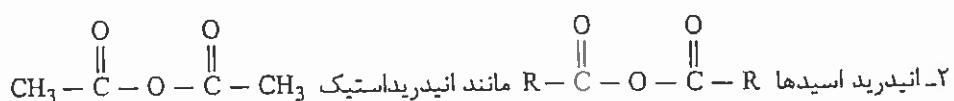
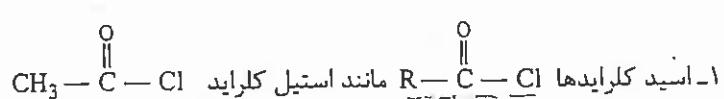


فصل هشتم

اسیدهای کربوکسیلیک

اسیدهای کربوکسیلیک و مشتقات آن‌ها

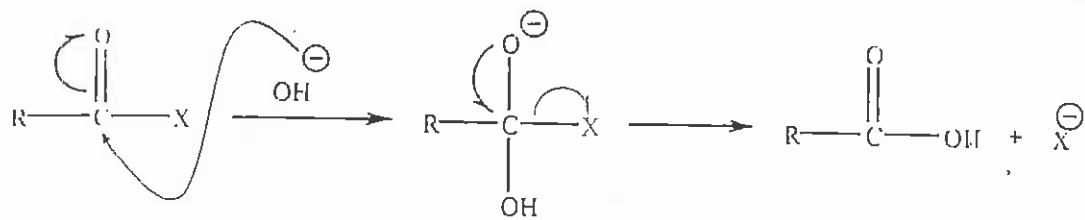
اسیدهای کربوکسیلیک ترکیباتی به فرمول ساختاری $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$ هستند. بهترین مشتقات آن عبارتند از:



اسیدهای کربوکسیلیک:

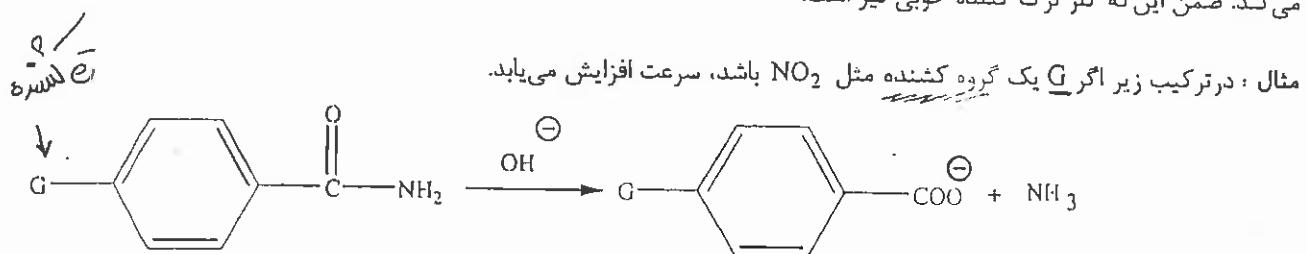
روش‌های تهیه آن عبارتند از:

- ۱- هیدرولیز مشتقات اسیدهای: یعنی اسید کلرایدها، ایندریدها، استرها و آمیدها: هیدرولیز این ترکیبات در دو محیط اسیدی و قلابایی در حضور حرارت انجام می‌شود.

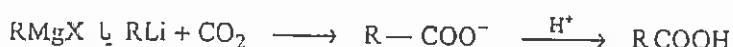


نکات

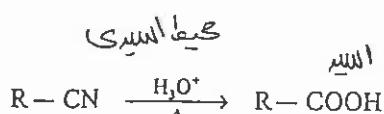
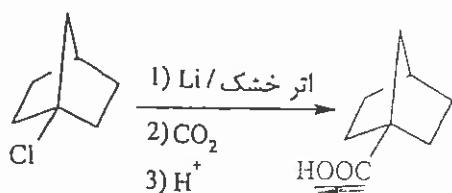
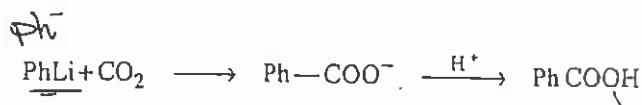
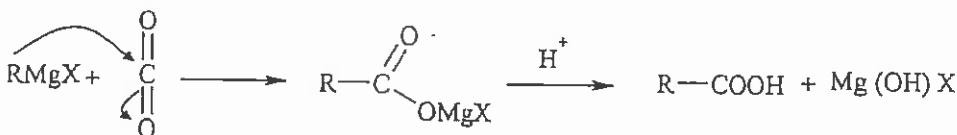
- هر چه کربن کربونیل متبت باشد، سرعت هیدرولیز بیشتر است. چون حمله نوکلوفیل به جای مثبت تر، بهتر صورت می‌گیرد.
- در فرآیند هیدرولیز، اسید کلرایدها، فعال ترین و آمیدها غیرفعال ترین هستند. زیرا Cl با کشندگی الکترون کربن کربونیل را متبت می‌کند. ضمن این‌که کلر ترک کننده خوبی نیز است.



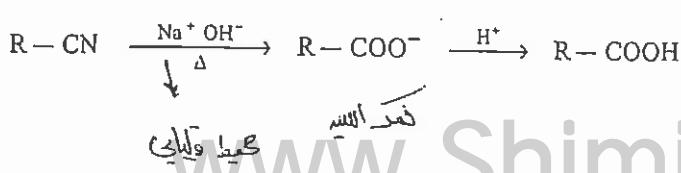
۳- افزایش معرف گرینیارد به گاز CO_2 :



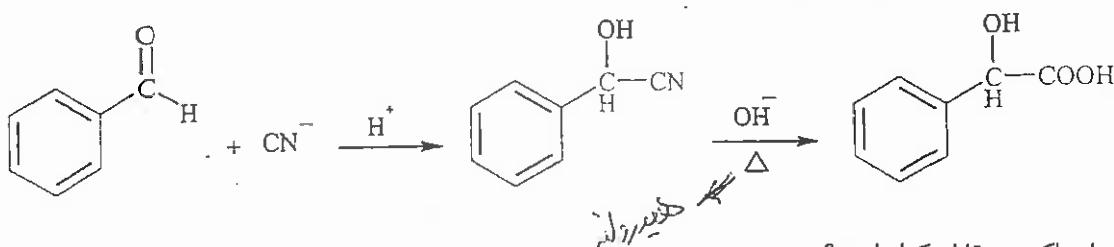
مکانیسم:



۴- هیدرولیز نیتریل‌ها در محیط‌های اسیدی و قلیایی:

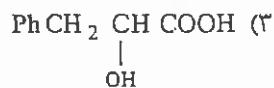
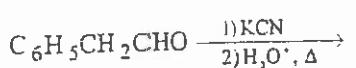


مثال :

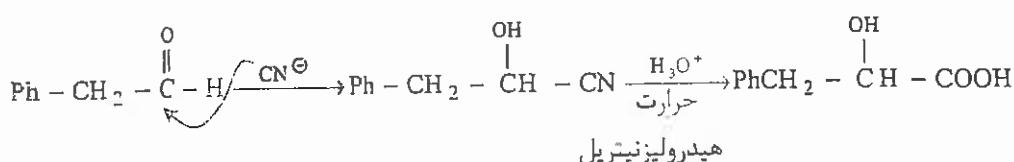


(ورودی ۷۶)

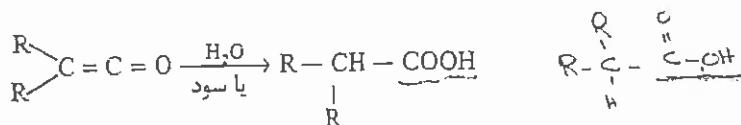
تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟



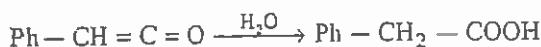
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



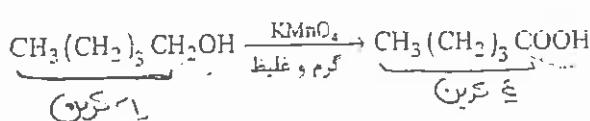
۴- هیدرولیز کیتین‌ها:



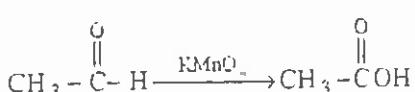
مثال :



۵- اکسایش الکل‌های نوع اول در حضور اکسیدهای قوی مثل ... و KMnO_4 ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$



اکسایش الکل‌ها نیز منجر به اسیدهای کربوکسیلیک می‌شود.



نکته : اسیدیتریک بجز به عنوان اکسید کننده قادر به اکسایش الکل‌ها است.

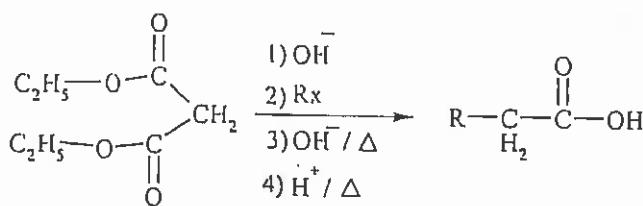
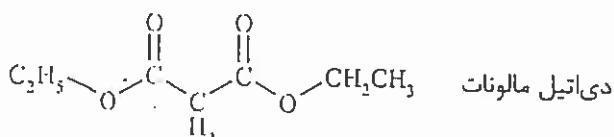
۶- اکسایش الکن‌ها با KMnO_4 + گرم و غلیظ



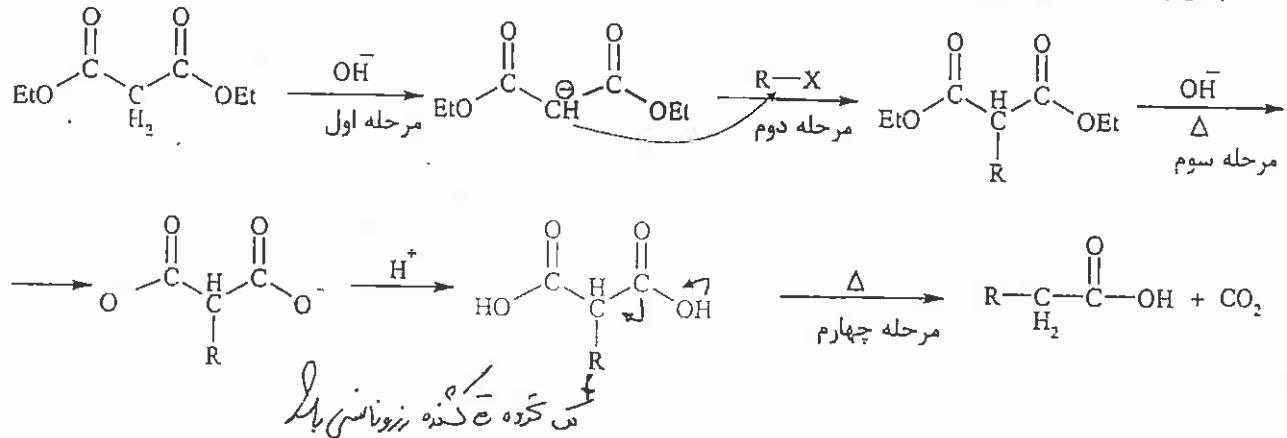
پادآوری : ترکیبی از سدیم و ریبو ناسیدی الی بوتید می‌باشد.

۷- استفاده از استر مالوئیک اسید : مالوئیک اسید و استر آن دارای ساختار زیر هستند. هیدروژن روی کربن ۱۰ سبب می شود.

گروه کربونیل سدیداً اسیدی است و در حضور بازکنده می شود.



mekanissem این واکنش به صورت زیر است:

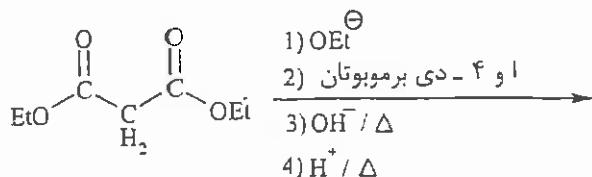


نکات :

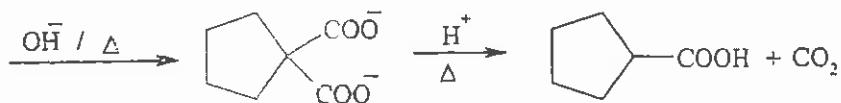
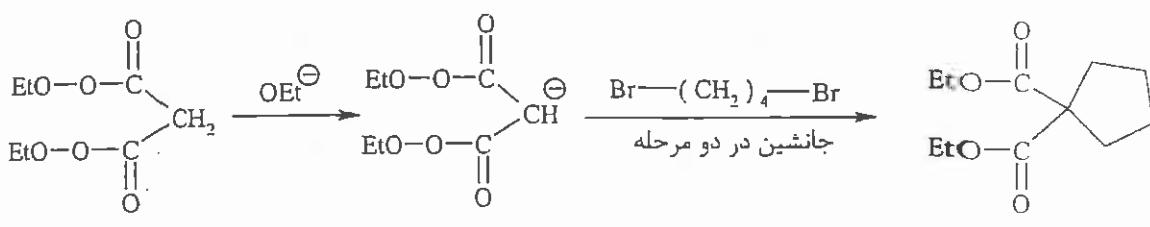
- ۱- مرحله اول این مکانیسم شامل کنده شدن هیدروژن اسیدی کربن متصل به دو گروه کربونیل و ایجاد یک کربانیون است که در مرحله دوم حمله نوکلوفیلی روی آلکیل‌هالید را انجام می‌دهد. مرحله سوم واکنش هیدرولیز استرها را در محیط قلیایی نشان می‌دهد. مرحله چهارم شامل حذف CO_2 است.

- ۲- ترکیباتی CO_2 از دست می‌دهند که به کربن α آنها گروه کشنده رزونانسی مثل NO_2 , NO , CN ، C_6H_5 متصل باشد.
- ۳- حذف CO_2 در محیط‌های قلیایی بسیار مشکل است.

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

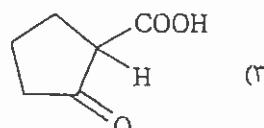
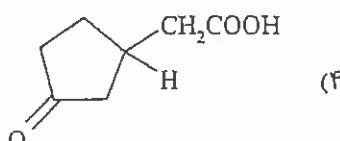
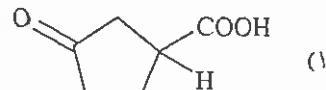
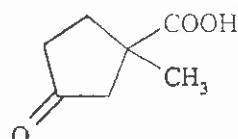


حل :



(ورودی ۷۶)

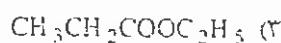
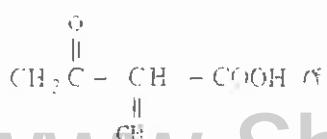
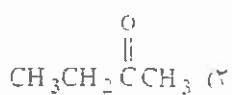
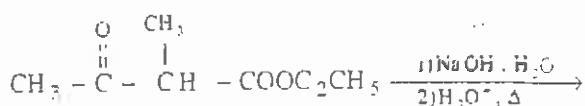
تمرین : کدامیک از ترکیبات زیر سریع تر CO_2 از دست می‌دهد؟



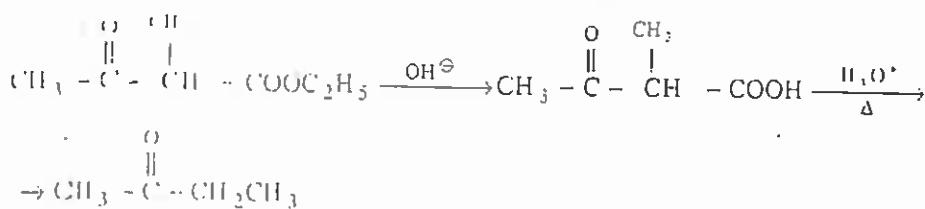
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۷۱)

تمرین : محصول نهایی واکنش مقابله کدام است؟

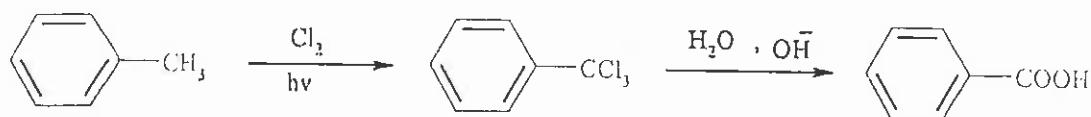


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



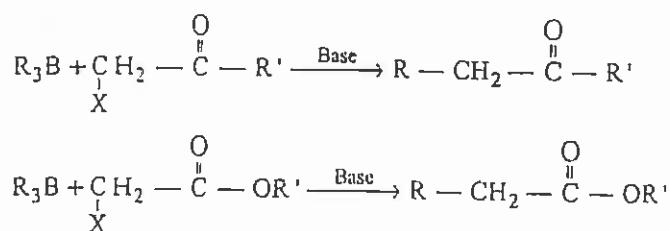
حذف CO_2 (کربوکسیل زدایی)

۸- تهیه کربوکسیلیک اسیدهای آروماتیک :



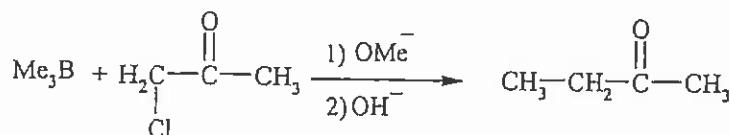
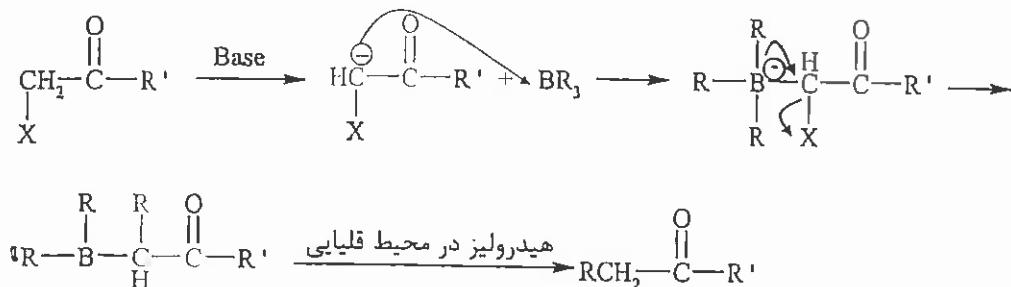
۹- سنتز استرها و کتونها از بورانهای آلی :

بور تایل زیادی به گرفتن جفت الکترون دارد ولی به محض گرفتن الکترون گروه دیگری را از دست می دهد تا بار منفی حاصل را جبران کند. از این خاصیت در موارد زیادی از جمله آبدهی به آلكن‌ها، احیاء کربونیل‌ها و ... استفاده شده است. در اینجا از بوران‌های آلی در سنترکتون‌ها و استرها استفاده می شود.



نمودهای α و β بودند.
R نزدیک جایلزین کشیده شد.

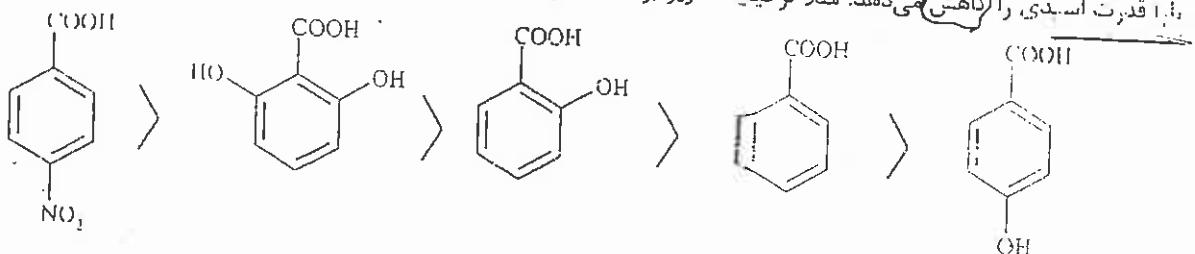
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است :



مثال :

هوقیقت

در اسیدهای اروماتیک: اگر گروههای اکترون اکشنده در حلقه باشد قدرت اسیدی را افزایش می‌دهد به ترتیب آن در ترتیب از تدوینها می‌باشد. همچنین در مورد گروههای اکترنون دهنده اگر در موقعیت ارتو باشد باعث افزایش قدرت اسیدی می‌شود اما در موقعیت آنتروپیک نباشد. این قدرت اسیدی را تراحتی می‌دهد. مثلاً ترکیبات زیر بر حسب افزایش قدرت اسیدی به صورت زیر مرتب می‌شوند.



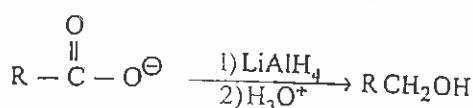
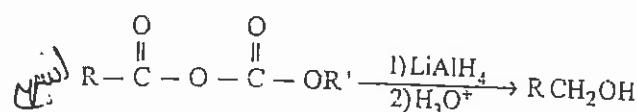
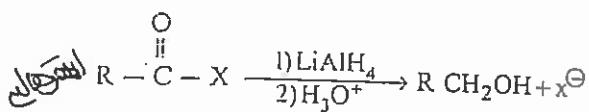
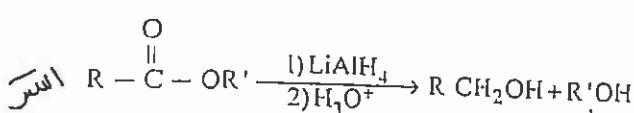
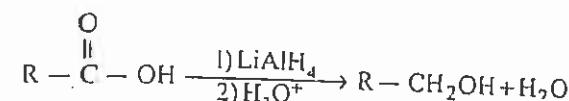
احیاء اسیدها، استرهای اسید کلرایدها، فیدرید اسیدها و نمک اسیدهای کربوکسیلیک با واکنشگرهای احیاء کننده:

در همه موارد کل بد عنوان محصول واکنش حاصل می‌شود.

