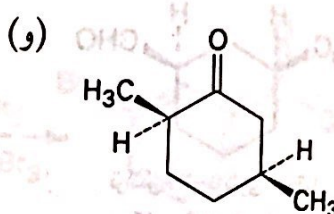
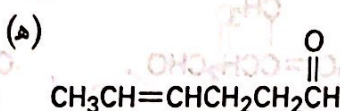
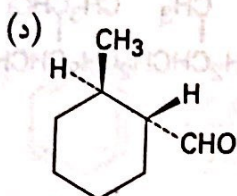
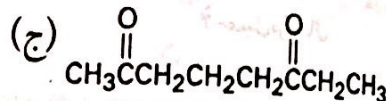
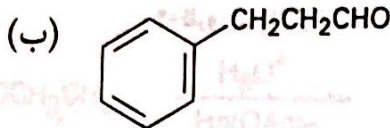
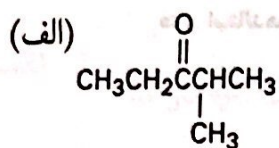


آلدهیدها و کتون‌ها:

واکنش‌های افزایش هسته‌دوستی

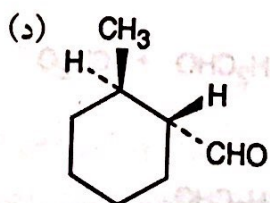
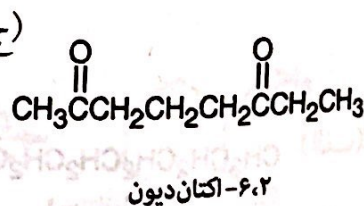
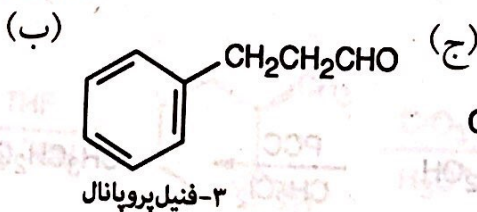
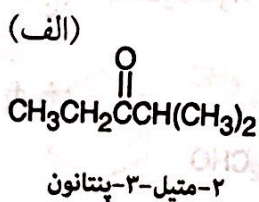
مسئله ۱-۱۹

آلدهیدها و کتون‌های زیر را براساس قواعد آیوپاک نامگذاری کنید:

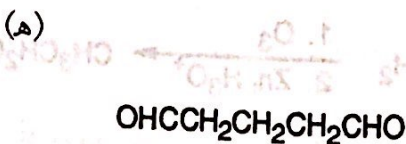


پاسخ:

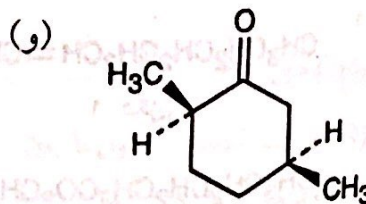
توجه داشته باشید که زنجیر اصلی باید شامل گروه آلدهید یا کتون باشد و گروه آلدهید فقط در انتهای زنجیر می‌تواند قرار گیرد. کربن آلدهیدی، کربن ۱ در ترکیبات ناهلقوی است و پسوند کربالدهید در مواردی به کار برده می‌شود که گروه آلدهیدی به یک حلقه متصل باشد.



ترانس-۲-متیل سیکلو هگزان کربالدهید



پنتان دی‌آل



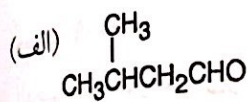
سیس-۵،۲-دی‌متیل سیکلو هگزانون

مسئله ۱۹-۲

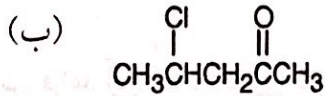
ساختار مربوط به هر یک از نام‌های زیر را رسم کنید:

- (الف) ۳-متیل بوتانال
 (ب) ۴-کلرو-۲-پنتانون
 (ج) فنیل استالدهید
 (د) سیس-۳-ترشری-بوتیل سیکلوهگزان کریوکسالدهید
 (ه) ۳-متیل-۳-بوتنال
 (و) ۲-(۱-کلرواتیل)-۵-متیل هپتانال

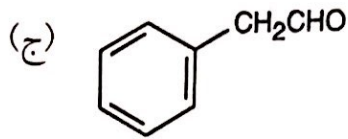
پاسخ:



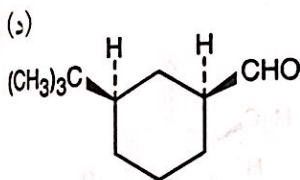
۳-متیل بوتانال



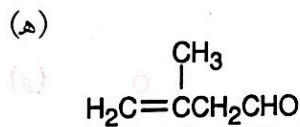
۴-کلرو-۲-پنتانون



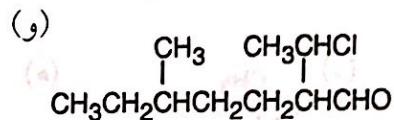
فنیل استالدهید



ترانس-۳-ترشری-بوتیل سیکلوهگزان کریالدهید



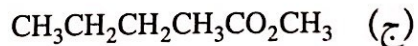
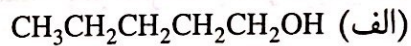
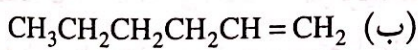
۳-متیل-۳-بوتنال



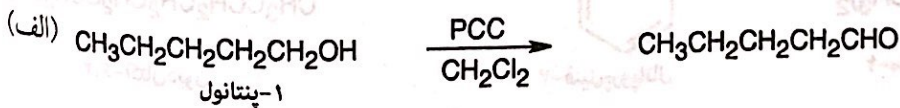
۲-(۱-کلرواتیل)-۵-متیل هپتانال

مسئله ۱۹-۳

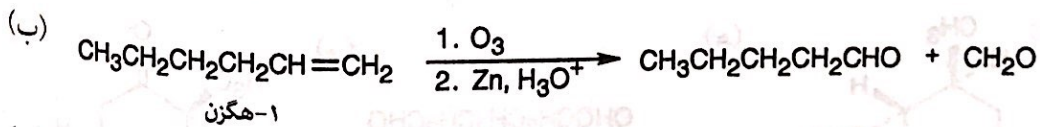
پنتانال را از هر یک از مواد زیر تهیه کنید:



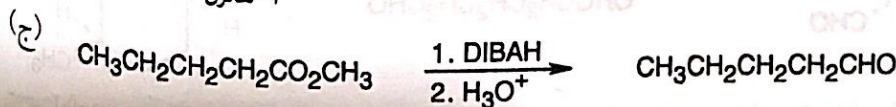
پاسخ:



۱-پنتانول



۱-هگزن



مسئله ۱۹-۴

واکنش‌های زیر را چگونه انجام می‌دهید؟ ممکن است بیش از یک مرحله لازم باشد.

(الف) ۳-هگزانون → ۳-هگزین

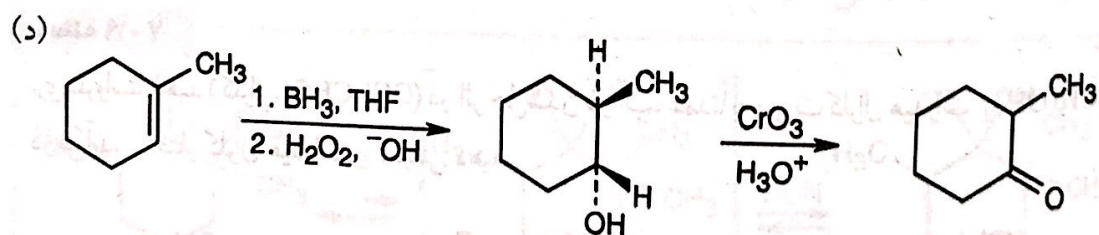
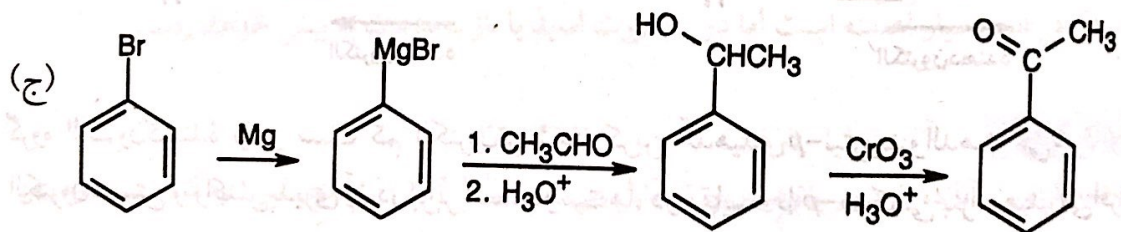
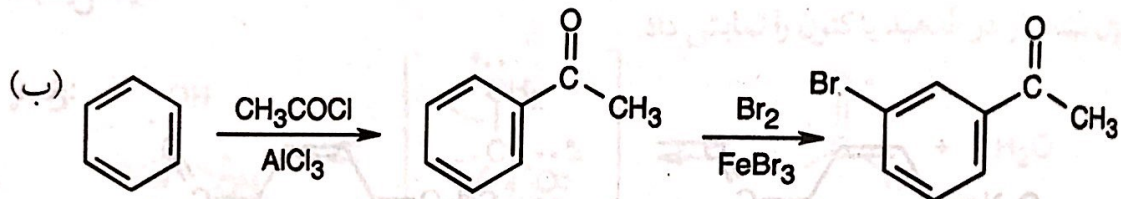
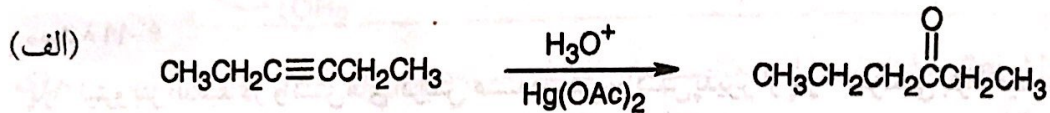
(ب) متا-برمواستوفنون → بنزن

(ج) استوفنون → برموبنزن

(د) ۲-متیل سیکلوهگزانون → ۱-متیل سیکلوهگزون

پاسخ:

تمام این روش‌ها برای شما آشناست.



مسئله ۱۹-۵

واکنش یک آلدهید یا کتون با یون سیانید ($\text{C}\equiv\text{N}^-$) و سپس، پروتون‌دار شدن یون آلکوکسید چهاروجهی حد واسط، منجر به تشکیل یک سیانویدرین می‌شود. ساختار سیانویدرین حاصل از سیکلوهگزانون را نشان دهید.

مسئله ۱۹-۴

واکنش‌های زیر را چگونه انجام می‌دهید؟ ممکن است بیش از یک مرحله لازم باشد.

(الف) ۳-هگزانون → ۳-هگزین

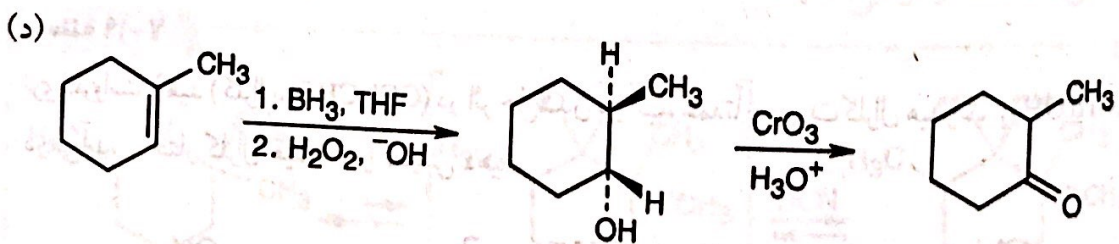
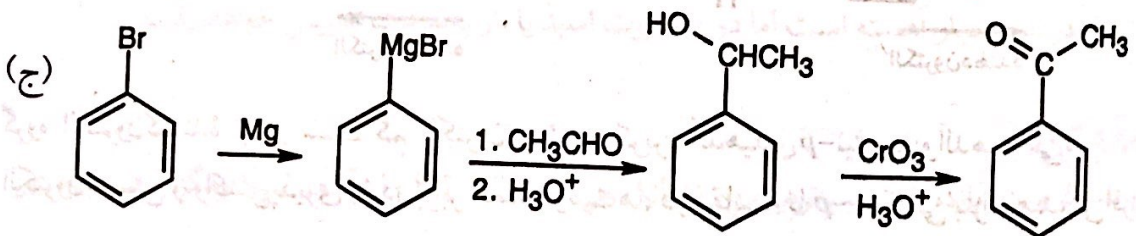
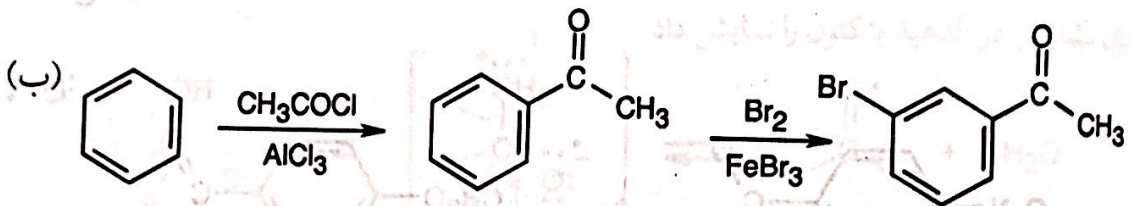
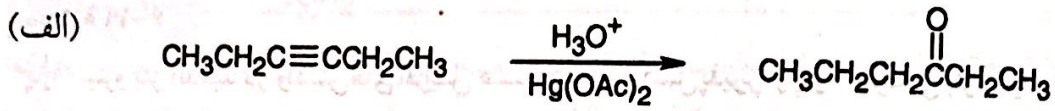
(ب) متا-برمواستوفنون → بنزن

(ج) استوفنون → برموبنزن

(د) ۱-متیل سیکلوهگزانون → ۱-متیل سیکلوهگزین

پاسخ:

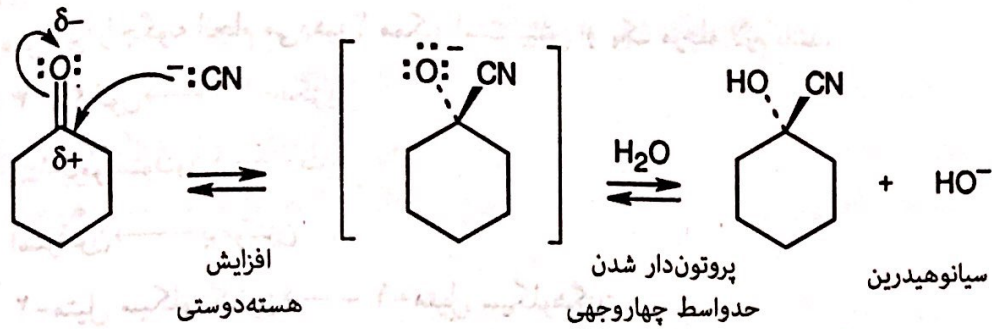
تمام این روش‌ها برای شما آشناست.



مسئله ۱۹-۵

واکنش یک آلدهید یا کتون با یون سیانید ($\text{C}\equiv\text{N}^-$) و سپس، پروتون‌دار شدن یون آلکوکسید چهاروجهی حد واسط، منجر به تشکیل یک سیانوئیدرین می‌شود. ساختار سیانوئیدرین حاصل از سیکلوهگزانون را نشان دهید.

پاسخ:

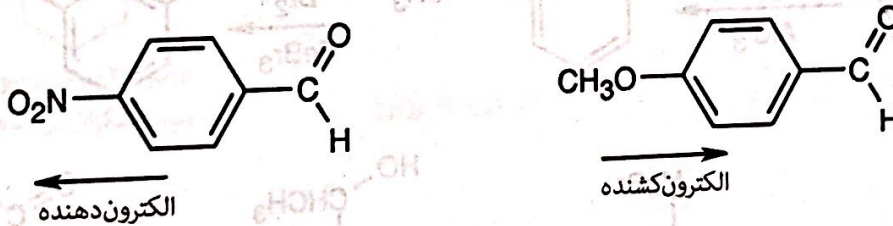


با افزایش یون سیانید به کربن کربنیل مثبت شده، حدواسط چهاروجهی تشکیل می شود. از پروتون دار شدن این حدواسط، استون سیانو هیدرین به دست خواهد آمد.

مسئله ۱۹-۶

پارا-نیترو بنز آلدهید در واکنش های افزایش هسته دوستی، واکنش پذیرتر از پارا-متوکسی بنز آلدهید است. علت را توضیح دهید.

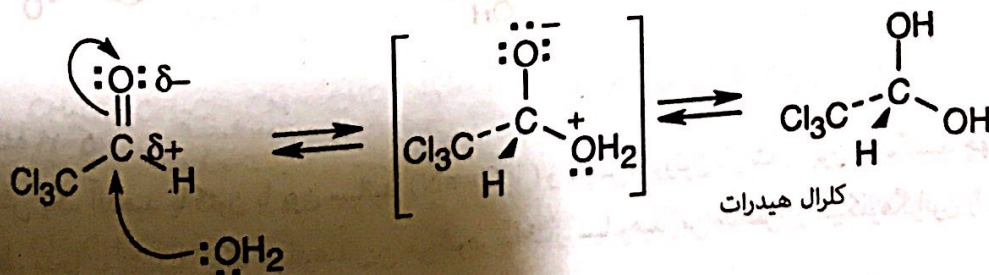
پاسخ:



گروه الکترون کشنده نیترو سبب کم الکترون تر شدن کربن آلدهیدی *p*-نیترو بنز آلدهید می شود و بر الکترون دوستی و واکنش پذیری آن در برابر هسته دوست ها، در مقایسه با *p*-متوکسی بنز آلدهید، می افزاید.

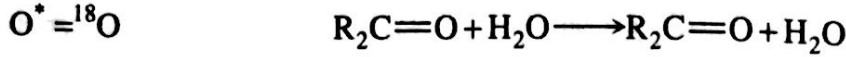
مسئله ۱۹-۷

تری کلرواستالدهید (کلرال، CCl_3CHO) در اثر حل شدن در آب، عمدتاً به صورت کلرال هیدرات $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ در می آید. ساختار کلرال هیدرات را نمایش دهید.

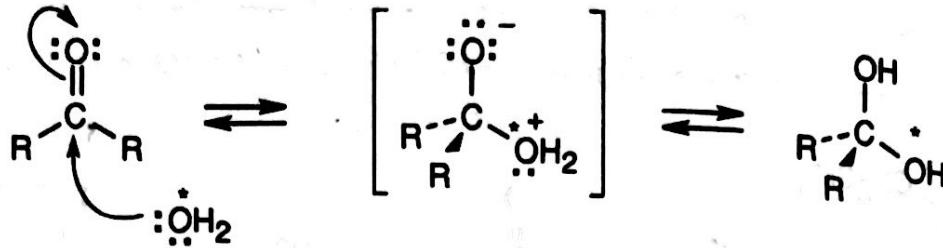


مسئله ۸-۱۹

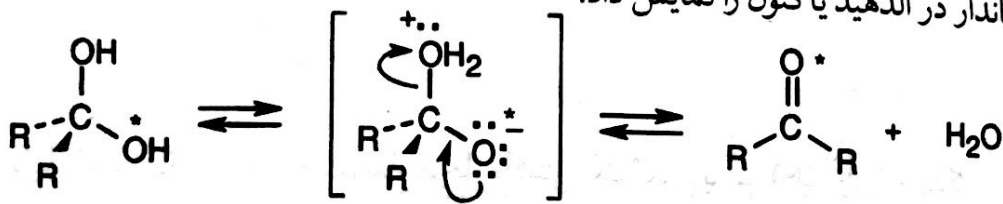
اکسیژن آب، عمدتاً (یعنی ۸/۹۹٪) ^{16}O است، اما آب غنی شده به وسیله ایزوتوپ ^{18}O نیز در دسترس می‌باشد. هنگامی که یک کتون یا آلدهید در آب غنی شده با ^{18}O حل می‌شود، ایزوتوپ در گروه کربونیل متمرکز می‌گردد. علت را توضیح دهید.



پاسخ:



مکانیسم بالا شباهت فراوانی به سایر مکانیسم‌های افزایش هسته‌دوستی که تاکنون دیده‌ایم، دارد. از آنجاکه تمام مراحل برگشت‌پذیر هستند، می‌توان مکانیسم بالا را به صورت معکوس نوشته و چگونگی قرار گرفتن اکسیژن نشاندار در آلدهید یا کتون را نمایش داد.

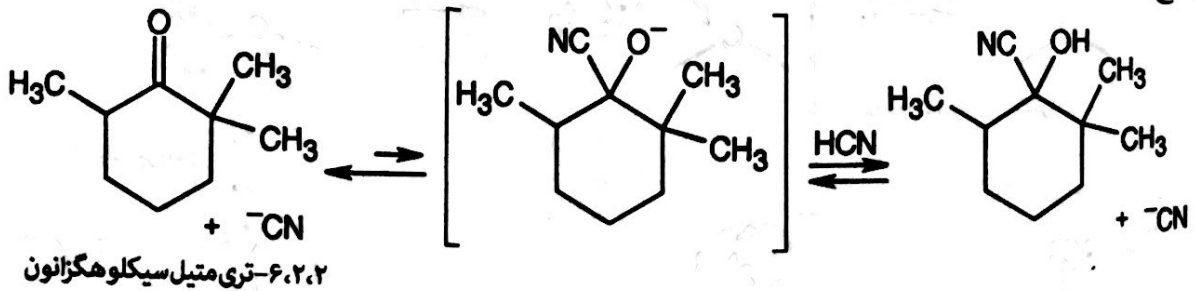


این تبادل در آب بسیار آهسته است اما در مجاورت اسید یا باز به سرعت به پیش خواهد رفت.

مسئله ۹-۱۹

سیکلوهگزانون با بازده خوبی سیانوهیدرین تشکیل می‌دهد، اما ۲،۲،۶-تری‌متیل سیکلوهگزانون سیانوهیدرین تولید نمی‌کند. علت را توضیح دهید.

پاسخ:



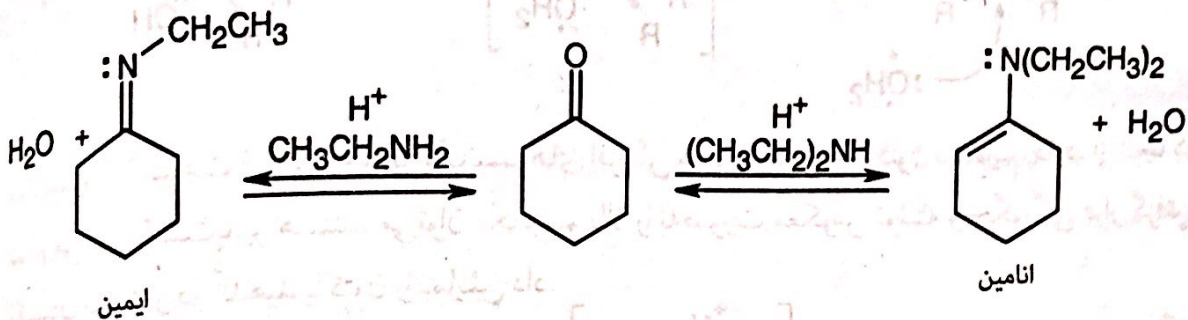
تشکیل سیانوهیدرین، یک فرایند تعادلی است. از آنجاکه تشکیل محصول افزایش HCN به ۲،۲،۶-تری‌متیل سیکلوهگزانون با ازدحام فضایی سه گروه متیل روبروست، تعادل به سمت کتون عمل نکرده متمایل است.

مسئله ۱۹-۱۰

محصول واکنش سیکلوهگزانون با اتیل آمین، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ، و با دی اتیل آمین، $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ، را بنویسید.

پاسخ:

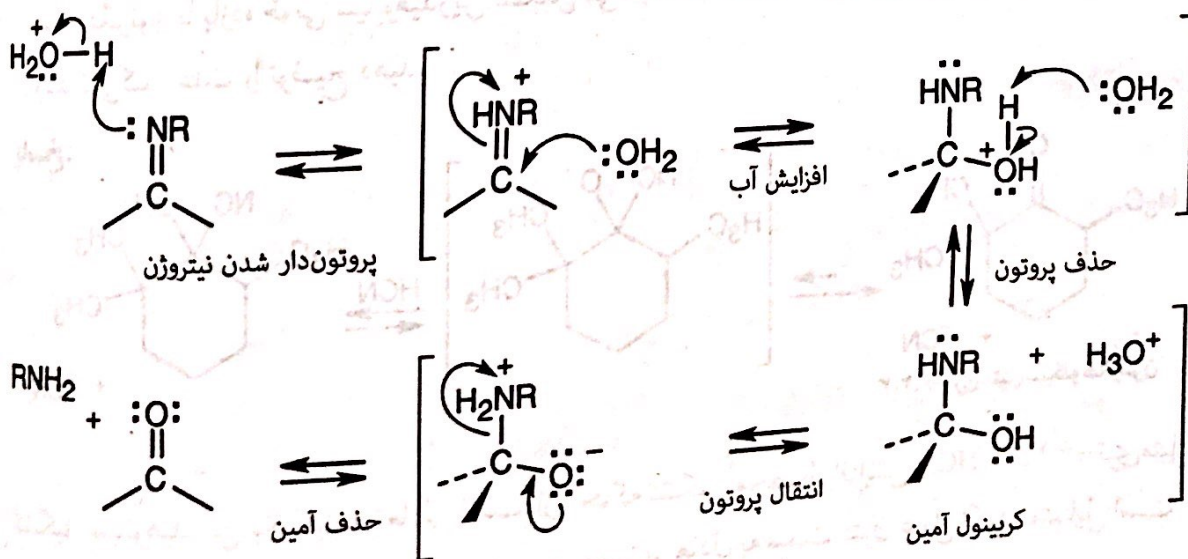
از واکنش یک کتون یا آلدهید با آمین نوع اول، یک ایمین به دست می آید که در آن، پیوند $\text{C}=\text{O}$ جای خود را به پیوند $\text{C}=\text{NR}$ داده است. واکنش یک کتون یا آلدهید با آمین نوع دوم منجر به تشکیل انامین می شود که در آن، جای $\text{C}=\text{O}$ را $\text{C}=\text{NR}_2$ گرفته و پیوند دوگانه جابه جا شده است.



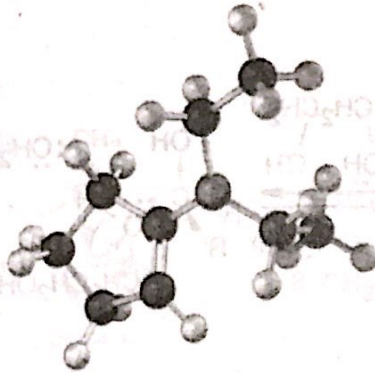
مسئله ۱۹-۱۱

فرایند تشکیل ایمین، برگشت پذیر است. تمام مراحل واکنش یک ایمین با آب (هیدرولیز) و تشکیل یک کتون یا آلدهید به اضافه آمین نوع اول را بنویسید.

پاسخ:

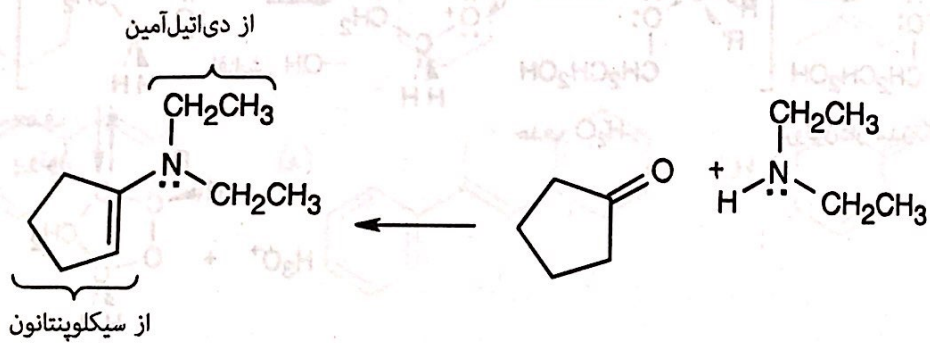


مولکول زیر را به صورت متداول ساختار خط - پیوند رسم کنید، و روشی برای تهیه آن از یک کتون و یک آمین بنویسید.

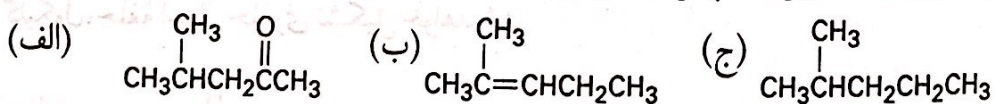


پاسخ:

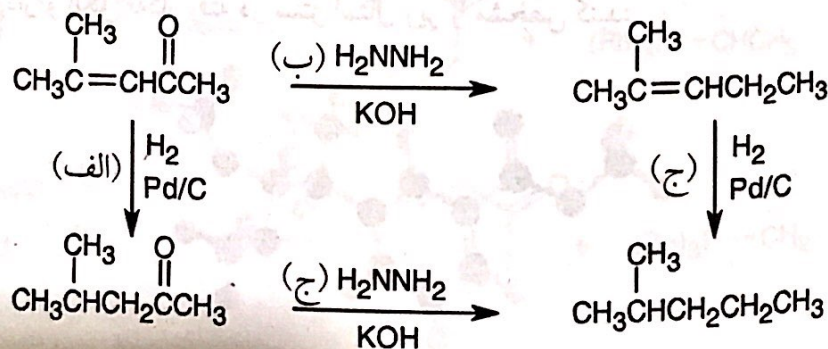
این ساختار به انامین تعلق دارد که از یک کتون و آمین نوع دوم به دست می‌آید. اجزای تشکیل دهنده انامین را پیدا کنید و واکنش را بنویسید.



روش تهیه ترکیبات زیر از ۴-متیل-۳-پنتن-۲-ان، $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ ، را بنویسید.



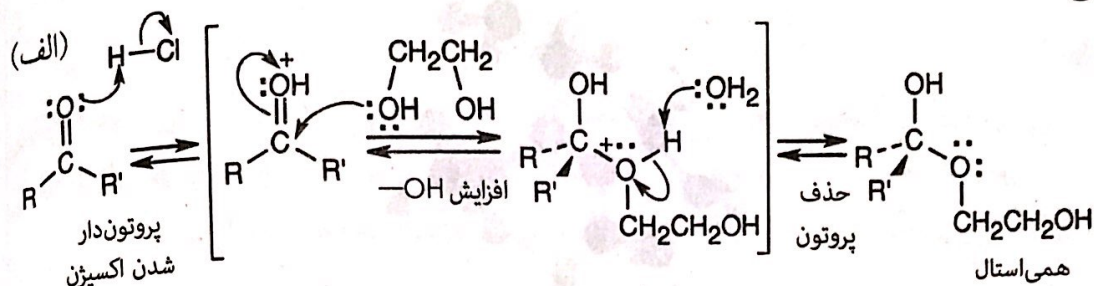
پاسخ:



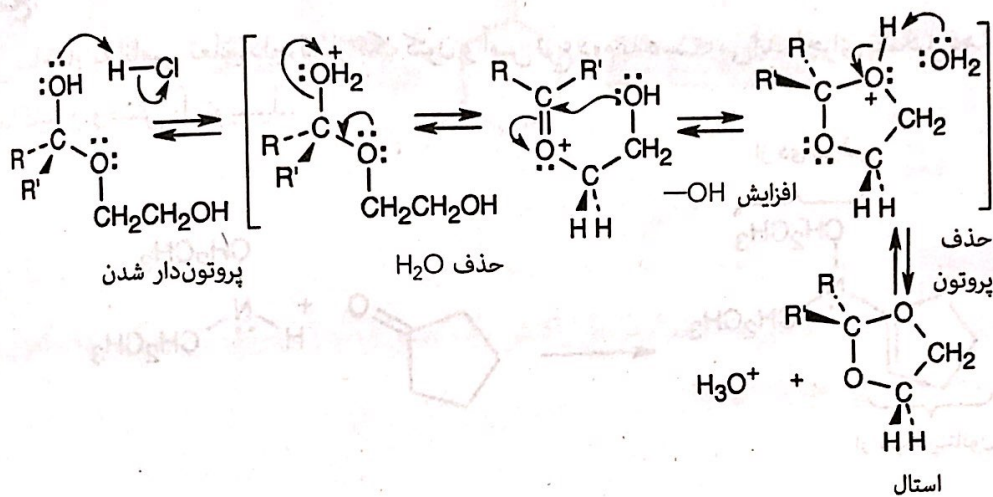
مسئله ۱۹-۱۴

تمام مراحل تشکیل استال حلقوی از اتیلن گلیکول و یک کتون یا آلدهید در مجاورت کاتالیزگر اسیدی را بنویسید.

