

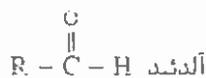
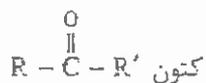
فصل هفتم

ترکیبات کربونیل

ترکیبات کربونیل

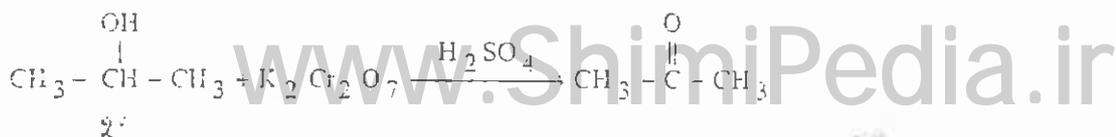
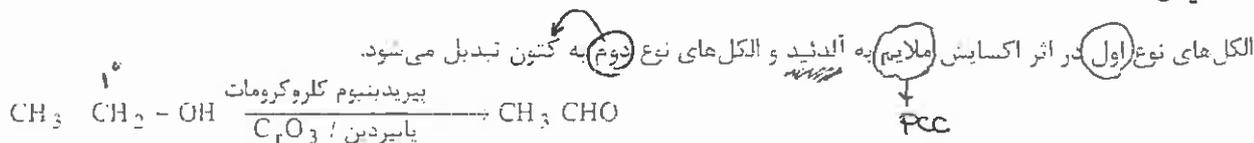
آلدئیدها و کتونها

این دسته ترکیبات دارای گروه عاملی کربونیل هستند.

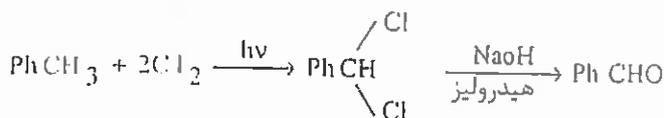
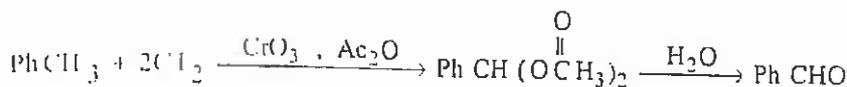
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$$


روش‌های تهیه آلدئیدها و کتونها

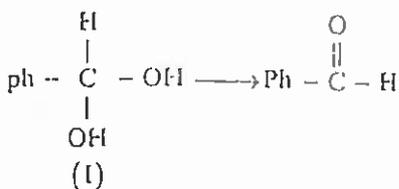
۱- اکسایش الکلها



۲- اکسایش متیل بنزنها:



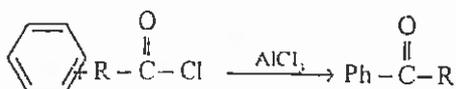
در این واکنش ابتدا حد واسطه I تشکیل می‌شود که



با از دست دادن آب به آلدئید تبدیل می‌گردد.

تذکره: می‌توان به جای سود از محلول CaCO_3 نیز استفاده کرد.

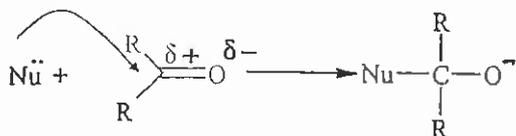
۳- تهیه کتون‌های آروماتیک



✓ آسیلاسیون فریدل کرافتس

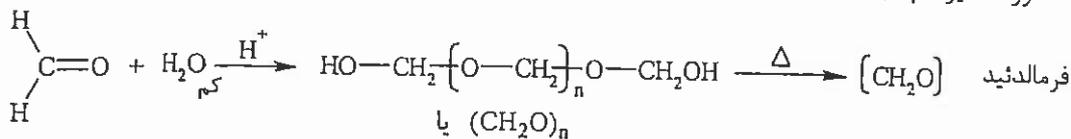
واکنش‌های آلدئیدها و کتون‌ها

واکنش‌های افزایشی به گروه کربونیل: گروه کربونیل مسطح است. از آن جایی که در آن اکسیژن کشنده الکترون است پس کربن دارای بار جزئی مثبت است و آمادگی حمله نوکلئوفیلی را دارد.

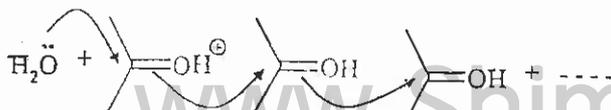


اگر Rها حجیم باشند و مزاحمت فضایی داشته باشیم سرعت واکنش کاهش می‌یابد. به همین دلیل سرعت واکنش‌های افزایش نوکلئوفیلی در آلدئیدها بیشتر از کتون‌ها است.

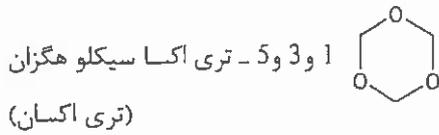
نکته: فرمالدئید در حضور مقادیر کم آب به پلیمر پلی فرمالدئید (پارافرمالددئید) تبدیل می‌شود.



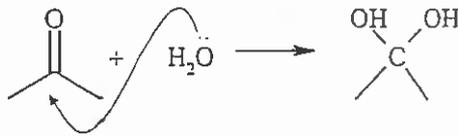
مکانسیم این واکنش به صورت



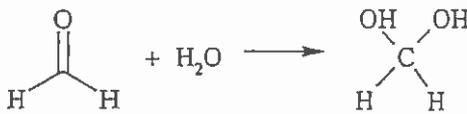
فرمالدئید را به صورت پارافرمالدئید و تری اکسان نیز نگهداری می کنند.



افزایش آب به گروه کربونیل:

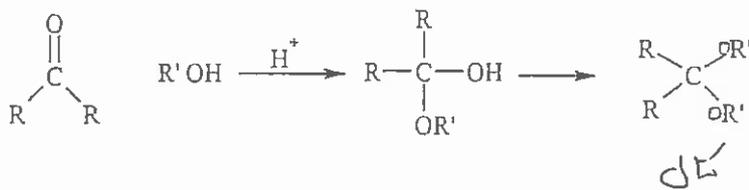
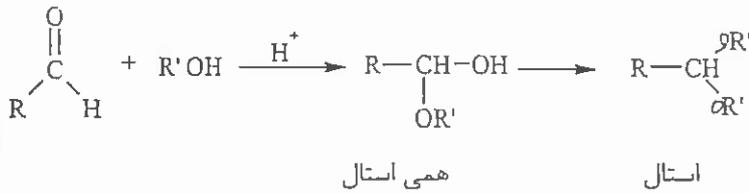


میزان درصد افزایش آب به ترکیبات کربونیل به مزاحمت فضایی اطراف گروه کربونیل بستگی دارد. به عنوان مثال فرمالدئید کاملاً با آب واکنش می دهد و آبپوشی شده است.

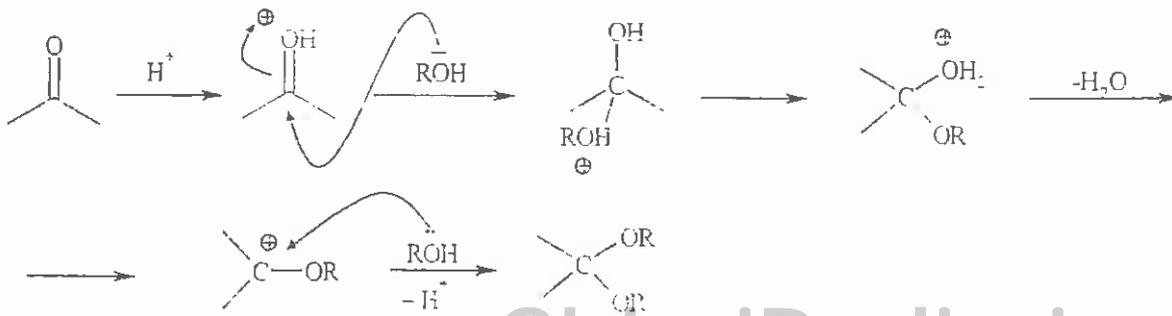


افزایش الکل ها به آلدئیدها و کتون ها:

افزایش الکل ها به ترکیبات کربونیل در واکنش های افزایشی مشکل است. زیرا گروه R متصل به OH در الکل حجیم است و باید از کاتالیزور اسیدی استفاده شود تا بار مثبت روی کربن کربونیل تشدید شود.



مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



کربوکاتیون پایدار

از گروه کتون در واکنش به دلیل وجود حوضم، نوزوالشی پایله است.

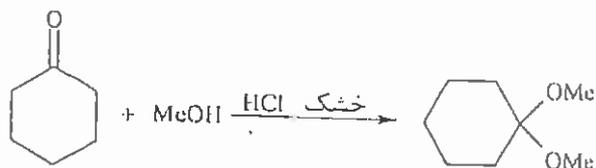


تمام آنها در لایه آخر خود ارایش هشت تایی دارند.

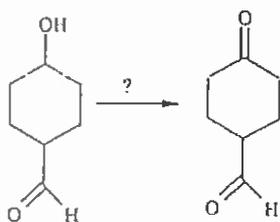
آن استالها و کتالها در محیط فلزی پایدارند. اما در محیطهای اسیدی همراه با آب به مواد اولیه هیدرولیز می شوند. بنابراین در تهیه آن‌ها اسید به کار رفته، باید خشک یا شده از واکنش را باید از محیط واکنش خارج کرد. در حضور آب و محیط اسیدی استال و کتال دوباره به ترکیب کربونیل اولیه هیدرولیز می شود.

۳- تشکیل کتال و استال راهی برای محافظت از گروه کربونیل آلدئید یا کتون است.

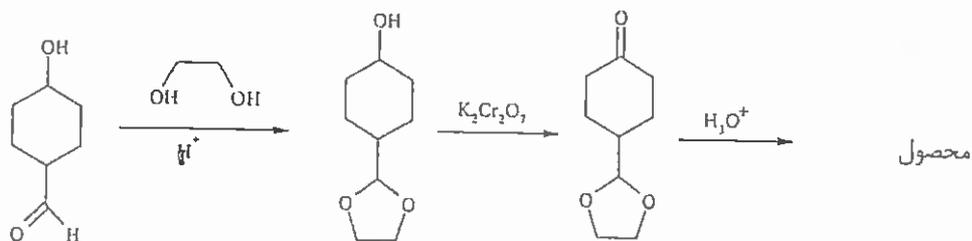
مثال :



تمرین : روتی برای تبدیل زیر پیشنهاد کنید.

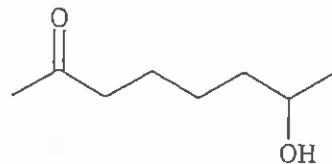
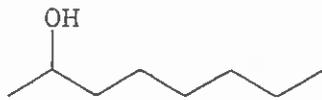
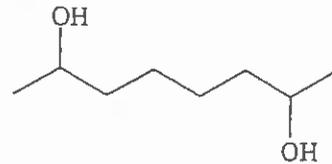
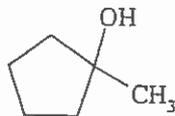
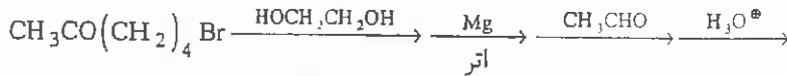


حل :

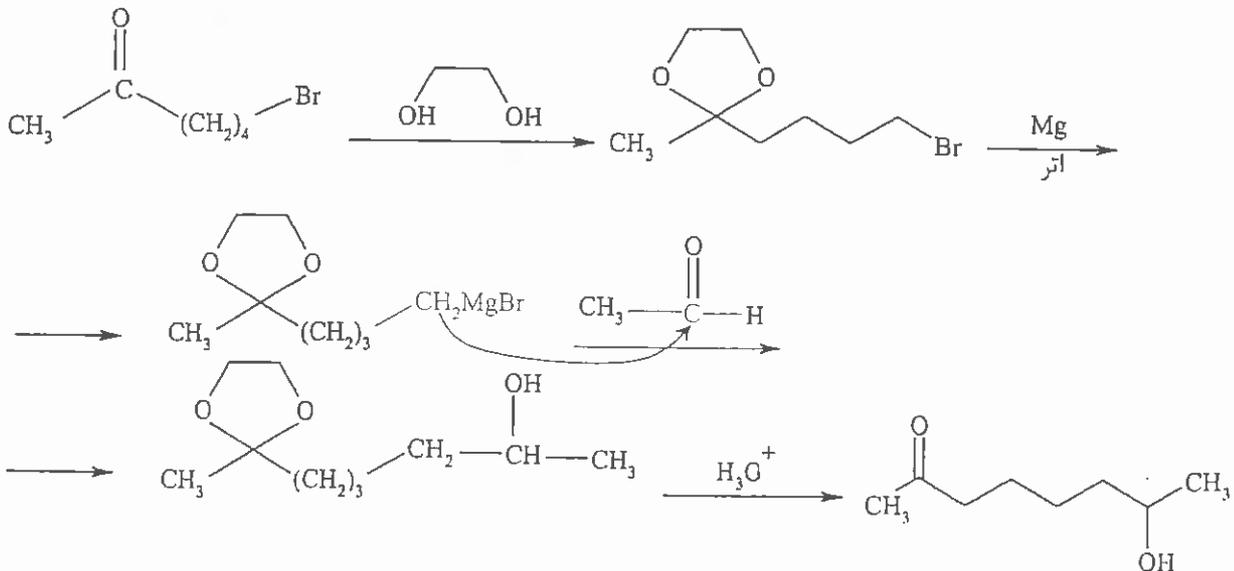


(ورودی ۷۴)

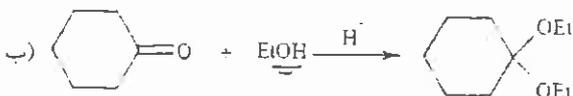
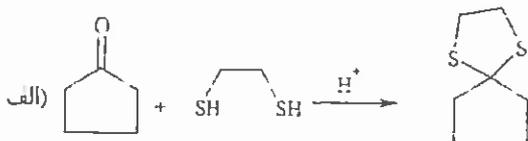
تمرین : محصول نهایی واکنش مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



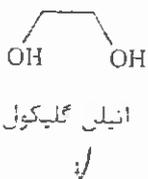
۴- استال ها به دلیل مزاحمت فضایی کمتر درآلندید، سریع تر از کتال تشکیل می شود.



تمرین : محصول واکنش های زیر چیست؟

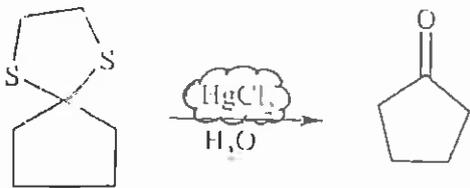
همیشه محصول کلی است.

۵- معمولاً برای محافظت آلدهیدها و کتون ها از انیلین گلیکول یا انان تیول استفاده می شود.



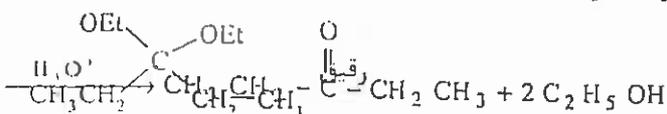
• صیغه نوشتن گوگرد درست است

تذکره: برای حفاظت ردایی و تبدیل استال به کربونیل مربوطه از کلرید جیوه استفاده می‌کند. زیرا استال بر اثر آب اسید می‌دهد.
 استال و با آن ترکیب باید آری می‌دهد.

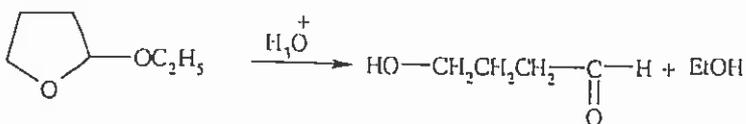


۶- در بین کتون‌های حلقوی سیکلوپنتانون سریع‌تر از بقیه تشکیل کتال می‌دهد.

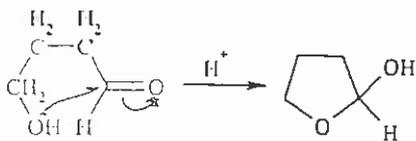
۷- استال‌ها و کتال‌ها در محیط اسیدی در حضور آب به مواد اولیه سازنده هیدرولیز می‌توند.



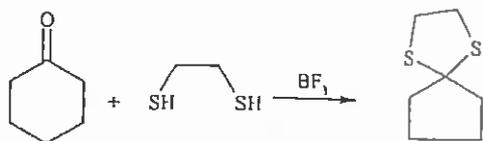
مثال:



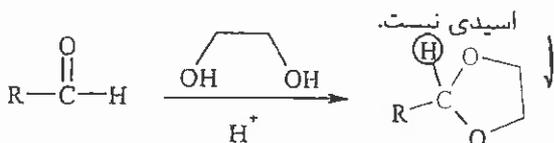
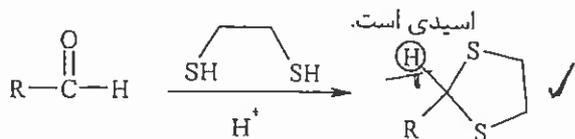
تذکره: ترکیبات با دو عامل الکل و کربونیل می‌توانند همی استال حلقوی پنج‌تایی یا شش‌تایی تشکیل دهند.



تذکره: به جای کاتالیزور H^+ می‌توان از اسید لوئیس نیز استفاده کرد.

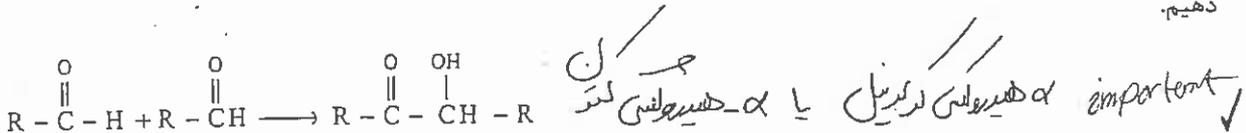


نکته: پروتون‌های آلدئیدی در تیواستال‌ها اسیدی‌تر از استال‌ها هستند.

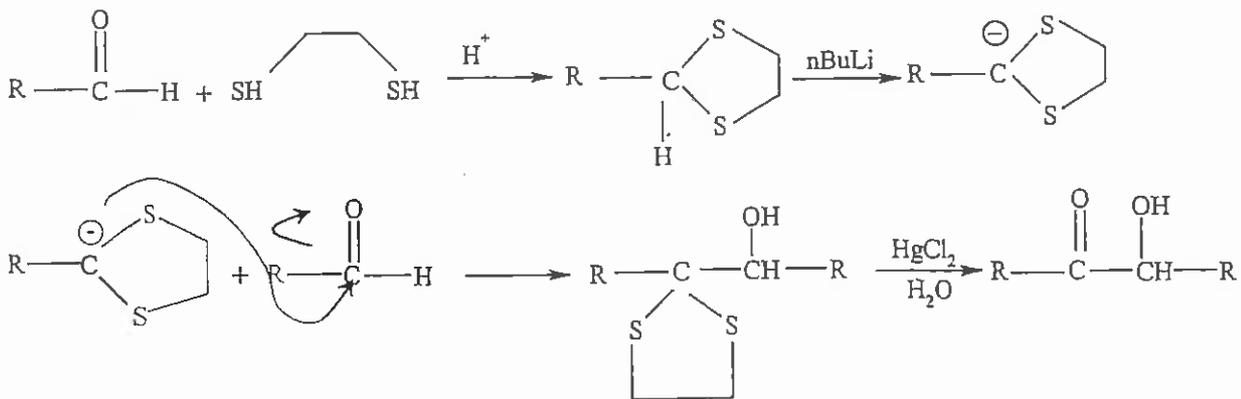


Very important!

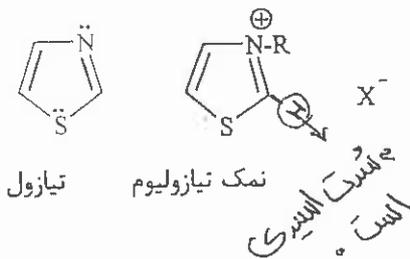
نکته: با توجه به این که تهیه آنیون آسیل ($R-C(=O):^-$) به طریق مستقیم یعنی جدا کردن هیدروژن آلدئیدی به صورت H^+ امکان پذیر نیست، از طریق تیواستال حاصل از آلدئید عمل می کنند. به عنوان مثال فرض کنید می خواهیم واکنش زیر را انجام دهیم.



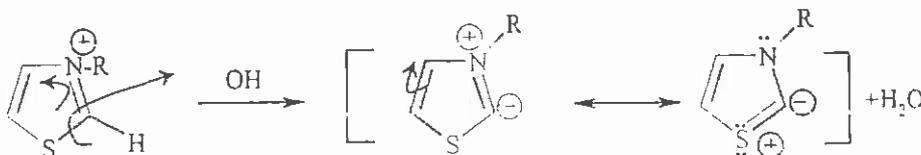
به طور مستقیم امکان پذیر نیست باید از روش زیر عمل کنیم:



همین عمل را می توان با استفاده از نمک های تiazولیوم نیز انجام داد. این نمک ها از آلکیل دار کردن نیتروژن تiazول حاصل می شوند.



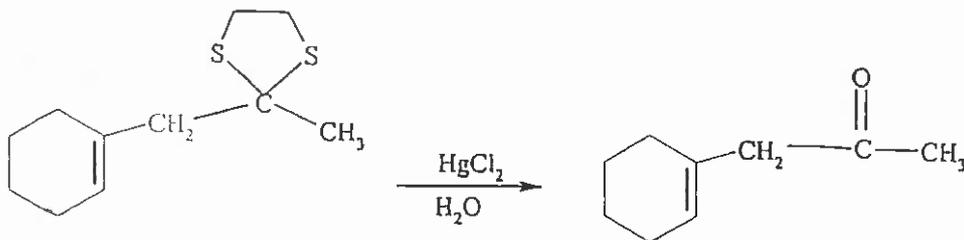
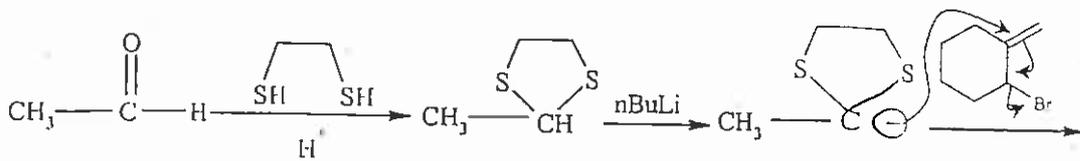
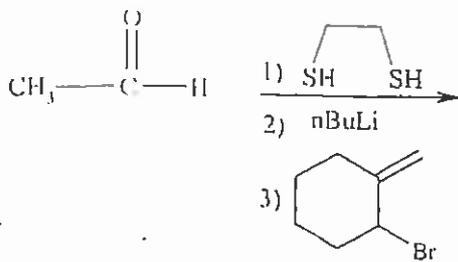
در نمک ها تiazولیوم پروتون بین دو هترواتم اسیدی



در حضور نمک های تiazولیوم آلدئیدها به α - هیدروکسی کتون ها تبدیل می شود مثال:

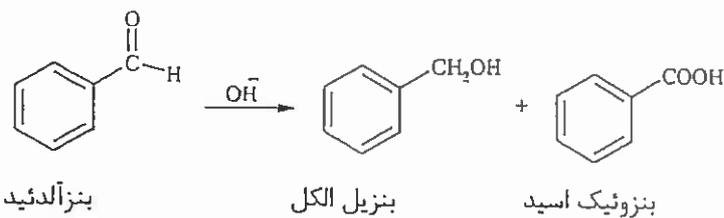


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟ ✓

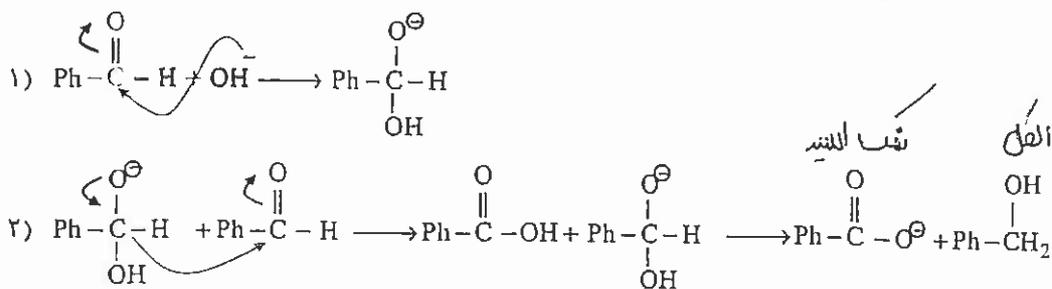


واکنش کانیزارو

آلدهای که هیدروژن α ندارند در محیط قلیایی قوی (OH^-) دچار یک واکنش خود اکسایش - کاهش می‌شوند و یک الکل و اسید از جنس همان آلدهید ایجاد می‌کنند.

