

۱۱ احوال در بر سر است دیلر آلد
 ۲) سطح حالت آلد

۱- واکنش های دیلز-آلد

معمولاً در اثر افزایش ترکیبات غیراشباعی (کربونیل، سیانو، فنیل و غیره) در موقعیت آلفا بتا به موقعیت ۱ و ۴ ترکیبات مزدوج (بوتا ۱ و ۳ دیان) با تشکیل حلقه ۶ عضوی واکنش دیلز-آلد انجام می شود.

ترکیبات اتیلنی یا استیلنی را دیانوفیل، معرف دیگر را دیان و محصول را آداکت می نامند. یک احتمال برای انجام واکنش دیلز-آلد مکانیسم رادیکالی است ولی گاهی مکانیسم قطبی پیشنهاد می شود.

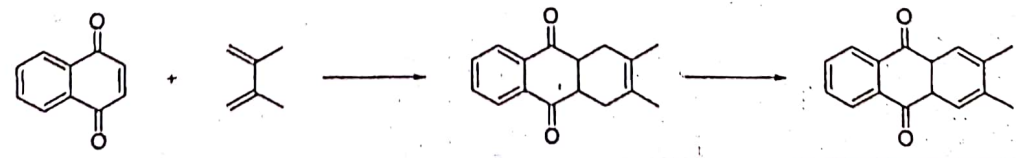
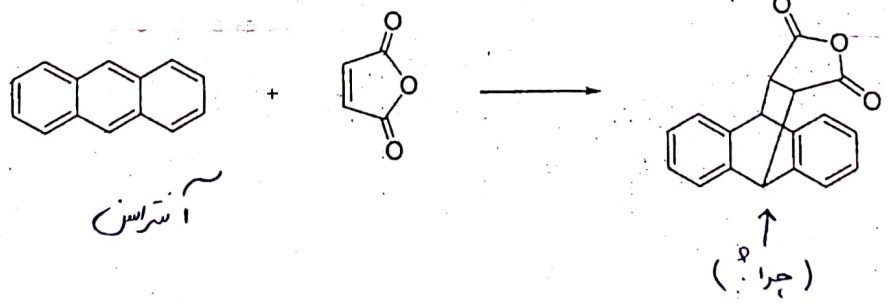
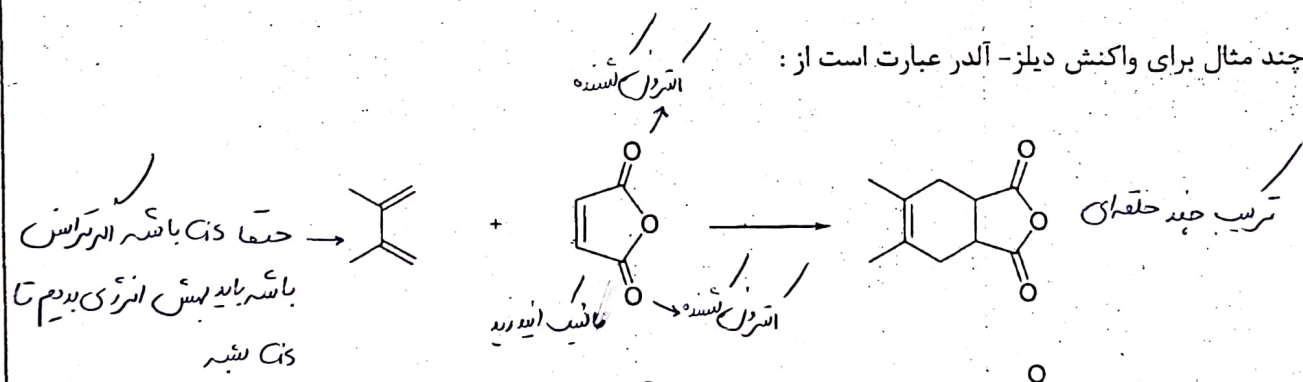
همین ۳ پیوند ۳ سلسله و پیوند ۲ و ۳

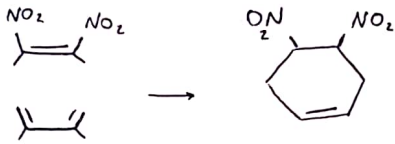
۲ پیوند سه جوید تسلسل می شود



مشاهده می شود که حلقه ۶ عضوی حاصل یک حلقه سیکلوهگزن می باشد ولی اگر دیانوفیل ترکیبی استیلنی باشد یک حلقه ۶ عضوی سیکلوهگزا ۱ و ۴ دیان خواهد بود. بخش فعال غیراشباعی برای دیانوفیل یا دیان یا هر دو ممکن است قسمتی از حلقه باشند و در این صورت آداکت چندحلقه ای (پلی سیکلیک) به دست می آید.

