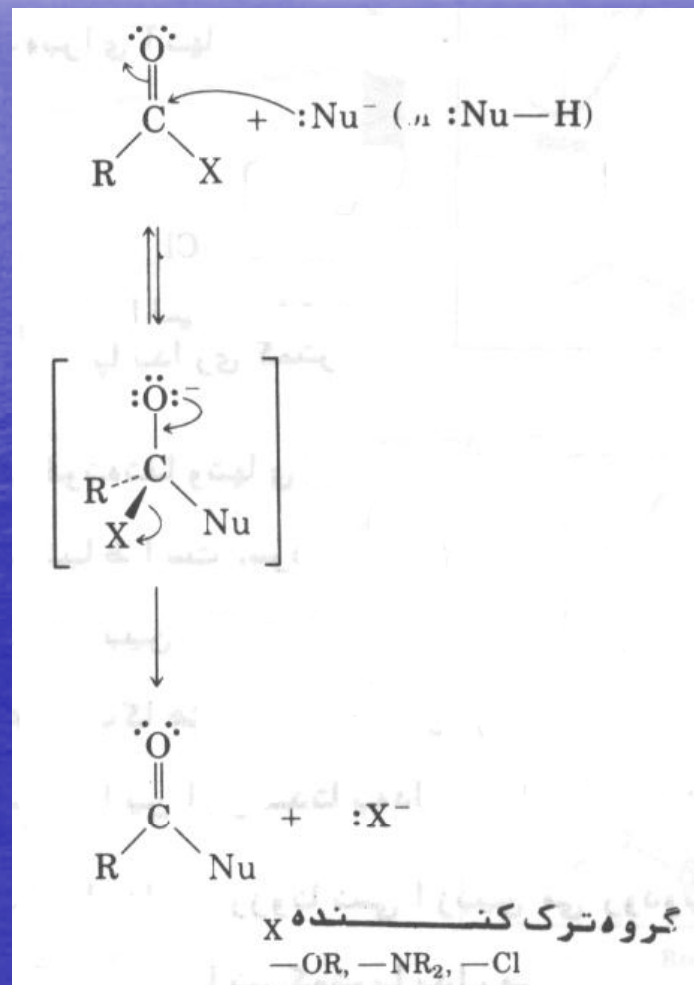
خودآزمایی

• اسامی IUPAC هریک از ترکیبات زیر را بنویسید :

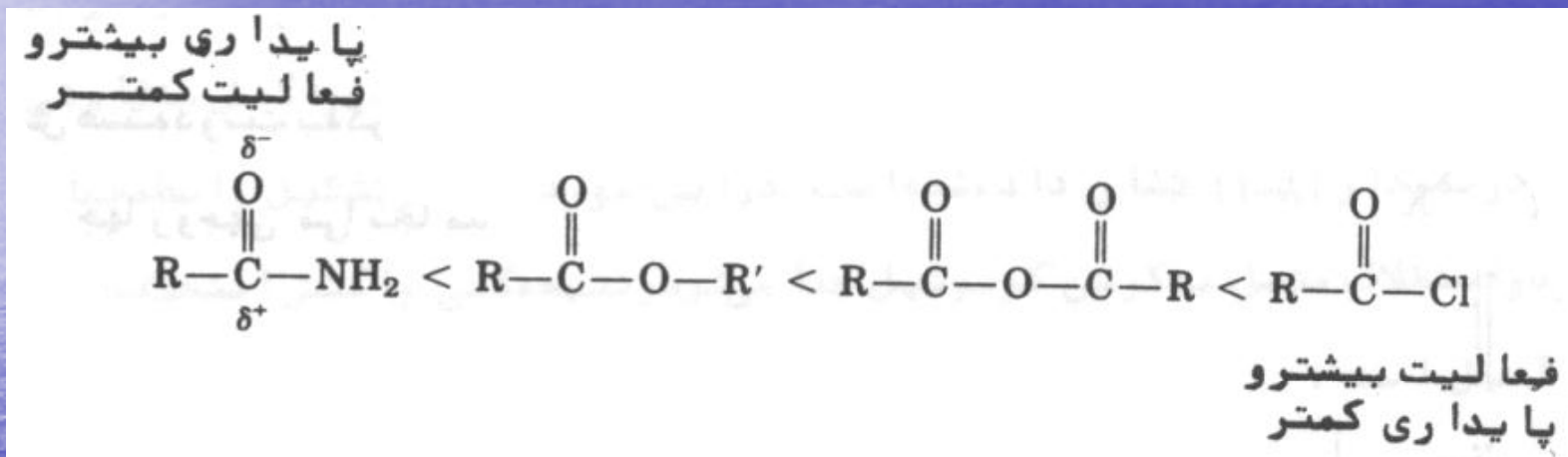


واکنش‌های استخلاف هسته دوستی آسیل

- مکانیسم کلی: افزایش و سپس حذف می باشد.

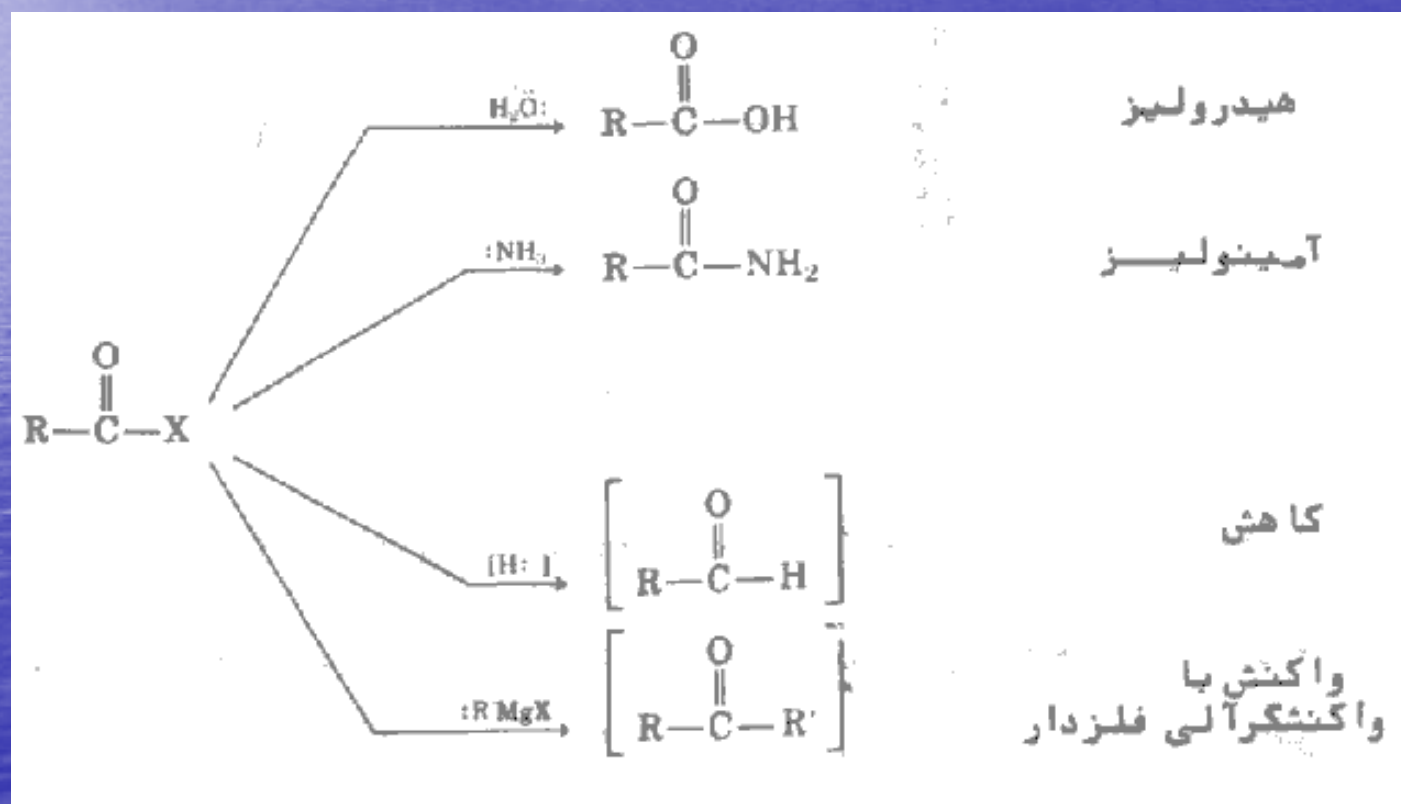


پایداری نسبی مشتقات کربوکسیلیک اسیدها



- یکی از نتایج اثرات تفاوت فعالیت : تبدیل یک مشتق اسید با پایداری کمتر به مشتق پایدارتر امکانپذیر است .

واکنش‌های عمومی مشتقات کربوکسیلیک اسیدها

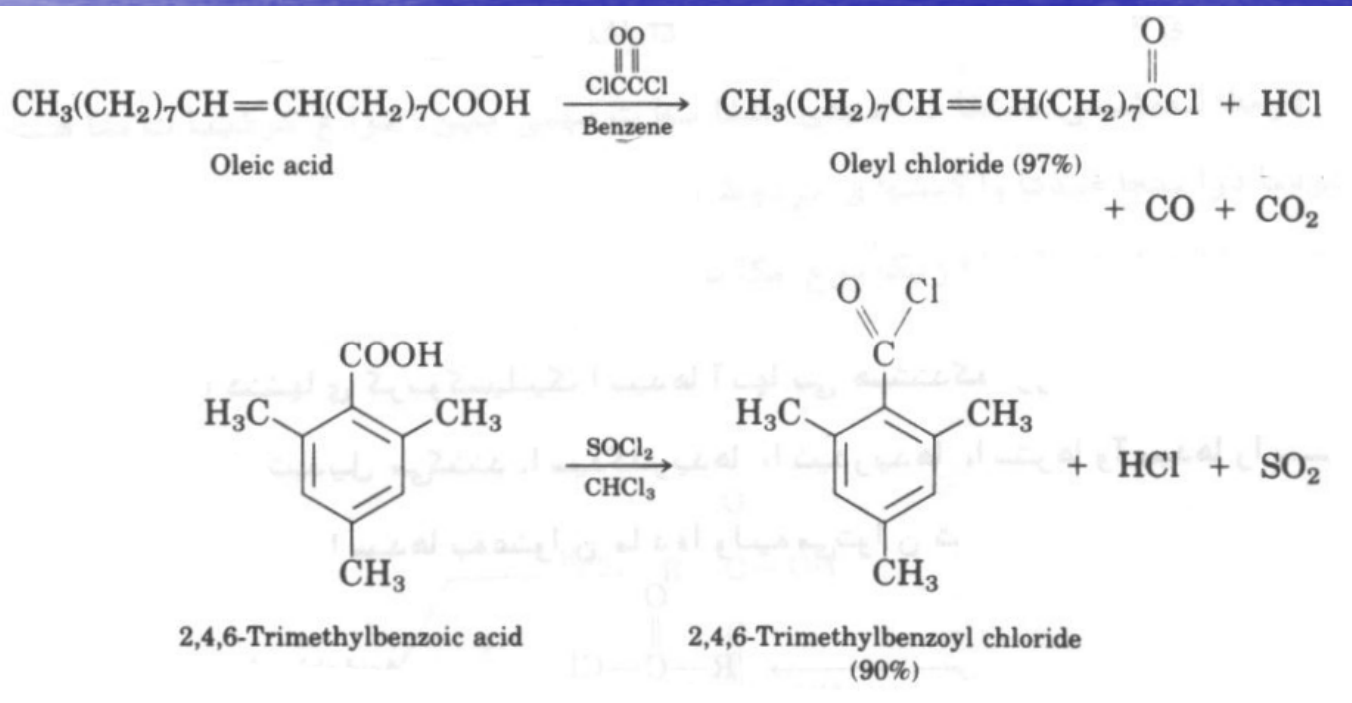


تهیه مشتقات کربوکسیلیک اسیدها

• همگی را از ماده اولیه کربوکسیلیک اسید مربوطه می توان تهیه نمود .

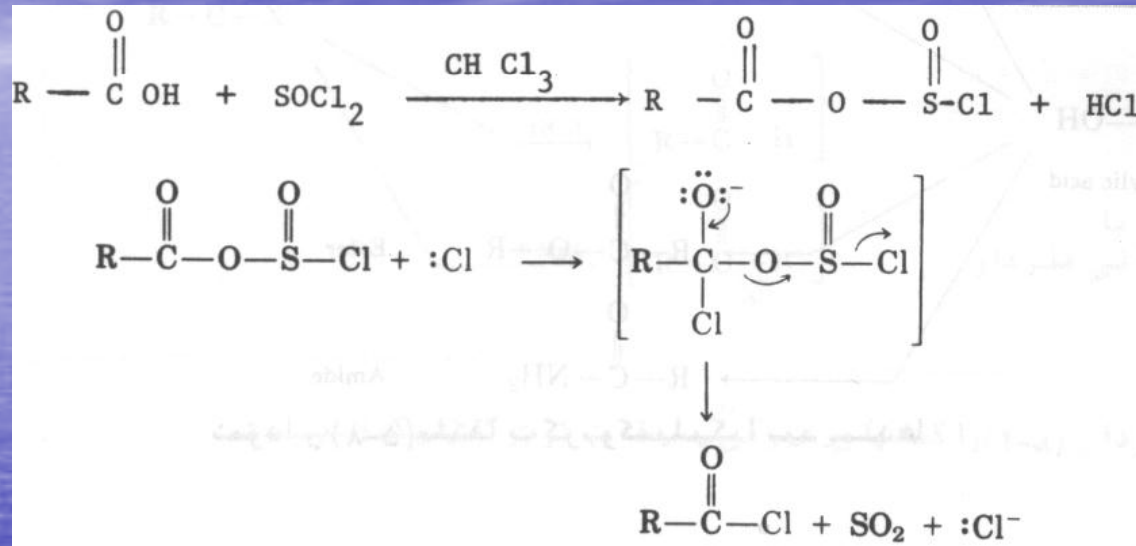
• اسید کلریدها : از واکنش ClCOCl , PCl_3 , SOCl_2

• با کربوکسیلیک اسیدها براحتی تهیه می شوند .

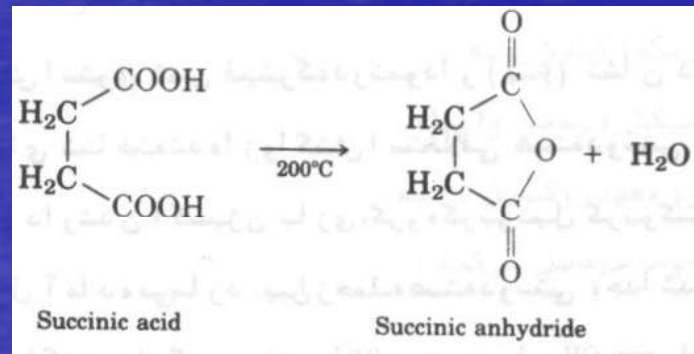


مکانیسم

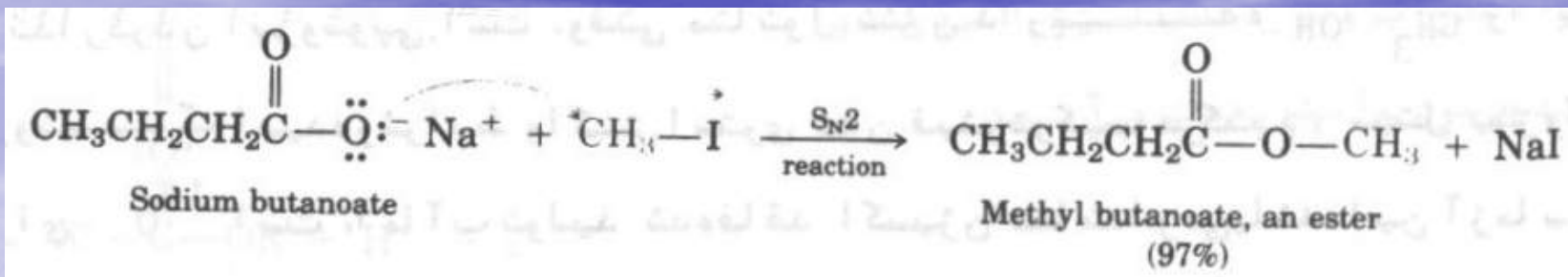
- این واکنش‌ها از طریق هسته دوستی آسید انجام می‌شوند.



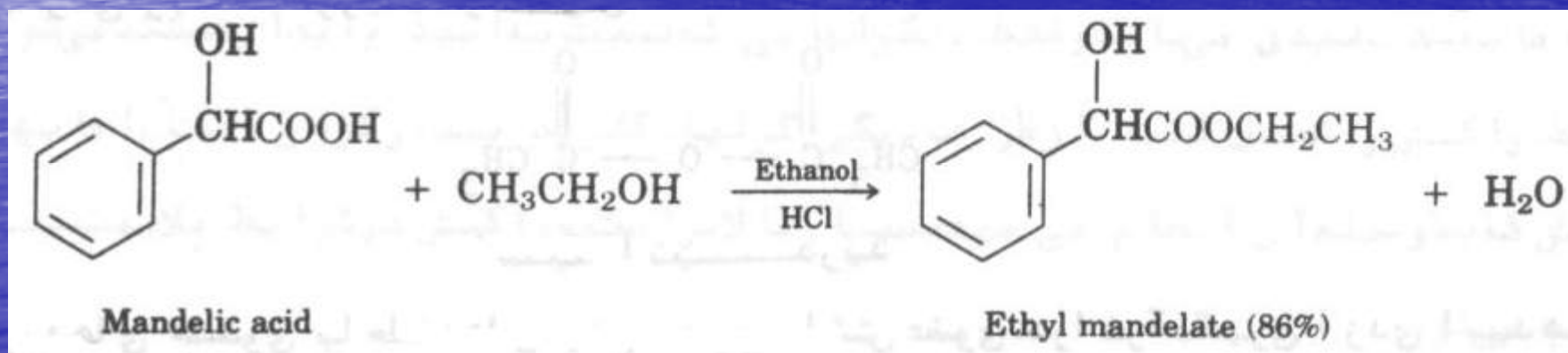
- اسید انیدرید: معمولاً اثر حذف آب از دو مولکول اسید تهیه می‌شوند.



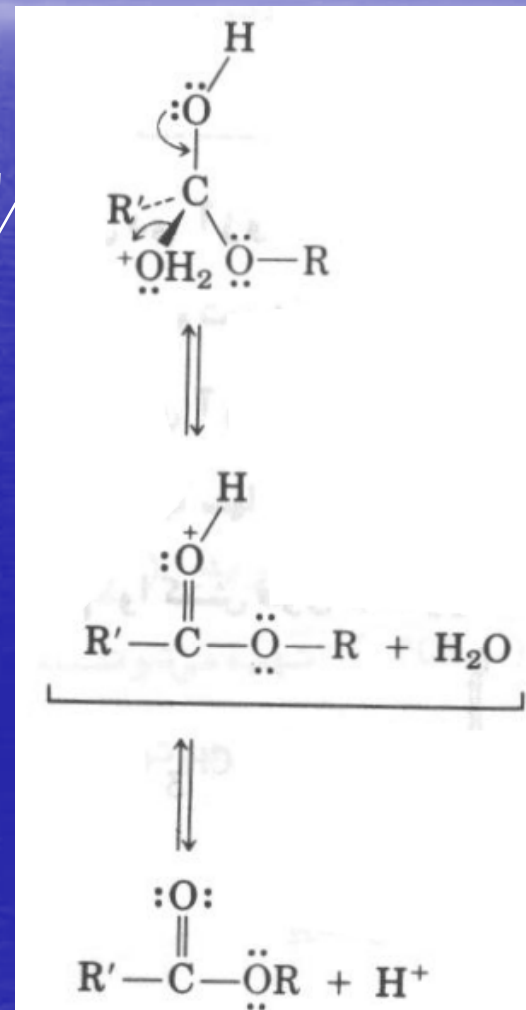
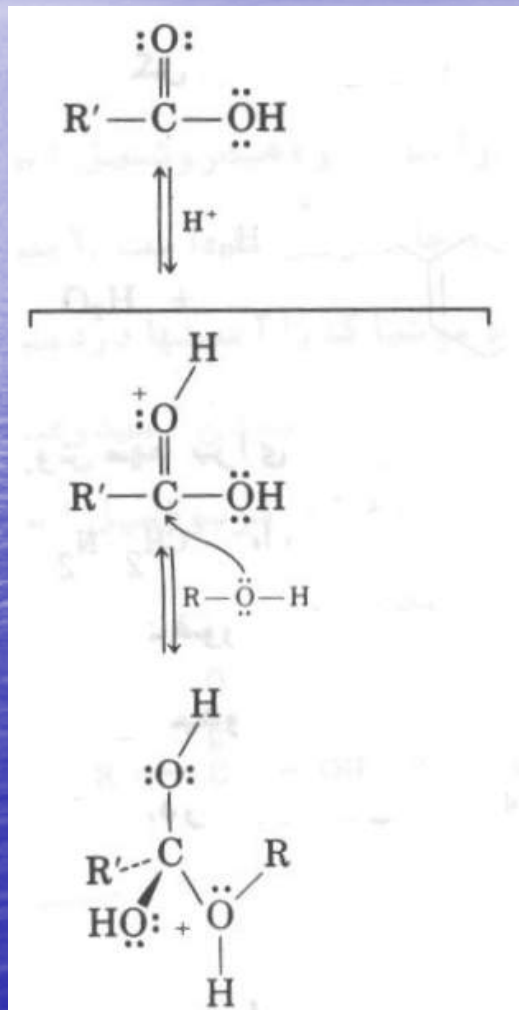
• تهیه استرها : آلکیل دار کردن نمک کربوکسیلیک اسیدها



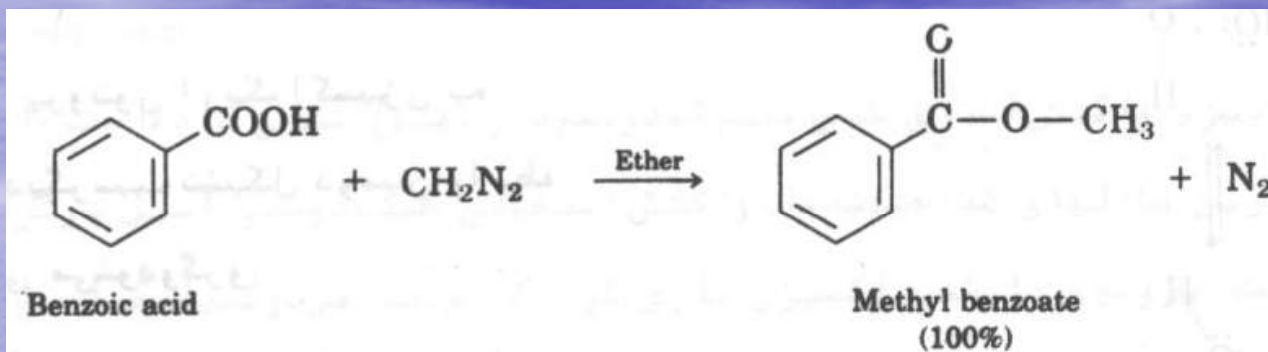
• واکنش مسقیم کربوکسیلیک اسیدها با الکل ها در حضور اسید معدنی . بایستی ضمن ریفاکس استر را خارج نموده تا واکنش کامل گردد .



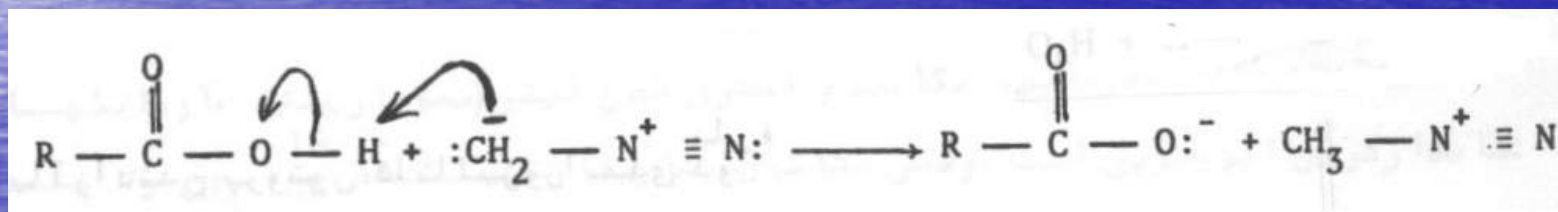
- مکانیسم واکنش الکل‌های نوع اول و دوم با کربوکسیلیک اسیدها (این مکانیسم توسط ایزوتوپ سنگین اکسیژن اثبات گردیده است).