در اسیدهای اروماتیک

۱- کلرید های لیسنه: در هوقیقت $\text{O}^- \text{P}^+$ لیسنه اتراسنست اسید لیسنه

۲- لیوهای دھننه: در هوقیقت $\text{O}^- \text{P}^+$ لیس اتراسنست لیسنه

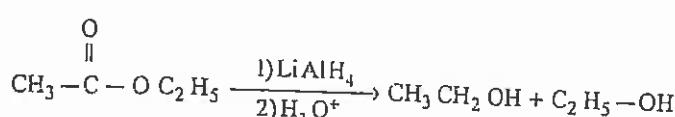
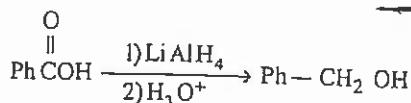
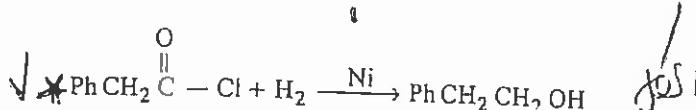


نکات:

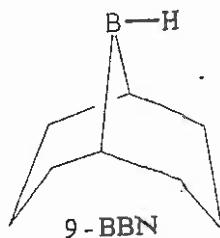
۱- هیدروژناسیون کاتالیزوری H_2/Cat در فشار بالا قادر به انجام این عمل می‌باشد و احیاء کننده است.

۲- کتونها دربرابر واکنش احیاء استرهای فعال ترند.

مثال:

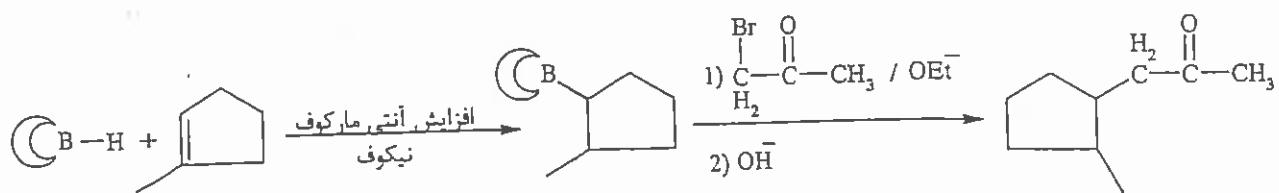


نکته: معمولاً برای جایگزینی کردن یک گروه الکیل خاص به جای هالوژن در این روش از ترکیب بوران 9-BBN استفاده می‌کنند.

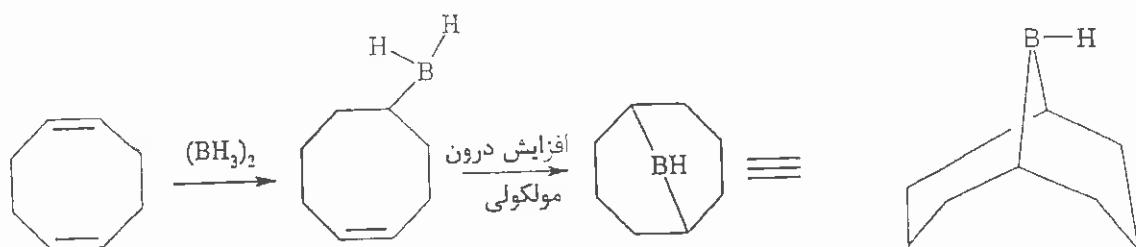


برای راحتی آن را به صورت $\text{C}_\text{B}-\text{H}$ نمایش می‌دهند.

مثال:

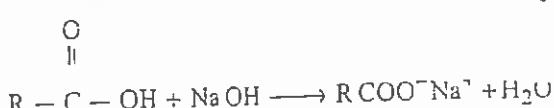


تذکر: 9-BBN را از واکنش هیدروبوردار شدن متوالی الکن زیر تهیه می‌کنند.

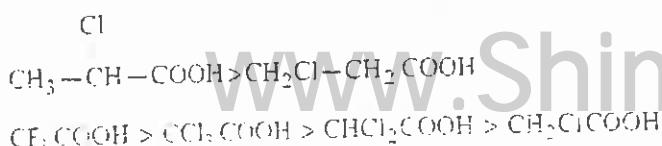


واکنش‌های اسیدها

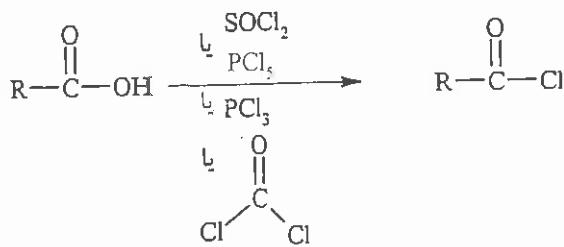
۱- واکنش با بازها:



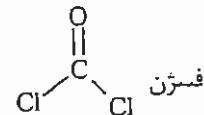
* شر اسیدهای آلیاتیک هر چه $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ به $\text{R}-\text{COO}^-\text{Na}^+$ و H_2O تبدیل می‌شوند. اسیدی تر از CH_3COOH است. اسیدیتنه هم حسین به (بعد از گروههای الکترون کشندۀ) فراستن آنها از عامل اسیدی و الکترومیگانیزیتی نیز بسیگی دارد. به عنوان مثال:



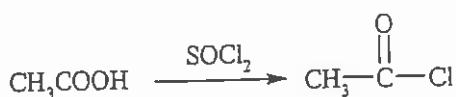
۳- تبدیل اسیدهای کربوکسیلیک به اسید کلرایدها :



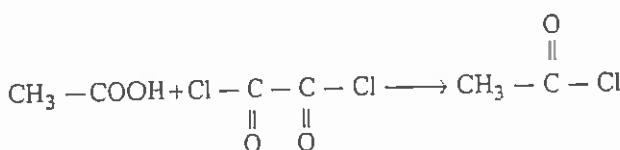
تیونیل کلراید SOCl_2



مثال :

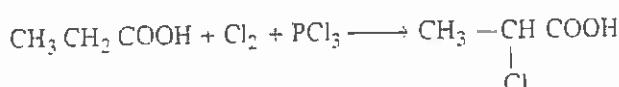
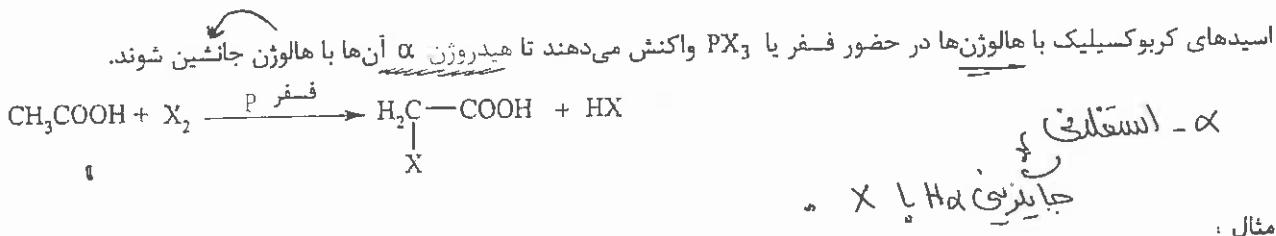


نکته : اگزالیک کلراید نیز واکنشگر مناسبی برای تبدیل کربوکسیلیک اسیدها به اسید کلرایدها است.



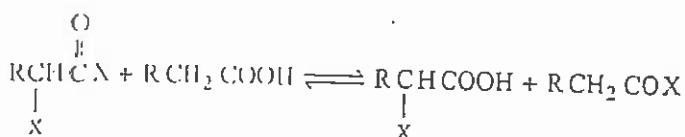
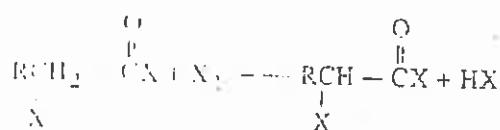
اگزالیک کلراید

۴- واکنش هل - ولهارد - زلینسکی :

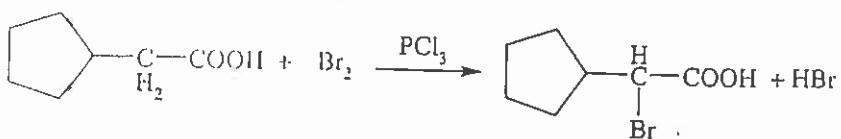


مکابم واکشن هل - ولهارد - زلینسکی به صورت زیر است :



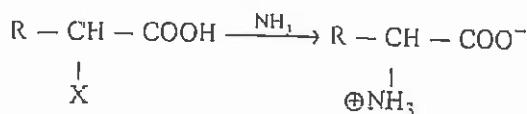


مثال



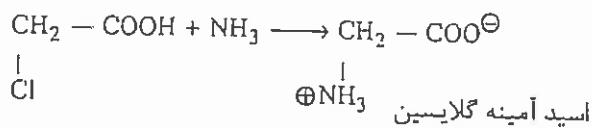
نکته: از α -haloacids می‌توان در موارد زیر استفاده کرد:

۱- تهیه اسیدهای آمینه (آمینواسیدها):

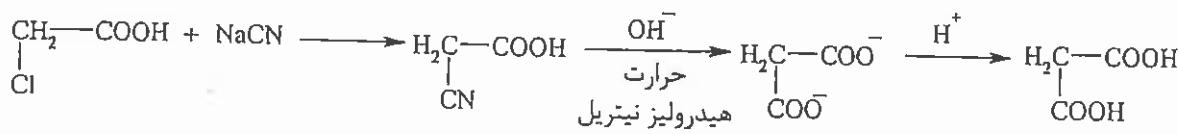


NH_3 : به جای هالوژن قرار می‌گیرد.

مثال:



۲- تهیه مالونیک اسید و مشتقاتش:

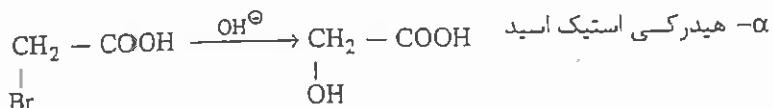
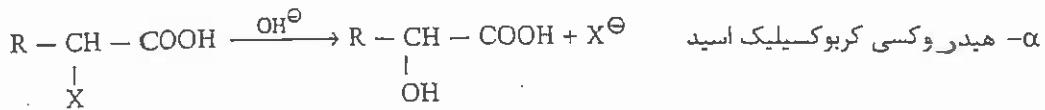


مالونیک اسید

نذکر: اگر از H^+ همراه با حرارت استفاده کنیم CO_2 حذف می‌شود.

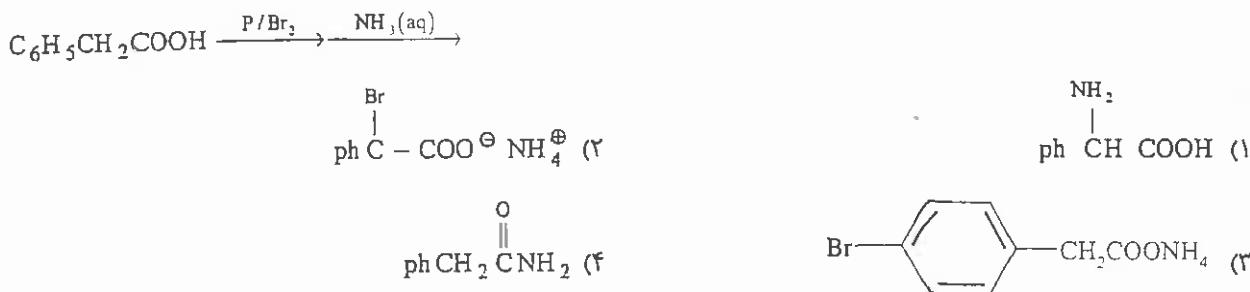
۲۴۱ | مؤسسه آموزش عالی ازاد پارس | اسیدهای کربوکسیلیک

۳- تهیه α -هیدروکسی اسیدها :



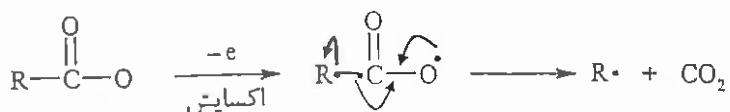
مثال :

تمرین : محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟ (ورودی ۷۶)

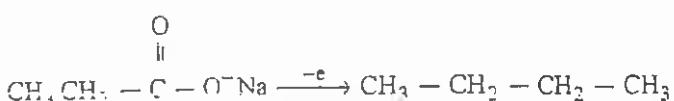


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

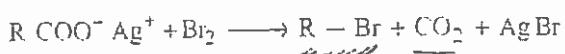
۵- کربوکسیل زدایی از کربوکسیلیک اسیدها توسط انتقال الکترون :



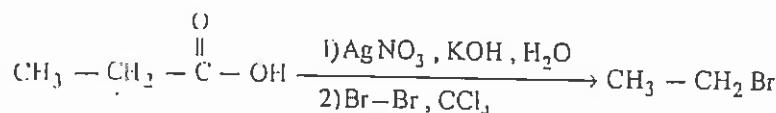
با انجام فرآیند اکسایشن روی آنیون کربوکسیلات رادیکال بسیار ناپایدار $\text{R}^\bullet - \text{COO}^\ominus$ حاصل می‌شود که با از دست دادن CO_2 به رادیکال R^\bullet تبدیل می‌شود که می‌تواند با رادیکال مشابه جفت شود. مثال:



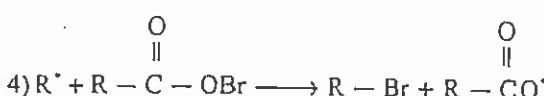
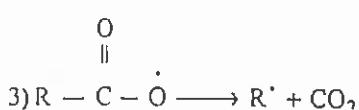
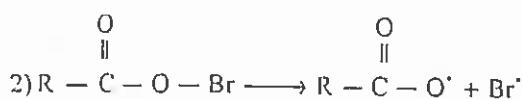
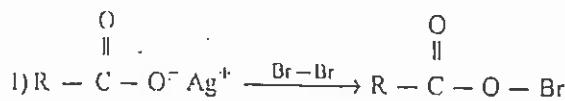
نکته : در اکسایشن از طریق تمایلی، نمک نفیه کربوکسیلیک است با غالیون که معمولاً Ag^\oplus است واکنش می‌دهد و برمو الکان حاصل می‌شود. این واکنش به نام واکنش هانزد بکر معروف است.



مثال :



مکانیسم واکنش هانزدیکر به صورت زیر است:

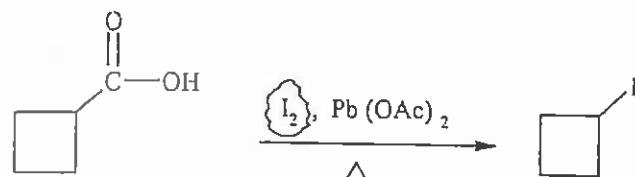


حالتی است و دهنده X_2 نخواهد

برای این واکنش Pb(OAc)_2 یا $\text{AgNO}_3, \text{KOH}$

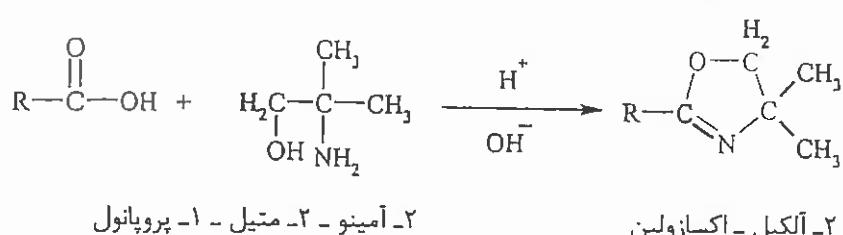
*2

نکته: این واکنش در حضور Pb(OAc)_2 نیز انجام پذیر است. مثال:

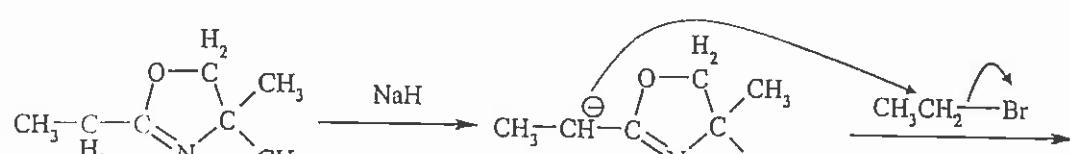


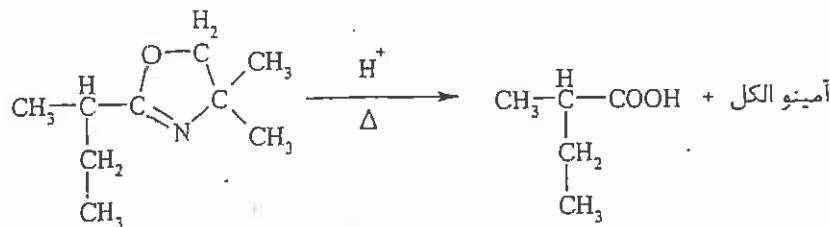
۶- محافظت عامل اسیدی:

برای محافظت از عامل اسیدی، آنرا با ۱- آمینو - ۲- متیل - ۱- پروپانول واکنش می‌دهند.



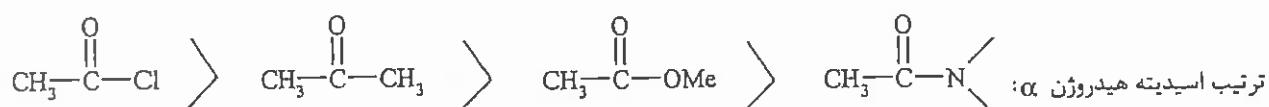
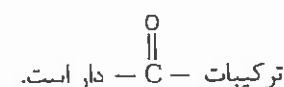
در ترکیب اکسازولین هیدروژنهای روی R خاصیت اسیدی دارند و در حضور بازهای قوی کنده می‌شوند. می‌توان بعد از انجام این واکنش یا هر واکنش دیگری روی R عامل محافظت‌کننده را جدا کرد (محافظت زدایی).





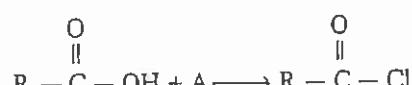
اسید کلرایدها:

این ترکیبات فعال ترین مشتقات اسیدهای کربوکسیلیک هستند. ضمن این که هیدروژن α آنها اسیدی ترین هیدروژن α در بین



نکته: اسیدیتۀ پروتونهای α استرها بیشتر از آمیدها است.

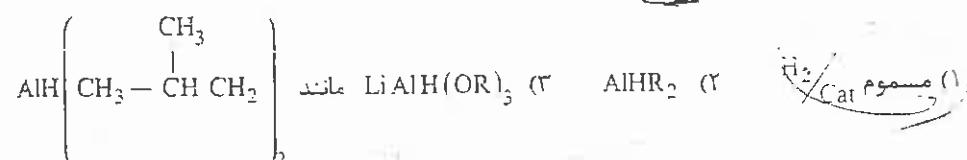
طرز تهیه اسید کلرایدها:



A : واکنشگرهاي از قبيل تیونيل کلرایدها SOCl_2 , PCl_3 , PCl_5 , فشرن $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{Cl}$ و اگزالیک کلراید است.

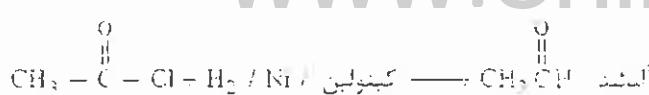
احیای اسید کلرایدها:

اسید کلرایدها در حضور احیا کننده‌های قوی به کل احیا می‌شوند ولی در حضور احیا کننده ضعیف به آلدید تبدیل می‌گردند. واکنشگرهاي احیا کننده ضعیف واکنش گرهايی مانند:

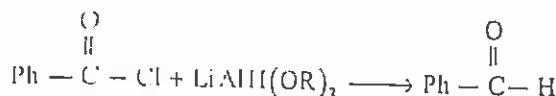
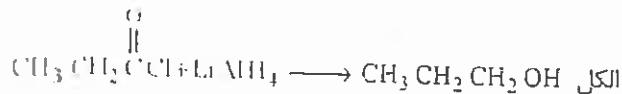


* واکنشگرهاي احیا کننده عوی مانند LiAlH_4 هستند.

مثال:

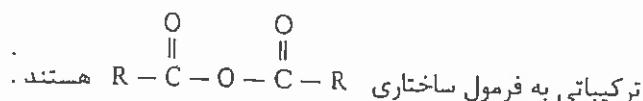


نکته: کیپرین هم کاتالیزر است.



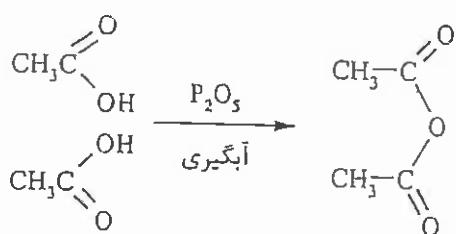
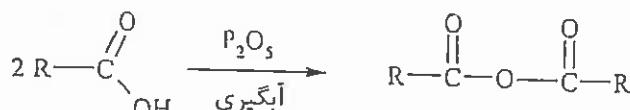
AIH دی ایزوپوتیل آلمینیوم هیدراید (اختصاراً DIBAL) گفته می‌شود.
به واکنشگر $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \right)_n$

آندرید اسیدها:

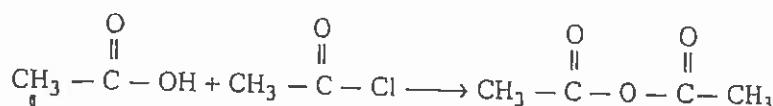


تشکیل آندرید اسیدها:

۱- آبگیری از کربوکسیلیک اسیدها در حضور P_2O_5 :



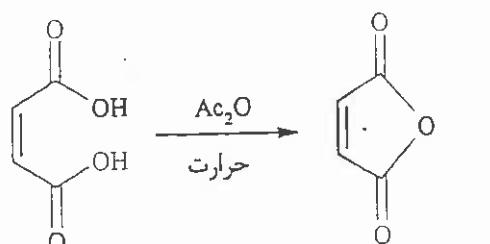
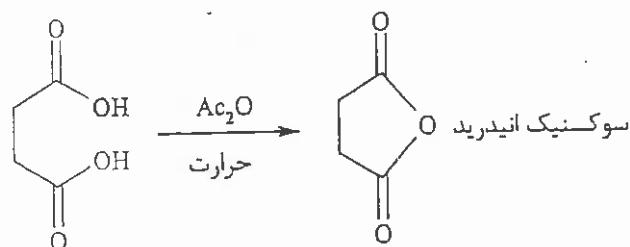
۲- واکنش کربوکسیلیک اسیدها با اسید کلرایدها:



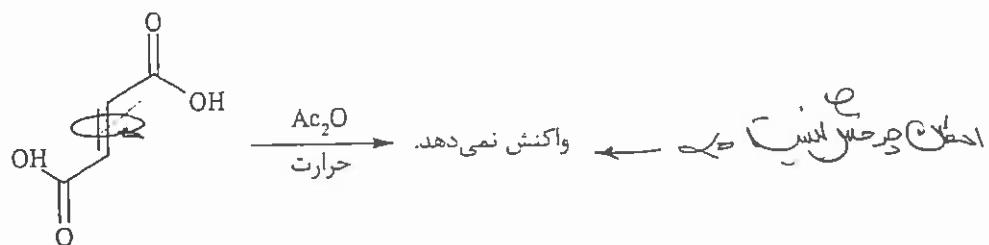
از آنجایی که اسید کلراید مشتقهای بسیار واکنش پذیر اسیدها هستند این واکنش سریع انجام می‌شود.