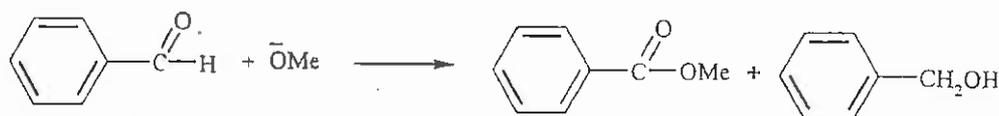
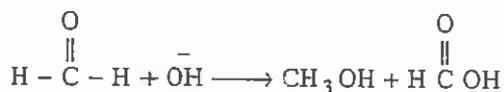


مکانیسم این واکنش در ابتدا شامل افزایش نوکلئوفیکی OH^- به کربن کربونیل است:



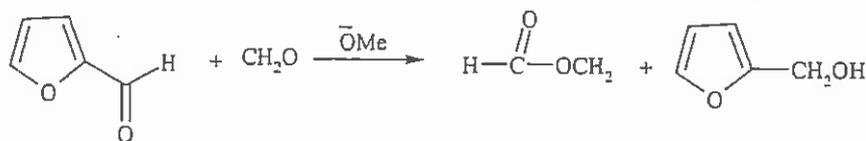
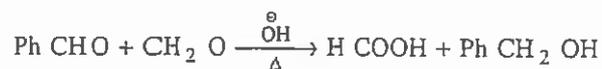
نکته : بازهایی مانند OH^- ، EtO^- و MeO^- می‌توانند برای این واکنش به کار روند.

مثال :



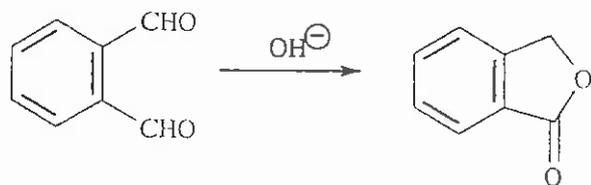
تذکره ، اگر به جای OH^- از OR^- استفاده شود محصول واکنش یک استروالکل است.

واکنش کانیزارو متقاطع: اگر دو آلدئید متفاوت که هیدروژن α ندارند، با هم مخلوط کنیم و با سود حرارت دهیم، چهار محصول متفاوت حاصل می‌شود. ولی اگر یکی از آلدئید فرمالدئید باشد، به دلیل ممانعت فضایی کمتر OH^- ابتدا به کربن کربونیل فرمالدئید حمله می‌کند و همیشه فرمالدئید به فرمیک اسید اکسید می‌شود. به چنین واکنشی کانیزارو متقاطع گفته می‌شود.



متیل فرمات

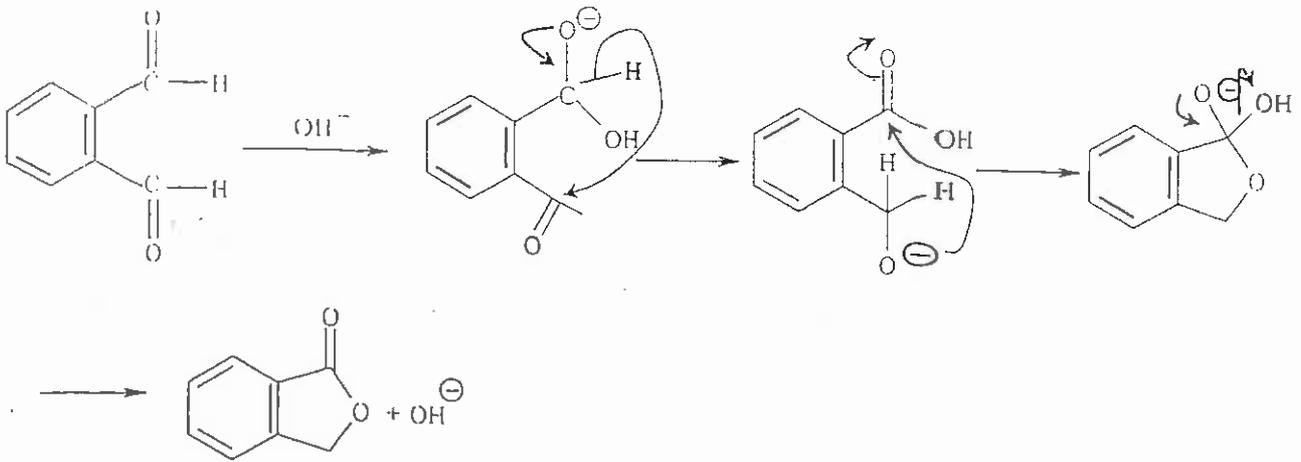
(ورودی ۶۹)



تمرین : واکنش مقابل از کدام دسته است؟

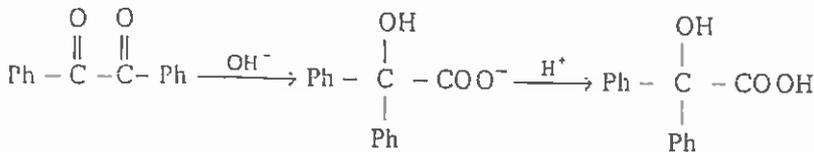
- (۱) تراکم کلایزن
- (۲) تراکم آلدولی
- (۳) واکنش کانیزارو
- (۴) واکنش هافمن

حل : نرزه ۳ صحیح می باشد.

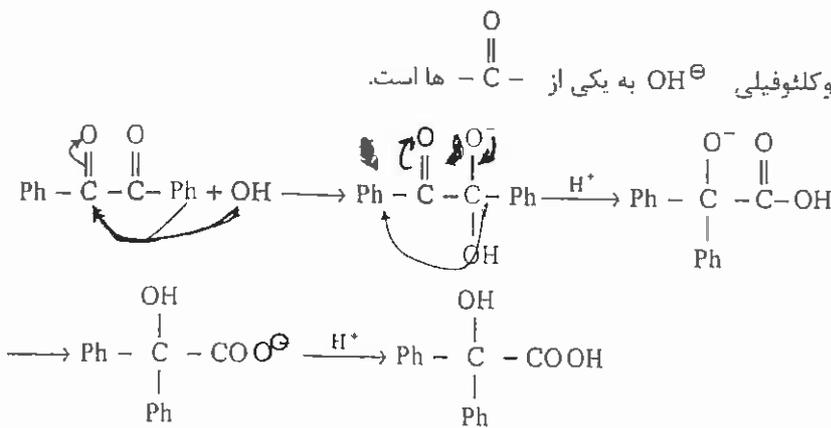


نوآرایی بنزیلیک

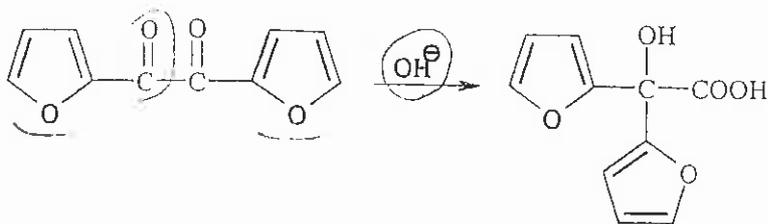
α - دی کتون ها (ترکیبات با دو گروه کربونیل کنار هم) در محیط قلیایی دچار نوآرایی بنزیلیک می شوند.



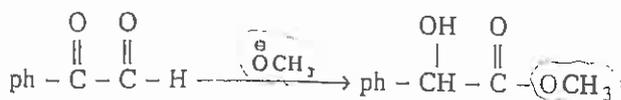
مکانیسم این واکنش در ابتدا شامل افزایش نوکلئوفیلی OH^- به یکی از $-\text{C}-$ ها است.



مثال :

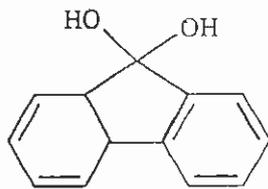
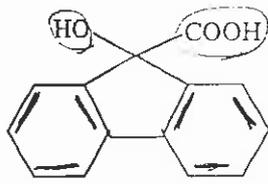
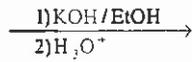
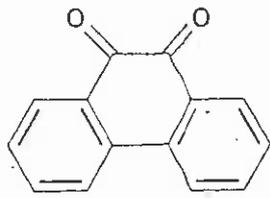


اسفند ماربرای تهیه موز میوه که در آن قند کم است و چربی کم و پروتئین زیاد است و به همین دلیل در رژیم های لاغری و دیابت بسیار مفید است.

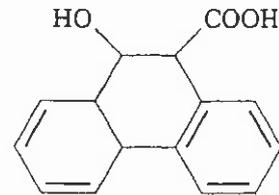
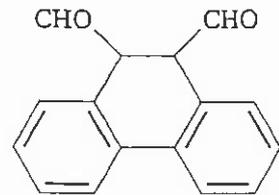


α-کتون

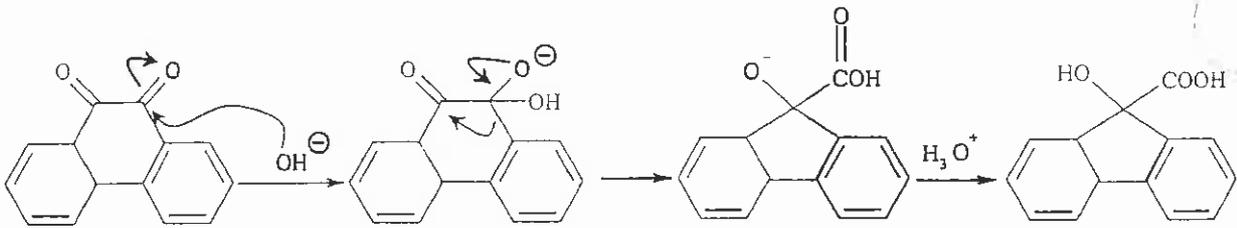
(ورودی ۶۹)



تمرین : محصول واکنش مقابل چیست؟

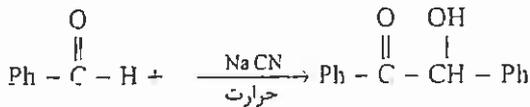


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

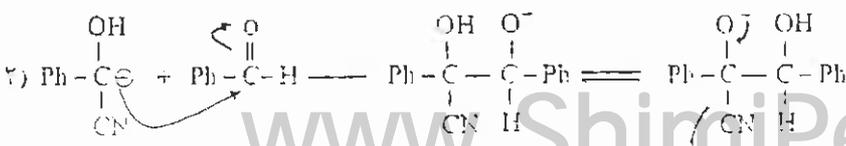
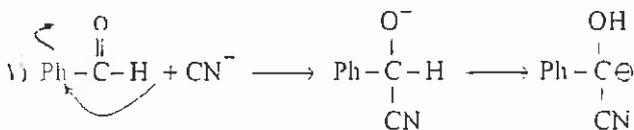


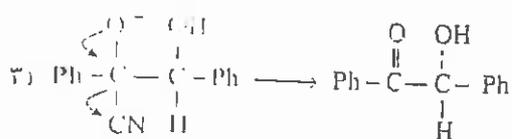
تراکم بنزوئین

اگر آلدئیدهای آروماتیک مثل بنزالدئید را در حضور مقادیر کاتالیزوری NaCN در حرارت دهید تراکم بنزوئین صورت می گیرد:

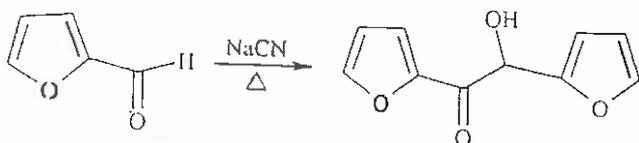


مکانسم این واکنش نیز در ابتدا شامل افزایش نوکلئوفیلی CN^- به کربونیل بنزالدئید است.





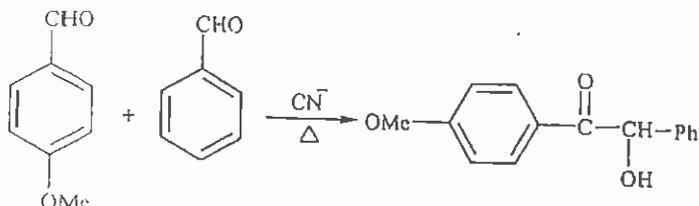
مثال :



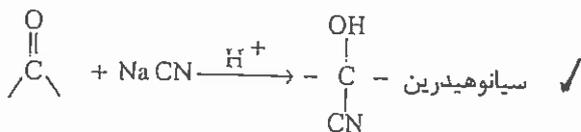
نکات:

- ۱- CN^\ominus در نقش کاتالیزور در این واکنش حضور دارد.
- ۲- اگر (دو) آلدئید متفاوت در محیط حضور داشته باشند، CN^\ominus (ابتدا) به آلدئیدی اضافه می‌شود که در موقعیت ارتو یا پارا گروه

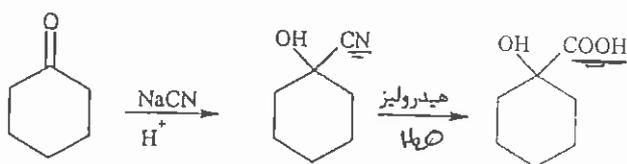
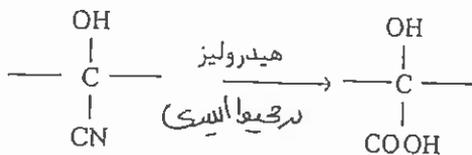
الکترون دهنده داشته باشد.



افزایش ترکیبات سیانیدی به گروه کربونیل در محیط اسیدی

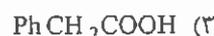
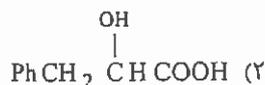
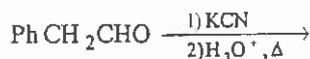


نکته : سیانو هیدرین‌ها در اثر هیدرولیز به α - هیدروکسی اسیدها تبدیل می‌شوند.

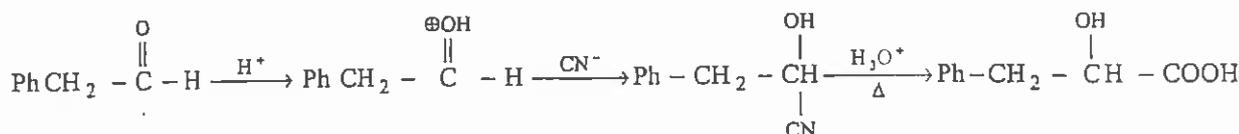


(ورودی ۷۶)

تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

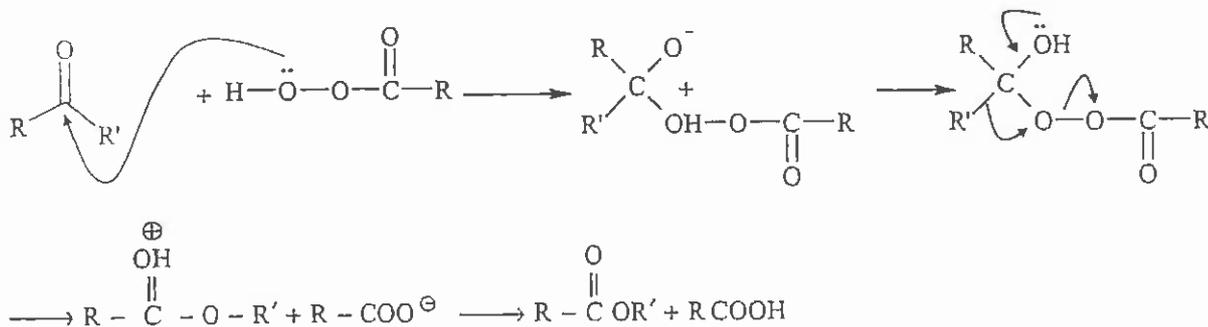


واکنش بایر ویلیگر ✓

در این واکنش آلدئیدها و کتون‌ها در حضور پر اسید تبدیل به استر یا اسید می شوند.

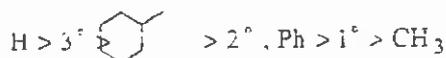


مکانیسم این واکنش شامل حمله نوکلئوفیل اکسیژن پراسید به گروه کربونیل است:



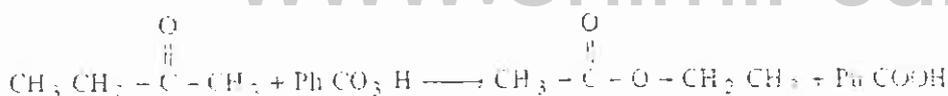
نکات:

۱- ترتیب مهاجرت گروه R' در این واکنش به صورت زیر است

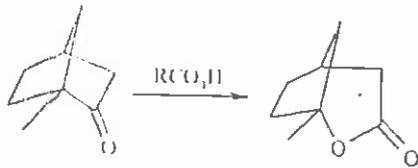
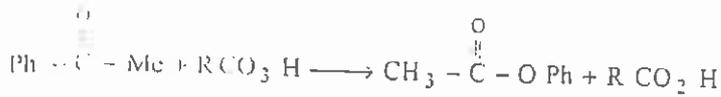


۲- در واکنش بایرویلیگر، اگر کربن مهاجرت کننده کایرال باشد، مهاجرت با حفظ کنفیگوراسیون همراه است.

مثال :



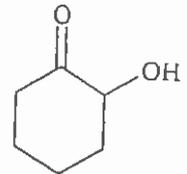
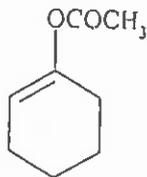
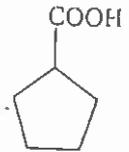
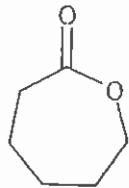
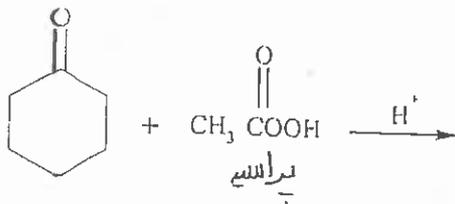
وا ۵



(ورودی ۷۴)

تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟

وا ۶

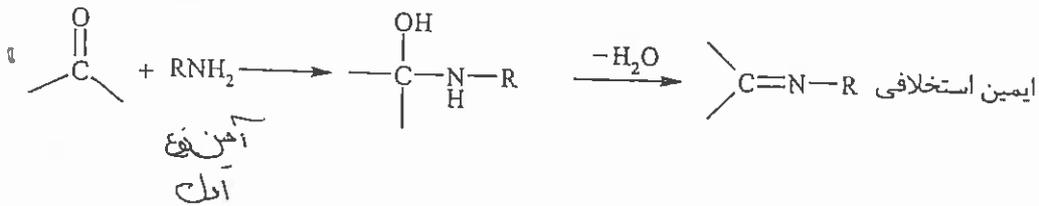
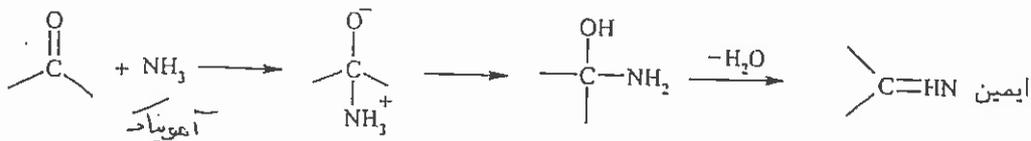


وا ۷

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

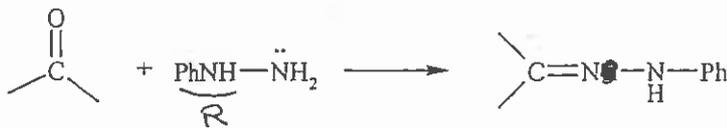
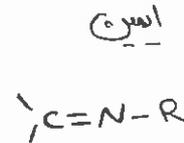
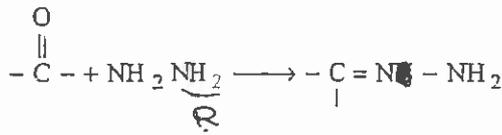
واکنش آلدئیدها و کتونها با آمونیاک و آمین های نوع اول:

از افزایش نوکلئوفیلی آمونیاک و آمین نوع اول بر آلدئیدها و کتونها ایمین حاصل می شود.



۱۲

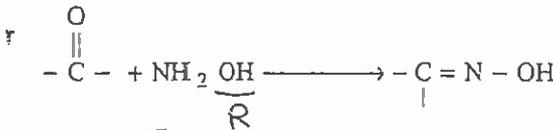
واکنش آلدئیدها و کتون‌ها با هیدرازین و فنیل هیدرازین:



مثال: آمین فنیل

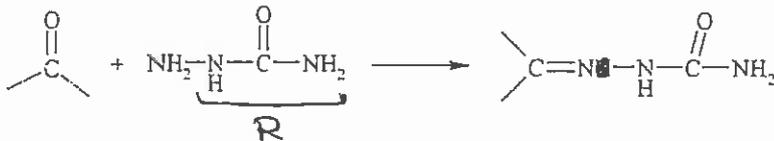
واکنش آلدئیدها و کتون‌ها با هیدروکسیل آمین:

از افزایش نوکلئوفیلی هیدروکسیل آمین بر ترکیبات کربونیل اکسیم‌ها حاصل می‌شود.



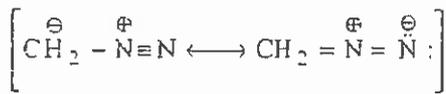
مثال: آمین فنیل

واکنش آلدئیدها و کتون‌ها با سیمی کاربازید:

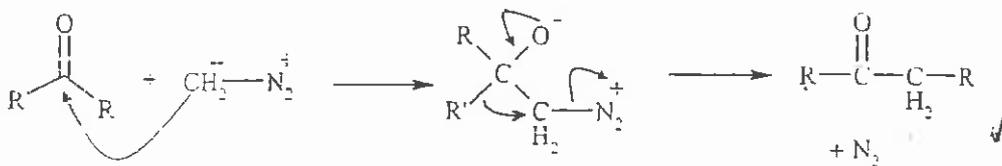


افزایش دی‌آزومتان به آلدئیدها و کتون‌ها: (افزایش یک لوله CH_2 به ترکیب)

دی‌آزومتان ترکیبی به ساختار $\overset{+}{C}H_2 - \overset{-}{N} \equiv N$ است که دو فرم رزونانسی دارد:



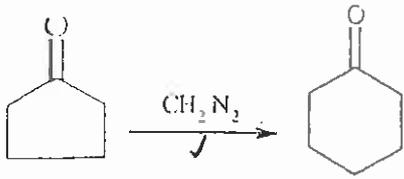
و می‌تواند به آلدئیدها و کتون‌ها افزایش نوکلئوفیلی انجام دهد.



نکته: محصول زیر نیز می‌تواند به عنوان محصول فرعی تشکیل شود.

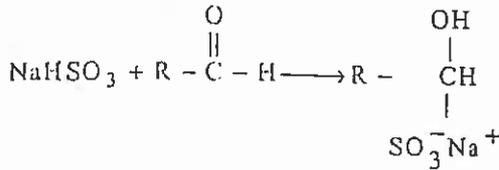


مثال :



ری آرمان + تریپیل
 اتمالین بد کرده و ملاک هم کرده تریپیل

افزایش سدیم هیدروژن سولفیت بر آلدئیدها و کتونها:



سدیم هیدروژن سولفیت (سدیم) رسوب سفید

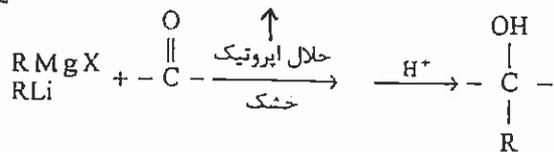
بی سولفیت

کتونها با این واکنشگر واکنش نمی دهند.

نکته : این واکنش روشی برای جدا کردن آلدئیدها از کتونها است.