چند مثال برای واکنش دیلز-آلد عبارت است از:

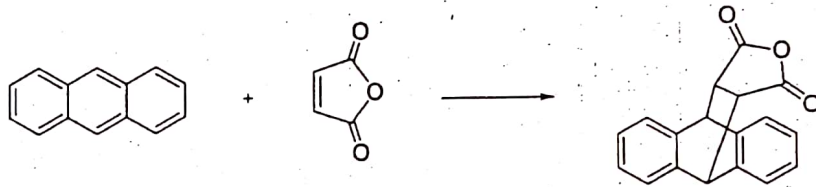




مثال آخر یک مورد استفاده جالب برای سنتز دی ان است زیرا آداکت در اثر هیدرژناسیون (اثر اکسیژن تحت پتاس الکلی) ایجاد ۲ و ۳ دی متیل آنتراکینون می کند. واکنش دیلز آلدرد بطور کامل افزایش سین بوده و موقعیت استخلافها در آداکت دست نخورده باقی می ماند (آنتراسن و مالیک انیدرید را مقایسه کنید).

نکته: لازم به ذکر است که گروه های جاذب بر روی دی انوفیل می تواند سرعت واکنش را افزایش دهند. دستور کار شماره ۱:

اثر انیدرید مالیک بر آنتراسن و سنتز آداکت



وسایل لازم:

- ۱- بالن ته گرد
 - ۲- میرد
 - ۳- قیف بوشنر
 - ۴- دسیکاتور خلأ
- مواد لازم:

- ۱- انیدرید مالیک
 - ۲- آنتراسن
 - ۳- گزین خشک
 - ۴- شارین
- طرز کار:

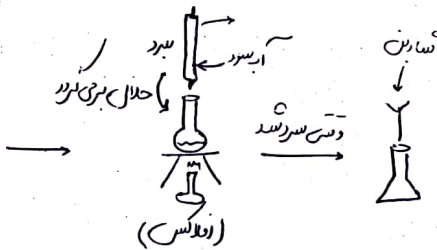
در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری مقدار ۲ گرم آنتراسن خالص قرار داده، ۱/۱ گرم انیدرید مالیک و ۲۰ میلی لیتر گزین خشک به آن بیفزائید و مدت ۲۵ دقیقه آن را رفلو کنید در ۱۰ دقیقه اول گهگاه آن را تکان دهید. بعد از اتمام زمان واکنش بگذارید سرد شود، ۰/۵ گرم شارین به آن افزوده و ۵ دقیقه بجوشانید و محلول داغ را صاف کنید جامد را که در اثر سرد شدن جدا می شود با قیف بوشنر جدا کنید و در دسیکاتور خلأ خشک نمائید (تا گزین اضافی جذب گردد) راندمان ۲/۲ گرم آداکت با نقطه ذوب ۲۶۲-۲۶۳ و بیرنگ می باشد که قابل تجزیه است. محصول را در یک لوله آزمایش قرار داده و درب آنرا محکم ببندید زیرا در برابر هوا قسمت انیدریدی ملکول هیدراته می شود.

دفعه آنتراسن رنداس، هنگام بر آنتراسن قطره ای حلال به وسیله فلاش درست.

درفت حلال خشک باشد.

دی انوفیل به آنتراسن نسنده فلاش است
دی ان به آنتراسن دهند فلاش باشد

۰.۶۹ gr انیدرید مالیک
۱ gr آنتراسن
+ ۱۰ ml نایلون حسب



مراقبت ها
شرح مشاهدات
وزن سبب

۲- واکنش‌های اکسیداسیون

تعاریف مختلفی برای اکسیداسیون ارائه شده است.

برطبق تعریف هرگاه جسمی با اکسیژن ترکیب شود، اصطلاحاً می‌گویند که آن جسم اکسید شده است. از لحاظ

الکترونی نیز به این طریق تعریف می‌شود که هرگاه جسمی الکترون از دست بدهد و ظرفیت مثبت آن افزایش یابد، اکسید شده است. ناگفته نماند که افزایش ظرفیت مثبت معمولاً توسط یک جسم اکسیدکننده انجام می‌پذیرد.