پاسخ:



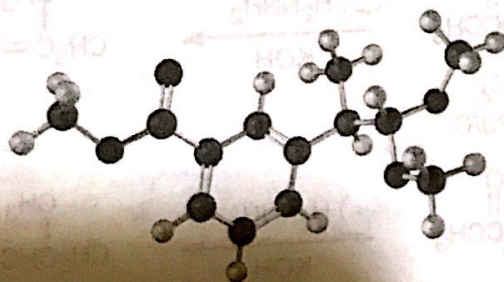
تشکیل همی استال، مرحله اول است.



پروتون دار کردن گروه هیدروکسی همی استال، با حذف آب همراه است. با حمله دومین گروه هیدروکسیل اتیلن گلیکول، حلقه استال حلقوی تشکیل خواهد شد.

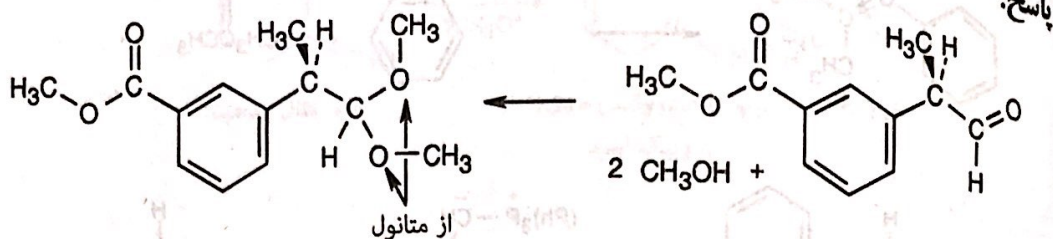
مسئله ۱۹-۱۵

ترکیب کربونیل دار و الکل به کار رفته در سنتز استال زیر را مشخص کنید:



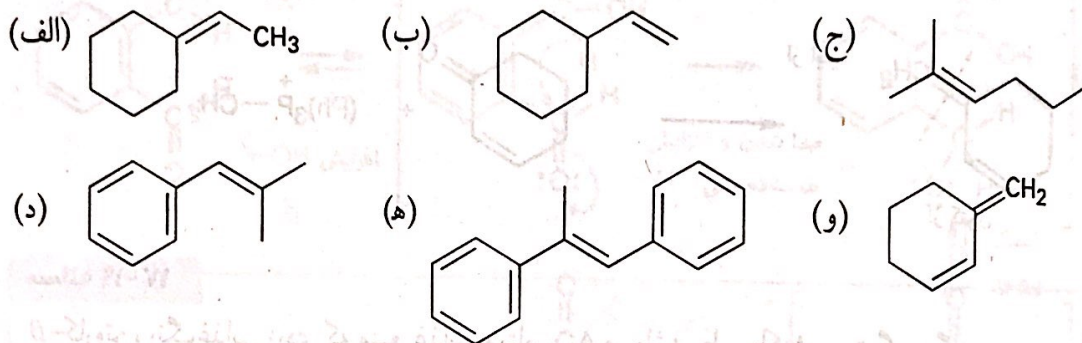
آلدهیدها و کتون‌ها: واکنش‌های افزایش هسته‌دوستی ۷۰۵

راهکار: با شناسایی دو گروه -OR یکسان، الکل مورد استفاده برای تشکیل استال را مشخص کنید. (استال مورد نظر از متانول تشکیل شده است). با جایگزین کردن این دو گروه OR با =O، ترکیب کربونیل‌دار را پیدا کنید.



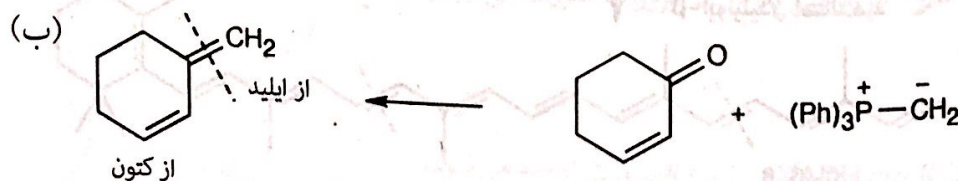
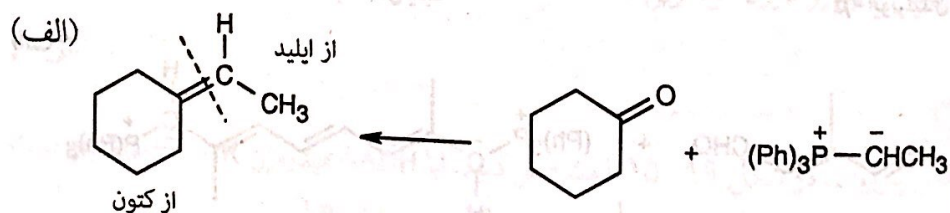
مسئله ۱۹-۱۶

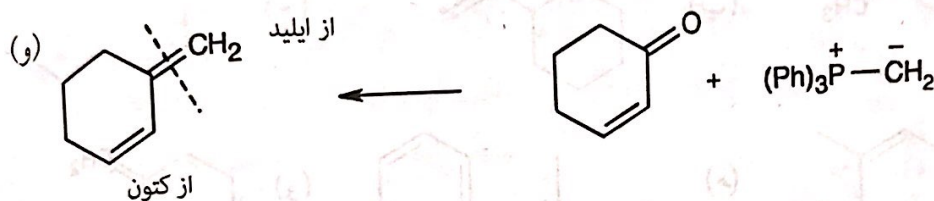
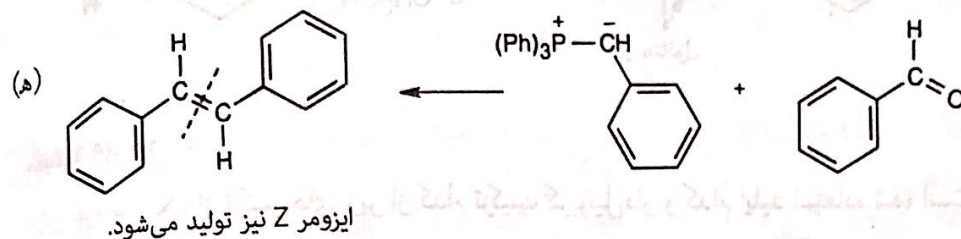
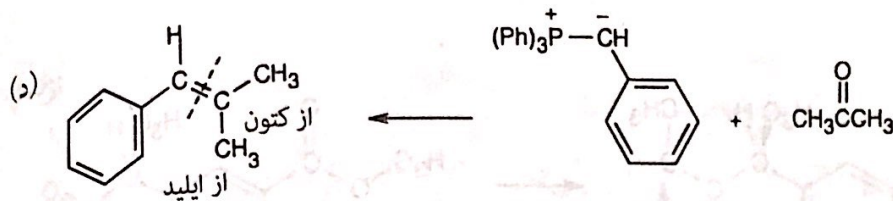
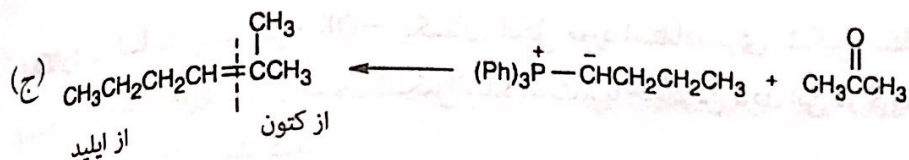
برای تهیه هر یک از ترکیب‌های زیر از کدام ترکیب کربونیل‌دار و کدام ایلید استفاده شده است؟



راهکار: پیوند دوگانه حاصل از واکنش ویتینگ را رسم کنید. جزء ساده‌تر و کم‌استخلاف‌تر از ایلید می‌آید، و جزء پراستخلاف‌تر از آلدهید یا کتون. تری‌فنیل فسفین محصول جانبی تمام این واکنش‌هاست.

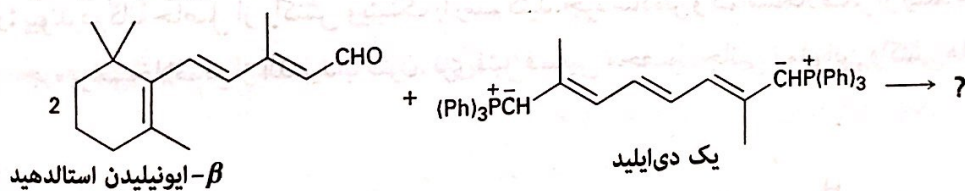
پاسخ:



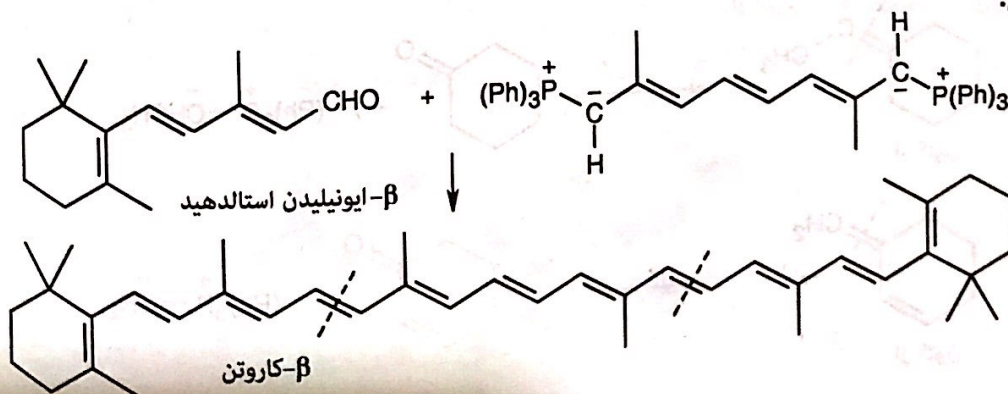


مسئله ۱۷-۱۹

β -کاروتن، رنگ غذایی زردی که منبع غذایی ویتامین A می‌باشد، طی واکنش ویتینگ دوگانه بین دو هم‌ارز β -ایونیلیدن استالدهید و یک دی‌ایلید به دست می‌آید. ساختار محصول β -کاروتن را نشان دهید.

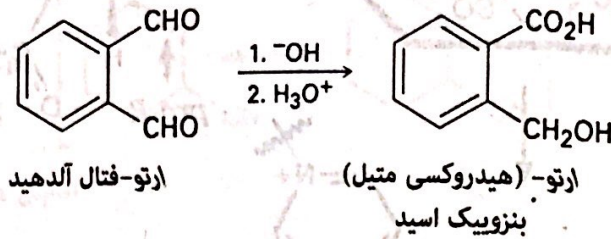


پاسخ:

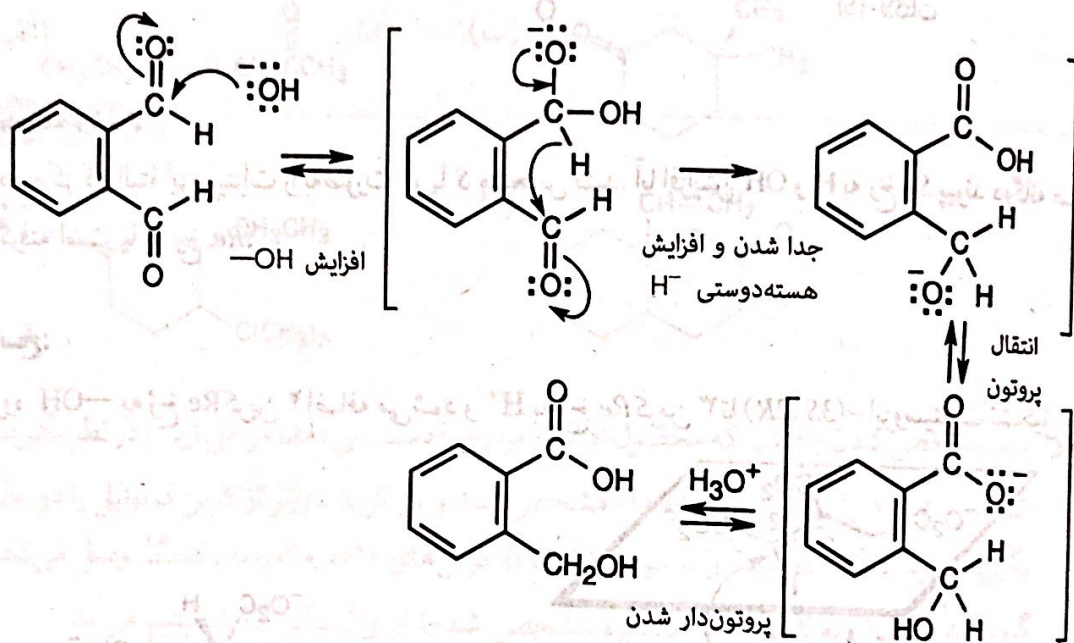


مسئله ۱۸-۱۹

محصول واکنش ارتو-فتال آلدهید با باز، ارتو- (هیدروکسی متیل) بنزویک اسید است. مکانیسم معقولی برای این واکنش پیشنهاد کنید.



پاسخ:



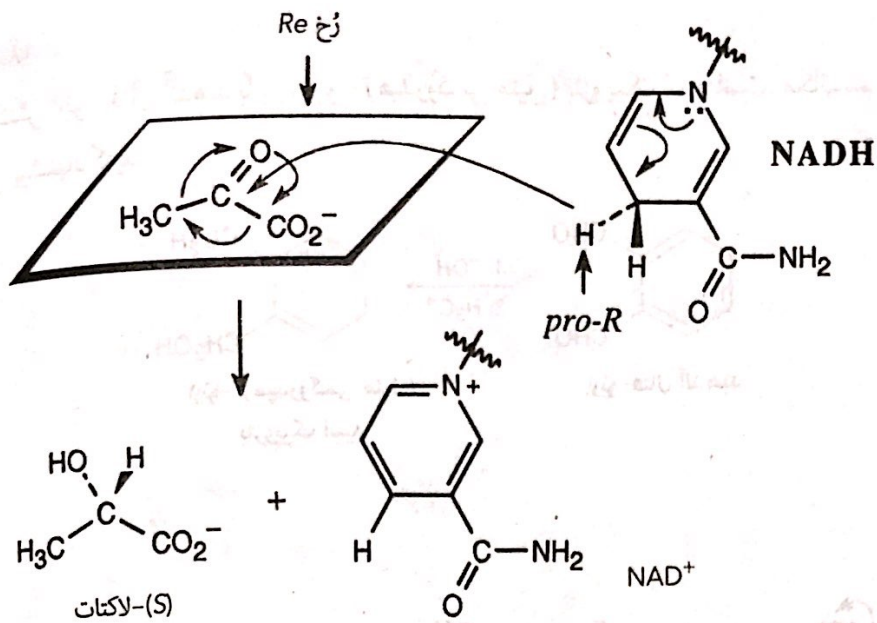
این فرایند، یک واکنش کانیزارو درون مولکولی است.

مسئله ۱۹-۱۹

استریشیمی کاهش پیرووات در شکل ۱۹-۱۵ را مشخص کنید. آیا NADH هیدروژن pro-R خود را از دست می‌دهد یا pro-S ؟ آیا افزایش به رخ Si پیرووات صورت می‌گیرد یا به رخ Re ؟

پاسخ:

افزایش هیدروژن pro-R NADH در رخ Re پیرووات انجام می‌شود.

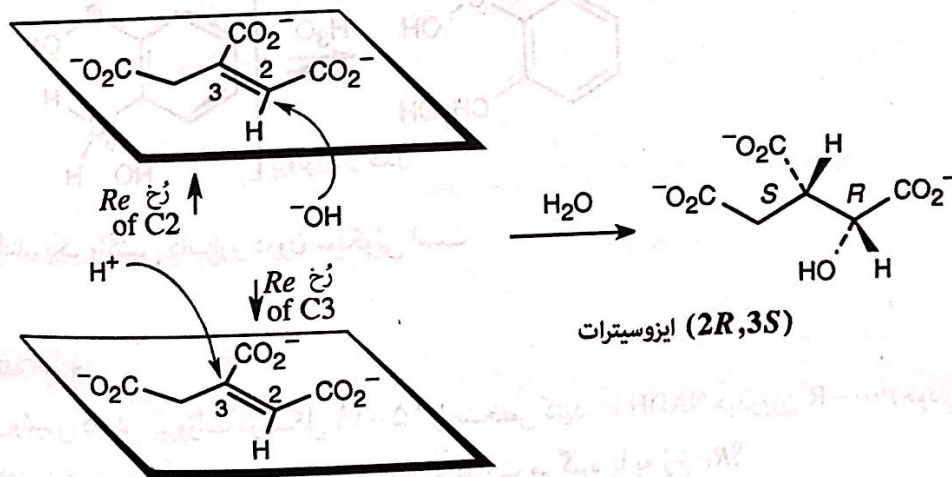


مسئله ۱۹-۲۰

دو مرکز کایرالیتۀ ایزوسیترات را به صورت R یا S مشخص کنید. آیا افزایش OH و H به رخ Si پیوند دوگانه صورت گرفته است یا به رخ Re؟

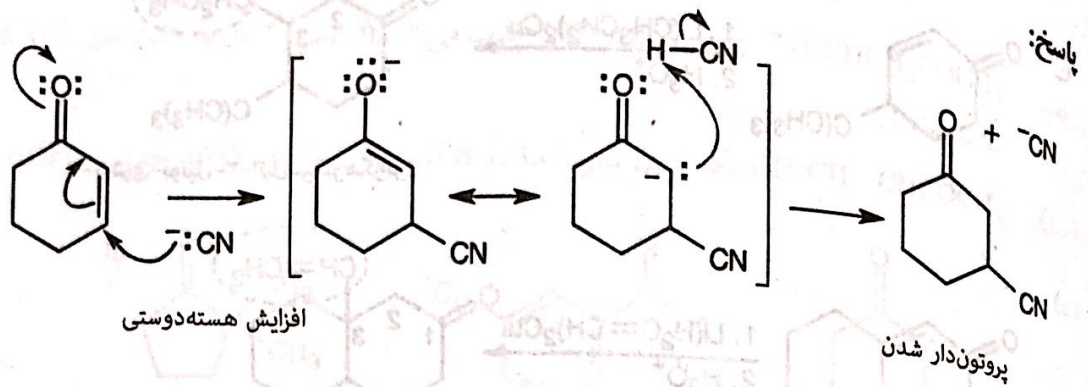
پاسخ:

گروه OH- به رخ Re کربن ۲ اضافه می شود و H^+ به رخ Re کربن ۳ تا (3S, 2R)- ایزوسیترات تشکیل شود.



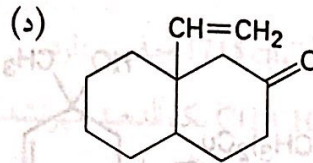
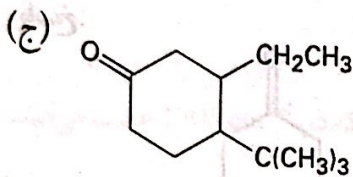
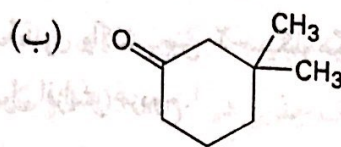
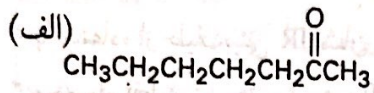
مسئله ۱۹-۲۱

از واکنش ۲-سیکلو هگزانون با HCN/KCN، به جای سیانو هیدرین سیرنشده، یک کتونیتریل سیرنشده به دست می آید. ساختار محصول را بنویسید و مکانیسمی برای این واکنش پیشنهاد کنید.



مسئله ۱۹-۲۲

چگونه می‌توان واکنش‌های افزایش مزدوج لیتیم‌دی ارگانومس را برای سنتز ترکیبات زیر به کار برد؟

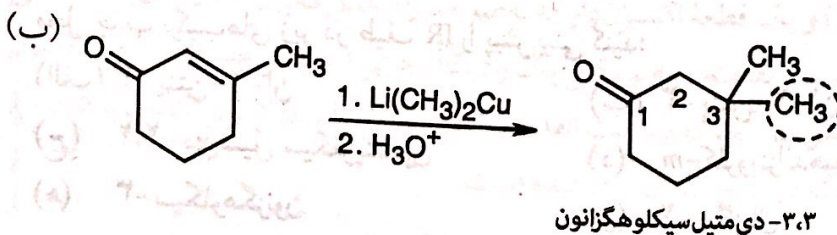
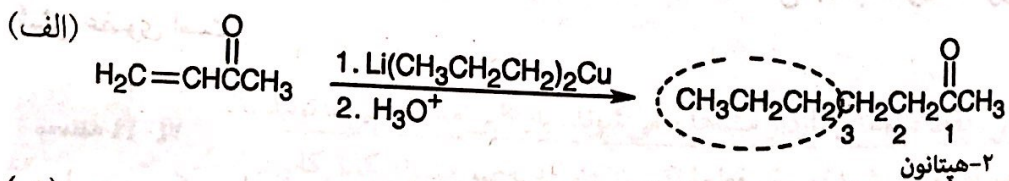


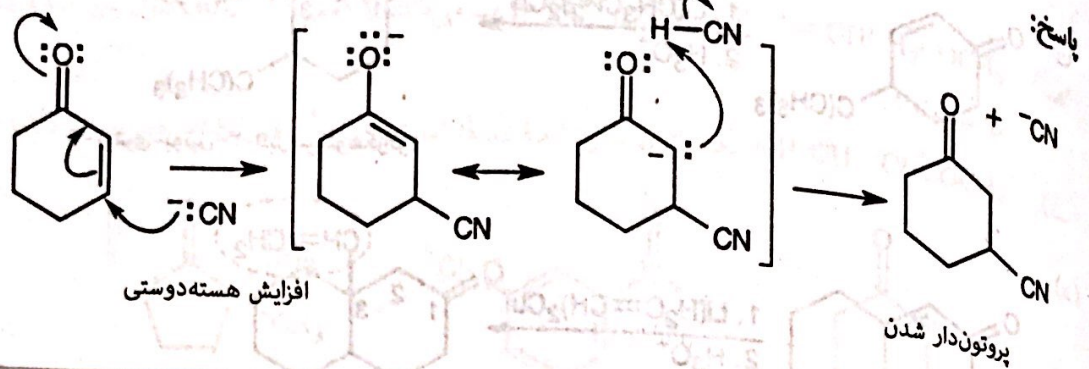
راهکار: برای مشخص کردن واکنشی که محصول افزایش مزدوج به دست می‌دهد، مراحل زیر را در نظر بگیرید:

(۱) اتم کربن آلدهید یا کتون را با شماره «۱» مشخص کنید و دو کربن دورتر از کربن کربونیل را در نظر بگیرید. پیوند دوگانه در ماده اولیه سیر نشده α ، β ، کربن‌های «۲» و «۳» را به یکدیگر وصل می‌کند.

(۲) گروه‌بندی متصل به کربن «۳» (با دایره مشخص شده) از واکنشگر آلکیل لیتیم می‌آید.

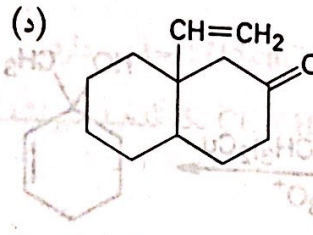
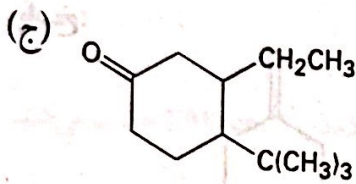
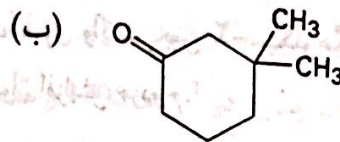
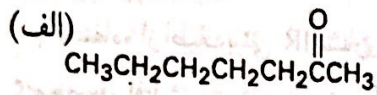
پاسخ:





مسئله ۱۹-۲۲

چگونه می‌توان واکنش‌های افزایش مزدوج لیتیمی را برای سنتز ترکیبات زیر به کار برد؟

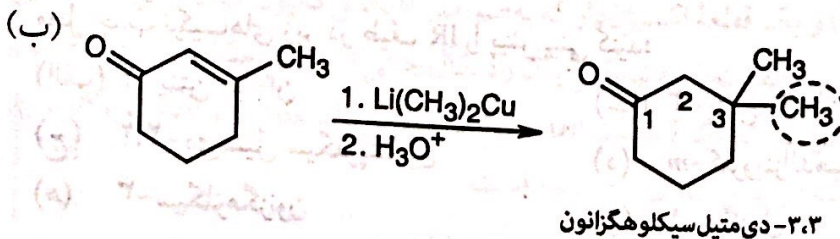
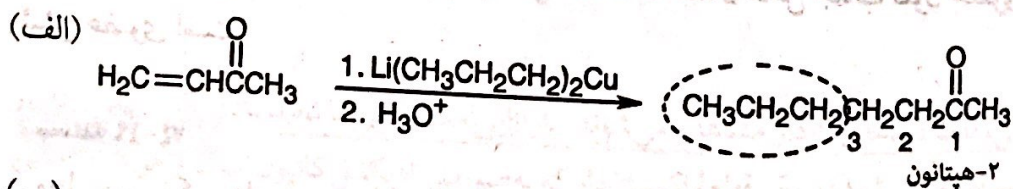


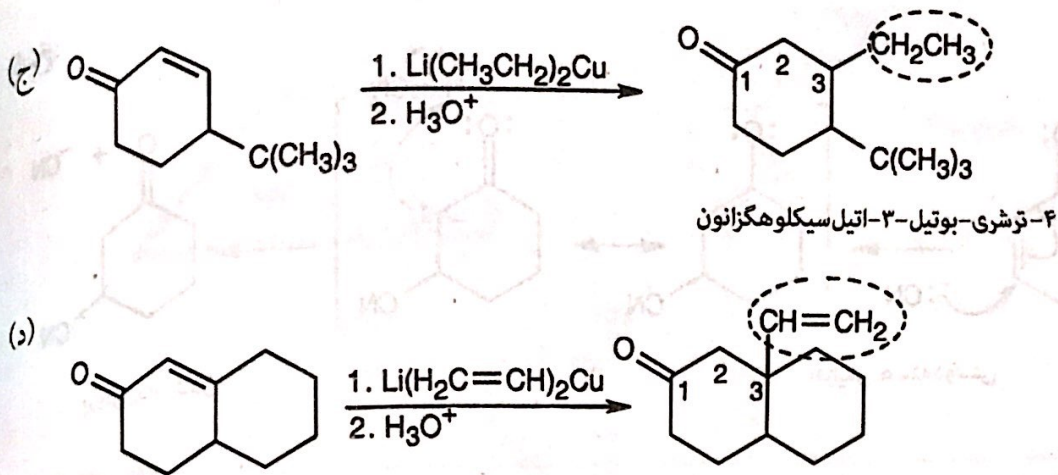
راهکار: برای مشخص کردن واکنشی که محصول افزایش مزدوج به دست می‌دهد، مراحل زیر را در نظر بگیرید:

(۱) اتم کربن آلدهید یا کتون را با شماره «۱» مشخص کنید و دو کربن دورتر از کربن کربونیل را در نظر بگیرید. پیوند دوگانه در ماده اولیه سیرنشده α ، β ، کربن‌های «۲» و «۳» را به یکدیگر وصل می‌کند.

(۲) گروه‌بندی متصل به کربن «۳» (با دایره مشخص شده) از واکنشگر آلکیل لیتیم می‌آید.

پاسخ:

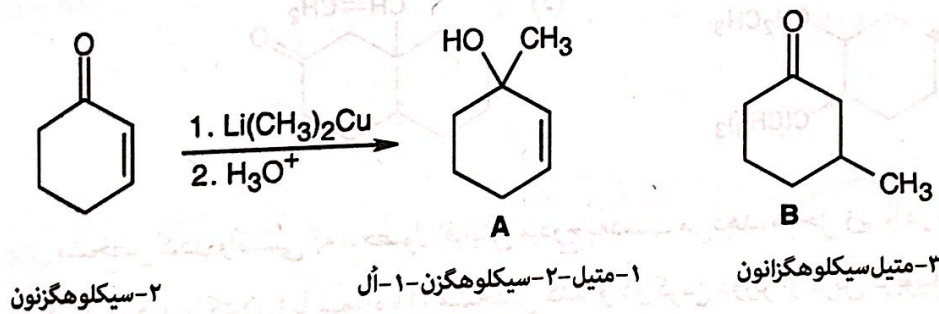




مسئله ۱۹-۲۳

با استفاده از طیف بینی IR نشان دهید که محصول واکنش بین ۲-سیکلوهگزانون و لیتیم دی متیل مس، یک محصول افزایش مستقیم است یا یک محصول افزایش مزدوج.

پاسخ:



سیکلوهگزانون یک کتون حلقوی سیر نشده α ، β است که جذب IR گروه کربونیل آن در 1685 cm^{-1} مشاهده می شود. در صورت تشکیل محصول افزایش مستقیم A، جرب کربونیل از بین خواهد رفت و جذبی در 3300 cm^{-1} برای گروه هیدروکسیل ظاهر خواهد شد. اگر در اثر افزایش مزدوج، ترکیب B تشکیل شود، جذب گروه کربونیل به 1715 cm^{-1} جابه جا خواهد شد که همان محل جذب کتون حلقوی دارای حلقه شش عضوی است.

مسئله ۱۹-۲۴

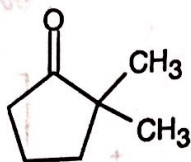
محل جذب ترکیب های زیر در طیف IR را پیش بینی کنید:

- (الف) ۴-پنتن-۲-آن
- (ب) ۳-پنتن-۲-آن
- (ج) ۲،۲-دی متیل سیکلوپنتانون
- (د) m-کلروبنزآلدئید
- (ه) ۳-سیکلوهگزانون
- (و) ۲-هگزنال

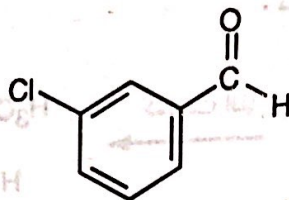
پاسخ:

(الف) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$ در 1715 cm^{-1} جذب می‌کند. (۴-پنتن-۲-آن یک کتون سیرنشده α ، β نیست.)

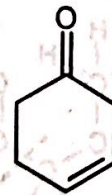
(ب) $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCOCH}_3$ یک کتون سیرنشده α ، β است و در 1685 cm^{-1} جذب می‌کند.