۳- استفاده از انیدریداستیک در تشکیل انیدریدهای حلقوی :

مثال :

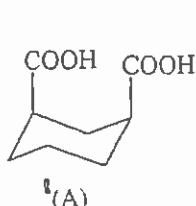


مالئیک اسید

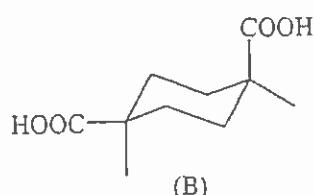


(ورودی ۷۲)

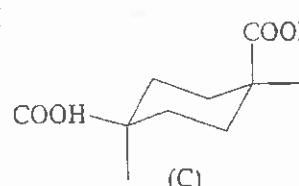
تمرین : کدام ترکیب قادر به ایجاد حلقه انیدریدی است؟



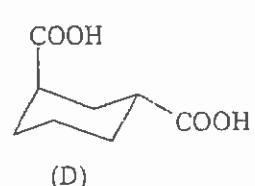
A و B و C و D



A و B و C



A و B



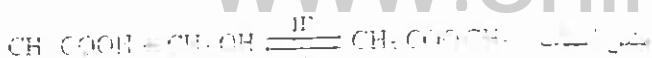
A

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

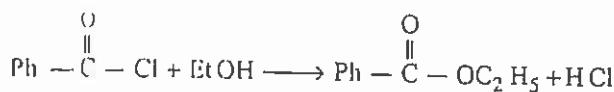
برای تشکیل حلقه انیدریدی باید گروه اسیدی (COOH) باشد نمی‌توان امکان تشکیل انیدرید باشد.

استرهای:

ترکیباتی به فرمول ساختاری $R-C(=O)-OR'$ هستند.

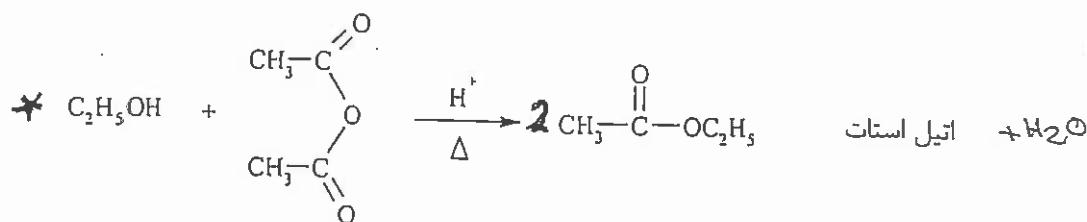
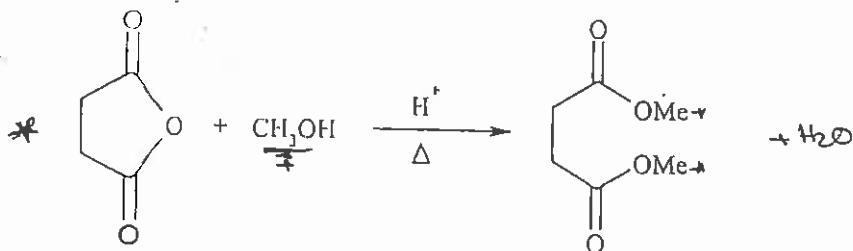


این واکنش یک واکنش تعادلی است و سرعت تشکیل استر در آن کم است و نیاز دارد که محصولات از محبیت و انسداد سود تا واکنش بدست راست برود. به جای اسید از مشتق فعال ترش یعنی اسید کلراید استفاده می‌کنند تا مرعut واکنش افزایش باید.



اتیل بنزووات

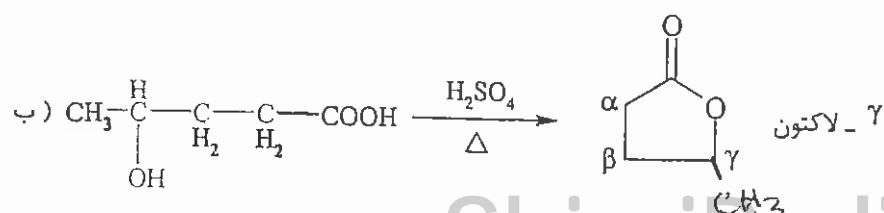
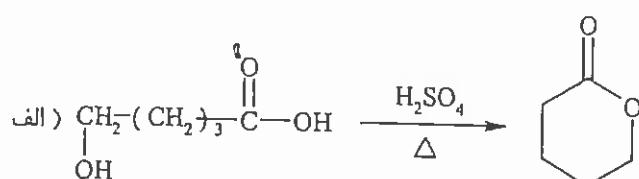
همچنین می‌توان از انیدرید اسیدها به عنوان مشتقات فعال در فرآیند استری شدن استفاده کرد.



به استرهای حلقی لاكتون گفته می‌شود. برای نامگذاری آن‌ها از حروف یونانی استفاده می‌شود و کربنی که به اکسیژن استری متصل می‌شود را در نظر می‌گیریم.



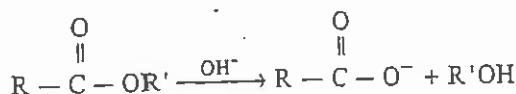
مثال :



حذفه رولنگ استر

واکنش‌های استرها:

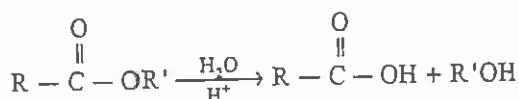
۱- هیدرولیز استرها: استرها در محیط‌های اسیدی و قلیایی دچار هیدرولیز می‌شوند و به الکل و اسید سازنده خود تبدیل می‌گردند. هر چه از دحام فضایی استر باشد سرعت هیدرولیز کمتر است.



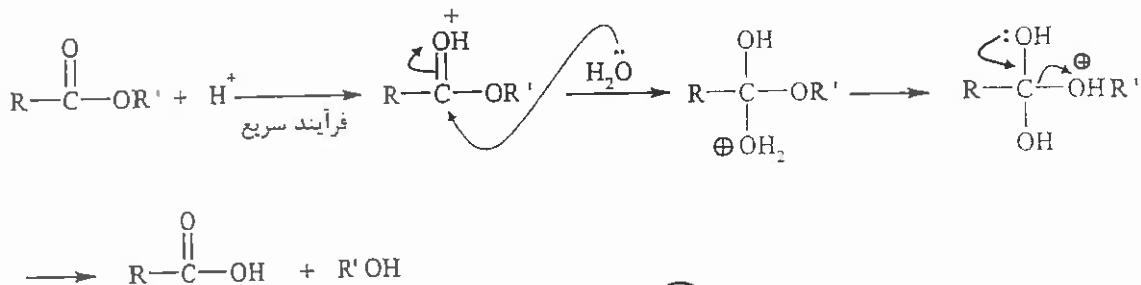
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



و در محیط‌های اسیدی

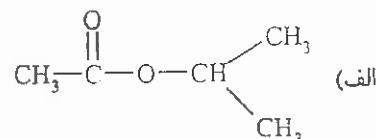
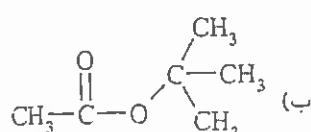


که مکانیسم آن به صورت زیر است:

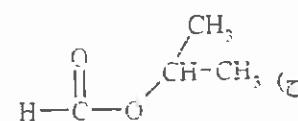


با توجه به مکانیسم هیدرولیز مشاهده می‌شود که اگر الکل (R') کامیاب باشد در اثر هیدرولیز هم در محیط قلیایی و هم در محیط اسیدی کنفیگوراسیون آن حفظ می‌شود.

تمرین: کدامیک سریع‌تر در محیط قلیایی هیدرولیز می‌شود؟



د) هرسه یکنان است.



حل: گزینه ج

تمرین: کدام استخلاف سرعت هیدرولیز استر زیر را افزایش می‌دهد؟

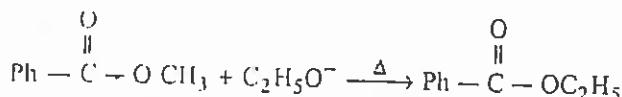
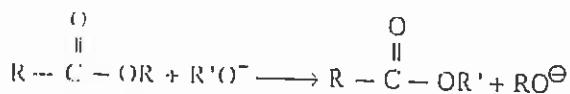


حل: گزینه ج

سوچه ته لنه = که لنه هم هیدرولیز از باشد

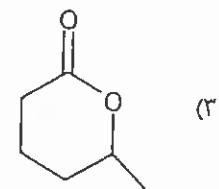
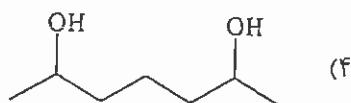
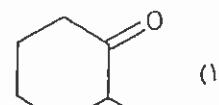
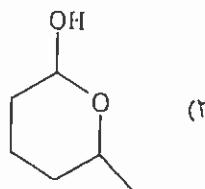
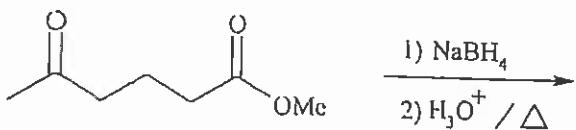
www.ShimiPedia.ir

۲- واکنش تبادل استری (ترانس استریفیکاسیون) : در این واکنش قسمت کلی استر با نک التل دیگر ساده می شود.



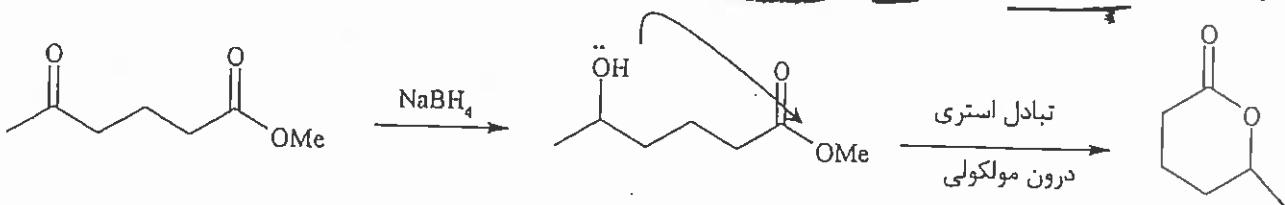
(ورودی ۷۶)

تمرین : محصول نهایی واکنش مقابله کدام است؟



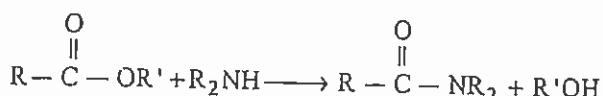
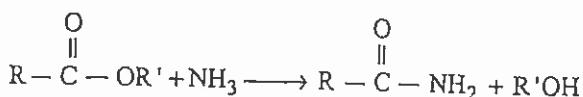
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

واکنش احیای گروه کربوکسیل و تبادل استری درون مولکولی و تشکیل لیستر حلقوی را نشان می دهد.

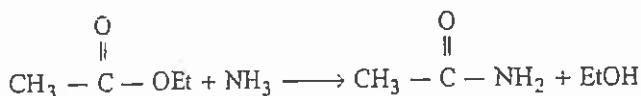


۳- آمونولیز استرها :

استرها با آمونیاک، آمین نوع اول و دوم واکنش می دهند و تبدیل به آمید می شوند به این واکنش آمونولیز استر (شکستن استر توسط آمونیاک) گفته می شود.

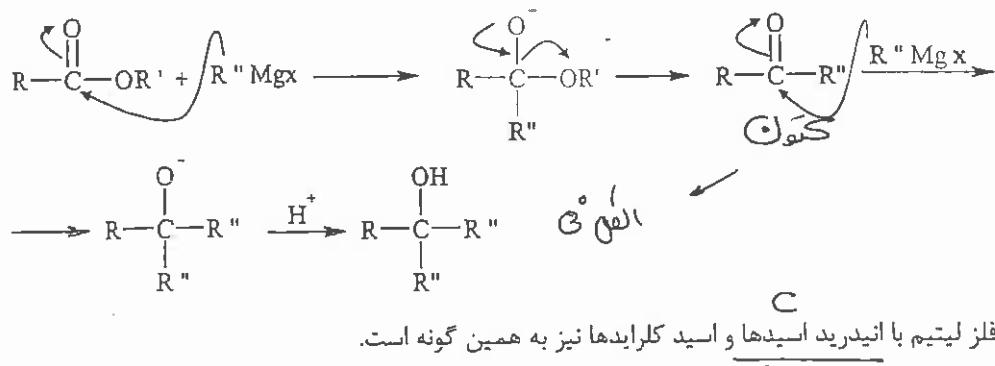


مثال :



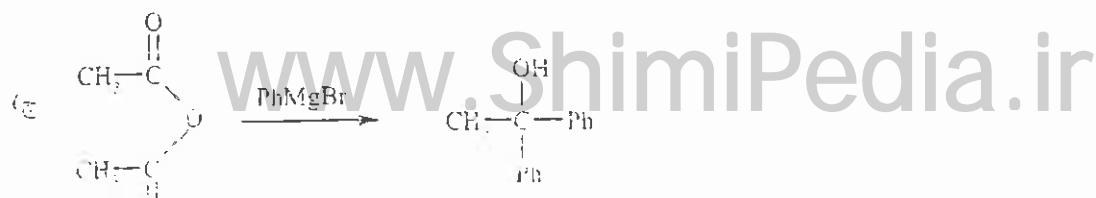
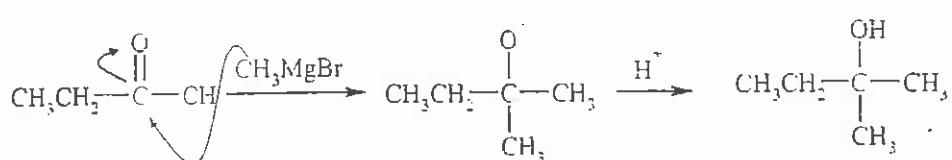
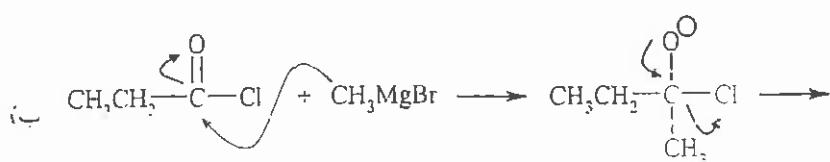
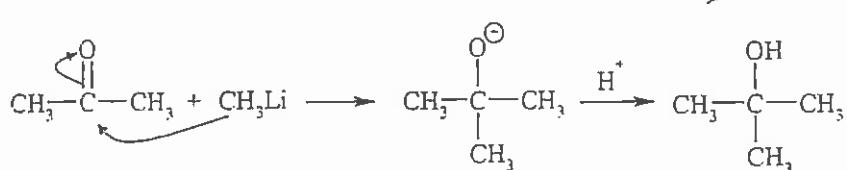
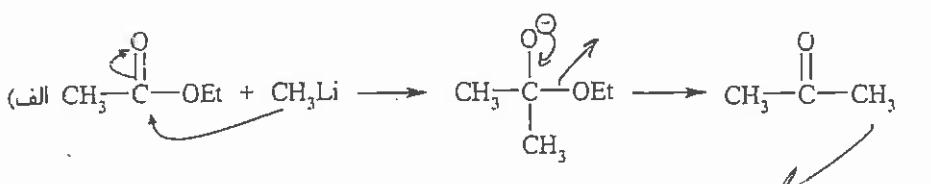
۴- واکنش استرها با واکنشگرهای گرینیارد و واکنشگر آلی فلزی لیتیم (RLi) :

واکنش گرهای گرینیارد و آلی فلزی لیتیم RLi با استرها و اسید کلرايدها واکنش می‌دهند و آن‌ها را به الکل‌های نوع سوم تبدیل می‌کنند.



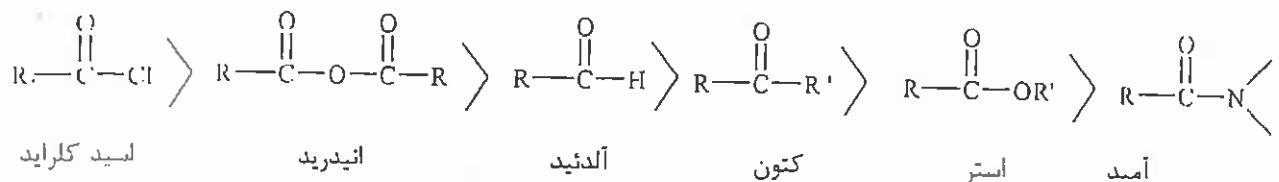
واکنشگرهای گرینیارد و آلی فلز لیتیم با اسید کلرايد اسیدها و اسید کلرايدها نیز به همین گونه است.

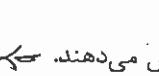
مثال :

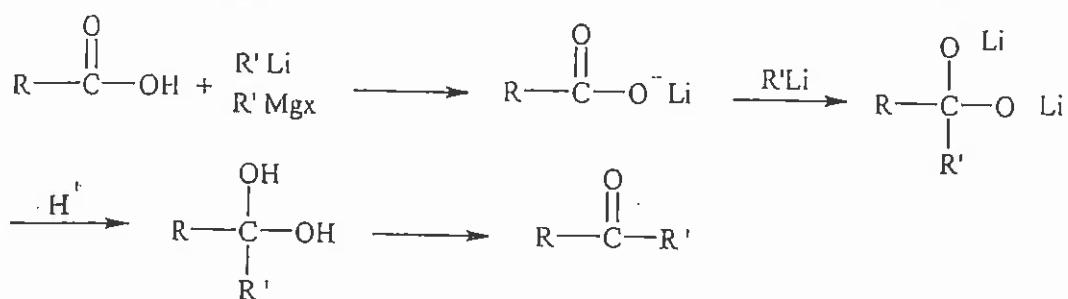


نکات :

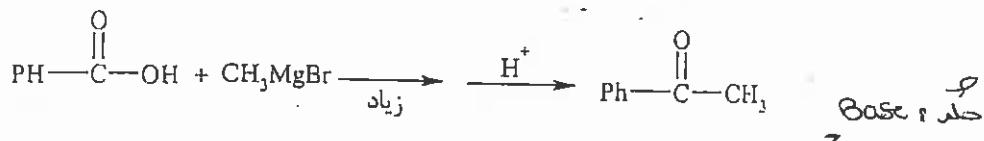
۱- ترتیب واکنش‌بندیری مشتق‌های اسیدها و ترکیبات کربونیل با واکنش‌گرهای گرینیارد به صورت زیر است:



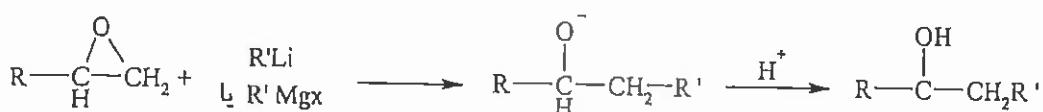
۲- اسیدهای کربوکسیلیک نیز با ترکیبات آلی فلزی لیتیم و معرف گرینیارد واکنش می‌دهند. 



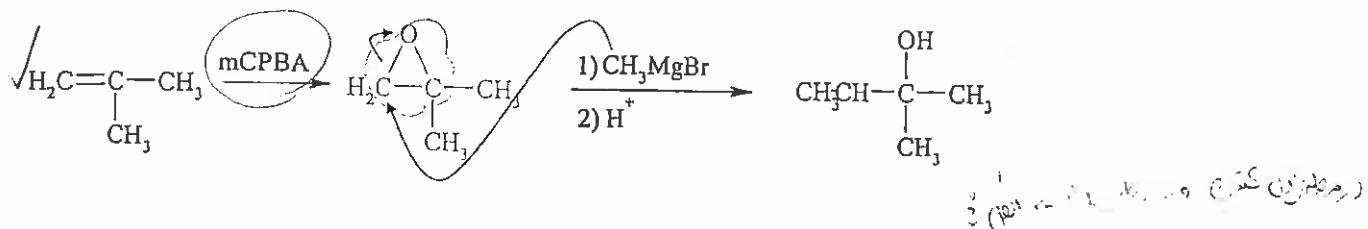
مثال :

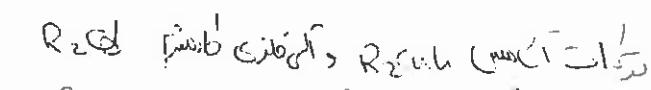


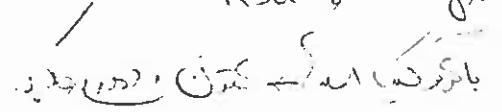
۳- واکنش‌گرهای گرینیارد با ترکیب آلی فلزی لیتیم با اپوکسیدها نیز واکنش می‌دهند و از جایی به حلقه اپوکسیدی حمله می‌کنند که مزاحمت فضایی  است.