نمونه‌هایی از واکنش‌های اکسیداسیون که در این جا مورد بحث قرار می‌گیرند عبارتند از:

الف- اکسیداسیون الکل‌ها (سنتز سیکلوهگزانون از سیکلوهگزانول)

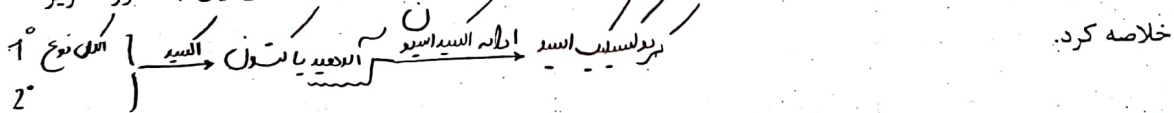
تهیه بنزیل از بنزوئین و سنتز بوتیرآلدئید از بوتانول

ب- اکسیداسیون کتون‌ها (تهیه آدیپیک اسید از سیکلوهگزانون)

ج- اکسیداسیون هیدروکربن‌های آروماتیک با شاخه جانبی (تهیه بنزوئیک اسید از بنزیل کلرید)

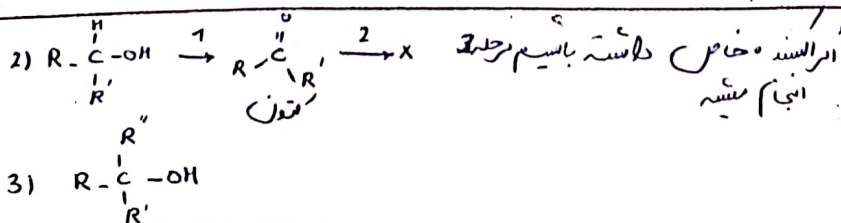
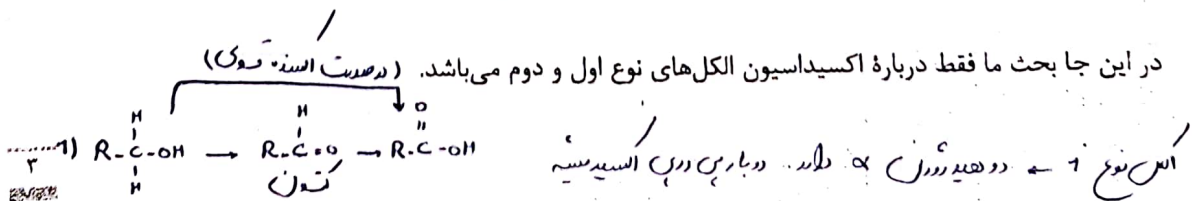
• اکسیداسیون الکل‌ها:

به استثناء احتراق که منجر به تولید انیدرکربنیک و آب می‌شود، اکسیداسیون الکل‌ها را می‌توان به صورت زیر



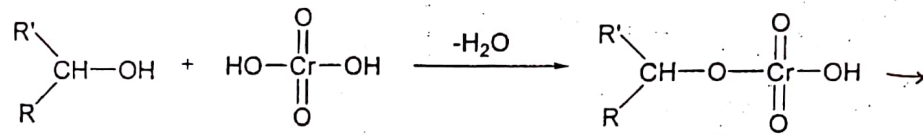
الکل‌های نوع اول و دوم در اثر اکسیداسیون به ترکیبات کربونیل (آلدئید یا کتون) مربوطه تبدیل می‌شوند. البته اگر اکسیداسیون ادامه یابد، آلدئید به سهولت به یک ملکول کربوکسیلیک اسید، اکسیده می‌گردد ولی کتون‌ها در این مرحله سریعاً پیشرفت نمی‌کنند زیرا اکسیداسیون با شکستن اتصال کربن - کربن و تنزل ملکول همراه است.

در مورد الکل‌های نوع سوم باید گفت که با سختی قابل ملاحظه‌ای اکسید می‌شوند و اولین مرحله اکسیداسیون مانند اکسیداسیون کتون‌ها مستلزم شکستن اتصال کربن - کربن می‌باشد.



اغلب در آزمایشگاه الکل‌ها را توسط اسید کرمیک اکسید می‌نمایند که در عمل از مخلوط بیکرمات سدیم و اسید سولفوریک استفاده می‌شود.