• تهیه متیل استر با استفاده از دی آزو متان :

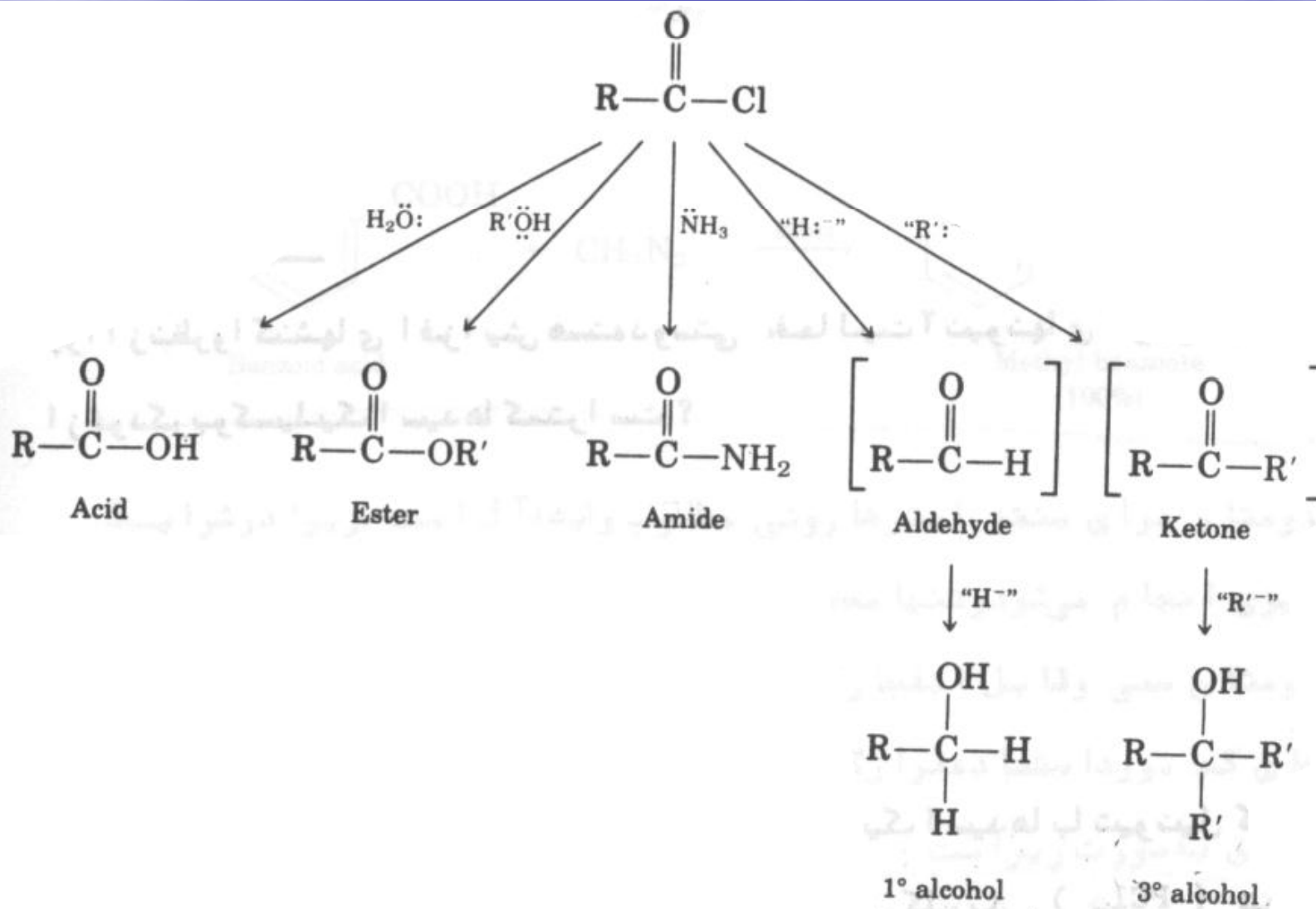


• مکانیسم آن عبارتست از :



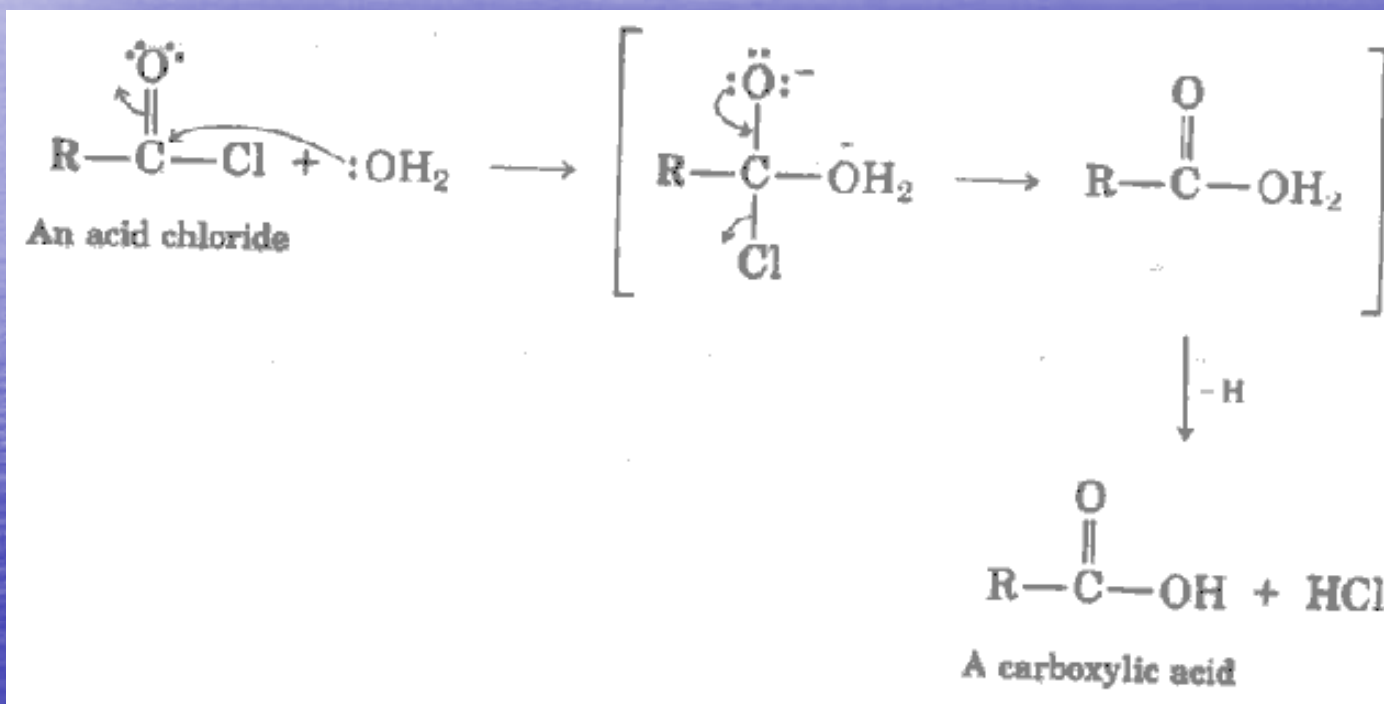
اسید هالیدها

- قبلاً روش تهیه آنها توضیح داده شده است .
- واکنشهای اسید هالیدها :
- واکنش آسیلاسیون فریدل کرافتس قبلاً توضیح داده شده است .
- واکنشهای استخلافی هسته دوستی آنها در اسلاید بعد آمده است .



هیدرولیز مشتقات کربوکسیلیک اسید

- **تعریف :** مشتقات کربوکسیلیک اسید ترکیباتی هستند که در اثر واکنش با آب کربوکسیلیک اسیدها را آزاد می نمایند .

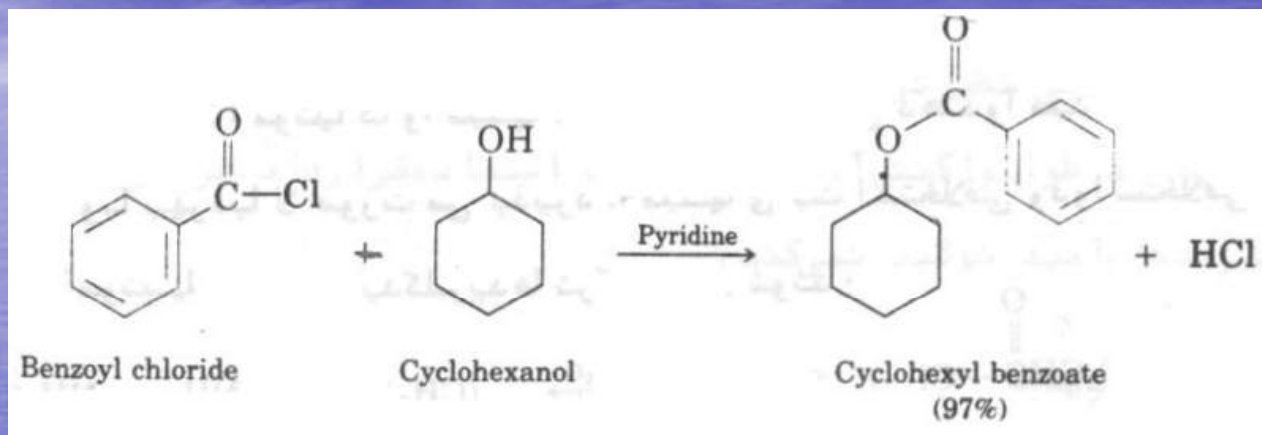


- در مورد اسید هالیدها ، برای حذف هیدر اسید حاصل واکنش در پیریدین انجام می گیرد .

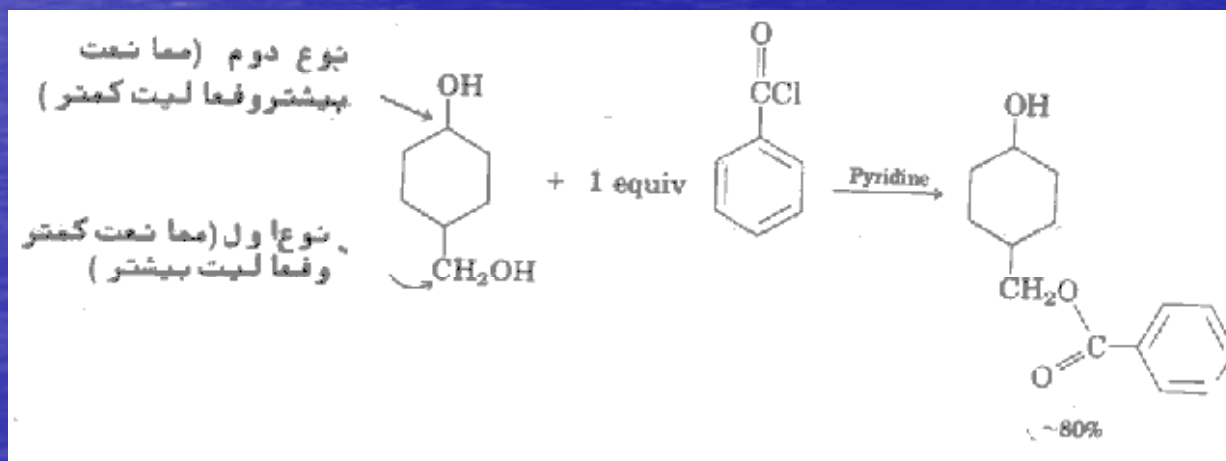
استفاده از اسید هالیدها در روش غیر مسقیم

تهیه استرها و آمیدها

- تهیه استرها :

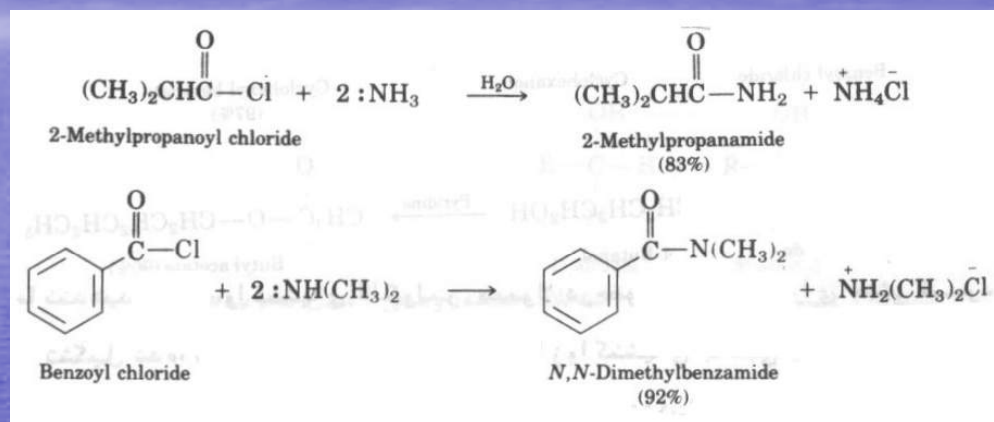


- هرچه الکل حجیمتر (نوع بالاتر) باشد این واکنش از سرعت کمتری برخوردارست . مثال :

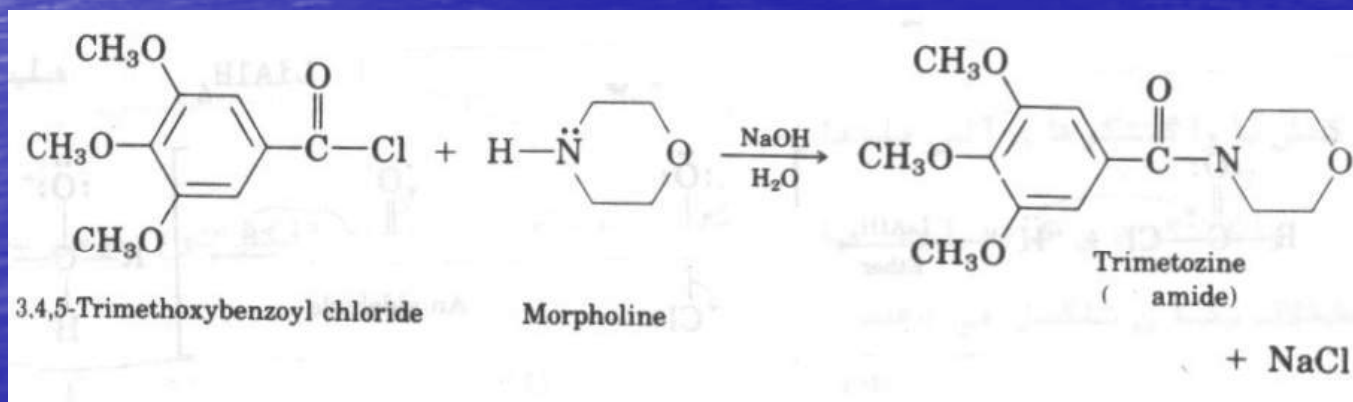


آمینولیز

- آمین های یک و دو استخلافی سریعا در حد سرعت آمونیاک با اسید کلریدها واکنش می دهند .



- در سنتز آمید می توان یک اکی والان آمین و یک اکی والان باز ارزان قیمت اضافه نمود .

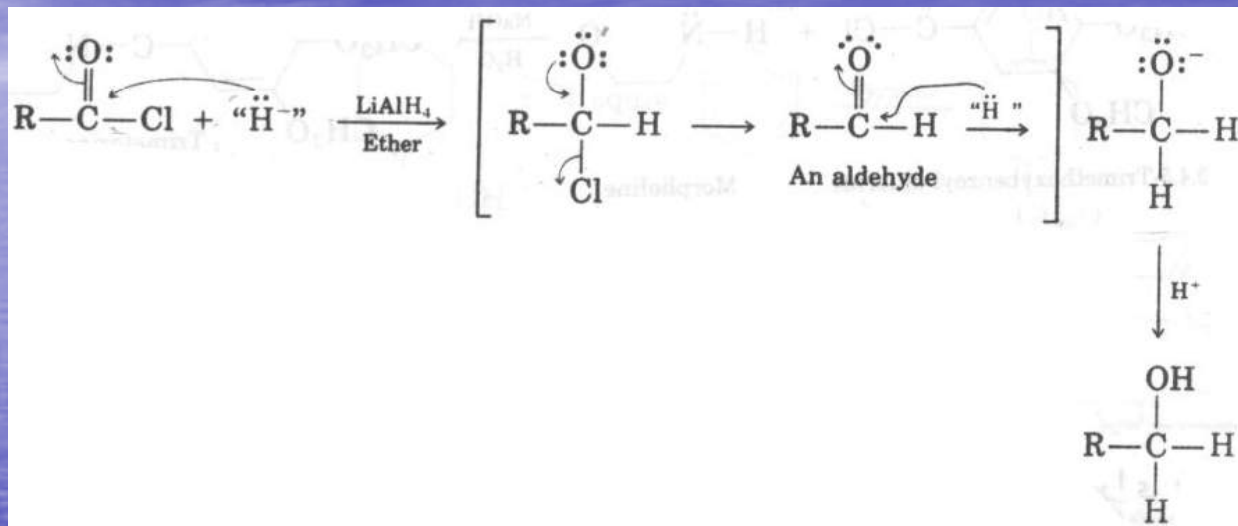


خود آزمایی

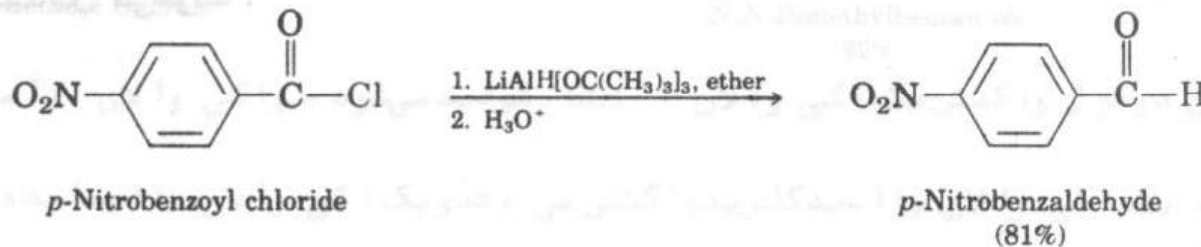
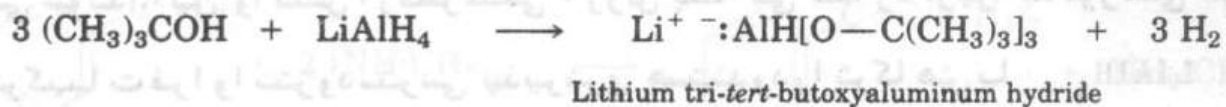
- آمین های سه استخلافی را می توان به جای سود برای خنثی کردن اسید ایجاد شده بکاربرد . چرا تری اتیل آمین نمی تواند امید تولید کند ؟

کاهش اسید کلریدها

- توسط کاهش با LiAlH_4 به الکل نوع اول تبدیل می شود

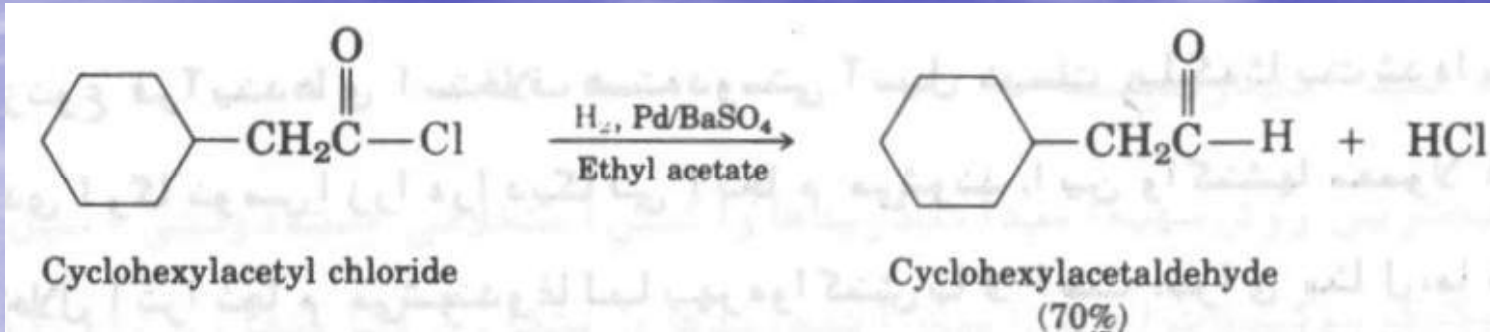


- با واکنشگر ملایمتر منجر به جداسازی آلدهید می گردد .

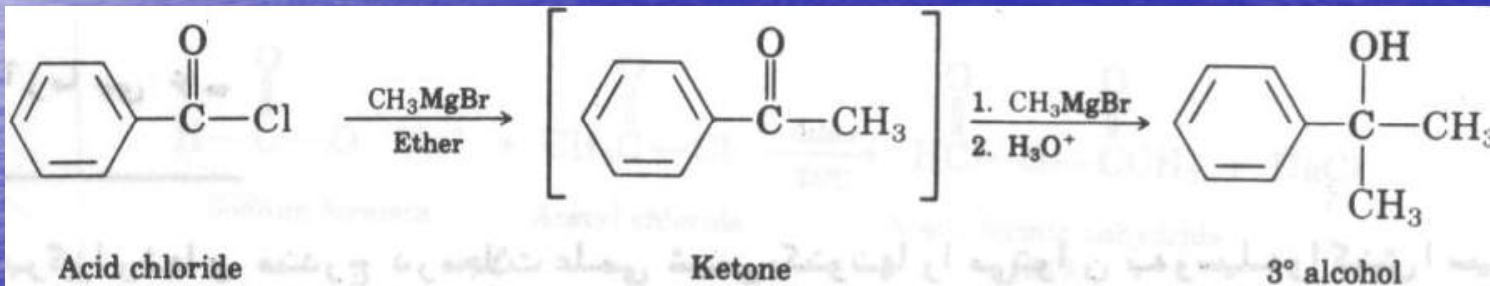


کاهش روز نموند

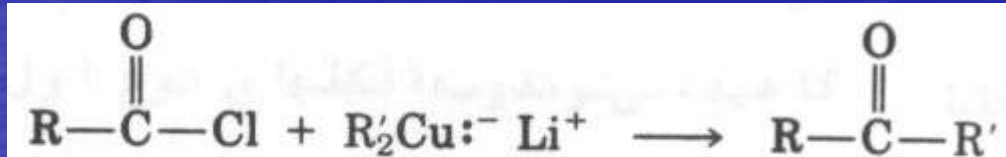
- در شرایط هیدروژن دار شدن کاتالیتیکی انجام می شود .



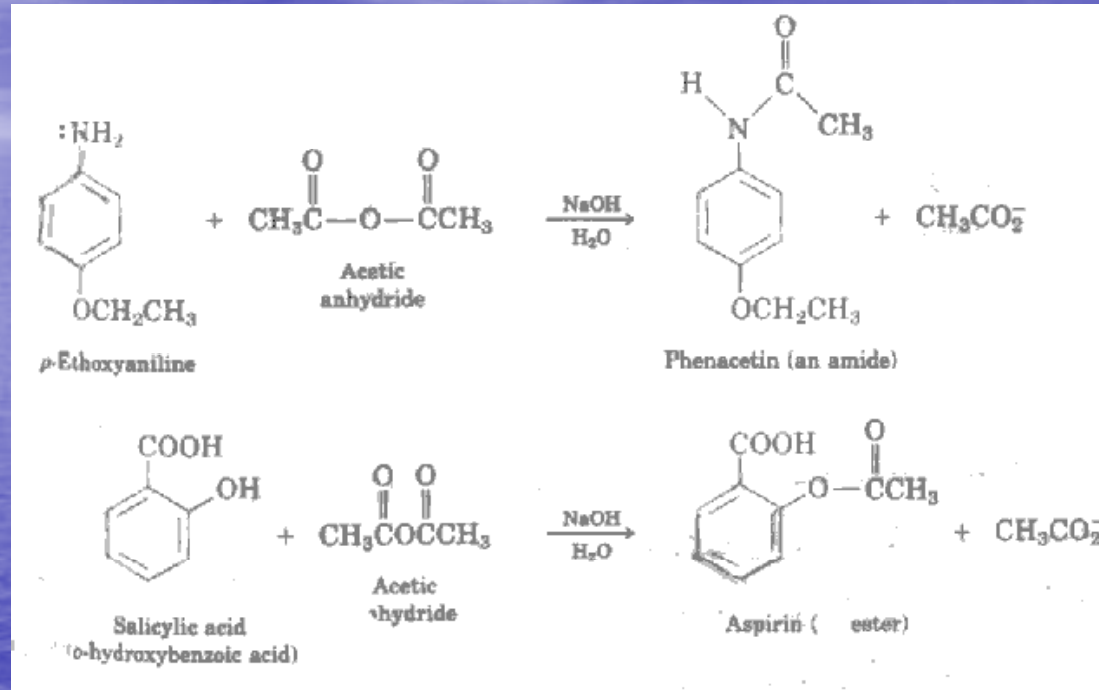
- واکنش با واکنشگر گرینیار :



- با دی ارگانو مس :



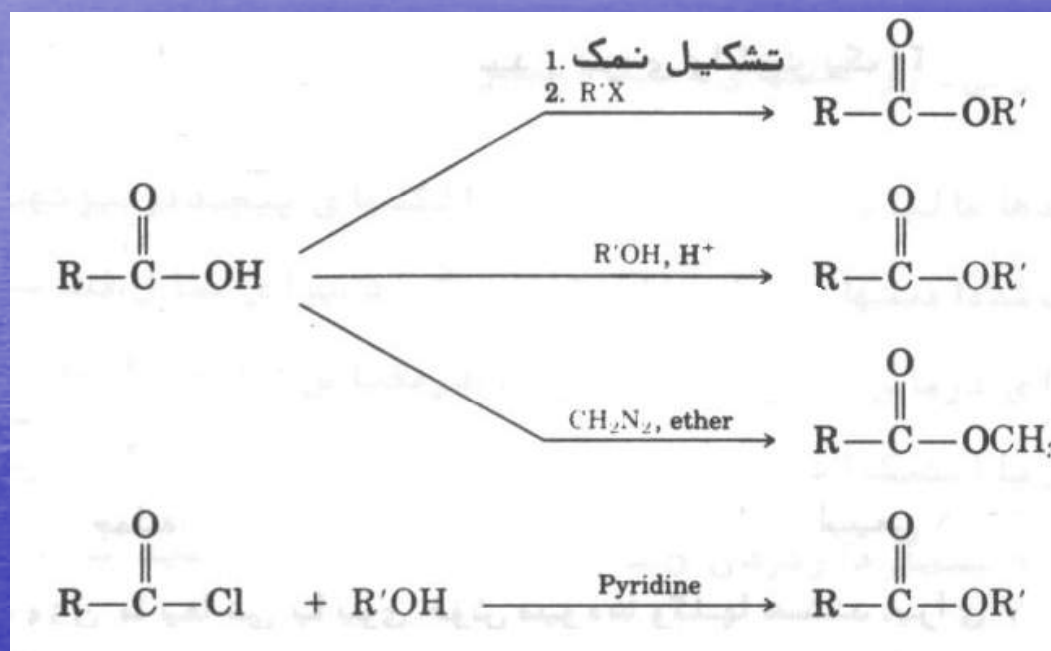
- استیک انیدرید غالباً برای تهیه استرهای الکلهای پیچیده و تهیه استامیدهای استخلاف شده آمین ها بکار می روند .