مثال :

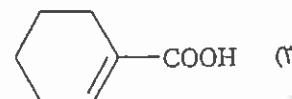
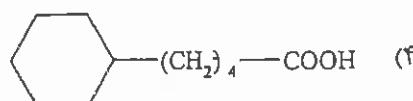
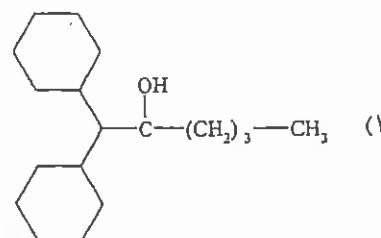
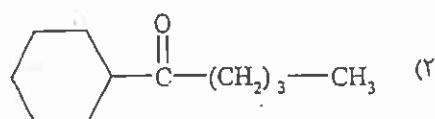
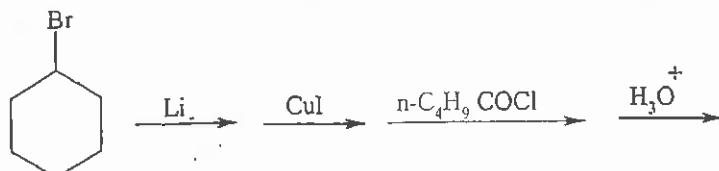



 $\text{R}_2\text{C}\text{O} \longleftrightarrow \text{R}_2\text{C}^+-\text{O}^- \longleftrightarrow \text{R}_2\text{C}-\text{O}^-\text{Cl}^-$

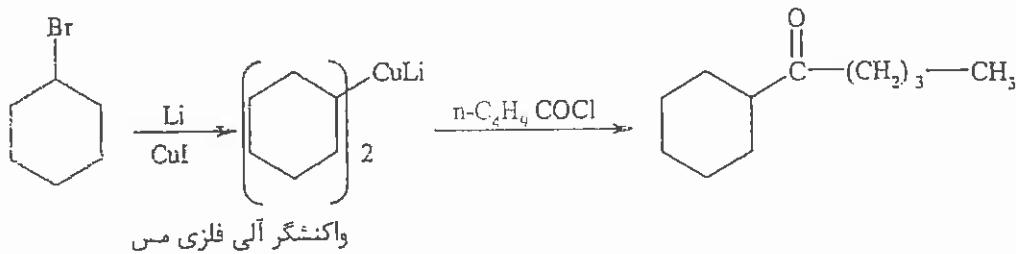

 $\text{R}_2\text{C}\text{O} \xrightarrow{\text{R}'\text{Li} \text{ و R}'\text{Mgx}} \text{R}_2\text{C}-\text{O}^-\text{Cl}^-$

تمرین: محصول واکنش مقابله چیست؟

(ورودی ۷۱)

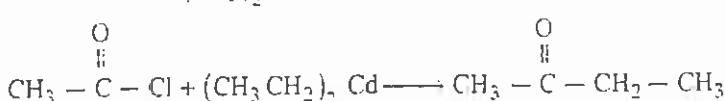
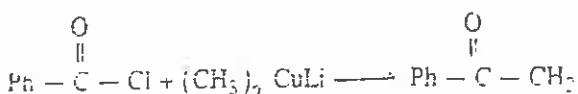
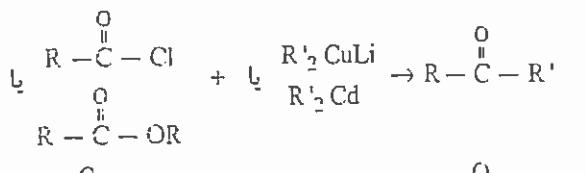


حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

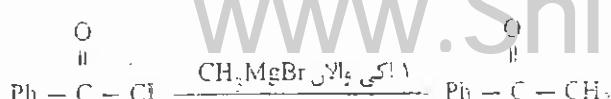


۵- واکنش ترکیبات آلی فلزی مس و کادمیم با اسید کلرایدها و استرها

ترکیبات آلی فلزی مس (R_2CuLi) و آلی فلزی کادمیم R_2Cd با اسید کلرایدها و استرها واکنش می‌دهند و آنها را به کتون تبدیل می‌کنند.

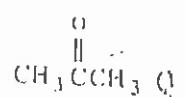
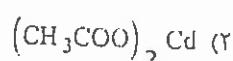
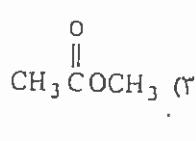
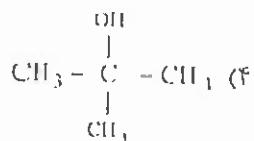
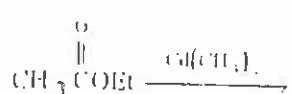


نکته: اگر از یک اکی والان واکنشگر گرینیارد نر استفاده کنیم واکنش فقط تا مرحله کتون پیش می‌رود.



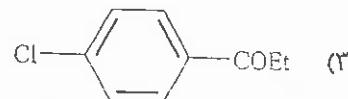
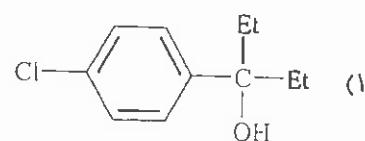
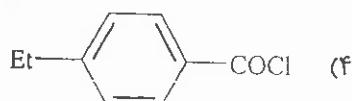
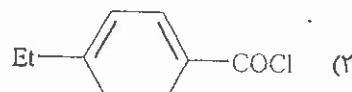
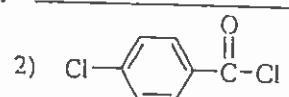
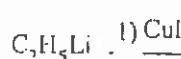
و اگر جنتر بامس نر استفاده کنیم این واکنش تا مرحله کتون پیش می‌رود.

(۷۶) (زرونه)

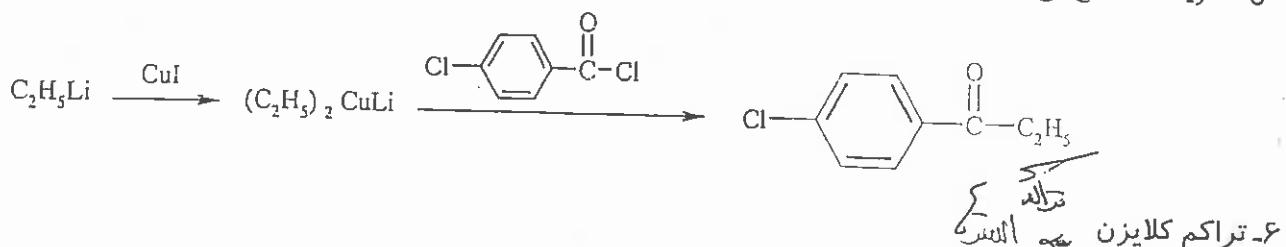


تمرین ساخته ای ای و اکنس مقابل کدام است؟

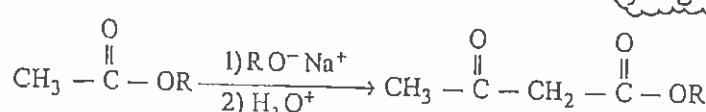
(۷۷) (زرونه)



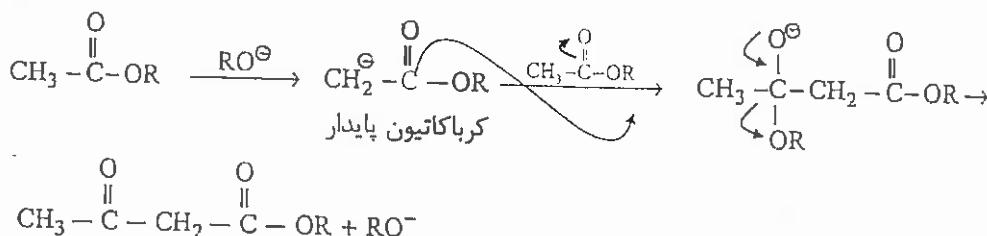
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



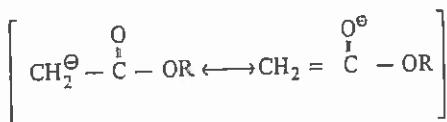
اگر استرهای دارای هیدروژن α را در حضور یک باز حرارت دهیم، این تراکم اتفاق می افتد. برای جلوگیری از واکنش تبادل استری و ایجاد محصولات جانبی بهتر است باز مورد استفاده از جنس الكل استر باشد.



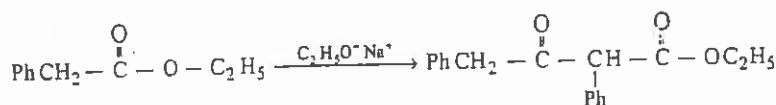
مکانیسم:



کربانیون حاصل شده از جدا شدن هیدروژن α استر پایدار است، زیرا دو فرم رزونانسی دارد.



مثال :

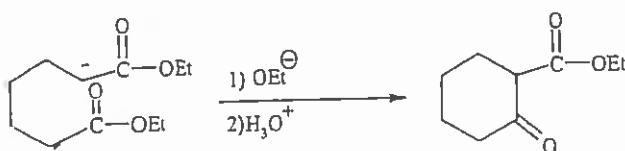


نکته: تراکم کلایزن فقط در محیط قلیایی صورت می‌گیرد. همچنین می‌توان از باز NaH نیز استفاده کرد.

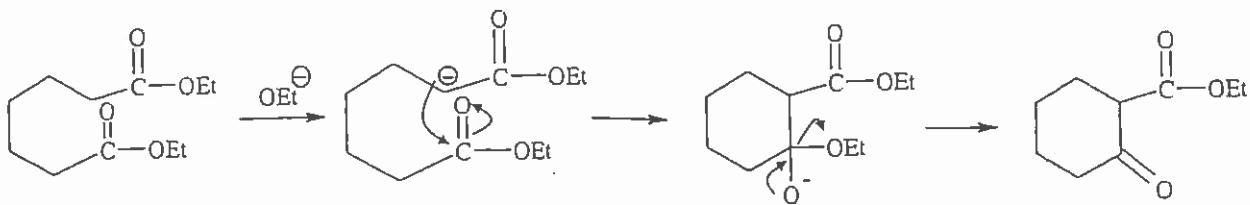
۷- تراکم کلایزن درون مولکولی (تراکم دیکمن) :

تراکم کلایزن درون مولکولی هنگامی روی می‌دهد که در قسمتی از مولکول هیدروژن α اسیدی و در قسمت دیگر عامل استری وجود داشته باشد. ضمن اینکه در این فرایند حلقه با اندازه ۵ یا ۶ عضو حاصل می‌شود.

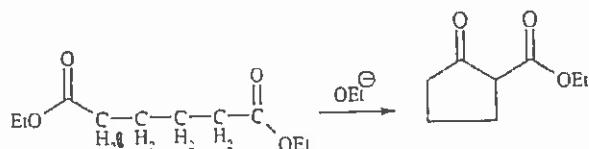
مثال :



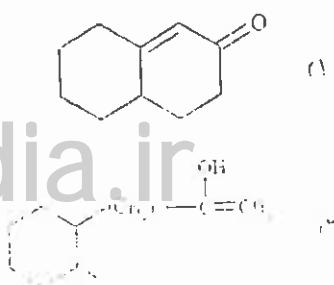
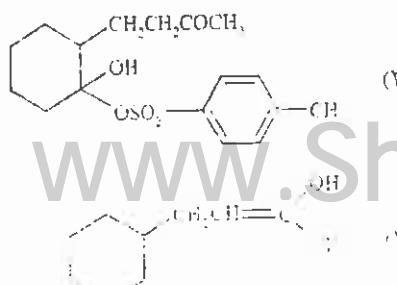
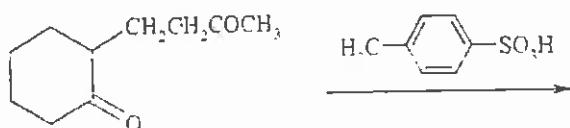
mekanism این واکنش به صورت زیر است:



مثال :

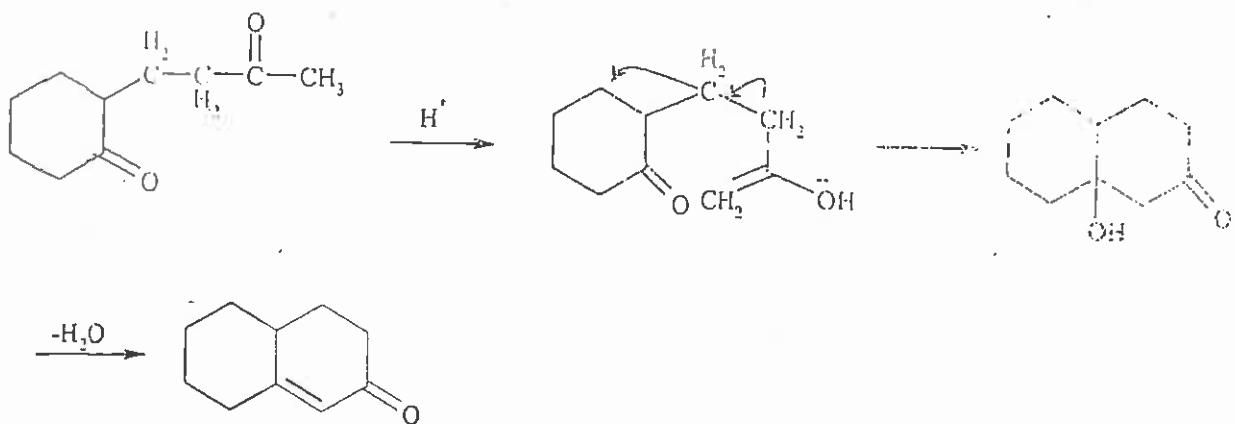


ثمرین: محصول صحیح واکنش مقابله کدام است؟



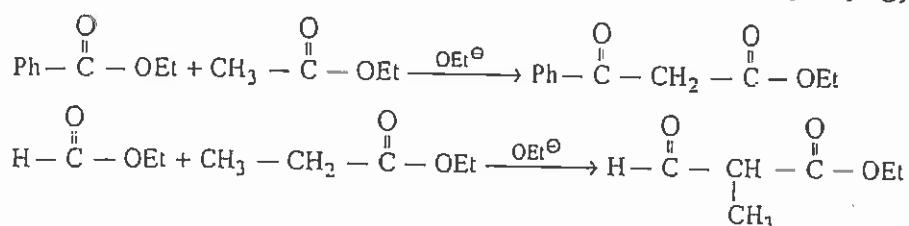
عنوان: در آینه | مذکور در می باشد.

ترجمه اصلی درون سولولی:

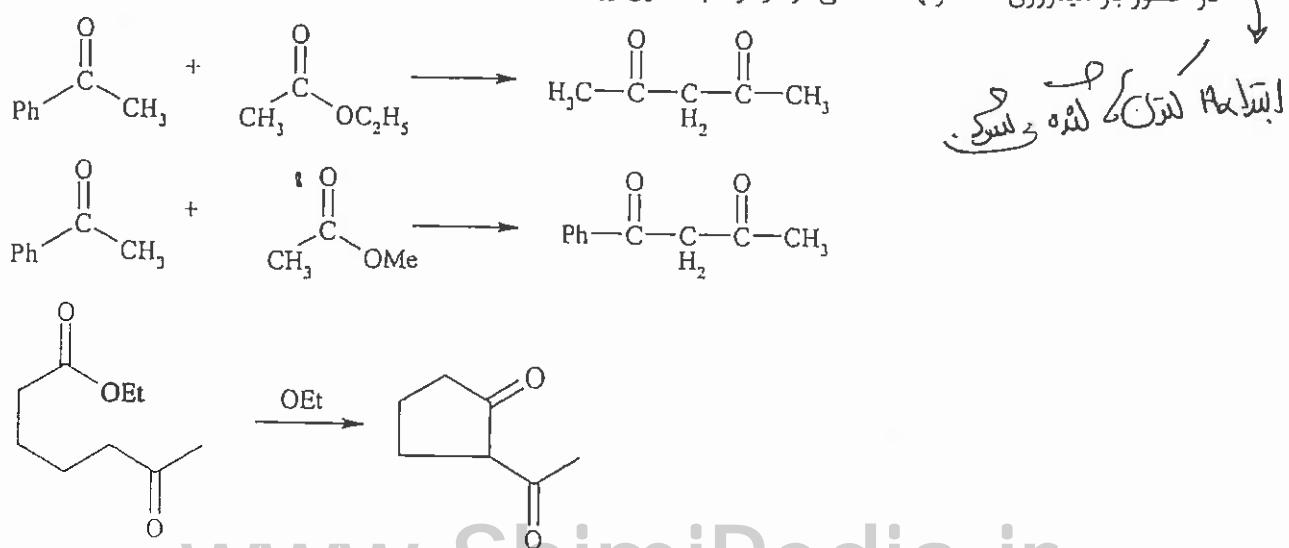


۸- تراکم کلایزن متقطع :

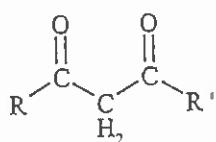
اگر دو استر متفاوت که هیدروژن α دارند را با هم مخلوط کنیم و تحت واکنش تراکم کلایزن قرار دهیم چهار محصول متفاوت به دست می آید که جدا کردن آنها مشکل است و از راندمان واکنش کم می کند. اما اگر یکی از استرها هیدروژن α نداشته باشد، نتیجه واکنش کلایزن متقطع یک محصول خواهد بود.



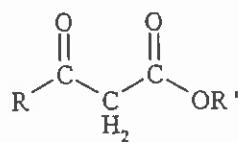
نکته: به دلیل این که هیدروژن α کتونها اسیدی‌تر از استرهاست می‌توان آنها را نیز در واکنش تراکم کلایزن شرکت داد که ابتدا در حضور باز هیدروژن α کتونها کنده می‌شود و تراکم کلایزن روی استر صورت می‌گیرد. مثال:



نکته: محصول تراکم کلایزن ۱ و ۳ دی کتون و یا β -کتواستر است.

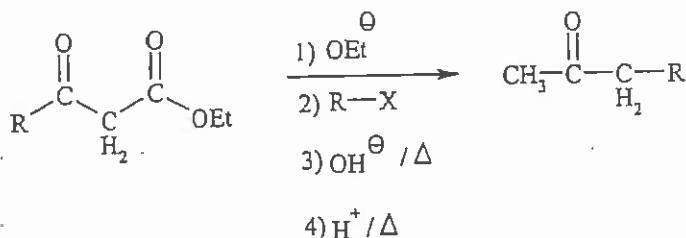


۱ و ۳-دی کتون

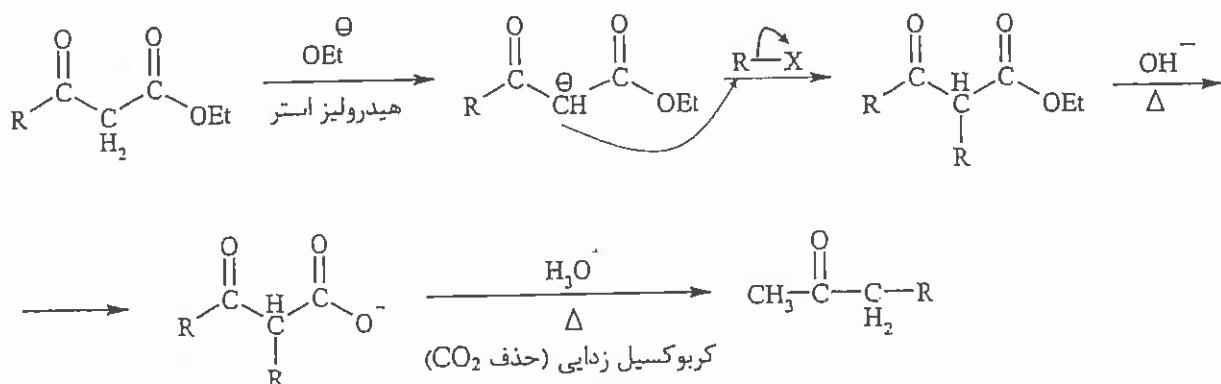


β -کتواستر

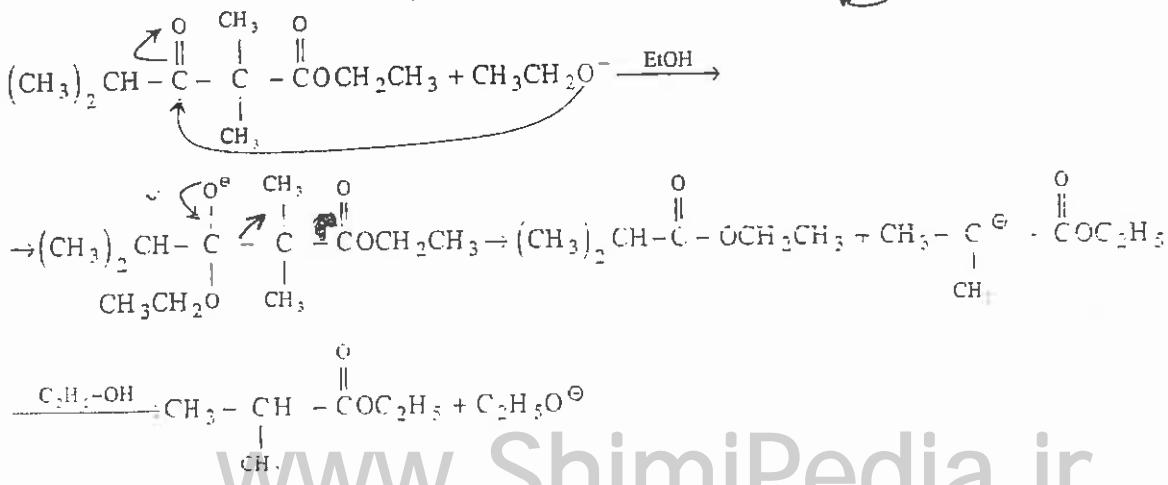
از این ترکیبات می‌توان کتون‌های دیگر نیز به دست آورد.