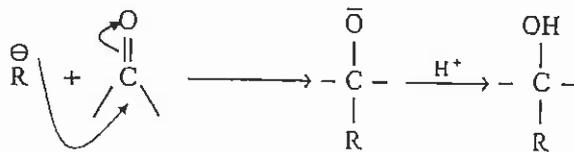
افزایش معرف گرینیارد و RLi بر آلدئیدها و کتونها:

وجود پروتون الیسی واکنش دینار را حذف می کند

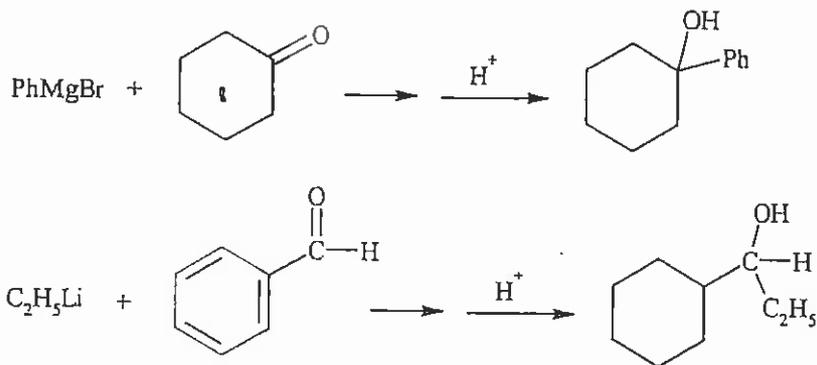


هم ضیف الیسی
 واکنش پروتون

مکانیسم واکنش به صورت زیر است:

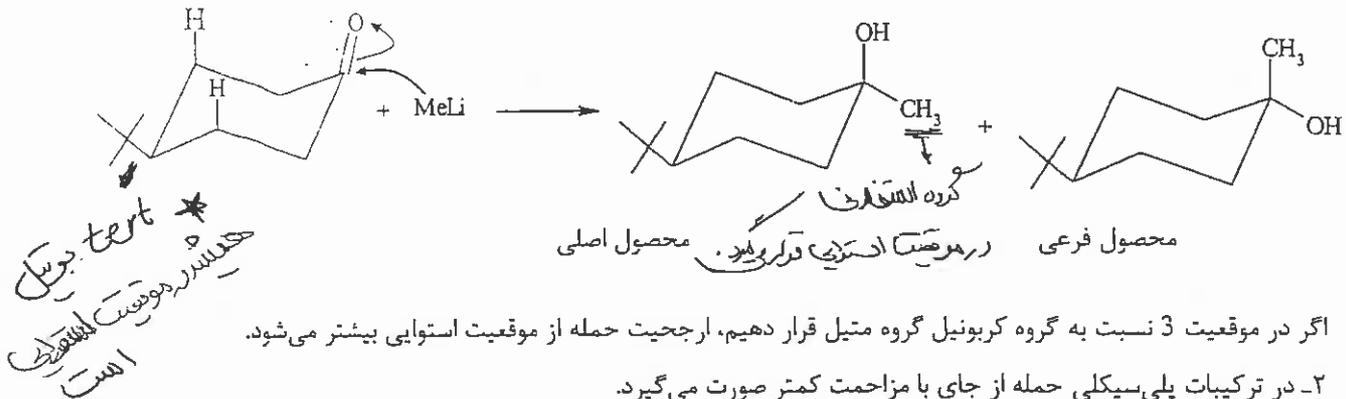


مثال :

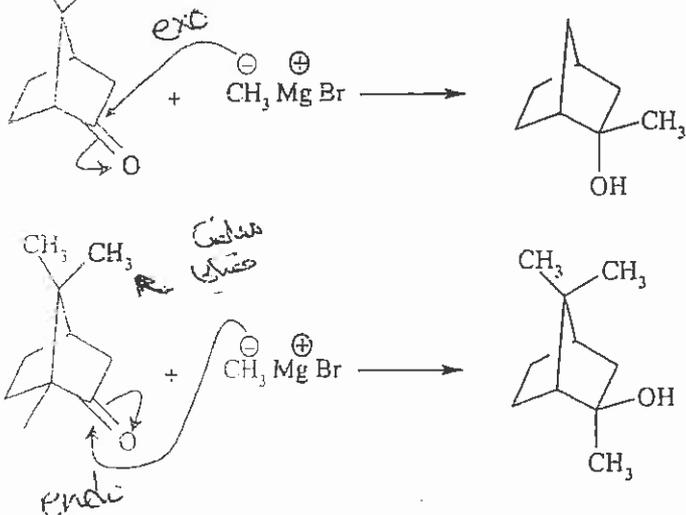


نکات:

۱- در واکنش معرف گرینارد با سیکلوهگزانون افزایش از سمتی صورت می‌گیرد که برهم کنش‌های 1 و 3 در محصول حداقل باشد. یعنی افزایش از سمت استوایی ارجح است.



۲- در ترکیبات پلی‌سیکلی حمله از جای با مزاحمت کمتر صورت می‌گیرد.



۳- ترکیبات آلی فلزی مس R_2CuLi و آلی فلزی کادمیم R_2Cd قادر به افزایش نوکلئوفیلی به آلدئیدها و کتون‌ها نیستند.

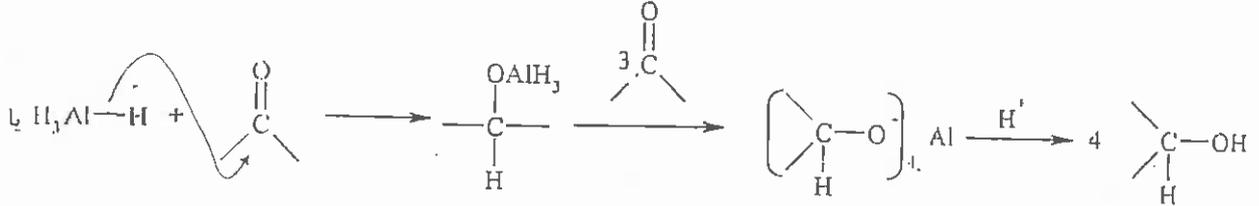
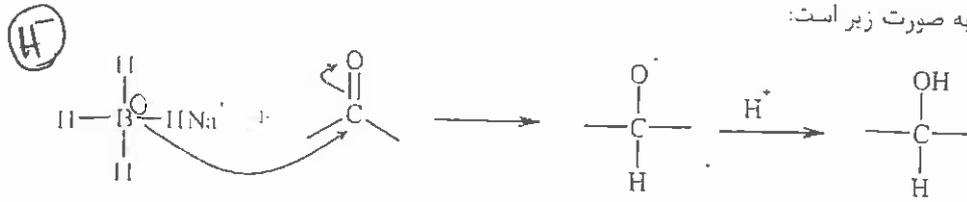
واکنش آلدئیدها و کتون‌ها با واکنشگرهای احیاء کننده:

واکنشگرهای مورد استفاده عبارتند از لیتیم آلومینیم هیدرید ($LiAlH_4$) و سدیم بورهیدرید ($NaBH_4$)

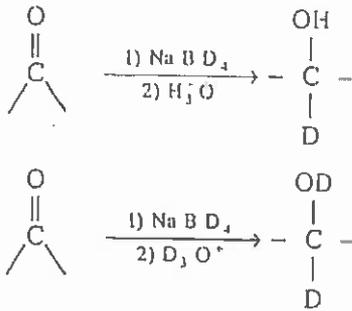
لیتیم آلومینیم هیدرید در حلال اپروتیک خشک استفاده می‌شود و می‌تواند بسیاری از ترکیبات مثل آلدئیدها، کتون‌ها، استرها، اسیدها و آمیدها، نیتروها، الکن‌ها را احیاء کند. ولی سدیم بورهیدرید احیاکننده متوسطی است و آلدئیدها و کتون‌ها را به راحتی احیاء می‌کند. هر دو این واکنشگرها چهاریون هیدرید H^- را برای حمله نوکلئوفیلی به گروه کربونیل فراهم می‌کنند.



مکانیسم احیا توسط این واکنش‌ها به صورت زیر است:

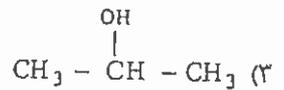
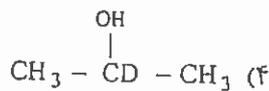
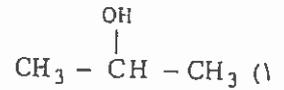
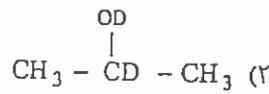
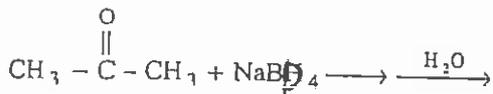


مثال :

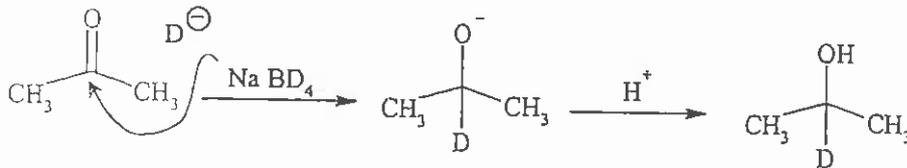


(ورودی ۶۸)

تمرین : محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟



حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



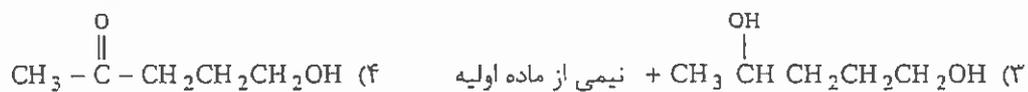
نکات:

۱- $\text{LiAlH}(\text{OR})_3$ نیز مانند LiAlH_4 عمل می‌کند ولی فقط یک یون هیدرید تولید می‌کند.

۲- اگر در ترکیب هم عامل آلدئیدی و هم عامل کتونی وجود داشته باشد، عامل آلدئیدی زودتر احیا می‌شود. زیرا ممانعت فضایی در اطراف عامل آلدئیدی کمتر افزایش نوکلئوفیلی به آن سریع‌تر است.



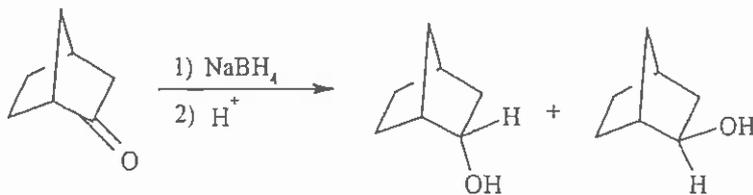
تمرین : محصول عمده واکنش $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ با یک مول NaBH_4 (ورودی ۶۸ و ۷۳):



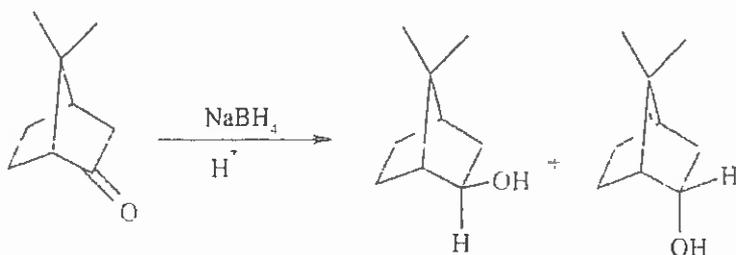
حل : گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

آلدئیدها به دلیل ممانعت فضایی کمتر راحت‌تر از کتون‌ها احیا می‌شوند.

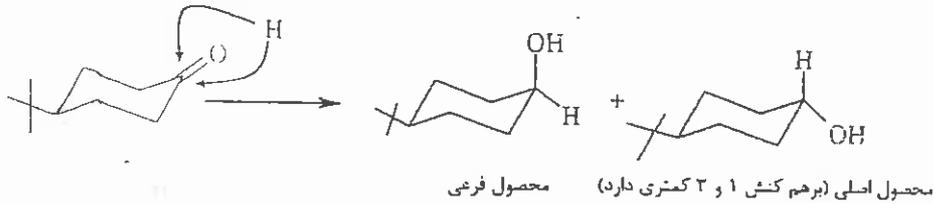
۳- معرف احیاکننده همیشه از سمت با ممانعت فضایی کمتر (یعنی خلوت‌تر) به ترکیبات کربونیل اضافه می‌شود.



تذکر : دو محصولی نسبت به هم دیاسترئومر هستند.

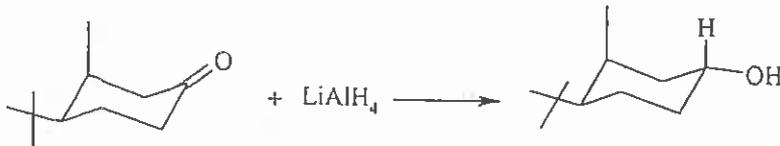


۳- در مورد افزایش H^+ به سیکلوهگزانون افزایش از سمتی صورت می‌گیرد که محصول حاصل برهم کنش ۱ و ۳ کمتری داشته باشد.

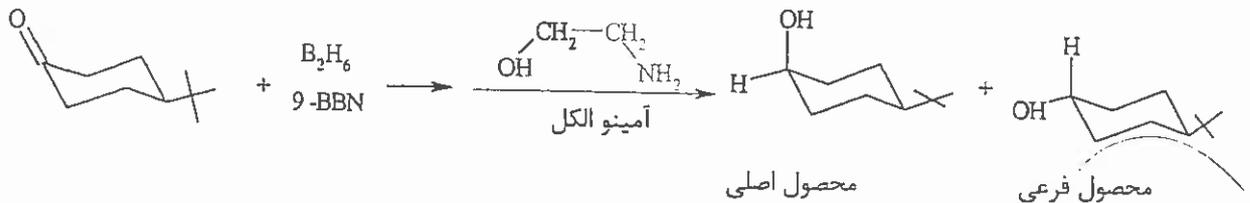


تذکره: دو محصول نسبت به هم دیاسترنومر هستند و واکنش فضاگزین است.

تمرین: محصول واکنش زیر چیست؟



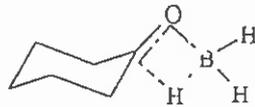
* ولی اگر از B_2H_6 یا $(BH_3)_2$ یا 9-BBN به عنوان واکنشگر احیاکننده استفاده کنیم نسبت محصولات گفته شده برعکس می‌گردد.



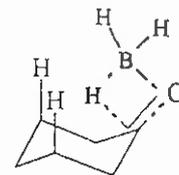
علت: در مورد $LiAlH_4$ یا $NaBH_4$ عامل افزایش H^+ است ولی در مورد B_2H_6 بور ابتدا به عنوان اسید لوئیس جفت

الکترون غیرپیوندی اکسیژن را می‌گیرد و سپس H^+ مهاجرت می‌کند.

یعنی از حد واسطه زیر عبور می‌کند و این حد واسطه در جایی تشکیل می‌شود که ممانعت فضایی حداقل باشد.



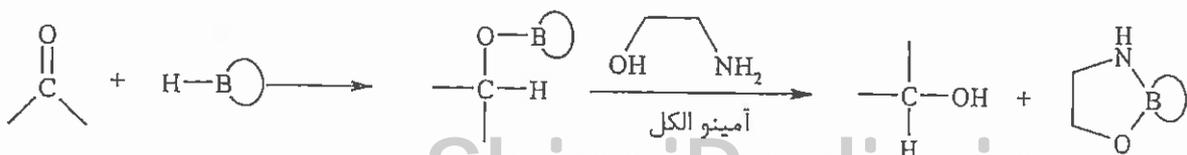
ازدحام فضایی کمتر. در نتیجه حمله H^+ از موفقیت استوایی صورت می‌گیرد



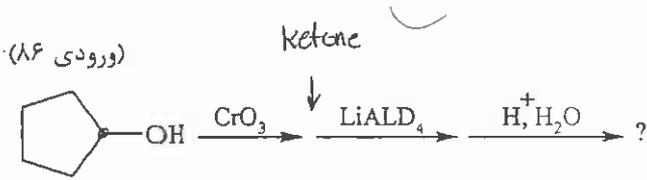
بین کمپلکس ایجاد شده و هیدروژن‌های محوری

برهمکنش ناپایدارکننده ۱ و ۳ ایجاد شده است.

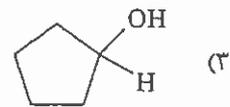
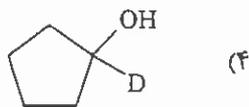
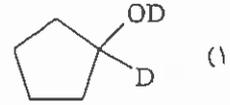
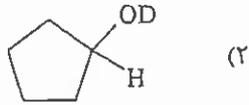
تذکره: نقش آمینو الکل جدا کردن الکوکی از بور است.



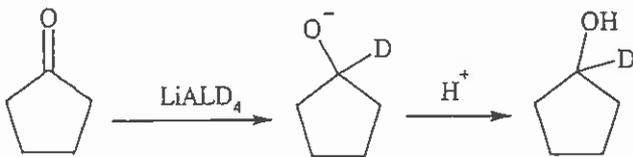
تمرین : محصول نهایی واکنش زیر چیست؟



الکول نوع ۲°



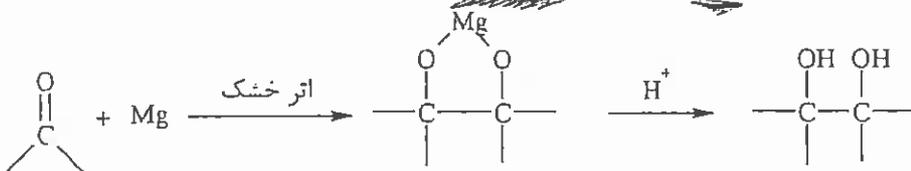
حل : ابتدا CrO_3 الکل را به کتون اکسید می کند C1CCC(=O)C1 سپس با LiAlD_4 احیا می شود و با H^+ تبدیل به الکل می شود.



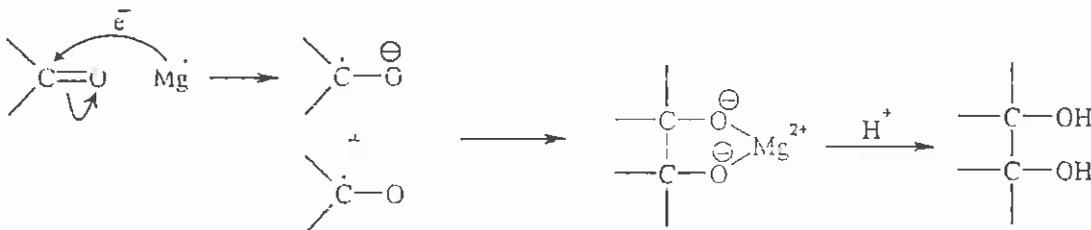
و گزینه ۴ صحیح می باشد.

واکنش پیناکول

آلدئیدها و کتون ها در حضور فلز منیزیم در حلال اپروتیک خشک به دی ال متقارن تبدیل می شوند.



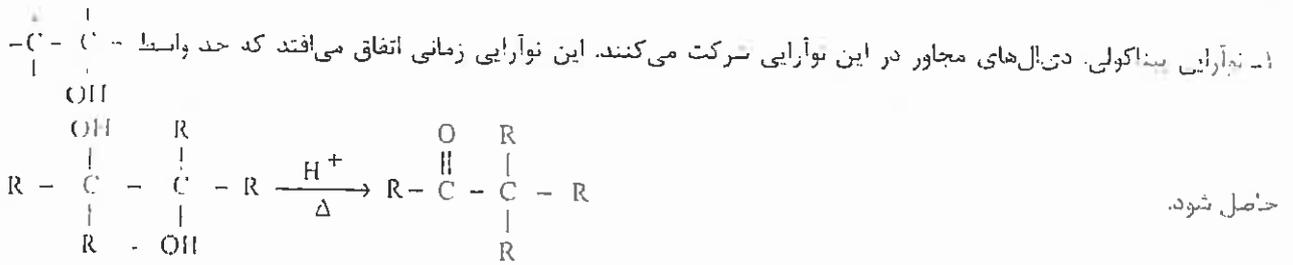
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



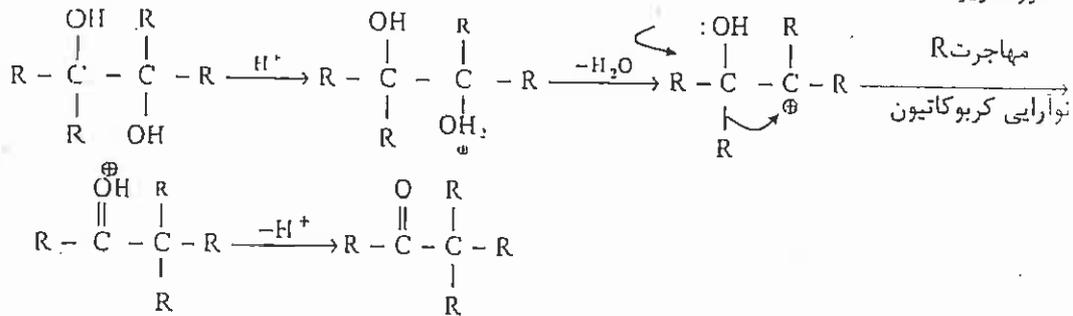
مثال



پراکنش‌های دی‌ال‌ها

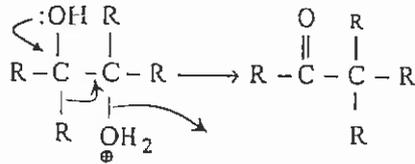


سکانسیم این واکنش به صورت زیر است:



کربوکاتیون پایدار

اعتقاد بر این است که خروج گروه ترک‌کننده و مهاجرت هم‌زمان است.



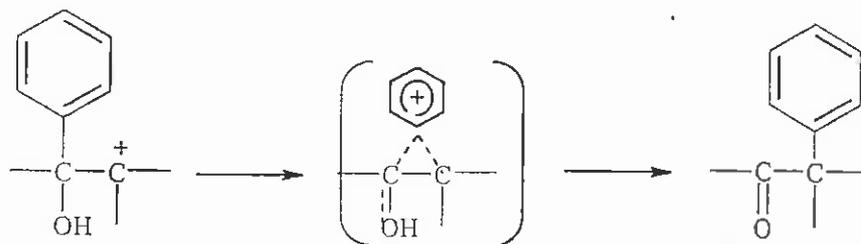
نکات:

۱- حدواسطه مهم این نوآرایی $-\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-$ است.

۲- کربوکاتیون ابتدا درجایی تشکیل می‌شود که پایدارتر باشد.

۳- گروهی که مهاجرت می‌کند نسبت به گروه ترک‌کننده آنتی است.

۴- ترتیب مهاجرت گروه‌ها به صورت: $Ph > H > R$ است. این ترتیب را می‌توان با حالت گذار واکنش توجیه کرد. اگر در حالت گذار کربن مهاجرت‌کننده بتواند چهار ظرفیت کربن را حفظ کند، انرژی اکتیواسیون کمتر از زمانی است که ظرفیت کربن بیشتر از چهارمی‌شود. در نتیجه در زمانی که ظرفیت کربن بیشتر از چهار است مهاجرت به کندی صورت می‌گیرد. حالت گذارها به صورت زیر است:



کربن مهاجرت‌کننده چهار ظرفیت دارد

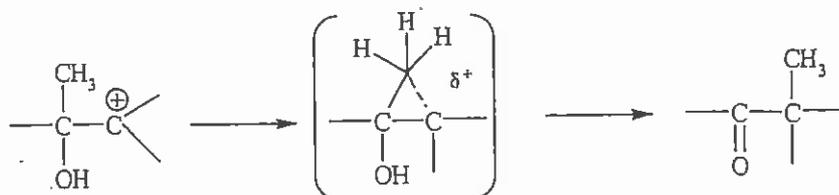
و حالت گذار پایدار است.

حلقه
سرع
گروه

الف

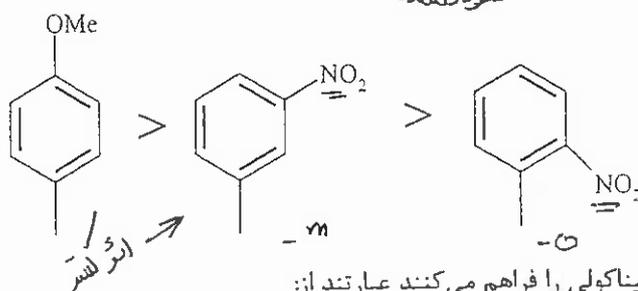
تمرین

حل



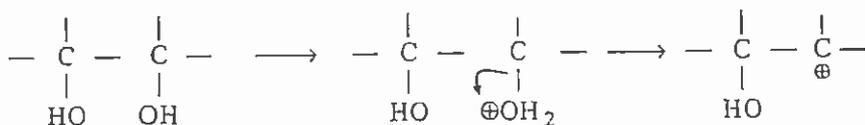
کربن مهاجرت کننده پنج ظرفیت دارد
پس حالت گذار ناپایدار است.

از آنجایی که در حالت گذار، در روی حلقه بار مثبت در حال شکل گیری است، اگر گروه‌های الکترون دهنده در موقعیت ارتو و پارا حلقه فنیل باشد بار مثبت را پایدارتر می‌کند و سرعت مهاجرت افزایش می‌یابد. وجود گروه‌های الکترون کشنده در موقعیت ارتو یا پارا سرعت مهاجرت را (کاهش) می‌دهد. موقعیت متا به اندازه موقعیت‌های ارتو و پارا اثر ندارد. به عنوان مثال ترتیب سرعت مهاجرت گروه‌های فنیل زیر به صورت نشان داده شده است.