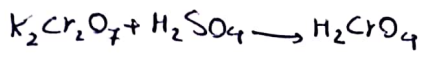
مکانیسم اثر اسید کرمیک بصورت زیر است:



در نهایت استر حاصل، تجزیه شده و ایجاد ترکیب کربونیل و H_2CrO_3 می‌نماید. در این مکانیسم ابتدا کرم از حالت پایدار +۶ به حالت ناپایدار +۴ کاهش می‌یابد که سریعاً یک اکسایش و کاهش همزمان بین کرم +۴ و +۶ روی داده و کرم +۵ بوجود می‌آید که به صورت $HCrO_3$ است و خود نیز یک اکسنده به شمار می‌رود. اگر کاتالیزور مس بکار رود، در ۳۰۰ درجه حرارت حتی بدون افزایش یک عامل اکسنده، اکسیداسیون با واکنشی اندوترمیک انجام می‌پذیرد. ناگفته نماند که اکسیداسیون الکل به آلدئید توسط اکسیژن واکنشی اگزوترمیک است.

اگر الکل‌های غیراشباع توسط اسید کرمیک اکسید شوند، پیوند چندگانه (کمتر) مورد حمله قرار می‌گیرد و محصول واکنش کتون غیراشباع خواهد بود. بالعکس اگر پرمنگنات پتاسیم خنثی بعنوان اکسنده به کار رود، گروه غیراشباع سریعتر از عامل الکلی اکسید می‌شود.

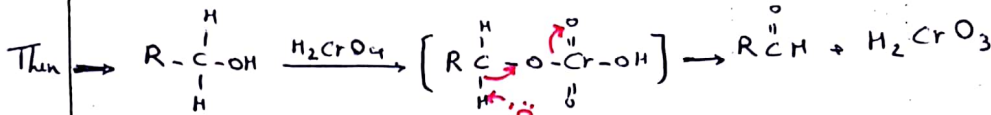
و بالاخره یکی دیگر از روش‌های هیدروژن‌گیری (اکسیداسیون) الکل‌ها عبارت است از هیدروژن‌گیری توسط استن که در این واکنش استن به الکل ایزوپروپیلیت احیاء می‌شود و الکل به آلدئید اکسید می‌گردد. البته حضور باز ضعیفی مثل آلومینیوم ایزوپروکساید لازم است. هر چند این واکنش مخصوص احیاء آلدئیدها و کتون‌ها می‌باشد ولی در ضمن الکل نیز اکسید می‌گردد. و چون رابطه‌ای تعادلی است، اگر مقدار استن را زیاد استفاده کنیم، واکنش اکسیداسیون الکل، پیشرفت خواهد کرد.



اسید کرمیک نابایار به خوردن خورده می شود

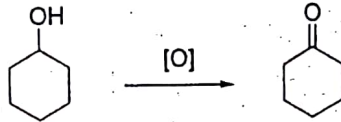
دستور کار شماره ۲:

(مطالعه)



سنتز سیکلوهگزانول

سیکوهگزانول را می توان از اکسیداسیون سیکلوهگزانول که الکل نوع دوم است توسط اسید کرمیک، تهیه کرد:



①

به علت اینکه اسید کرمیک نمی تواند به مدت طولانی پایدار بماند از مخلوط بیکرمات پتاسیم و اسید سولفوریک و یا از حل کردن انیدریک کرمیک در آب استفاده می شود.

②

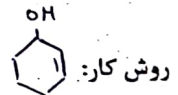
لازم به ذکر است که سرعت اکسیداسیون الکل ها توسط اسید کرمیک در محلول اسیدی بسیار زیاد می باشد. اگر محیط اسیدی قوی، سبب تجزیه جسم گردد، انیدریک کرمیک را در پیریدین حل می کنند و یا از پرمنگنات پتاسیم قلیائی به عنوان عامل اکسنده استفاده می نمایند.

وسایل لازم:

- ۱- بالن معمولی ۲- بالن تقطیر ۳- مبرد ۴- قیف دکانتور ۵- ارلن ۶- استوانه مدرج

مواد لازم: (اسید کرمیک)

- ۱- سیکلوهگزانول ۲- بیکرمات پتاسیم ۳- اسید سولفوریک غلیظ ۴- نمک طعام ۵- کلرید کلسیم انیدر



روش کار:

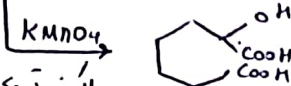
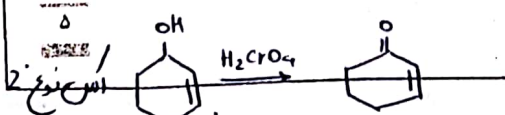
۱) ۱۷ cc آب به آن بیفزایید و خوب بهم بزنید تا حل شود. محلول را در ۵ گرم بیکرمات پتاسیم را در یک بالن ریخته، و حدود ۱۷ cc