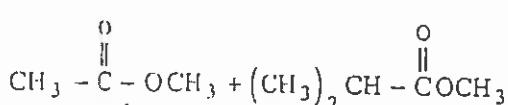
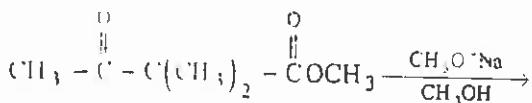
مراحل این واکنش به صورت زیر است:



۹- تراکم کلایزن معکوس: در مورد β دی کربونیل هایی که کربن بین دو گروه کربونیل آنها هیدروژن اسیدی ندارد، تراکم کلایزن معکوس صورت می‌گیرد. یعنی باز به جای کندن هیدروژن اسیدی به کربن کربونیل حمله می‌کند. مثال:

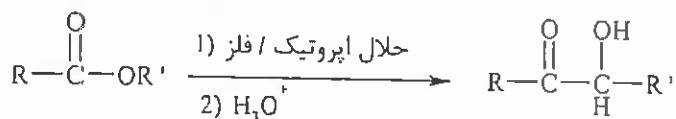


هرین: محسوب واتس ریز حیبت



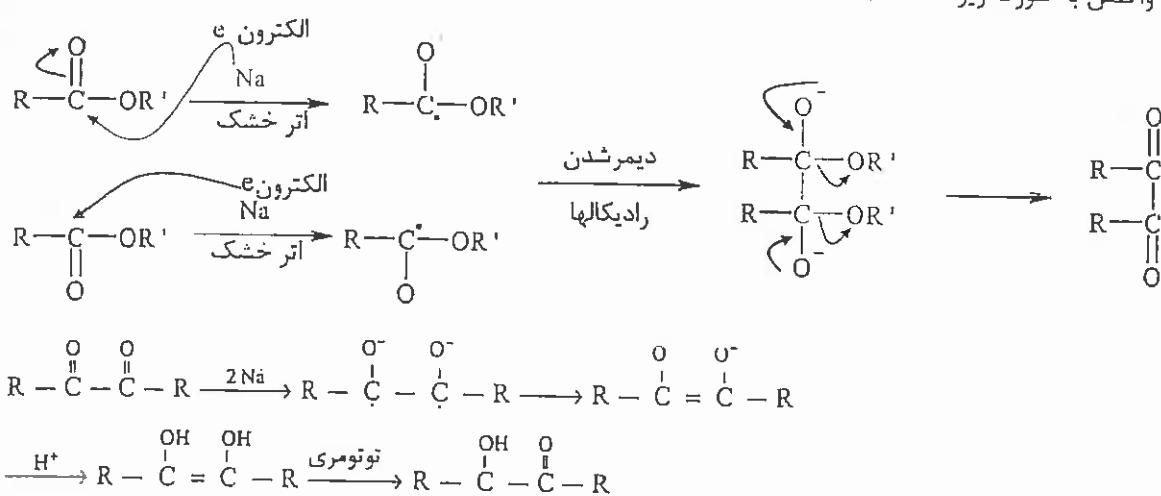
حبل:

۱- واکنش آسیلوئین

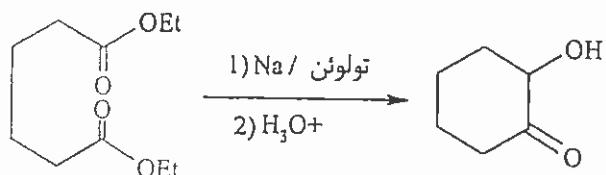
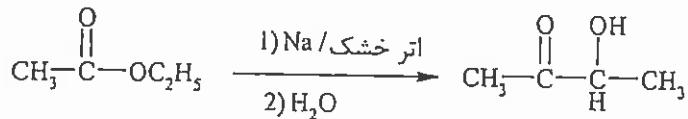


α -هیدروکسی کربونیل ✓

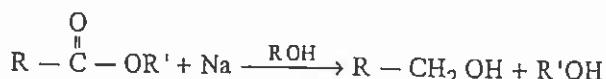
mekanisem این واکنش به صورت زیر است:

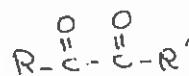


مثال:



تذکر: استرهای در حضور فلز در حلول پروتیک به الكل احیا می‌شوند.





۱- الکساندالیک: α - کتون

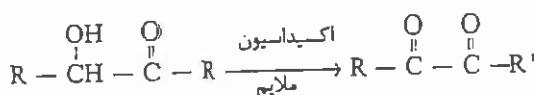
۲- هیدرولیکون: α - کتون

۲۵۲ مؤسسه آموزش عالی ازاد پارسه | اسیدهای کربوکسیلیک

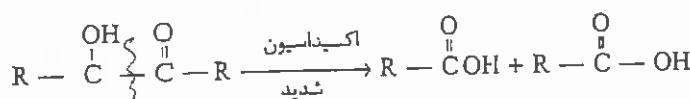
۲- الکساندالیک: ری اسید

$R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\parallel}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\parallel}}-$

نکته: α - هیدروکسی کتون‌ها توسط اکسیدکننده‌های ملایم به α - دی‌کتون مربوطه اکسید می‌شوند.

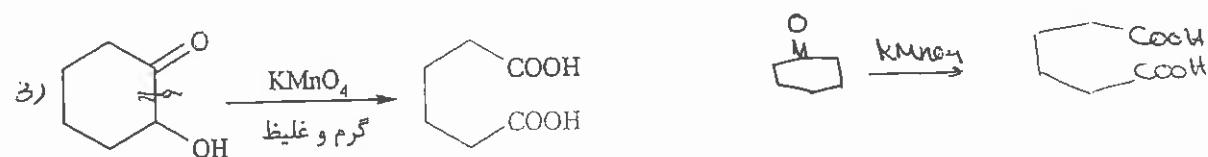
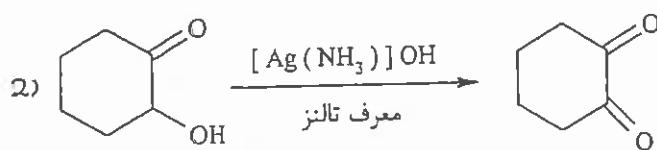
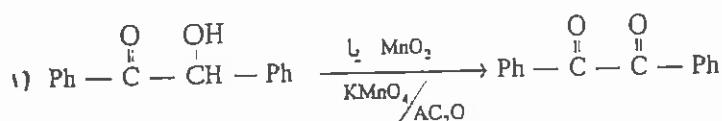


ولی در اثر اکسایش شدید به دی اسید شکسته می‌شوند.



نکته: معرفهای شناسایی آلدئیدها از کتون‌ها، $\text{KMnO}_4/\text{AC}_2\text{O}$ ، MnO_2 ، $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ و $\text{تولuen}\text{Cu}^+$ اکسید کننده شدید است.

مثال:



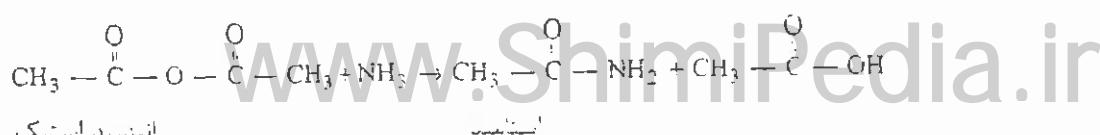
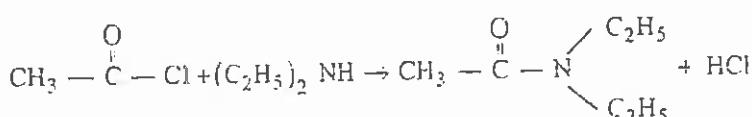
آمیدها

ترکیباتی به فرمول ساختاری $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\parallel}}-\text{N}-\text{R}'$ هستند.

روش تهیه آمیدها: عبارت از واکنش اسید با آمونیاک یا آمینهای نوع اول و دوم است.



برای سریع تر شدن این واکنش می‌توان به جای اسید از منتن اسید کلراید یا آنیدرید اسید استفاده کرد.

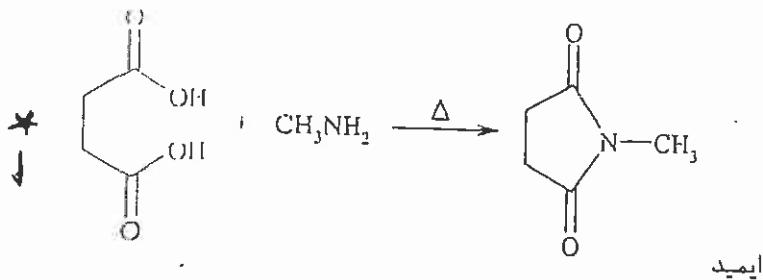


آنیدرید استیک

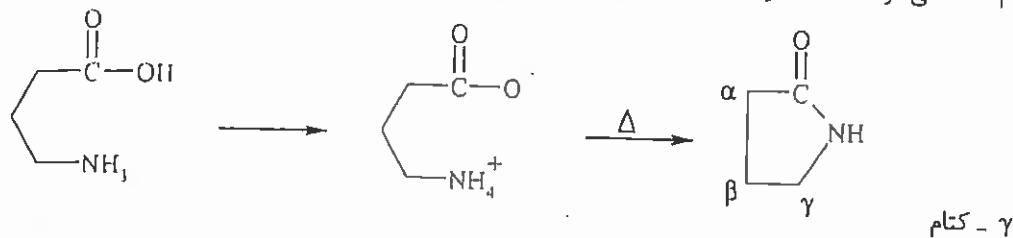
استیبل

www.ShimiPedia.ir

منابع:



نکته: به آمید حلقی لاتام گفته می‌شود که نامگذاری آنها مانند لاکتون‌ها (استرهاي حلقوي) است:



واکنش‌های آمیدها:

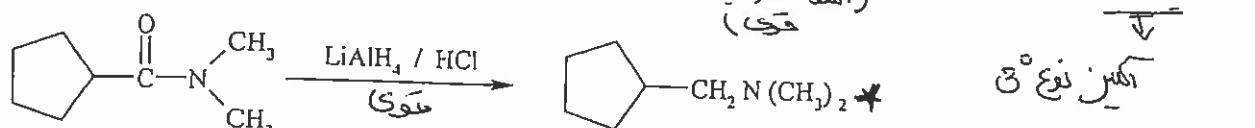
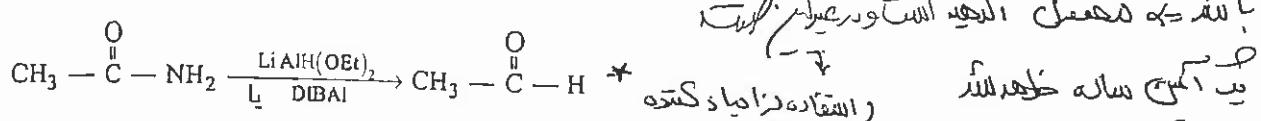
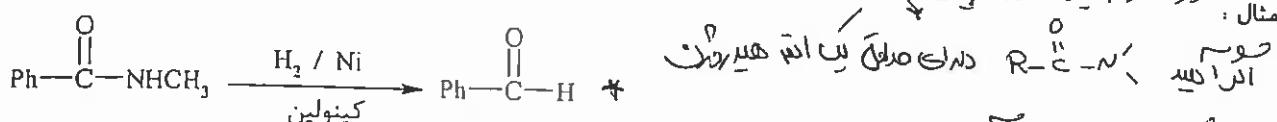
۱- احیا شدن آمیدها:

آمیدها توسط واکنش‌گرهای احیا کننده ضعیف مانند: ۱) گاز هیدروژن در حضور کاتالیزور مسموم (LiAlH₄) ۲) آمیدها توسط واکنش‌گرهای احیا کننده ضعیف مانند:

CH_3AlH_2 مانند DIBAL یا $\text{AlH}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$ به آمیدها احیا می‌شوند.

و در حضور احیا کننده‌های قوی مثل LiAlH_4 به آمین مربوطه احیا می‌شوند.

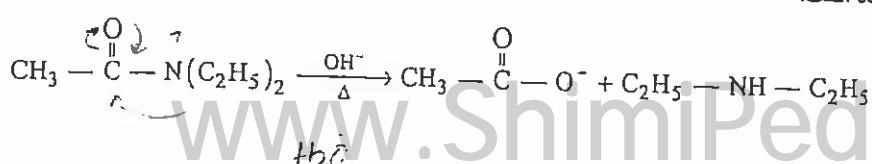
مثال: در حضور احیادکننده صنعتی



کمین نوع ۳

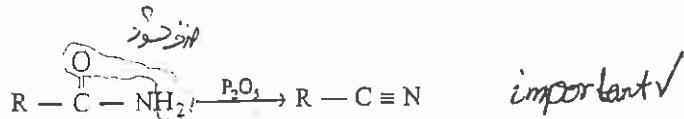
۲- هیدرولیز آمیدها:

آمیدها در محیط‌های اسیدی و بازی شدید در حضور حرارت هیدرولیز می‌شوند. زیرا رزونانس جفت الکترون نیتروژن با گروه کربونیل سرعت هیدرولیز آنها را کاهش داده است.



۳- آبگیری از آمیدها :

آبگیری از آمیدها ترکیب نیتریل مربوط را می‌دهد.

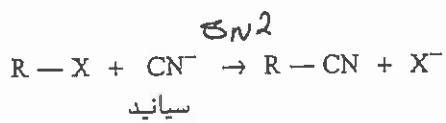


نیتریل‌ها :

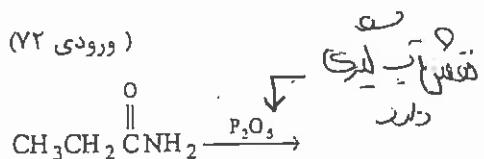
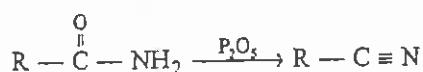
نیتریل‌ها از مشتقان دیگر کربوکسیلیک اسیدها هستند و فرمول ساختاری کلی $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ را دارند.

روش تهیه نیتریل‌ها :

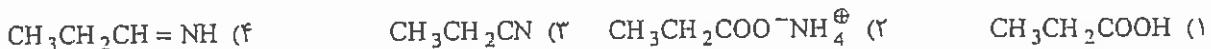
۱- جایگزینی توکلئوفیلی روی آلکیل هالیدها



۲- آبگیری از آمیدها توسط P_2O_5



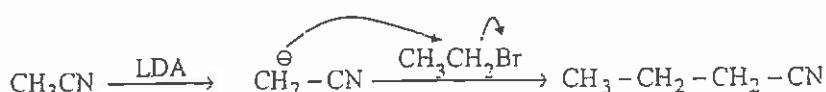
تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

واکنش‌های نیتریل‌ها :

۱- استفاده از خاصیت اسیدی هیدروژن α : در نیتریل‌ها هیدروژن α خاصیت اسیدی دارد.



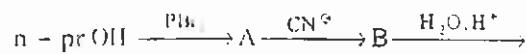
۲- هیدرولیز نیتریل‌ها : نیتریل‌ها در محیط اسیدی و بازی هیدرولیز می‌شوند و کربوکسیلیک اسید مربوط را می‌دهند.



(ر هرگزیا : دو لیه اللندر مربوطه)

نکته: برای هیدروژن نیتریل‌ها حتماً باید آب در محیط باشد در غیر این صورت نیتریل هیدرولیز نمی‌شود. به عنوان مثال در حضور H^+ هنگ عمر هیدرولیک ضریب نمی‌گیرد.

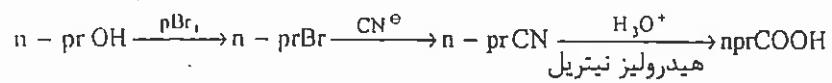
تمرین: در سری واکنش‌های زیر اجسام A و B و C به ترتیب کدام است؟



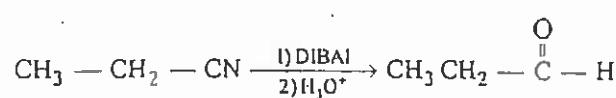
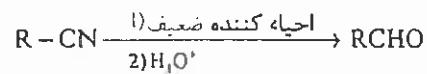
C = n - prCH₂OH و B = n - prCN و A = n - prBr (۱) C = n - prCH₂NH₂ و B = n - prCN و A = n - prBr (۲)

C = n - prCOOH و B = n - prCN و A = n - prBr (۳) C = n - prCOOH و B = n - prCN و A = n - prPBr₃ (۴)

حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



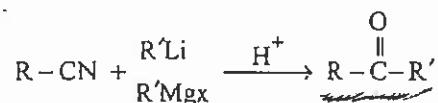
۳- احیا نیتریل‌ها: معرف‌های احیاکننده ضعیف مثل DIBAL نیتریل را به آلدئید و احیاکننده‌های قوی آن را به آمین نوع اول احیا می‌کنند.



۱- آمین: $R - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - H$

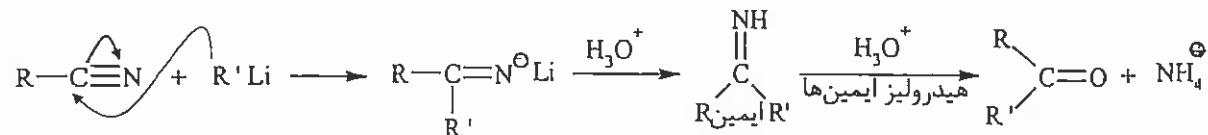
۲- قوی: $R - NH_2$ آنین نوع

احیاکننده‌ها
 $R - CN$



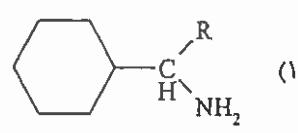
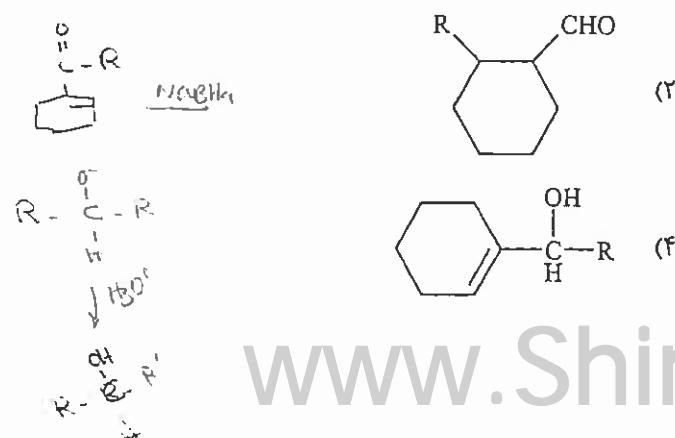
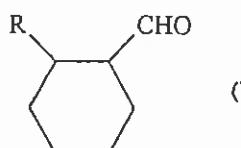
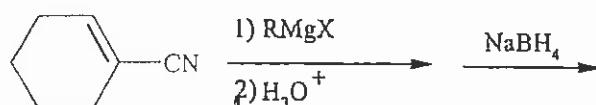
۳- واکنش $R - \overset{\text{C}}{\underset{\parallel}{N}} - R'$ سه‌حلقه‌ای است

مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

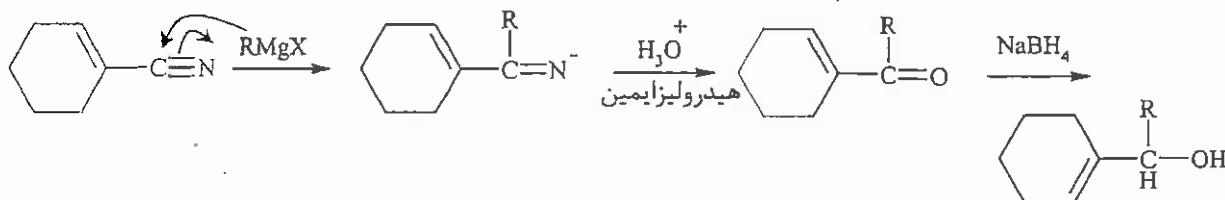


(۷۵) (ورودی)

تمرین: محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟

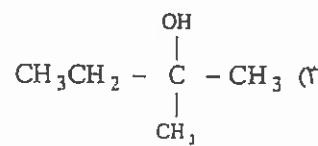
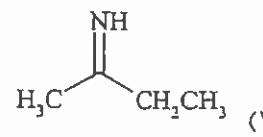
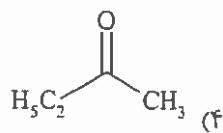
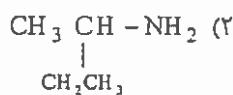
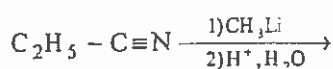


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



(۸۱) ورودی

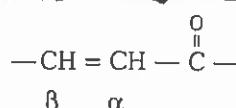
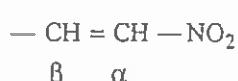
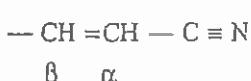
تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

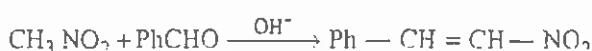
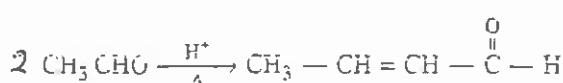
ترکیبات α و β -غیر اشباعی

در این ترکیبات بیوند دوگانه آلکن مزدوج با گروه کشنده مانند —C= قرار دارد.

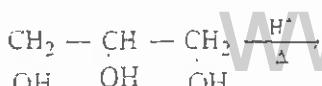


روش تهیه ترکیبات α و β -غیر اشباعی :

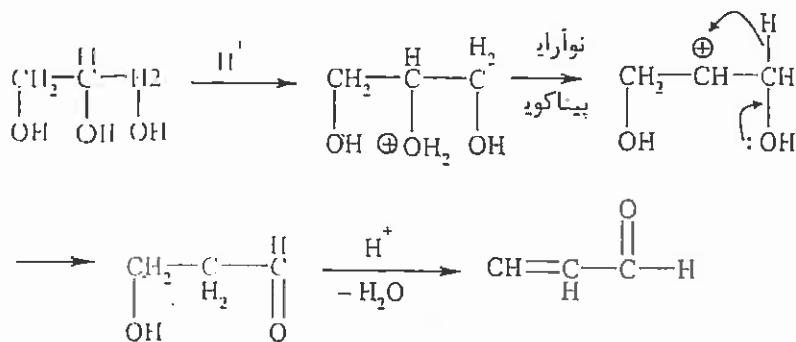
این ترکیبات را از تراکم‌های آبدولی و برکین می‌توان تهیه نمود.