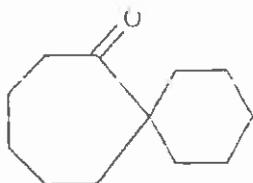
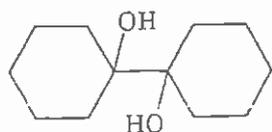
۵- ترکیباتی که حدوسط نوآرایی بیناکولی را فراهم می‌کنند عبارتند از:

الف) دی‌ال‌های مجاور هم



(ورودی ۲۲)

تمرین : محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



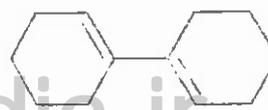
(۲)



(۱)

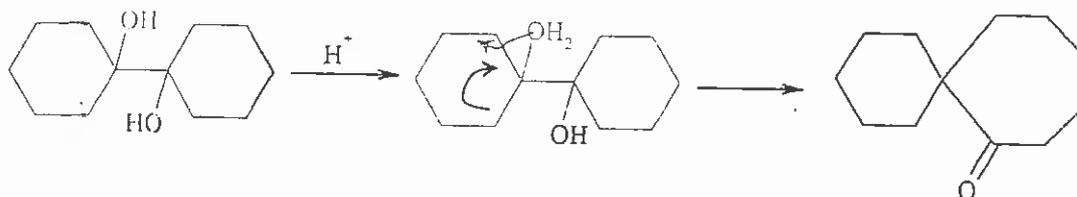


(۴)

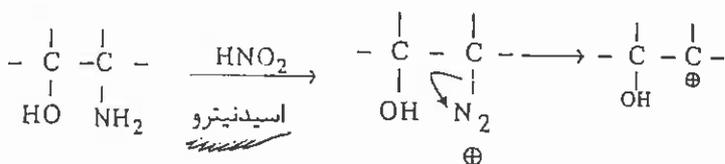


(۳)

نوآرایی پیناکولی به صورت زیر انجام می‌شود:

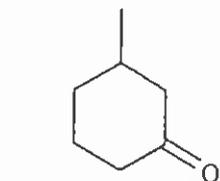
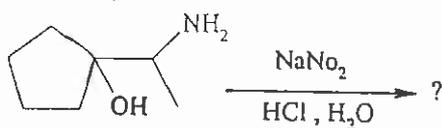


ب) آمینوالکل‌های نوع اول

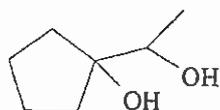


(ورودی ۷۰)

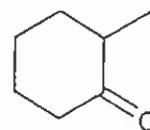
تمرین : محصول واکنش زیر کدام است؟



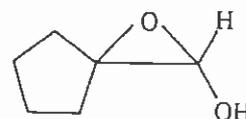
(۲)



(۴)



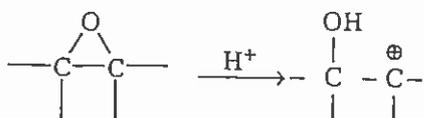
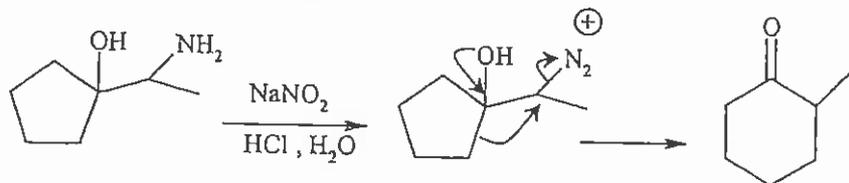
(۱)



(۳)

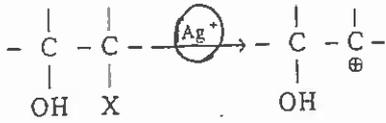
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

نوآرایی پیناکولی

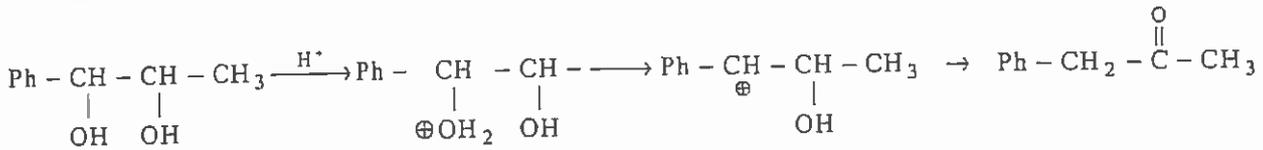


ج) اپوکسیدها

(د) هالوهیدرین‌ها

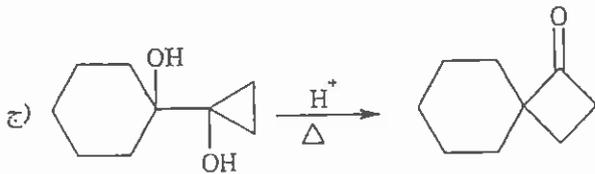
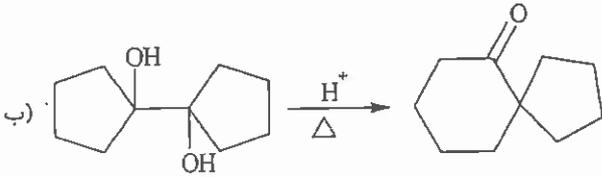
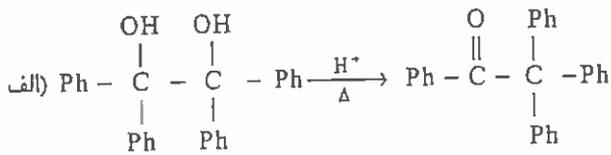


مثال :

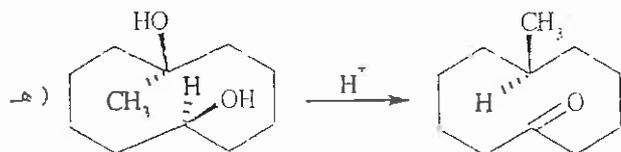
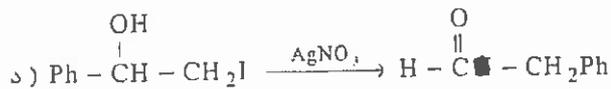


نکته : کربوکاتیون بنزلی پایدارتر است.

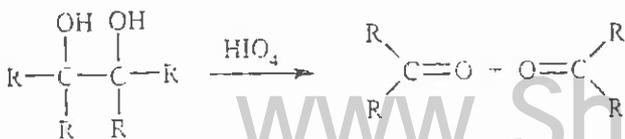
تمرین ۱ : محصول واکنش‌های زیر چیست؟

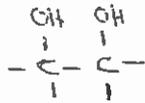


تذکر مهم: در نوآرایی بیناکولی ابتدا مشخص کنید کربوکاتیون کجا تشکیل می‌شود.



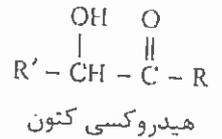
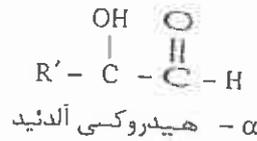
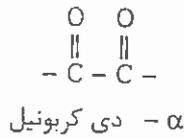
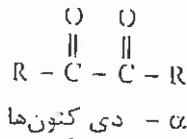
۲- واکنش دی‌ال‌های مجاور با یریدیک اسید (HIO_4)





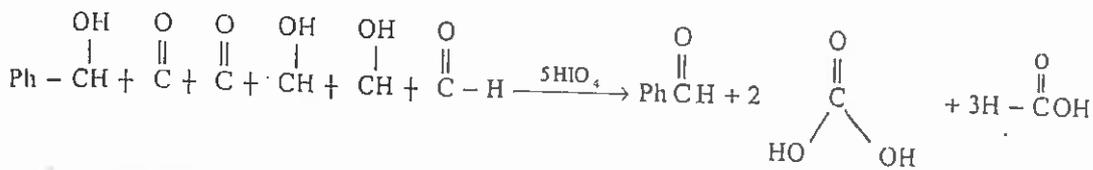
نکات: "لایب به حکم خط در مرتبه α "

۱- علاوه بر دی‌ال‌های مجاور α - هیدروکسی کتون‌ها، α - هیدروکسی آلدئیدها و α - دی‌کتون‌ها نیز در این واکنش شرکت می‌کنند.

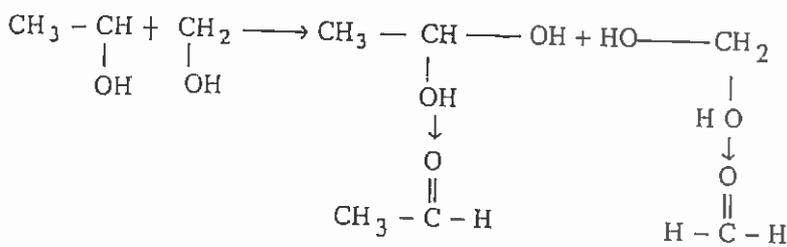
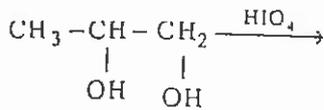


۲- به اندازه تعداد پیوندهای که شکسته می‌شود HIO_4 مصرف می‌شود.

مثال:

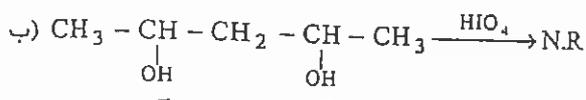
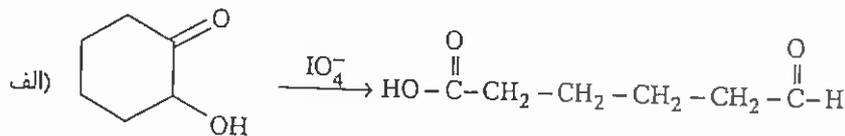


تذکره: برای به دست آوردن محصول، پیوند بین دی‌ال یا دی‌کتون مجاور را می‌شکنیم و به ازای هر شکست یک OH قرار می‌دهیم. وقتی دو یا سه OH روی یک کربن باشد آن ترکیب ناپایدار است و آب از دست می‌دهد. پس یک مولکول آب حذف می‌کنیم و به جای آن روی اکسیژنی که هیدروژن را از دست داده پیوند دوگانه قرار می‌دهیم. مثال:



تذکره: NaIO_4 و تترااستاب سرب $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ نیز مانند HIO_4 عمل می‌کنند.

مثال:

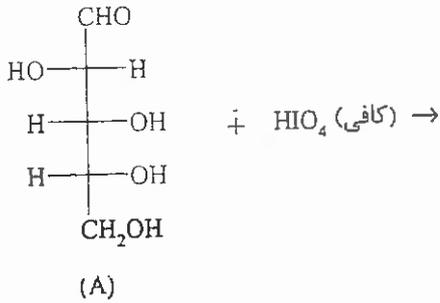


لایب به هم می‌کنند

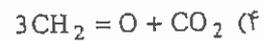
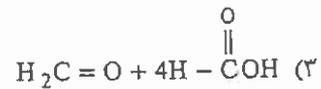
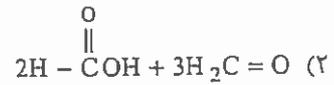
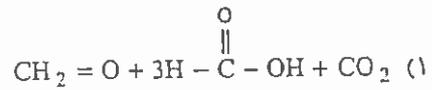


IIO. Reaction

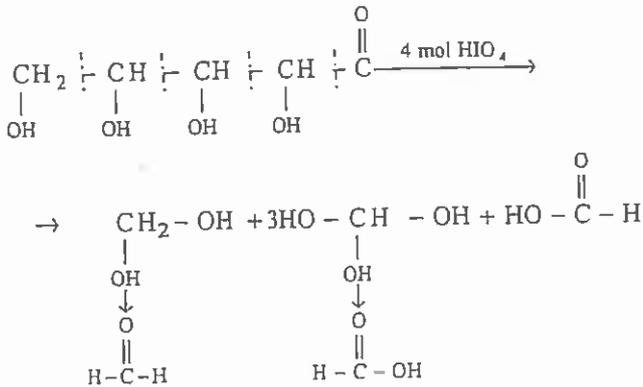
(ورودی ۷۷)



تمرین : ترکیب A در اثر واکنش با HIO_4 چه محصولاتی تولید می‌کند؟



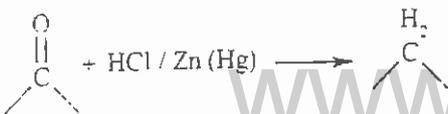
حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



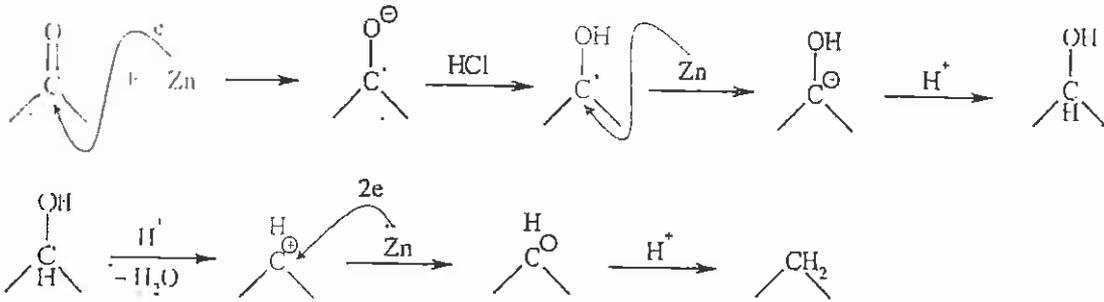
احیاء گروه کربونیل به CH_2

می‌توان با استفاده روس احیای کلمنسن و احیای ولف کیشنر گروه $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ کربونیل آلدئیدها و کتون‌ها را به CH_2 تبدیل کرد.

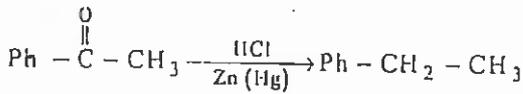
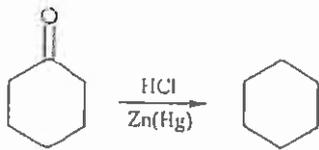
الف - احیا کلمنسن: این احیا با استفاده از HCl در حضور ملغمه روی $\text{HCl}/\text{Zn(Hg)}$ صورت می‌گیرد.



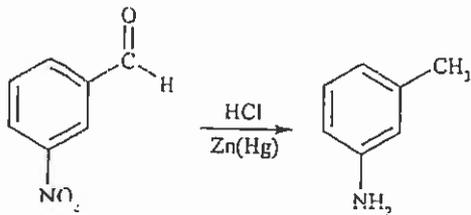
مکانیسم این واکنش شامل انتقال الکترون از فلز به کربن کربونیل است.



مثال ۱

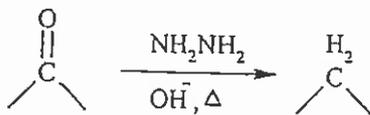


تذکره: معرف احیای کلمنسن گروه NO_2 را نیز به NH_2 احیا می‌کند.

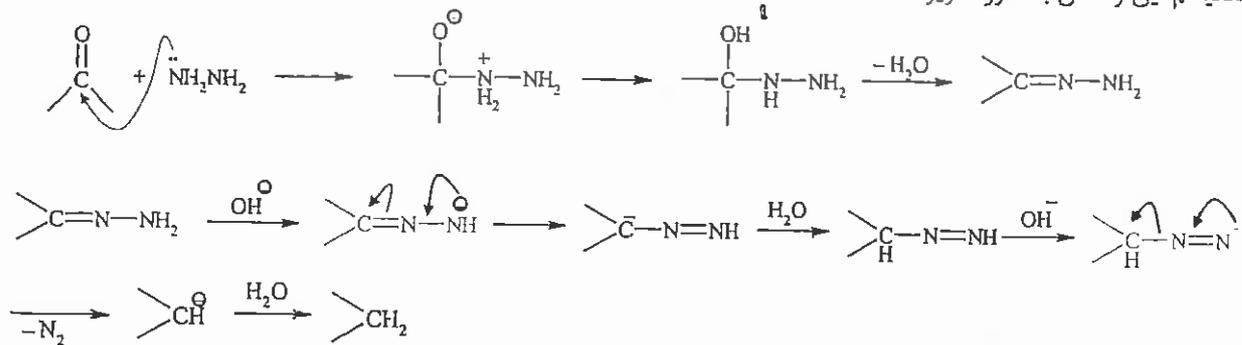


ب. احیاء ولف - کیشنر:

در این روش آلدئیدها در حضور هیدرازین و محیط بازی به آلکان مربوطه احیا می‌شوند. یعنی گروه کربونیل $-\text{C}(=\text{O})-$ به CH_2 تبدیل می‌گردد.

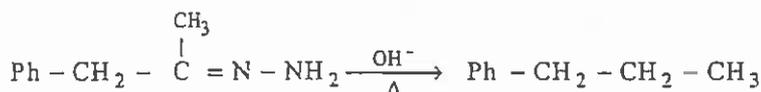
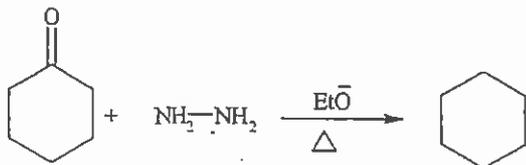


مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



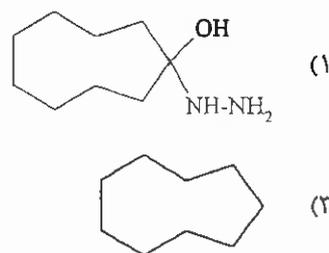
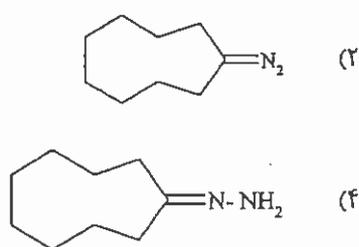
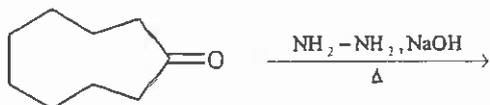
تذکره: N_2 یکی از بهترین گروه‌های ترک‌کننده است.

مثال :



(ورودی ۷۰)

تمرین : محصول نهایی واکنش‌های زیر کدام است؟

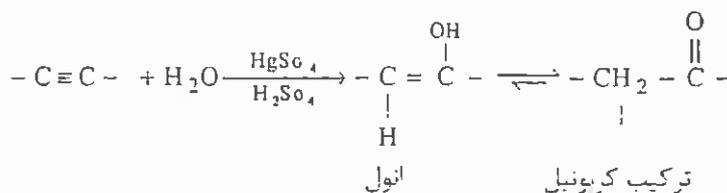


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

احیای ولف - کشنر گروه عاملی $-C(=O)-$ را به CH_2 تبدیل می‌کند.

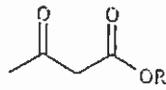
انول‌ها و انولات‌ها

در بحث آب‌دهی به آلکین‌ها، دیدیم که ابتدا انول حاصل شد که به فرم کتون یا آلدئید مربوطه توتومری کرد.

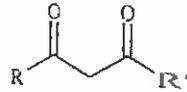


بنابراین اگر ترکیب کربونیل هیدروژن α داشته باشد می‌تواند تعادل بالا را از خود نشان دهد. انول ترکیبی است که در آن (OH) به کربن حامل بیوند دوگانه متصل است. به آنیون انول، انولات گفته می‌شود. یعنی اگر هیدروژن متصل به اکسیرن کنده نبود آنیون انولات تشکیل می‌شود. درصد فرم انول در β -دی‌کتون‌ها زیاد است و بستگی به گروه‌های متصل به کربونیل دارد. مثلاً درصد فرم

انولی در β -کتون کمتر است.



β - کتواستر

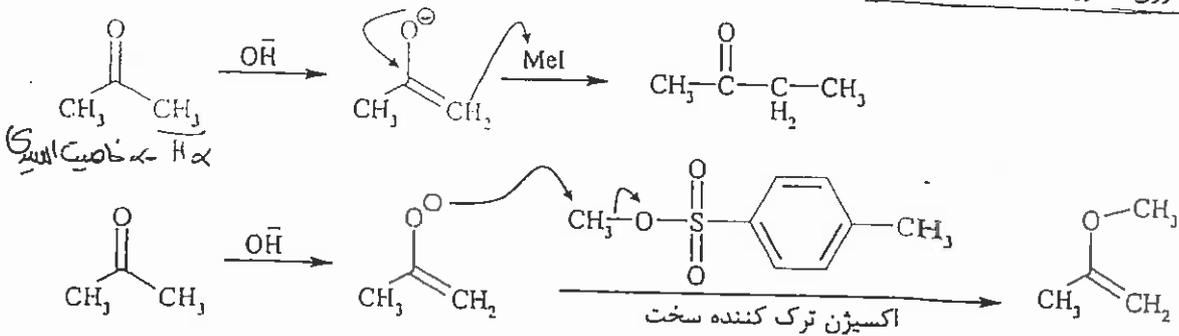


β - دی کتون

در انول ها و انولات ها واکنش می توانند هم از سمت اکسیژن و هم از سمت کربن صورت گیرد.

برای فهم اینکه حمله نوکلئوفیلی از طرف کربن صورت می گیرد یا اکسیژن، قاعده اسید و باز نرم و سخت کمک می کند. معمولاً اسید سخت با باز سخت و اسید نرم با باز نرم واکنش می دهد. کربن انول باز نرم است و اکسیژن انول باز سخت است.

بنابراین اگر گروه ترک کننده نرم باشد، حمله از طرف کربن صورت می گیرد و اگر گروه ترک کننده سخت باشد، حمله از اکسیژن صورت می گیرد. هالوژن ها گروه های ترک کننده نرمی هستند. مثال:

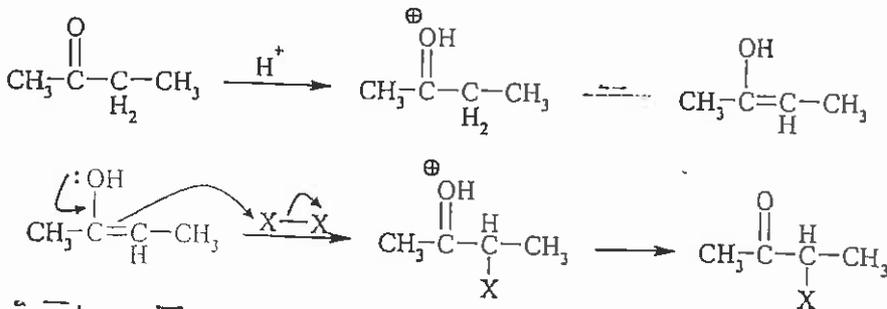


انول ها و انولات ها در محیط اسیدی و بازی تشکیل می شوند.

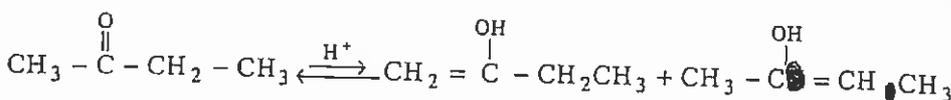
واکنش های انول ها و انولات ها

۱- هالوژن دار شدن انول ها در محیط اسیدی:

محیط اسیدی به افزایش فرم انول کمک می کند. برای کتون ها درصد فرم انولی در محیط اسیدی بیشتر از محیط خنثی است. در واکنش هالوژن دار شدن انول ها، برای افزایش فرم انولی لازم است محیط اسیدی شود. از آنجایی که کربن الکترون گاتیوی کمتری از اکسیژن دارد پس بار منفی روی آن ناپایدارتر است و برای حمله نوکلئوفیلی مناسب تر است.



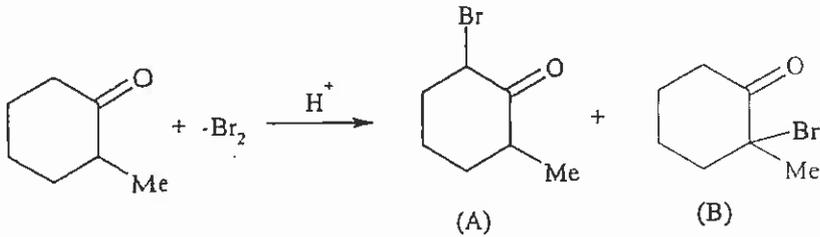
نکات: ۱- اگر کتونی دو نوع متفاوت هیدروژن α داشته باشد انولی تشکیل می شود که آلکن پایدارتر باشد. (طعمه زائلس)



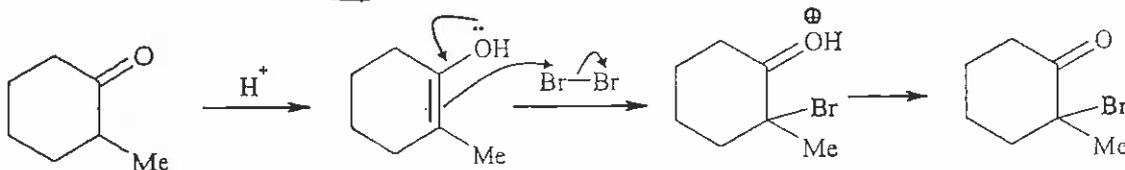
فرم انولی با درصد کمتر
آلکن ناپایدارتر

فرم انولی با درصد بیشتر
آلکن پایدارتر ✓

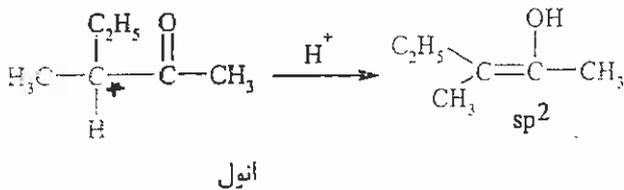
تمرین : محصول عمده واکنش زیر چیست؟



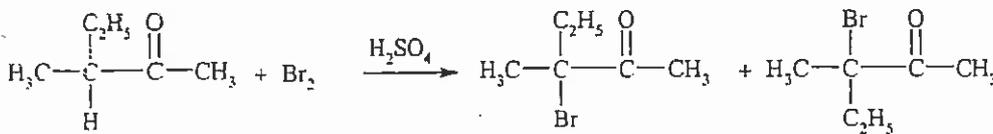
حل : محصول B بیشتر است. زیرا در محیط اسیدی فرم انولی در سمتی تشکیل می‌شود که آلکن پایدارتر است.



۲- اگر کربن α کتون مرکز کایرال باشد، در اثر تشکیل انول فعالیت نوری آن از بین می‌رود. چون انول تشکیل شده هیبرید sp^2 دارد و مسطح است.

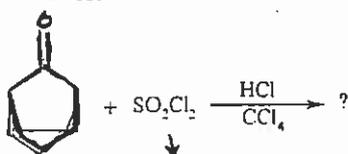


بنابراین محصول زیر در محیط اسیدی راسمیک است.