سپس ۲.۷ cc اسید سولفوریک غلیظ را با احتیاط و در حالیکه بهم می زنید به آن اضافه کنید. اگر واکنش شدید شد،

بالن را در کاسه آب ویخ بگذارید. حال مبرد را بطور عمودی متصل کرده و از بالای مبرد ۲.۷ cc سیکلوهگزانول را به

مرور و توام با هم زدن به مخلوط بیفزایید (شدت واکنش را می توان با کاسه آب ویخ کنترل نمود). پس از آنکه تمام

الکل اضافه شد، بالن را روی حمام آب حرارت دهید و به مدت ۲۰ min در حرارت ۵۰-۶۰ درجه (برای حمام) در ۵۰ سانت



اسنزه توی تریه استجاب بی ایجاری نزد
میوند و صافانه را می شنند

جوش و تقطیر

10-15min

حرارت دهید. سپس بالن را از میرد جدا کرده و ۱۰ دقیقه هم بزنید. محتویات بالن را به بالن تقطیر منتقل کرده، به سبب آب سبوز

۱۰۰^{cc} آب به آن افزوده و عمل تقطیر را انجام دهید (در واقع کشش با بخار آب انجام داده‌اید. حال ۱۰۰^{cc} اول تقطیر را جمع کنید که عبارت است از سیکلو هگزانون و آب سپس آن را با نمک طعام اشباع کرده و در قیف دکانتور بریزید تا دو قشر از هم جدا شود. قشر آلی را که در بالا قرار دارد (d=۰/۹) جدا کرده، با سولفات منیزیم انیدر (یا سولفات سدیم انیدر) خشک نموده و تحویل دهید.

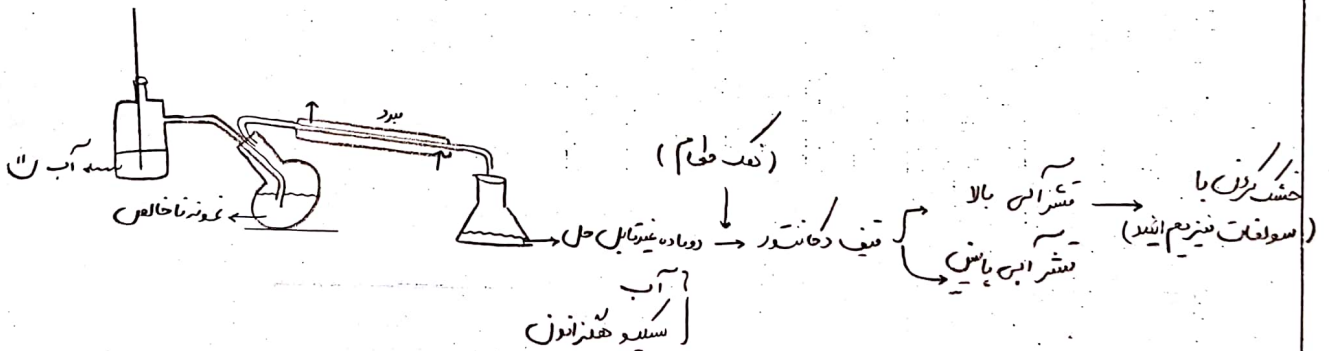
محتویات بالن ← بالن بالود جانیس
↓
نست و شو ۱۵ cc آب شهر

نقطه جوش سیکلو هگزانون $b.p. = 100^{\circ}$ می باشد.

ناگفته نماند سیکلو هگزانون را به روش های دیگری نیز می توان تهیه کرد.

کشش با بخار آب: } روش به مقدار جسم نامحلول در آب و سایر کشش نسبت به سایر اجزا کم باشد.
روش که نقطه جوش مایع مورد تقطیر بالا باشد.

شرط ها: جسم در آب غیر قابل اختلاط باشد / نقطه جوش بیشتر از آب / جرم مولکولی بیشتر از آب / در نقطه جوش فشار قابل ملاحظه ای داشته باشد.