تمرین : محصول واکنش زیر جسته؟

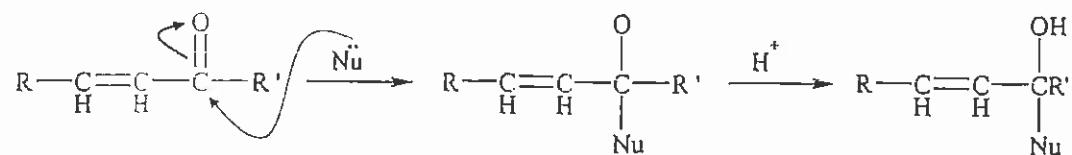
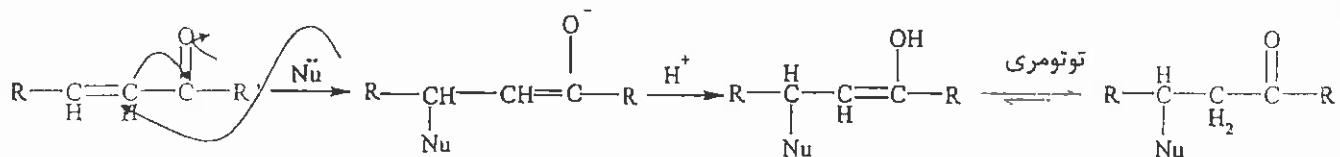


حل

واکنش‌های ترکیبات α و β -غیراشباعی:

در این ترکیبات پیوند دوگانه آلکن متصل به گروه کستنده الکترون است. پس دانسیته الکترون روی آلن‌ها برای جذب الکتروفیل کم است یعنی واکنش‌های افزایشی الکتروفیلی را انجام نمی‌دهند. ولی واکنش‌های افزایشی نوکلئوفیلی را به راحتی انجام می‌دهند. نوکلئوفیل می‌تواند به دو موقعیت اضافه شود:

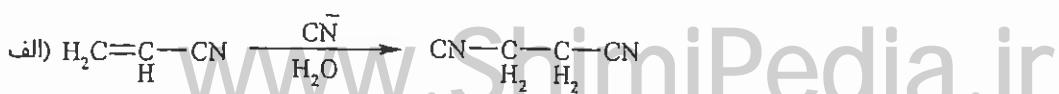
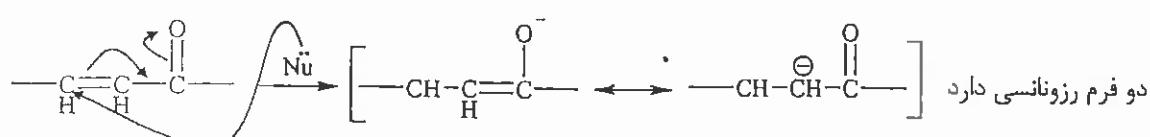
۱- افزایش به گروه کربونیل:

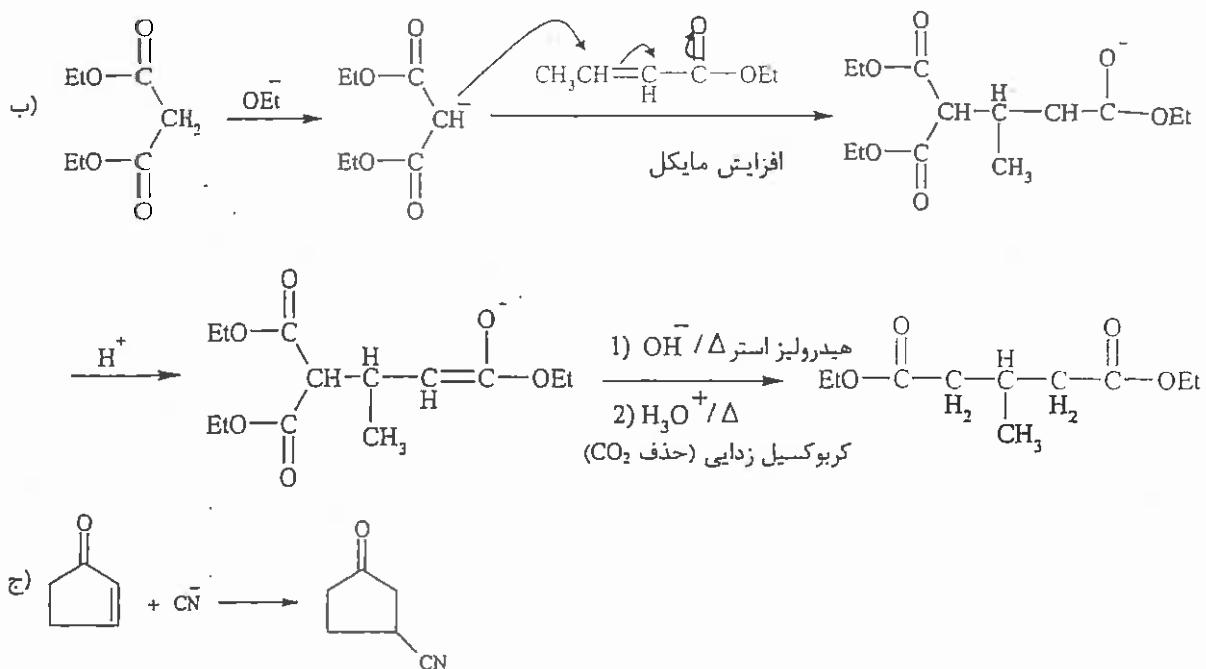
۲- افزایش به کربن β یعنی کربن سیستم مزدوج آلنی:

نکات:

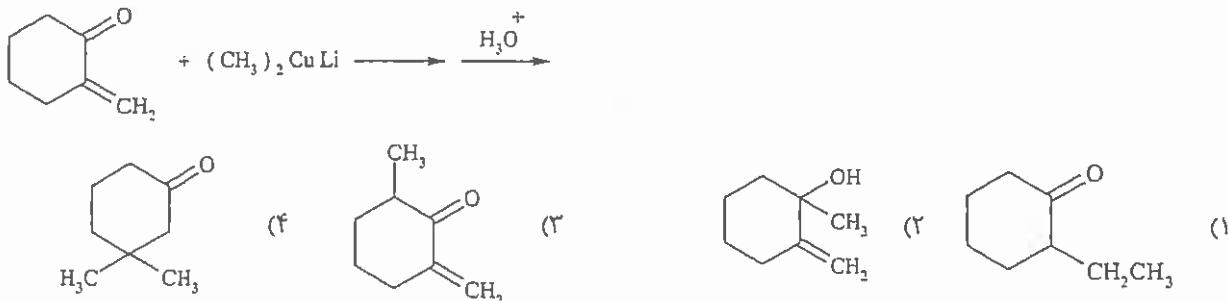
۱- به افزایش به کربن β در سیستم مزدوج افزایش مایکل گفته می‌شود. لترالنزا دارد.

۲- حد واسط افزایش مایکل پایدارتر از حد واسط افزایش مستقیم روی کربن کربونیل است. زیرا در افزایش مایکل دو فرم رزونانسی وجود دارد که کربانیون حاصل را پایدار می‌کند ولی در افزایش مستقیم روی کربن کربونیل بار منفی روی اکسیژن متتمرکز است و ناپایدار است. بنابراین بیشتر نوکلئوفیل‌ها افزایش مایکل را در این سیستم انجام می‌دهند.

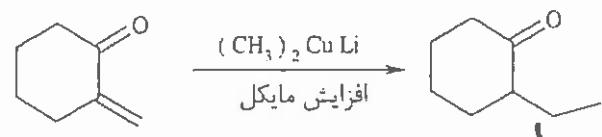




تمرین : ترکیب حاصل از واکنش زیر کدام است؟ (۷۹)

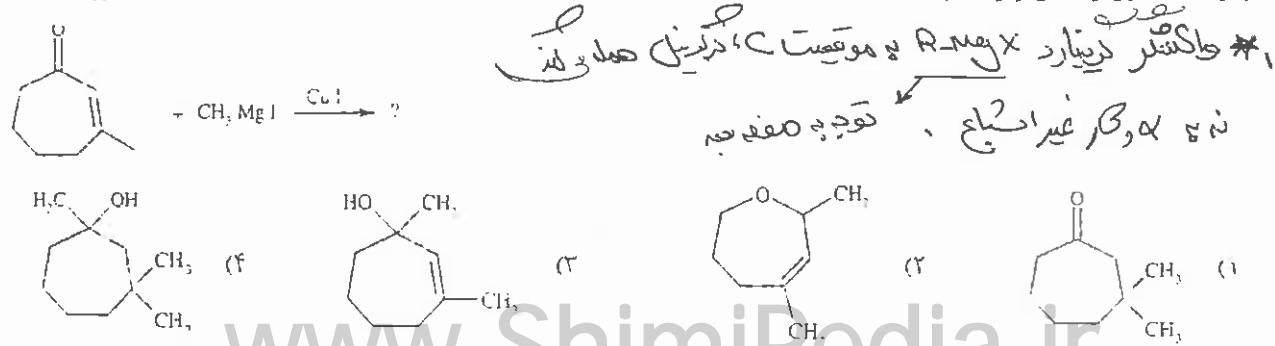


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



(۷۶) ورودی

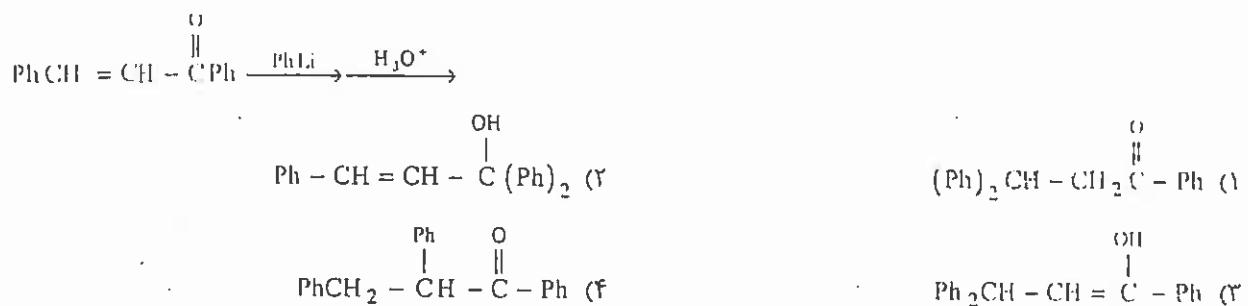
تمرین : محصول واکنش زیر کدام است؟



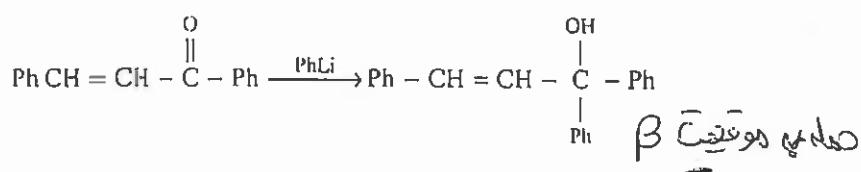
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱) دروسی (۷۷)

تغیرین: محصول اصلی واکنش رید کدام است؟

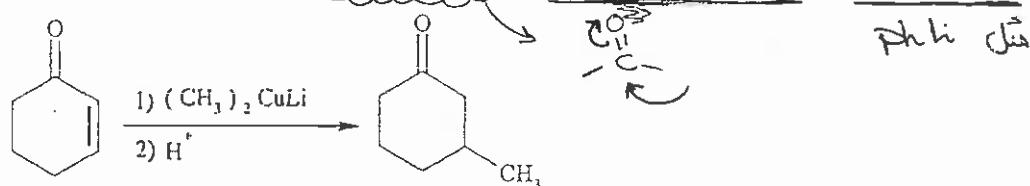


دلیل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

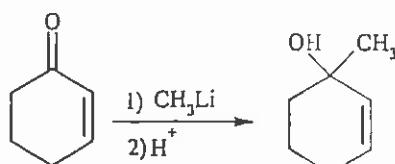
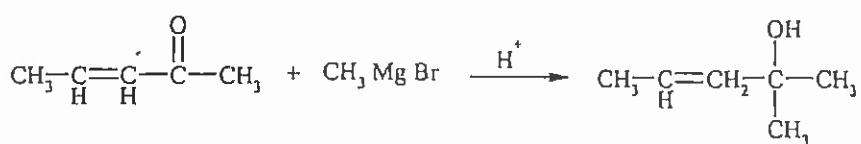
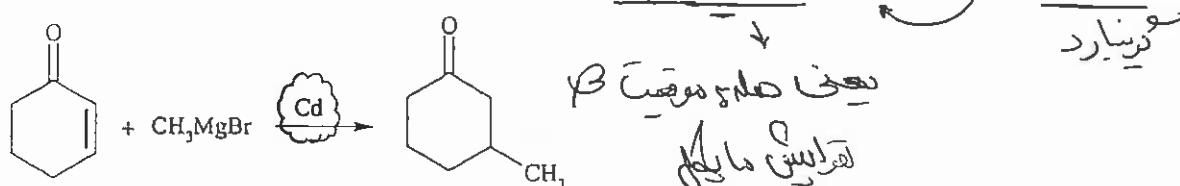


(Very important)

۲- ترکیبات آلی فلزی مانند R_2CuLi و R_2Cd افزایش مایکلیک را انجام می‌دهند. زیرا فعالیت R^\ominus در کنار فلز واسطه کم می‌شود ولی ترکیبات آلی فلزی لیتیم (RLi) و واکنش گربن کربونیل اضافه می‌شوند. مثال:

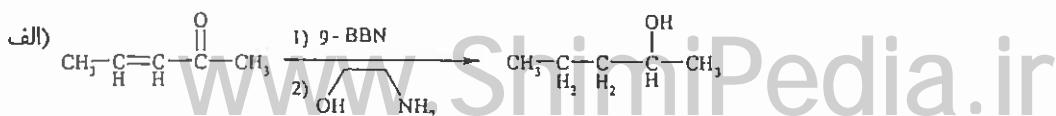


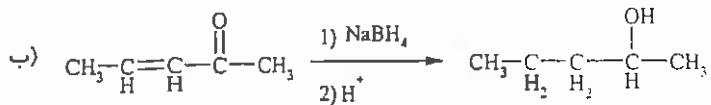
† تذکر: CH_3MgBr با فلز Cd مبدل به ترکیب آلی فلزی کادمیم می‌شود.



۳) هوتی

۴- ترکیبات احیا کننده افزایش به گروه کربونیل ($\text{LiAlH}(\text{OR})_3$ ، B_2H_6 ، ۹-BBN، AlHR_2 ، NaBH_4 ، LiAlH_4) را انجام می‌دهند. مثال:

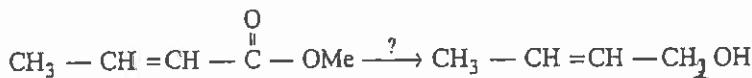




تذکر ۱ : فلزات گروه اول یا مللمه آنها در حلal پروتیک مثل الکل پیوند دوگانه مزدوج با گروه کربونیل را به طور انتخابی احیا می‌کنند ولی قادر به احیای پیوند دوگانه غیرمزدوج نیستند.

تذکر ۲ H_2 در حضور کاتالیزور هم پیوند دوگانه و هم گروه کربونیل را اشباع می‌کند.

تمرین ۱ واکنش‌گر مناسب واکنش زیر چیست؟



د) H_2 / Cat

ج) Na/NH_3

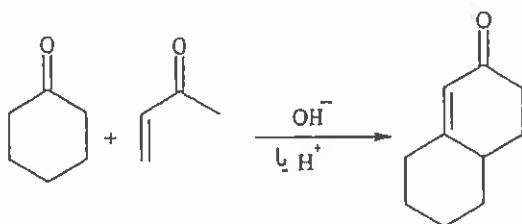
ب) NaBH_4

الف) LiAlH_4

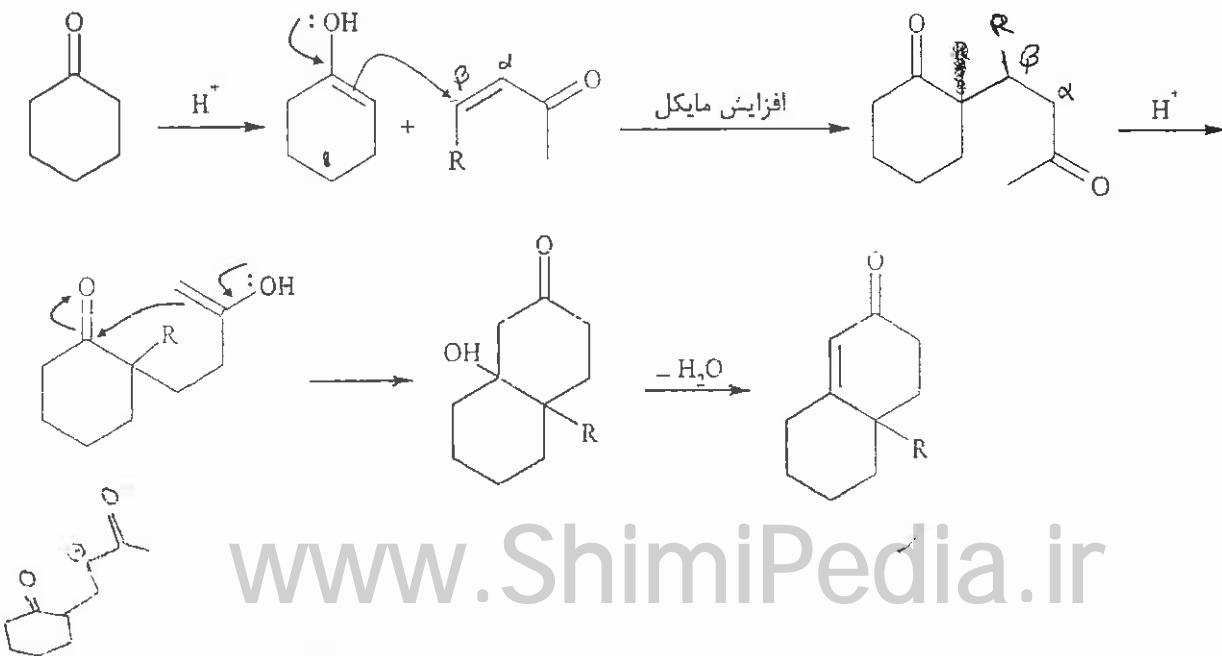
حل : گزینه الف

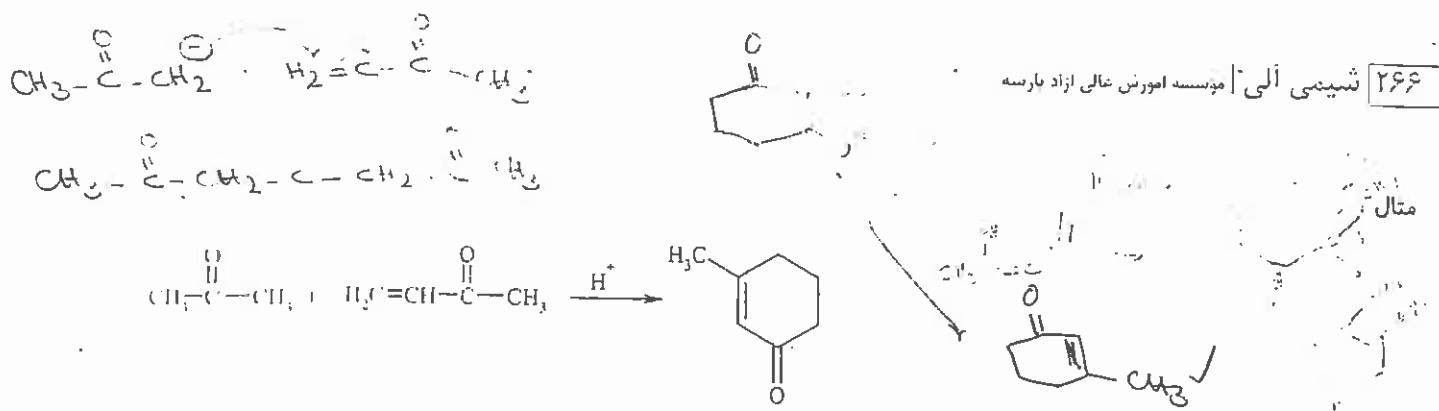
واکنش حلقه‌زایی رابینسون :

به واکنش متوالی افزایش مایکل و تراکم آلدولی درون مولکولی حاصل از یک انول یا انولات و یک سیستم α -غیراشباعی واکنش حلقه‌زایی رابینسون گفته می‌شود.