(ج)



(د)



(ه)

(ج) ۲،۲-دی‌متیل‌سیکلوپنتانون، یک کتون دارای حلقه پنج عضوی، در 1750 cm^{-1} جذب دارد.

(د) *m*-کلروبنزوالدهید، تک جذبی در 1705 cm^{-1} و یک پیک دوتایی در 2720 cm^{-1} و 2820 cm^{-1} نشان می‌دهد.

(ه) ۳-سیکلوهگزانون در 1715 cm^{-1} جذب دارد.

(و) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ یک آلدهید سیرنشده α ، β است که در 1705 cm^{-1} جذب می‌کند.

مسئله ۱۹-۲۵

چگونه می‌توان با استفاده از طیف‌سنجی جرمی، ایزومرهای زیر را از یکدیگر تشخیص داد؟

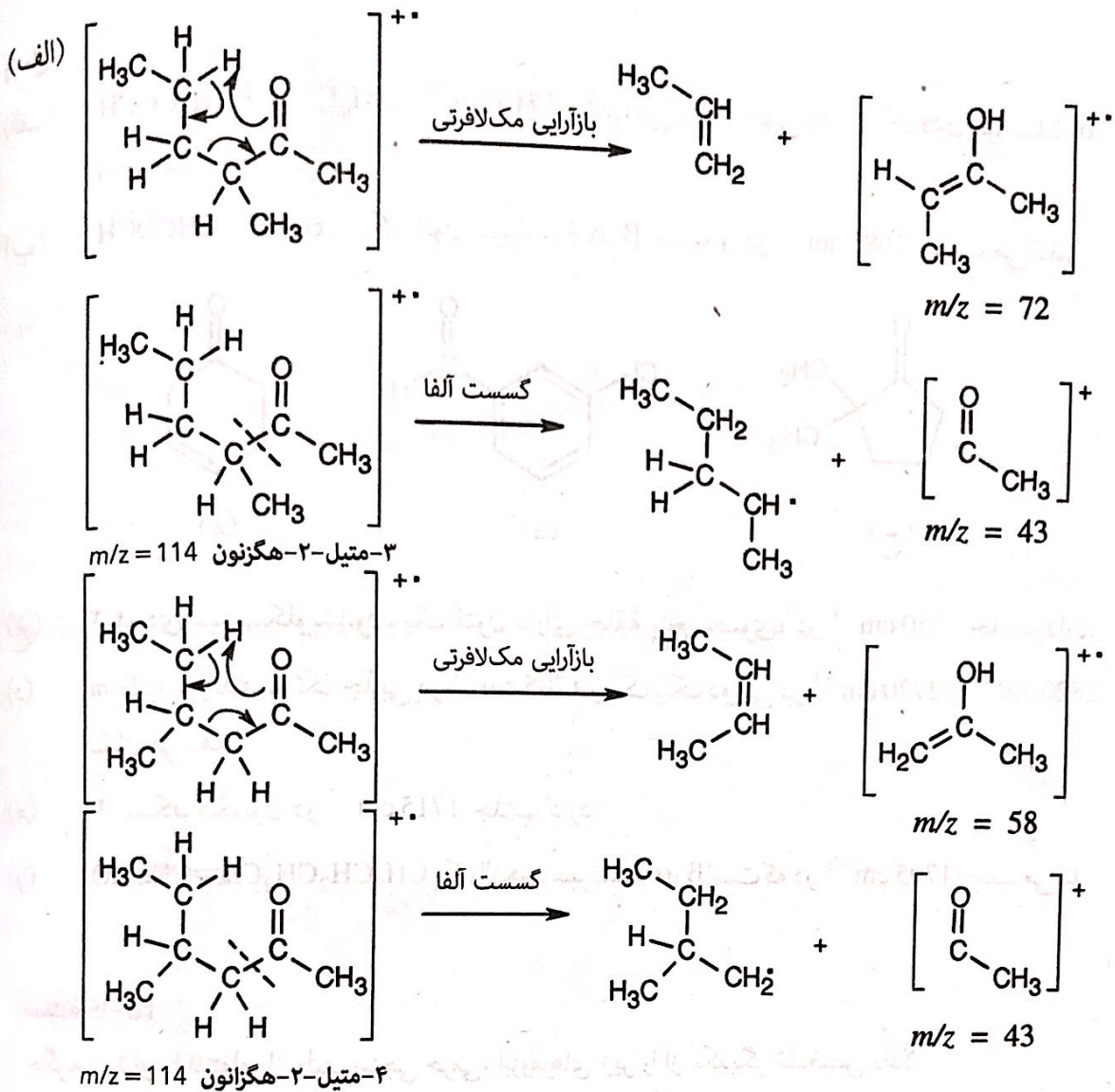
(الف) ۳-متیل-۲-هگزانون و ۴-متیل-۲-هگزانون

(ب) ۳-هپتانون و ۴-هپتانون

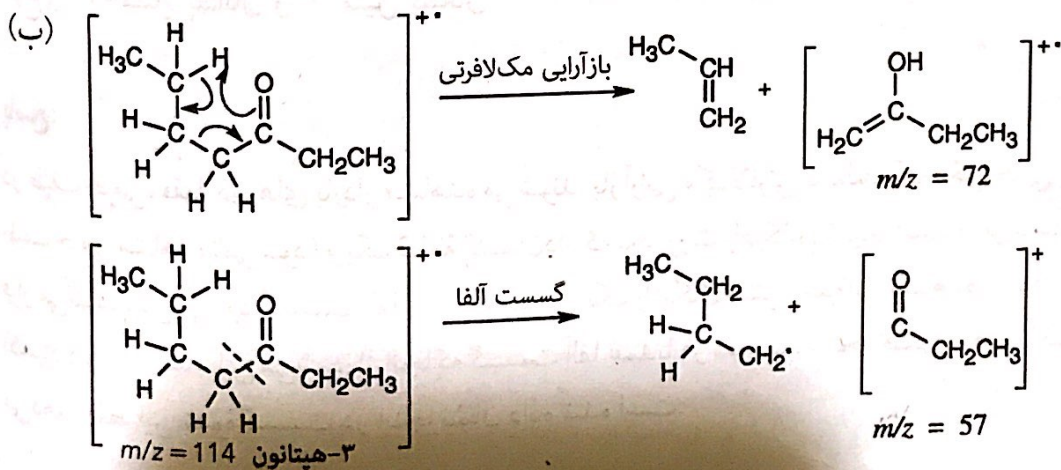
(ج) ۲-متیل‌پنتانال و ۳-متیل‌پنتانال

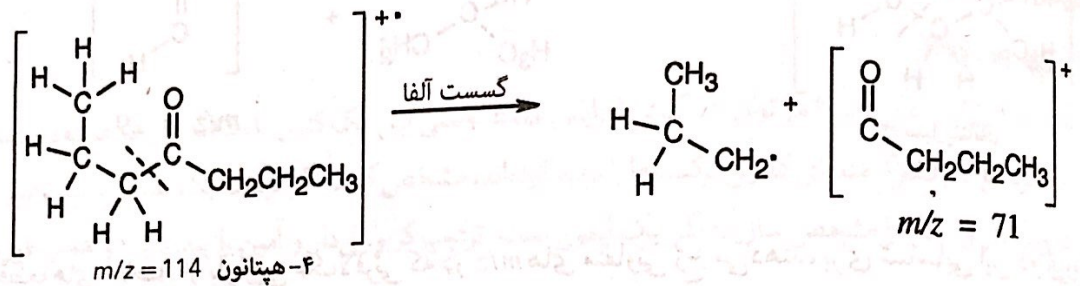
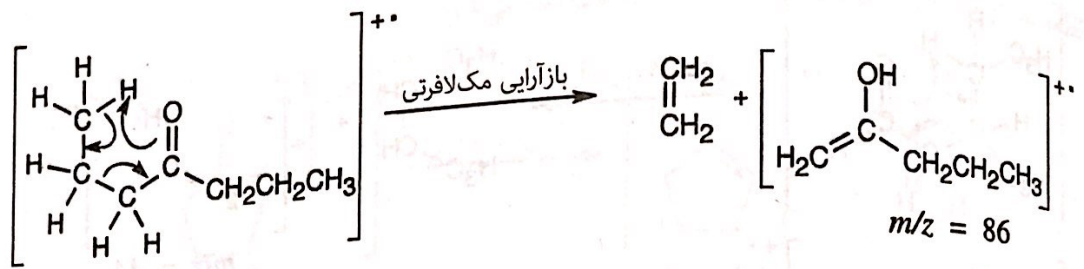
پاسخ:

در طیف جرمی، فقط ذره‌های باردار مشاهده می‌شوند. بازآرایی مک‌لافرتی با تولید یک آلکن خشی (که در طیف جرمی مشاهده نمی‌شود) و یک قطعه اکسیژن‌دار که به صورت رادیکال کاتیون است و مورد شناسایی قرار می‌گیرد، پیش می‌رود. گسست آلفا منجر به تشکیل یک رادیکال خشی (غیرقابل مشاهده) و یک کاتیون اکسیژن‌دار قابل شناسایی می‌شود. از آنجا که گسست آلفا عمدتاً در سمت پراستخلاف‌تر آلدهید یا کتون رخ می‌دهد، فقط این شیوه گسست در اینجا نشان داده شده است.

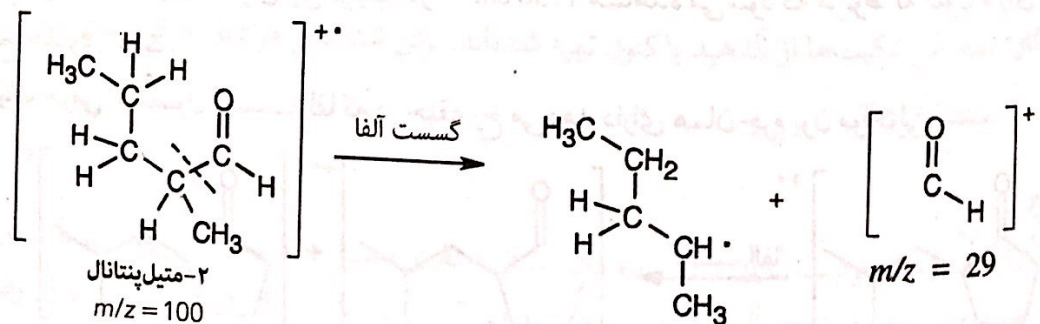
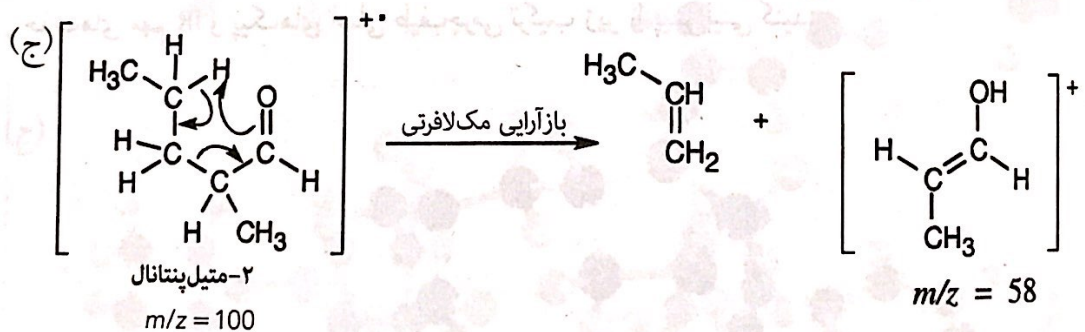


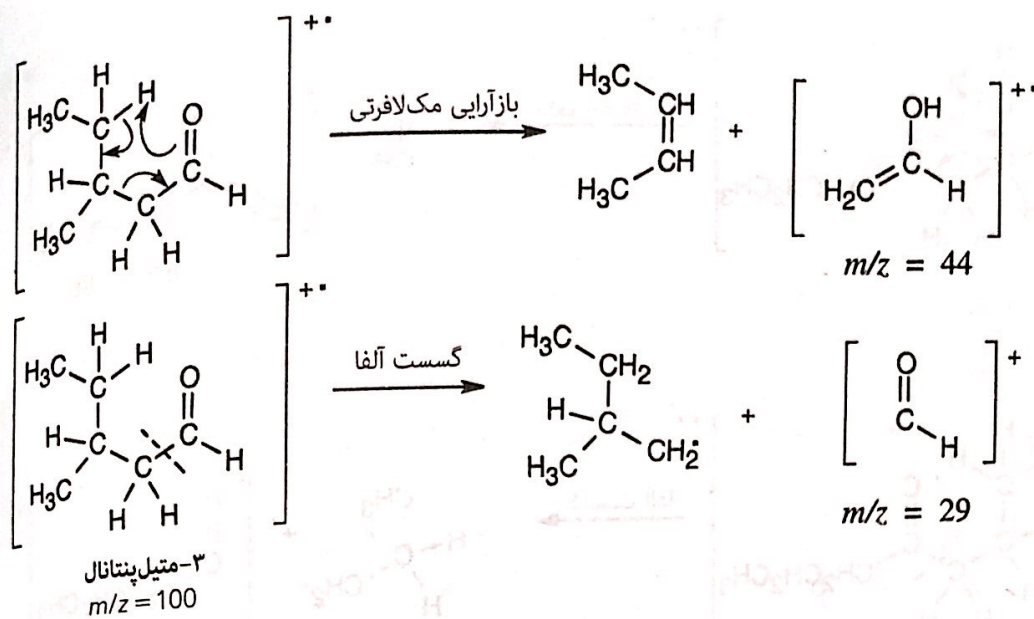
هر دو ایزومر پیک‌هایی در $m/z = 43$ برای گسست آلفا نشان می‌دهد. اما، حاصل قطعه شدن مک لافرتی در مقدار متفاوتی از m/z مشاهده می‌شود و برای شناسایی هر یک از این ایزومرها به کار می‌رود.





این ایزومر را می‌توان بر اساس محصولات گسست آلفا ($m/z = 57$ در مقایسه با $m/z = 71$) و محصولات بازآرایی مک‌لافرتی ($m/z = 72$ در مقایسه با $m/z = 86$) شناسایی کرد.

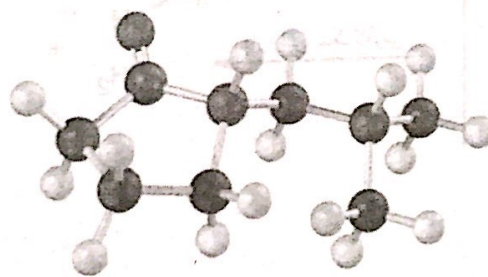




قطعه‌های حاصل از بازآرایی مک لافرتی که در m/z های متفاوتی رخ می‌دهند، برای شناسایی این دو ایزومر کارساز می‌باشند.

مسئله ۱۹-۲۶

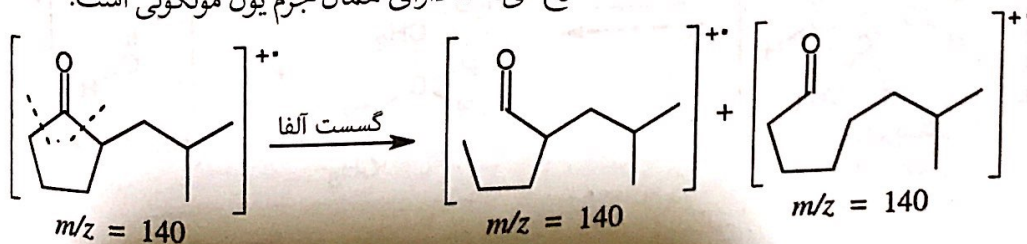
جذب‌های مهم IR و پیک‌های اصلی طیف جرمی ترکیب زیر را پیش‌بینی کنید:



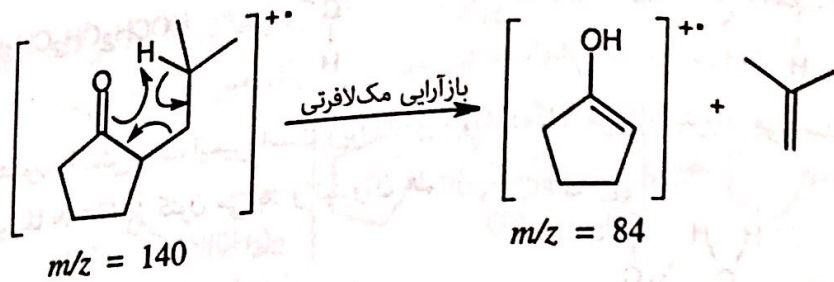
پاسخ:

IR: تنها جذب مهم IR برای این ترکیب در 1750 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به کتون دارای حلقه پنج عضوی است.

طیف جرمی: محصول گسست آلفا که در حلقه رخ می‌دهد دارای همان جرم یون مولکولی است.



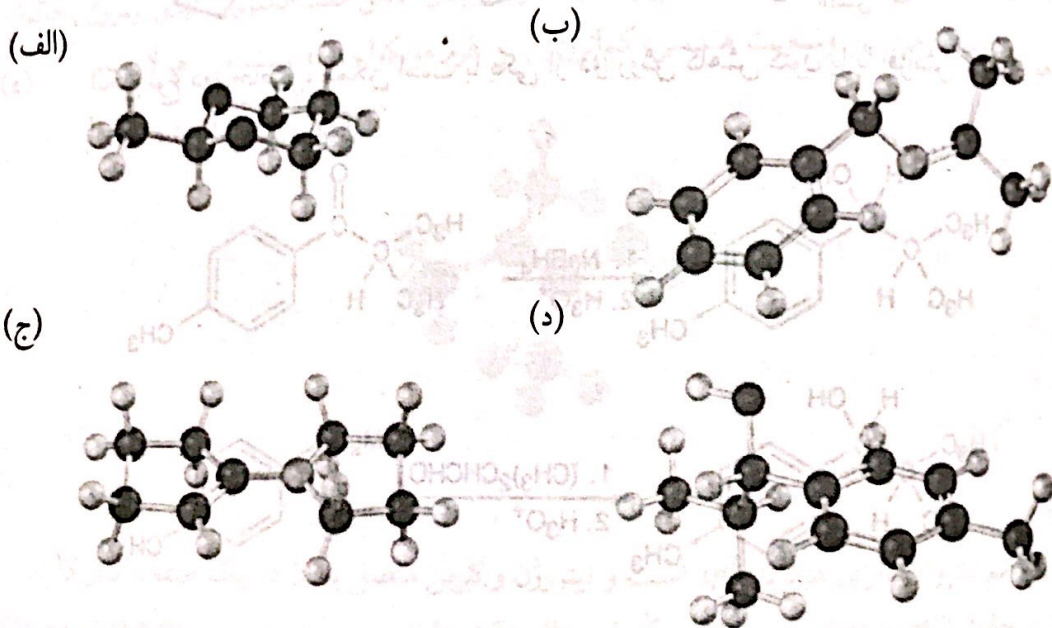
قطعه بازدار بازآرایی مک‌لافرتی در $m/z = 84$ مشاهده می‌شود.



شیمی تجسمی

مسئله ۱۹-۲۷

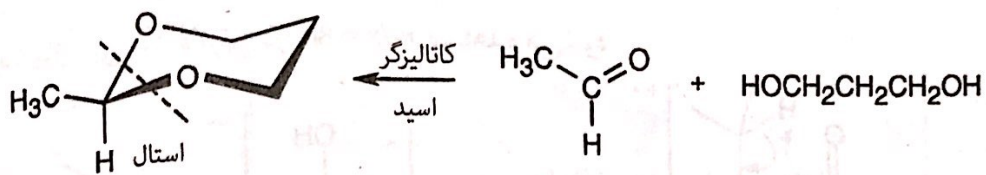
هر یک از ترکیب‌های زیر را می‌توان با واکنش افزایش هسته‌دوستی بین یک کتون یا آلدهید و یک هسته‌دوست تهیه کرد. مواد واکنش دهنده‌ای که این ترکیب‌ها را تولید کرده‌اند، مشخص کنید. اگر ترکیب یک استال است، ترکیب کربونیل‌دار و الکل را مشخص سازید؛ اگر یک ایمین است، ترکیب کربونیل‌دار و آمین را پیدا کنید؛ و همین‌طور.



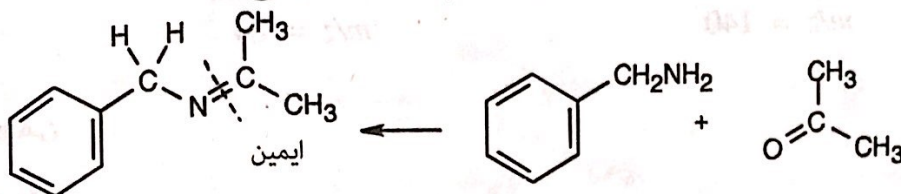
راهکار: تمام این ترکیب‌ها از آلدهید یا کتون تهیه شده‌اند. برای شناسایی مواد اولیه، گروه‌بندی‌های آشنا را پیدا کنید.

پاسخ:

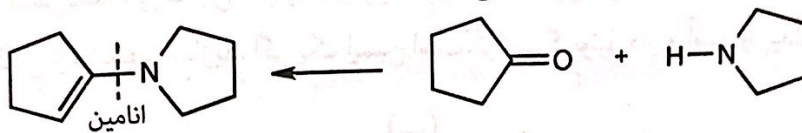
(الف) توجه کنید که ترکیب نشان داده شده یک استال حلقوی است. مواد اولیه برای تهیه آن، یک دی‌آل (زیرا استال‌های حلقوی از دی‌آل‌ها به دست می‌آیند) و یک آلدهید (زیرا یک $-H$ به کربن استال وصل است) بوده است. با قرار دادن $=O$ به جای دو گروه $-OR$ ، آلدهید اولیه را پیدا کنید.



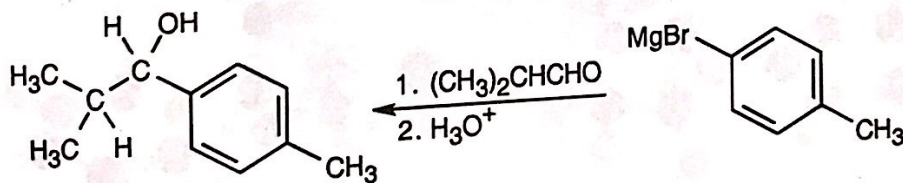
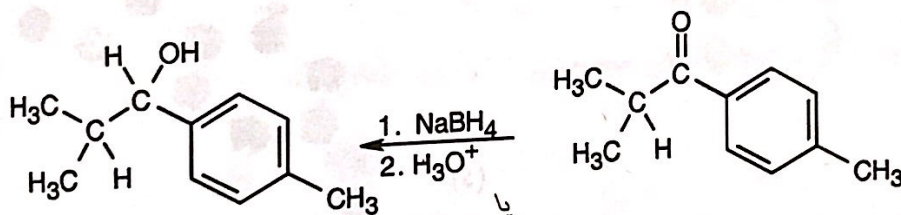
(ب) محصول واکنش، یک ایمین است زیرا دارای پیوند دوگانه کربن-نیتروژن می باشد. کربن مربوط به پیوند C=N از کتون می آید و نیتروژن هم از یک آمین نوع اول.



(ج) محصول واکنش یک انامین است که از کتون و آمین نوع دوم به دست می آید. نیتروژن به کربنی وصل است که قبلاً به اکسیژن کربونیل متصل بود.

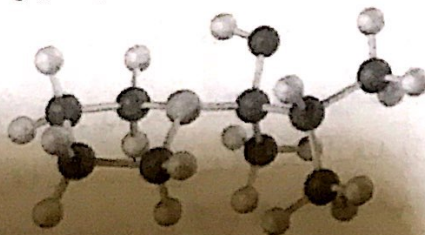


(د) الکل نوع دوم حاصل، ممکن است با یکی از دو روش کاهش کتون یا با افزایش گرینیار به یک آلدهید، تشکیل شده باشد.



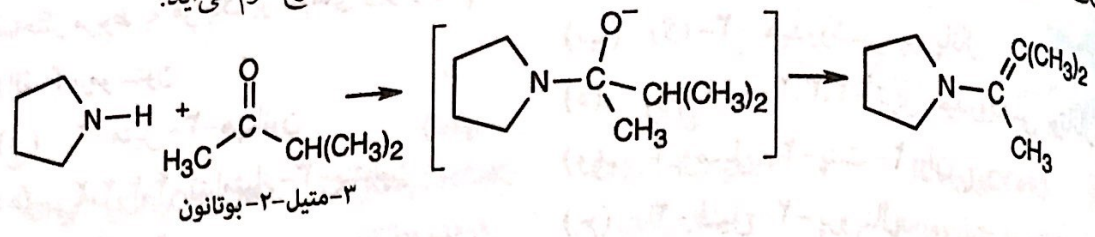
مسئله ۱۹-۲۸

مدل مولکولی زیر نمایشگر حدواسط چهاروجهی حاصل از افزایش یک هسته دوست به یک کتون یا آلدهید است. با شناسایی واکنش دهندگان، ساختار و محصول نهایی حاصل از کامل شدن واکنش افزایش هسته دوستی را بنویسید.



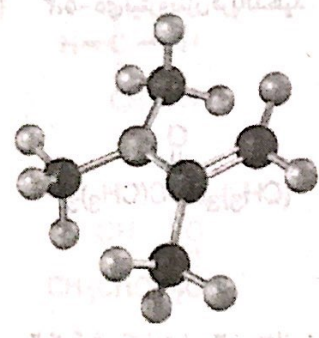
پاسخ:

حدواسط واکنش، یک کربونیل آمین است که از افزایش یک آمین به یک کتون تولید می‌شود. فرآورده واکنش، یک انامین است زیرا نیتروژن آمین در حدواسط کربینول آمین از یک آمین نوع دوم می‌آید.



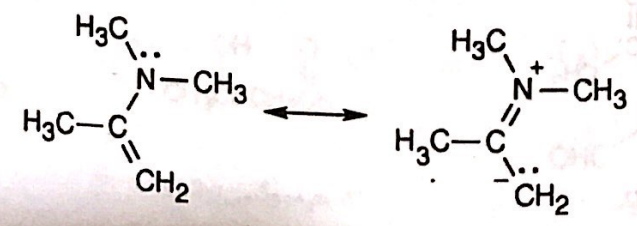
مسئله ۱۹-۲۹

- کم انرژی‌ترین فرم انامین تهیه شده از استون و دی‌متیل آمین در زیر نشان داده شده است.
- (الف) وضعیت هندسی و نوع هیبرید شدن اتم نیتروژن چگونه است؟
- (ب) جفت الکترون تنهای نیتروژن در کدام اوربیتال جای دارند؟
- (ج) رابطه فضایی بین اوربیتال‌های *p* پیوند دوگانه و اوربیتال حاوی جفت الکترون تنهای نیتروژن چگونه است؟ چرا این وضعیت هندسی، کم انرژی‌ترین فرم مولکول را به دست می‌دهد؟



پاسخ:

- (الف) اتم نیتروژن دارای هیبرید sp^2 است و نیتروژن و کربن متصل به آن در یک صفحه قرار دارند.
- (ب) جفت الکترون تنهای نیتروژن در یک اوربیتال *p* قرار دارند.
- (ج) اوربیتال *p* حاوی جفت الکترون تنهای نیتروژن برای همپوشانی با الکترون‌های π پیوند دوگانه انامین جهت‌گیری کرده است. با این وضعیت هندسی، الکترون در تنهای نیتروژن می‌تواند با پیوند دوگانه مزدوج شوند.



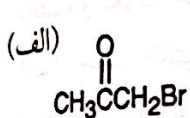
مسائل بیشتر

مسئله ۱۹-۳۰

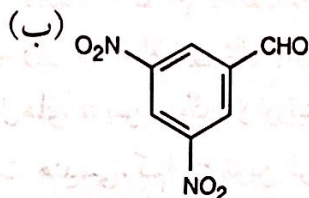
ساختار مربوط به هر یک از نام‌های زیر را رسم کنید:

- (الف) برمواستون
 (ب) (S)-۲-هیدروکسی پروپانال
 (ج) ۲-متیل-۳-هپتانون
 (د) (2S,3R)-۴,۳,۲-تری هیدروکسی بوتانال
 (ه) ۴,۴,۲,۲-تترامتیل-۳-پنتانون
 (و) ۴-متیل-۳-پنت-۲-ان
 (ز) بوتان دیال
 (ح) ۳-فنیل-۲-پروپنال
 (ط) ۶,۶-دی متیل-۴,۲-سیکلوهگزادی انون
 (ی) (P)-نیترواستوفنون

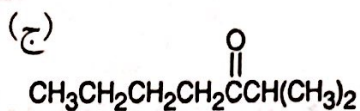
پاسخ:



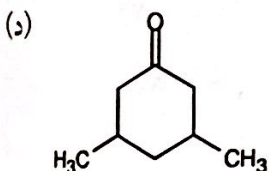
برمواستون



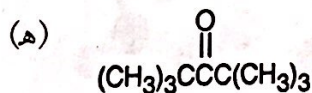
۵,۳-دی نیتروبنزن کربالدهید



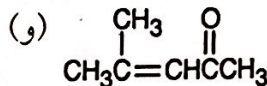
۲-متیل-۳-هپتانون



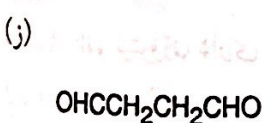
۵,۳-دی متیل سیکل هگزانون



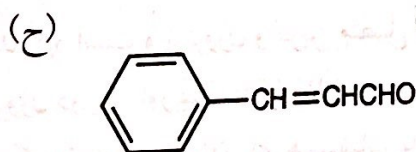
۴,۴,۲,۲-تترامتیل-۳-پنتانون



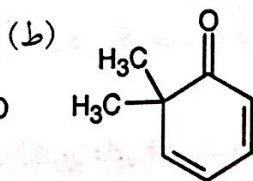
۴-متیل-۳-پنتن-۲-ان



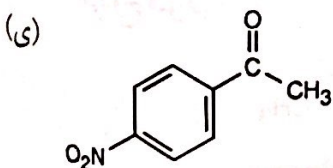
بوتادی آل



۳-فنیل-۲-پروپنال



۶,۶-دی متیل-۴,۲-سیکلوهگزادیون



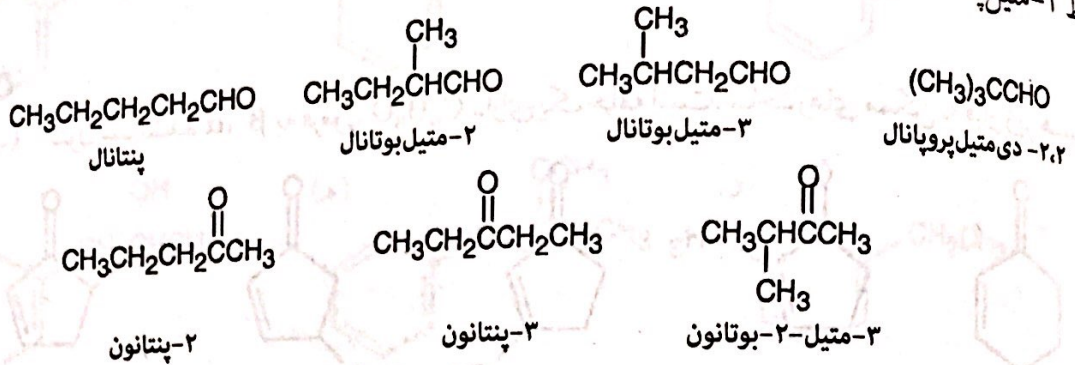
P-نیترواستوفنون

مسئله ۱۹-۳۱

ساختار و نام هفت آلدهید و کتون دارای فرمول عمومی $C_5H_{10}O$ را بنویسید.