- خودآزمایی :
- چرا یک اکیوالان باز برای واکنش یک اکیوالان آمین با یک اکیوالان انیدرید کافی است ؟

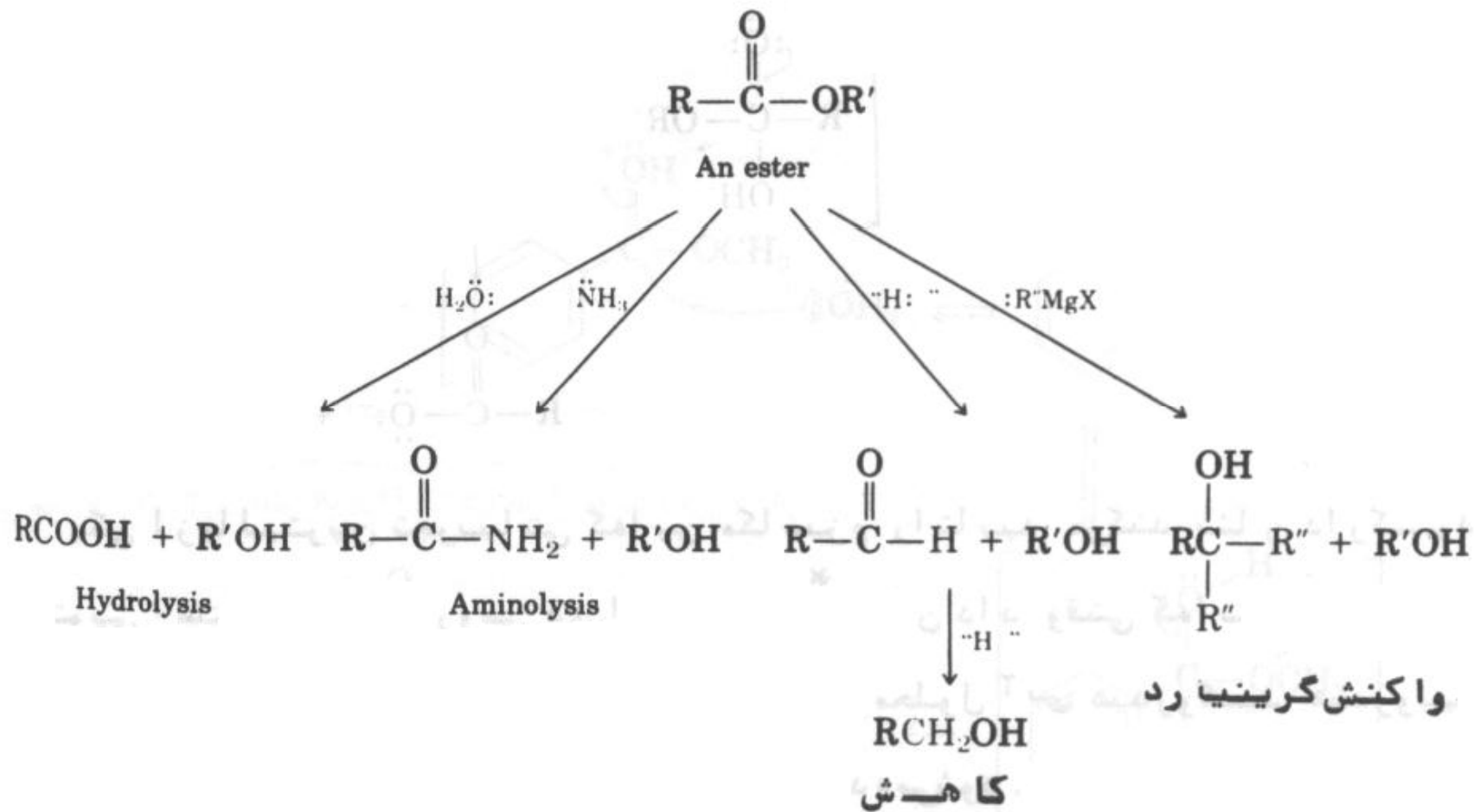
استرها

- از مهمترین و فراوانترین ترکیبات طبیعی هستند .
- تهیه استرها :



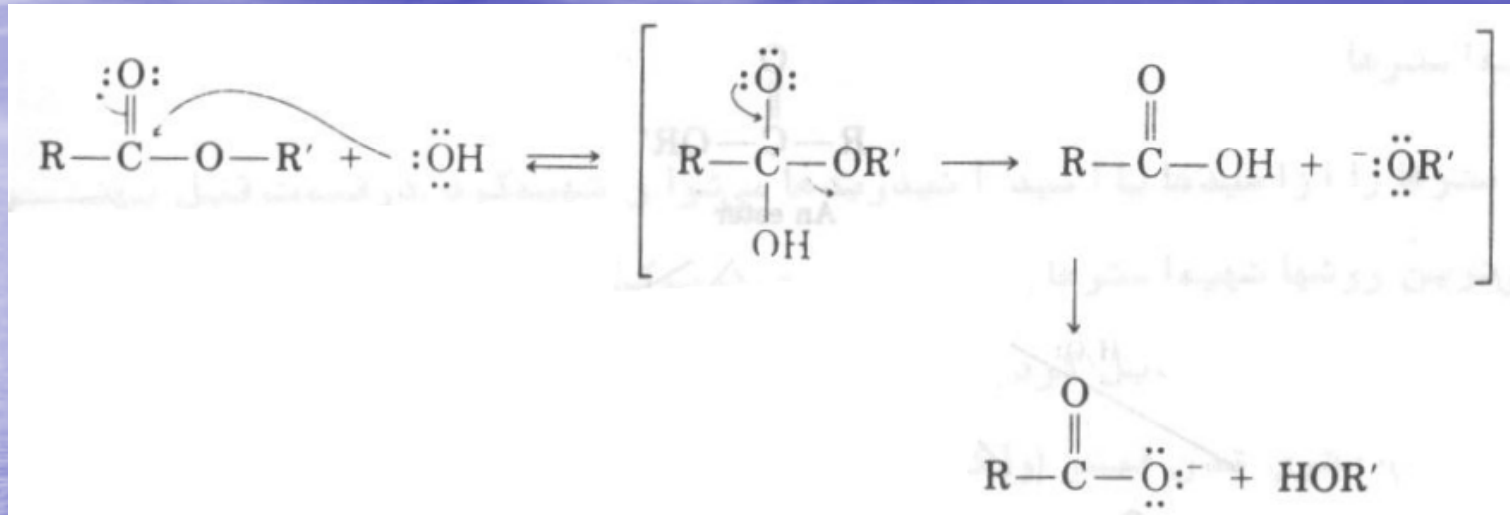
- واکنش های استرها : با مشتقات اسید دیگر مشابه است ، اما فعالیت آنها نسبت به هسته دوستها از اسیدکلریدها وانیدریدها کمتر است .

بعضی از واکنشهای استرها

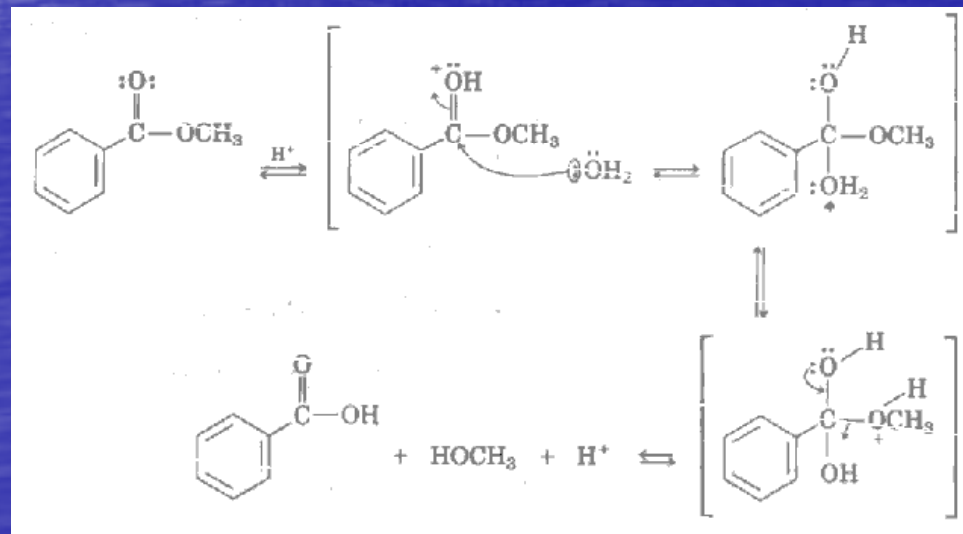


هیدرولیز استرها

• مکانیسم بازی :



• مکانیسم اسیدی :

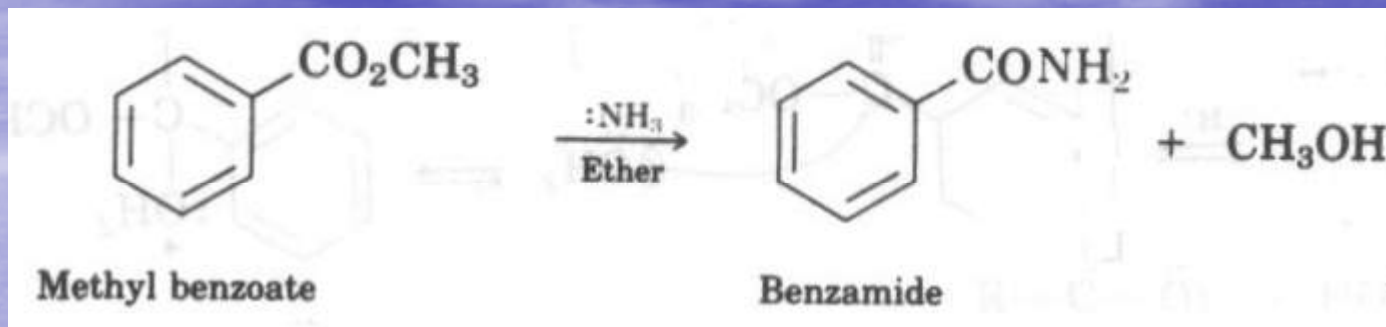


خودآزمایی

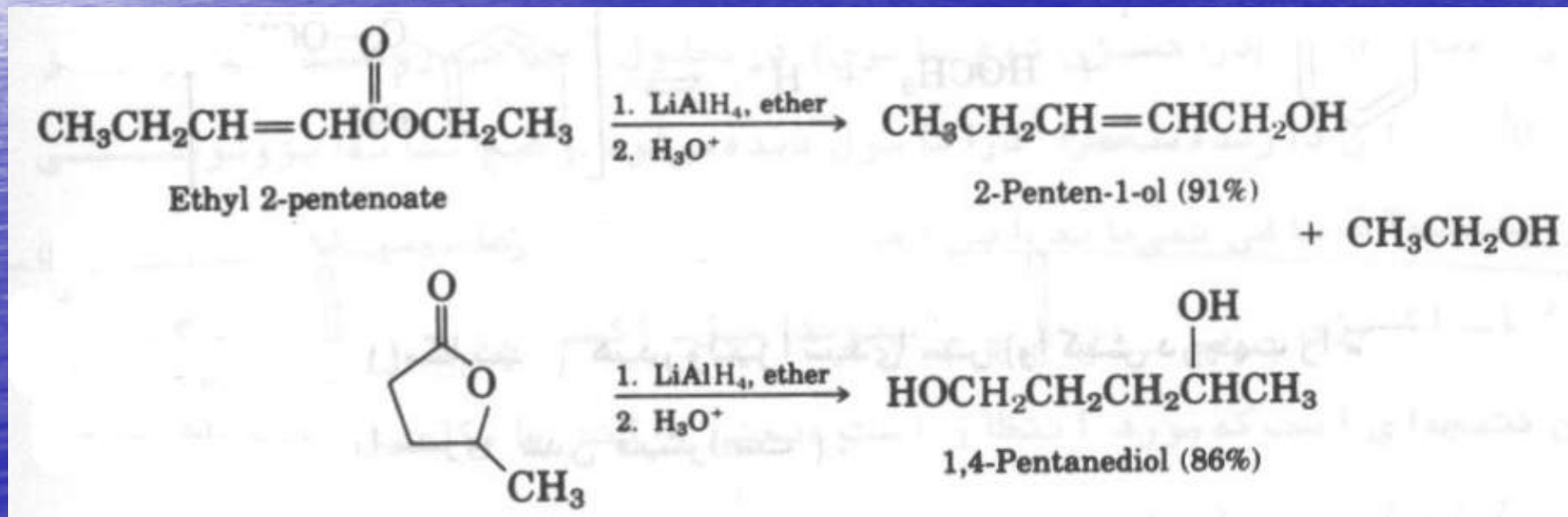
1- فرض کنید که فقط استیک اسید نشاندار شده دارید.
چگونه می توانید اتیل پروپانوات نشاندار از آن تهیه
نمائید .

2- هیدرولیز قلیایی استرها برگشت ناپذیر است درحالیکه
هیدرولیز اسیدی آنها برگشت پذیر است . چرا ؟

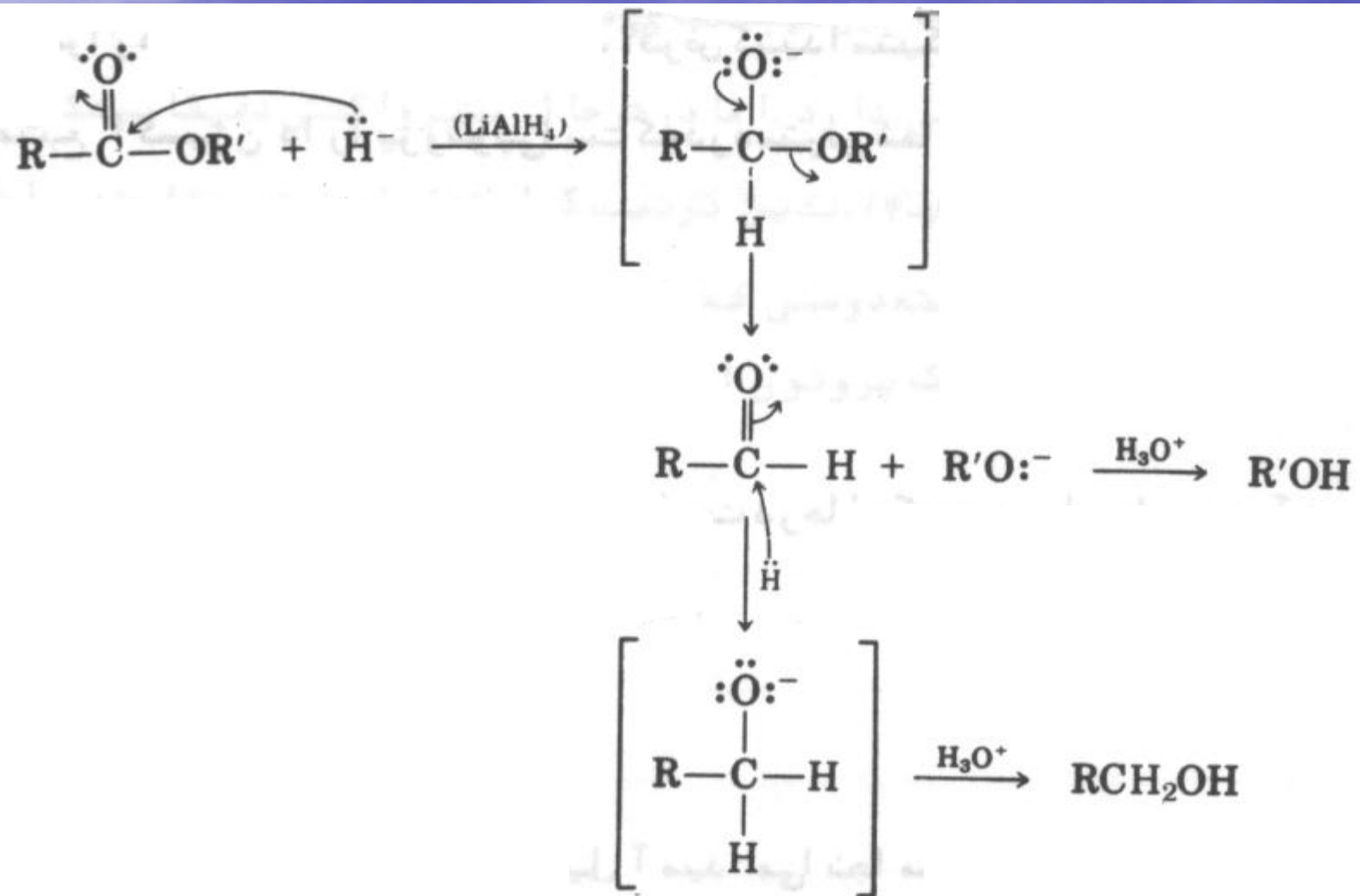
- **آمینولیز استرها:** (زیاد استفاده نمی شود آمینولیز اسید کلریدها بهره بیشتری دارد)



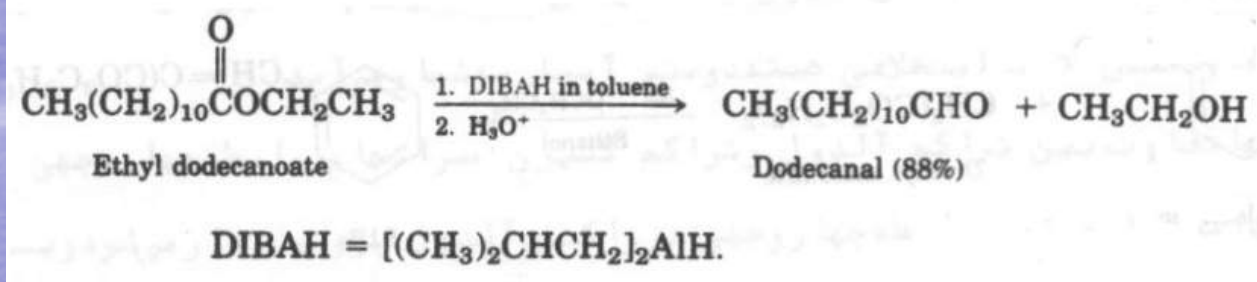
- **کاهش:** روش عالی برای تهیه الکل‌های نوع اول محسوب می شود



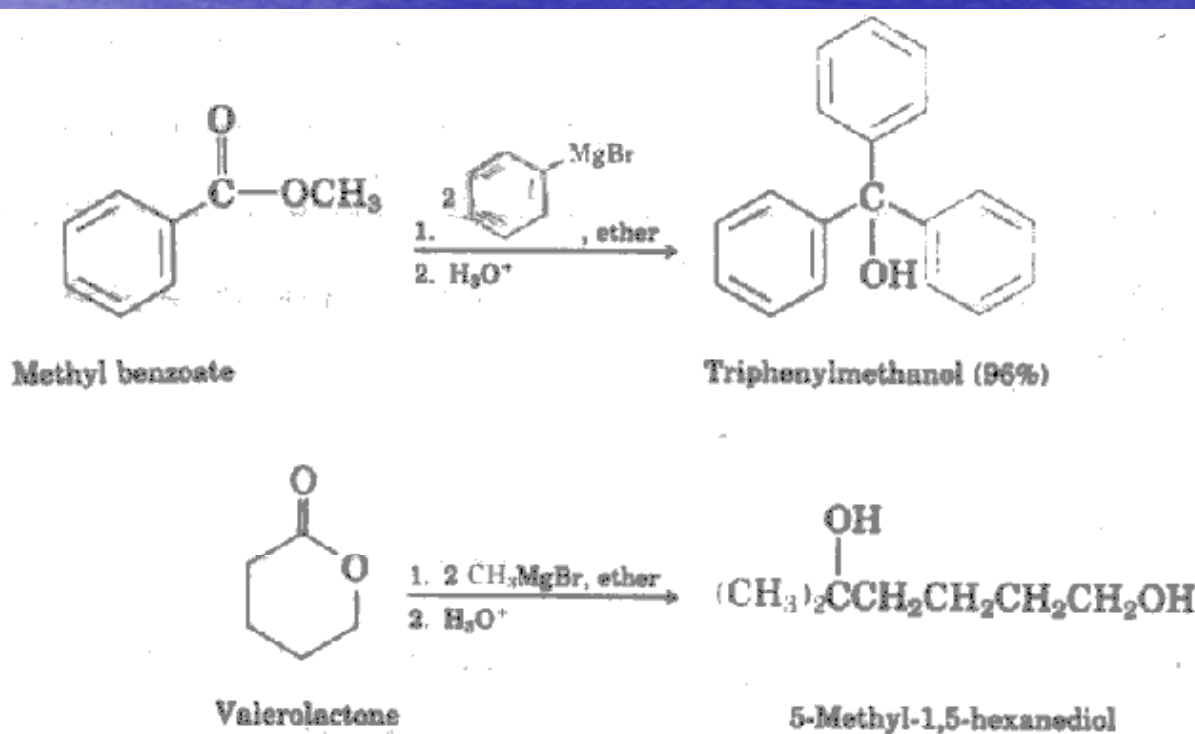
مکانیسم



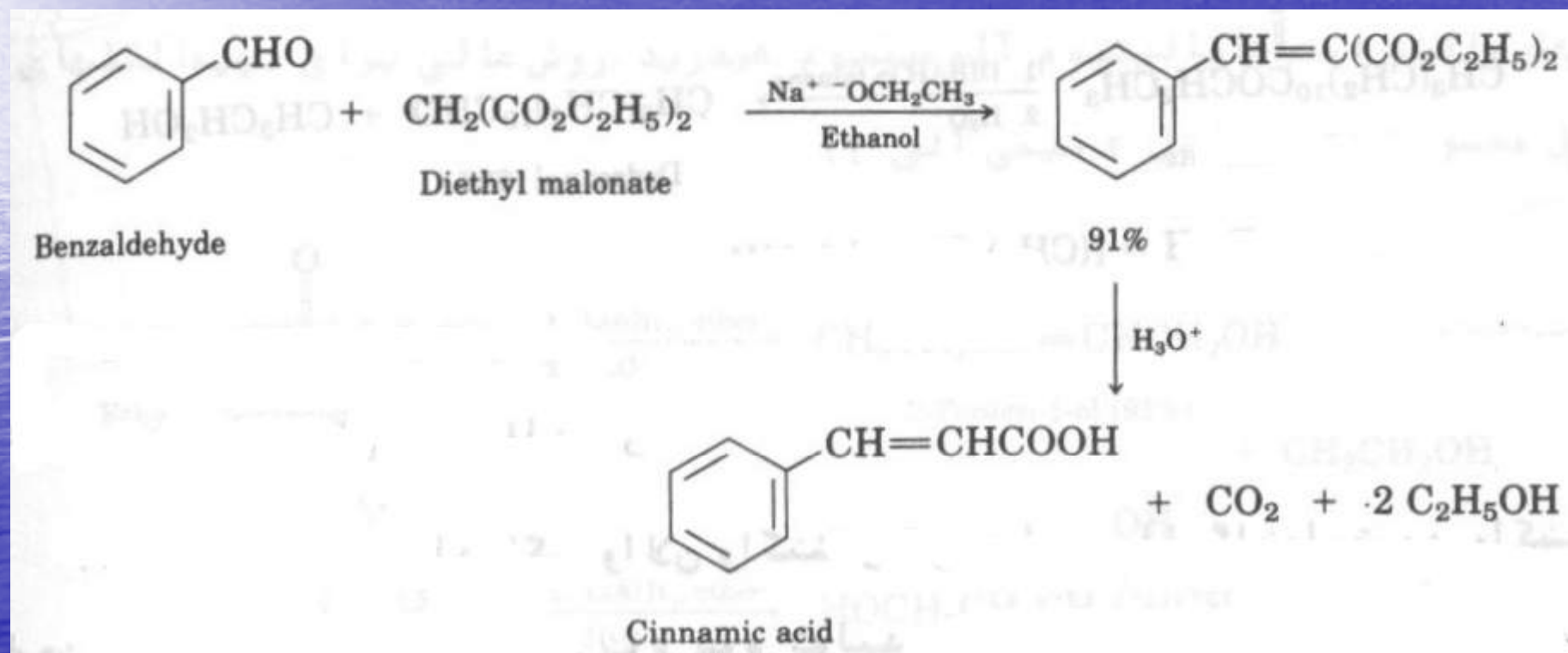
- چنانچه از **DIBAH** (دی ایزو بوتیل آلومینیوم هیدرید) استفاده شود . غالباً آلدهید واسطه را می توان جدا کرد .