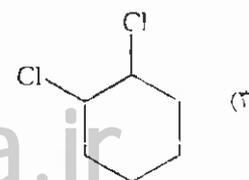
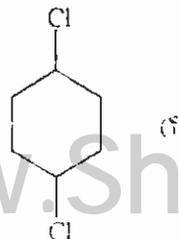
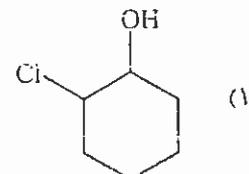
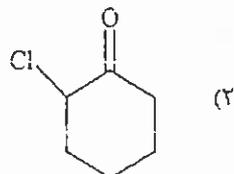


(ورودی ۸۶)

تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

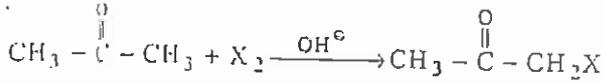


محفظه کلرانت



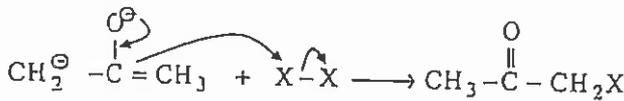
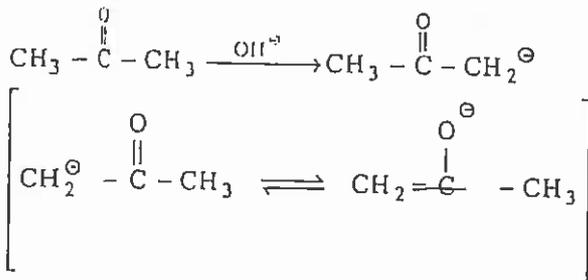
نکته: با NCS و NBS نیز می‌توان این عمل را انجام داد.

۲- هالوژن‌دار شدن کربونیل‌ها در محیط بازی



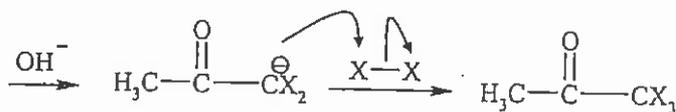
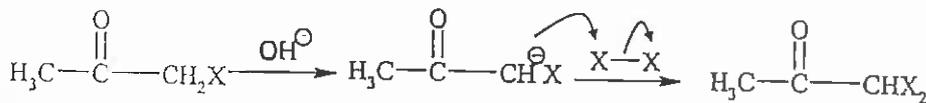
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است: هیدروژن α خاصیت اسیدی دارد. به دلیل این که آنیون حاصل دو فرم رزونانسی دارد و

پایدار است.

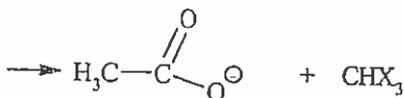
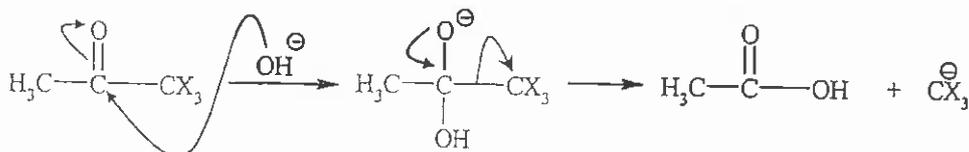


نکات:

۱- در محیط اسیدی واکنش تا قرارگیری یک هالوژن روی کربن α پیش می‌رود. ولی در محیط بازی به دلیل این که هالوژن کشنده الکترون است و بار منفی را پایدار می‌کند هیدروژن α محصول اسیدی تراز هیدروژن α ماده اولیه است. پس واکنش تا جابه‌جا شدن همه هیدروژن‌ها می‌تواند پیش رود.



تذکره: گروه کربونیل به دلیل حضور سه گروه کشنده الکترون (هالوژن‌ها) کاملاً آمادگی حمله نوکلئوفیلی را دارد که با حمله OH^- اساس تست یدوفرم شکل می‌گیرد.



هالوفوم تست اند

تذکره

می‌تواند

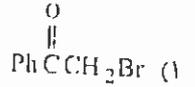
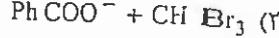
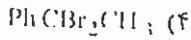
اکسید

مثال

حل

(ورودی ۷۲)

تمرین : محصول واکنش $\text{PhC(=O)CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{OH}^-}$ کدام است؟



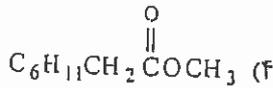
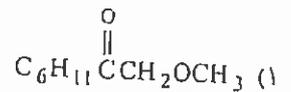
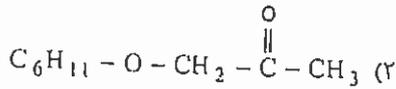
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

تست بدو فرم را نشان می دهد.

حالا خط اهدا

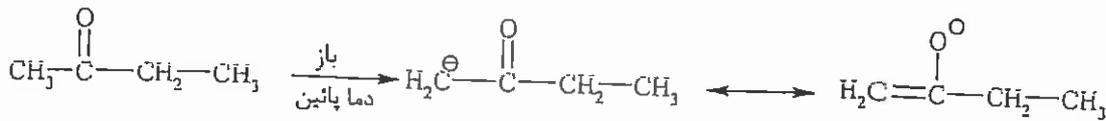
(ورودی ۷۱)

تمرین : کدام یک از ترکیبات زیر با I_2 و OH^- رسوب زرد رنگ تولید می کند؟

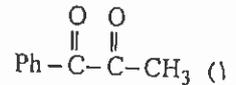
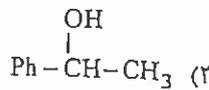
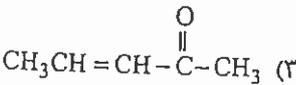
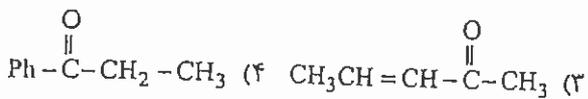


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

۲- در محیط بازی انولات هابی تشکیل می شوند که کربانیون پایدارتر بدهند یعنی انولات (کم) استخلاف تر تشکیل می شود. یعنی پروتون α کتون از جایی جدا می شود که کربانیون پایدارتر بدهد، شرایط مناسب برای این عمل شرایط سینتیکی است. یعنی باید دما پایین و باز قوی باشد.



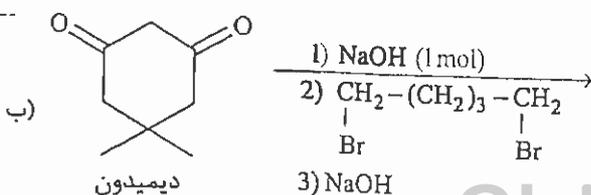
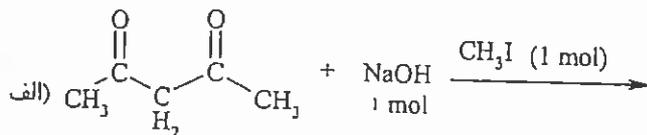
تمرین : کدام ترکیب به تست یدوفرم جواب مثبت نمی دهد؟



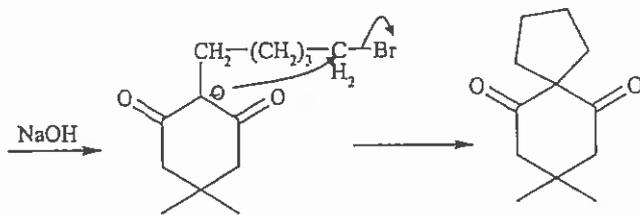
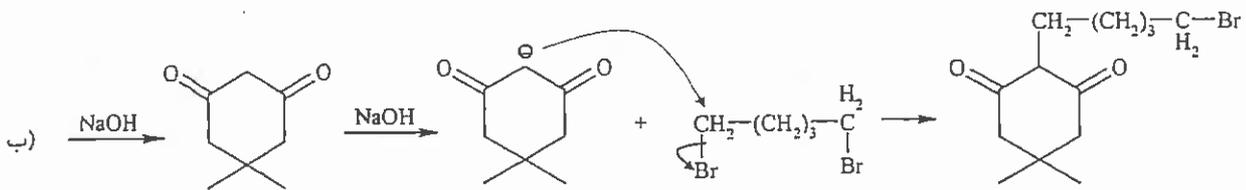
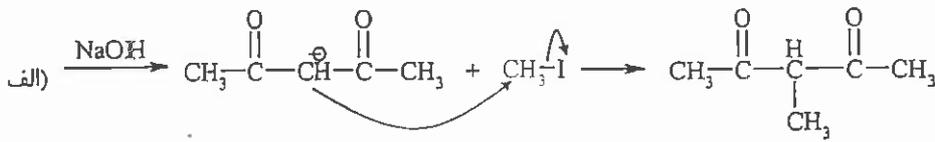
حل : گزینه ۴.

تذکر: استرها به تست یدوفرم جواب مثبت نمی دهند.

تمرین : محصول واکنش های زیر چیست؟

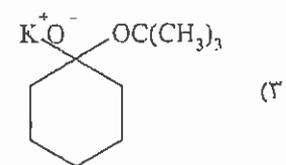
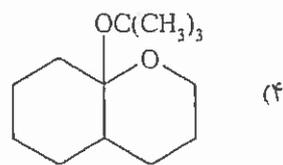
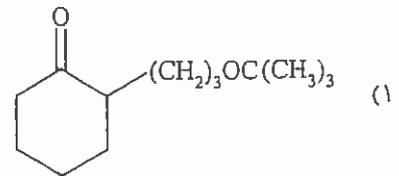
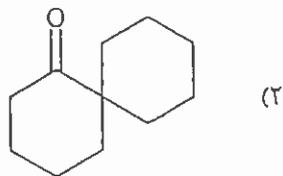
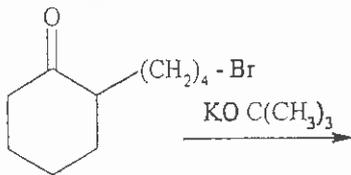


حل :

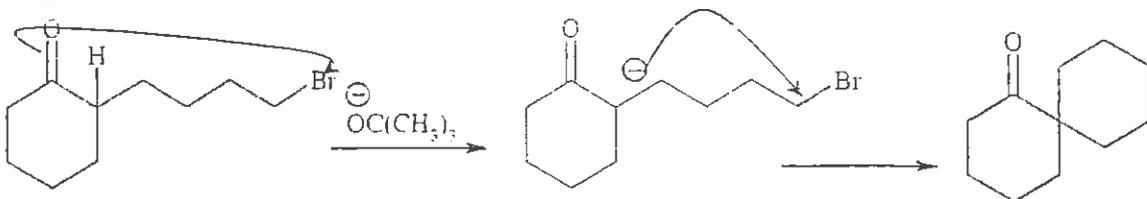


(ورودی ۷)

تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



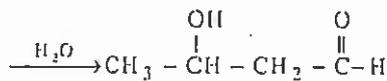
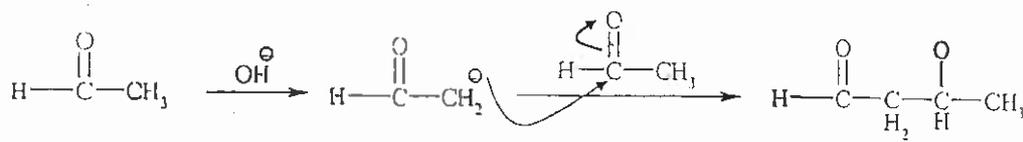
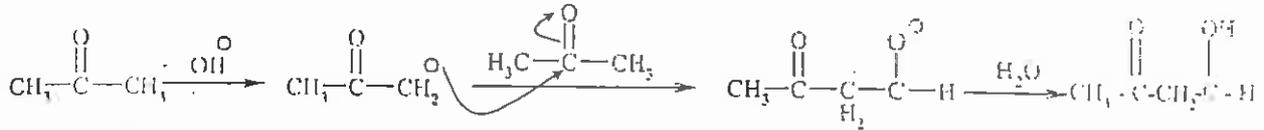
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



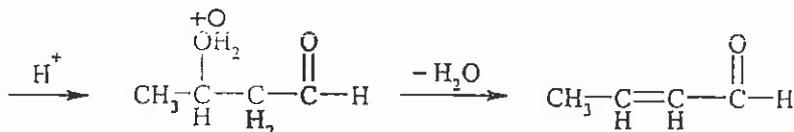
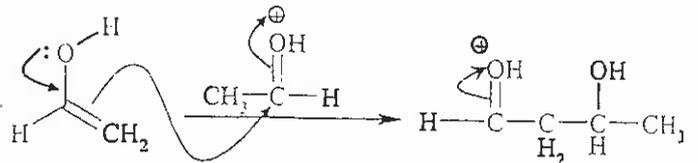
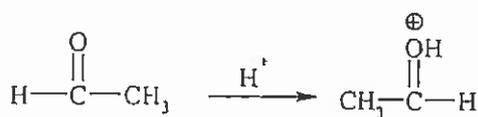
در این جا شرایط ترمودینامیکی است و هم در مورد از جایی کننده می بود که الکل براساس خلقت در تشکیل شود (چون دما ذکر نشده است. دمای اتاق و شرایط ترمودینامیکی را در نظر می گیریم)

فرآیند آلدولیز در β -هیدروکسی کربونیل در نتیجه حذف α و β غیرالسیع می‌شود.

فیلماً در مورد آلدئیدهایی که هیدروژن α نداشته‌اند، واکنش کانیزارو را دیدیم. ولی اگر آلدئید یا کتون هیدروژن α داشته باشند در واکنش برآیند آلدولی شرکت می‌کنند. این واکنش شامل حمله فرم انول یا انولات ترکیب کربونیل به کربن کربونیل مولکول دیگر است و می‌تواند در محیط اسیدی یا محیط بازی صورت بگیرد. مکانیسم آن در محیط بازی به صورت زیر است:



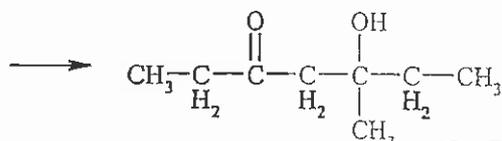
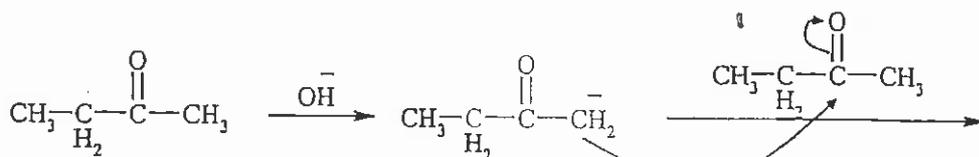
و مکانیسم در محیط اسیدی نیز به صورت زیر است:



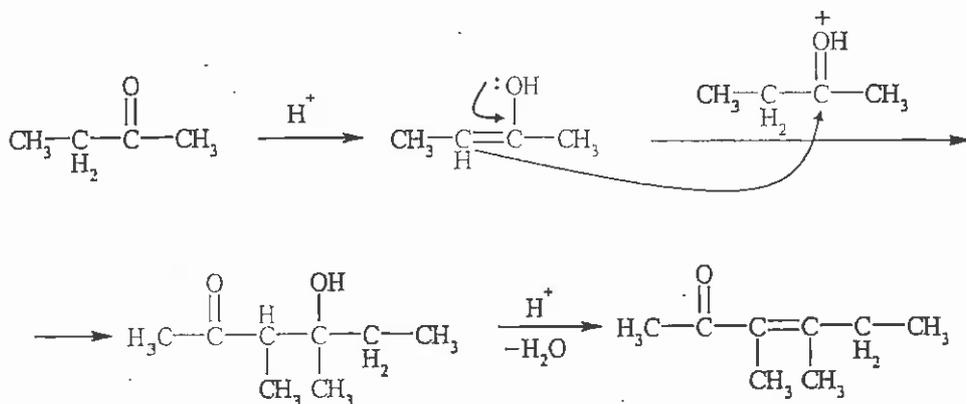
نکته: در محیط اسیدی حذف آب و ایجاد پیوند دوگانه صورت می‌گیرد که به دلیل مزدوج بودن با گروه کربونیل پایداری ایجاد می‌کند.

ولی در محیط بازی محصول نهایی β -هیدروکسی آلدئید است یا کتون است.

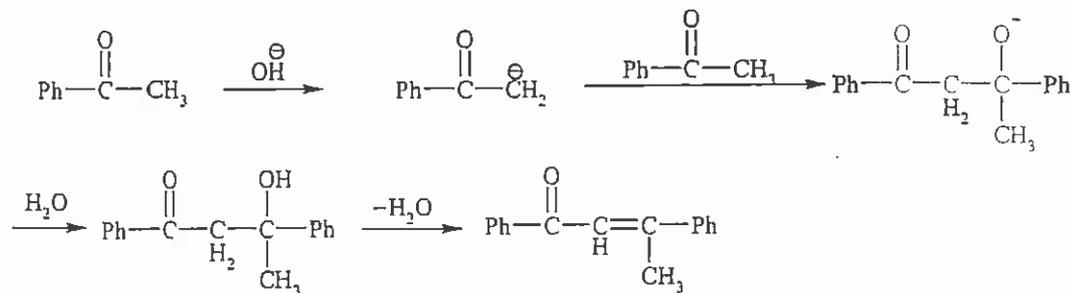
مثال:



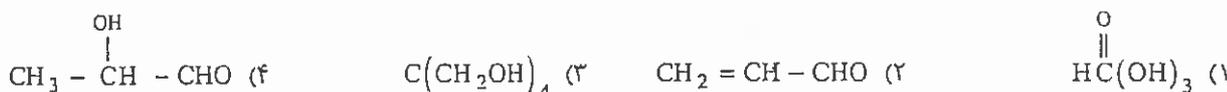
تذکره: انولات در محیط بازی از طرفی تشکیل می‌شود که آنیون نوع پائین تر و پایدارتر بدهد. ولی انول در محیط اسیدی به صورتی تشکیل می‌شود که انول پستخلاف تر بدهد. این واکنش در محیط اسیدی به صورت زیر انجام می‌گیرد:



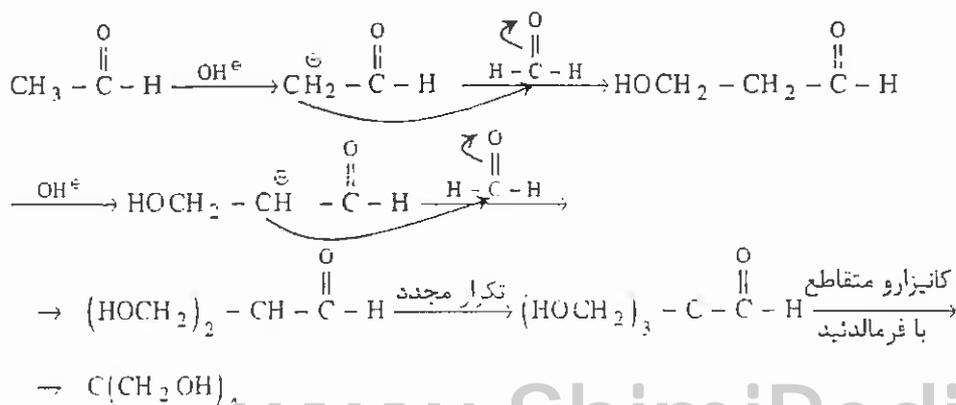
وقتی که محصول تراکم آلدولی در محیط قلیایی پیوند دوگانه‌ای ایجاد کند، که در رزونانس همزمان با گروه کربونیل و حلقه فنیل است، آگیری صورت می‌گیرد. مثال:

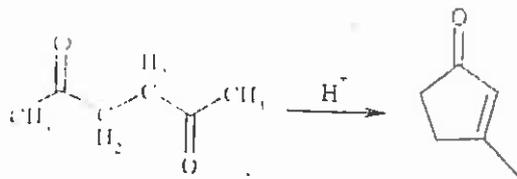


تمرین: محصول اصلی واکنش استالدهید با فرمالدهید در حضور Ca(OH)_2 چیست؟ (ورودی ۶۹)

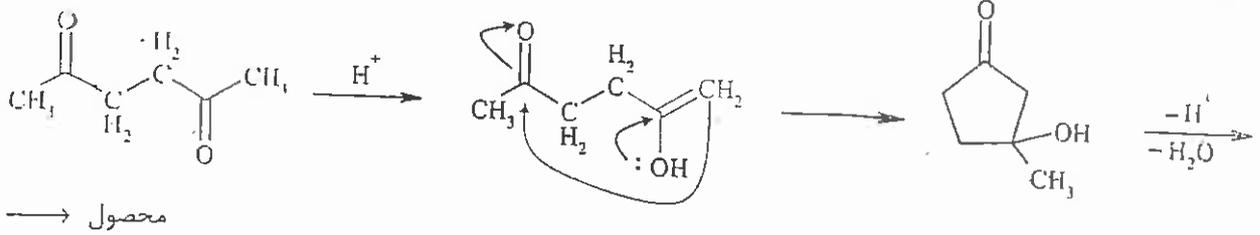


حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

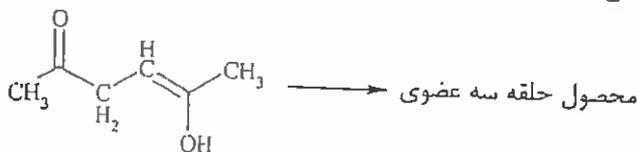




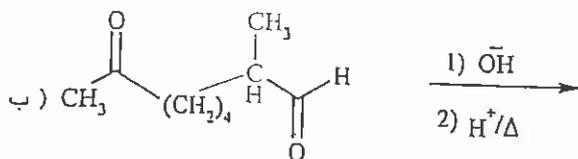
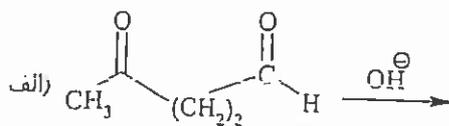
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



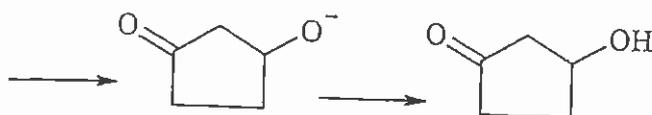
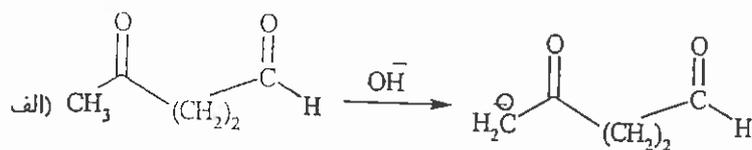
تذکر : انول زیر پایدارتر است ولی تشکیل آن منجر به واکنشی نمی گردد، زیرا در صورت انجام واکنش یک حلقه سه عضوی ناپایدار حاصل می گردد. بنابراین انول ناپایدار نشان داده شده در بالا، حتی اگر در مقدار هم که تشکیل شود، منجر به محصول می گردد.