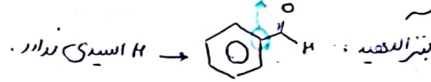
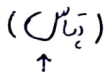


اشباع با بخار آب ← مستقیم → امرد / آب قوی بالن ← حرارت ← مبدل ماده با آب همراه / آب غیر مستقیم

سیکلو هگزانون / آب سیکلو هگزانون / آب سیکلو هگزانون

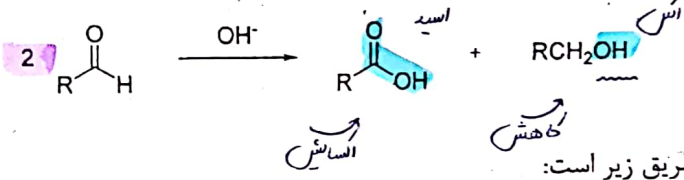
۳- واکنش کانیزارو

پوشش آلفا = پست



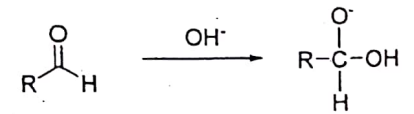
این واکنش مخصوص آلدئیدهایی است که فاقد هیدروژن α هستند که دو مولکول آن در محیط قلیائی قوی یک واکنش اکسایش و کاهش انجام داده و در نتیجه یک مولکول آلدئید در اثر اکسید شدن به اسید تبدیل می گردد و یک مولکول دیگر به الکل احیاء می گردد. زیرا می دانیم آلدئید حدواسط اکسیداسیون بین الکل و اسید است.

نرخ این باز واکنش:



باز همسایه دنبال H است (H اسید)
نولت وین به نرس + حمل می کند
در کاتالیزور باز داریم به نقش نولت وین

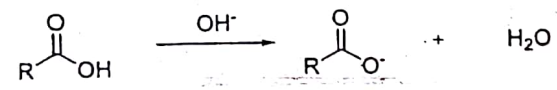
که مکانیسم آن به طریق زیر است:



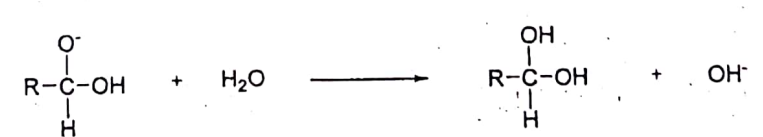
سپس این مولکول به مولکول آلدئید دیگر اضافه می شود:



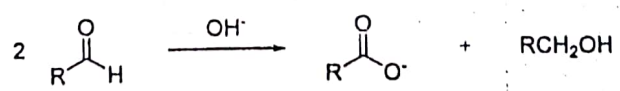
چون محیط قلیائی است پس اسید به صورت آنیون می شود:



و این آنیون از آب یک پروتون جذب کرده و به الکل تبدیل می شود:

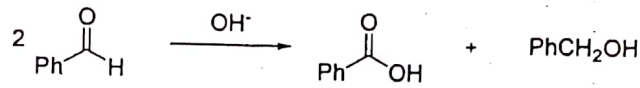


به طور کلی:



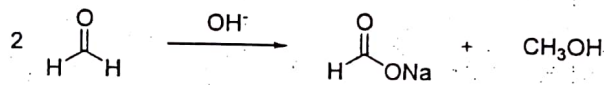
سوال: چه طور می فهمیم که آلدئید ترازیت توبه است؟
پاسخ: به عنوان برین در (از تقسیم ال)

نمونه‌ای از یک آلدئید فاقد هیدروژن آلفا همان بنزالدئید است که در اثر انجام واکنش کانیزارو به اسید بنزوئیک و الکل بنزیلیک تبدیل می‌شود که اسید حاصل در حضور قلیا به نمک قلیائی مربوطه تبدیل خواهد شد.



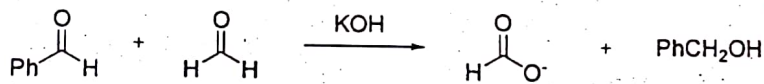
نکته: وجود هیدروژن فعال در موقعیت آلفا باعث آلدولی شدن دو مولکول آلدئید می‌گردد.

مثال دیگر برای انجام واکنش کانیزارو فرمالدئید است. البته آلدئیدهای حلقوی بهتر از آلدئیدهای زنجیری واکنش کانیزارو را انجام می‌دهند.



درواکنش کانیزارو نه تنها غلظت آلدئید و یون هیدروکسید در سرعت واکنش موثر است، بلکه سرعت واکنش تابع نوع کاتیون قلیای انتخاب شده نیز می‌باشد و با تجربه مشاهده شده که بازهای ضعیف مثل هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید باریوم نیز نقش کاتالیزور را برای این واکنش ایفا می‌کنند.

مسلم است اگر به جای یک آلدئید از چند آلدئید استفاده کنیم تنوع محصول خواهیم داشت. به طور مثال:



دستور کار شماره ۳:

کانیزارو قلیایی

واکنش کانیزارو

از فرمالدئید استفاده می‌کنند + هر آلدئید دیگر
واکنش تحت کنترل است و قشری از فرمالدئید فرمالدهید باسد
فرمالدهید به اسید تبدیل می‌شود.