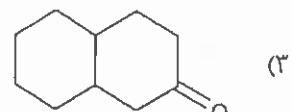
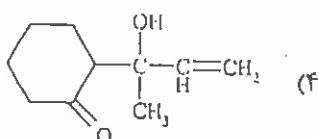
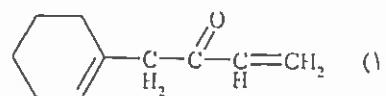
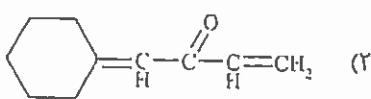
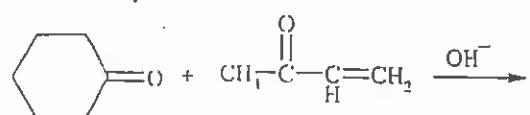


مکانیزم این واکنش به صورت زیر است :



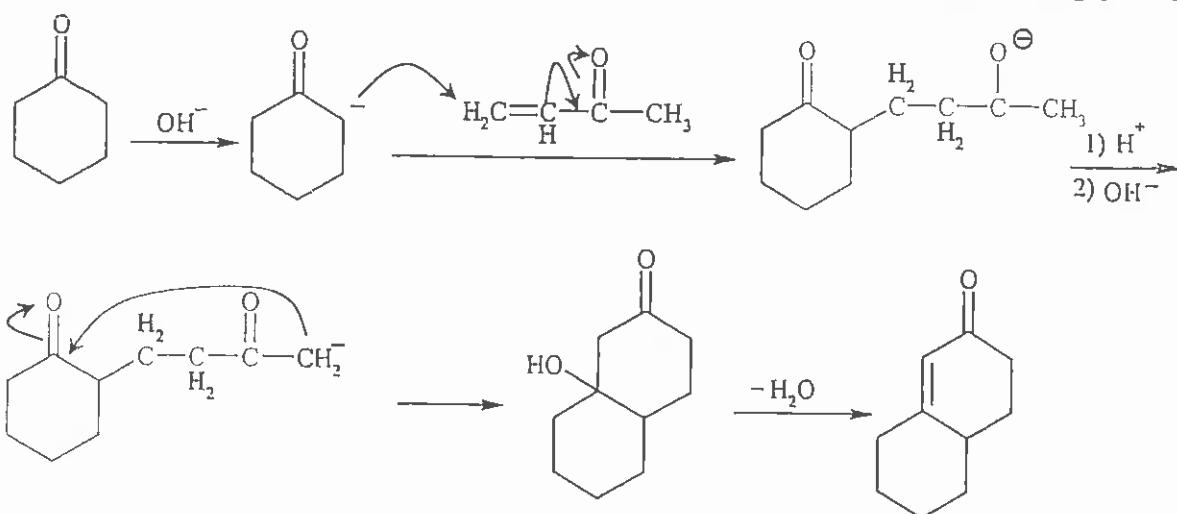


(۷۹) ورودی



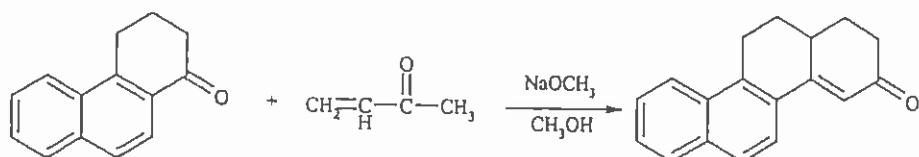
حل:

واکنش حلقه‌زایی رابینسون را نشان می‌دهد.



(۷۹) ورودی

ترین: واکنش‌های معروف تبدیل زیر کدام‌اند؟



۲) افزایش مایکل، آسیل دار شدن فریدل - کرافتس

۴) افزایش مایکل، تراکم آلدولی

۱) تراکم آلدولی، افزایش مایکل

۳) تراکم آلدولی، حلقوی شدن رابینسون

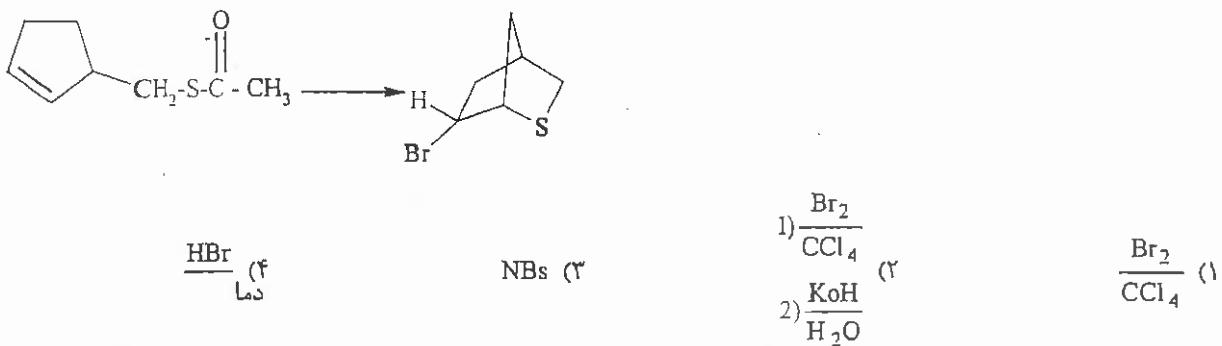
حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

مرحله اول شامل افزایش مایکل و مرحله دوم شامل تراکم آلدولی است.

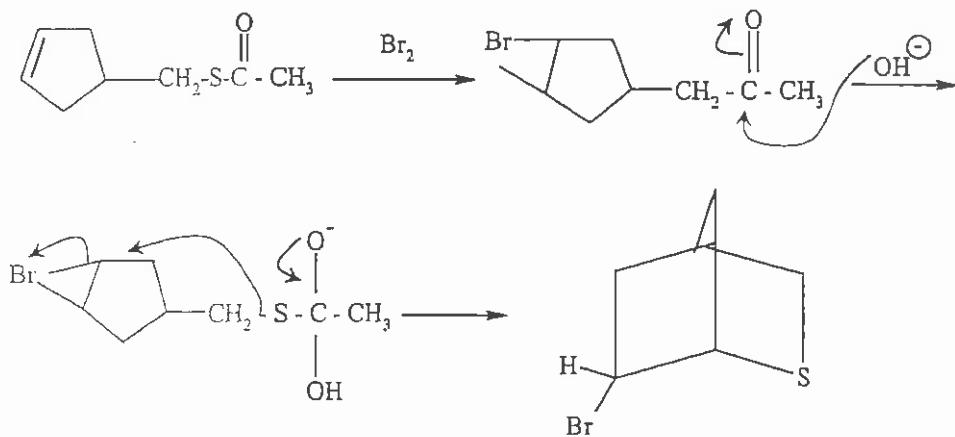
سوالات پایان فصل هشتم

(ورودی ۷۳)

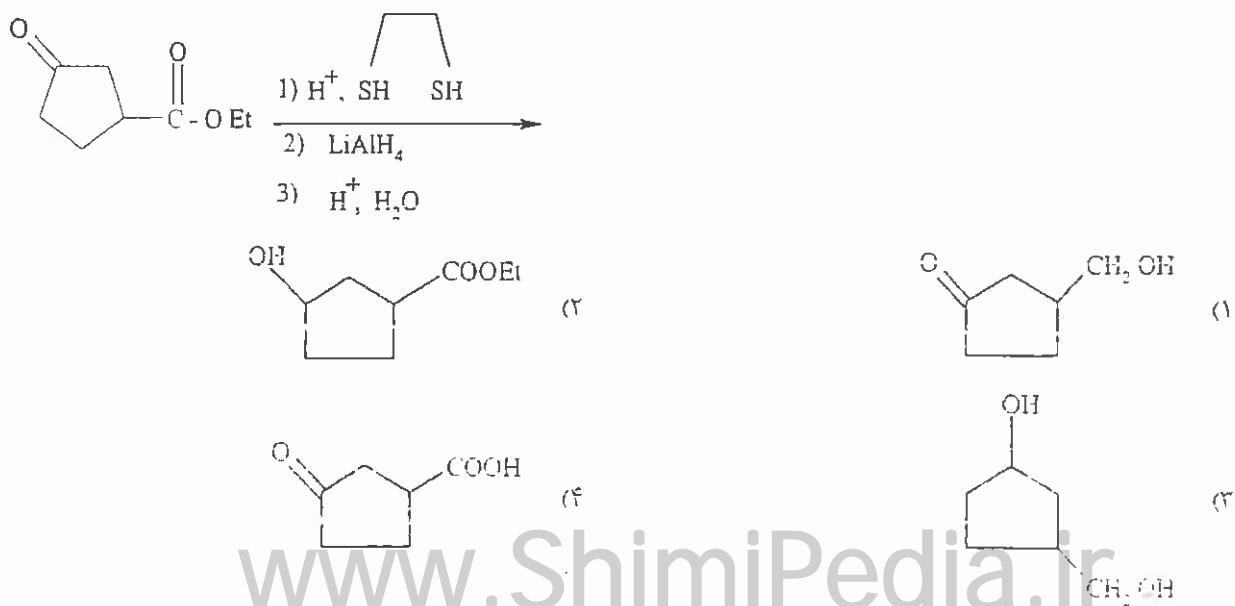
۱ - چگونه می‌توان تبدیل مقابله را انجام داد؟



حل ۱، گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

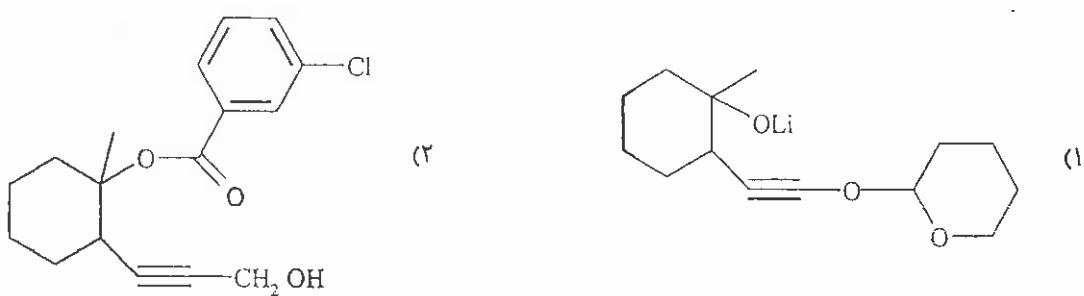
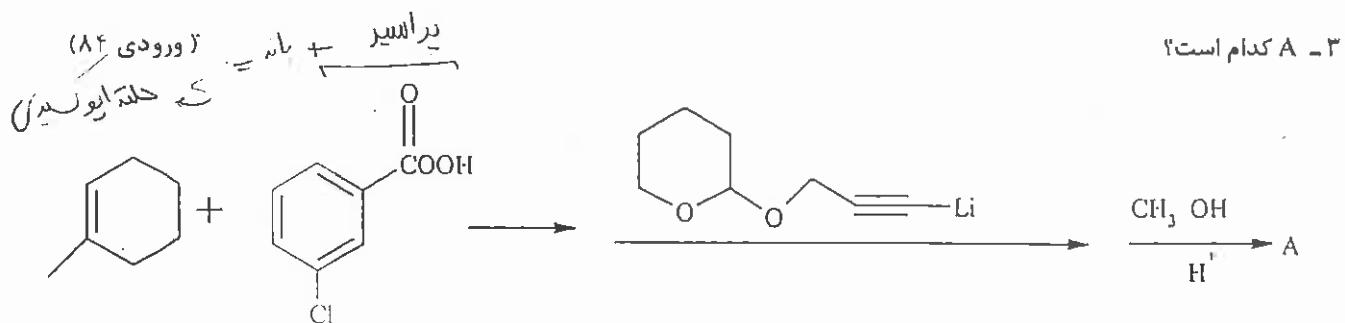
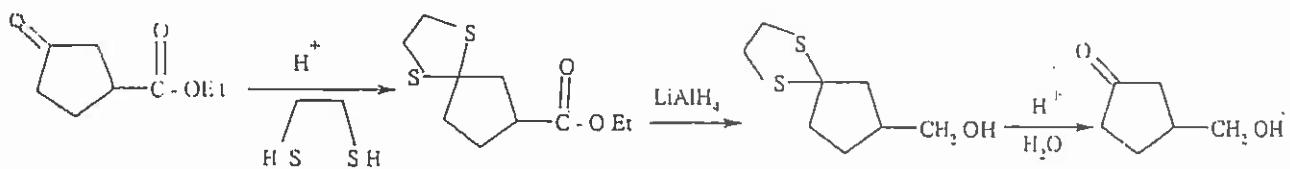


۲ - محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

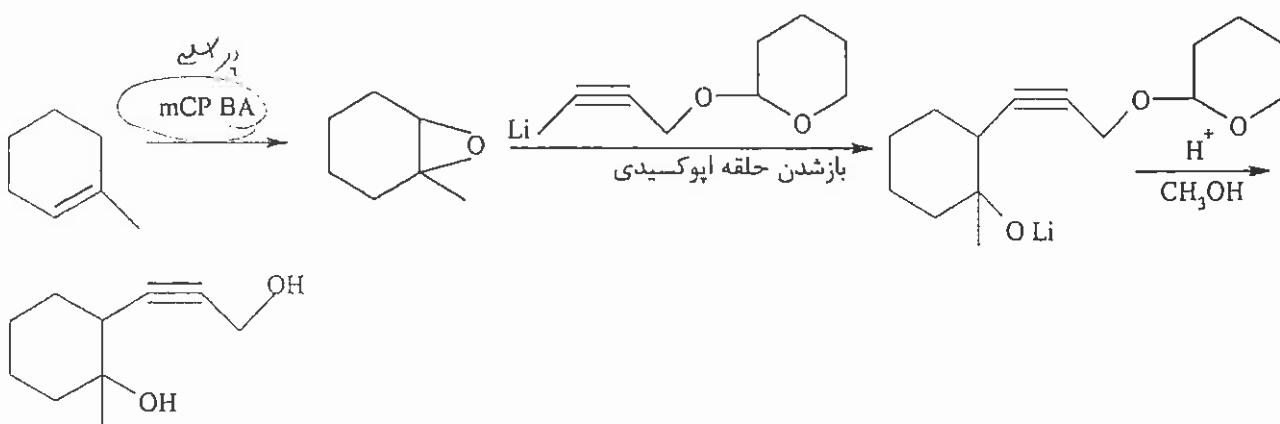


www.ShimiPedia.ir

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

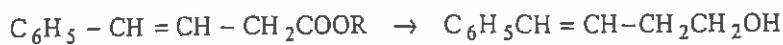


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



(ورودی ۶۹)

۴ - شرایط تبدیل زیر کدام است؟



$LiAlH_4$ (۴)

Na, NH_3 (۳)

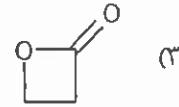
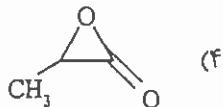
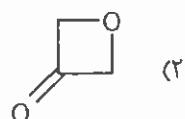
$\frac{H_2}{Ni}$ (۲)

$\frac{H_2}{Pt}$ (۱)

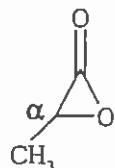
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

(ورودی ۷۳)

۵ - آلفا - لاکتون کدام است؟

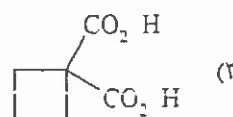
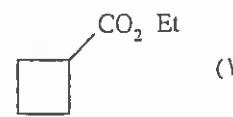
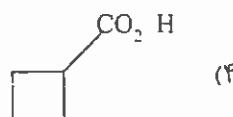
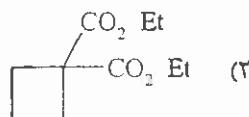
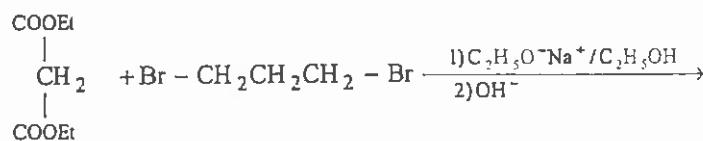


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

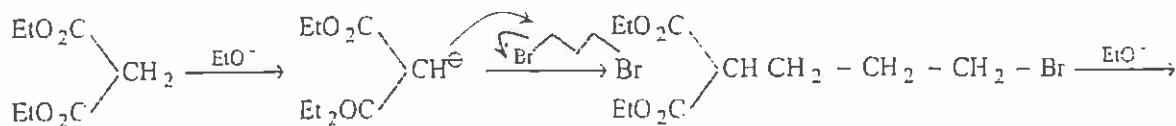


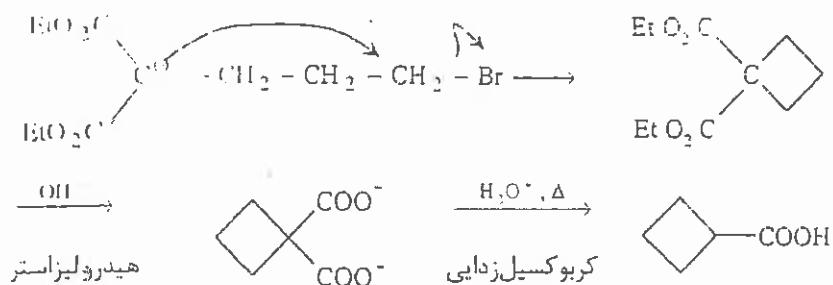
(ورودی ۶۸)

۶ - محصول نهایی واکنش مقابله کدام است؟

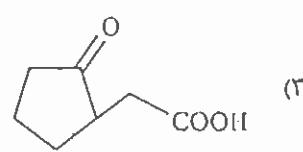
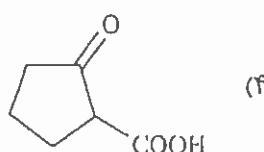
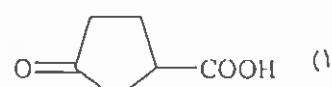
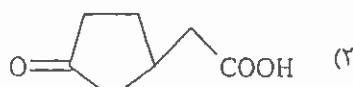


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



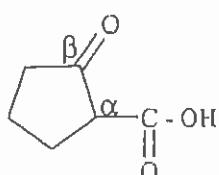


۷- کدام ترکیب در اثر حرارت سریع CO_2 از دست می‌دهد؟

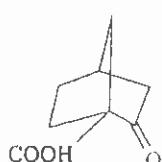


حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

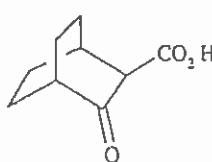
اگر روی کربن β نسبت به گروه اسیدی گروه کشنده رزونانسی مثل NO_2 - و $\text{C}(=\text{O})\text{...}$ باشد به راحتی CO_2 از دست می‌دهد.



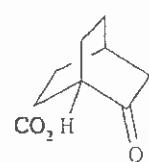
۸- ترتیب سرعت حذف گروه کربوکسیل (COOH) در ترکیب‌های زیر کدام است؟



(A)



(B)



(C)

$c > a > b$ (f)

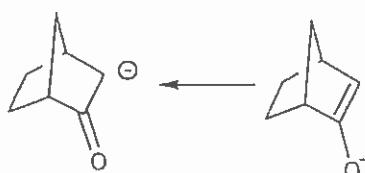
$b > c > a$ (۳)

$b > a > c$ (۲)

$a > c > b$ (۱)

حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

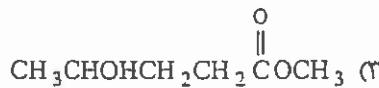
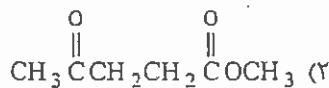
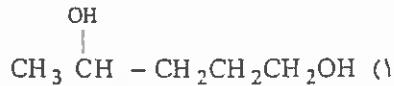
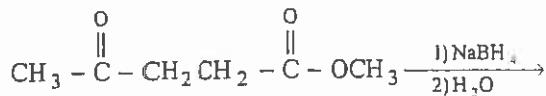
هر کدام بتواند بارمنفی حاصل از گروه کربوکسیل را بهتر مستقر و پایدار کند راحت‌تر CO_2 از دست می‌دهد.



در مورد ترکیب a و c امکان فرم رزونانسی نشان داده شده وجود ندارد زیرا روی پل نمی‌تواند باند دوگانه قرار بگیرد. این امکان برای ترکیب a به دلیل کوچکتر بودن پل، کمتر است.

۹ - محصول واکنش مقابله کدام است؟

(ورودی ۷۹)

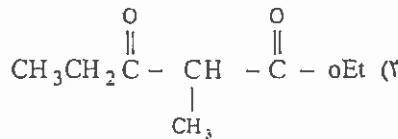
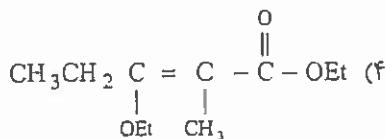
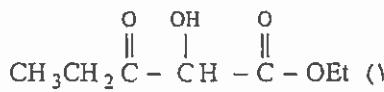
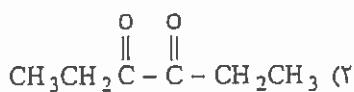


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

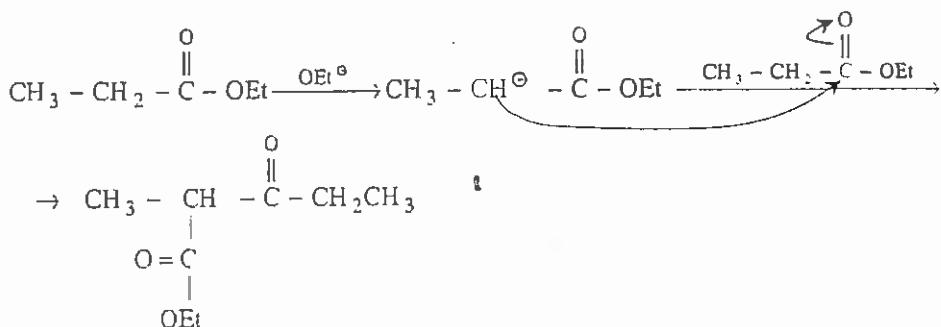
سدیم بورهیدرید آلدیدها و کتون‌هارا به طور انتخابی در حضور استرها احیاء می‌کند.