واکنش با واکنشگر آلی فلزی :

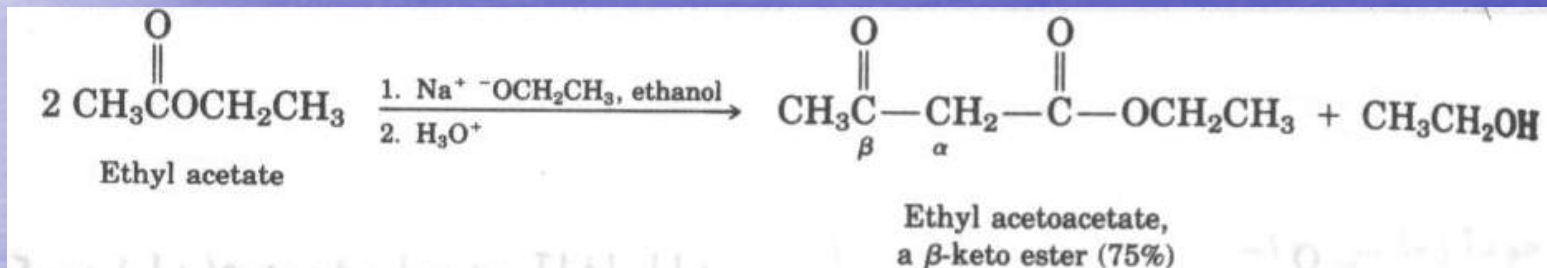


واکنش‌های مشابه با تراکم آلدولی

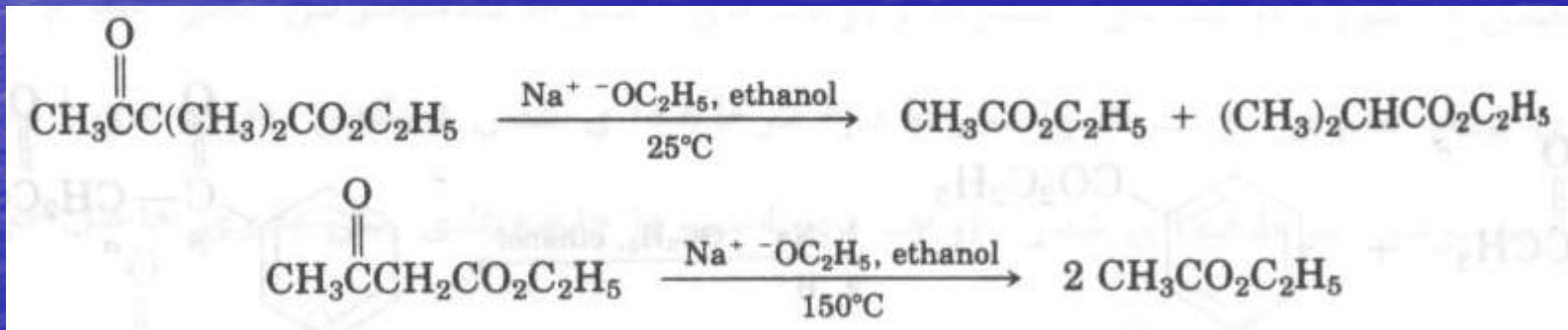


واکنش تراکم کلینزن

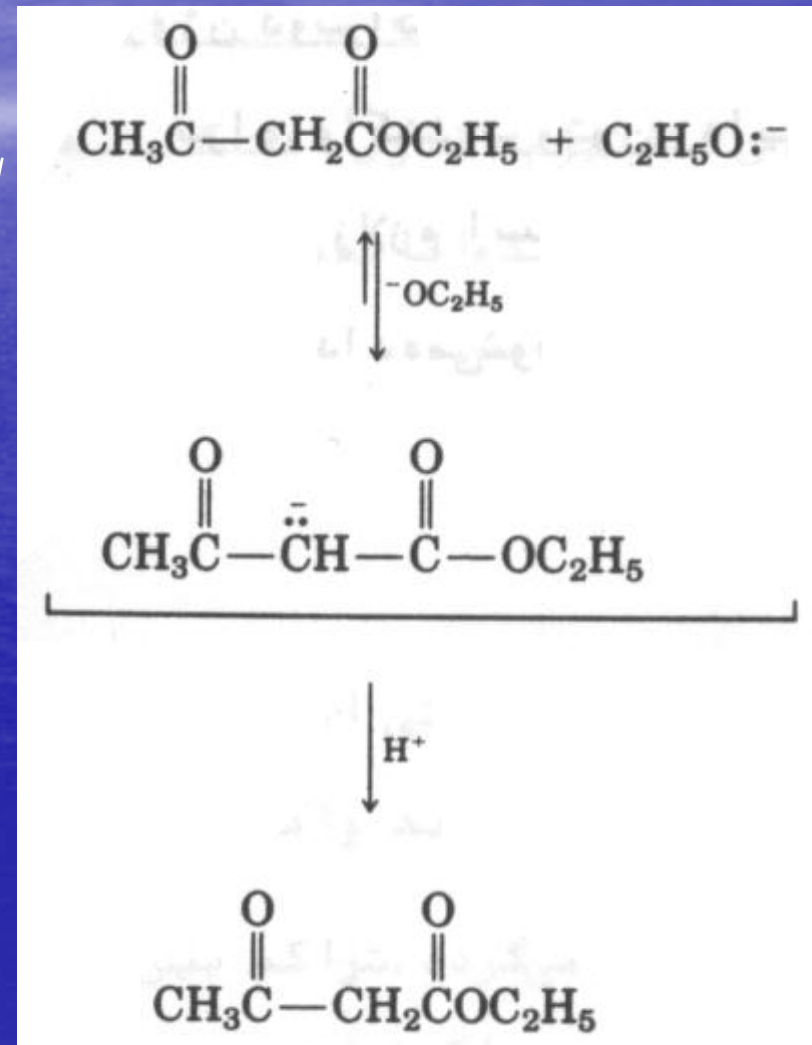
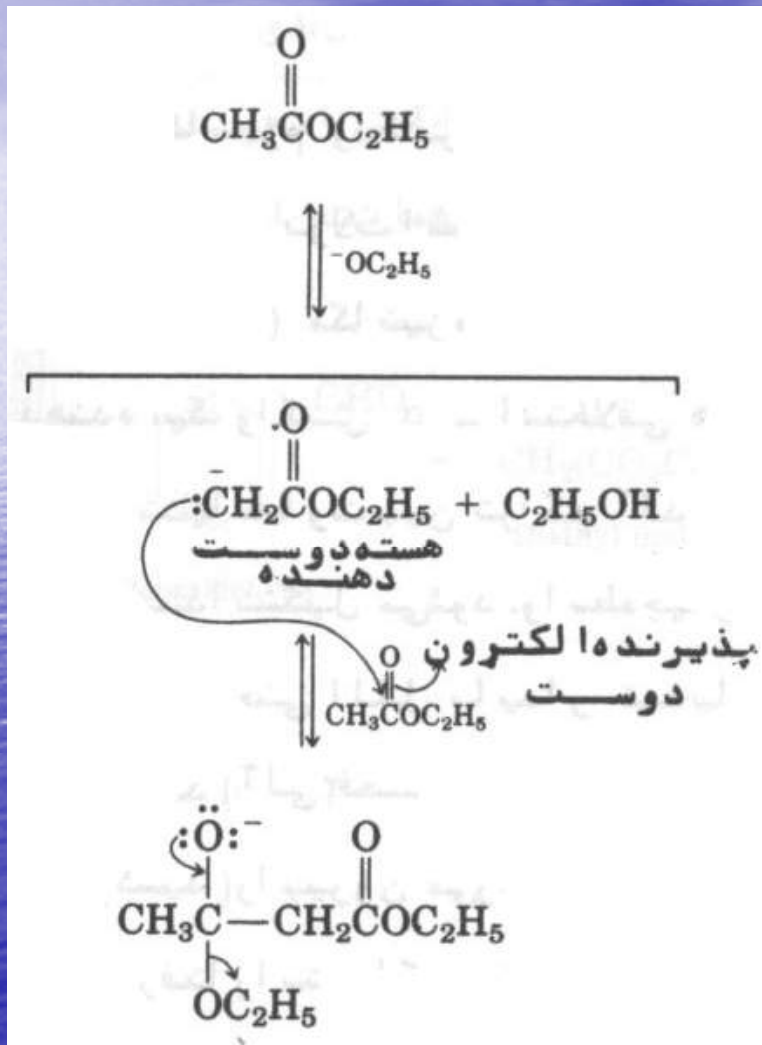
- استرهای دارای هیدروژن آلفا مانند آلدهیدها وکتون ها اسید ضعیف هستند . مکانیسم آنها مشابه مکانیسم آلدولی شدن است .



- **خودآزمایی :** اتیل α و α -دی متیل- استو استات در دمای اتاق توسط یون اتوکسید تجزیه می شود. این جسم در دمای 150°C می شکند . چرا؟

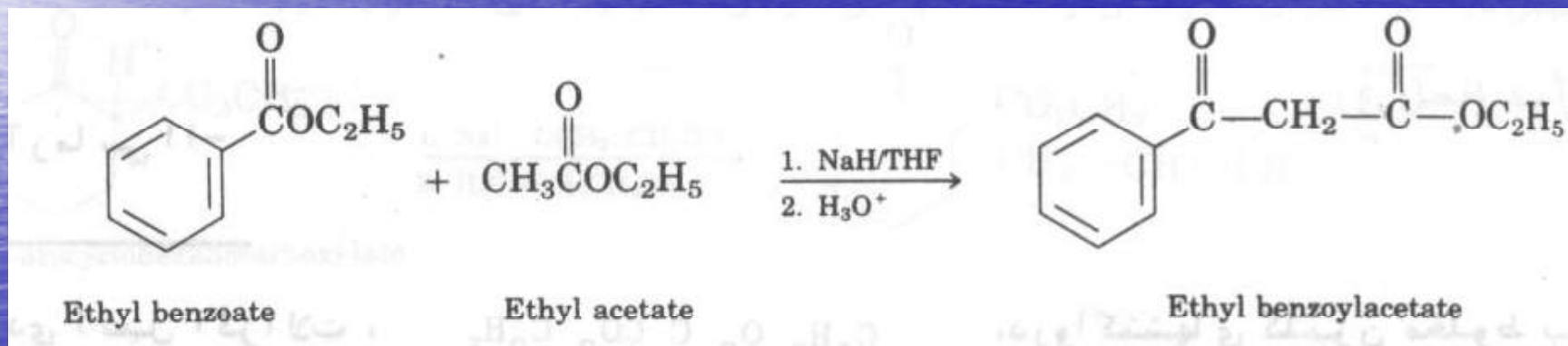


• مکانیسم واکنش کلیزن

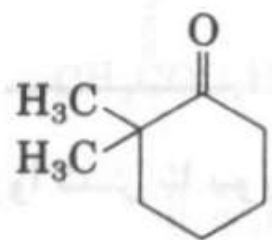


تراکم کلینز مخلوط

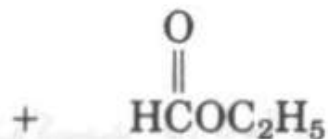
- در تشابه با آلدولی شدن مخلوط ، دو استر متفاوت نیز این تراکم را می توانند انجام دهند . در حالتی که یکی از این استرها هیدروژن آلفا نداشته باشد واکنش با موفقیت انجام می پذیرد .



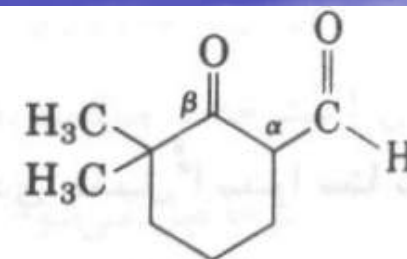
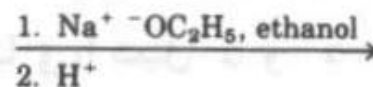
- نتیجه واکنش کلینز مخلوط بین استر و یک کتون ، β -دی کتون است .



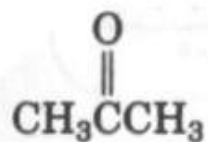
2,2-Dimethylcyclohexanone



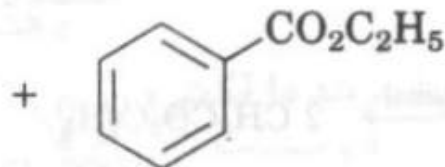
Ethyl formate



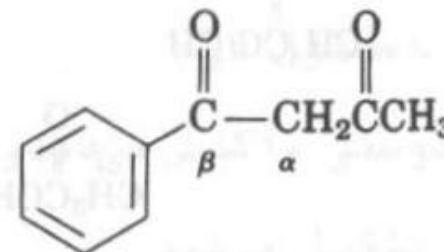
A β -keto aldehyde
(91%)



Acetone

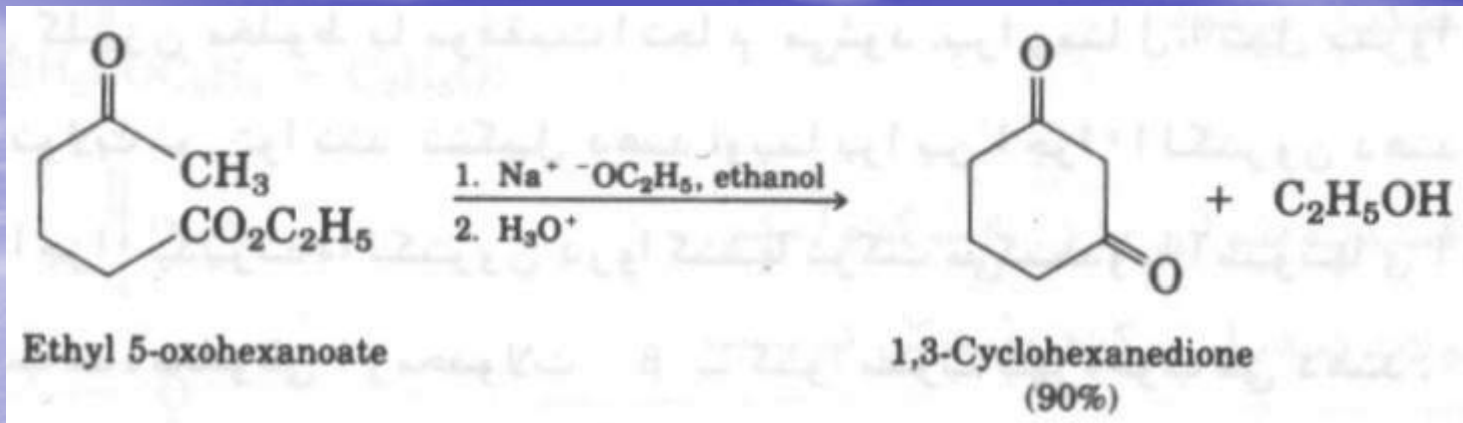


Ethyl benzoate



A β -diketone

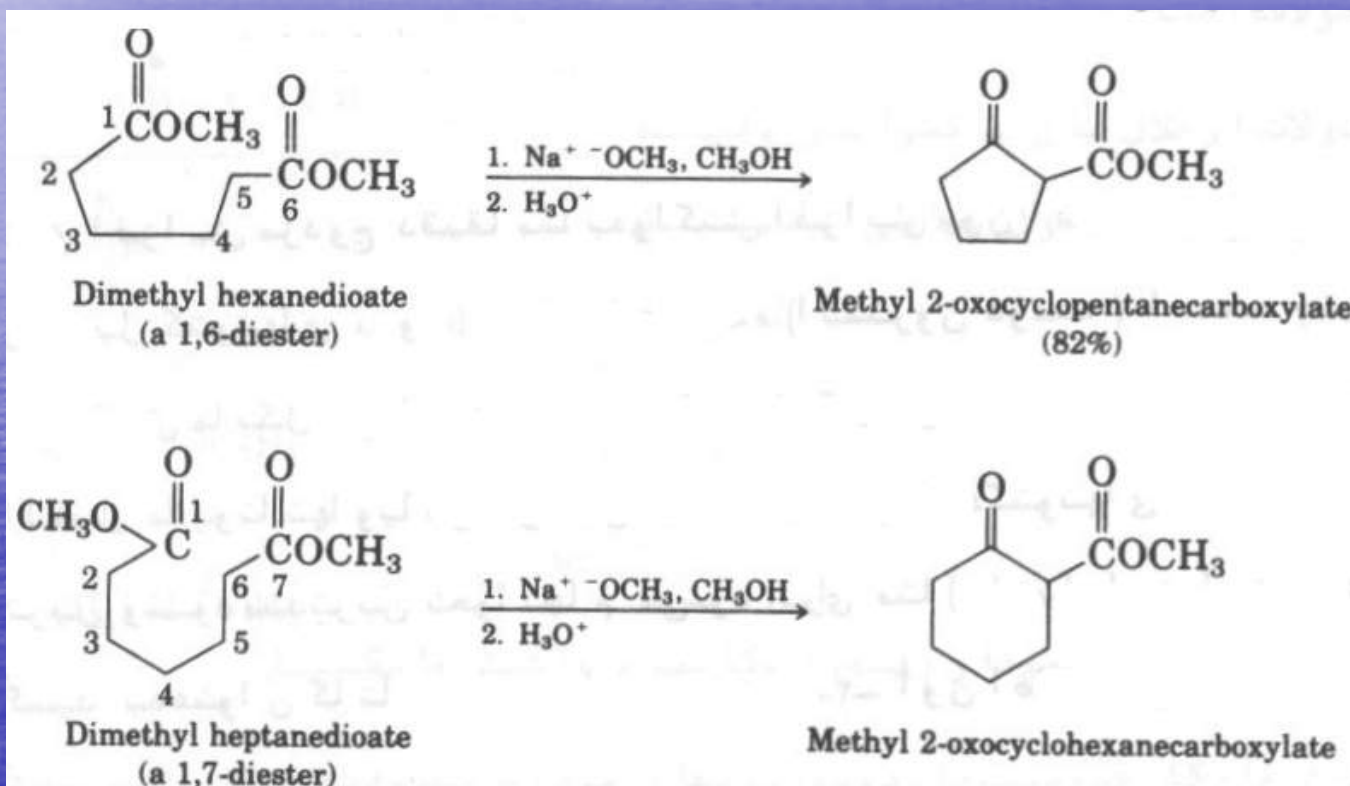
- کتون ها از استرها اسیدی ترند ، لذا کتونهای دارای هیدروژن آلفا آنیون انولات تشکیل می دهند . این نوع واکنشها در تراکم درونی باعث ایجاد حلقه می گردند .



- خودآزمایی :
- آیا دی اتیل اگزالات در واکنش کلینز مخلوط با بهره مناسب شرکت می کند ؟ در این مورد توضیح دهید .
- محصول واکنش کلینز اتیل استات با دی اتیل اگزالات چیست ؟

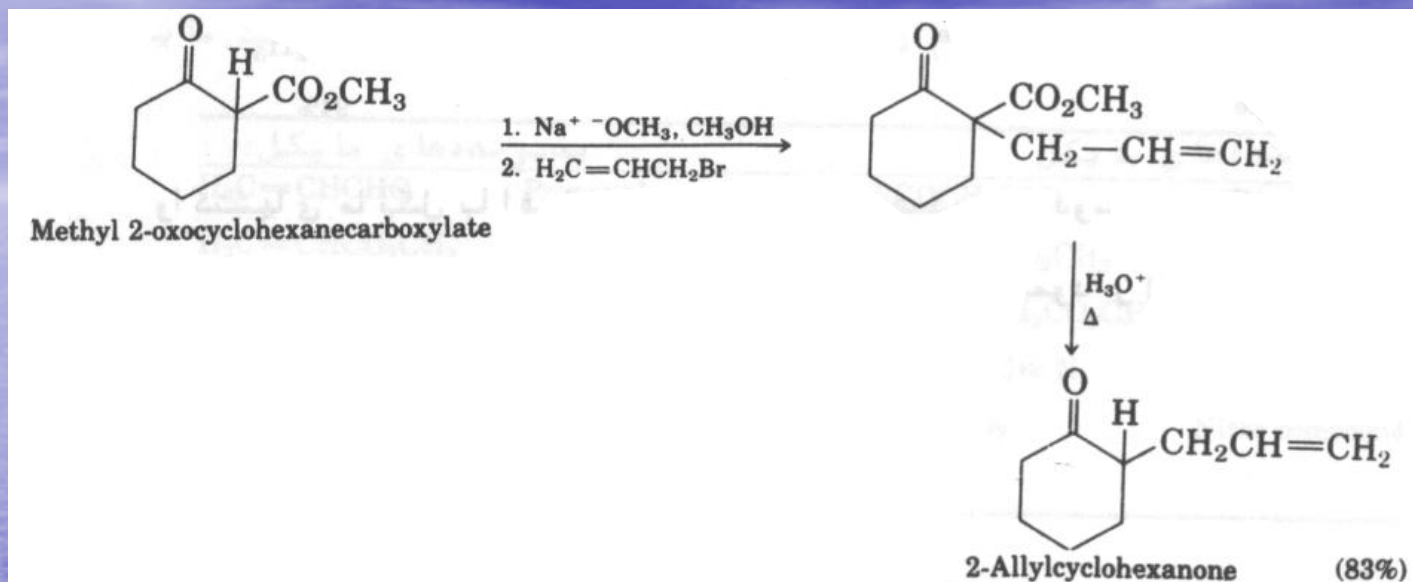
تراکم های کلین درون مولکولی – واکنش های حلقه ای شدن دیکمن

- 1 و 6 – و 1 و 7- دی استرها با بهره مناسب حلقه های پنج و شش ضوی بوجود می آورند .

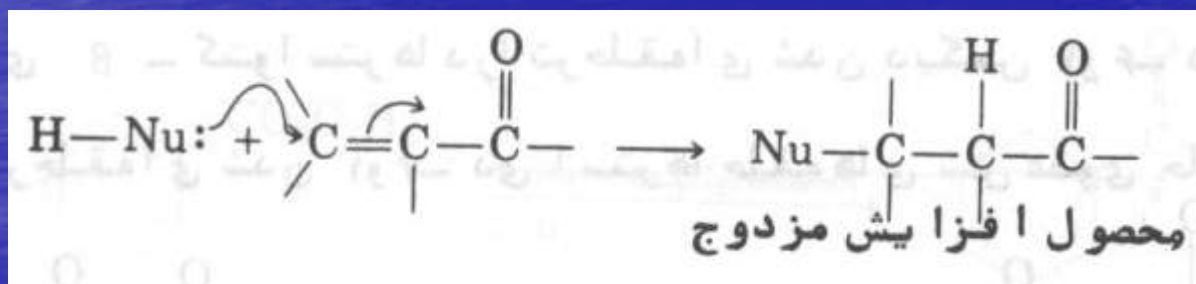


- اینها برای تهیه حلقه های دارای استخلاف بر کربن 2 نسبت به عامل کربونیل اهمیت دارند .