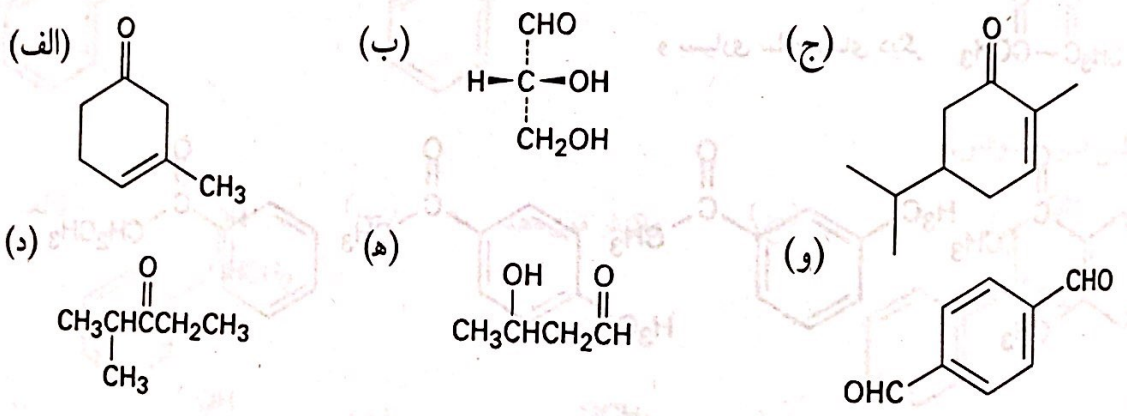
پاسخ:

فقط ۲-متیل پنتانال کایرال است.

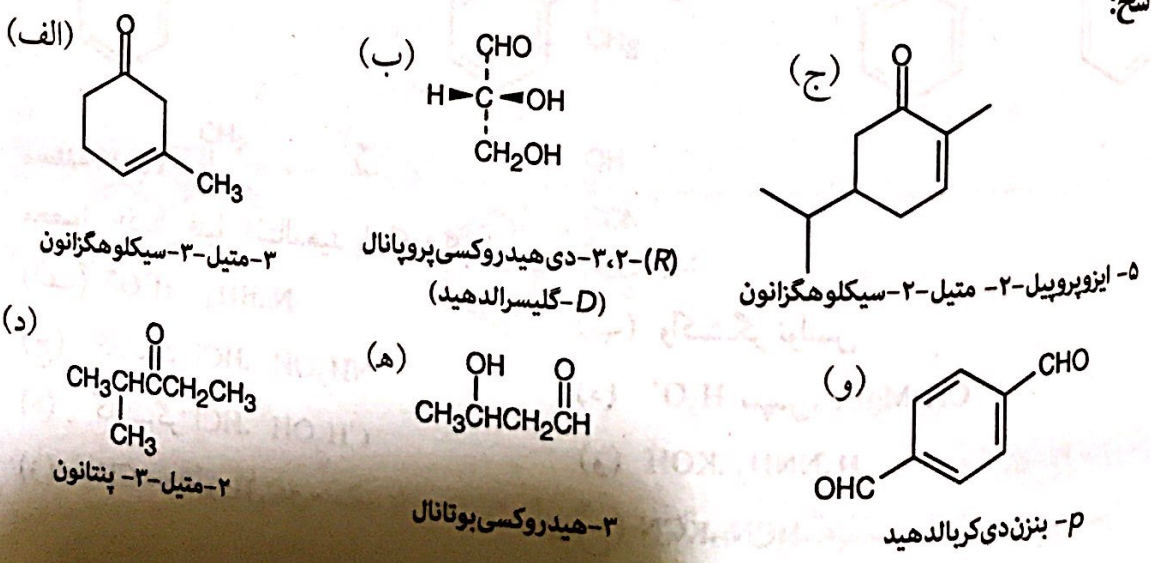


مسئله ۱۹-۳۲

نام آیوپاک ساختارهای زیر را بنویسید:



پاسخ:



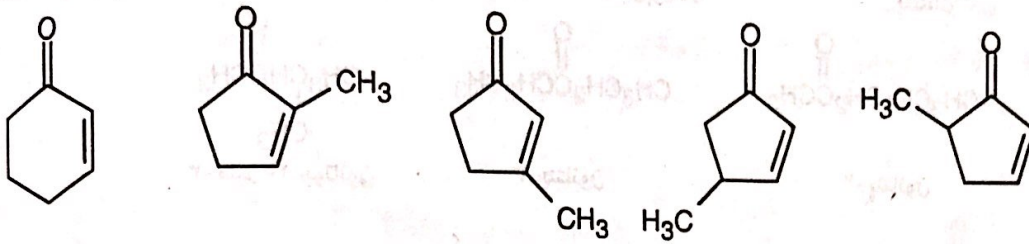
مسئله ۱۹-۳۳

ساختارهای سازگار با تعریف‌های زیر را بنویسید:

- (الف) یک کتون سیرنشده- α, β ، C_6H_8O
 (ب) یک α -دی کتون
 (ج) یک کتون آروماتیک، $C_9H_{10}O$
 (د) یک دی‌ان آلدئید، C_7H_8O

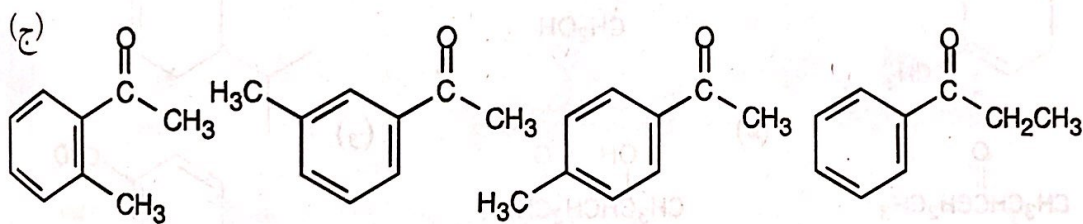
پاسخ:

(الف) کتون سیرنشده α, β به فرمول C_6H_8O دارای یک حلقه است. ساختارهای ممکن به قرار زیر هستند.



سیکلوپنتانون‌ها و سیکلوپروپانون‌ها نیز امکان‌پذیر هستند.

- (ب) و بسیاری ساختارهای دیگر $CH_3CO-COCH_3$



- (د) و ساختارهای دیگر C_6H_5CHO
-

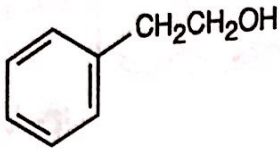
مسئله ۱۹-۳۴

محصول واکنش فنیل استالدهید با واکنشگرهای زیر را بنویسید:

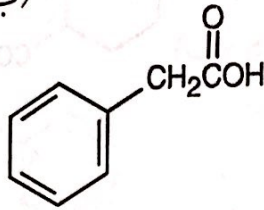
- (الف) $NaBH_4, H_3O^+$
 (ب) واکنشگر تولنس
 (ج) کاتالیزگر HCl, NH_2OH
 (د) H_3O^+ سپس، CH_3MgBr
 (ه) کاتالیزگر HCl, CH_3OH
 (و) H_2NNH_2, KOH
 (ز) $(C_6H_5)_3P=CH_2$
 (ح) HCN, KCN

پاسخ:
واکنش‌های فنیل استالدهید:

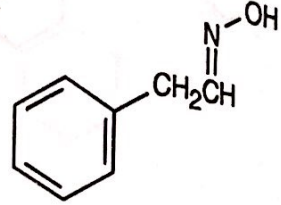
(الف)



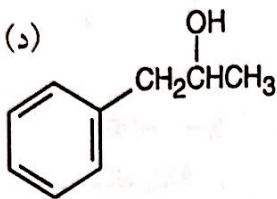
(ب)



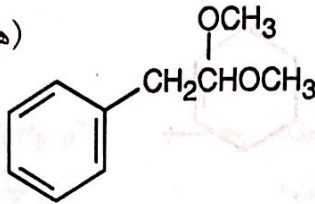
(ج)



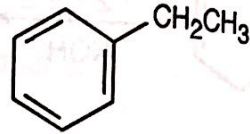
(د)



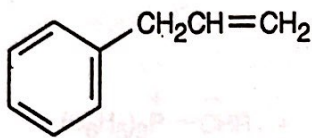
(ه)



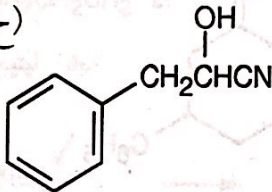
(و)



(ز)

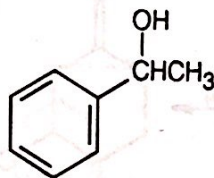


(ح)



واکنش‌های استوفنون:

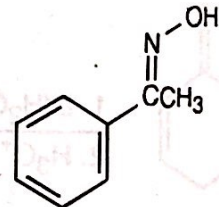
(الف)



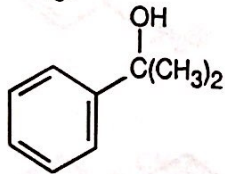
(ب)

واکنش نمی‌دهد

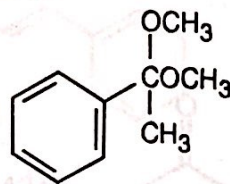
(ج)



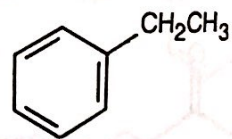
(د)



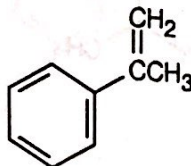
(ه)



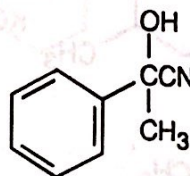
(و)



(ز)

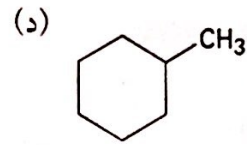
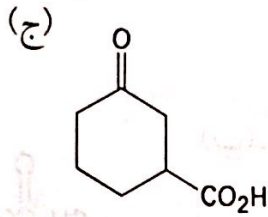
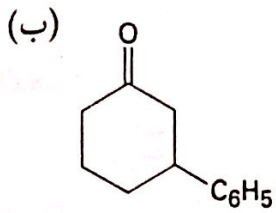
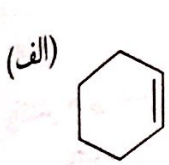


(ح)

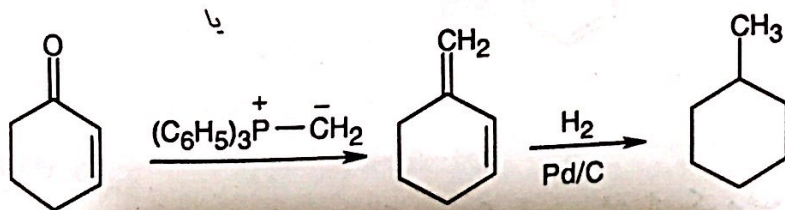
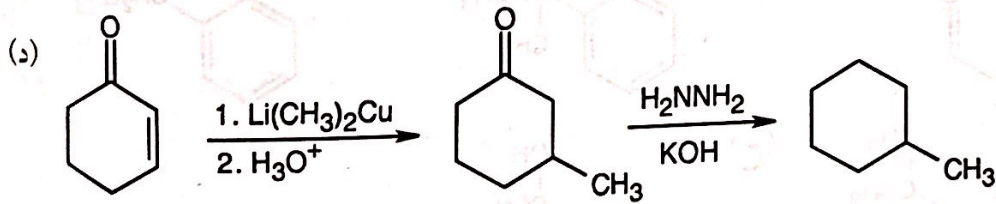
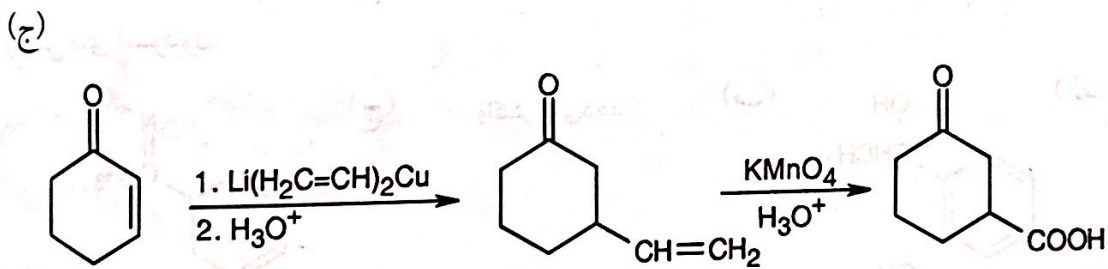
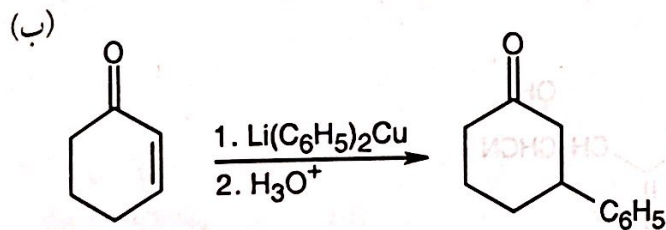
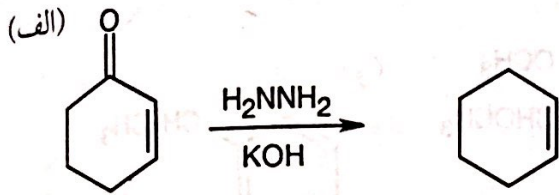


مسئله ۱۹-۳۵

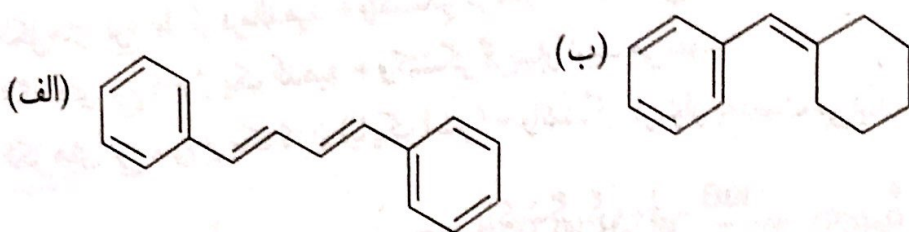
ترکیب‌های زیر را از ۲-سیکلوهاگزانون تهیه کنید. ممکن است بیشتر از یک مرحله لازم باشد.



پاسخ:

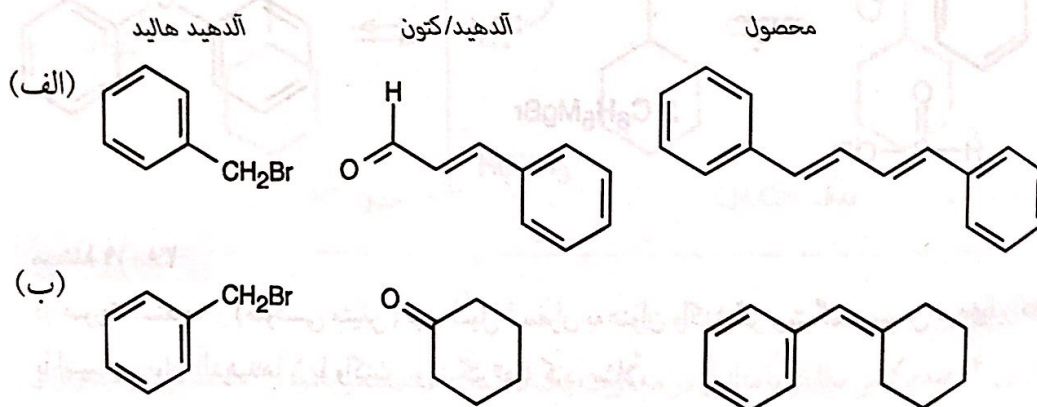
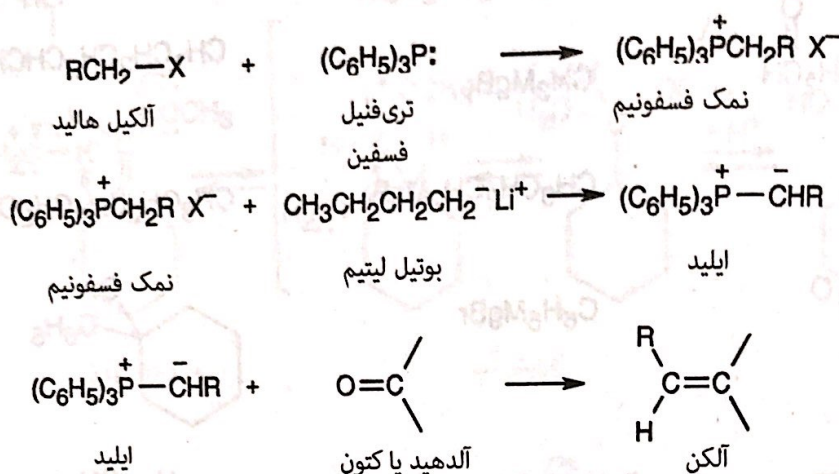


چگونه می‌توان واکنش ویتگ را برای تهیه آلکن‌های زیر به‌کار گرفت. آلکیل‌هالید و ترکیب کربونیل‌دار لازم را مشخص کنید.



پاسخ:

به یاد داشته باشید:

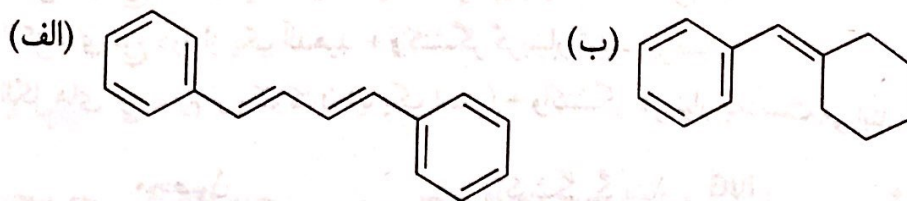


چگونه می‌توان با انجام واکنش گرینیار بر روی یک کتون یا آلدهید، ترکیبات زیر را سنتز کرد؟

- (الف) ۲-پنتانول
 (ب) ۱-بوتانال
 (ج) ۱-فنیل سیکلوهگزانون
 (د) دی‌فنیل متانول

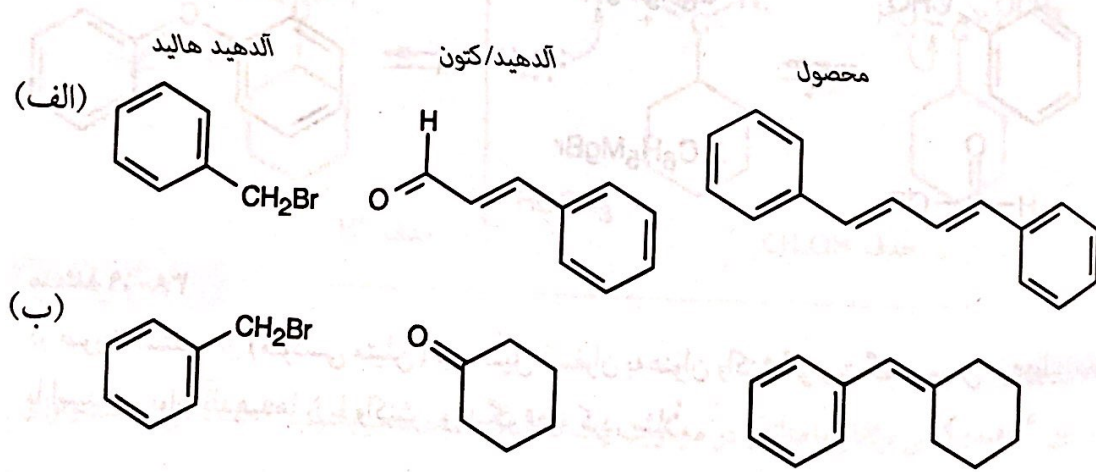
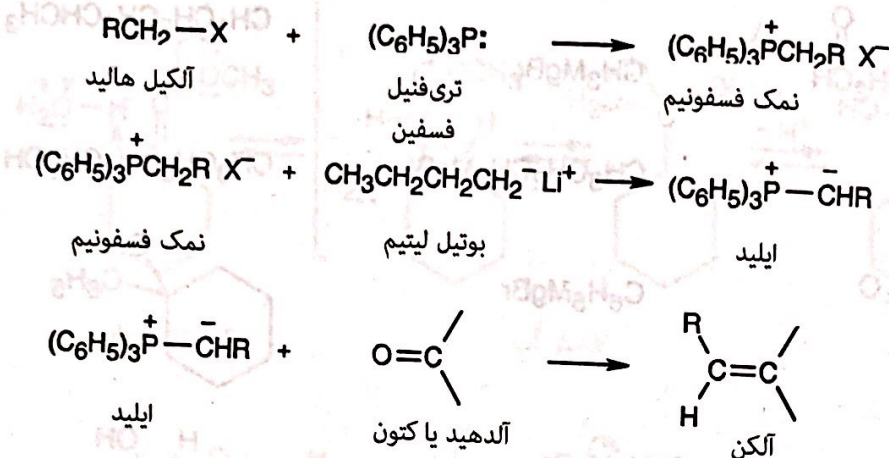
مسئله ۱۹-۳۶

چگونه می‌توان واکنش ویتینگ را برای تهیه آلکن‌های زیر به‌کار گرفت. آلکیل‌هالید و ترکیب کربونیل‌دار لازم را مشخص کنید.



پاسخ:

به یاد داشته باشید:



مسئله ۱۹-۳۷

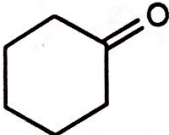
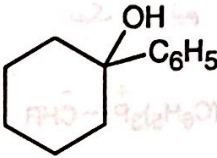
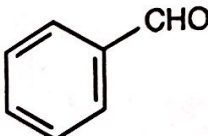
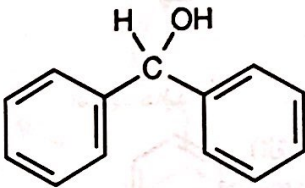
چگونه می‌توان با انجام واکنش گرینار بر روی یک کتون یا آلدهید، ترکیبات زیر را سنتز کرد؟

(الف) ۲-پنتانول (ب) ۱-بوتانال

(ج) ۱-فنیل سیکلوهگزانون (د) دی‌فنیل متانول

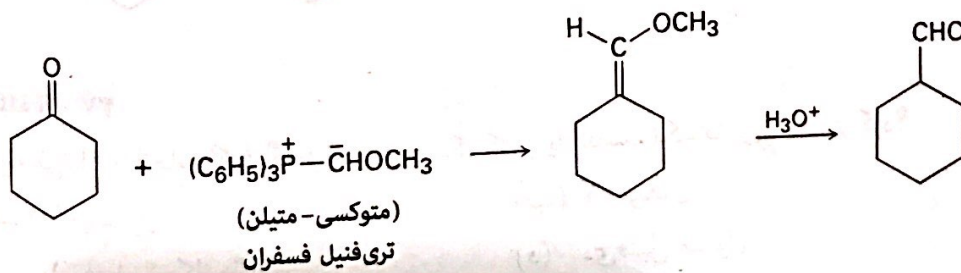
پاسخ:

از فصل ۱۷ به یاد بیاورید: الکل های نوع اول از فرمالدهید + واکنشگر گرینیار به دست می آیند. الکل های نوع دوم از یک آلدهید + واکنشگر گرینیار تولید می شوند. الکل های نوع سوم از یک کتون (یا یک استر) + واکنشگر گرینیار به دست می آیند.

| آلدهید اکتون | واکنشگر گرینیار | محصول |
|---|--|--|
| (الف) CH_3CHO | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ | یا CH_3MgBr | |
| (ب) CH_2O | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| (ج)  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ |  |
| (د)  | $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ |  |
| یا $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$ | $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ | |

مسئله ۱۹-۳۸

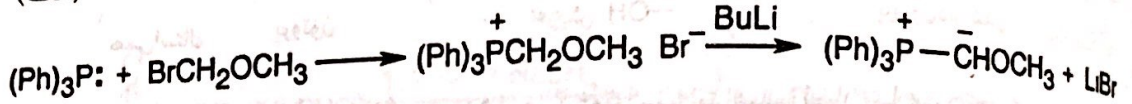
در صورت استفاده از (متوکسی متیلن) تری فنیل فسفران به عنوان واکنشگر ویتینگ و سپس هیدرولیز محصول با اسید، می توان آلدهیدها را با واکنش ویتینگ تهیه کرد. مثلاً،



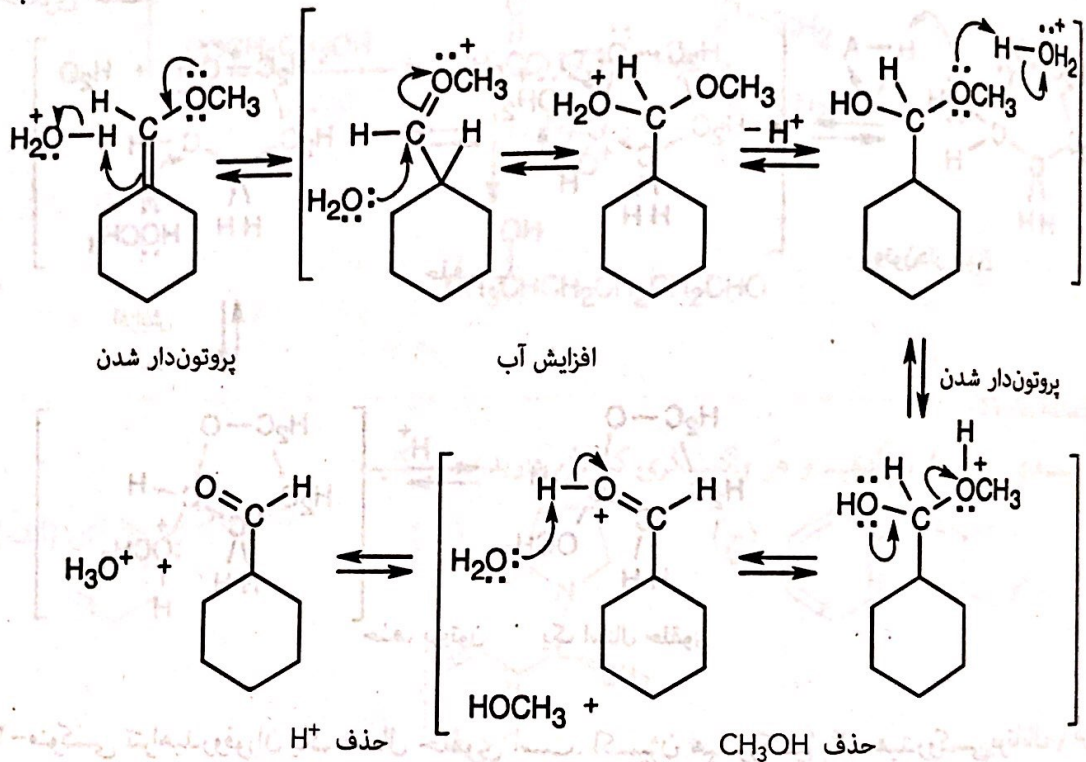
(الف) فسفران لازم را چگونه سنتز می‌کنید؟
 (ب) برای مرحله هیدرولیز، مکانیسمی پیشنهاد کنید.

پاسخ:

(الف)

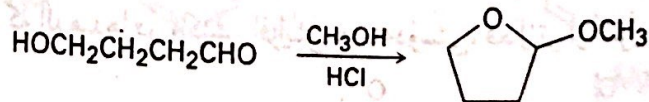


(ب)



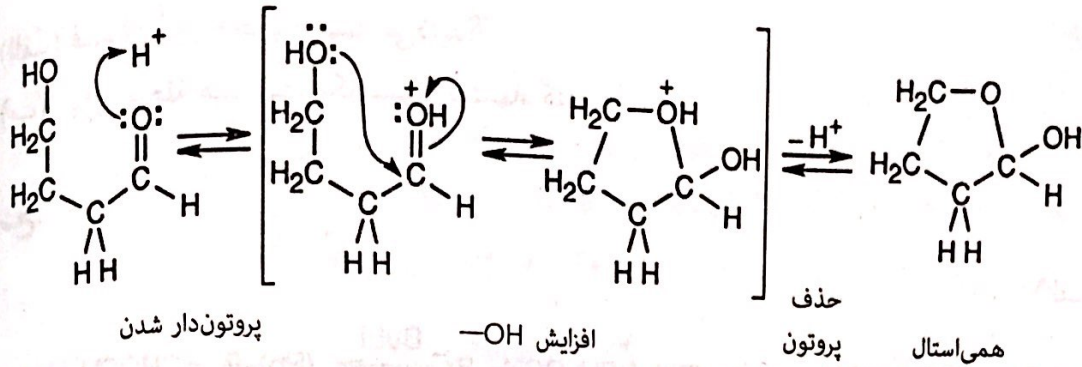
مسئله ۱۹-۳۹

واکنش بین ۴-هیدروکسی بوتانال با متانول در مجاورت یک کاتالیزگر اسید، منجر به تولید ۲-متوکسی تتراهیدروفوران می‌شود. توضیح دهید.

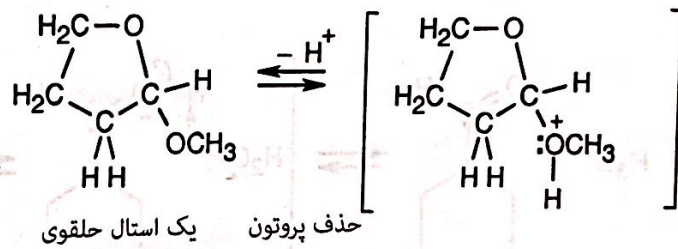
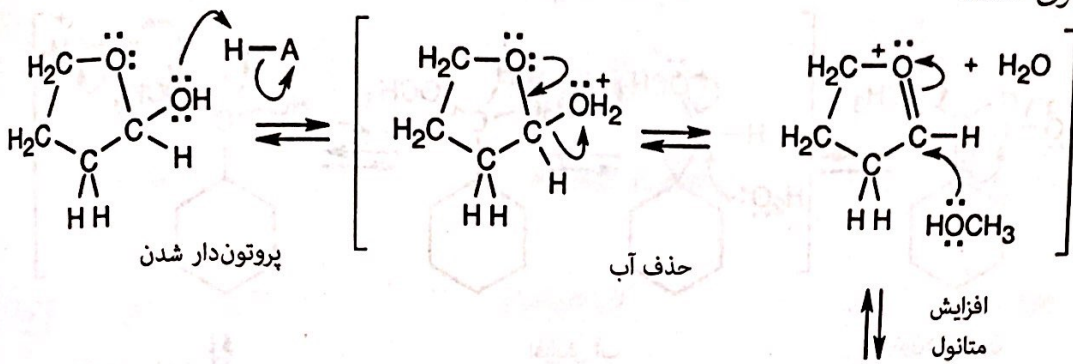


پاسخ:

۴-هیدروکسی بوتانال در اثر افزایش اکسیژن هیدروکسیل به گروه آلدهیدی، یک استال حلقوی تشکیل می‌دهد.



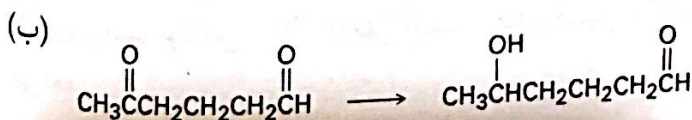
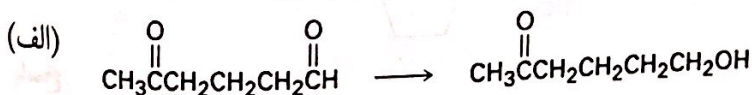
متانول با همی استال حلقوی واکنش می دهد و ۲-متوکسی تتراهیدروفوران تولید می کند که یک استال حلقوی است.