(ورودی ۶۹)

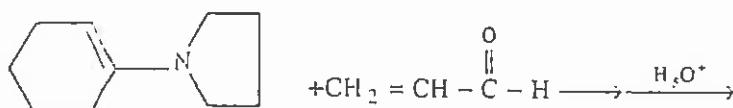
۱۰ - محصول اصلی واکنش تراکمی کلابزن ترکیب اتيل پروپیونات در مجاورت سدیم اتوکسید کدام است؟



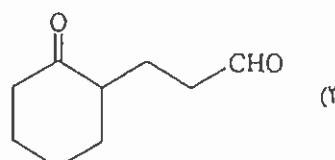
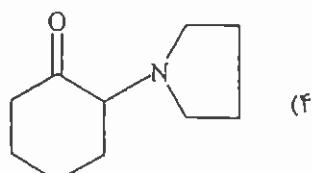
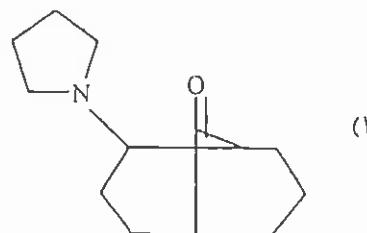
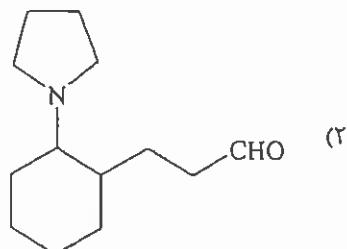
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



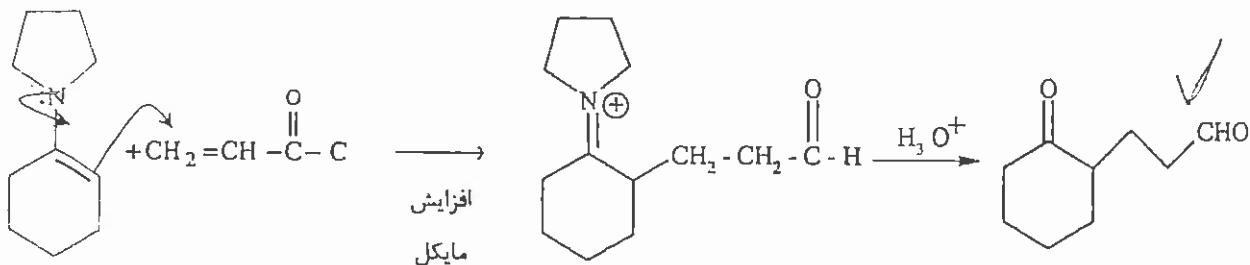
(ورودی ۷۰)



۱۱ - کدامیک از ترکیب‌های زیر است؟

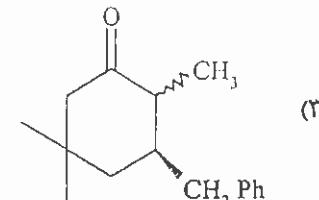
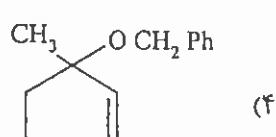
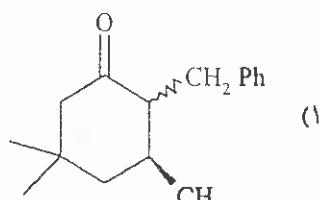
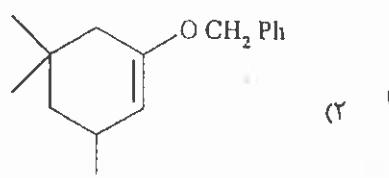
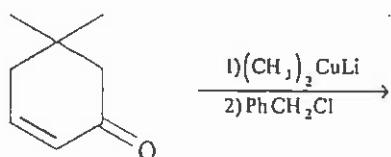


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

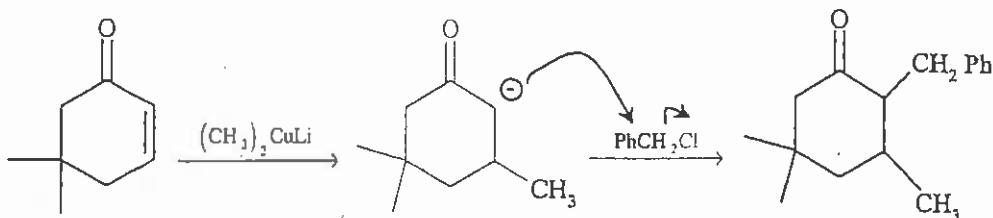


(ورودی ۷۲)

۱۲ - محصول اصلی واکنش مقابله کدام است؟

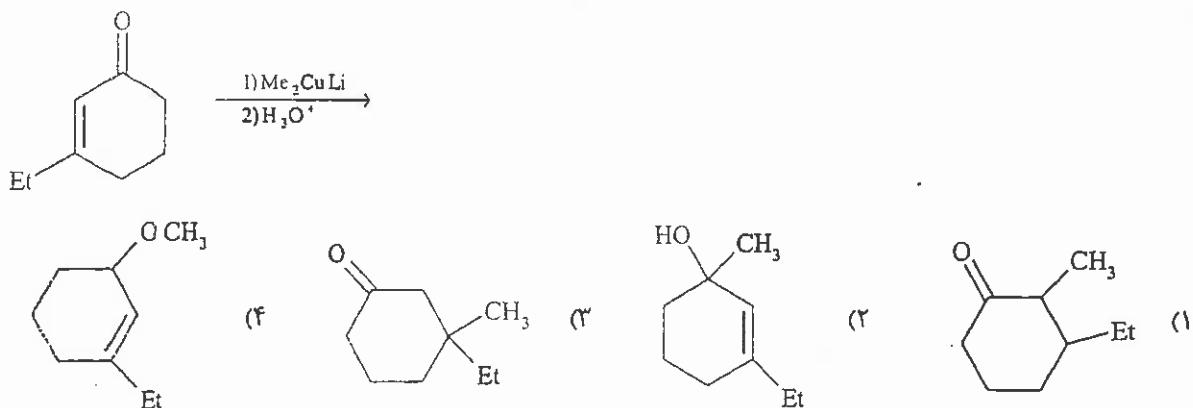


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



(ورودی ۱۳)

۱۳ - محصول واکنش مقابله کدام است؟

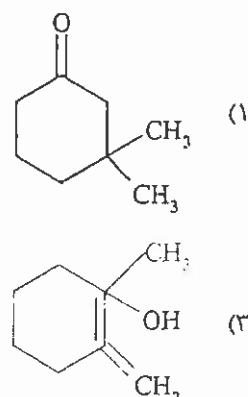
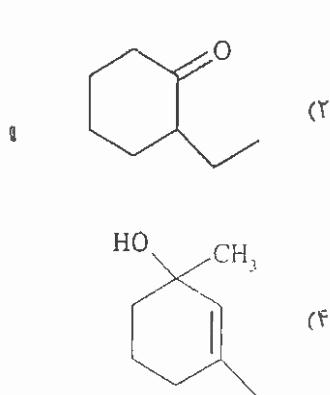
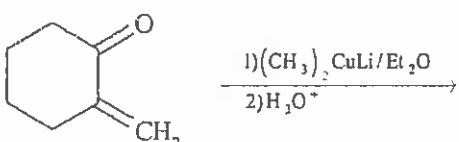


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

افزایش مایکل انجام شده است.

۱۴ - محصول واکنش زیر چیست؟

(ورودی ۱۴)

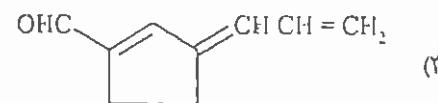
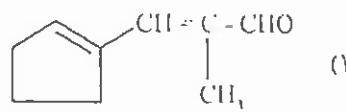
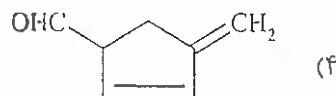
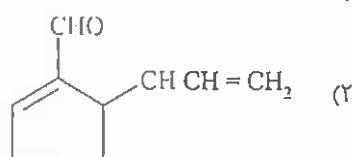
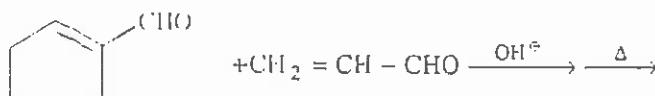


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

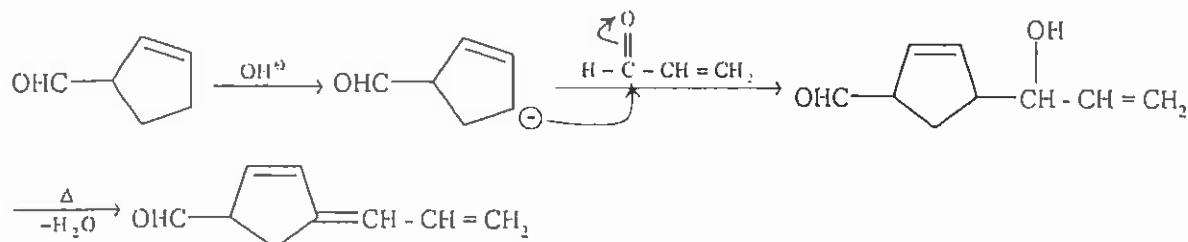
افزایش مایکل انجام شده است.

(ورودی ۴)

۱۵ - محصول نهایی واکنش مقابله کدام است؟

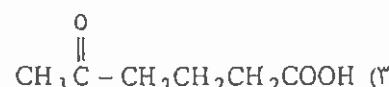
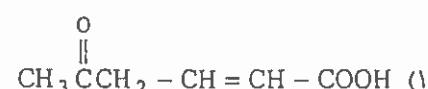
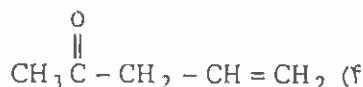
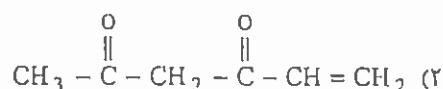
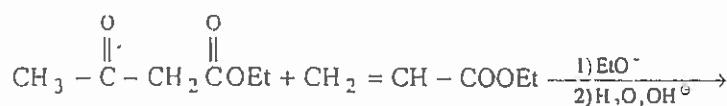


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

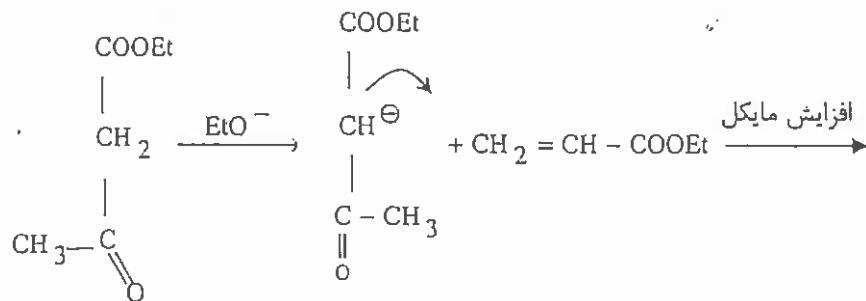


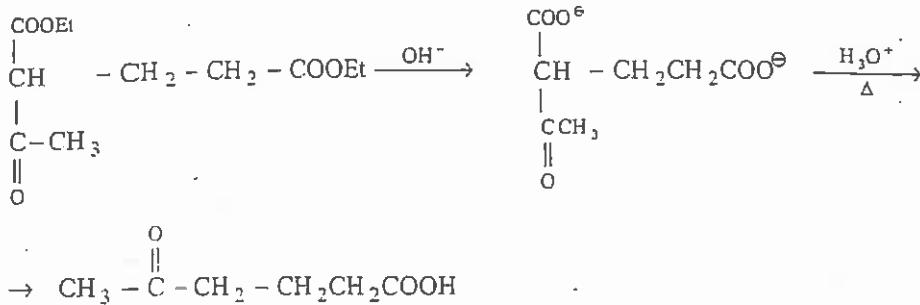
(ورودی ۵)

۱۶ - محصول واکنش های مقابله کدام است؟



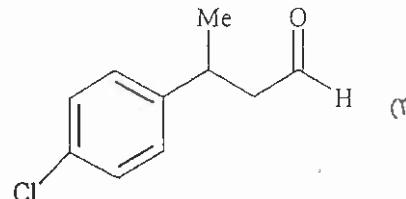
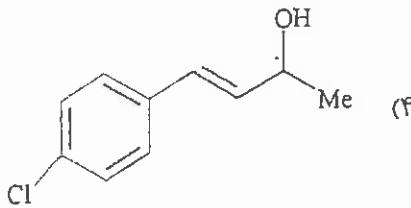
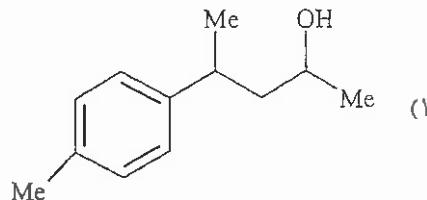
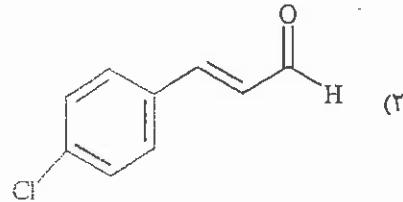
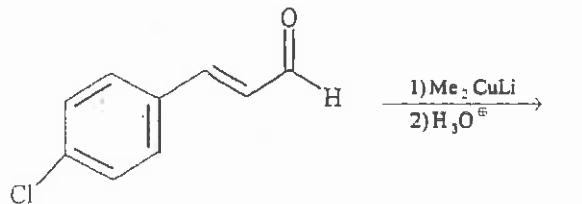
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.





(ورودی ۱۷)

۱۷ - محصول اصلی واکنش‌ها کدام است؟ (متیل = Me)

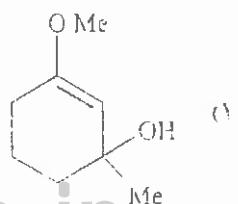
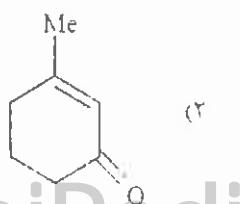
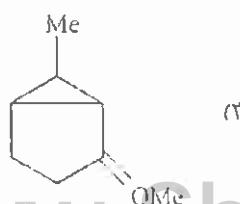
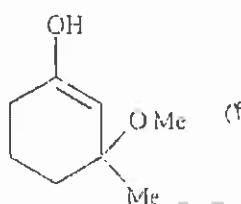
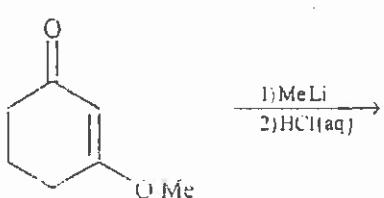


(ورودی ۱۸)

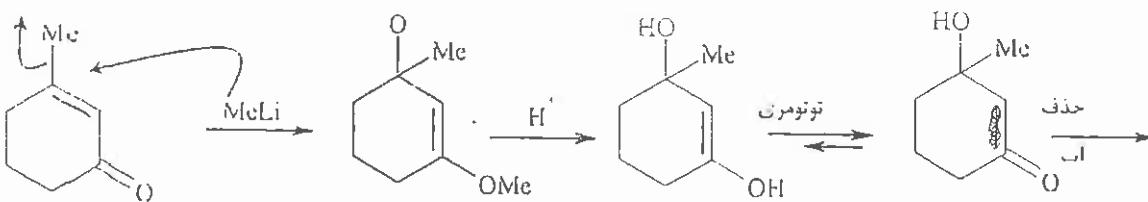
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

افزایش مایکل انجام شده است.

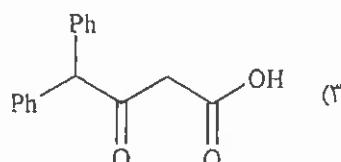
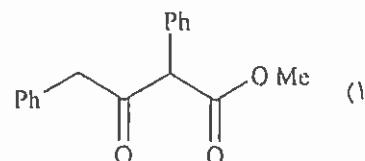
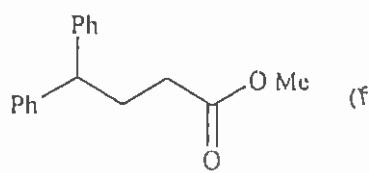
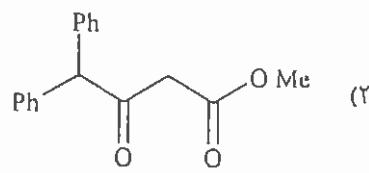
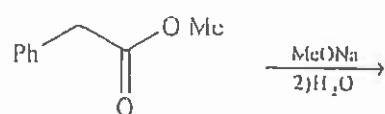
۱۸ - محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



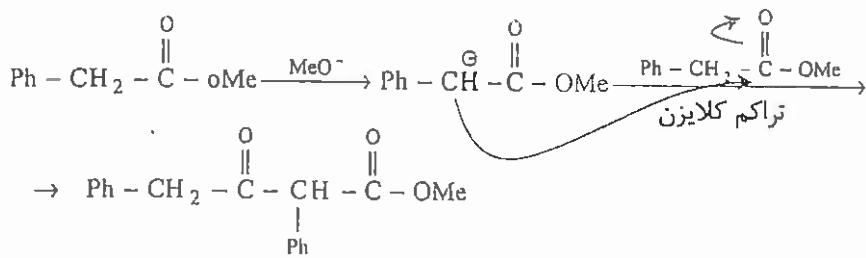
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



(ورودی ۱۴)

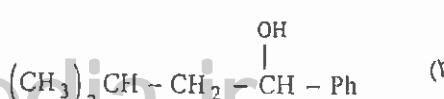
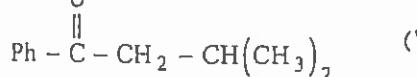
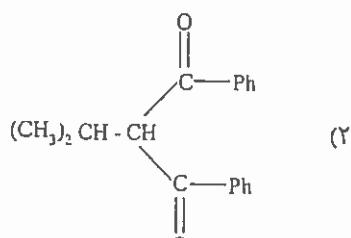
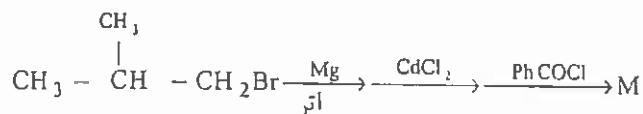


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

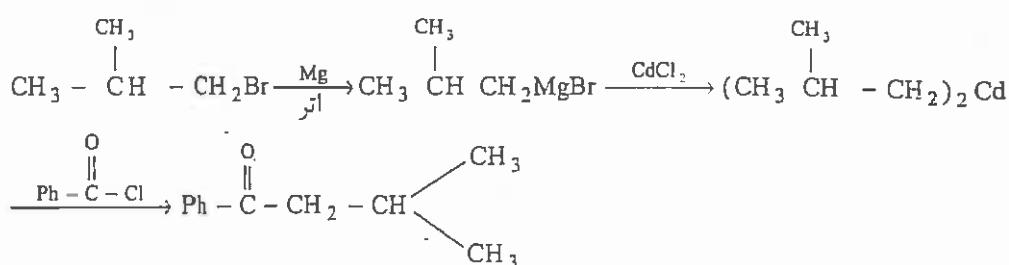


(ورودی ۱۵)

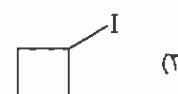
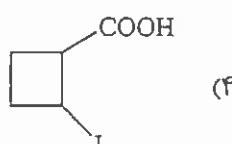
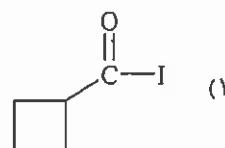
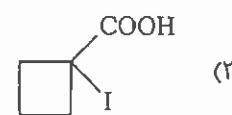
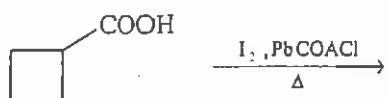
۲۰ - محصول نهایی M در سری واکنش های مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.



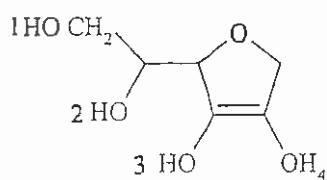
(ورودی ۷۲)



حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

واکنش هانزدیکر (متن درس)

(ورودی ۸۵)



4 (۴)

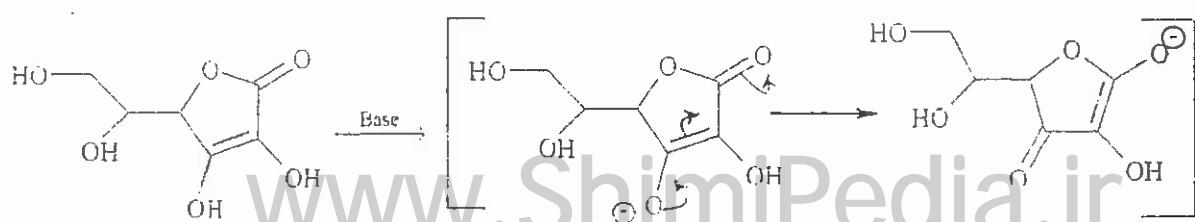
3 (۳)

2 (۲)

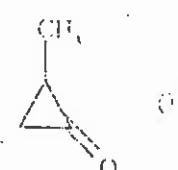
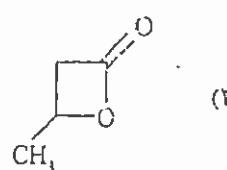
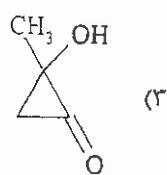
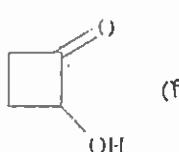
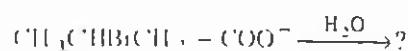
1 (۱)

حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

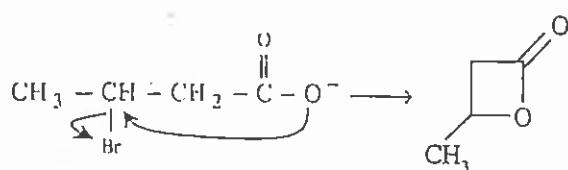
بار منفی حاصل از خروج H^+ (هیدروژن ۳) به راحتی با فرمهای رزونانسی نمایش داده شده در زیر پابدار می‌شود.



(ورودی ۷۳)

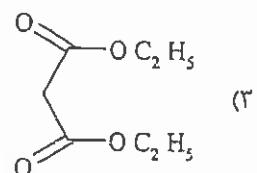
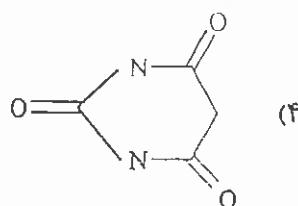
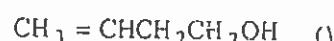
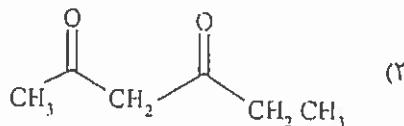


جواب: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۶۹)

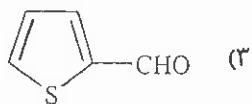
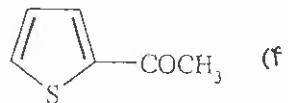
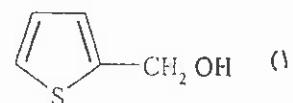
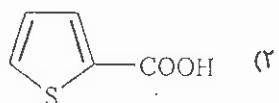
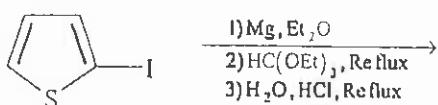
۲۴ - کدام یک از ترکیبات زیر خاصیت توتومری نشان نمی‌دهند؟



حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۲۵ - محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۶۹)



حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