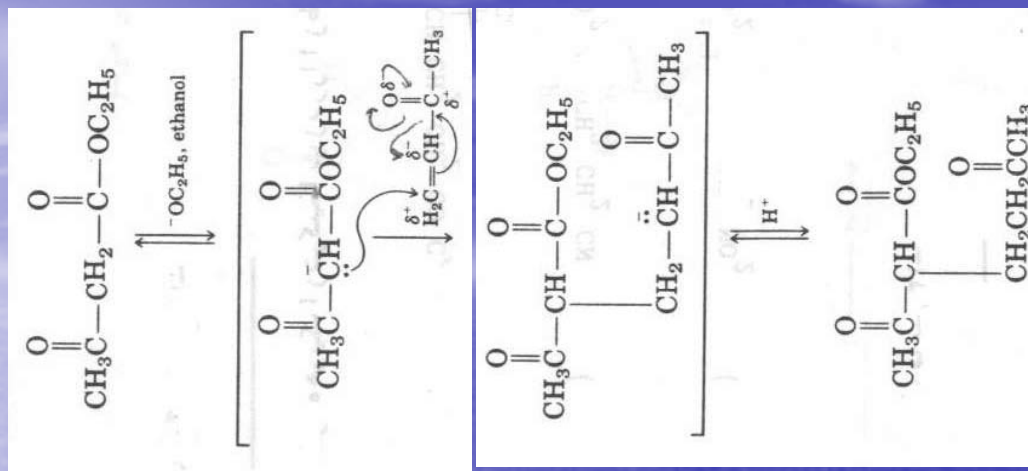
• مثال :



• واکنش مایکل : (واکنش استرها ی α و β اشباع نشده با هسته دوستها)



• مکانیسم واکنش مایکل :

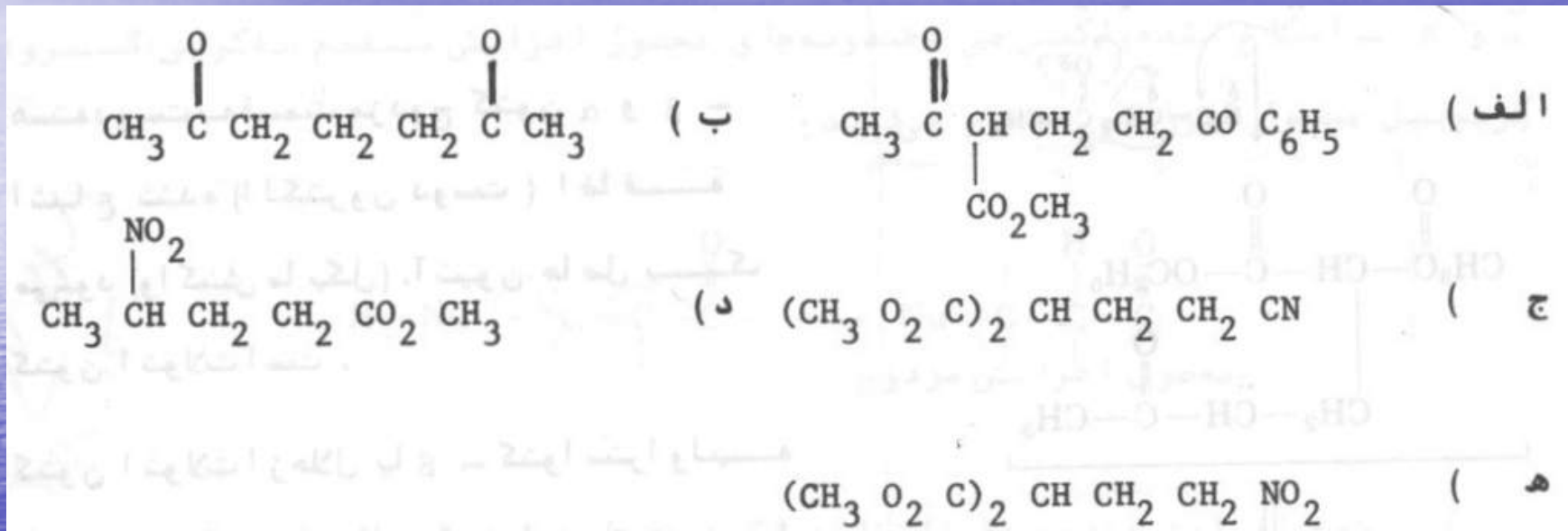


• جدول تعدادی پذیرنده و دهنده در واکنش مایکل

پذیرنده‌های مایکل		دهنده‌های مایکل	
H ₂ C=CHCHO	Propenal	RCOCH ₂ COR'	β-Diketone
H ₂ C=CHCO ₂ CH ₃	Methyl propenoate	RCOCH ₂ CO ₂ CH ₃	β-Keto ester
H ₂ C=CHC≡N	Propenenitrile	CH ₃ O ₂ CCH ₂ CO ₂ CH ₃	Malonic ester
H ₂ C=CHCOCH ₃	3-Buten-2-one	RCOCH ₂ C≡N	β-Keto nitrile
H ₂ C=CH-NO ₂	Nitroethylene	RCH ₂ NO ₂	Nitro compound
H ₂ C=CHCONH ₂	Propenamide		

خودآزمایی

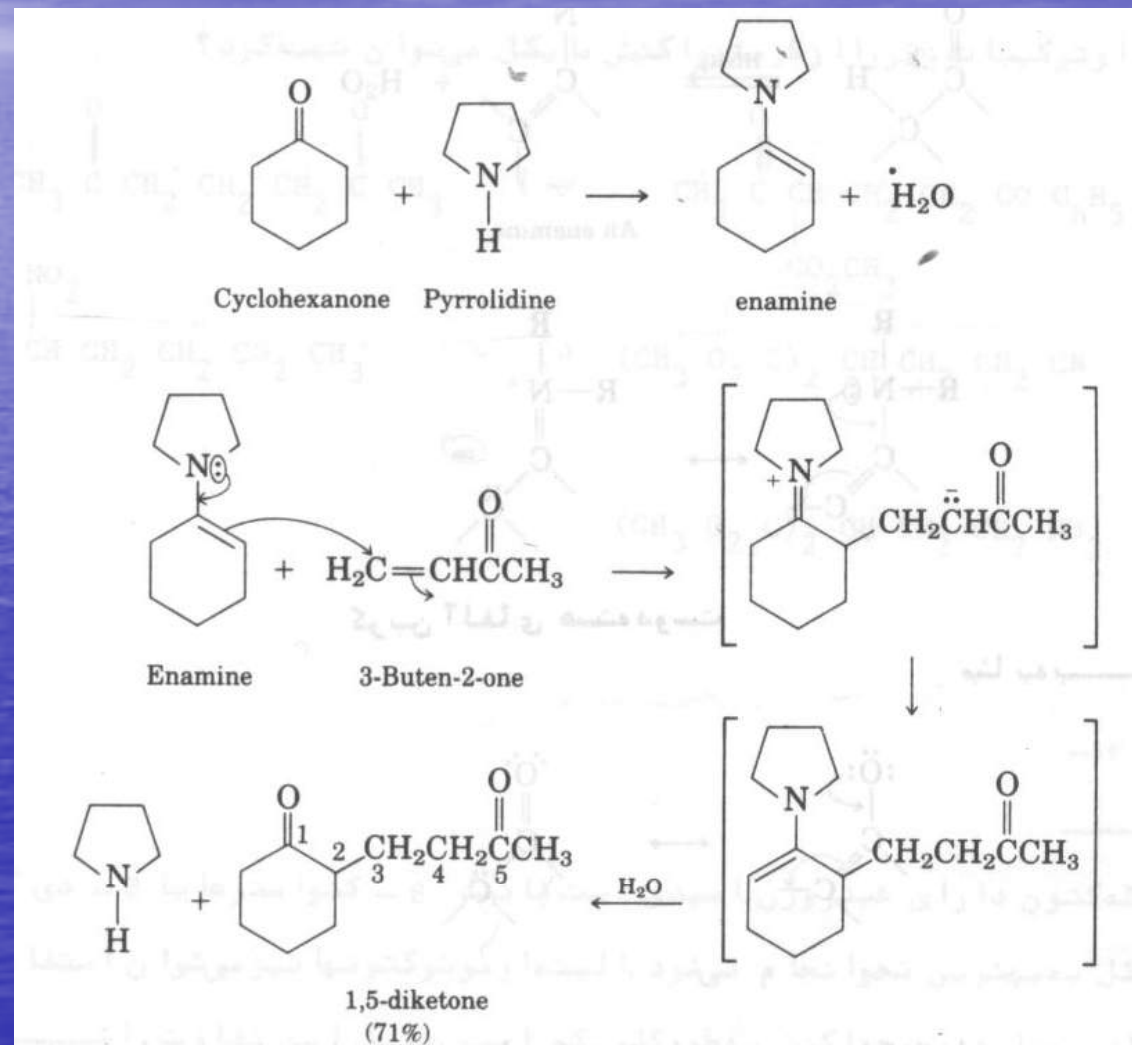
- 1- ترکیبات زیر را چگونه می توان از واکنش مایکل تهیه نمود .



- 2- β -کتواسترها و β -دی کتونها بهتر از مونوکتونها واکنش مایکل را انجام می دهند . چرا ؟

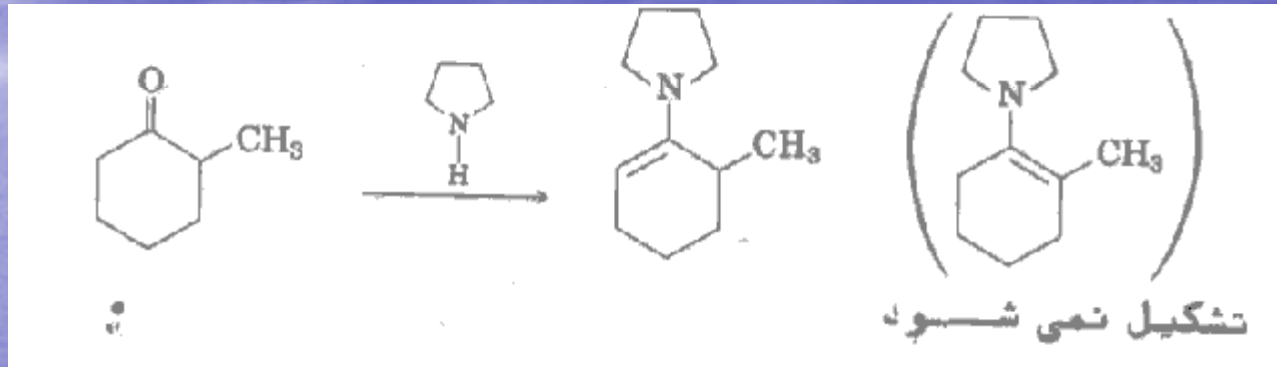
واکنش استورک

- افزایش انامینها در واکنش نوع مایکل می باشد .

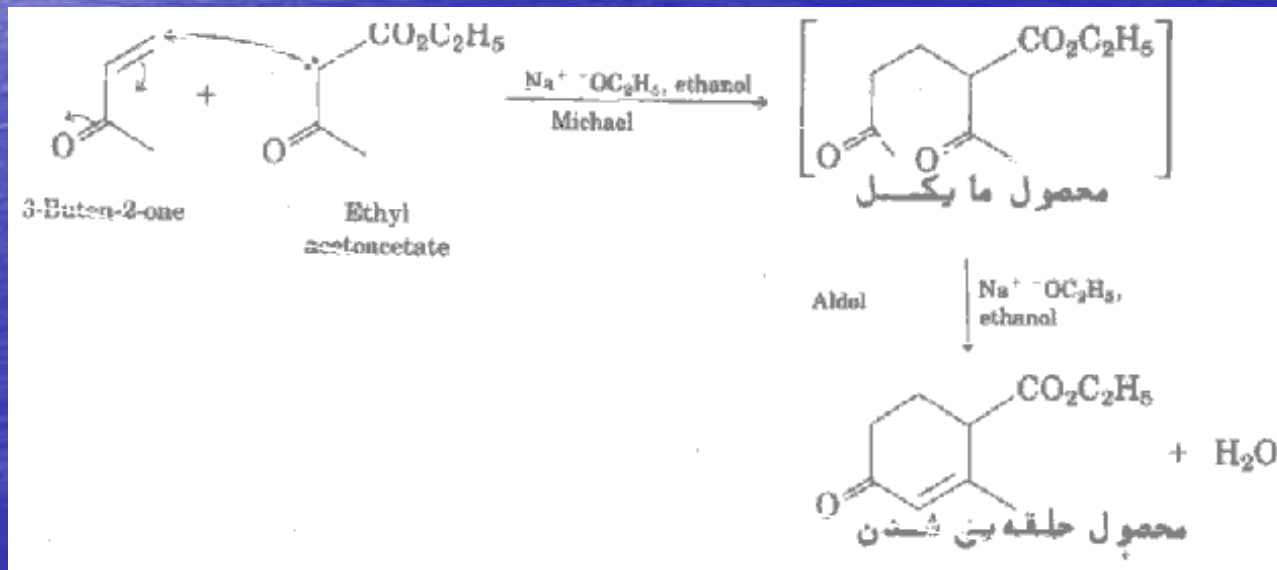


خودآزمایی

- چه دلیلی برای واکنش زیر می توان ارائه داد ؟

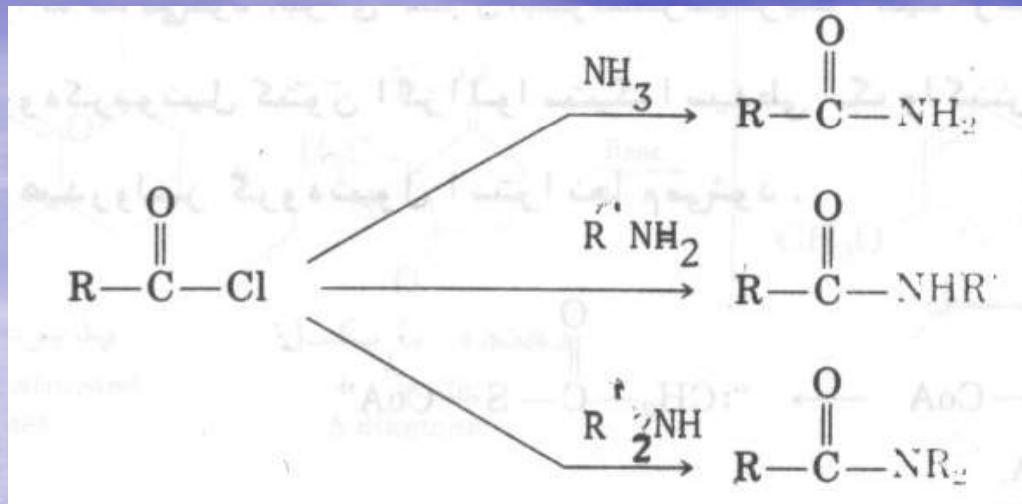


- کاربرد واکنشهای تراکمی در سنتز: حلقه زایی رابینسون

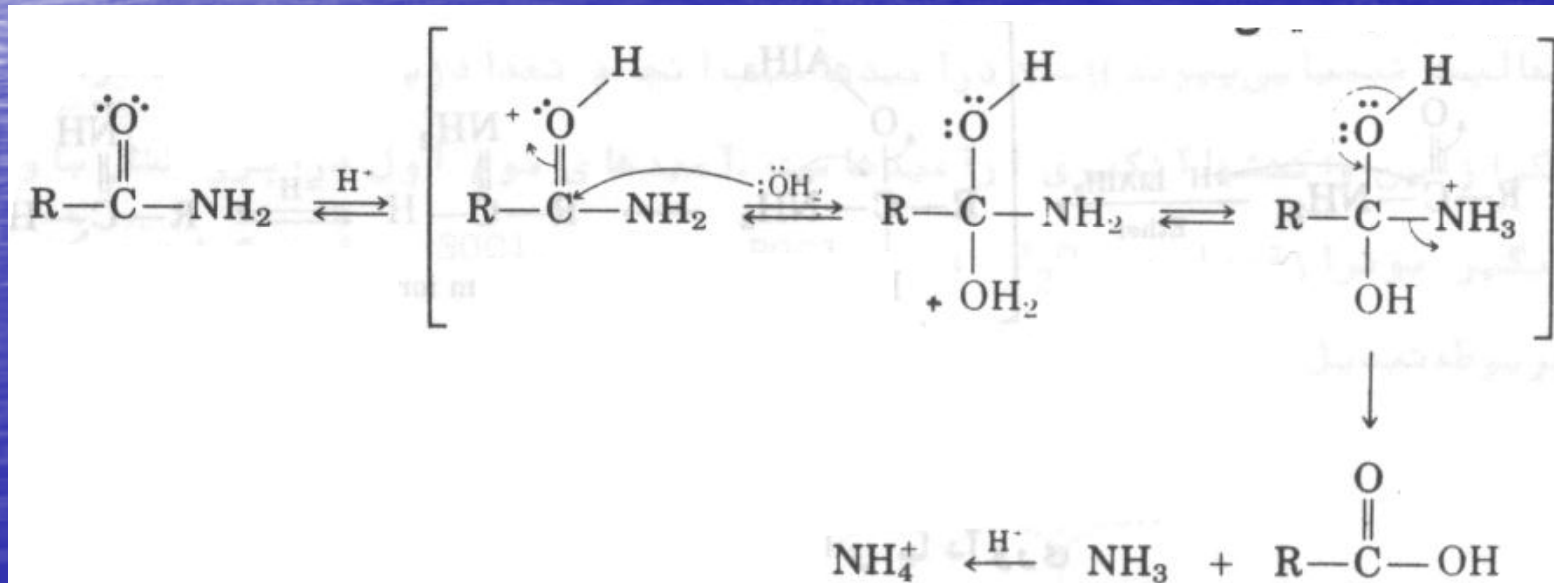


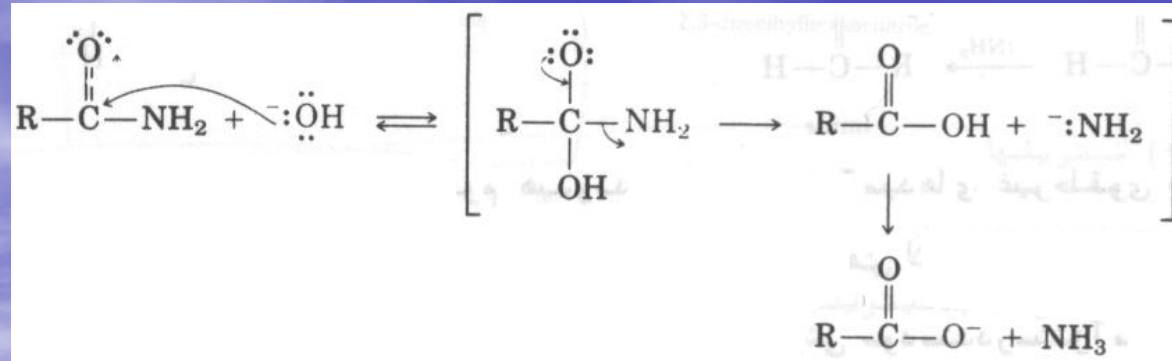
آمیدها

• تهیه :

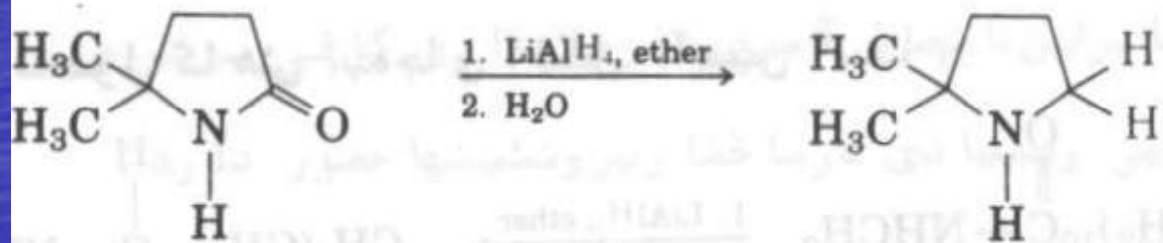
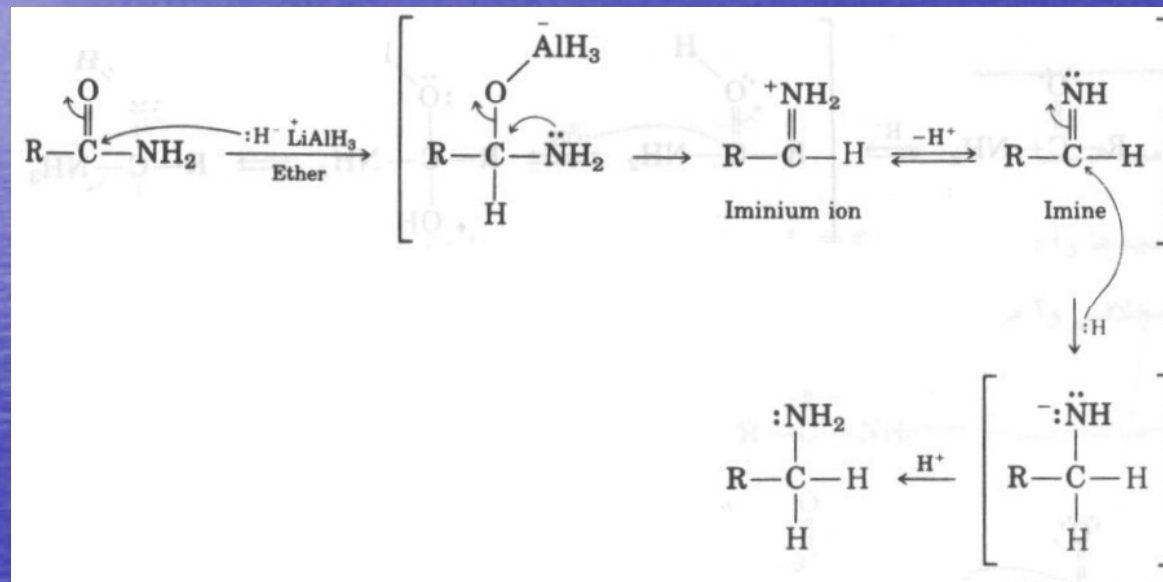


• واکنش های آمیدها: فعالیت شیمیایی این ها بطور قابل ملاحظه ای کمتر از اسیدکلریدها و اسید انیدریدها است .



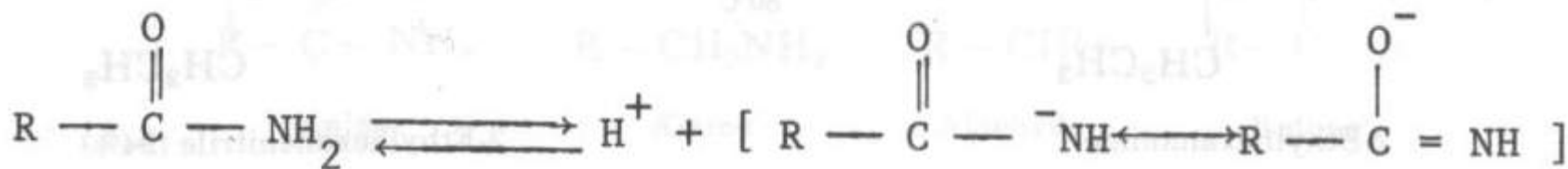


• کاهش آمینها :

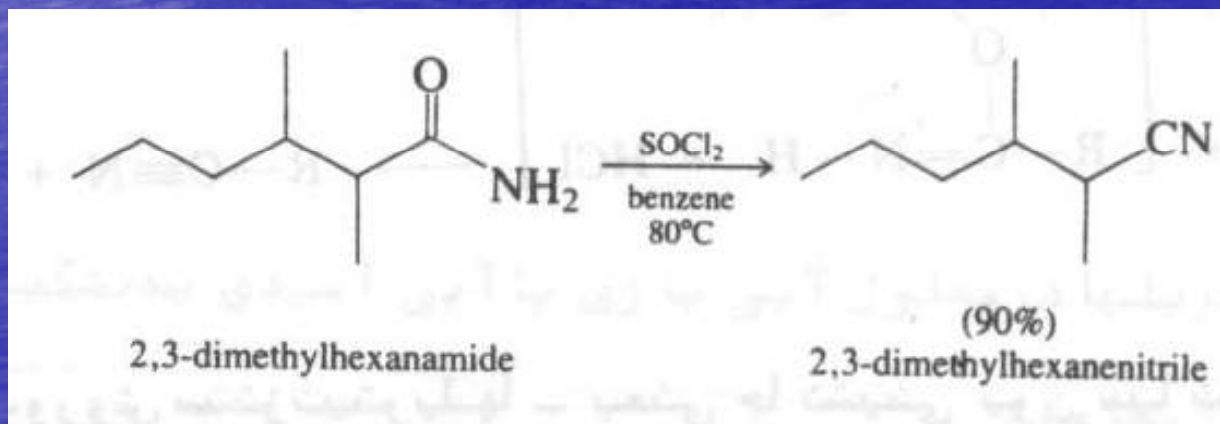


آنیون آمیدات

- آمیدهای بدون استخلاف از کتون ها اسیدی تر هستند .

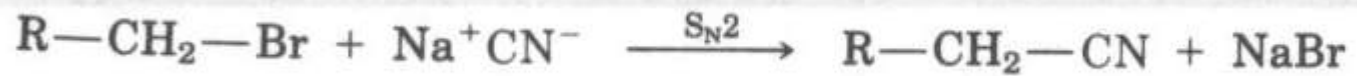


- از واکنشهای نمونه آن آبدگیری از آمیدها می باشد .

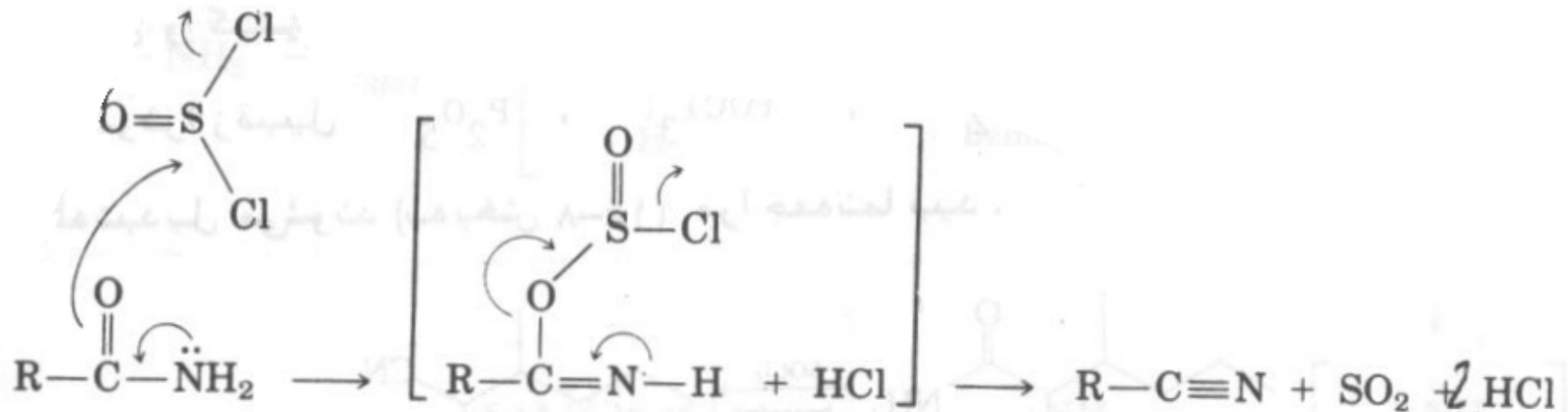


نیتریل ها

- تهیه : سادهترین روش ، واکنش S_N2 بین یون سیانید و آلکیل هالیدها می باشد .

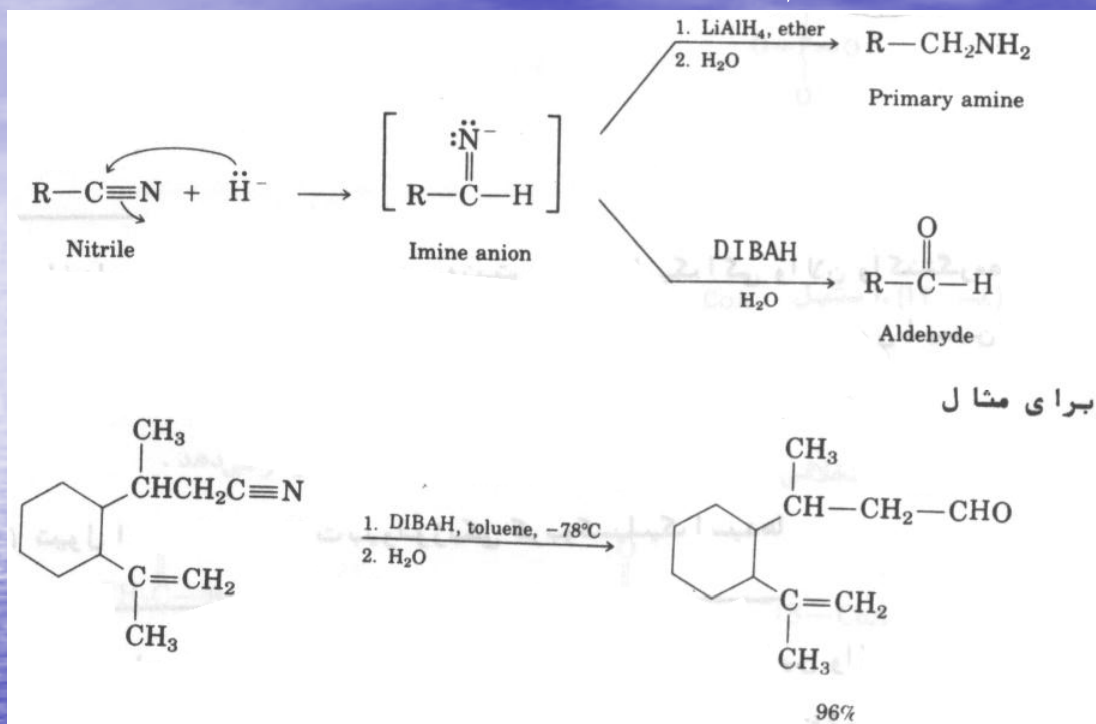


- روش دیگر آبیگری از آمیدهاست .