۲-متوکسی تتراهیدروفوران یک استال حلقوی است. اکسیژن هیدروکسیل ۴-هیدروکسی بوتانال با گروه آلدیدی واکنش داده و اتصال اتر حلقوی تولید می کند.

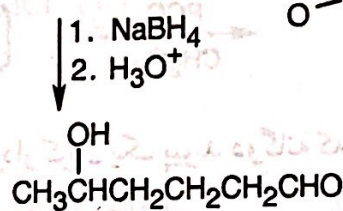
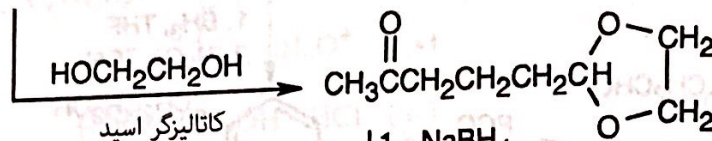
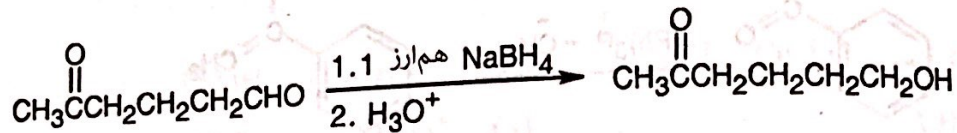
مسئله ۱۹-۴۰

تبدیل های انتخابی زیر را چگونه انجام می دهید؟ در یکی از دو مورد زیر به مرحله محافظت نیاز هست. (از بخش ۱۹-۵ به یاد بیاورید که آلدیدها در واکنش افزایش هسته دوستی، فعال تر از کتون ها هستند).



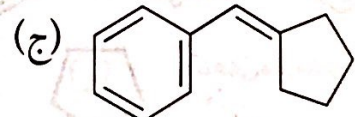
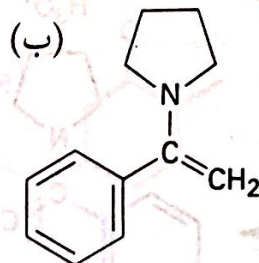
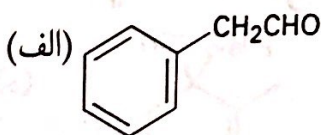
پاسخ:

به‌طور کلی، به‌دلیل ازدحام و اثرهای الکترونی، کتون‌ها واکنش‌پذیرتر از آلدهیدها هستند. اگر کتوآلدهید این مسئله به‌وسیله یک هم‌ارز NaBH_4 کاهیده می‌شود، گروه عاملی آلدهید سریع‌تر از کتون کاهش می‌یافت. به همین دلیل، واکنش کتوآلدهید با یک هم‌ارز اتیلن‌گلیکول به‌صورت انتخابی، استال گروه عاملی آلدهید را به‌دست می‌دهد. سپس، می‌توان کتون را با NaBH_4 کاهش داد و گروه عاملی استال را نیز حذف کرد.



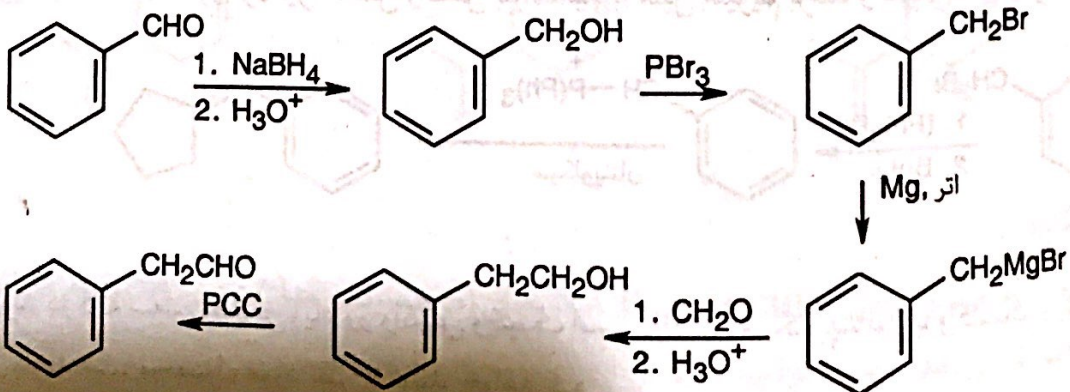
مسئله ۱۹-۴۱

ترکیب‌های زیر را از بنزآلدهید و هر واکنشگری که لازم دارید، سنتز کنید.



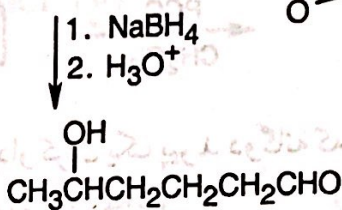
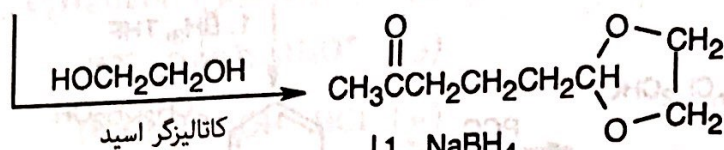
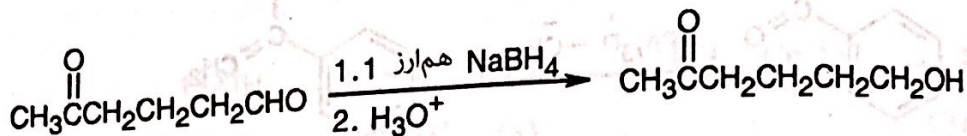
پاسخ:

(الف)



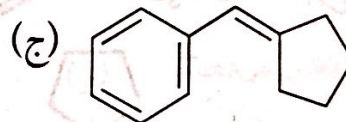
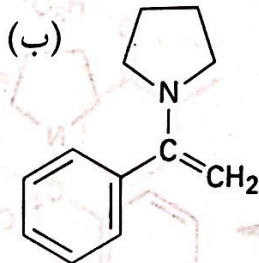
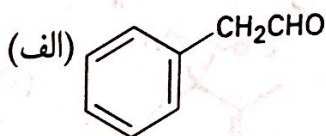
پاسخ:

به‌طور کلی، به‌دلیل ازدحام و اثرهای الکترونی، کتون‌ها واکنش‌پذیرتر از آلدهیدها هستند. اگر کتوآلدهید این مسئله به‌وسیله یک هم‌ارز NaBH_4 کاهیده می‌شود، گروه عاملی آلدهید سریع‌تر از کتون کاهش می‌یافت. به همین دلیل، واکنش کتوآلدهید با یک هم‌ارز اتیلن‌گلیکول به‌صورت انتخابی، استال گروه عاملی آلدهید را به‌دست می‌دهد. سپس، می‌توان کتون را با NaBH_4 کاهش داد و گروه عاملی استال را نیز حذف کرد.



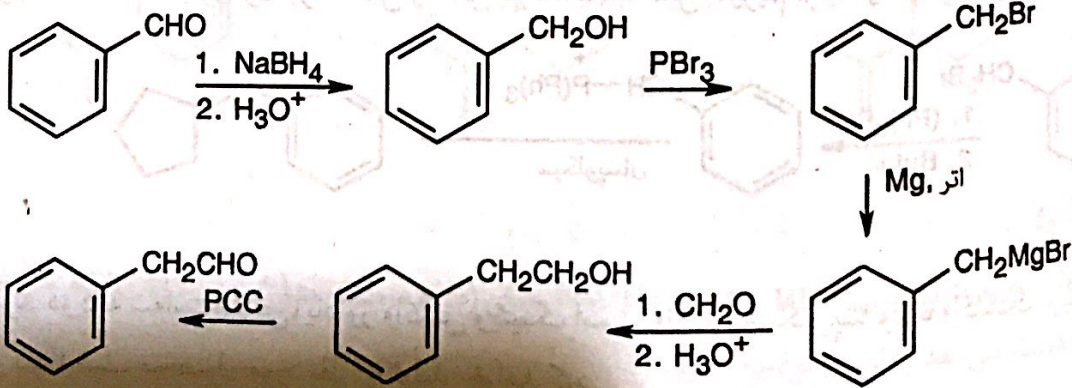
مسئله ۱۹-۴۱

ترکیب‌های زیر را از بنزآلدهید و هر واکنشگری که لازم دارید، سنتز کنید.



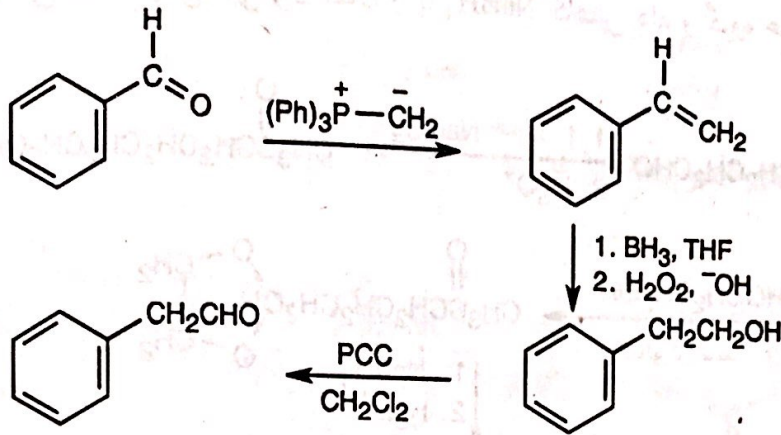
پاسخ:

(الف)

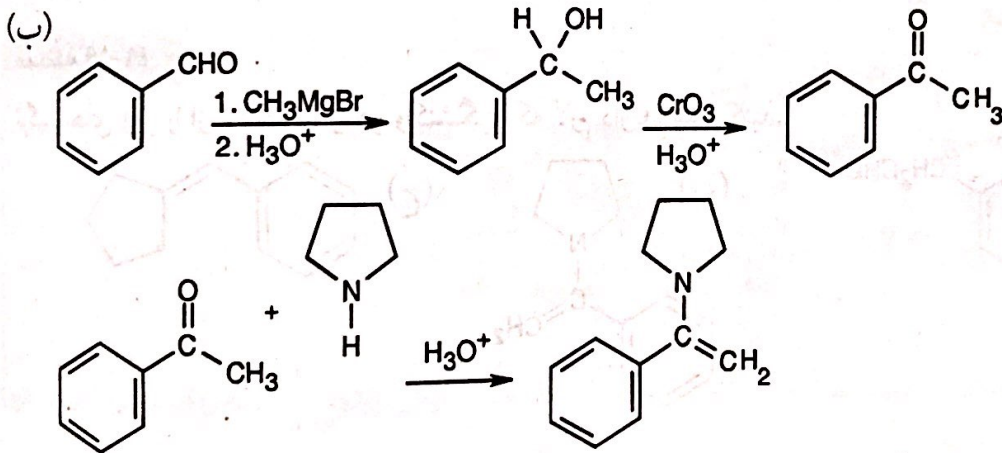


محصول از نظر دارا بودن گروه آلدهید، به ماده اولیه شباهت دارد، اما یک گروه $-\text{CH}_2-$ بین آلدهید و حلقه آروماتیک قرار دارد. آلدهید، حاصل اکسایش یک الکل است که آن هم از واکنش گرینیار بین فرمالدهید و بنزیل منیزیم برمید تولید شده است. واکنشگر گرینیار از بنزیل برمید به دست آمده است که حاصل واکنش بنزیل الکل با PBr_3 بوده است. الکل مورد نیاز از کاهش بنزآلدهید به دست می آید.

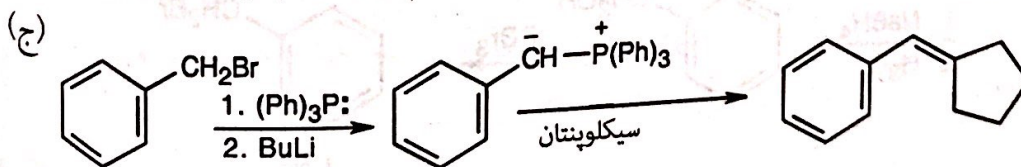
روش دیگر:



در این روش، الکل حد واسط از هیدروبوکسید کردن یک پیوند دوگانه که با واکنش ویتینگ بین بنزآلدهید و متیلن تری فینیل فسفران ایجاد شده است، به دست می آید.



در صورت مشاهده یک آمین نوع دوم و یک پیوند دوگانه، به فکر انامین باشید. این انامین از آمین و بنزوفنون تولید شده است. بنزوفنون نیز حاصل واکنش بنزآلدهید با متیل منیزیم برمید و سپس اکسایش بوده است.

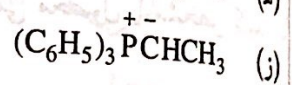
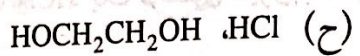
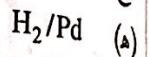
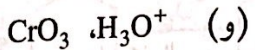
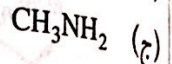
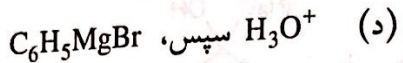
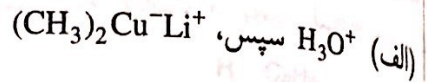
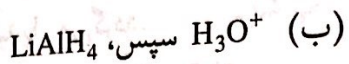
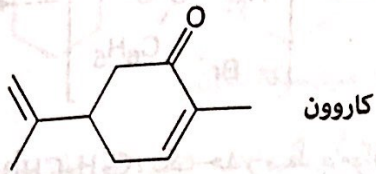


از (الف)

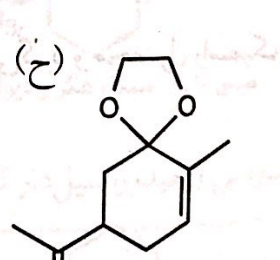
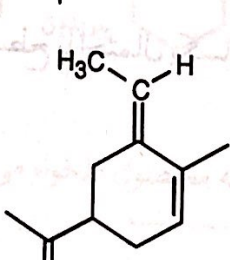
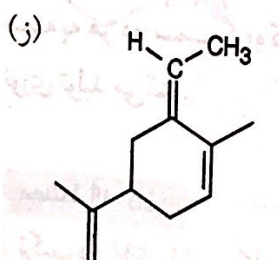
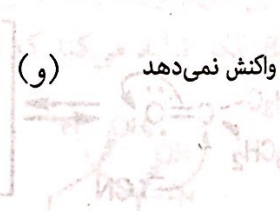
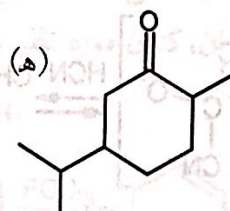
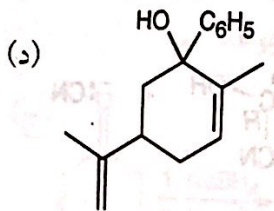
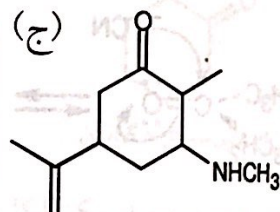
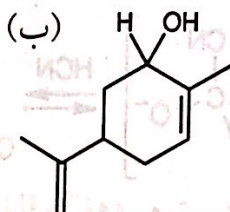
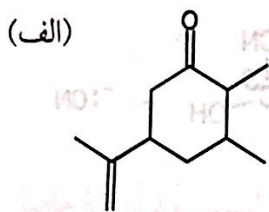
پیوند دوگانه سه استخلافی، یادآور واکنش ویتینگ است. واکنش سیکلوپنتانون با واکنشگر ویتینگ حاصل از بنزآلدهید، محصول مورد نظر را تولید خواهد کرد.

مسئله ۱۹-۴۲

کاروون یکی از اجزای اصلی اسانس نعناع است. محصول واکنش کاروون با هر یک از واکنشگرهای زیر را پیش‌بینی کنید:



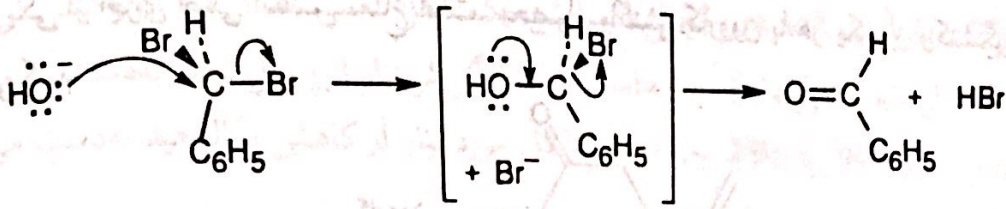
پاسخ:



مسئله ۱۹-۴۳

واکنش $\text{S}_{\text{N}}2$ (دی‌برومومتیل) بنزن، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}_2$ ، با NaOH به جای (دی‌هیدروکسی متیل) بنزن، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})_2$ ، بنزالدهید به دست می‌دهد. علت را توضیح دهید.

پاسخ:

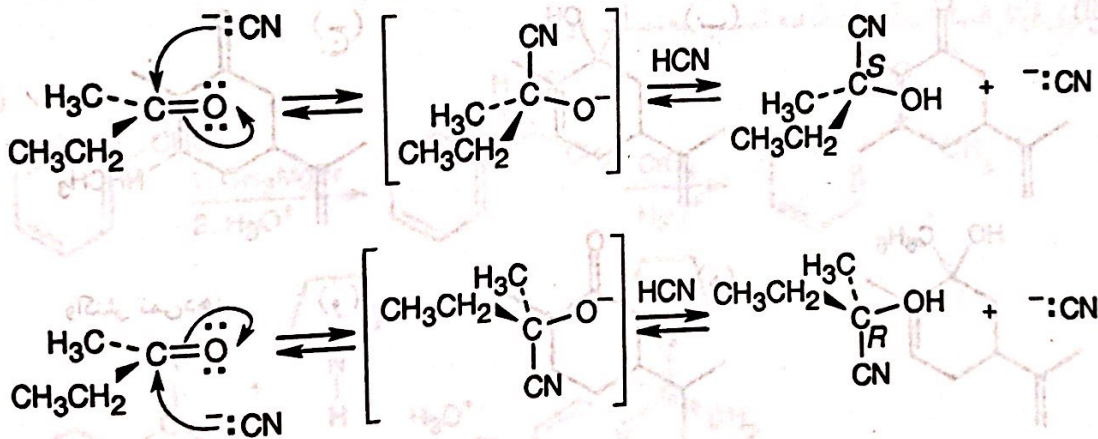


از افزایش S_N2 هیدروکسید به $C_6H_5CHBr_2$ ، یک حد واسط برموالکل ناپایدار تولید می شود که با حذف HBr به بنزوآلدهید تبدیل می گردد.

مسئله ۱۹-۴۴

واکنش ۲-بوتانون با HCN یک محصول کایرال به دست می دهد. استریوشیمی محصول را مشخص کنید. آیا فعالیت نوری دارد؟

پاسخ:



حمله به هر دو سمت گروه کربونیل مسطح با احتمال یکسان صورت می گیرد و محصول راسمیک غیر فعال نوری تولید می کند.

مسئله ۱۹-۴۵

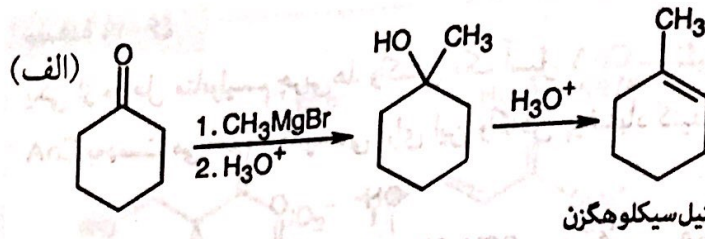
ترکیب های زیر را از سیکلوهگزانون سنتز کنید.

(الف) ۱-متیل سیکلوهگزون

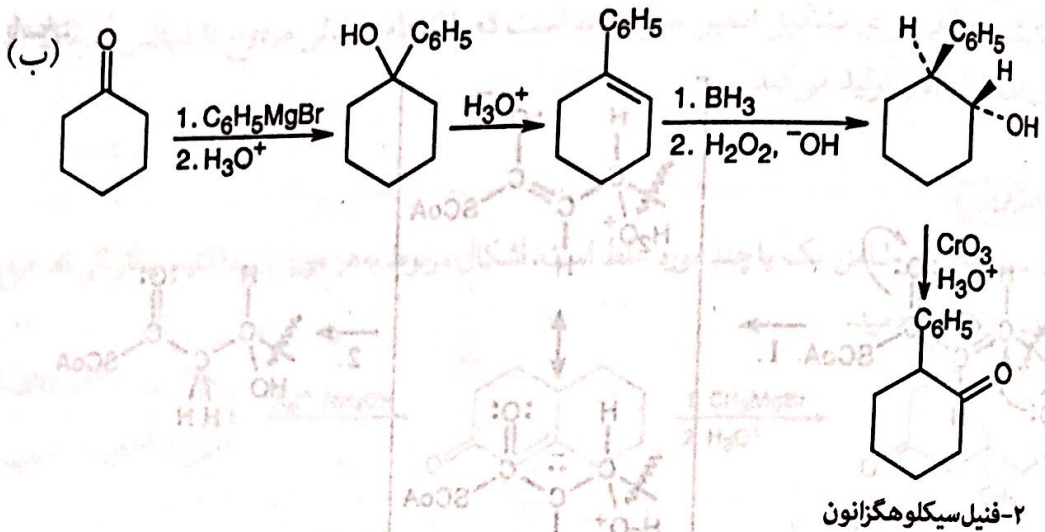
(ب) ۲-فنیل سیکلوهگزانون

(ج) سیس-۲،۱-سیکلوهگزان دیول

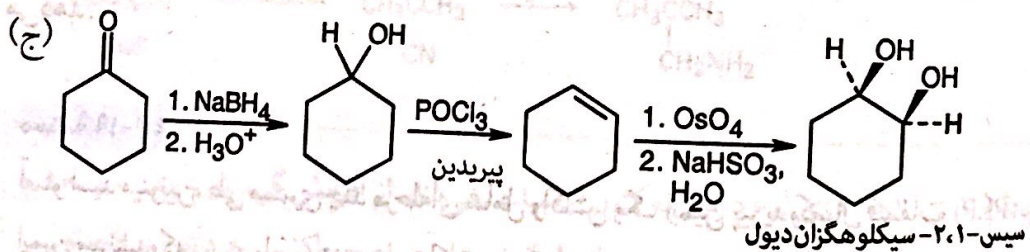
(د) ۱-سیکلوهگزیل سیکلوهگزانون



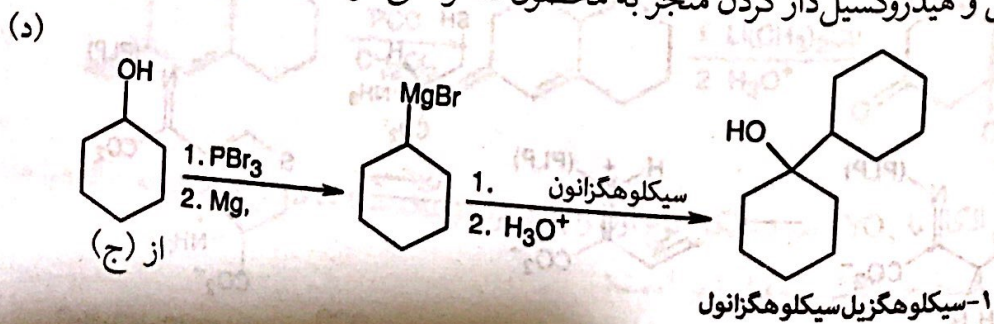
تحلیل ستزی: گروه متیل به وسیله واکنشگر گرینیار، یعنی متیل‌منیزیم برمید، وارد می‌شود. آب‌زدایی الکل نوع سوم حاصل منجر به تشکیل متیل‌سیکلوهگزین می‌شود.



واکنش با فنیل‌منیزیم برمید، یک الکل نوع سوم به دست می‌دهد که قابل آب‌زدایی است. پیوند دوگانه حاصل در اثر BH_3 ، الکل تولید می‌کند که از اکسایش آن، کتون مورد نظر به دست خواهد آمد.

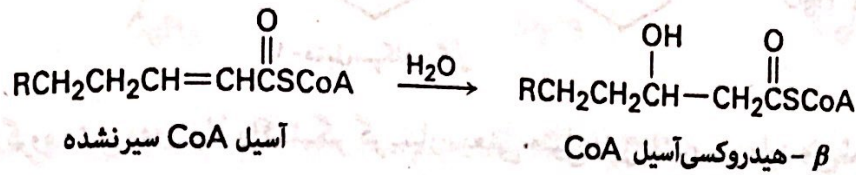


کاهش، آب‌زدایی و هیدروکسیل‌دار کردن منجر به محصول دلخواه می‌شود.

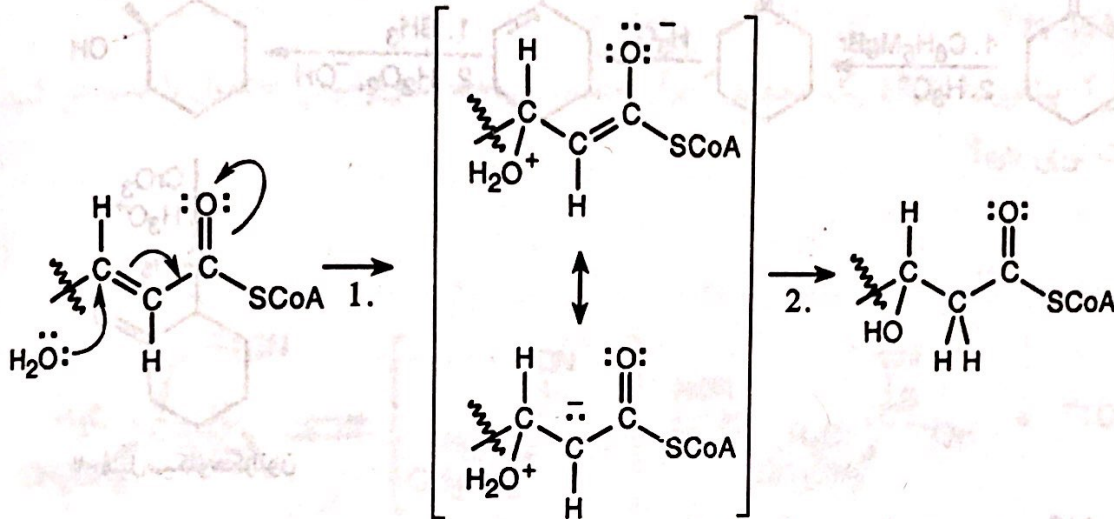


واکنش گرینیار منجر به تشکیل ۱-سیکلوهگزیل‌سیکلوهگزانون می‌شود.

یکی از مراحل متابولیسم چربی‌ها، واکنش یک آسیل CoA سیرنشده با آب است که یک β -هیدروکسی آسیل CoA به دست می‌دهد. مکانیسمی برای این واکنش پیشنهاد کنید.

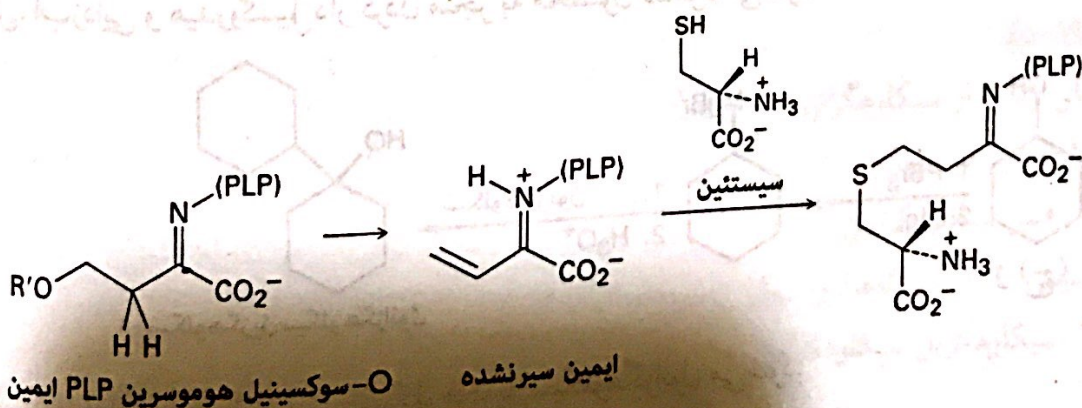


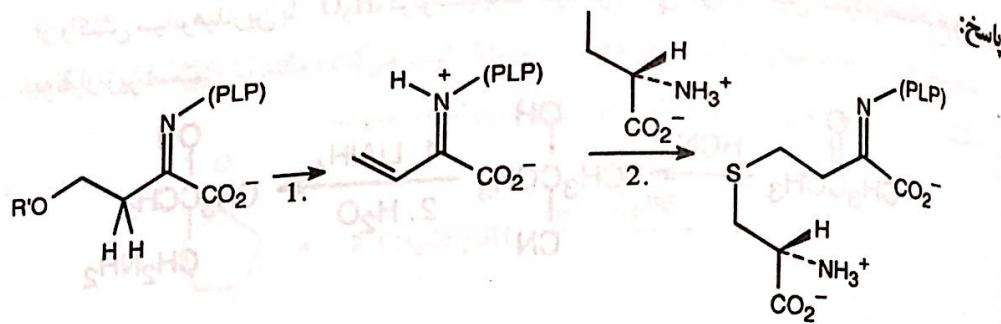
پاسخ:



افزایش مزدوج آب (۱) با جابه‌جایی پروتون همراه است (۲) و محصول β -هیدروکسی استیل CoA به دست می‌دهد.

آمینو اسید میتونین، طی مسیری چند مرحله‌ای شامل واکنش یک ایمین پیریدوکسال فسفات (PLP) برای تولید یک ایمین سیرنشده که سپس با سیستین وارد واکنش می‌شود، است. در این دو مرحله، چه نوع واکنش‌هایی رخ می‌دهد؟

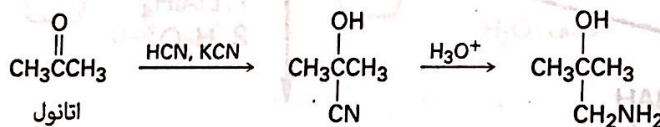
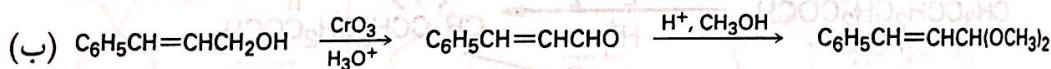
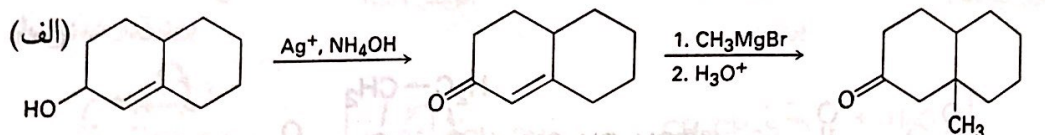




مرحله ۱ واکنشی حذفی برای تشکیل ایمین سیر نشده است که با انجام افزایش مزدوج با سیتین (مرحله ۲) محصول مشاهده شده را تولید می‌کند.

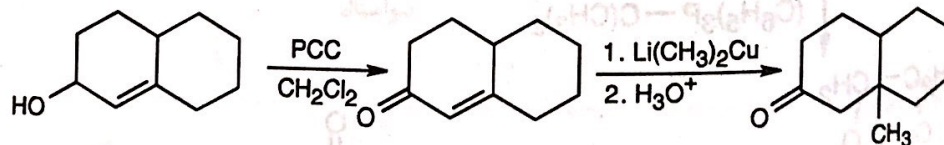
مسئله ۱۹-۴۸

هر یک از سنتزهای زیر شامل یک یا چند مورد غلط است. اشکال مربوط به هر مورد را پیدا کنید. چگونگی تصحیح نمودار سنتز را توضیح دهید.