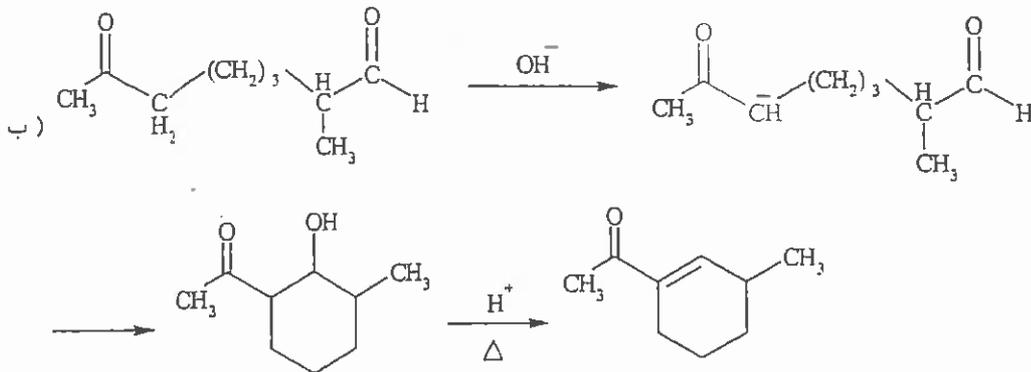


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

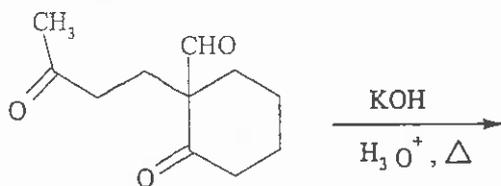


حل :

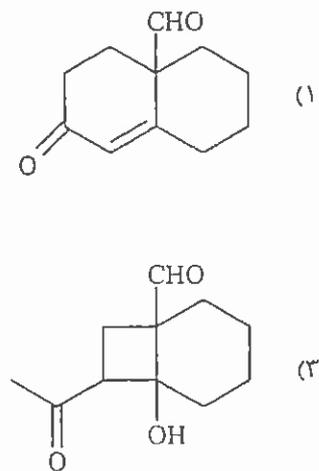
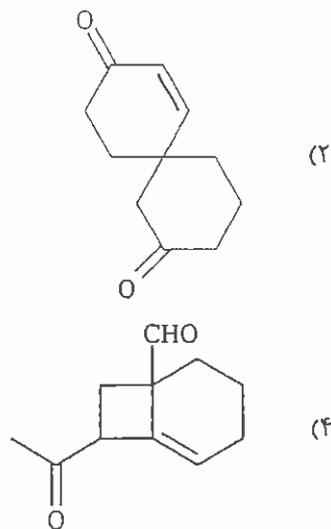




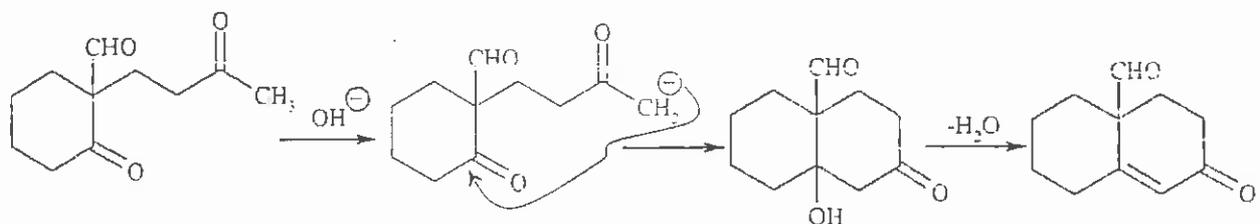
(ورودی ۷۷)



تمرین : محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

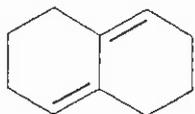
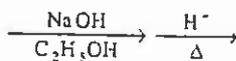
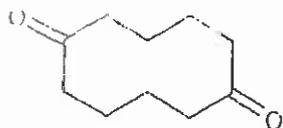


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

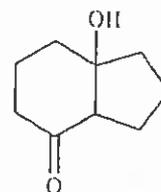


تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟

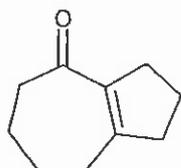
(بزرگی ۷۷)



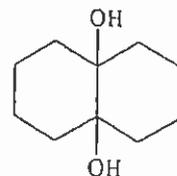
(۲)



(۱)

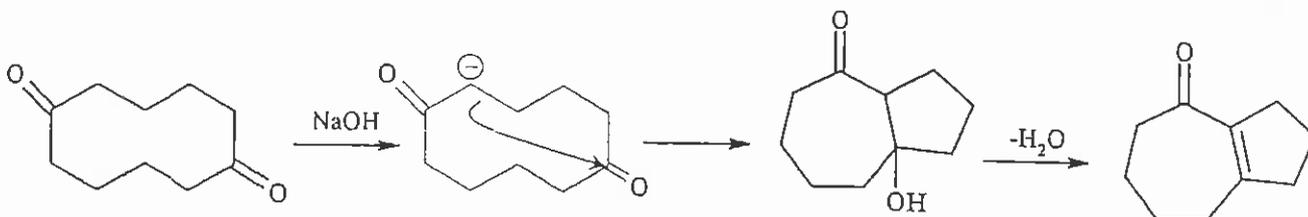


(۴)



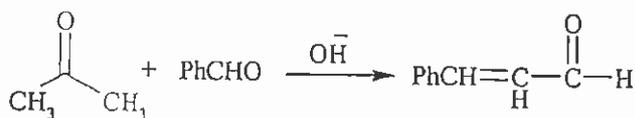
(۳)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

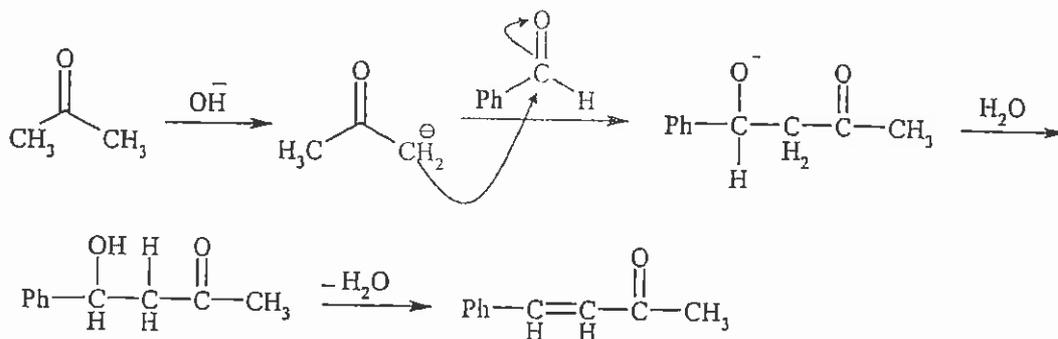


تراکم آلدولی متقاطع

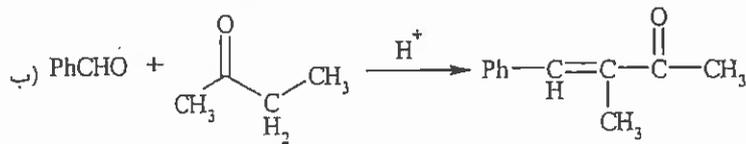
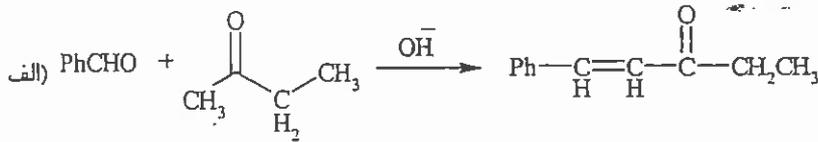
اگر دو آلدئید متفاوت دارای هیدروژن α در حضور سود با هم واکنش دهند چهار محصول متفاوت حاصل می گردد. ولی اگر یکی از آلدئیدها هیدروژن α نداشته باشد یک محصول حاصل می گردد که مناسب است. مثال:



مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:

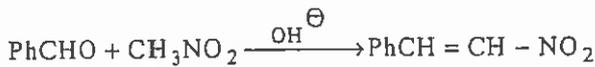


تمرین ۱ محصول واکنش زیر چیست؟



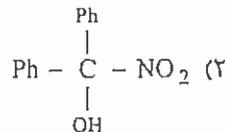
تراکم‌های شبه آلدولی

ترکیبات دیگری نیز غیر از آلدئیدها و کتون‌ها وجود دارند که دارای هیدروژن اسیدی هستند. مثل $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CN}$ یا RCH_2NO_2 که می‌توانند با آلدئیدها و کتون‌ها تراکم آلدولی انجام بدهند.

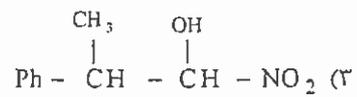


مکانیسم این واکنش شامل کندن هیدروژن α نسبت به گروه CN یا NO_2 و سپس حمله نوکلئوفیلی کربانیون روی گروه کربونیل است.

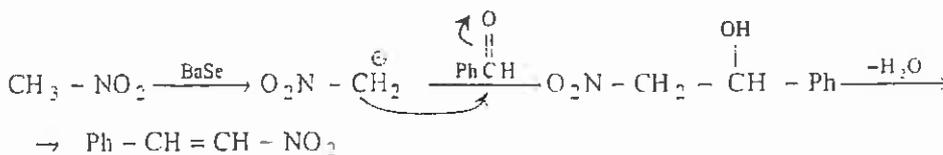
(ورودی ۷۶)



تمرین : محصول واکنش مقابل کدام است؟

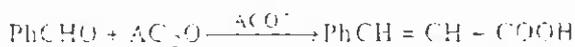


حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

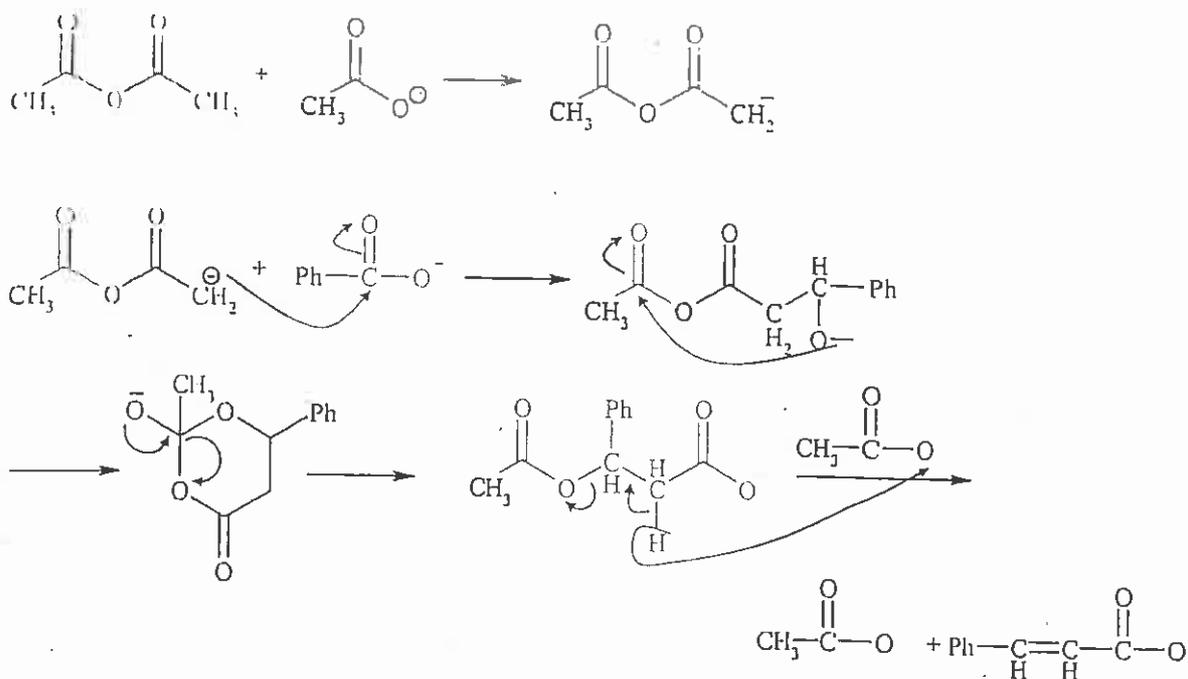


تراکم پروکین www.ShimiPedia.ir

تراکمی که از واکنش استر با یک آلدئید صورت می‌گیرد



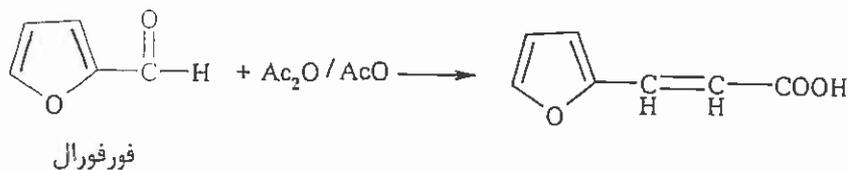
مکانیسم این واکنش به صورت



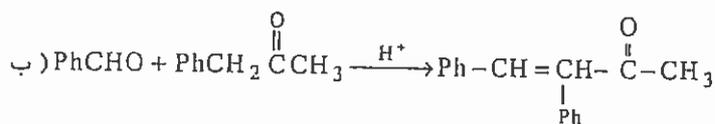
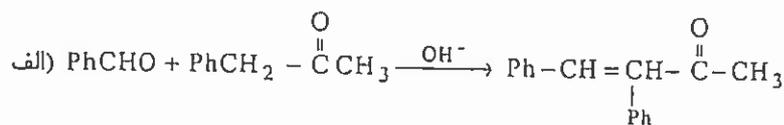
انیون استات

تذکر: آنیون استات یک ترک کننده نسبتاً مناسب است. زیرا که یک آنیون پایدار است.

مثال :

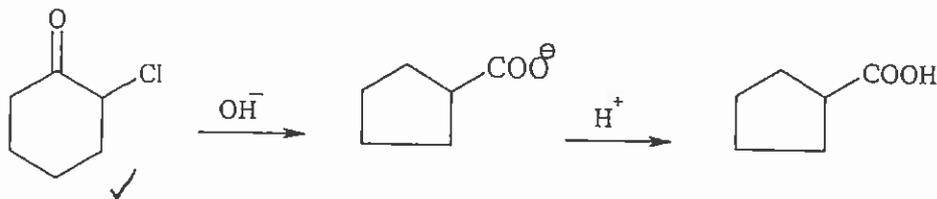


تمرین : محصول واکنش های زیر را بنویسید.

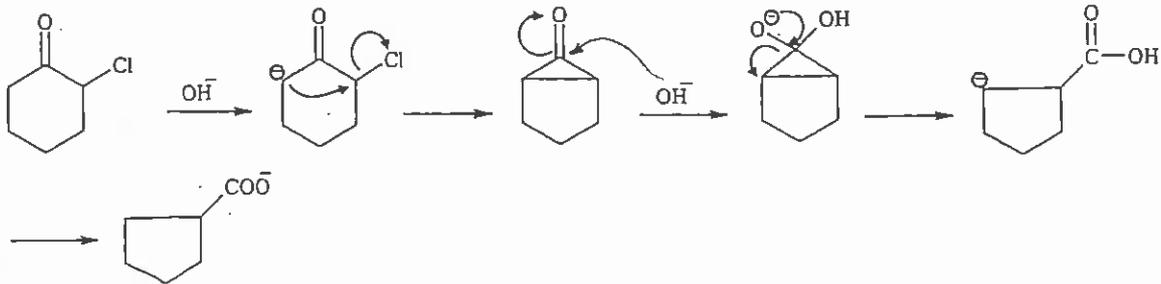


α-هالو کربن

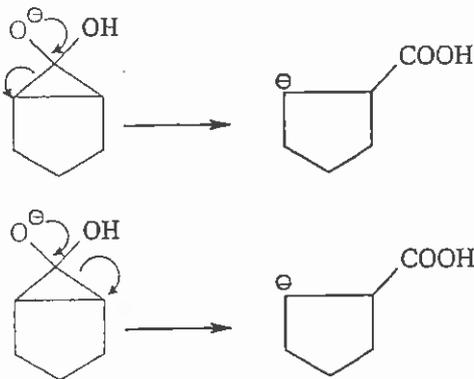
نوآرایی فائورسکی:



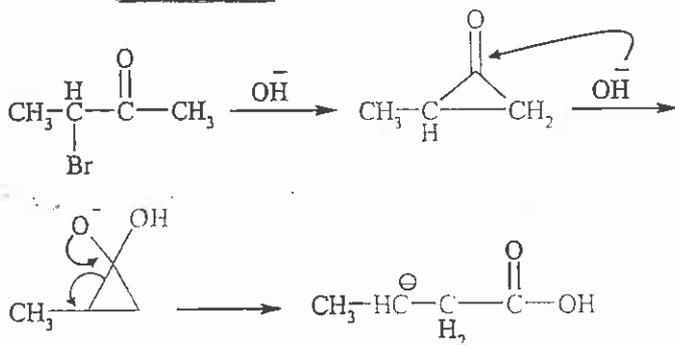
مکانیسم این واکنش شامل شدن هیدروژن α در محیط قلیایی و سپس یک واکنش S_N2 درون مولکول می باشد.



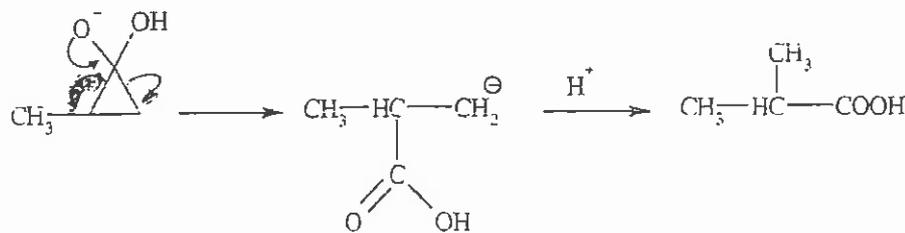
نکات: ۱- هیدروژن روی کربن متصل به کلر خاصیت اسیدی بیشتری دارد ولی جدا کردن آن اهمیتی ندارد.
 ۲- در مرحله چهارم حلقه سه ضلعی می‌تواند از هر دو طرف باز شود.



ولی در مواردی که نوع کربن حامل بار منفی متفاوت باشد، حلقه سه ضلعی از طرفی شکسته می‌شود که کربانیون پایدارتر بدهد. مثال:



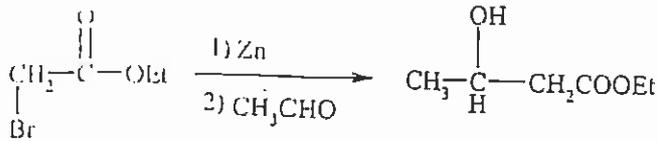
کربانیون نوع دوم



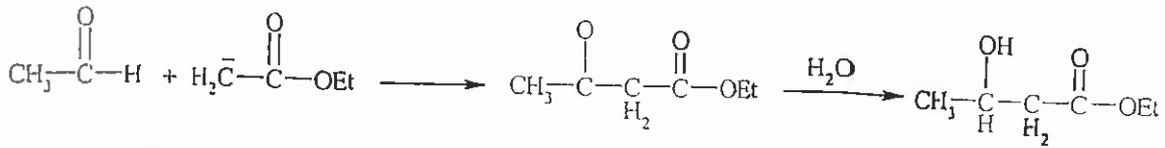
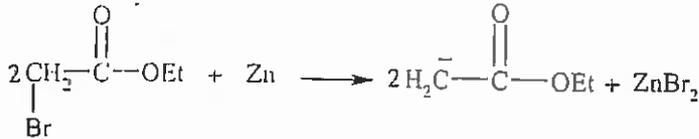
کربانیون نوع اول

در نتیجه کربانیون پایدارتر نوع اول تشکیل می‌شود.

واکنش رفورماتسکی



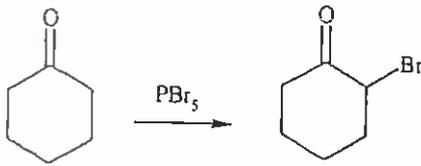
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



واکنش آلدئیدها و کتون‌ها دارای هیدروژن α با PBr_5 \rightarrow α -هالوئید

PBr_5 یک ترکیب ناپایدار است و به PBr_3 و Br_2 تجزیه می‌شود و در صورتی که آلدئید یا کتون هیدروژن α داشته باشد، Br

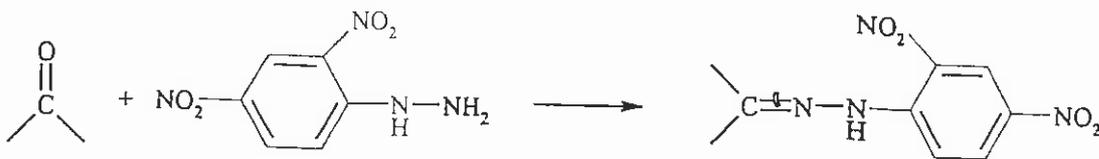
جایگزین هیدروژن α می‌شود.



شناسایی آلدئیدها و کتون‌ها

الف - شناسایی ترکیبات کربونیل: برای تشخیص گروه کربونیل $-\text{C}(=\text{O})-$ از 2 و 4 - دی‌نیترو فنیل هیدرازین استفاده می‌شود که

رسوب نارنجی می‌دهد.



۲ و ۴ - دی نیترو فنیل هیدرازین

رسوب نارنجی ۲ و ۴ - دی نیترو فنیل هیدرازون

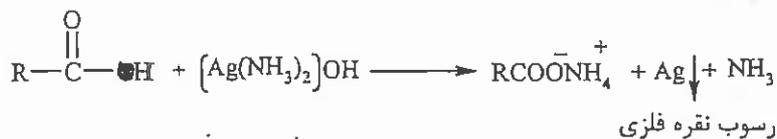
ب - شناسایی آلدئید و کتون‌ها از یکدیگر:

۱ - معرف تالنز: این معرف نترات نقره آمونیاکی تازه تهیه شده است که از حل کردن رسوب هیدروکسید نقره در آمونیاک حاصل

می‌گردد. تولش

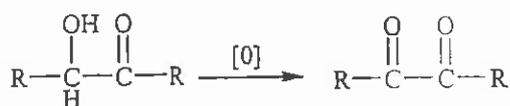


مصرف تاللز با آلدئیدها آینه نقره تشکیل می‌دهد.



نکته :

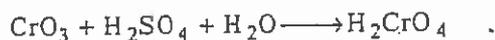
α - هیدروکسی کتون‌ها به راحتی توسط Ag^+ اکسید می‌شوند و به تست تاللز پاسخ مثبت می‌دهند.



۲- معرف بندیکت: در این معرف از نیترات مس II به عنوان اکسیدکننده استفاده می‌شود که در طی آن مس II آبی به مس I قرمز احیا می‌شود و آلدئید به کربوکسیلیک اسید اکسید می‌گردد.

۳- معرف فهلینگ: شبیه معرف بندیکت است. در آن به جای نمک نیترات مس II از تارتارات مس II استفاده شده است.

۴- تست کرومیک اسید (معرف جونز): از آنجایی که آلدئیدها اکسید می‌شوند رنگ نارنجی Cr^{6+} در CrO_3 را به رنگ سبز Cr^{3+} تبدیل می‌کند.



کتون‌ها اکسید نمی‌شوند پس این تغییر رنگ را ایجاد نمی‌کنند.

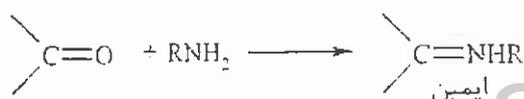
۵- آلدئیدها می‌توانند بر $KMnO_4$ سرد و رقیق اثر کنند و اکسید شوند و Mn^{7+} بنفش رنگ را به Mn^{4+} قهوه‌ای احیا کنند، ولی کتون‌ها بر آن بی‌اثرند.

۶- معرف فوشین: آلدئیدها رنگ صورتی این معرف را به رنگ ارغوانی تبدیل می‌کنند، ولی کتون‌ها بر آن بی‌اثرند.

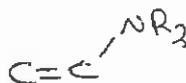
۷- واکنش با بی‌سولفیت سدیم: آلدئیدها با این واکنشگر رسوب سفید می‌دهند، ولی کتون‌ها بر آن بی‌اثرند. این واکنش روش مناسبی برای جداسازی آلدئیدها از کتون‌ها است.

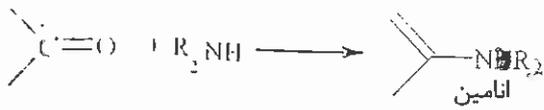
مشتقات حاصل از آلدئیدها و کتون‌ها

۱- انامین‌ها: همان طوری که می‌دانیم از واکنش یک آمین نوع اول با آلدئید و کتون آمین حاصل می‌شود.

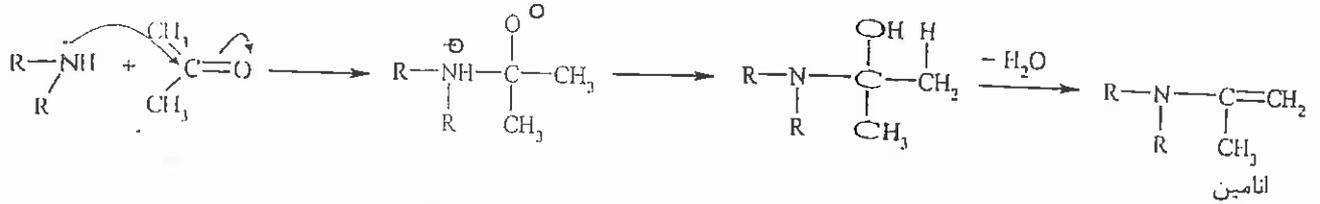


ولی از واکنش آمین نوع دوم با آلدئید یا کتون (انامین) حاصل می‌گردد.