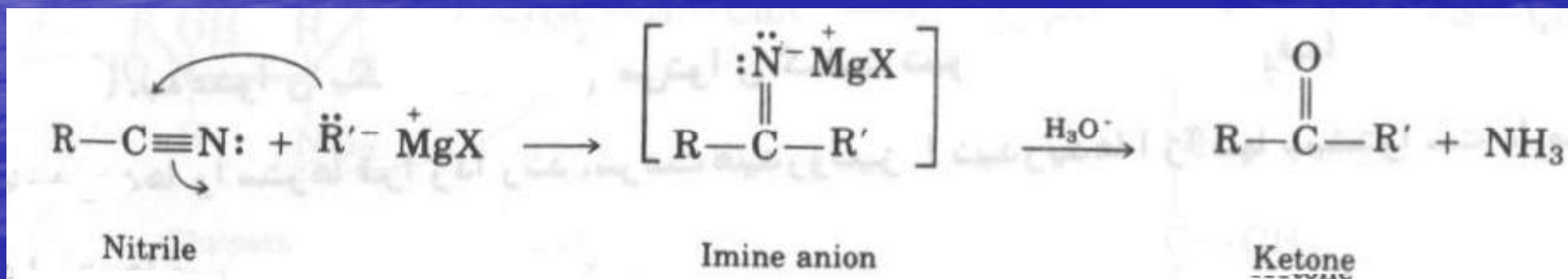


کاهش :

- در شرایط استفاده از واکنشگر ملایم ، آلدئید را می توان جداسازی نمود .



- واکنش با ترکیبات آلی فلزی :



● فصل هشتم

● آمین ها

آمین ها

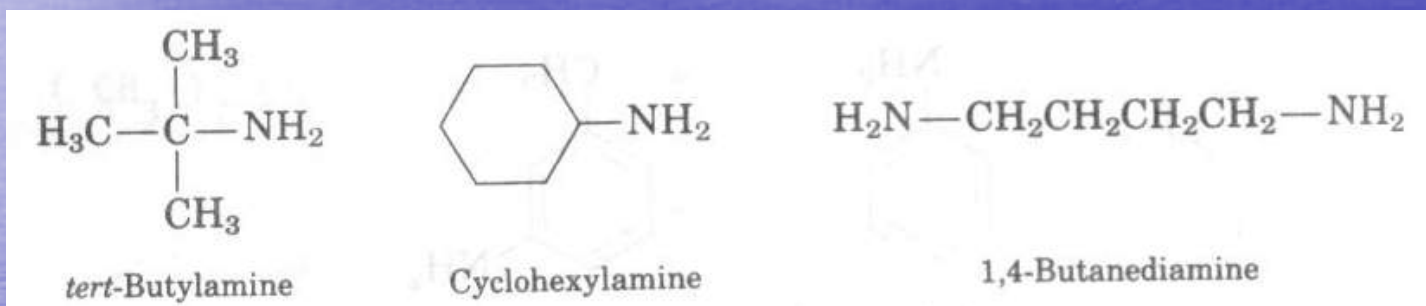
- مشتقات آمونیاک هستند .
- برحسب تعداد گروه متصل به ازت ، بترتیب نوع اول ، دوم و سوم نامیده می شوند .
- ترکیبات که در آن چهار گروه به ازت وصل است ، نمک آمونیم نوع چهارم اتلاق می شود .



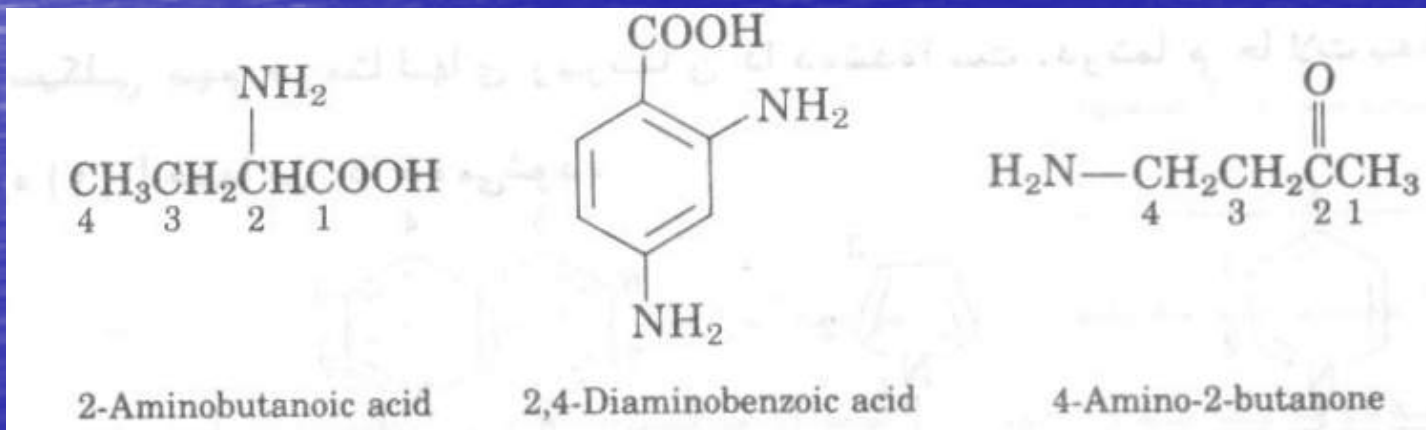
آمین ها می توانند استخلاف آریل نیز داشته باشند .

نامگذاری آمین ها

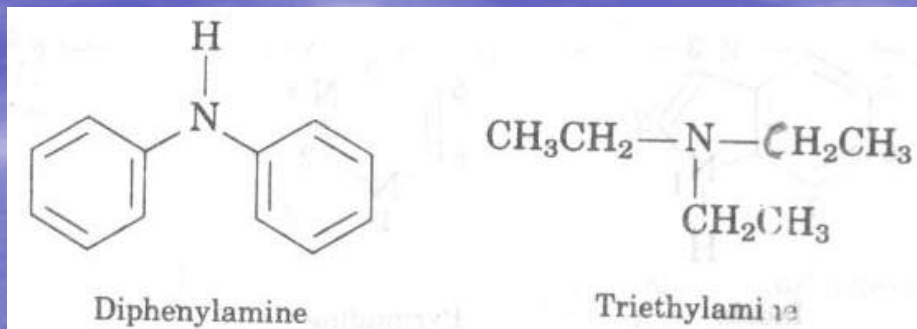
- آمین های نوع اول را براساس IUPAC به دو طریق نامگذاری نمود .
- الف) آوردن پسوند آمین پس از نام آلکیل



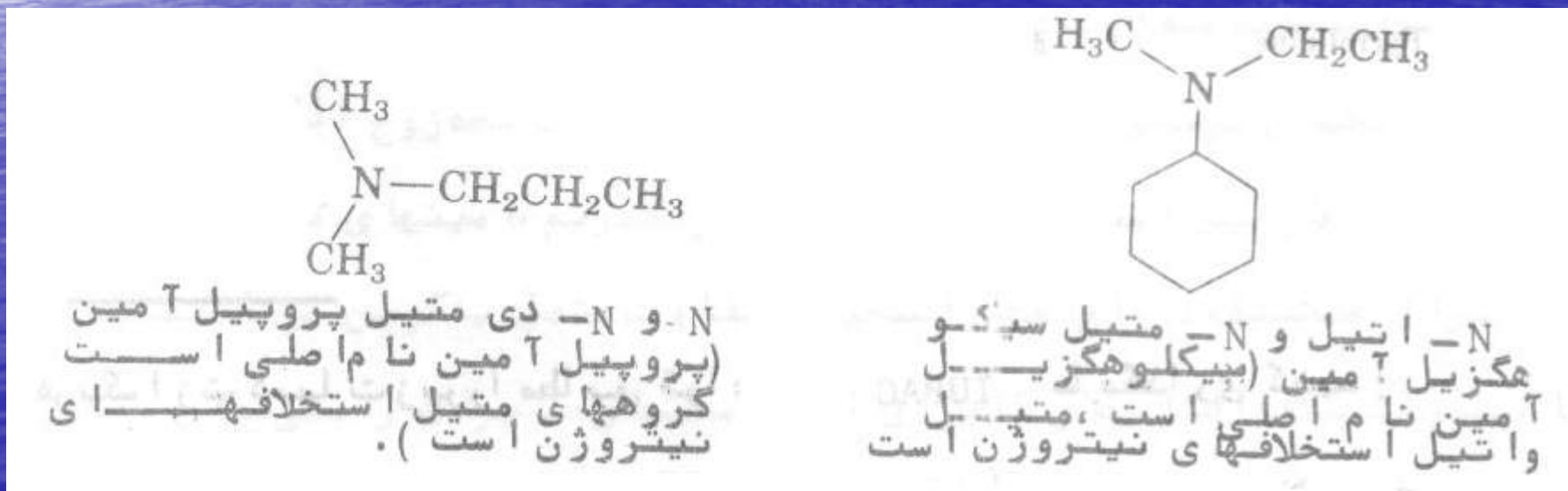
- ب) اگر بیش از یک عامل وجود داشته باشد ، NH_2 به عنوان استخلاف آمینو نام برده می شود .



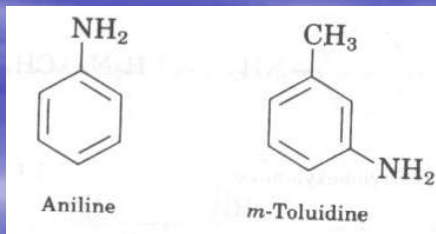
- آمین های نوع دوم وسوم متقارن با افزودن پیشوند دی یا تری به نام گروه آلکیل نامگذاری می شود .



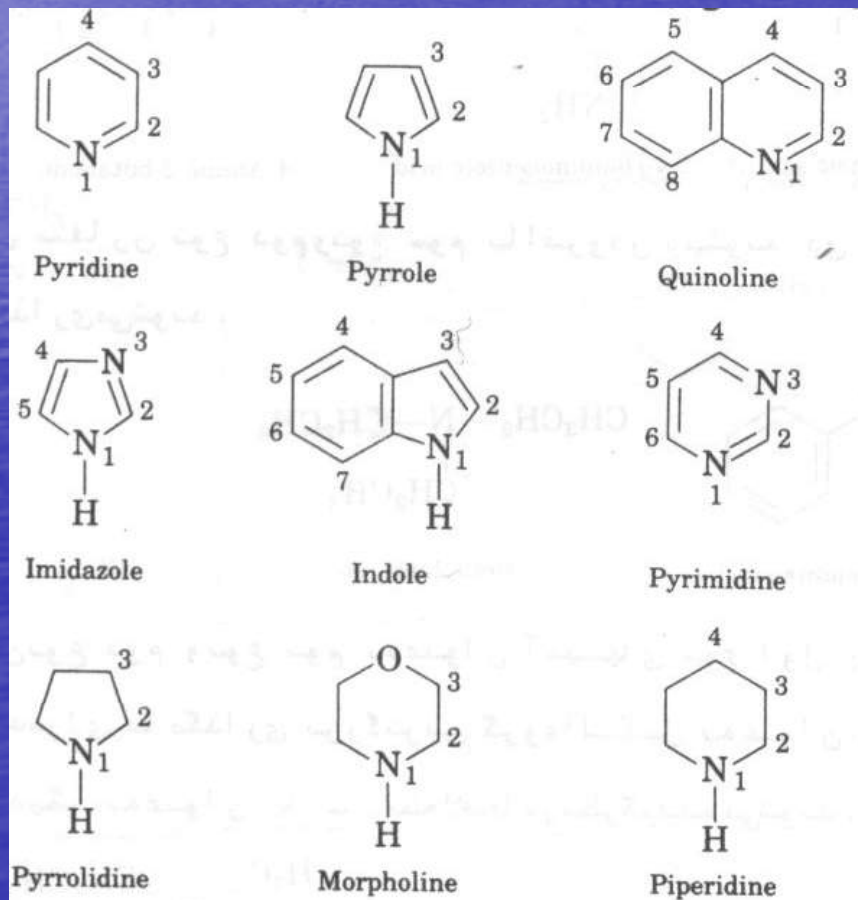
- آمین های نامتقارن نوع دوم وسوم به عنوان آمین های نوع اول N - استخلاف شده نامگذاری می شوند .



- طبق قواعد IUPAC برای اسامی سنتی انیلین و تولو-
ئیدین نامهای آمینوبنزن و آمینوتولوئن تعیین می شود .

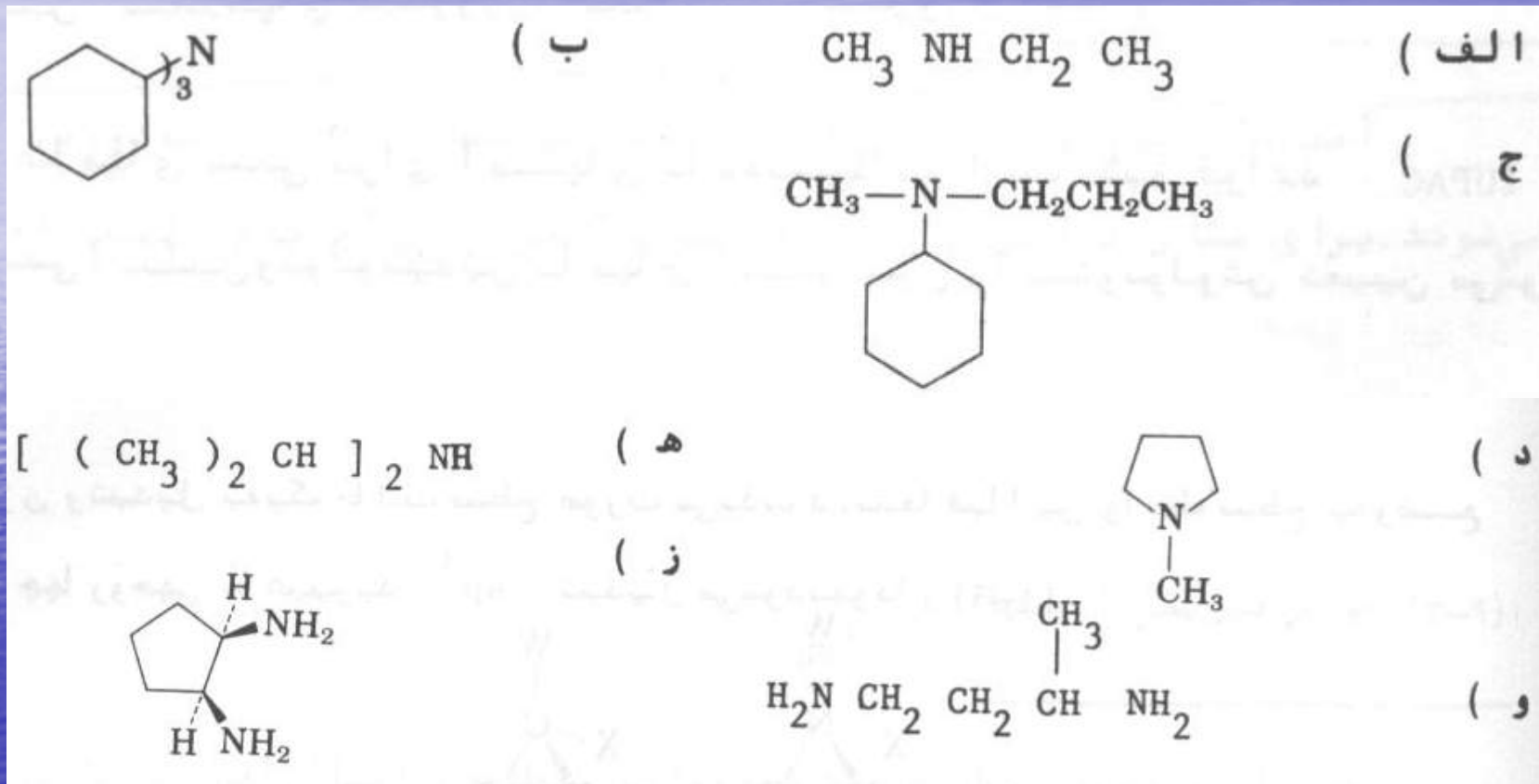


آمین های هتروسیکلیکی زیادی با نامهای سنتی وجود دارند



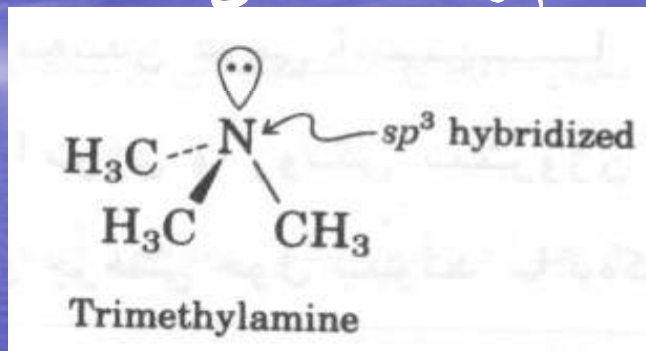
خودآزمایی

- هر یک اترکیبات زیر برطبق IUPAC نامگذاری کنید .

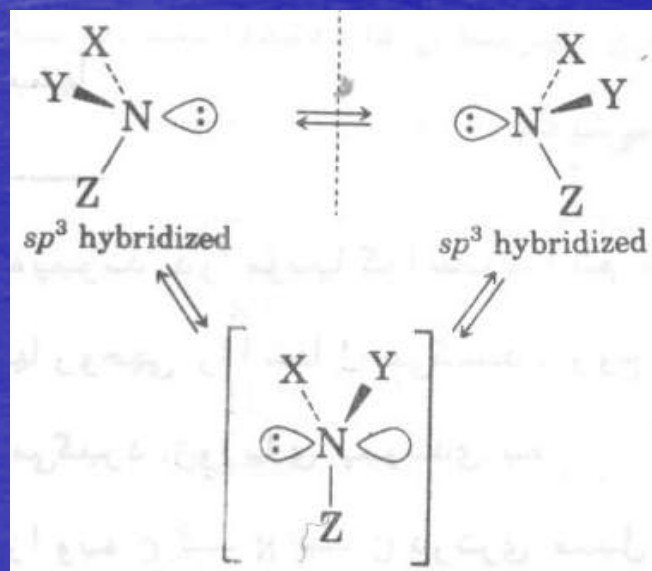


ساختمان و پیوند در آمین ها

- اتم ازت در آمینها هیبریداسیون sp^3 دارد و سه استخلاف سه گوشه چهار وجهی منتظم را اشغال می کنند .

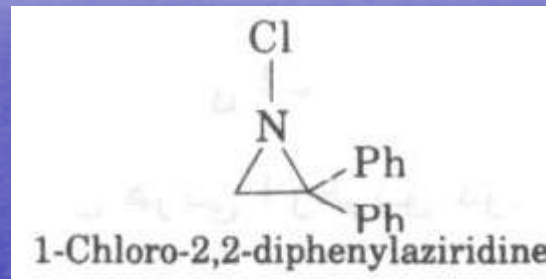


- نتیجه اینکه آمین های نوع سوم کایرال هستند . اما به دلیل وارونگی شکلی که دایم اتفاق می افتد . دو انانتیومر قابل تفکیک نمی باشند .



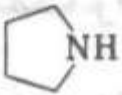
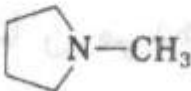
خودآزمایی

- (+)-1-کلرو-2-2-دی فنیل آزیریدین بطور خالص و فعال نوری تهیه و در صفر درجه تا چند ساعت پایدار است . این پایداری را توجیه نمائید .



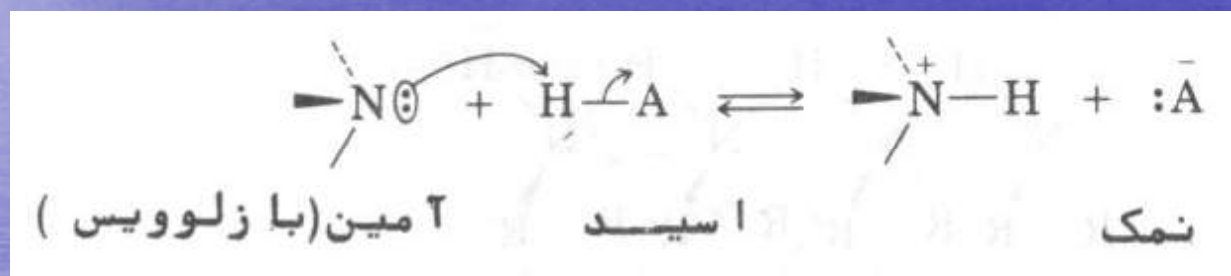
- **خواص فیزیکی آمینها:**
- چون آمینها بسیار قطبی هستند ، بنابراین نقطه جوش آنها از آلکان های با وزن مولکولی معادل بالاتر است .
- آمینهایی که کمتر از پنج کربن دارند ، همانند الکلها در آب محلول هستند .
- آمینهای نوع اول و دوم در حالت مایع مجتمع هستند .

جدول خواص فیزیکی برخی آمینهای ساده

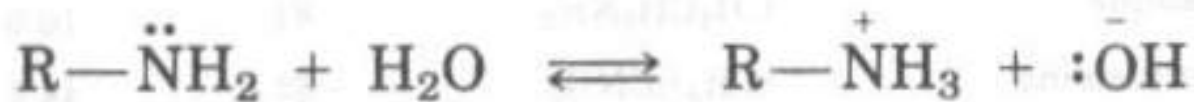
نام	ساختمان	نقطه ذوب point (°C)	نقطه جوش point (°C)
Ammonia	NH_3	-77.7	-33.3
آمینهای نوع اول			
Methylamine	CH_3NH_2	-94	-6.3
Ethylamine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	-81	16.6
<i>tert</i> -Butylamine	$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$	-67.5	44.4
Aniline (an arylamine)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$	-6.3	184.1
آمینهای نوع دوم			
Dimethylamine	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-93	7.4
Diethylamine	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	-48	56.3
Diisopropylamine	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}$	-61	84
Pyrrolidine		2	89
آمینهای نوع سوم			
Trimethylamine	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-117	3
Triethylamine	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	-114	89.3
<i>N</i> -Methylpyrrolidine		-21	81

قدرت بازی آمینها

- بدلیل دارا حضور زوج الکترون بر ازت ، دارای خاصیت هسته دوستی و بازی می باشند .
- قدرت بازی آمینها از الکل و آب بیشتر است .




- اما آمیدها برخلاف آمینها خاصیت بازی ندارند . آمید پروتون دار شده پایداری رزونانسی ندارد .