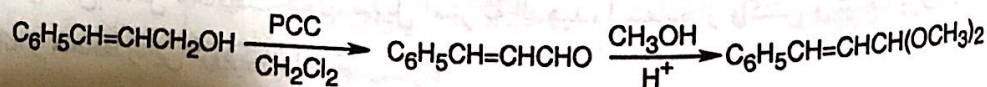


پاسخ:

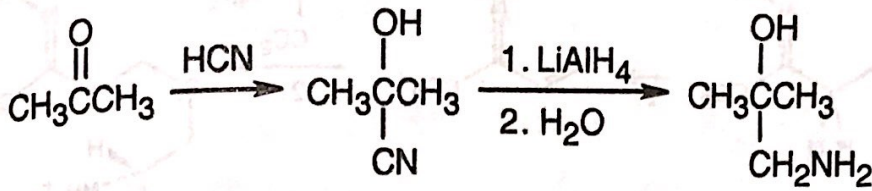
(الف) یون نقره بازی، الکل‌های نوع دوم را به کتون اکسید نمی‌کند. از افزایش گرینیار به یک کتون مزدوج، محصول ۲،۱ به دست می‌آید نه محصول ۴،۱. نمودار صحیح واکنش به قرار زیر است:



(ب) کاهش الکل با CrO_3 اسید، الکل نوع اول را به کربوکسیلیک اسیدها تبدیل می‌کند، نه به آلدهیدها. نمودار صحیح واکنش به قرار زیر است:

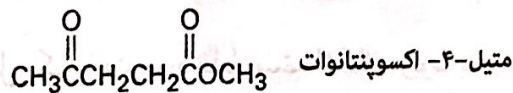


(ج) از واکنش سیانوئیدرین با H_3O^+ ، کربوکسیلیک اسید تولید می شود، نه آمین. نمودار صحیح واکنش به قرار زیر است:

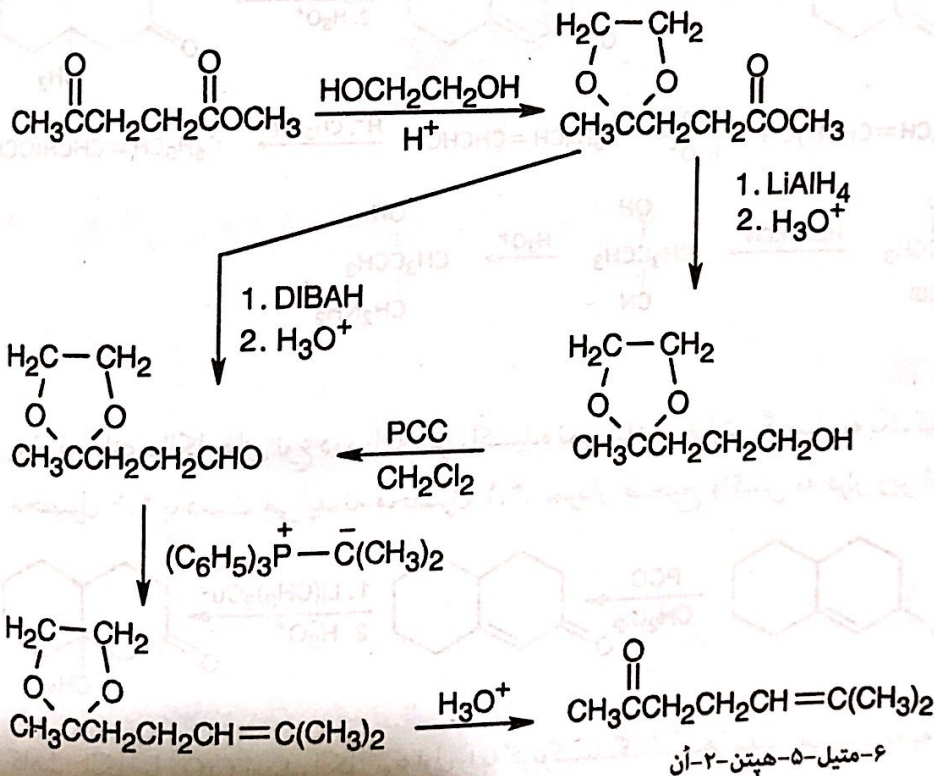


مسئله ۱۹-۴۹

۶-متیل-۵-هپتن-۲-آن از اجزای اسانس پوتار یا چمن معطر است. چگونه می توان این ترکیب را از متیل ۴-اکسوپنتانوات سنتز کرد؟

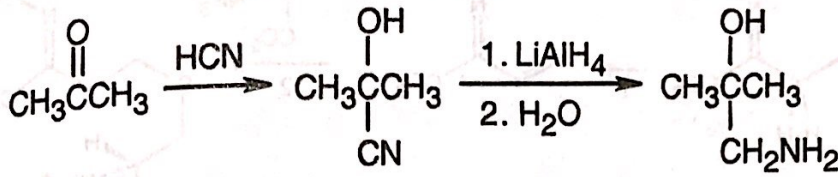


پاسخ:



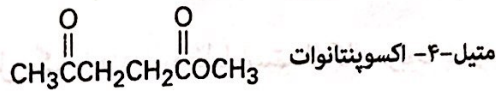
ترتیب واکنش شامل محافظت کتون، تبدیل استر به آلدهید، استفاده از واکنش ویتینگ برای ایجاد پیوند دوگانه و محافظ زدایی گروه کتون است.

(ج) از واکنش سیانوهیدرین با H_3O^+ ، کربوکسیلیک اسید تولید می شود، نه آمین. نمودار صحیح واکنش به قرار زیر است:

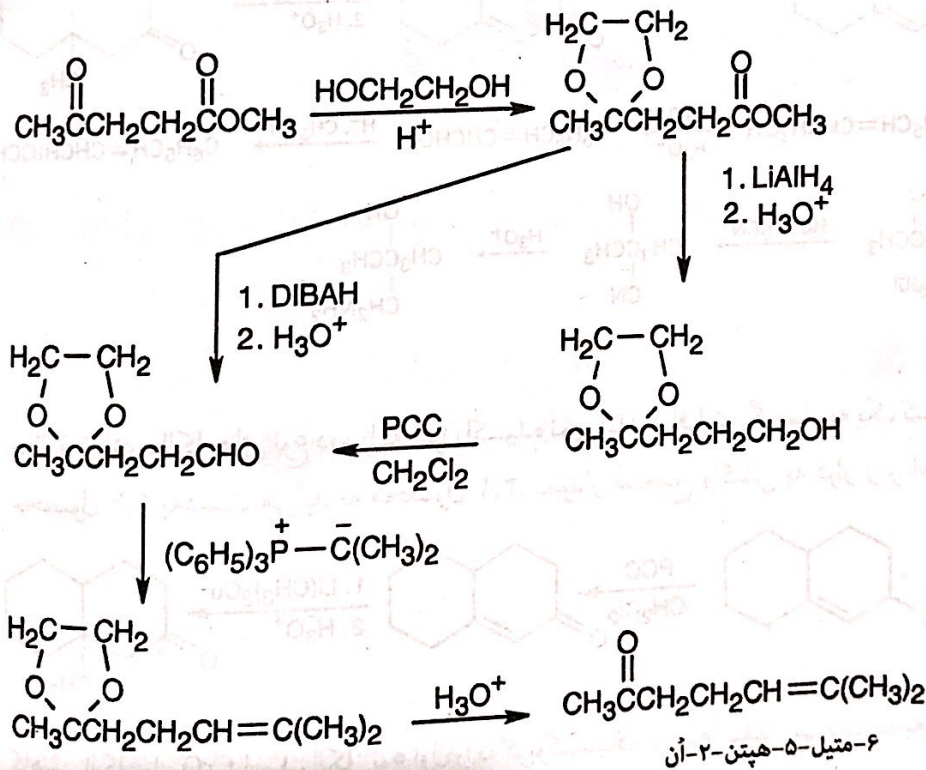


مسئله ۱۹-۴۹

۶-متیل-۵-هپتن-۲-آن از اجزای اسانس پوتار یا چمن معطر است. چگونه می توان این ترکیب را از متیل-۴-اکسوپنتانوات سنتز کرد؟



پاسخ:

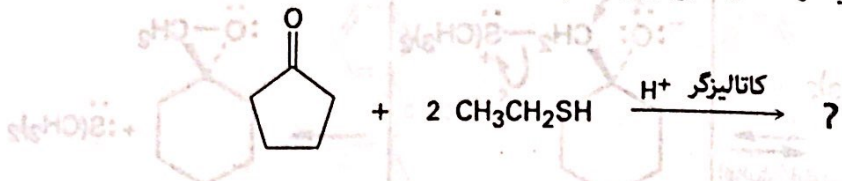


۶-متیل-۵-هپتن-۲-آن

ترتیب واکنش شامل محافظت کتون، تبدیل استر به آلدهید، استفاده از واکنش ویتینگ برای ایجاد پیوند دوگانه و محافظ‌زدایی گروه کتون است.

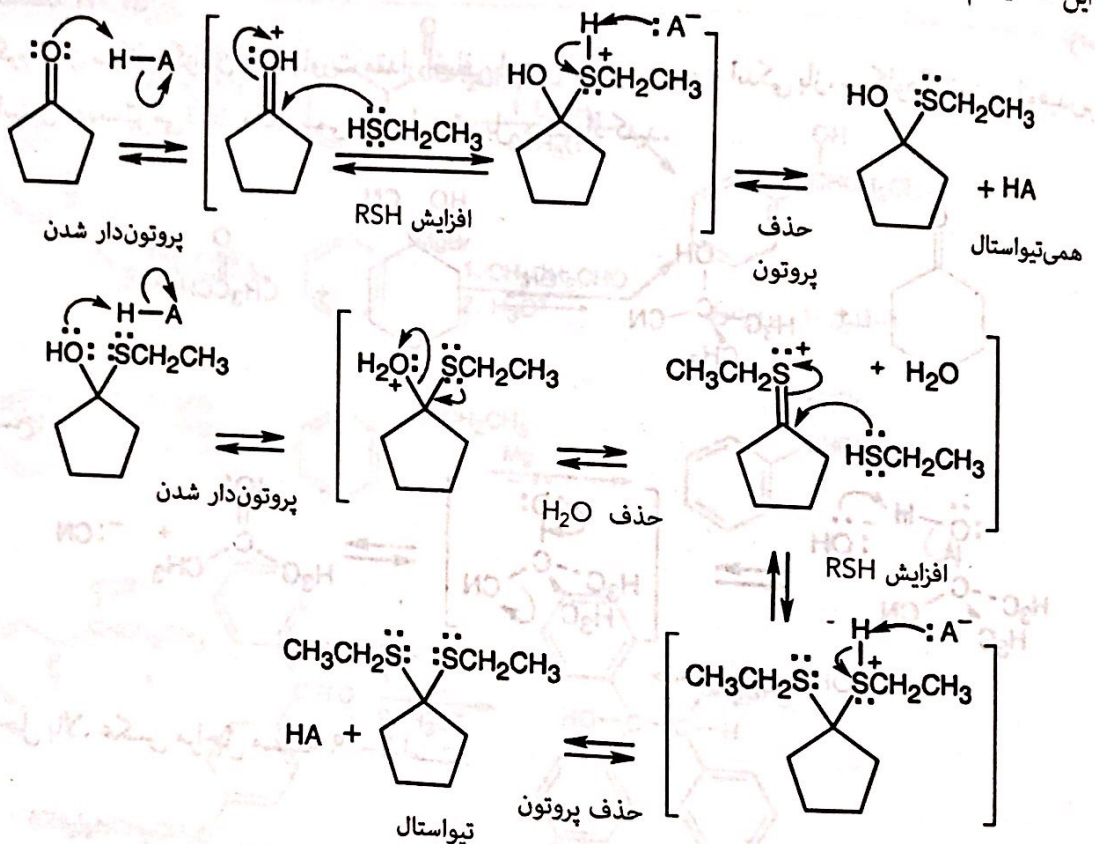
مسئله ۱۹-۵۰

آلدهیدها و کتون‌ها با تیول‌ها واکنش می‌دهند و تیواستال تولید می‌کنند؛ مانند تشکیل استال با الکل‌ها. محصول واکنش زیر را پیش‌بینی کنید و مکانیسمی برای آن پیشنهاد نمایید.



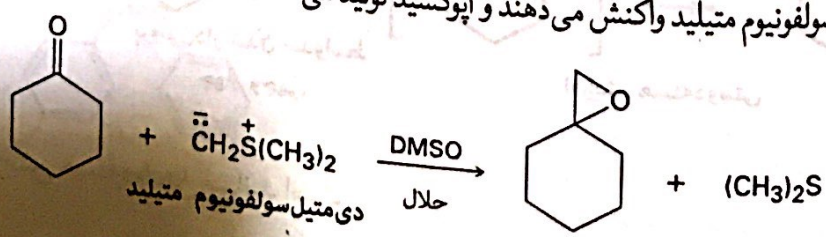
پاسخ:

در این مکانیسم نیز همان مراحل تشکیل استال وجود دارد.



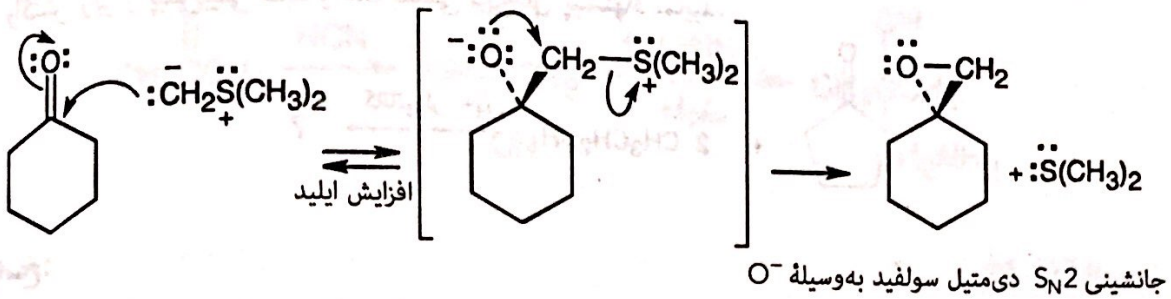
مسئله ۱۹-۵۱

کتون‌ها دی‌متیل سولفونیوم متیلید واکنش می‌دهند و اپوکسید تولید می‌کنند مکانیسمی برای این واکنش پیشنهاد کنید.



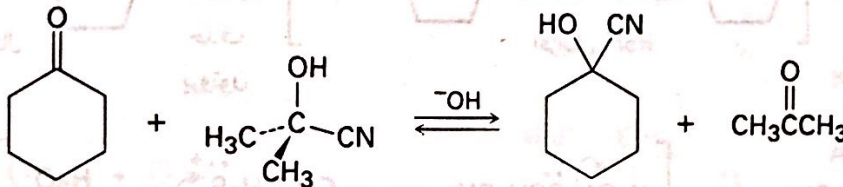
پاسخ:

علی‌رغم غیر عادی بودن محصول، این واکنش از مراحل تشکیل شده که برای شما آشناست.

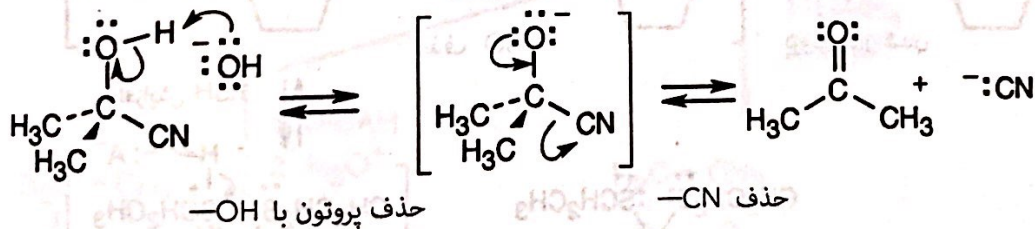


مسئله ۱۹-۵۲

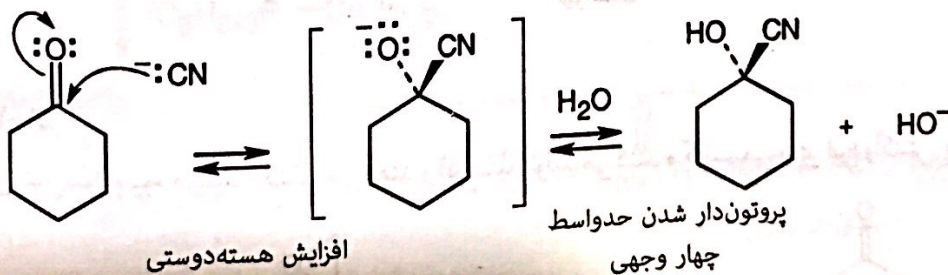
گرم کردن سیکلوهگزانون در مجاورت مقدار اضافی استون سیانوهدرین و اندکی باز، سیکلوهگزانون سیانوهدرین و استون به دست می‌دهد. مکانیسمی برای این تبدیل پیشنهاد کنید.



پاسخ:

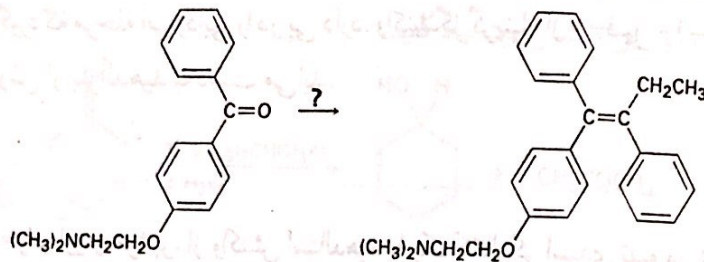


مراحل بالا، عکس مراحل مسئله ۱۹-۵ است.

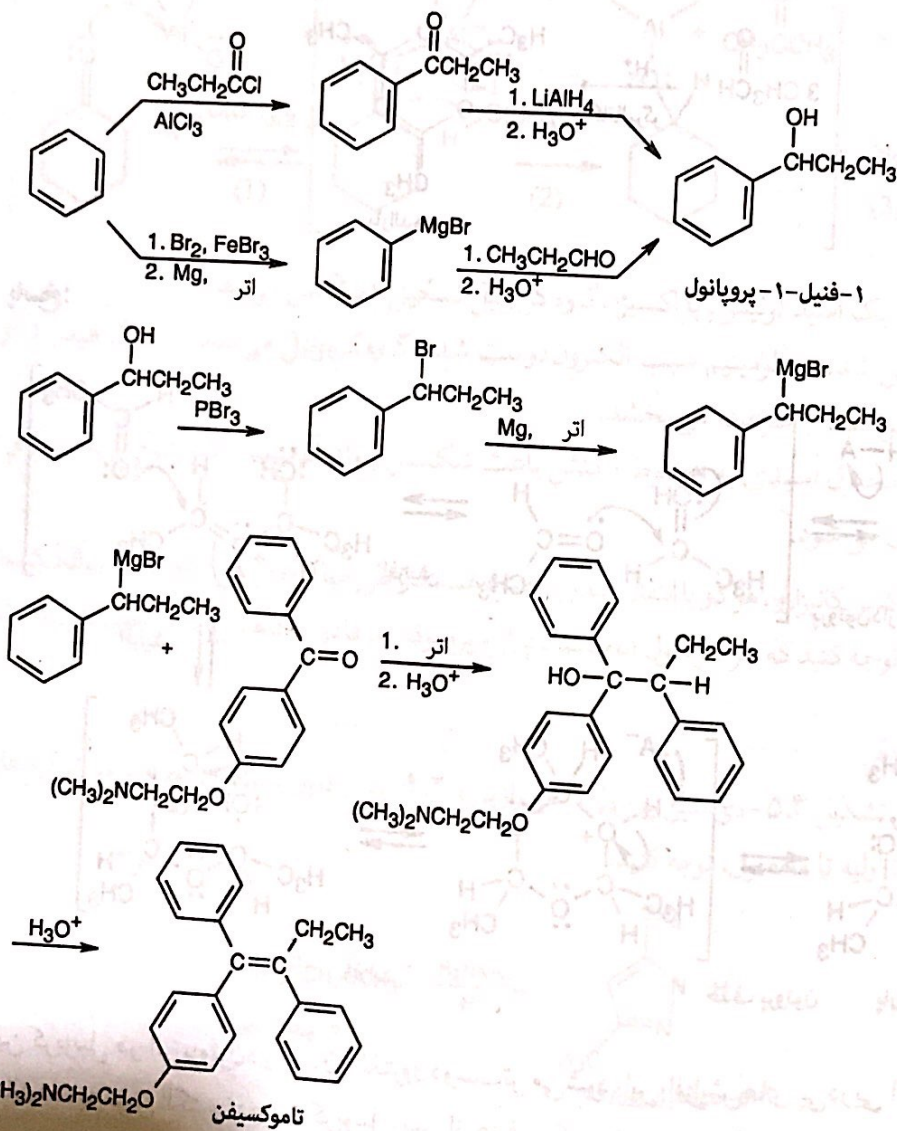


این مرحله، افزایش هسته‌دوستی سیانید است.

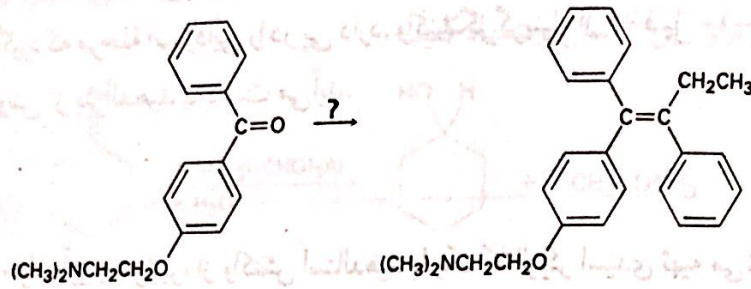
داروی تاموکسیفن برای درمان سرطان پستان به کار می‌رود. روشی برای تهیه تاموکسیفن از بنزن، کتون زیر، و هر واکنشگری که لازم دارید، بنویسید:



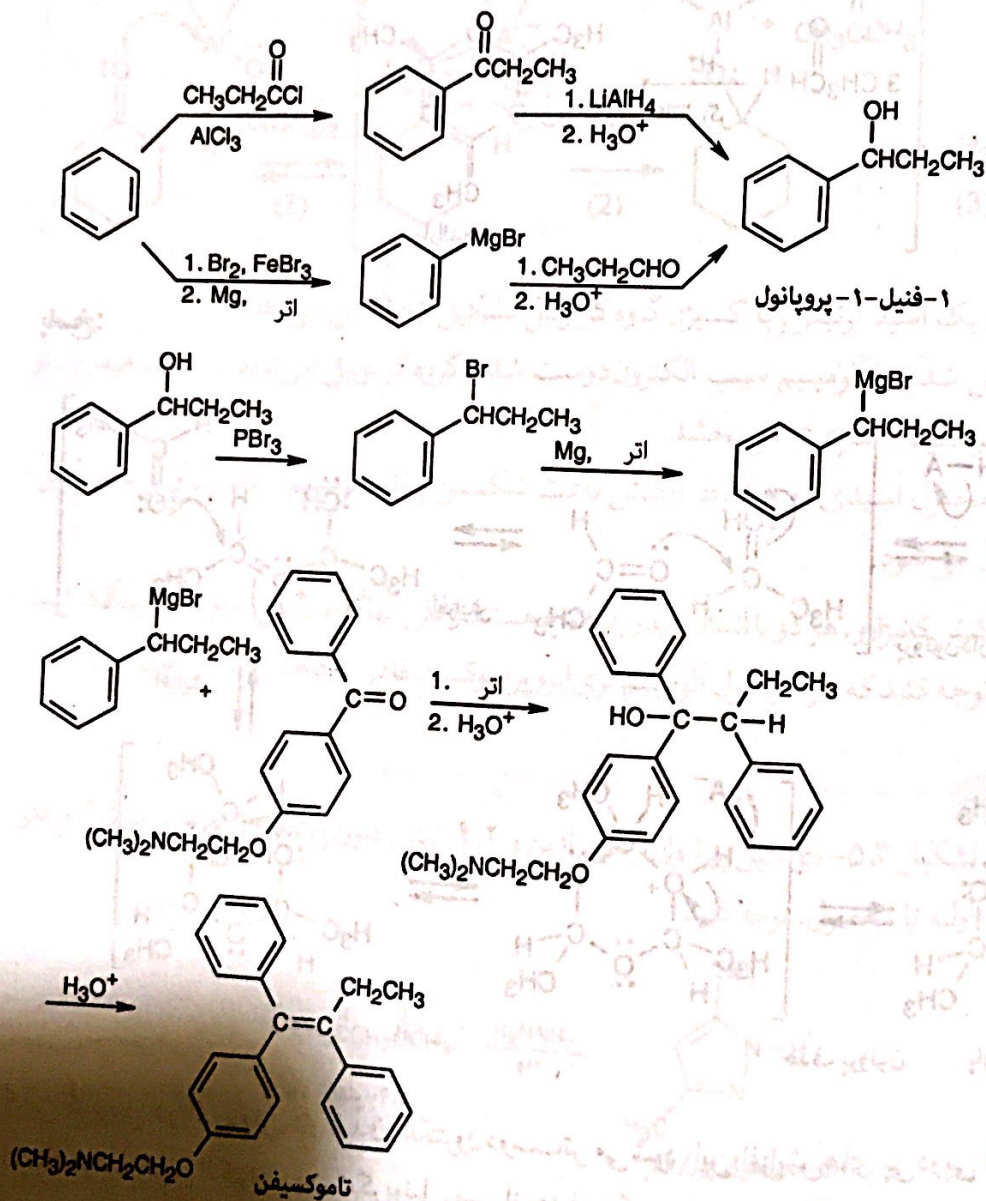
پاسخ:



داروی تاموکسیفن برای درمان سرطان پستان به کار می‌رود. روشی برای تهیه تاموکسیفن از بنزن، کتون زیر، و هر واکنشگری که لازم دارید، بنویسید:



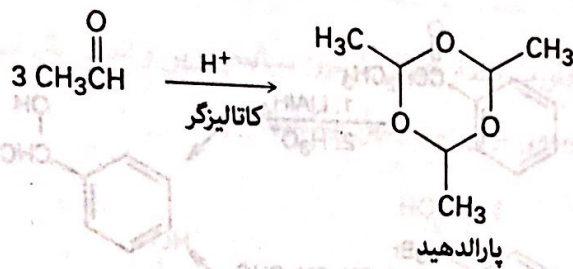
پاسخ:



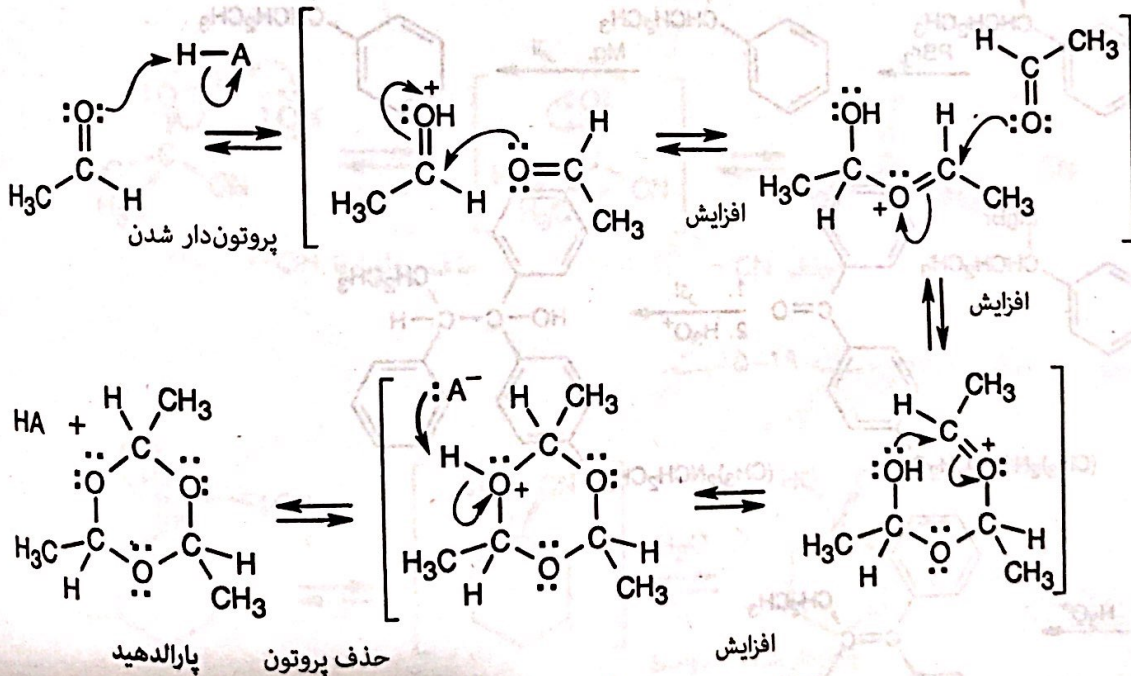
تحلیل ستزی: در صورت مشاهده محصول دارای پیوند دوگانه که از یک کتون به دست آمده است، به فکر واکنش ویتینگ باشید. اما، در این مورد، پیوند دوگانه چهار استخلافی را به دلیل ازدحام فضایی، نمی توان از واکنش ویتینگ به دست آورد. مرحله اتصال قطعه ها با واکنش ویتینگ بین کتون نوشته شده و واکنشگر گرینیار انجام می گیرد که مرحله آب زدایی را در پی دارد. واکنشگر گرینیار از ۱-فنیل-۱-پروپانول ستزی می شود که آن هم با دو روش از بنزالدهید به دست می آید.

مسئله ۱۹-۵۴

پارالدهید، عامل خواب آور و هوشبر، از واکنش استالدهید با یک کاتالیزگر اسیدی تهیه می شود. مکانیسم معقولی برای این واکنش پیشنهاد کنید.



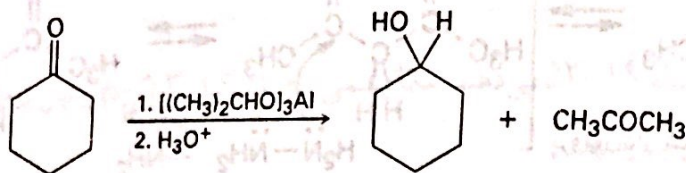
پاسخ:



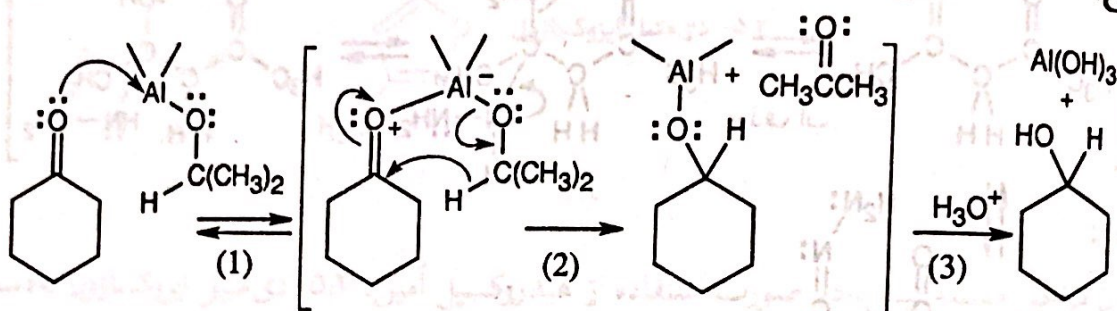
کربن کربونیل در اثر پروتون دار شدن، الکترون دوست تر می شود. این افزایش های پی در پی اکسیژن کربونیل استالدهید به کربن الکترون دوست کربونیل، پس از حذف یک پروتون، محصول حلقوی را به دست خواهد داد.