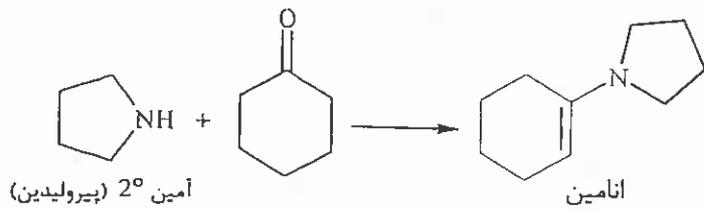




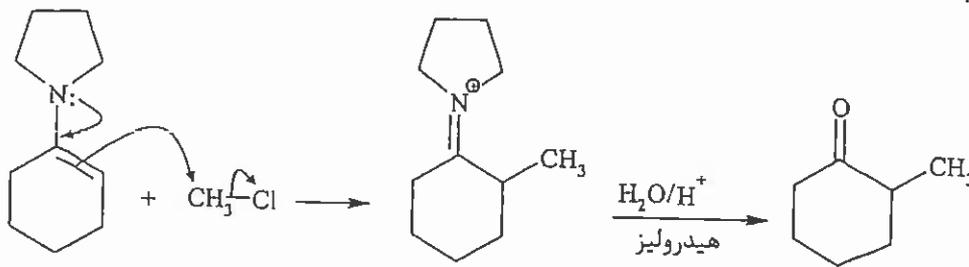
مکانیسم این واکنش شامل حمله نوکلئوفیلی آمین روی ترکیب کربونیل و سپس آگیری است:



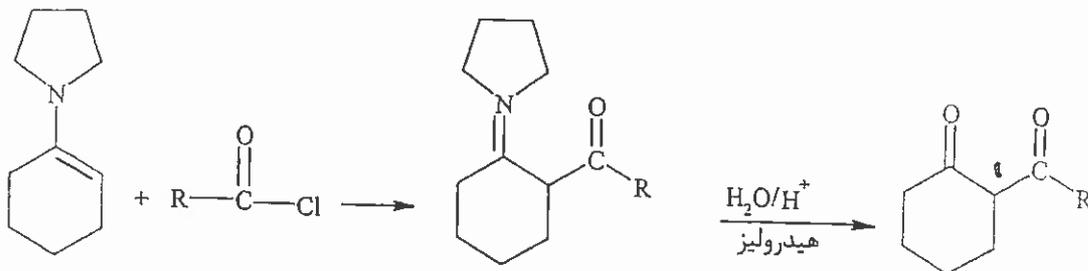
مثال :



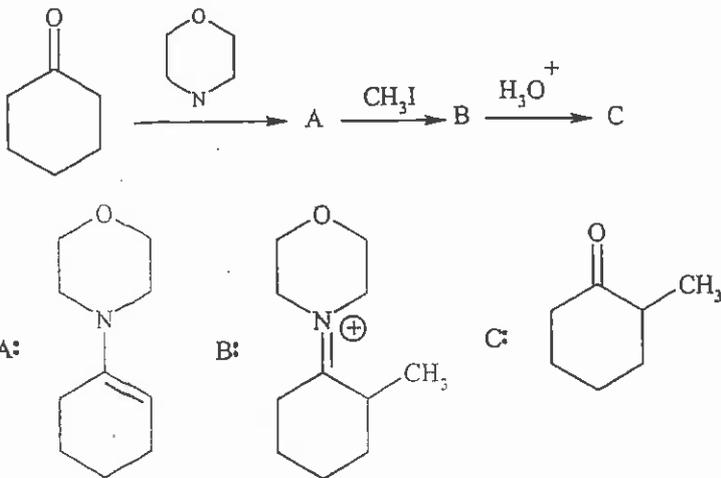
نکته : انامین‌ها واکنشگرهای خوبی برای حمله نوکلئوفیلی هستند و به راحتی به مواد اولیه سازنده خود هیدرولیز می‌شوند. در تهیه انامین‌ها آلدهید یا کتون باید هیدروژن α داشته باشند تا عمل آگیری صورت بگیرد. بعد از حمله نوکلئوفیلی و هیدرولیز، کتون یا آلدهیدی را خواهیم داشت که هیدروژن α آن استخلاف شده است. مثال:



مثال دیگر:

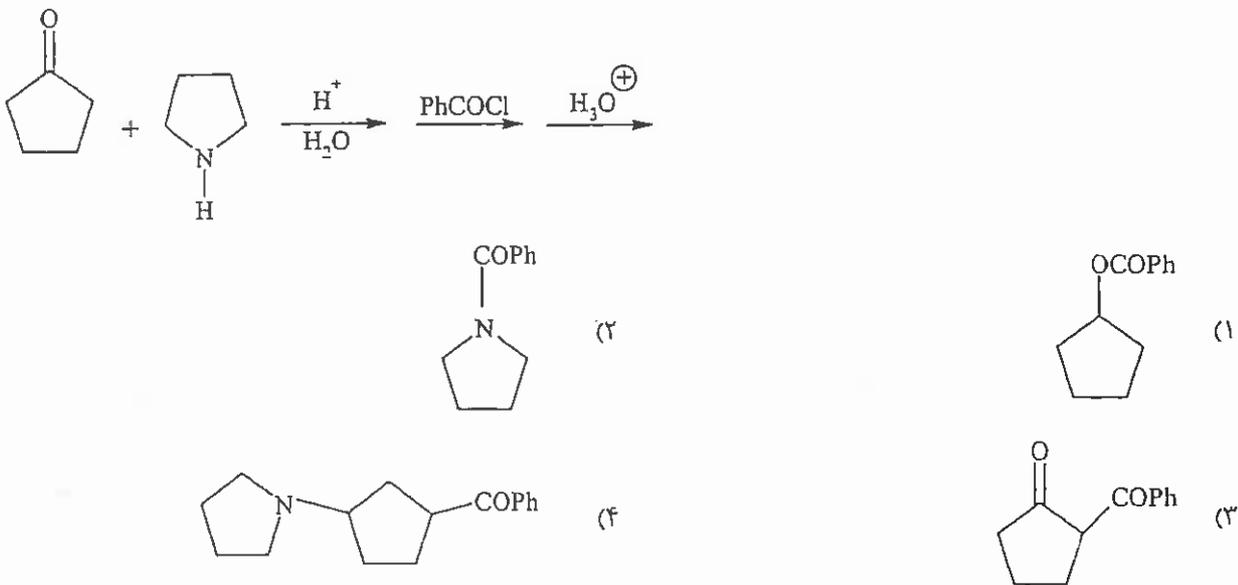


تمرین : محصول خواسته شده را بنویسید.

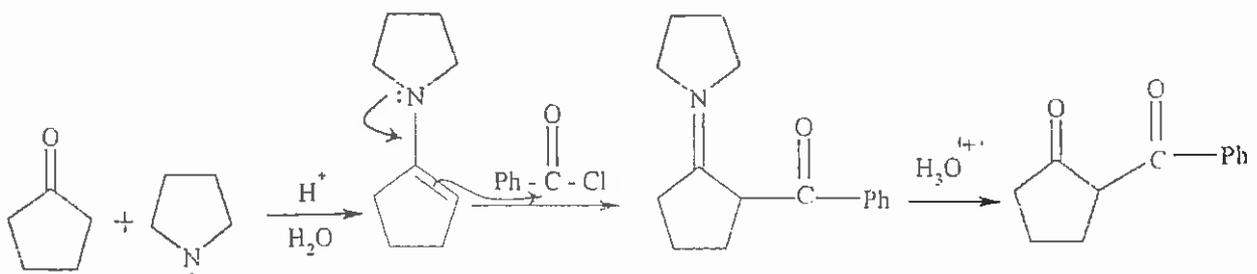


(ورودی ۶۸)

تمرین : محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

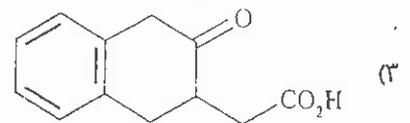
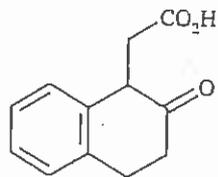
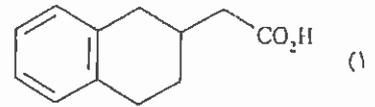
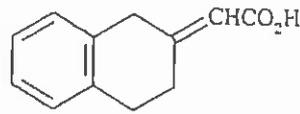
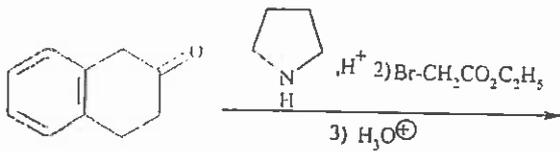


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

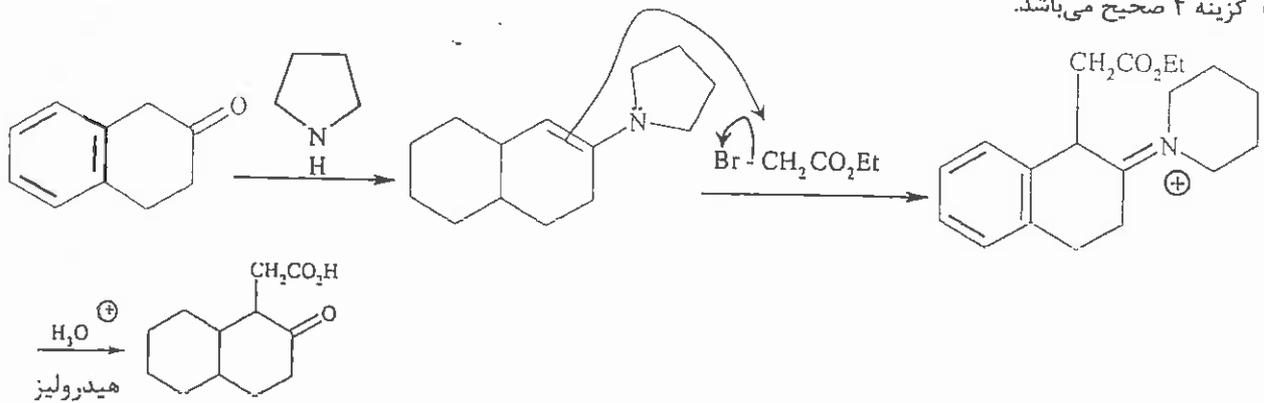


تمرین : محصول واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۷)



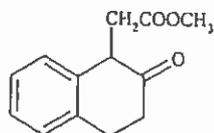
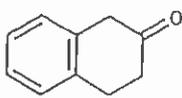
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



در مرحله آخر هیدرولیز استر نیز صورت می گیرد.

تمرین : مناسب ترین روش برای تهیه ترکیب B از A کدام است؟

(ورودی ۸۶)



(۱) a) C₆H₅ONa , MeOH, b) BrCH₂COOH₃ c) H₃O⁺

(۲) a) NaH, ether b) BrCH₂COOH₃ , c) H₂O

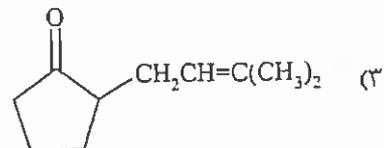
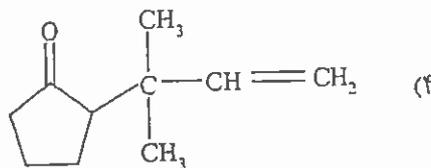
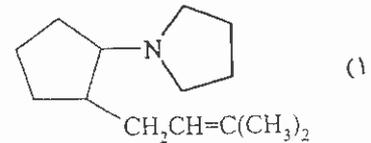
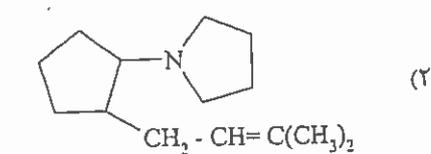
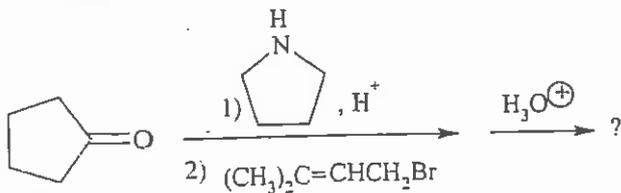
(۳) N-H H⁺ (Catalyst) b) BrCH₂COOCH₃ c) H₃O⁺

(۴) a) NaH, CH₃OCH₂ CH₂OCH₃ b) BrCH₂COOCH₃ c) H₂O, H⁺

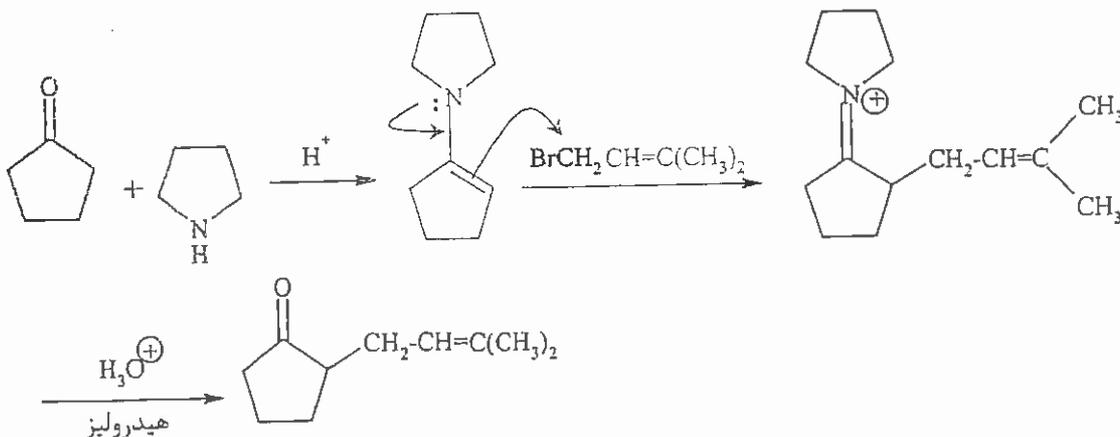
حل : مشابه تمرین قبل مکانیسم آن بیان شده لذا گزینه ۳ صحیح است.

تمرین : محصول نهایی و اصلی سری واکنش‌های مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۸)

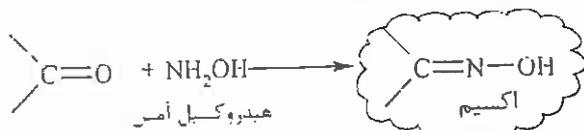


حل : گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

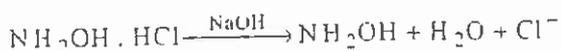


۲- اکسیم‌ها

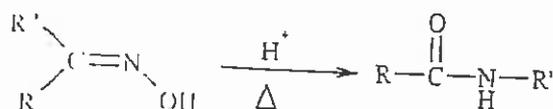
از واکنش افزایش نوکلئوفیلی هیدروکسیل آمین‌ها بر آلدهیدها و کتون‌ها اکسیم حاصل می‌گردد.



تذکر: هیدروکسیل آمین‌ها ناپایدارند پس آن‌ها را به صورت نمک هیدروکلراید نگهداری می‌کنند. برای آزاد کردن آن‌ها از مکان به آن سود اضافه می‌کنند.

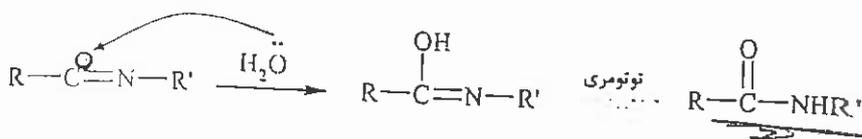
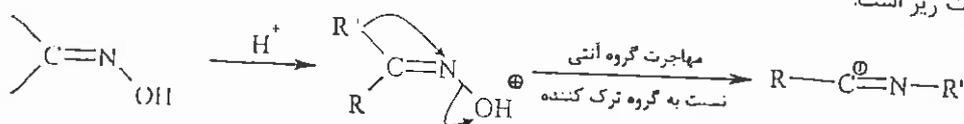


یکی از مهم‌ترین واکنش‌هایی که اکسیم‌ها انجام می‌دهند نوآرایی بکمن است که خاص کتواکسیم‌ها است و در محیط اسیدی اتفاق می‌افتد. نوآرایی در کسول اکسیم‌های آلدهیدها (آلدوکسیم‌ها) نتایج خوبی به همراه ندارد. محصول نوآرایی بکمن کتواکسیم‌ها یک



تقسیم کبومی و کتوآکسیم

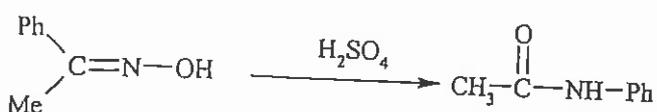
مکانیسم این واکنش به صورت زیر است:



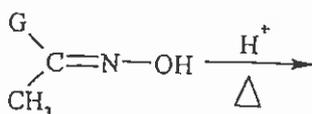
نکات:

- همیشه گروه آنتی نسبت به OH مهاجرت می کند.
- در صورتی که گروه مهاجرت کننده کایرال، (دارای مرکز کایرال در روی کربن مهاجرت کننده باشد.) با حفظ کنفیگوراسیون مهاجرت می کند.
- در دو اکسیم متفاوت در صورتی که فنیل و آلکیل آنتی باشند، فنیل سریع تر مهاجرت می کند. ضمن این که گروه های دهنده الکترون روی حلقه فنیل در موقعیت ارتو پارا، سرعت مهاجرت را افزایش می دهند.

مثال :

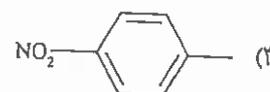
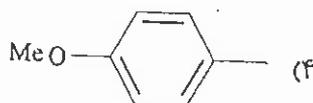


تمرین : کدام گروه باشد تا بیشترین سرعت مشاهده شود.



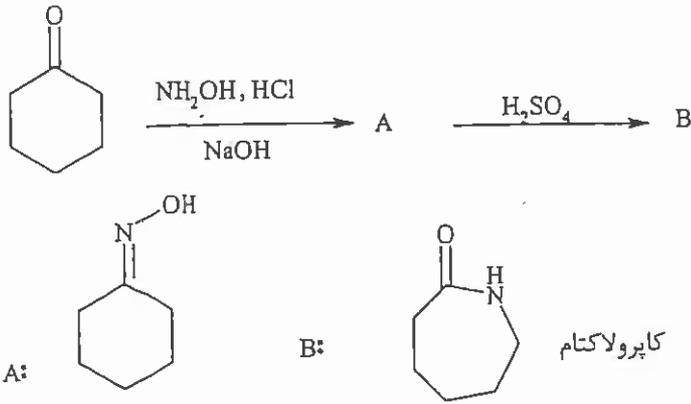
(۲) فنیل

(۱) متیل



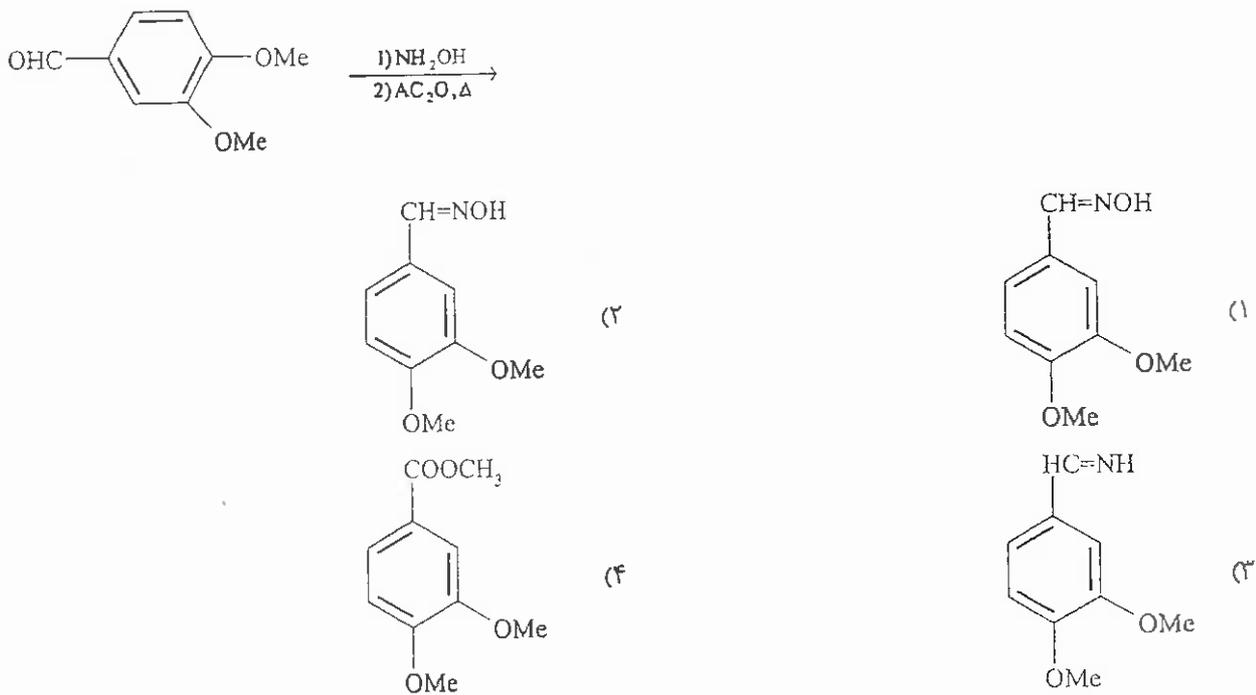
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

تمرین ۱ : محصول خواسته شده را بنویسید.



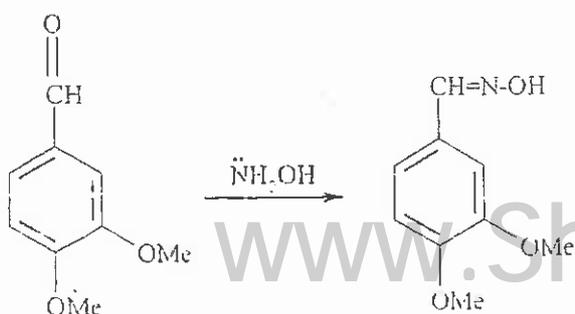
(ورودی ۷۴)

تمرین ۱ : محصول عمده واکنش مقابل کدام است؟



حل : گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

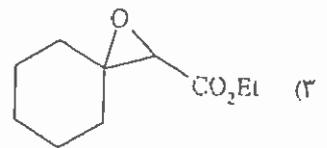
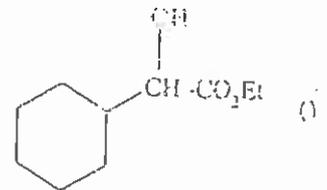
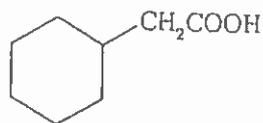
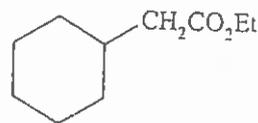
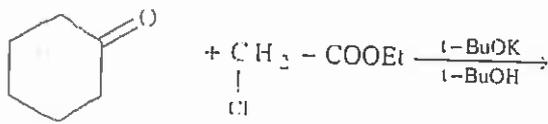
واکنش تشکیل اکسیم را نشان می‌دهد.



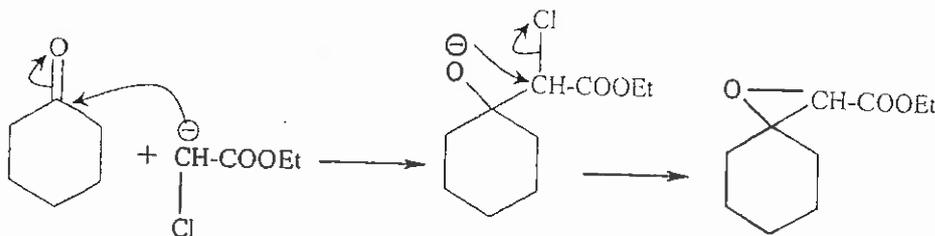
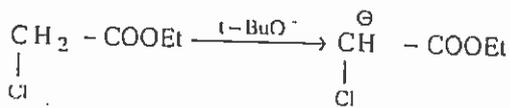
سؤال ۱۰۰: الکترونهای رزونانسی زیر سهم بیشتری در ساختار دی‌آزومتان دارد؟

کدام است؟ (Darzen) کدام است؟

(ورودی ۶۸)

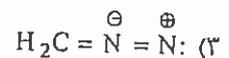
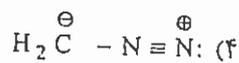
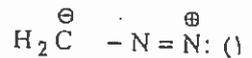
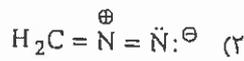


حل: گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



(ورودی ۷۰)

۲ - کدام یک از فرم‌های رزونانسی زیر سهم بیشتری در ساختار دی‌آزومتان دارد؟

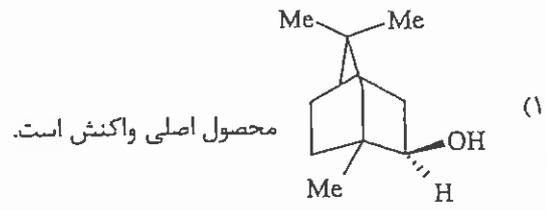
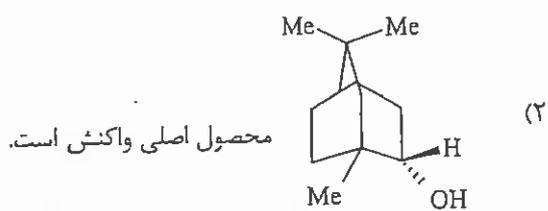
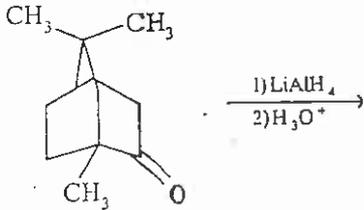


حل: گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در گزینه دوم و سوم بار منفی روی اتم الکترون‌گاتیو نیتروژن است. در گزینه سوم نیتروژن وسطی دارای ۱۰ الکترون ظرفیتی

است.

۳ - اگر به محلولی از کتون زیر در اتر خشک LiAlH_4 افزوده شود، کدام یک از مطالب چهارگانه زیر در مورد آن صحیح است؟ (ورودی ۷)



(۴) هیچ کدام تشکیل نمی‌شود.

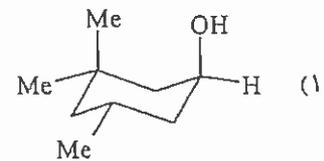
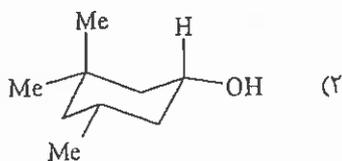
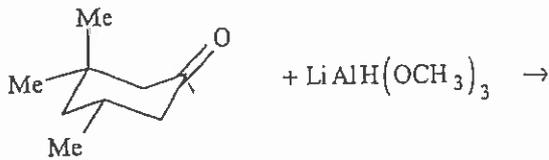
(۳) هردو الکل به تعداد مساوی (50:50) تشکیل می‌شود.

حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

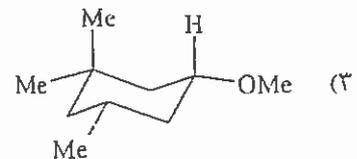
LiAlH_4 به عنوان نوکلئوفیل یون هیدرید تولید می‌کند که از جای خلوت یعنی (endo) به گروه کربونیل حمله می‌کند.