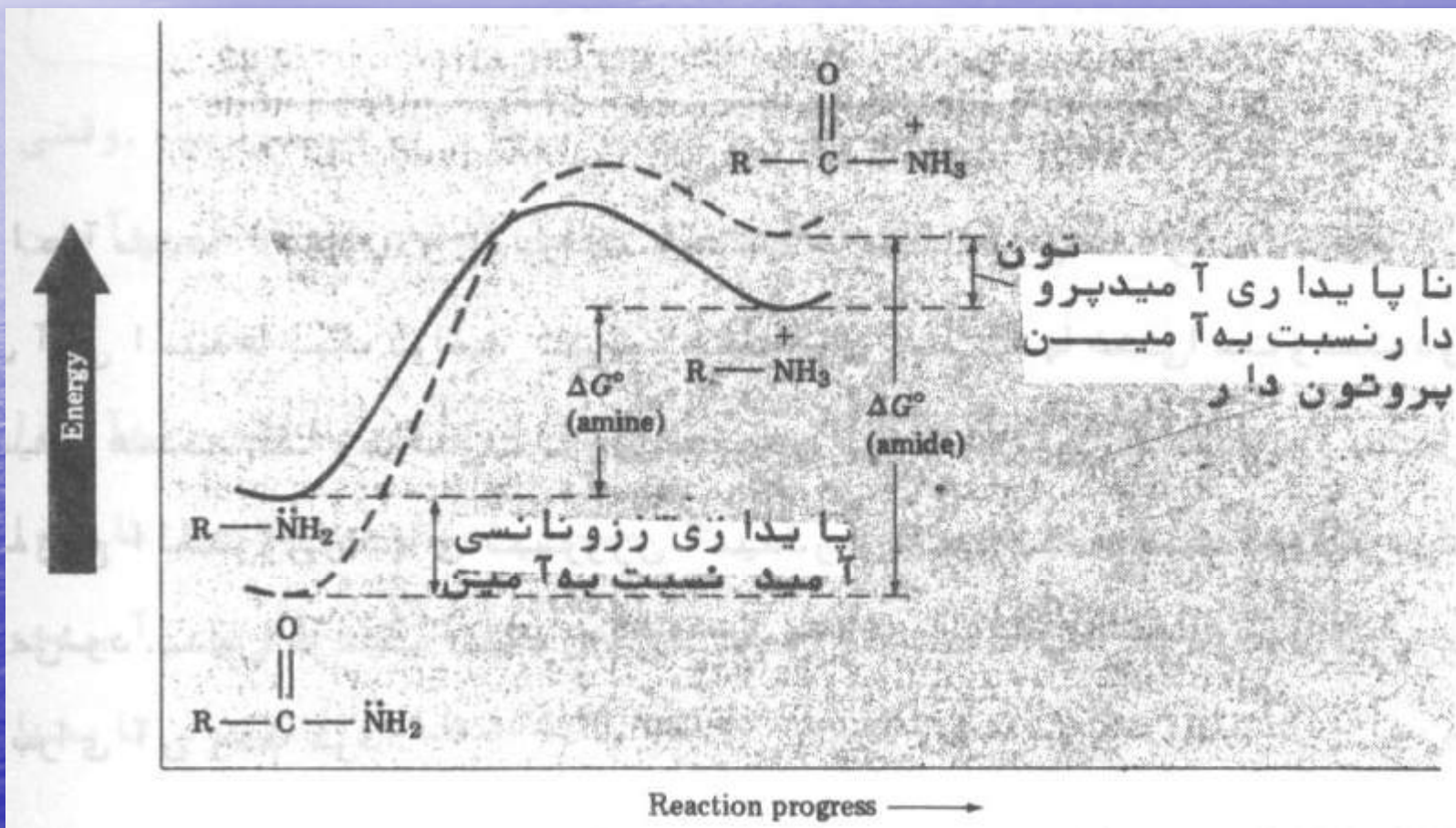
$$K_b = \frac{[\text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3][\bar{\text{O}}\text{H}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

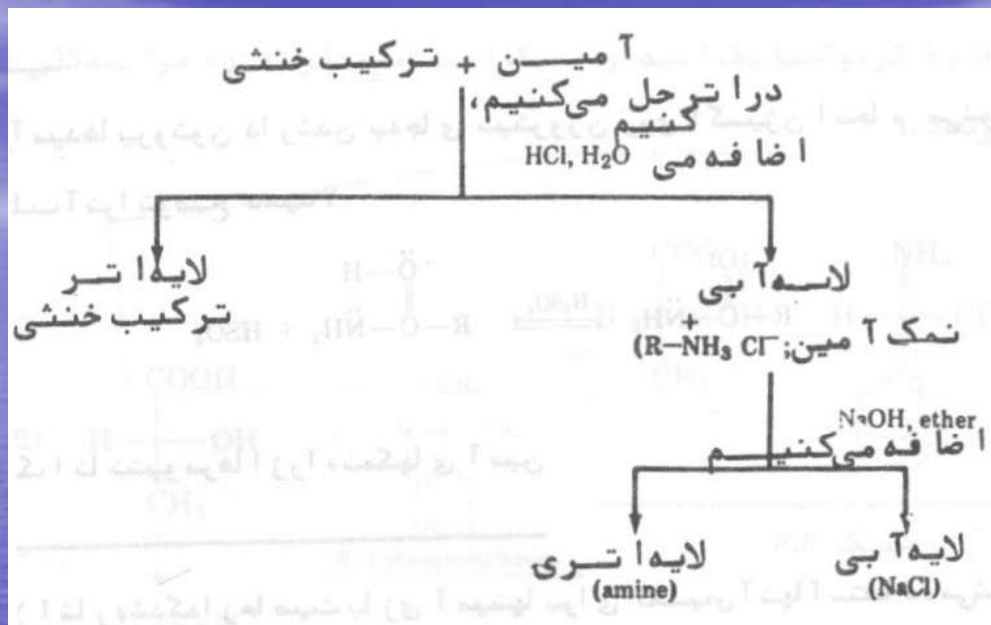
جدول قدرت بازی بعضی از آلکیل آمینهای رایج

نام	ساختمان	pK_b
Ammonia	$:NH_3$	4.74
الکیل آمین نوع اول		
Methylamine	$CH_3\ddot{N}H_2$	3.36
Ethylamine	$CH_3CH_2\ddot{N}H_2$	3.25
الکیل آمین نوع دوم		
Dimethylamine	$(CH_3)_2\ddot{N}H$	3.27
Diethylamine	$(CH_3CH_2)_2\ddot{N}H$	3.06
Pyrrolidine	 $:NH$	2.73
الکیل آمین نوع سوم		
Trimethylamine	$(CH_3)_3N:$	4.21
Triethylamine	$(CH_3CH_2)_3N:$	3.25

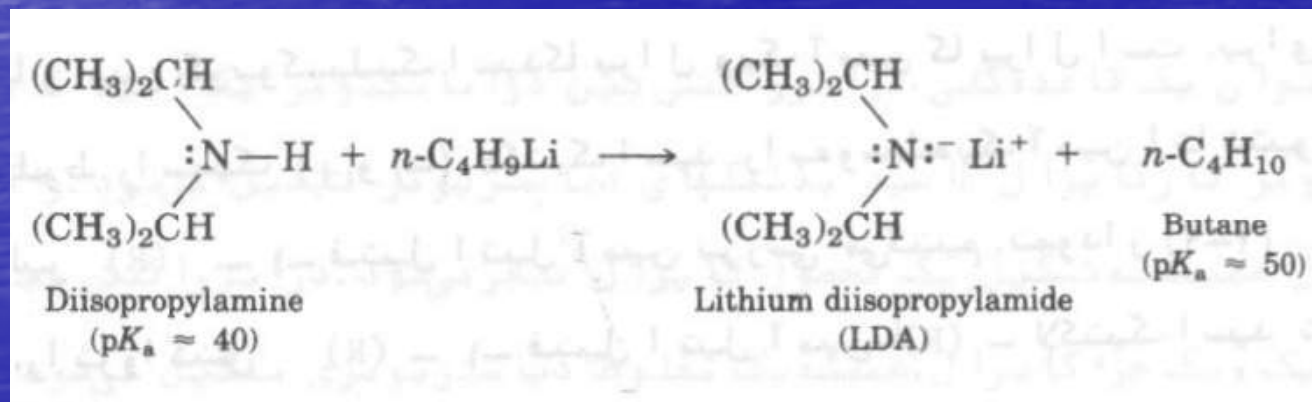
نمودار انرژی واکنش پروتوندار شدن آمیدها و آمینها



استفاده از قدرت بازی آمینها برای تخلیص آنها

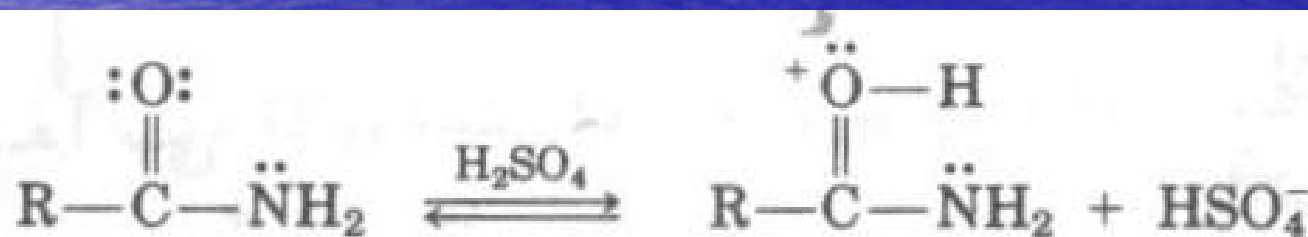


- آمینهای نوع اول و دوم را می‌توان بعنوان اسیدهای بسیار ضعیف نیز در نظر گرفت.

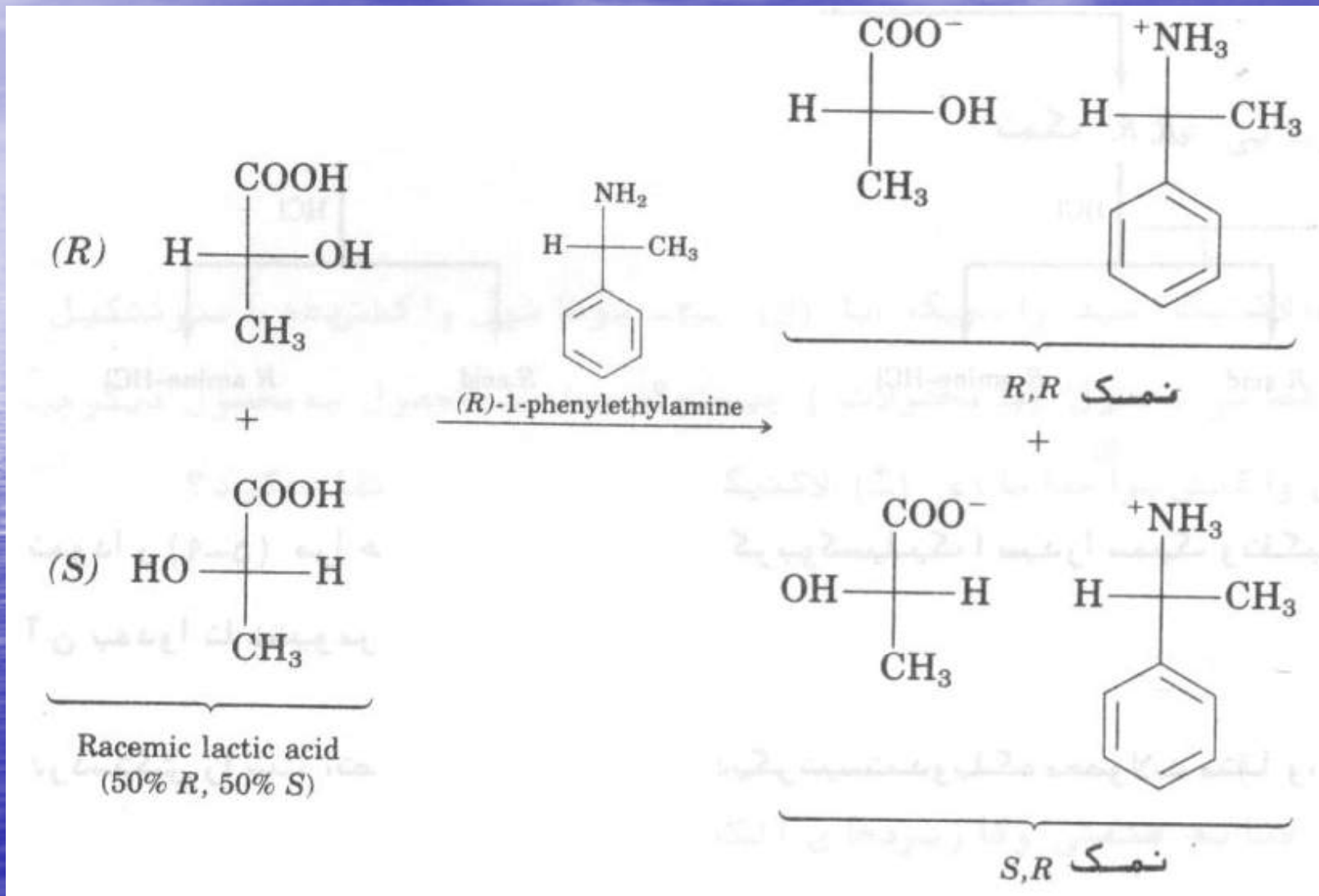


خودآزمایی

- در واقع آمیدهای پروتون دار شده بصورت زیر توصیف می شوند . چرا ؟

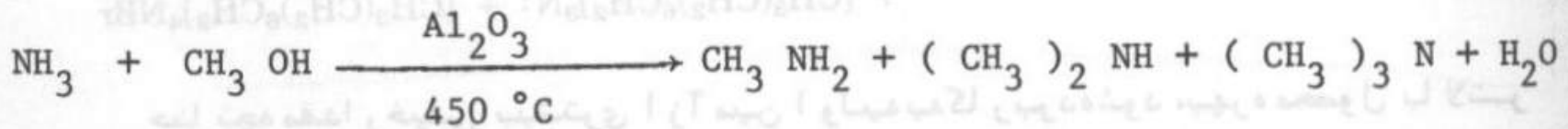


تفکیک آنانتیومرها از راه نمکهای آمین



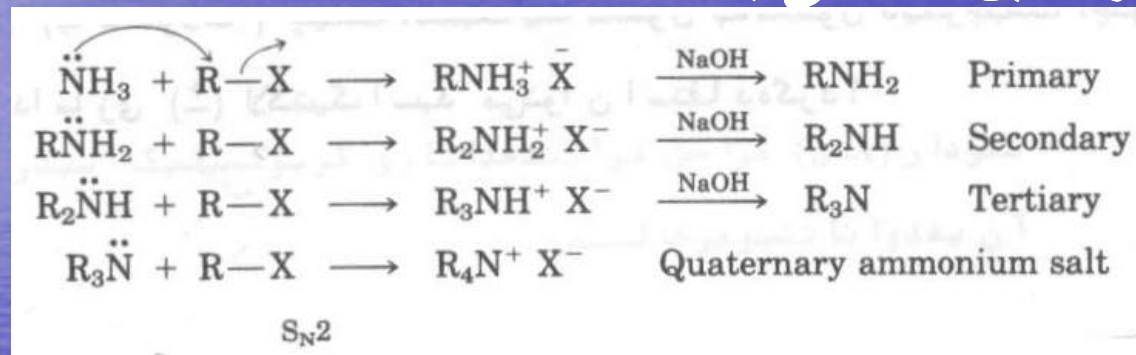
منابع صنعتی و کاربردهای آلکیل آمین ها

- ترکیباتی نظیر متیل آمین ، اتیل آمین و دی متیل آمین کاربرد کمی در صنایع شیمیایی دارند . از این ترکیبات به صورت مواد اولیه برای تهیه حشره کشها و مصارف دارویی استفاده می شود .
- از واکنش زیر در صنعت برای تهیه مخلوط مونو، دی و تری متیل آمین استفاده می شود . اجزای این مخلوط را میتوان توسط تقطیر جداسازی نمود .

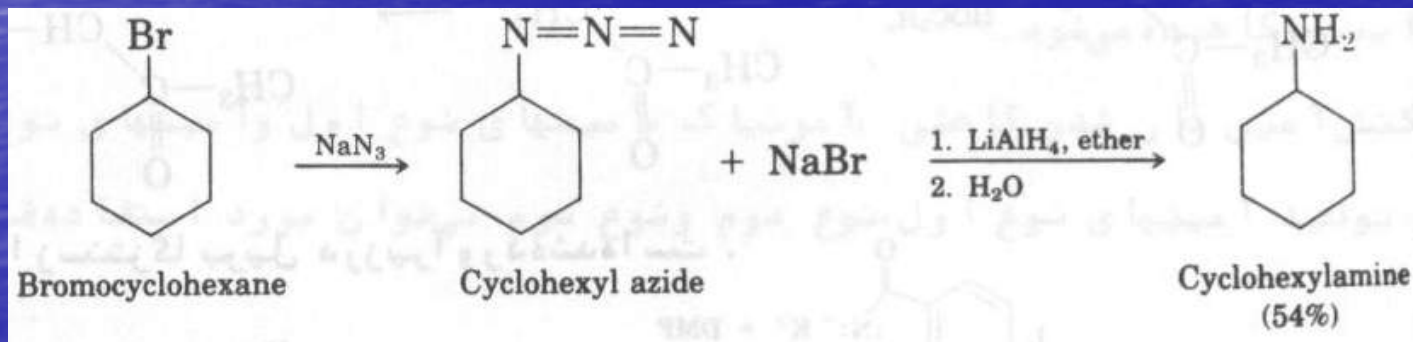


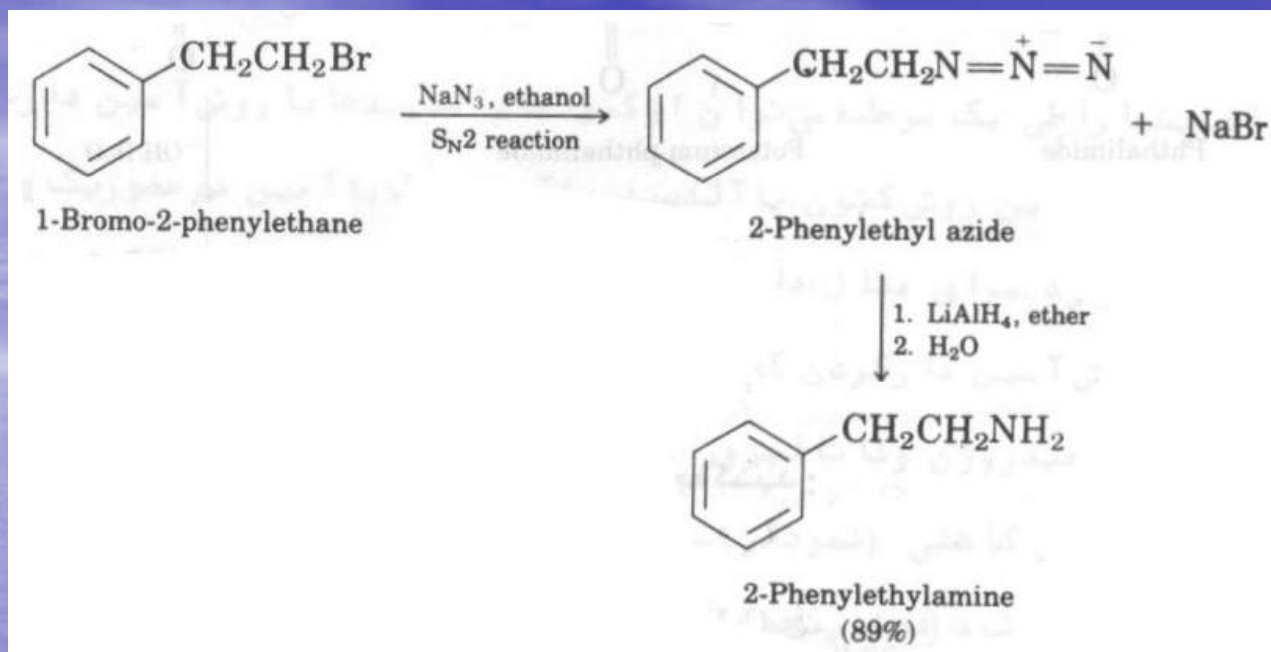
سنتز آمین ها

- از آنجا که آلکیل آمین ها همانند آمونیاک هسته دوستهای خوب بشمار می آیند ، واکنش آمونیاک با آلکیل هالیدها روش مناسب برای سنتز آمین ها نمی باشد .

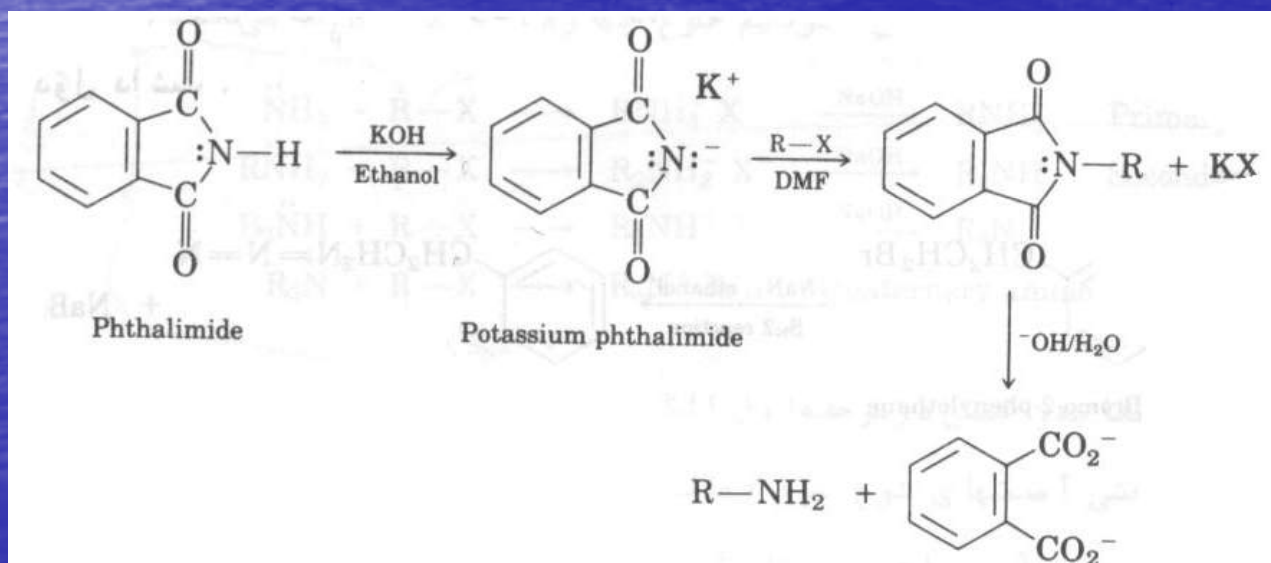


- روشهای مناسب برحسب مورد عبارتند از:
- استفاده از آزید برای تهیه آمینهای نوع اول

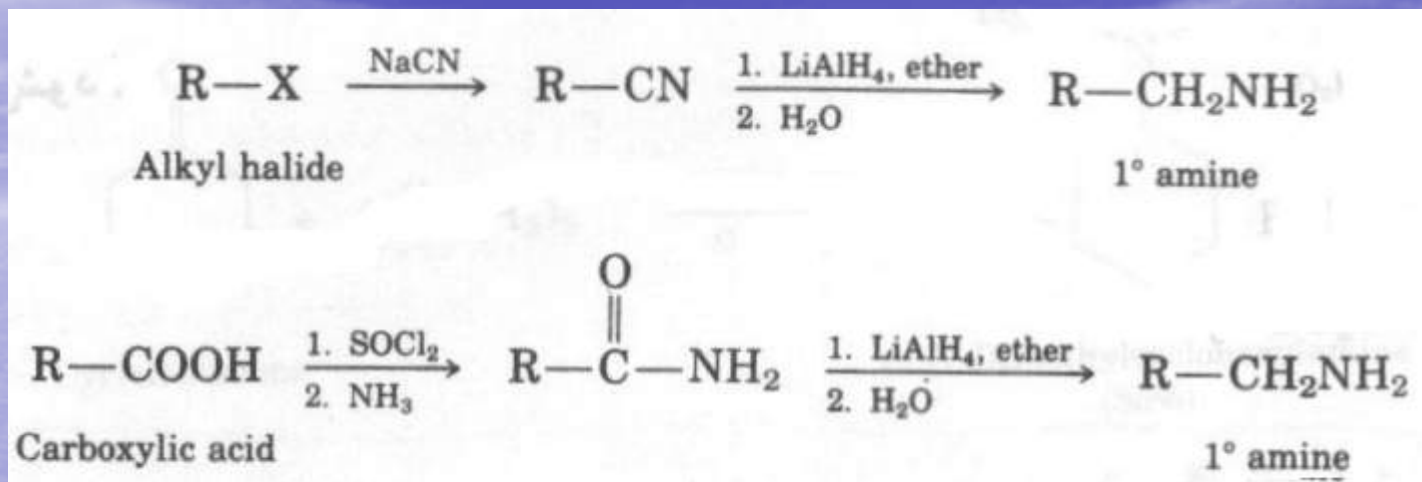




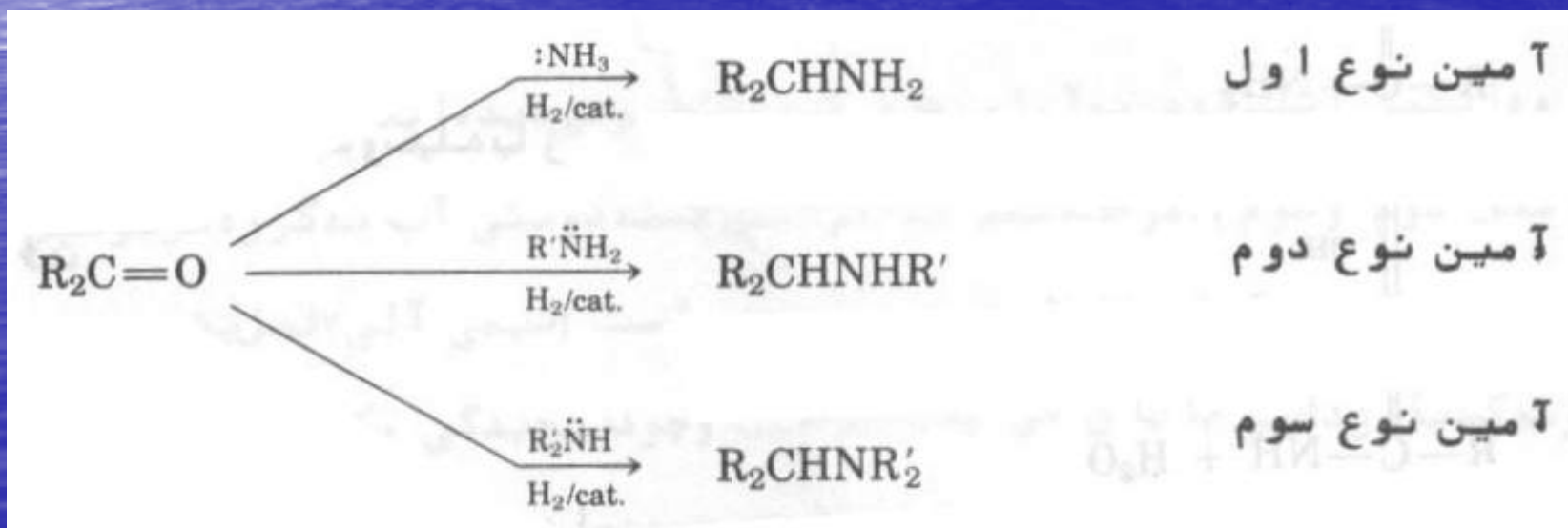
• سنتز آمین از روش گابریل برای تهیه آمین های نوع اول