مسئله ۱۹-۵۵

واکنش میروین-پوندورف-ورلی^۱ شامل کاهش یک کتون در اثر آلومینیم تری‌ایزوپروپوکسید اضافی است. مکانیسم این فرایند شباهت نزدیکی به واکنش کانیزارو دارد که در آن، یک یون هیدرید نقش گروه ترک‌کننده بازی می‌کند. مکانیسمی برای این واکنش پیشنهاد کنید.



پاسخ:

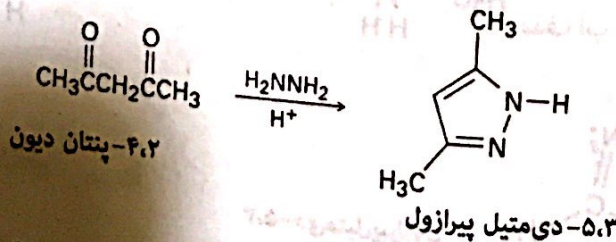


- (۱) آلومینیم، یک اسید لوئیس، با اکسیژن گروه کربونیل تشکیل کمپلکس می‌دهد.
- (۲) کمپلکس شدن با آلومینیم سبب الکترون دوست شدن گروه کربونیل می‌شود و انتقال هیدرید از ایزوپروپوکسید را سرعت می‌بخشد.
- (۳) افزودن محلول اسیدی به مخلوط واکنش باعث شکستن پیوند آلومینیم-اکسیژن و تولید سیکلو-هگزانول می‌شود.

واکنش MPV و واکنش کانیزارو، هر دو با انتقال هیدرید همراه هستند و طی آنها گروه کربونیل به وسیله گروه آکوکسید کاهش می‌شود. توجه کنید که هر مولکول آلومینیم تری‌ایزوپروپوکسید قادر به کاهش سه مولکول کتون است.

مسئله ۱۹-۵۶

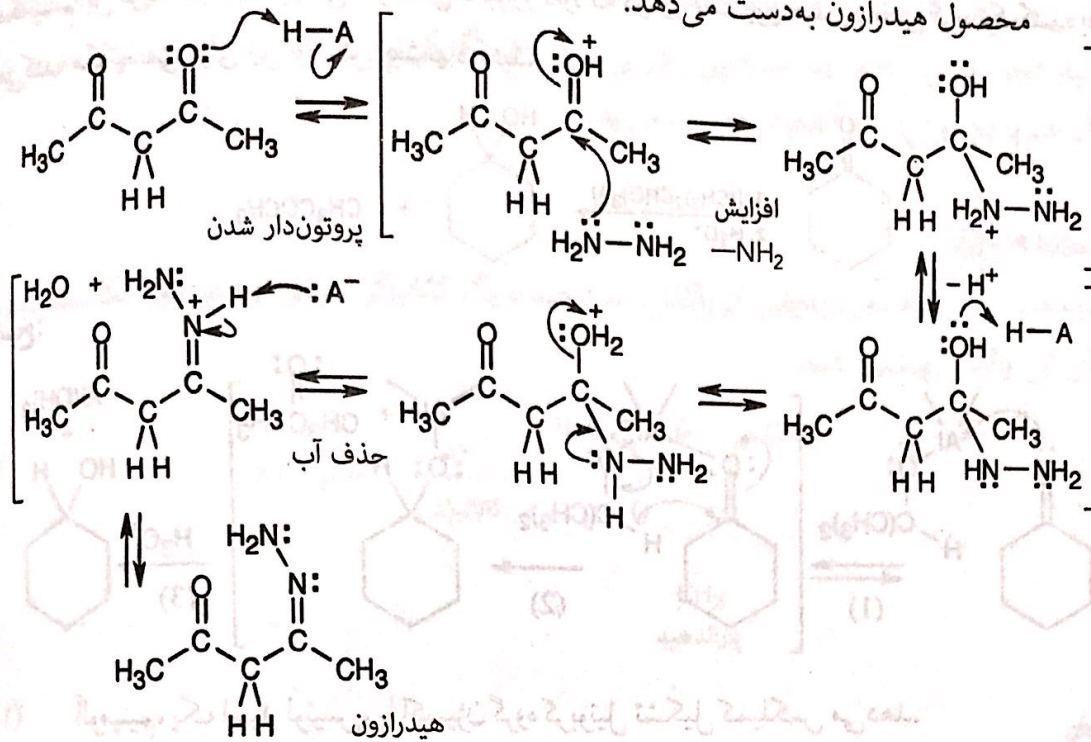
مکانیسمی برای تشکیل ۵،۳-دی‌متیل پیرازول از هیدرازین و ۴،۲-پنتان دیون پیشنهاد کنید. به سرنوشت گروه‌های کربونیل از ماده اولیه تا محصول، توجه کنید.



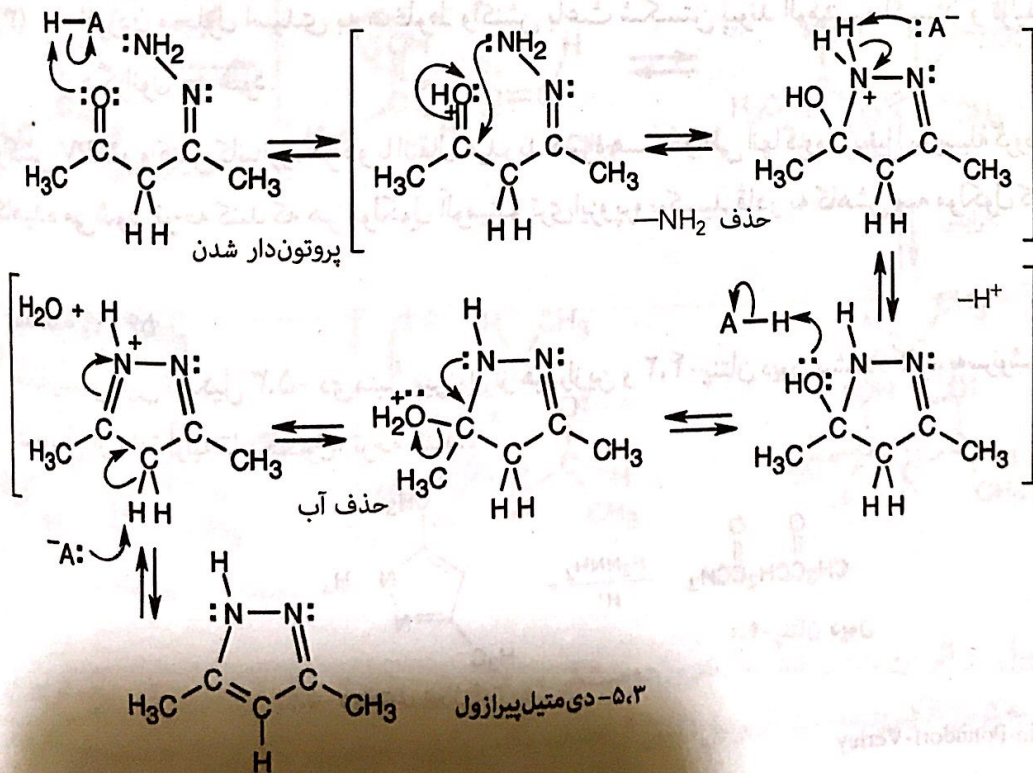
1. Meerwein-Ponndorf-Verley

پاسخ:

(الف) افزایش هسته‌دوستی یک نیتروژن هیدرازین به یکی از گروه‌های کربونیل، و سپس حذف آب، محصول هیدرازون به دست می‌دهد.



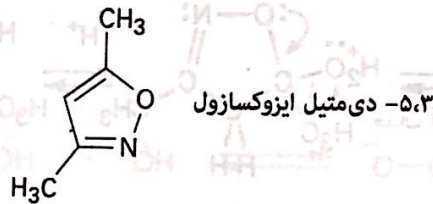
(ب) به شیوه‌ای مشابه، نیتروژن دیگر هیدرازین می‌تواند به گروه کربونیل دوم ۲،۴-پنتان دیون افزوده شده و پیرازول به دست دهد.



نیروی محرکه این واکنش، تشکیل یک حلقه آروماتیک است. واکنش‌های این مرحله، افزایش هسته‌دوستی یک آمین نوع اول، سپس حذف آب برای تولید یک ایمین یا انامین هستند. سایر مراحل شامل پروتون‌دار شدن و پروتون‌زدایی می‌باشند.

مسئله ۱۹-۵۷

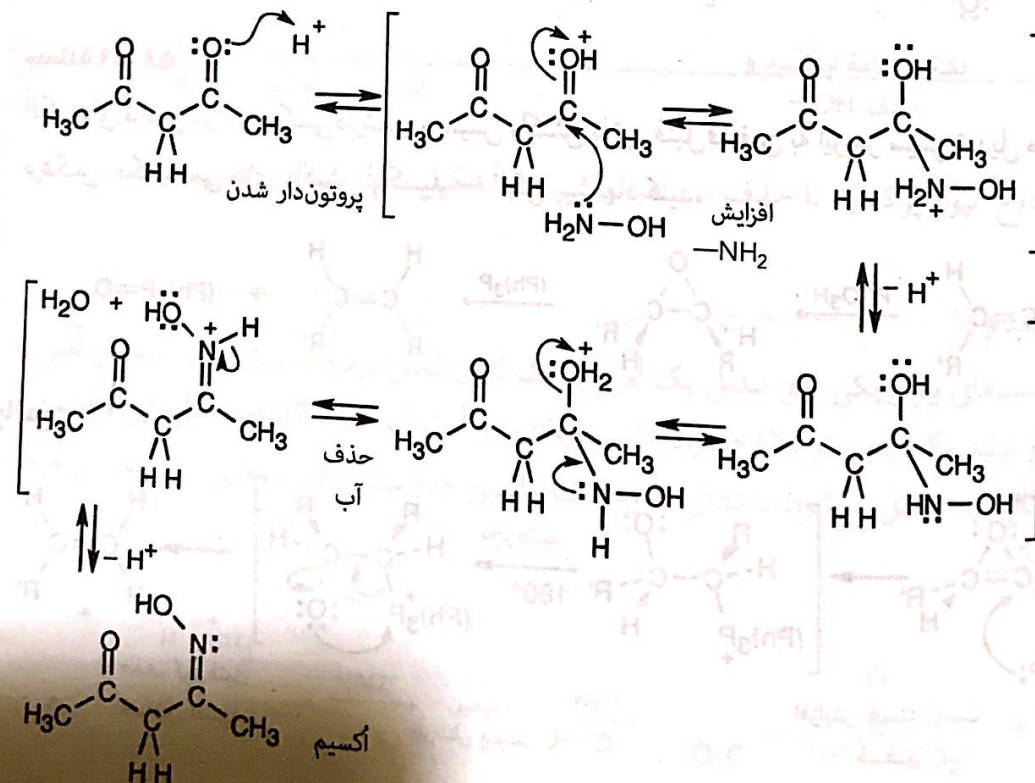
باتوجه به پاسخی که به مسئله ۱۹-۵۳ می‌دهید، مکانیسمی برای تشکیل ۵،۳-دی‌متیل ایزوکسازول از هیدروکسیل-آمین و ۴،۲-پنتان دیون بنویسید.



پاسخ:

همان مراحل مسئله پیش، در صورت استفاده از هیدروکسیل آمین، ۵،۳-دی‌متیل ایزوکسازول به دست می‌دهد. پروتون حذف شده در مرحله آخر (ب)، حلقه‌ای آروماتیک پدید می‌آورد.

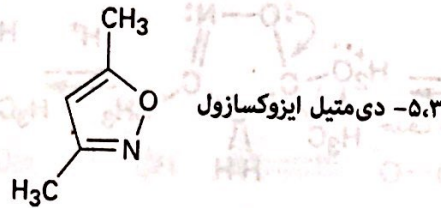
(الف)



نیروی محرکه این واکنش، تشکیل یک حلقه آروماتیک است. واکنش‌های این مرحله، افزایش هسته‌دوستی یک آمین نوع اول، سپس حذف آب برای تولید یک ایمین یا انامین هستند. سایر مراحل شامل پروتون‌دار شدن و پروتون‌زدایی می‌باشند.

مسئله ۱۹-۵۷

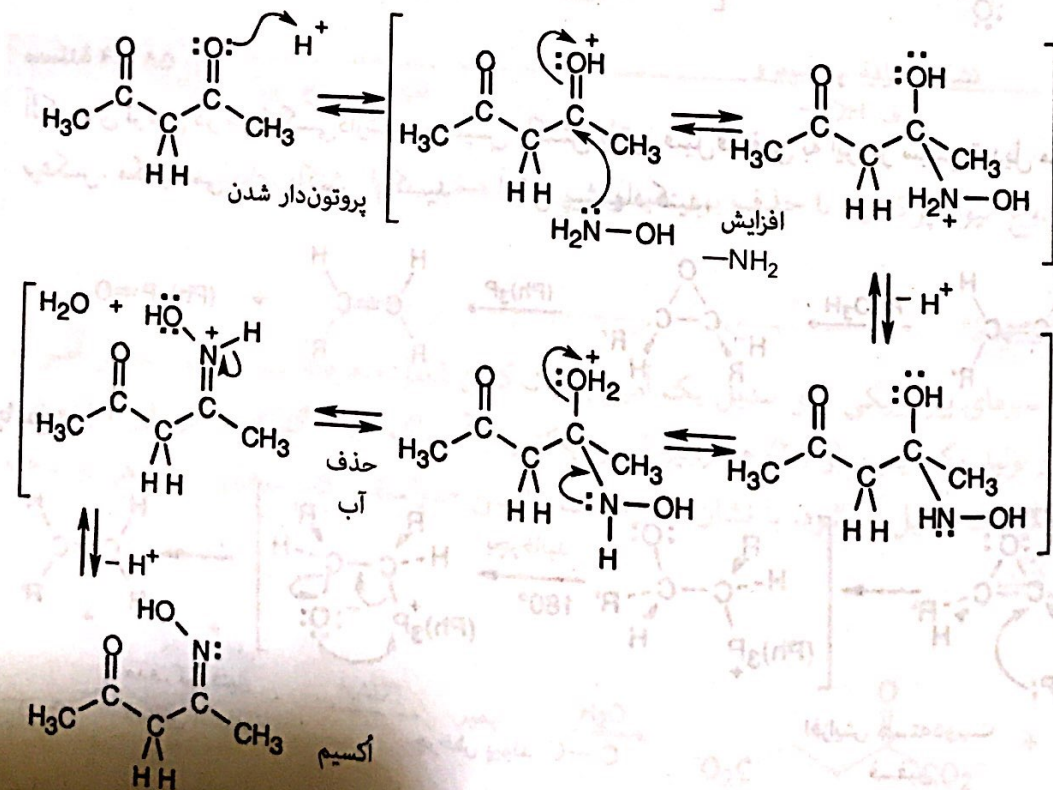
باتوجه به پاسخی که به مسئله ۱۹-۵۳ می‌دهید، مکانیسمی برای تشکیل ۵،۳-دی‌متیل ایزوکسازول از هیدروکسیل-آمین و ۴،۲-پنتان دیون بنویسید.

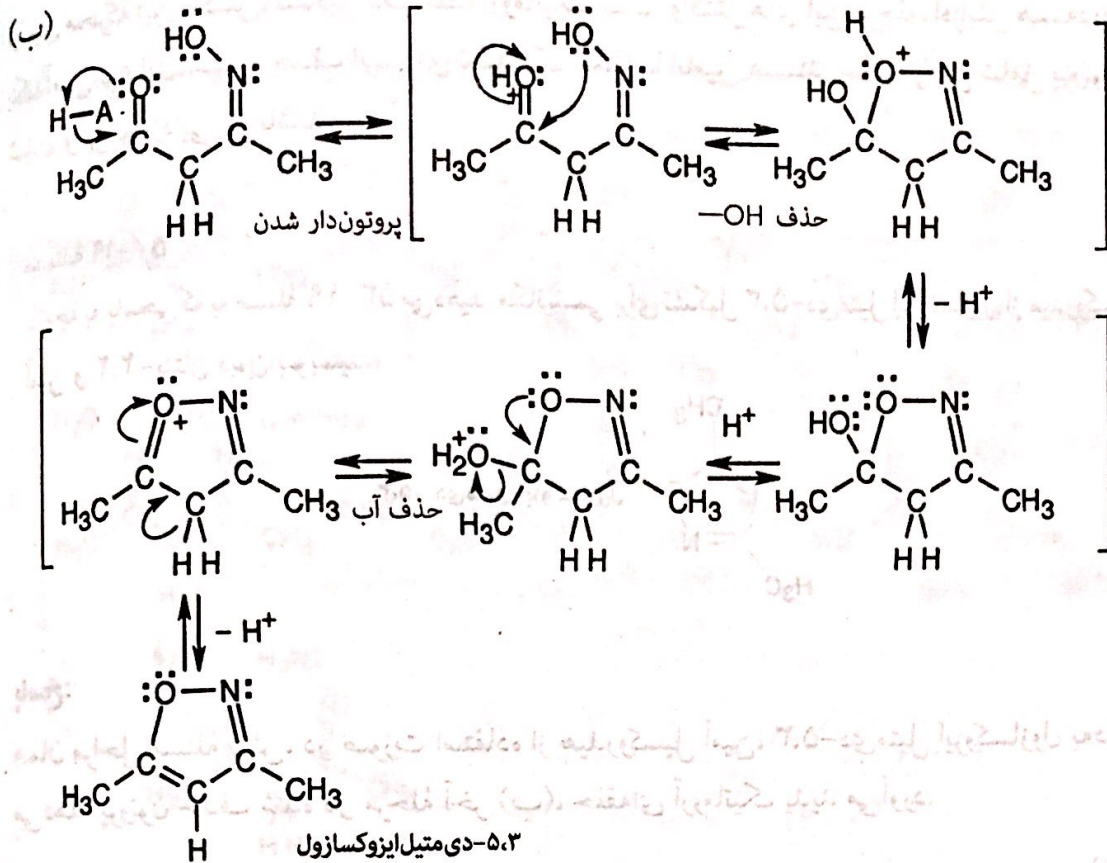


پاسخ:

همان مراحل مسئله پیش، در صورت استفاده از هیدروکسیل آمین، ۵،۳-دی‌متیل ایزوکسازول به دست می‌دهد. پروتون حذف شده در مرحله آخر (ب)، حلقه‌ای آروماتیک پدید می‌آورد.

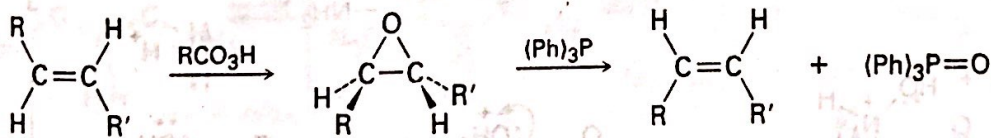
(الف)



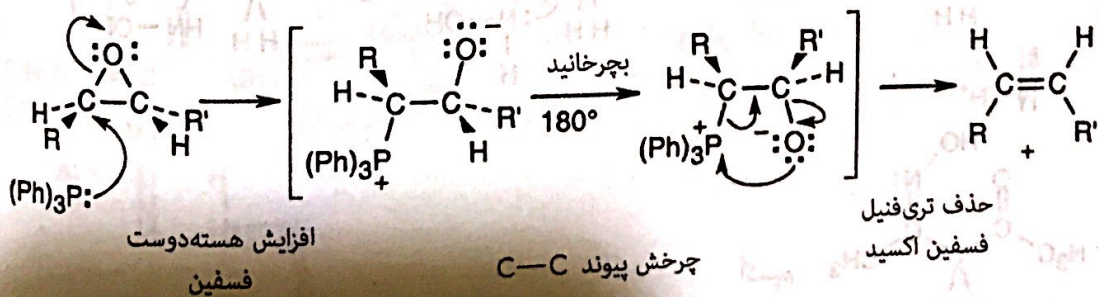


مسئله ۱۹-۵۸

آلکن‌های ترانس در اثر اپوکسی‌دار شدن و سپس واکنش با تری‌فنیل فسفین به ایزومر سیس تبدیل می‌شوند، و برعکس. مکانیسمی برای واکنش اپوکسید ← آلکن پیشنهاد کنید.



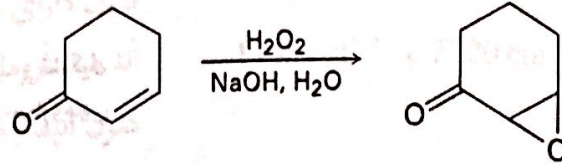
پاسخ:



مرحله آخر به آخرین مرحله واکنش ویتیک شباهت دارد.

مسئله ۱۹-۵۹

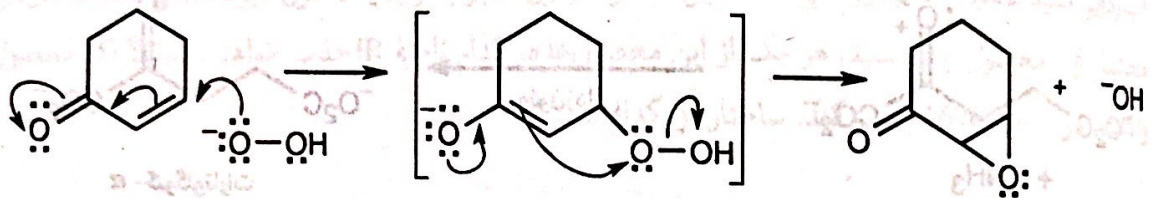
واکنش یک کتون سیرنشده α ، β با محلول بازی هیدروژن پراکسید، اپوکسی کتون تولید می‌کند. این واکنش، ویژه کتون‌های سیرنشده است؛ پیوندهای دوگانه منزوی آلکن، در این واکنش شرکت نمی‌کنند. مکانیسمی برای این تبدیل پیشنهاد کنید.



پاسخ:



از واکنش هیدروژن پراکسید و هیدروکسید، آب و آنیون پراکسید حاصل می‌شود.



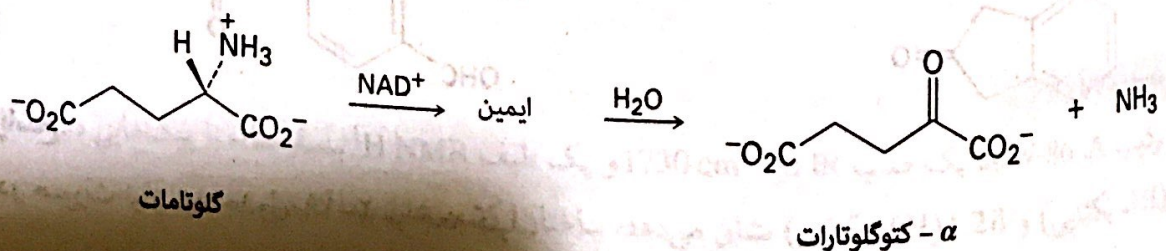
تشکیل حلقه اپوکسید و حذف OH^-

افزایش مزدوج آنیون پراکسید

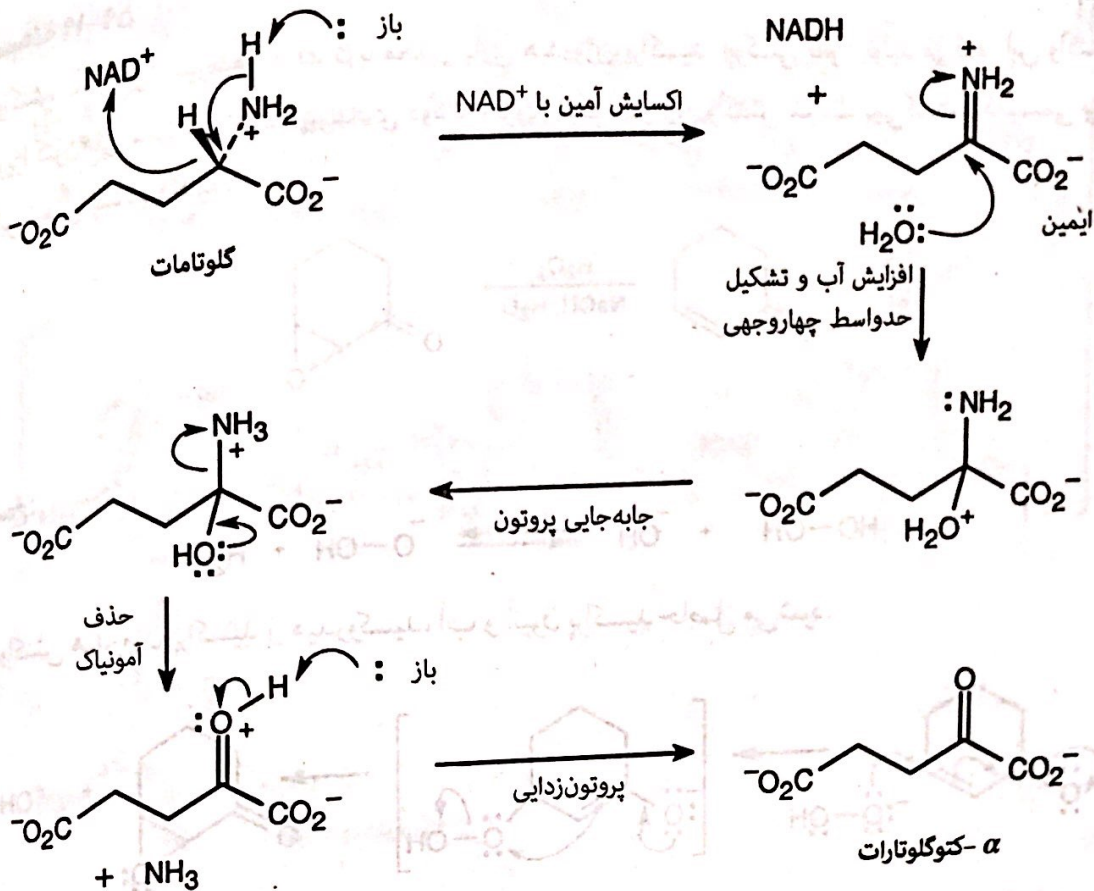
افزایش مزدوج آنیون پراکسید با حذف یون هیدروکسید و تشکیل حلقه اپوکسید همراه است.

مسئله ۱۹-۶۰

یکی از مسیرهای بیولوژیکی برای تبدیل یک آمین به یک کتون شامل دو مرحله است: (۱) اکسایش آمین با NAD^+ و تولید یک ایمین، و (۲) هیدرولیز ایمین به کتون و آمونیاک. مثلاً، گلوتامات طی این فرایند، به α -کتوگلوئارات تبدیل می‌شود. با نشان دادن ساختار ایمین حدواسط، مکانیسم‌هایی برای هر دو مرحله پیشنهاد کنید.

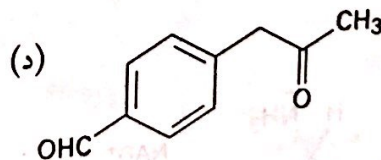
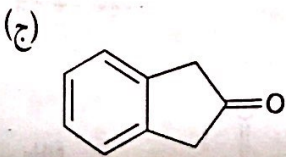
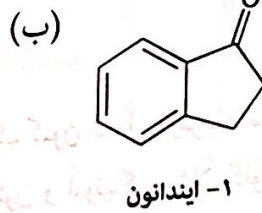
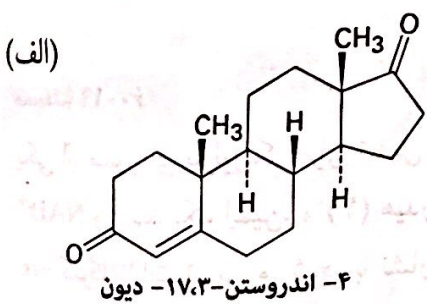


پاسخ:



مسئله ۱۹-۶۱

موقعیت جذب‌های IR برای مولکول‌های زیر را پیش‌بینی کنید.



پاسخ:

در صورت نیاز، به جدول ۱۹-۲ مراجعه کنید.

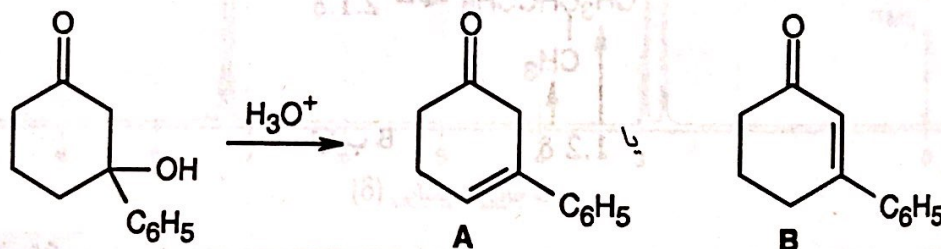
| مربوط به: | جذب |
|-------------------------------|---|
| حلقه پنج عضوی کتون | 1750 cm ⁻¹ (الف) |
| کتون سیر نشده α, β | 1685 cm ⁻¹ |
| حلقه پنج عضوی و کتون آروماتیک | 1720 cm ⁻¹ (ب) |
| کتون دارای حلقه پنج عضوی | 1750 cm ⁻¹ (ج) |
| آلدهید آروماتیک | 2820 cm ⁻¹ و 2720 cm ⁻¹ و 1705 cm ⁻¹ (د) |
| کتون آلیفاتیک | 1715 cm ⁻¹ |

ترکیب‌های مربوط به بخش‌های (ب) تا (د)، جذب‌های مربوط به حلقه آروماتیک را نیز در گستره 1450-1600 cm⁻¹ و در گستره 690-900 cm⁻¹ نشان می‌دهند.

مسئله ۱۹-۶۲

آب‌زدایی اسید کاتالیز ۳-هیدروکسی-۳-فنیل سیکلوهگزانون منجر به تولید یک کتون سیر نشده می‌شود. ساختارهای محتمل این محصول را بنویسید. هر یک از این محصولات در کدام ناحیه IR جذب خواهد داشت؟ اگر محصول واکنش در 1670 cm⁻¹ جذب کند، ساختار آن کدام است؟

پاسخ:



۳-هیدروکسی-۳-فنیل سیکلوهگزانون

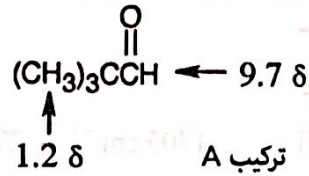
ترکیب A یک کتوالکن حلقوی نامزدوج است که جذب IR گروه کربونیل آن باید در حدود 1715 cm⁻¹ ظاهر شود. ترکیب B یک کتون حلقوی سیر نشده α, β است؛ مزدوج شدن آن با حلقه بنزنی باید جذب آن را به پایین‌تر از 1685 cm⁻¹ برساند. از آنجا که جذب IR در 1670 cm⁻¹ مشاهده می‌شود، ساختار B درست است.

مسئله ۱۹-۶۳

ترکیب A، MW-86، یک جذب IR در 1730 cm⁻¹ و یک طیف ¹H NMR بسیار ساده با پیک‌هایی در δ 9.7 (1H، یکتایی) و δ 1.2 (9H، یکتایی) نشان می‌دهد. ساختار ترکیب A را پیدا کنید.