(ورودی ۷۲)

۴ - محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟



(۴) مخلوط ۱ و ۲ و ۳



حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

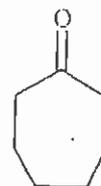
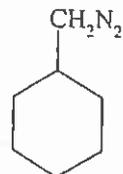
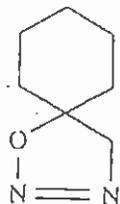
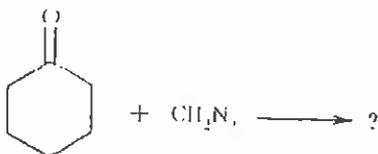
$\text{LiAlH}(\text{OCH}_3)_3$ یون H^- به عنوان نوکلئوفیل تولید می‌کند که از جای خلوت به گروه کربونیل حمله می‌کند. یعنی از

موقعیت استوایی

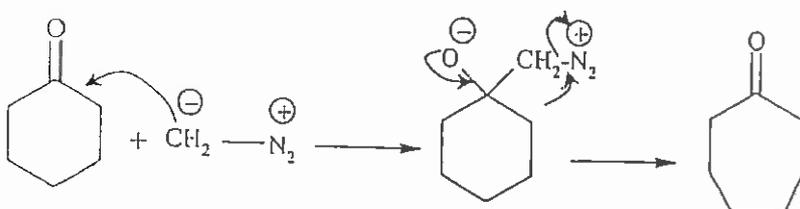


۱ ورودی (۷۳)

۵- واکنش دی آزوستان با سیکلو هگزانون متجر به ایجاد کدام محصول خواهد شد؟

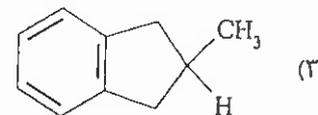
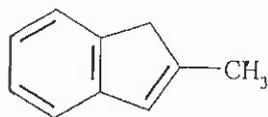
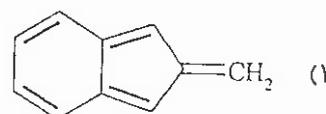
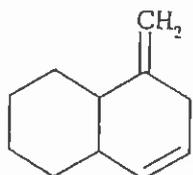
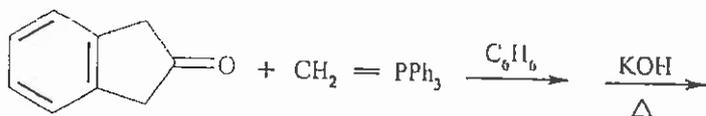


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.



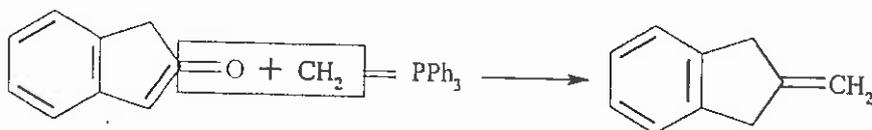
۲ ورودی (۷۴)

۶- محصول سنتز مقابل کدام است؟

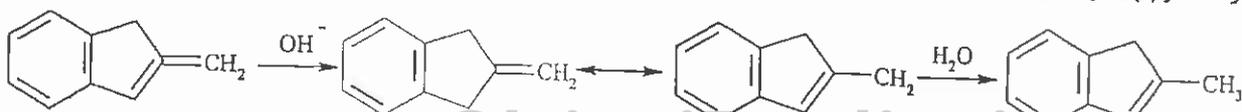


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

مرحله اول واکنش، یک واکنش ویتلیگ برای تهیه آلکن را نشان می دهد.

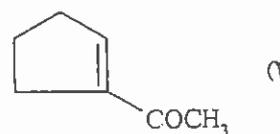
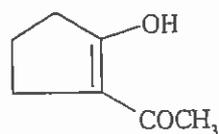
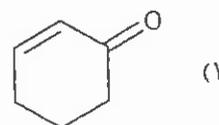
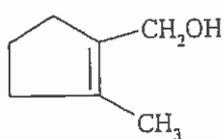
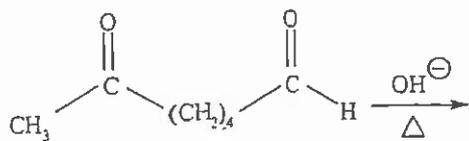


مرحله دوم پایدار شدن آلکن در حضور باز را نشان می دهد.

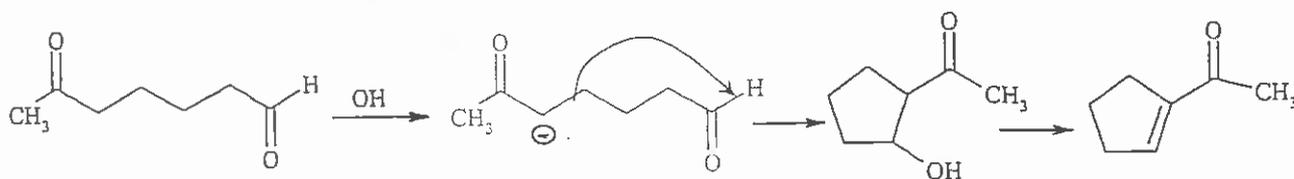


۷- محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۴)

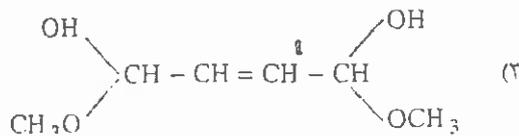
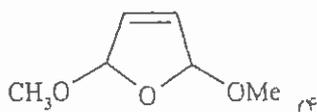
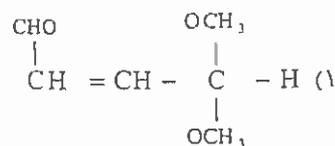
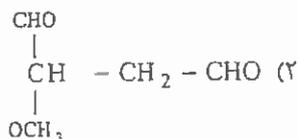
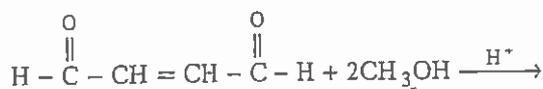


حل: گزینه ۳ صحیح می باشد.

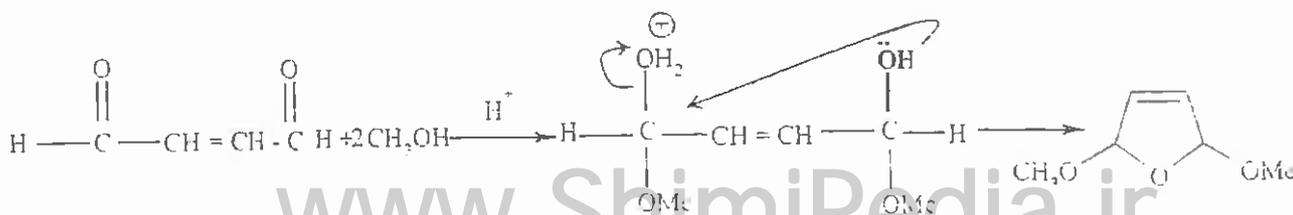


۸- محصول واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۵)

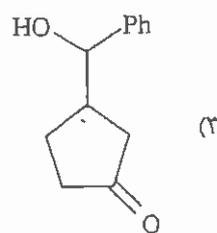
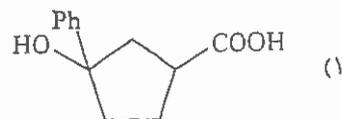
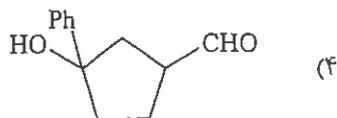
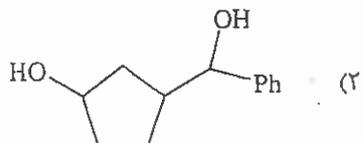
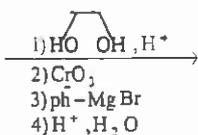
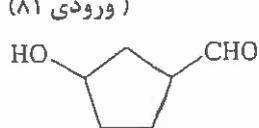


حل: گزینه ۴ صحیح می باشد.

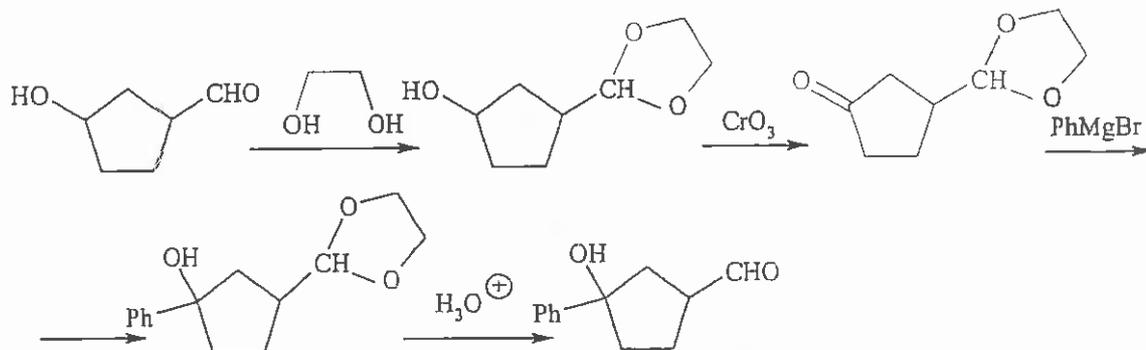


۱۵ - محصول نهایی مراحل زیر چیست؟

(ورودی ۸۱)

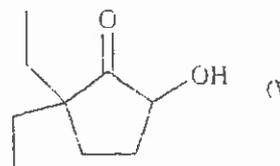
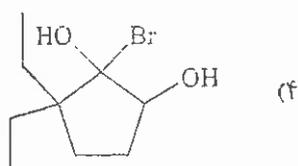
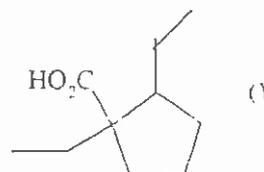
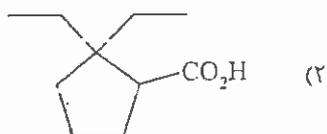
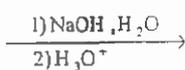
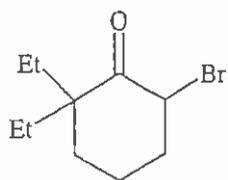


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

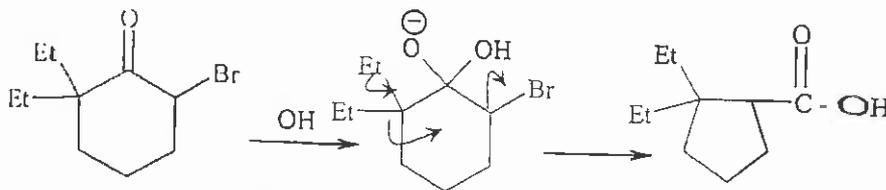


۱۶ - محصول اصلی واکنش کدام است؟

(ورودی ۸۴)

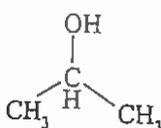
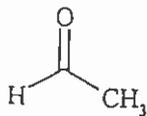
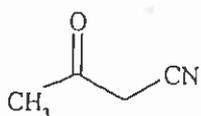


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



(ورودی ۸۴)

۱۷ - کدام یک از ترکیبات زیر به تست یدوفرم جواب مثبت می دهد؟



(a)

(b)

(c)

b, a (۴)

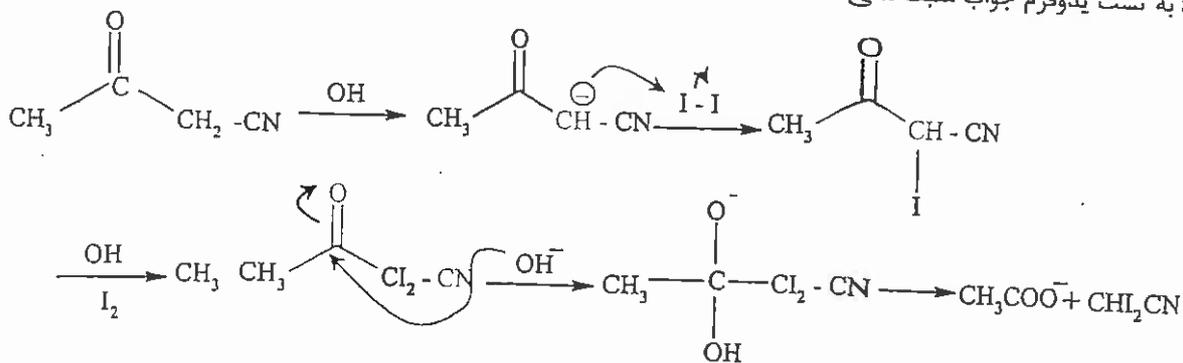
a, c, b (۳)

c, a (۲)

c, b (۱)

حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

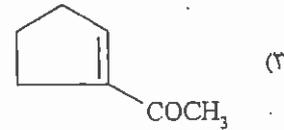
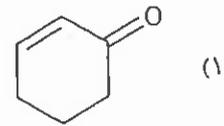
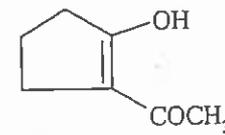
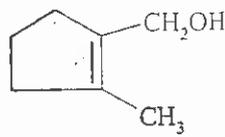
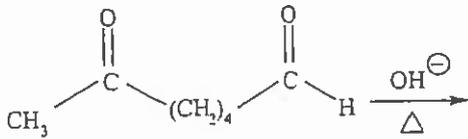
ترکیب a به تست یدوفرم جواب مثبت نمی دهد.



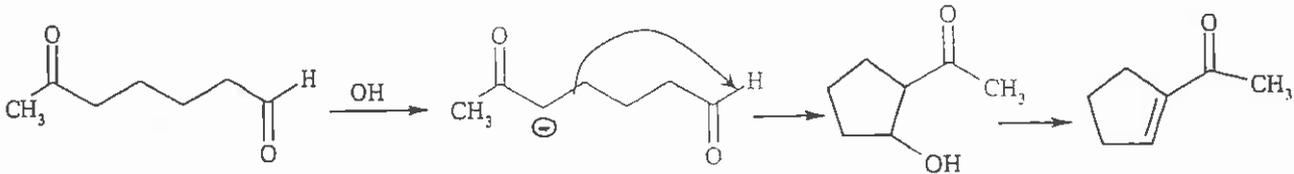
یدوفرم تشکیل نمی شود.

۷- محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۴)

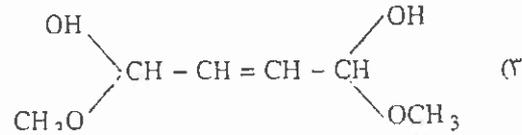
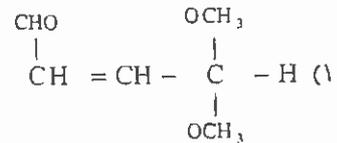
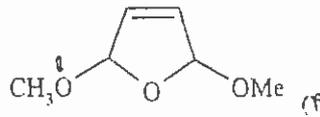
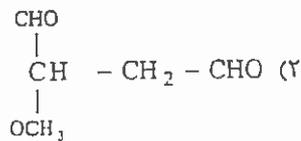
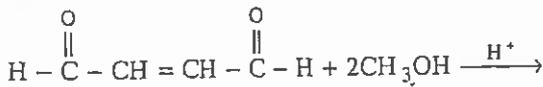


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

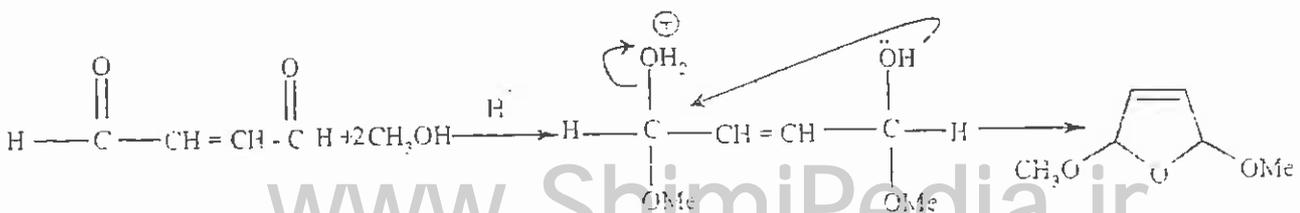


۸- محصول واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۷۵)

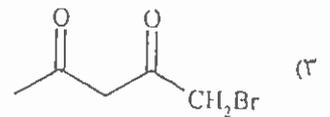
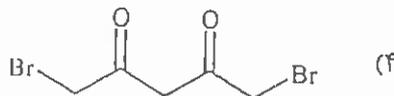
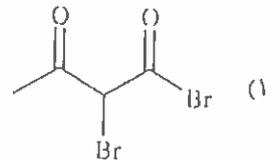
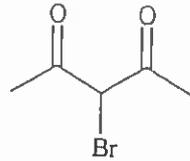
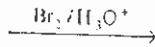
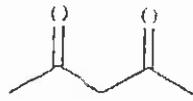


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

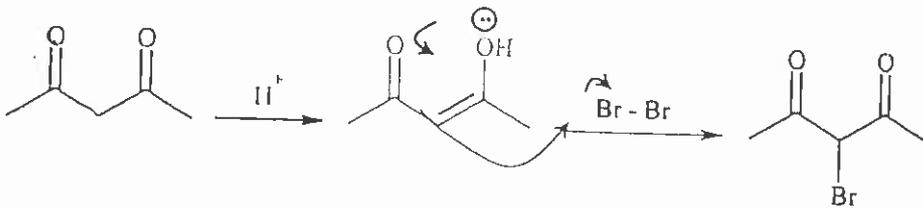


۹ - محصول واکنش مقابل کدام است؟

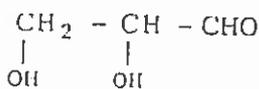
(ورودی ۷)



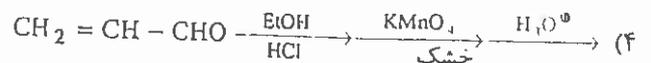
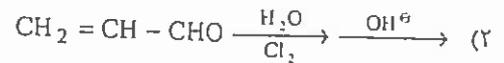
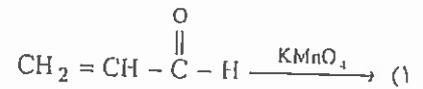
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



(ورودی ۷۸)



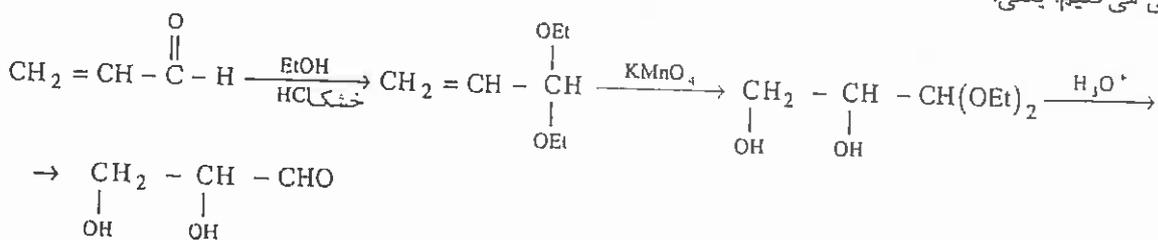
۱۰ - کدام یک از مراحل سنتز زیر برای تهیه ترکیب مقابل مناسب است؟



حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

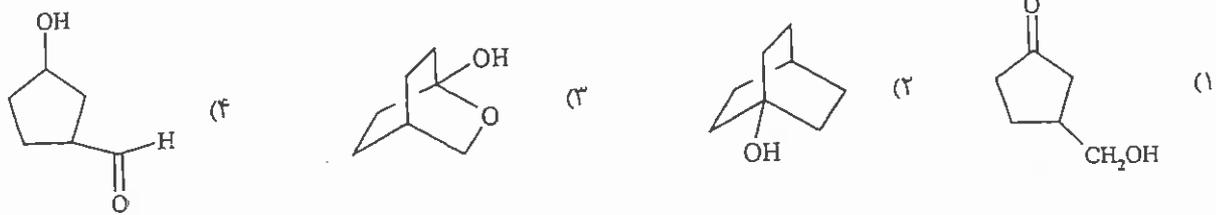
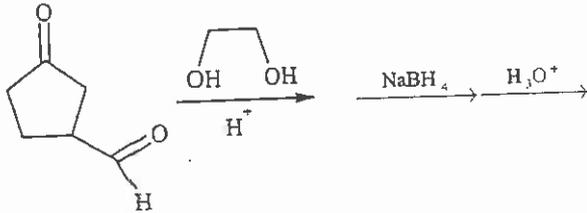
ابتدا باید گروه آلدهیدی را جهت جلوگیری از اکسایش محافظت نمود سپس پیوند دوگانه را با KMnO_4 اکسید کرده و دوباره

محافظت زدایی می کنیم. یعنی:

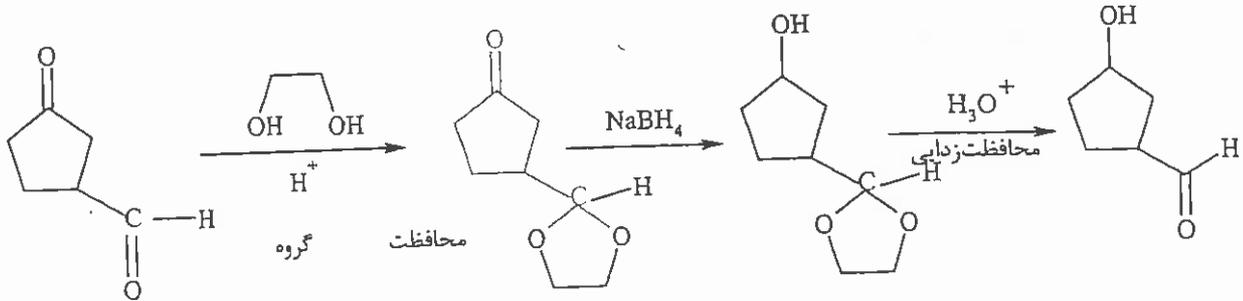


۱۱ - محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

(ورودی ۷۸)

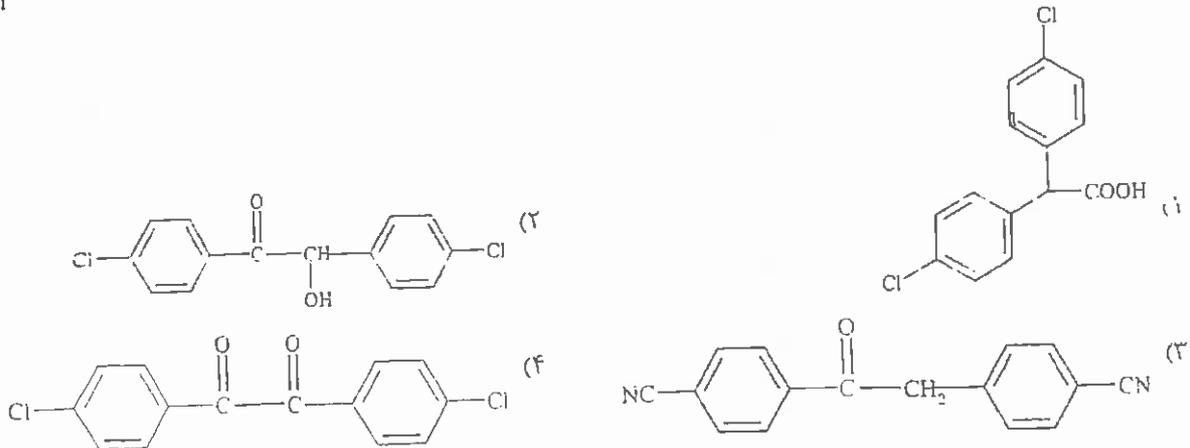
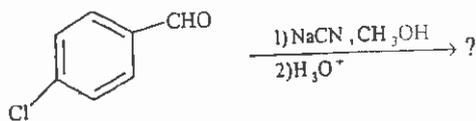


حل ۱ گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



۱۲ - محصول واکنش‌های زیر کدام است؟

(ورودی ۸۰)

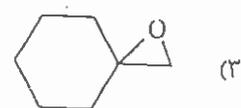
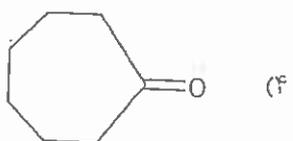
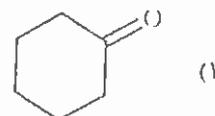
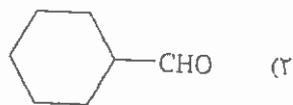
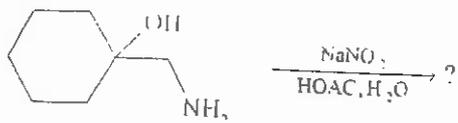


www.ShimiPedia.ir

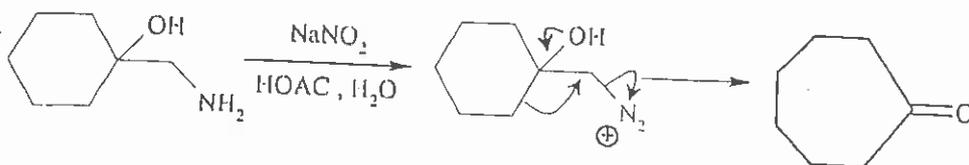
حل ۱ گزینه ۲ صحیح می‌باشد.
نوآوری سرزین (من درس)

۱۳ - محصول اصلی واکنش مقابل کدام است؟

(ورودی ۸۰)

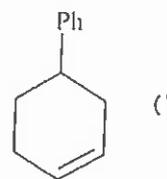
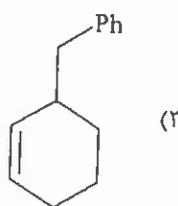
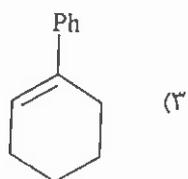
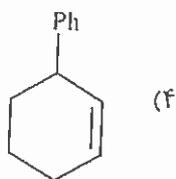
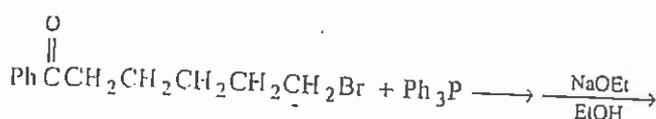


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.
نوآرایی بیناکولی



۱۴ - محصول نهایی مراحل زیر کدام است؟

(ورودی ۸۱)



حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