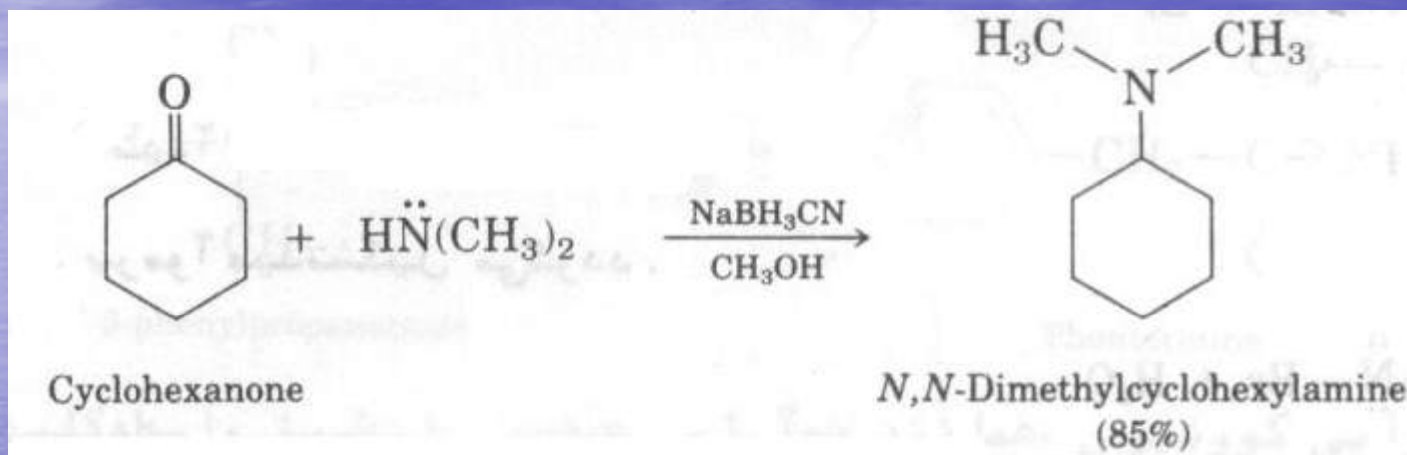
• کاهش نیتریل ها و آمین ها (توسط LiAlH₄/ether)



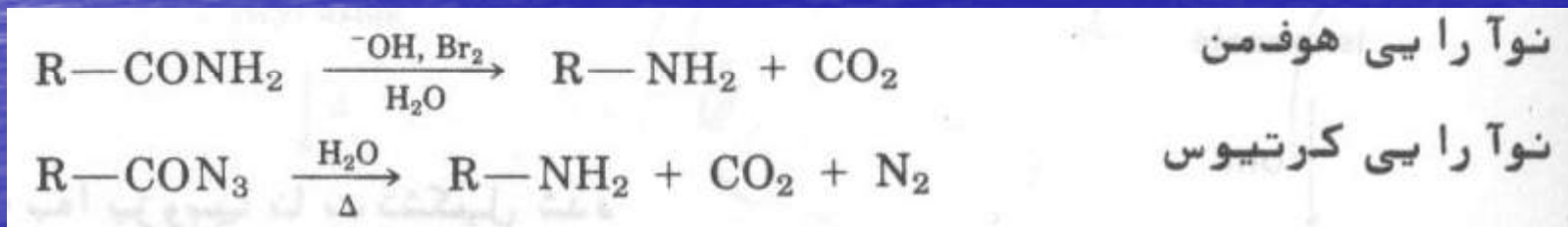
• آمین دار شدن کاهش کتونها و آلدهیدها



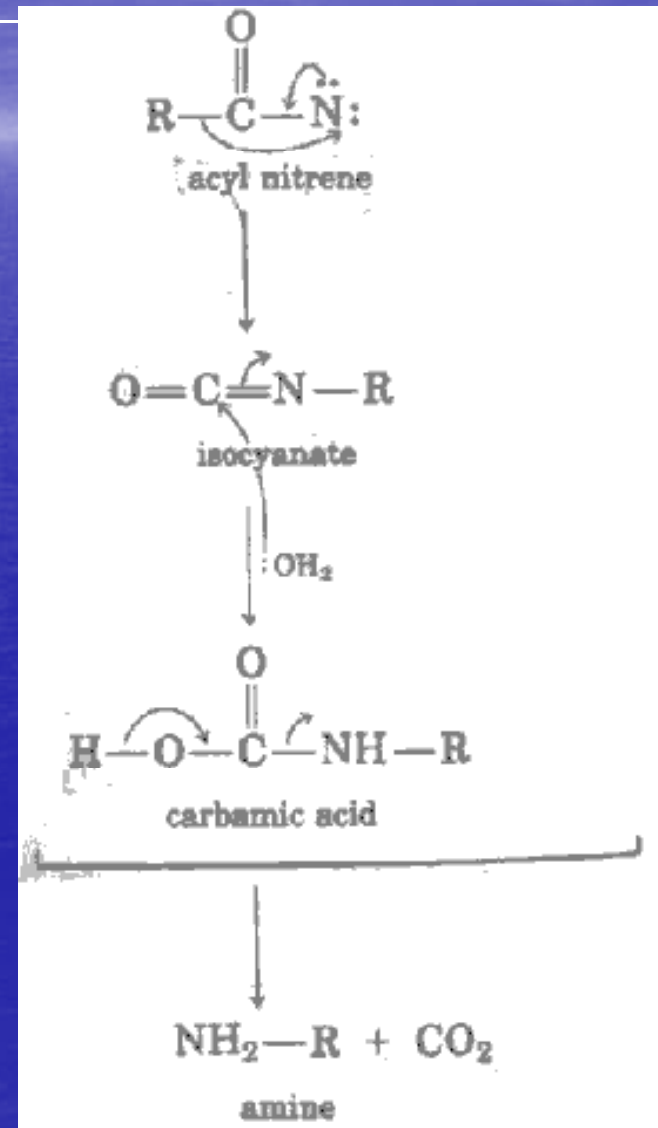
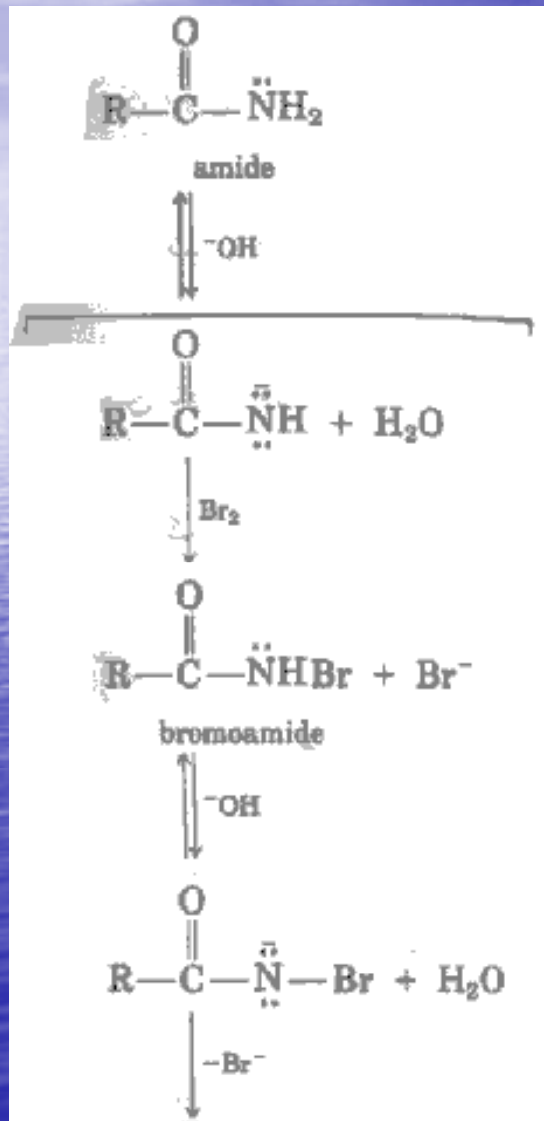
- در مقیاس آزمایشگاهی رایجترین واکنشگر کاهنده سیانو - برهیدرین می باشد .

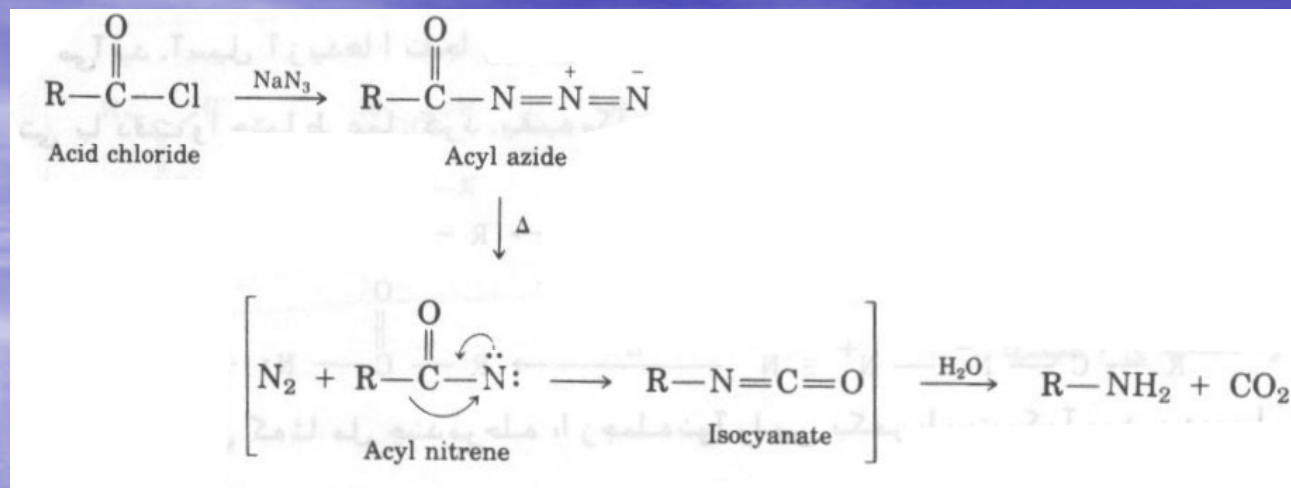


- نوآرایی های هوفمن و کورتیوس

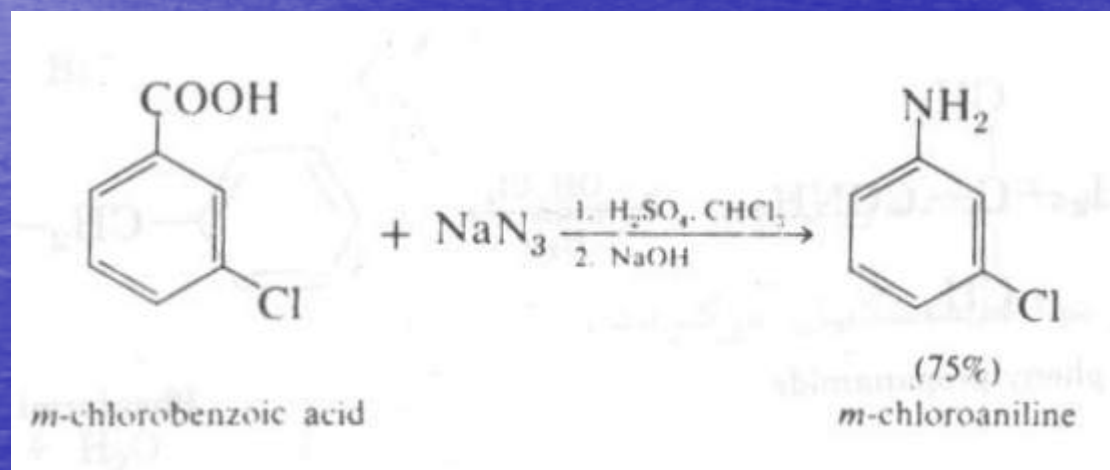


• مکانیسم هوفمن





• نوآرایی اشمیت

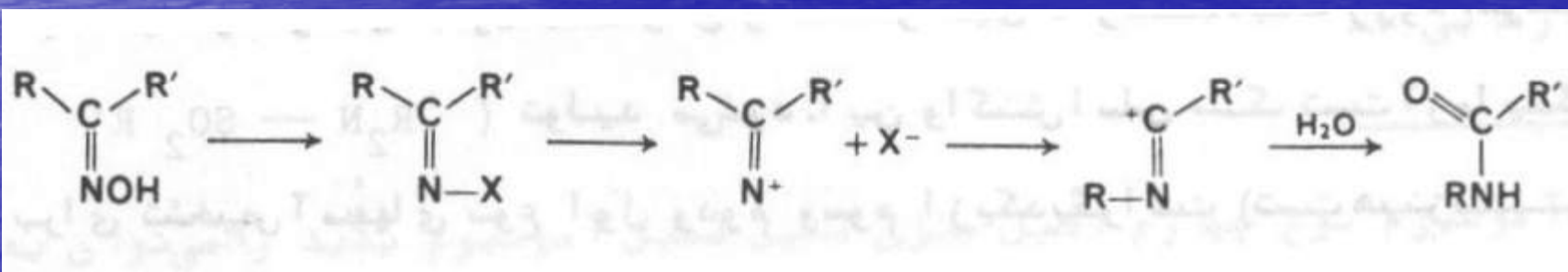


• ترکیب واسطه در این سنتز آسید آزید است .

• نوآرایی بکمن

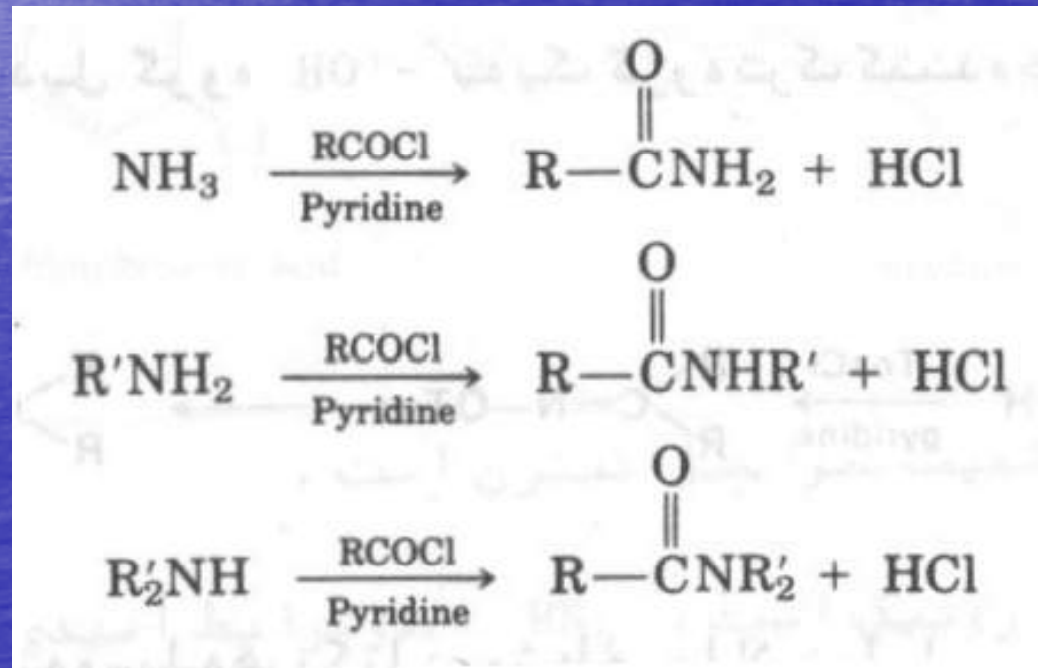
• از واکنش هیدروکسیل آمین هیدروکلرید با کتونها کتوکسیم بدست می آید . این جسم می تواند توسط سولفوریک اسید آبگیری شود و کاتیون نیترون ایجاد می شود نوآرایی را پیروی نموده آمین بدست می آید .

کاتیون نیترون می تواند از واکنش تری کلور فسفر یا توزیل کلرید با کتوکسیم نیز بوجود آید



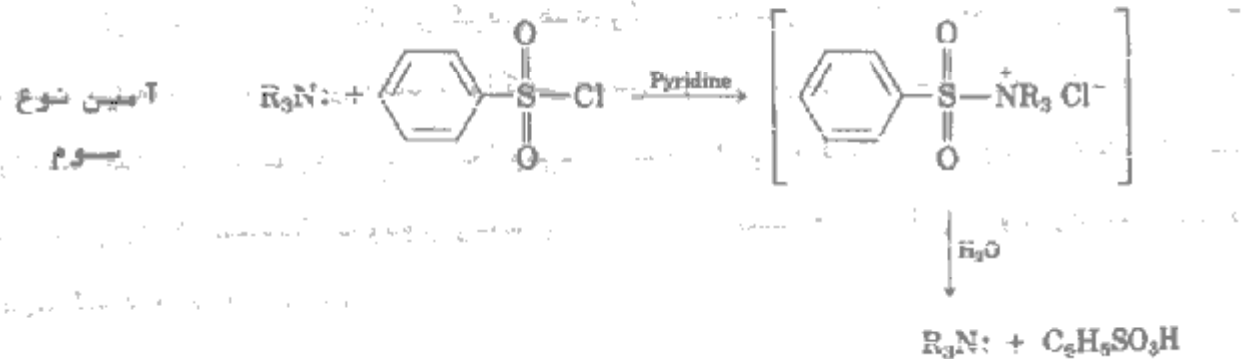
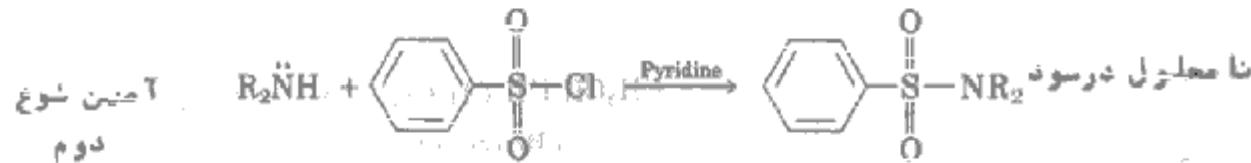
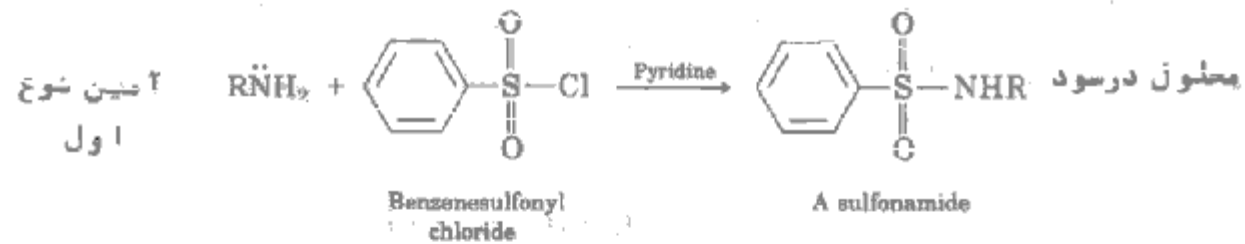
شیمی آمین ها

- آمینهای نوع اول ، دوم و سوم با اسیدکلریدها یا انیدرید ها
- واکنش داده و آمید مربوطه را بوجود می آورند .



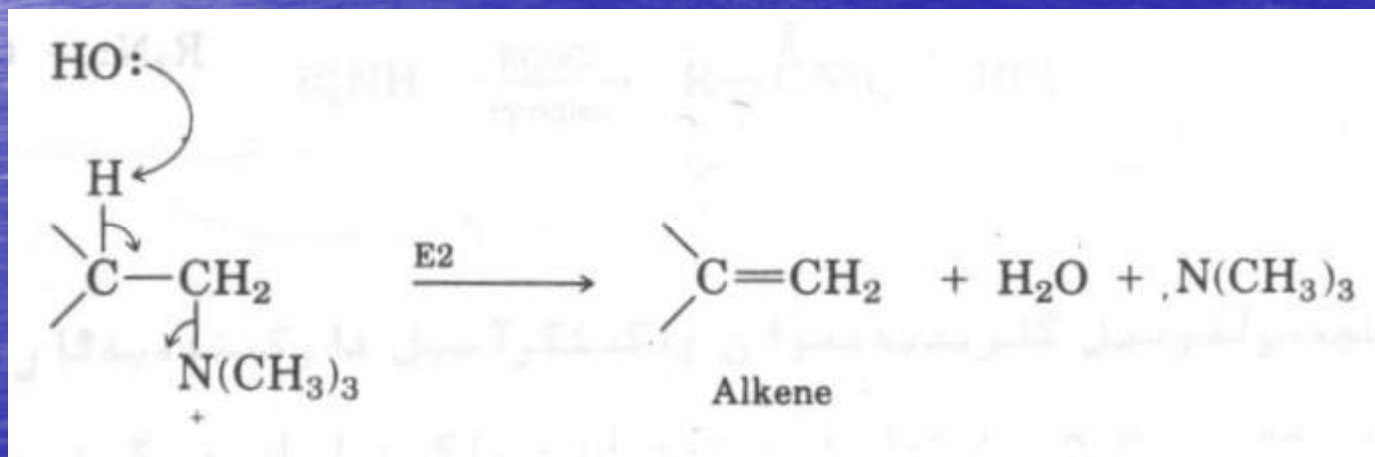
تست هیزنبرگ

- جهت تشخیص نوع آمین بکار می رود .



حذف هوفمن

- آمین های نوع اول را می توان سه مرحله متیل دار نمود ، سپس در حضور اکسید نقره و آب آلکن با پیوند دوگانه در سر زنجیر را تهیه نمود .

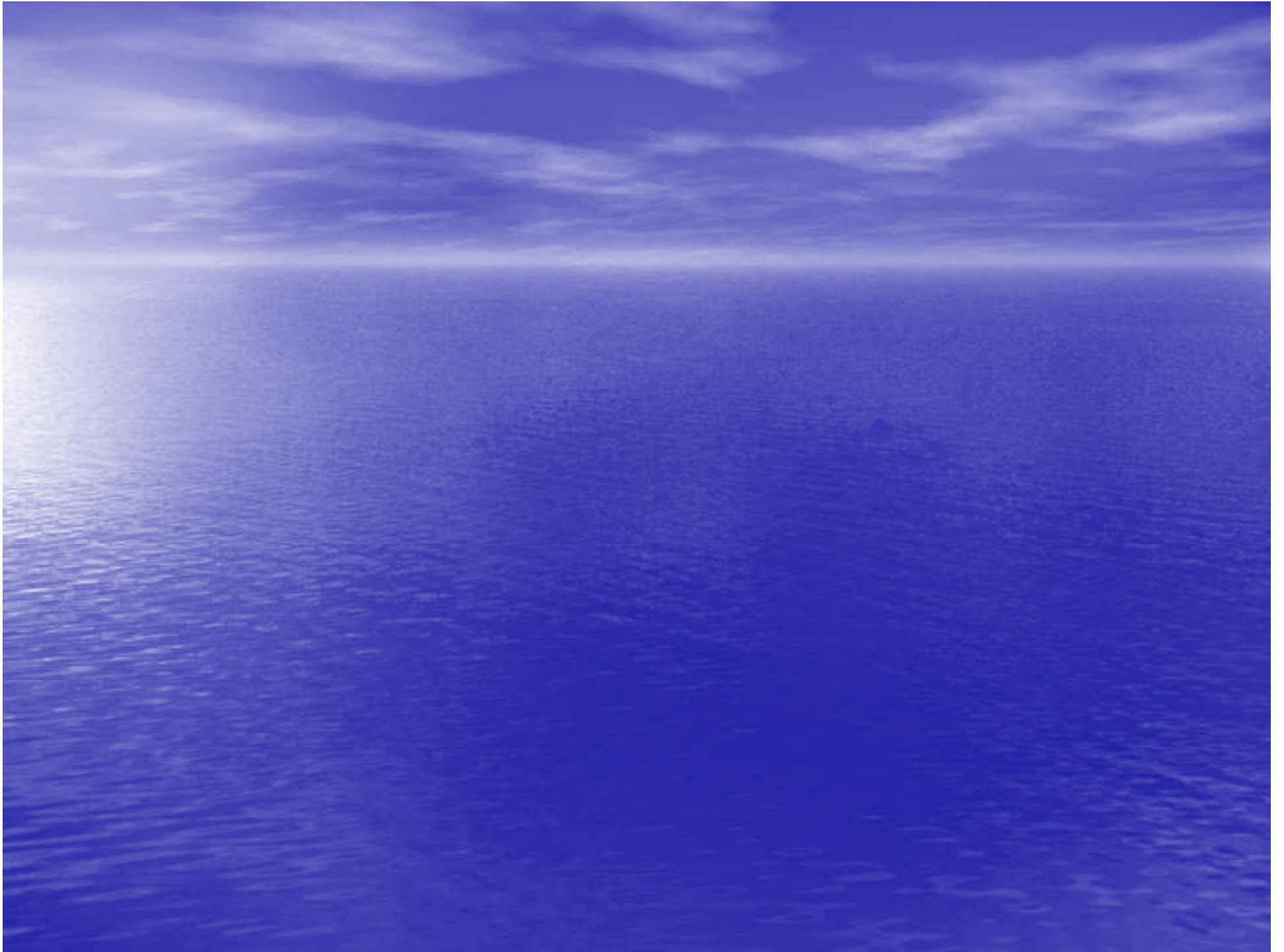


نمکهای تترا آلکیل آمونیم به عنوان واکنشگرها انتقال - فاز

- این نمکها از واکنش آمین نوع سوم با آلکیل هالید طی مکانیسم S_N2 بوجود می آیند .



- کاتیون مورد نظر هم در آب وهم در حلال های آلی قابل حل می باشد .



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