پاسخ:

وزن مولکولی ترکیب A نشان می دهد که فرمول مولکولی A با یک درجه سیرنشستگی، $C_5H_{10}O$ است، و جذب IR نشان می دهد که A یک آلدهید است. طیف 1H NMR ساده مربوط به ۲، ۲-دی متیل پروپانال است.

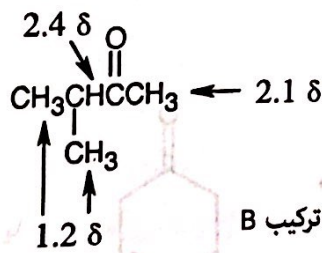


مسئله ۱۹-۶۴

ترکیب B، ایزومر ترکیب A (مسئله ۱۹-۶۳) است و در IR دارای جذبی در 1715 cm^{-1} است. طیف 1H NMR ترکیب B دارای پیک‌هایی در 2.4δ (1H، هفت تایی، $J = 7 \text{ Hz}$)، 2.1δ (3H، یکتایی)، و 1.2δ (6H، دوتایی، $J = 7 \text{ Hz}$) است. ساختار ترکیب B را پیدا کنید.

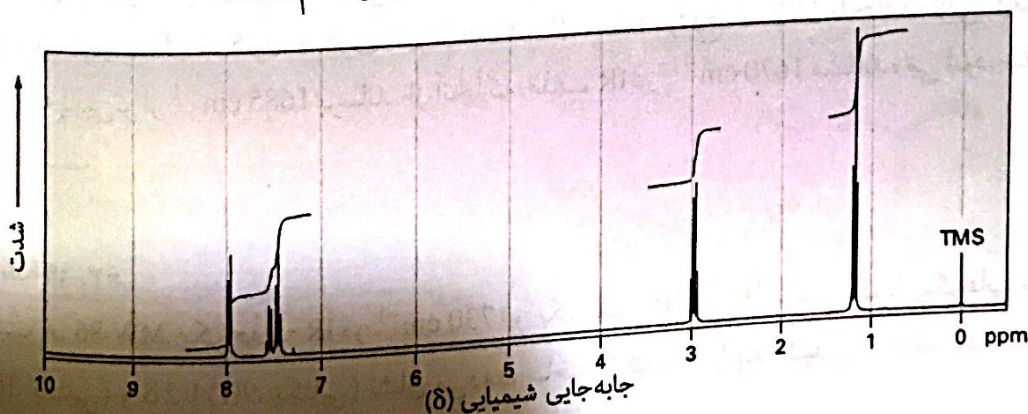
پاسخ:

طیف IR ترکیب B نشان دهنده جذب کتون است. الگوی شکافتگی طیف 1H NMR نشان دهنده یک گروه ایزوپروپیل است و متیل کتون بودن ترکیب را می رساند.

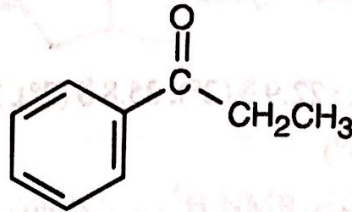


مسئله ۱۹-۶۵

طیف 1H NMR زیر متعلق به ترکیبی به فرمول $C_9H_{10}O$ است. تعداد پیوندهای دوگانه یا حلقه‌های این ترکیب چندتا است؟ اگر جذب IR این ترکیب در 1690 cm^{-1} باشد، ساختار آن کدام است؟

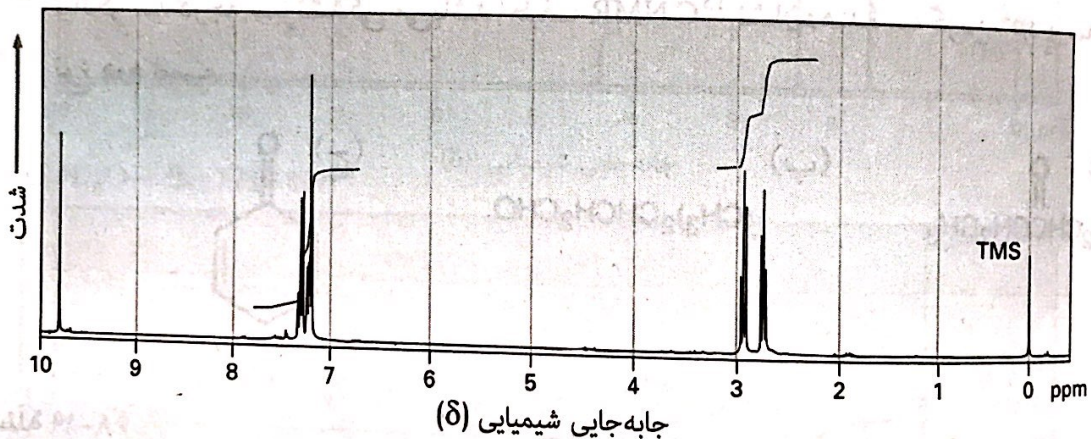


پاسخ: پیش از ملاحظه طیف $^1\text{H NMR}$ می‌دانیم که ترکیبی با فرمول $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ دارای ۵ درجه سیرنشده‌گی است، و از طیف IR می‌دانیم که این ترکیب مجهول یک کتون آروماتیک می‌باشد. الگوی شکافتگی در طیف $^1\text{H NMR}$ نشان‌دهنده گروه اتیل است که جابه‌جایی شیمیایی آن بیانگر قرار گرفتن در کنار یک گروه کتون می‌باشد.



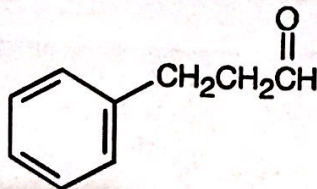
مسئله ۱۹-۶۶

طیف $^1\text{H NMR}$ زیر به ایزومر ترکیب مسئله ۱۹-۶۵ تعلق دارد. جذب IR این ترکیب در 1730 cm^{-1} قرار دارد. ساختاری برای این ترکیب پیشنهاد کنید. [توجه کنید: ثابت جفت‌شدن پروتون آلدهید (CHO) با هیدروژن‌های مجاور آن، معمولاً کوچک است، بنابراین شکافتگی سیگنال آلدهیدی ممکن است چندان واضح نباشد].



پاسخ:

جذب IR متعلق به یک آلدهید غیر مزدوج با حلقه آروماتیک است. دو پیام سه‌تایی در $^1\text{H NMR}$ به دو گروه متیلن مجاور تعلق دارد.



مسئله ۱۹-۶۷

ساختار مولکولی ترکیبات سازگار با هر یک از توصیف‌های زیر را بنویسید. فرض کنید که نوع کربن‌ها (1° ، 2° ، 3° ، 4°) با DEPT-NMR تعیین شده است.

(الف)

$C_6H_{12}O$; IR: 1715 cm^{-1} ; $^{13}C\text{ NMR}$: $8.0\ \delta\ (1^\circ)$, $18.5\ \delta\ (1^\circ)$, $33.5\ \delta\ (2^\circ)$, $40.6\ \delta\ (3^\circ)$, $214.0\ \delta\ (4^\circ)$

(ب)

$C_5H_{10}O$; IR: 1730 cm^{-1} ; $^{13}C\text{ NMR}$: $22.6\ \delta\ (1^\circ)$, $23.6\ \delta\ (3^\circ)$, $52.8\ \delta\ (2)$, $202.4\ \delta\ (3^\circ)$

(ج)

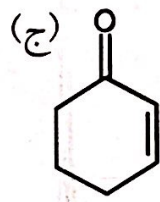
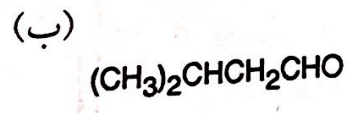
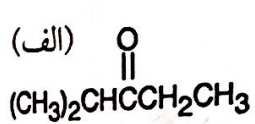
C_6H_8O ; IR: 1680 cm^{-1} ; $^{13}C\text{ NMR}$: $22.9\ \delta\ (2^\circ)$, $25.8\ \delta\ (2^\circ)$, $38.2\ \delta\ (2^\circ)$, $129.8\ \delta\ (3^\circ)$, $150.6\ \delta\ (3^\circ)$, $198.7\ \delta\ (4^\circ)$

پاسخ:

(الف) ترکیب ناشناخته یک کتون است (از IR) که گروه کربونیل آن در بین یک کربن نوع دوم و یک کربن نوع سوم قرار دارد (از $^{13}C\text{ NMR}$).

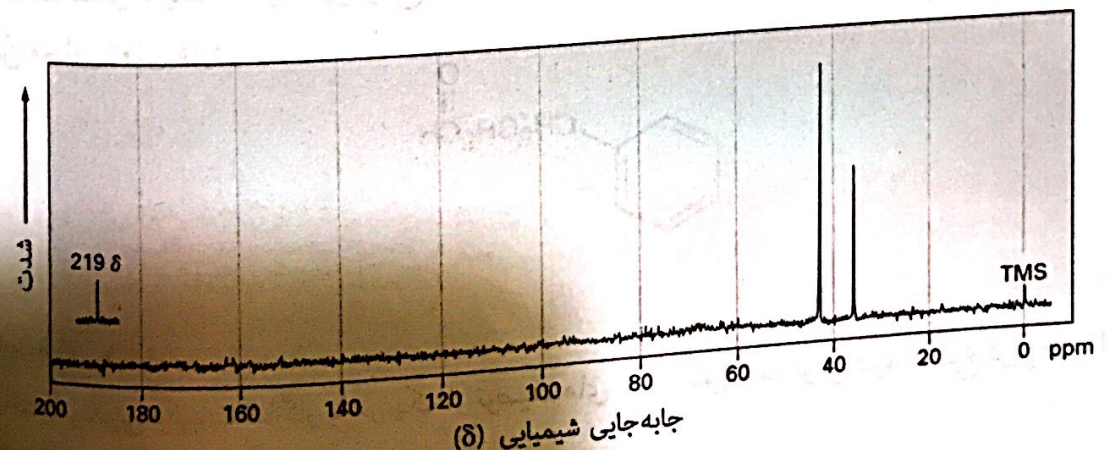
(ب) این آلدئید دارای یک گروه ایزوپروپیل است.

(ج) جذب IR نشان می دهد که این ترکیب یک کتون سیر نشده α ، β است و فرمول مولکولی آن بیانگر بیانگر سه درجه سیر نشده می باشد. طیف $^{13}C\text{ NMR}$ نشان دهنده سه کربن sp^2 و سه کربن نوع دوم است.



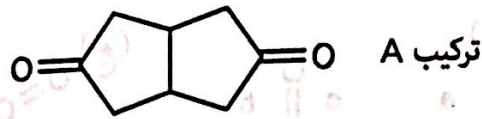
مسئله ۱۹-۶۸

ترکیب A، $C_8H_{10}O_2$ ، دارای جذب قوی IR در ناحیه 1750 cm^{-1} است و طیف $^{13}C\text{ NMR}$ زیر را به دست داده است. ساختار معقولی برای ترکیب A پیشنهاد کنید.



پاسخ:

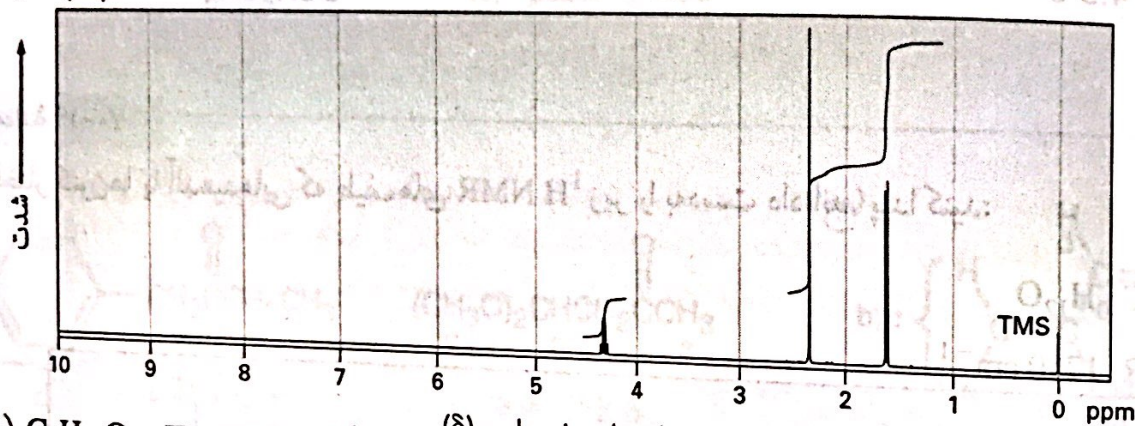
ترکیب A با چهار درجه سیرنشدگی، یک کتون حلقوی دارای حلقه پنج عضوی است. طیف ^{13}C NMR فقط سه پیک نشان می‌دهد که بیانگر متقارن بودن A است.



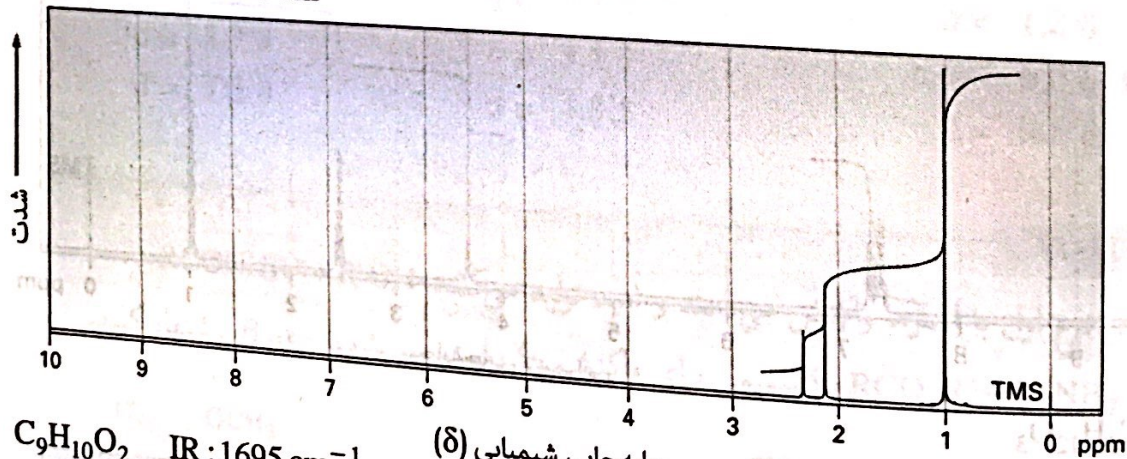
مسئله ۱۹-۶۹

ساختار کتون‌ها یا آلدهیدهایی که طیف‌های ^1H NMR زیر را داده‌اند، پیدا کنید:

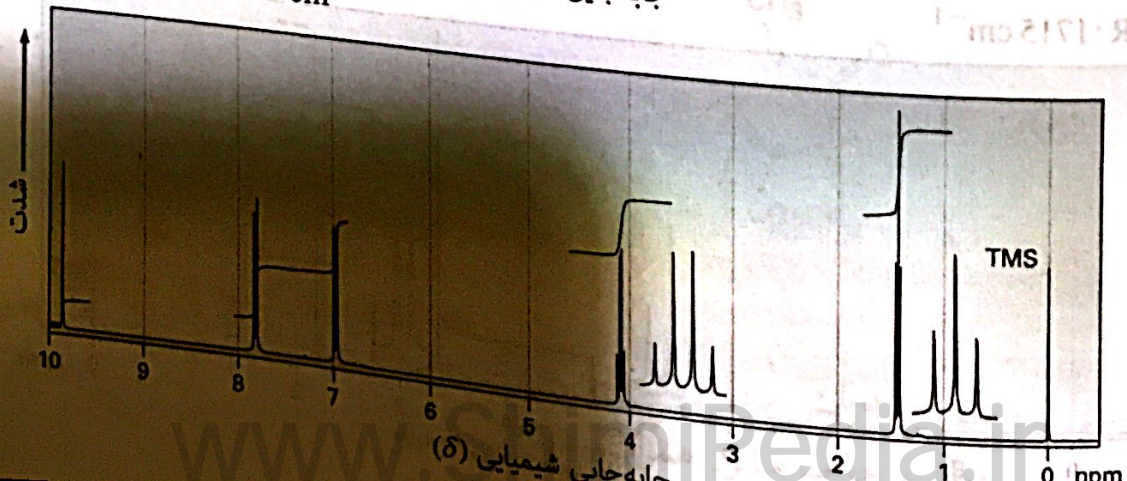
(الف) $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}$ IR: 1715 cm^{-1}



(ب) $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ IR: 1710 cm^{-1} جابه‌جایی شیمیایی (δ)

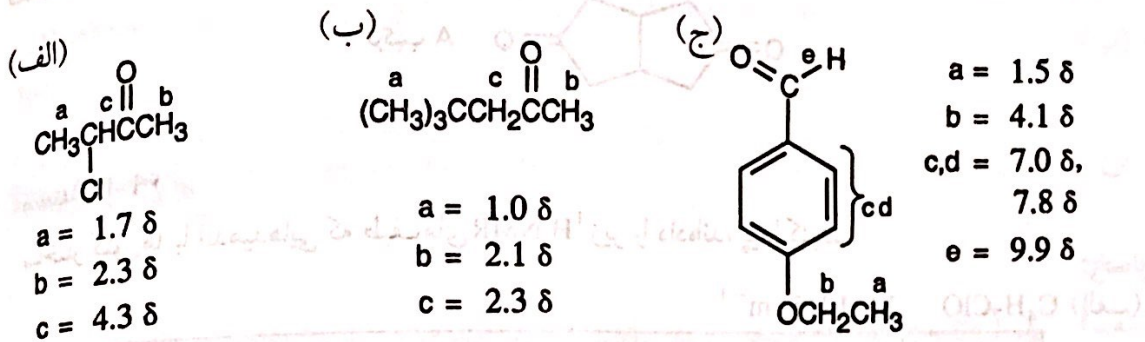


(ج) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ IR: 1695 cm^{-1} جابه‌جایی شیمیایی (δ)



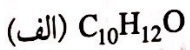
پاسخ:

مثل همیشه، ابتدا درجهٔ سیرنشده‌گی را حساب کنید، سپس داده‌های IR را برای شناسایی گروه‌های عاملی اصلی به کار ببرید.

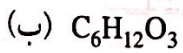
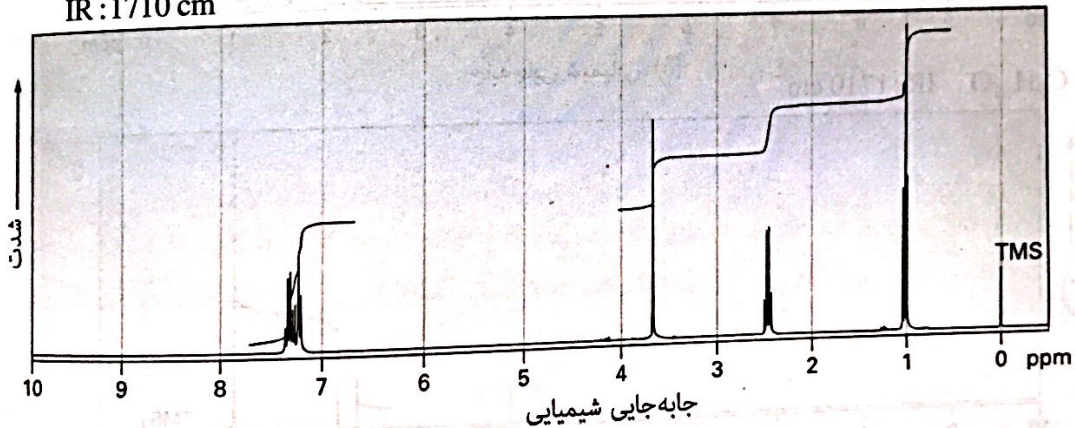


مسئله ۱۹-۷۰

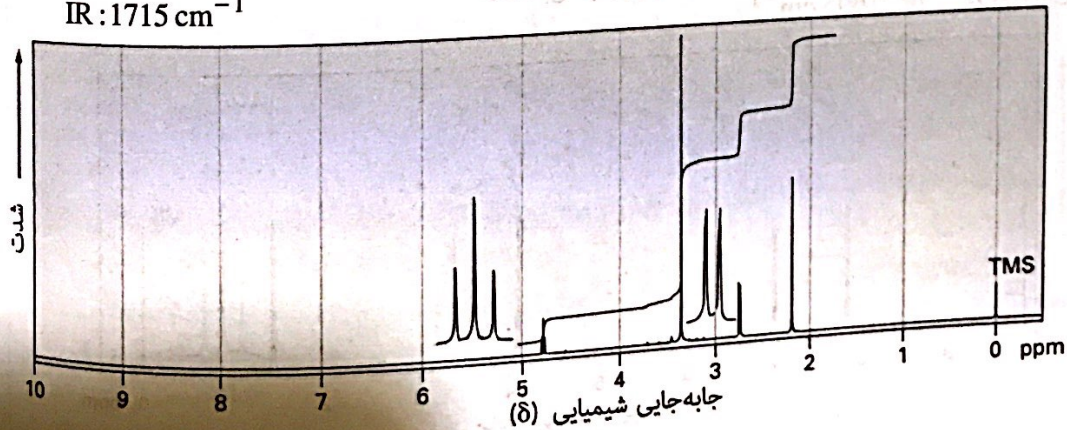
ساختار کتون‌ها یا آلدهیدهایی که طیف‌های $^1\text{H NMR}$ زیر را به دست داده‌اند، پیدا کنید:



IR: 1710 cm^{-1}

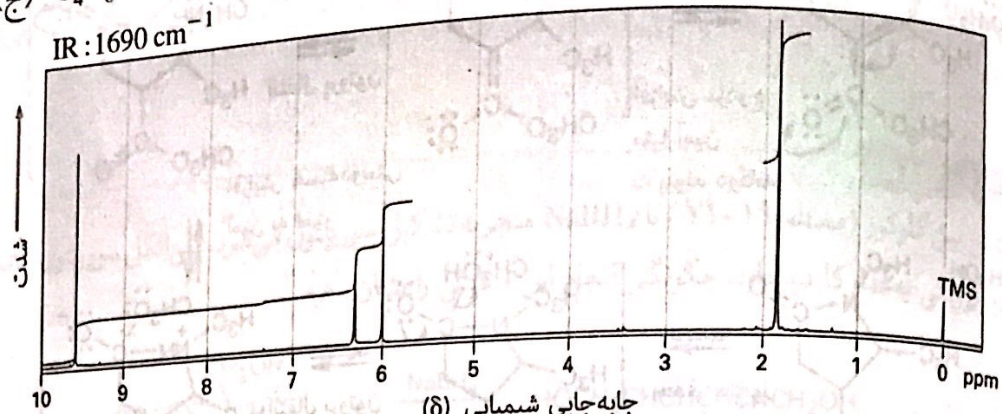


IR: 1715 cm^{-1}



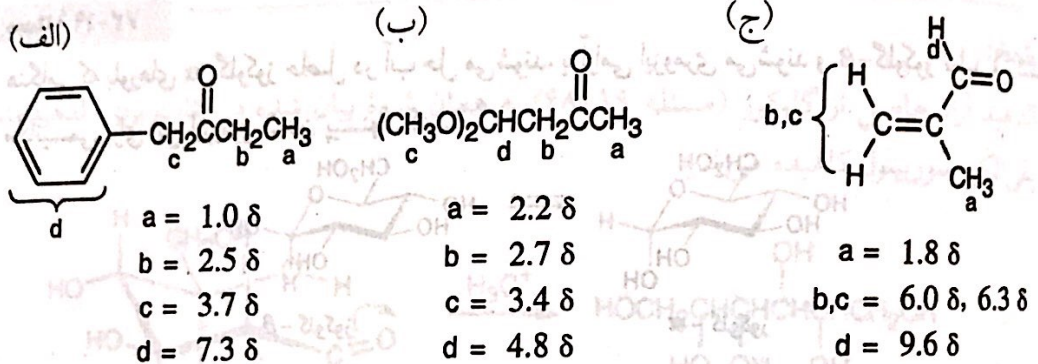
(ج) C_4H_6O

IR: 1690 cm^{-1}



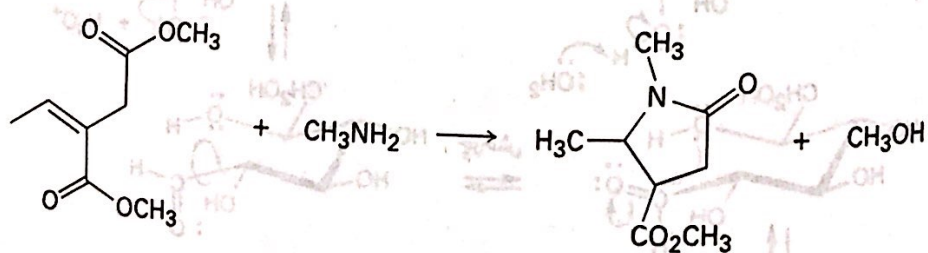
جابه‌جایی شیمیایی (د)

پاسخ:



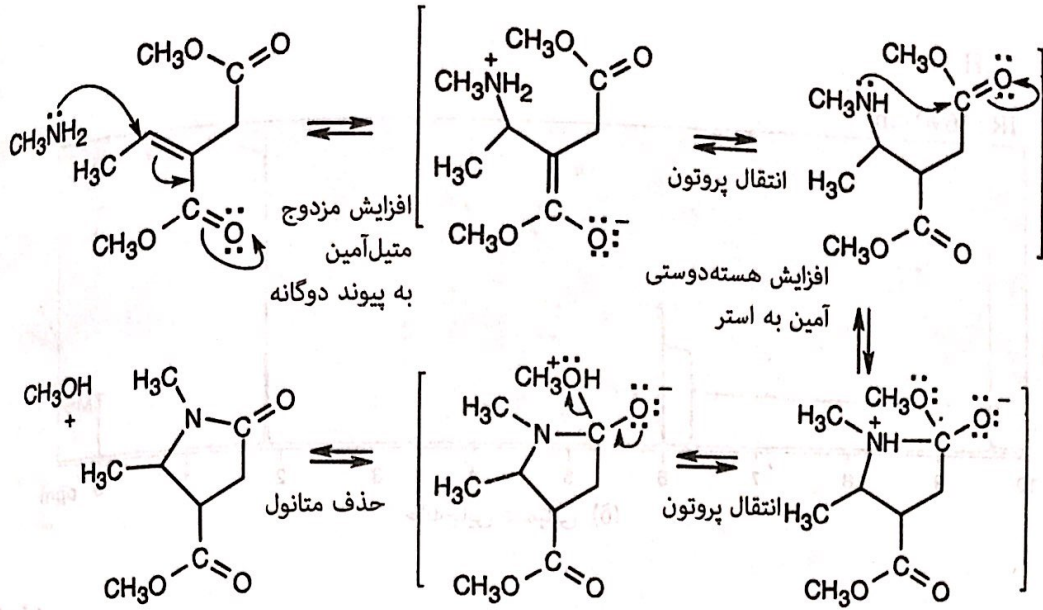
مسئله ۱۹-۷۱

آمین‌های نوع اول با استرها واکنش می‌دهند و آمید تولید می‌کنند: $RCONHR'' + R'OH \rightarrow$
 $RCO_2R' + R''NH_2 \rightarrow$ یک استر سیرنشده α, β پیشنهاد کنید.



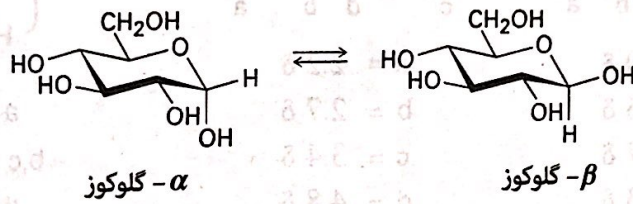
پاسخ:

در این سری از واکنش‌ها، افزایش مزدوج یک آمین به یک استر سیرنشده α, β با افزایش هسته‌دوستی آمین به یک استر دیگر و حذف متانول همراه است.



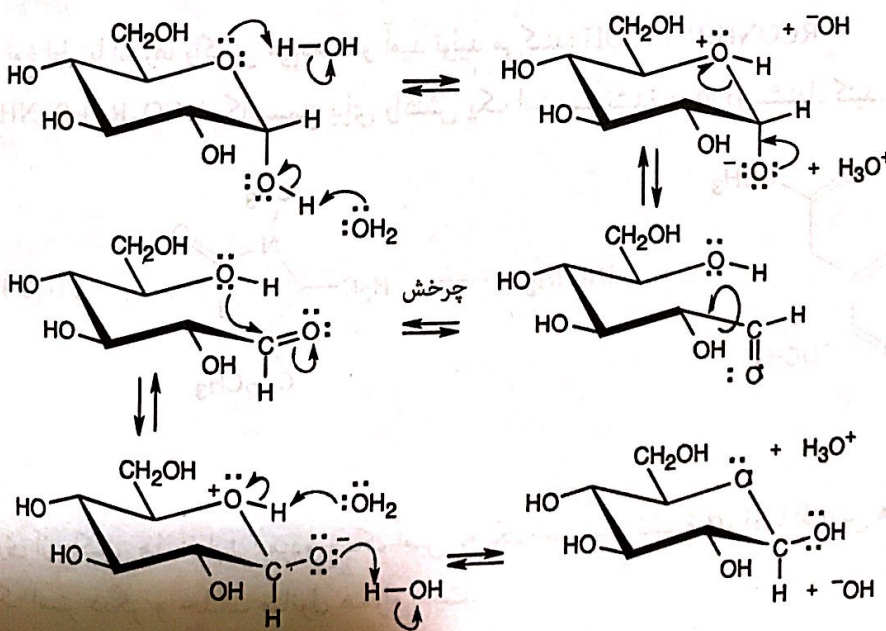
مسئله ۱۹-۷۲

هنگامی که بلورهای α -گلوکوز حاصل در آب حل می شوند، به آرامی ایزومری می شوند و β -گلوکوز تولید می کنند. مکانیسمی برای این ایزومری شدن پیشنهاد کنید.



پاسخ:

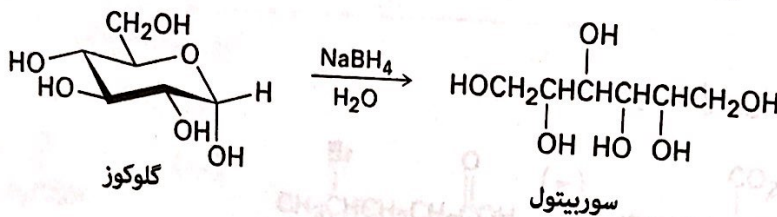
برای ساده سازی ساختار مولکولی، بسیاری از هیدروژن ها نشان داده نشده اند.



در این سری از مراحل تعادلی، حلقه همی‌استال α -گلوکوز باز می‌شود و آلدهید آزاد به دست می‌دهد. چرخش پیوند با تشکیل همی‌استال حلقوی β -گلوکوز همراه است. این واکنش به وسیله اسید و باز کاتالیز می‌شود.

مسئله ۱۹-۷۳

واکنش بین گلوکوز (مسئله ۱۹-۷۲) با NaBH_4 منجر به تشکیل سوربیتول می‌شود. پلی‌الکل سوربیتول به عنوان ماده افزودنی به غذا، کاربرد دارد. چگونگی انجام این واکنش را نشان دهید.



پاسخ:

آلدهید آزاد حاصل از گلوکوز (مسئله ۱۹-۶۸) به همان شیوه بیان شده در کتاب برای آلدهیدها، به پلی‌الکل سوربیتول کاهش می‌شود.