وسایل لازم:

- ۱- بالن ته‌گرد ۲- میرد ۳- استوانه مدرج ۴- قیف دکانتور ۵- ارلن

مواد لازم:

NOTE: در دست‌ها کانیزارو را بهتر از الیفاتیکی انجام دهند.

- ۱- بنزالدئید ۲- پتاس ۳- بی‌سولفیت سدیم ۴- اتر

۱) بعد از صاف کردن روی قیف بچونه

تیلور: حلال بچونه ۲ تا ۳ تا حلال در حل کند } در دمای با من که جسم تبخیر شده و محلول باسد

حلال در دمای جوش جسم را افزود حل کند. خاص سازی جابده

۱) دیواره‌ی ظرف بفرش سدیم

۳) بر محیط بپوشک لمانه‌ی کنیم

۲) با مجموع آب و نمک سردی کنیم

۴) اینزومورف در صدیک یا در کله لمانه‌ی کنیم

این راه‌نمایی است (استفاده می‌کنیم) از خلال چوب (سازین) استفاده می‌کنیم.

- (1) مایع حلال جسم در حلال بسیار باقی می ماند
- (2) به راحتی از جسم جدا شود - مثلاً بنزین
- (3) از آن دور دسترس
- (4) حلال نخل شیمیایی باشد - با جسم به موانش موثرت می دهد - با به موانش در جسم از حلال جدا می شود

روش کار:

در یک بالن که گرم پتاس را در 12 cc آب حل نمائید و سپس 4 cc بنزالدئید را به آن اضافه کنید. یک میرد در دهانه بالن قرار داده و به مدت 1 ساعت رفلو بگذارید. پس از آن بالن را سرد کرده و در صورت ظاهر شدن رسوب به آن آب بیافزاید تا حل گردد و محتویات سرد شده بالن را به داخل قیف دکانتور منتقل نموده و (دو بار هر بار با 10 cc اتر استخراج نمائید. در هر مرتبه قشر آبی (زیرین) را که شامل بنزوات است جدا کرده و برای به دست آوردن

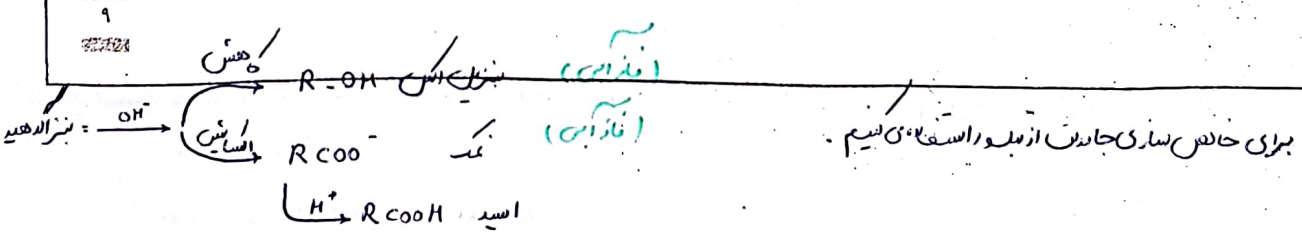
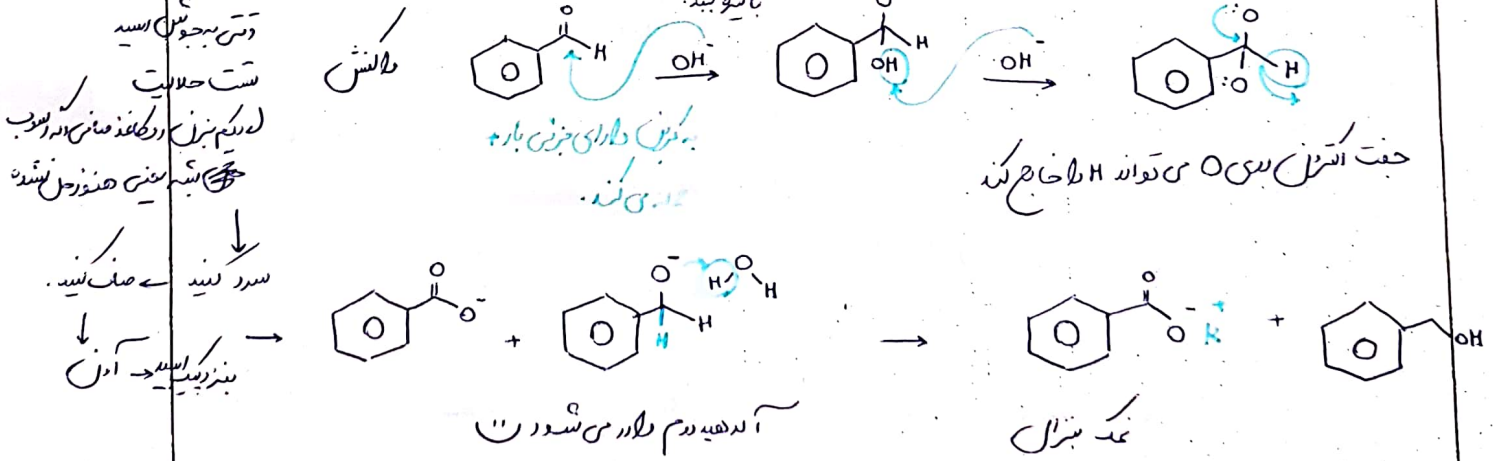
اسید بنزواتیک کنار می گذارید و قشر اتری را که حاوی الکل ایجاد می است، به طریق زیر شستشو دهید:

- 1- با 3 cc آب KOH اضافی در بالن را سرد. مازاد آن در قشر است
- 2- با 3 cc محلول اشباع شده بی سولفیت سدیم در آب (دهش) →
- 3- با 3 cc آب بی سولفیت سدیم اضافی را خارج می کند.

برای جداسازی اتر از آن این مراحل استفاده می کنیم.

کافی است اتر را از قشر اتری حذف نمائید (با دستگاه حذف حلال) و سپس تقطیر نمائید (در حدود 200 درجه محصول الکل خالص بدست خواهد آمد). حال به قشر آبی که شامل نمک بنزواتیک اسید است، مقداری خرد یخ اضافه کرده و به آن اسید کلریدریک غلیظ می افزائیم تا اسید بنزواتیک ایجاد شود. البته افزایش اسید بایستی قطره قطره و توام با هم زدن باشد. وقتی رسوب کامل شد آن را صاف کنید. رسوب را در روی قیف بوشنر با آب سرد (HCl) بشوئید و برای به دست آوردن اسید بنزواتیک خالص می توان آن را با آب متبلور نمود. نقطه ذوب اسید خالص

121-122 می باشد. جداسازی با آب سرد - با کاغذ صافی تورلین حلال آب به صورت کم کم اول 20 cc در حرارت



ایزومرهای ایزومریزاسیون

۴- واکنش‌های ایزومریزاسیون انواع ایزومری

خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت دارند

در فضای کربن-کربن، اتم‌ها در فضای متفاوت قرار می‌گیرند

خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت دارند

استرئوایزومرها یکی از انواع ایزومرها هستند که در آنها اتم‌های سازنده مولکول یکسان بوده و پیوندها نیز مشابه یکدیگرند ولی قابل تبدیل به یکدیگر نیستند زیرا ساختمان سه بعدی آنها با یکدیگر متفاوت است. ایزومر هندسی یک نوع از استرئوایزومر به شمار می‌رود. با توجه به مولکول اتیلن (ترکیب اولفینی) مشاهده می‌شود که چرخش حول محور کربن-کربن آزاد نمی‌باشد و به این دلیل می‌تواند با استخلاف‌های غیریکسان دارای ۲ ایزومر باشد (سیس یا ترانس). لازم به ذکر است، اگرچه آلکانها به علت آزاد بودن چرخش کربن-کربن دارای این نوع ایزومر نمی‌باشند، در حالی که سیکلوآلکانها که با آلکن‌ها ایزومر هستند دارای این نوع ایزومر هستند. به هر حال ایزومر سیس و ترانس را می‌توان در اثر حرارت‌های بالا و در حضور کاتالیزور به یکدیگر تبدیل نمود مثلاً تبدیل مالئیک اسید به فوماریک اسید را می‌توان نام برد که در واقع، اتصال دوگانه باز شده، چرخش انجام گرفته و مجدداً اتصال غیراشباع ایجاد می‌گردد.



خواص فیزیکی و شیمیایی ایزومرهای سیس و ترانس با هم اختلاف زیادی دارند. مثلاً ممان دوقطبی فرم ترانس در حدود صفر است، در صورتی که ممان دوقطبی فرم سیس مقدار زیادتری است در کل ایزومرهای سیس دارای ذوب کمتر و نقطه جوش بیشتر می‌باشند. با استفاده از طیف مادون قرمز می‌توان مشتقات سیس و ترانس مربوط به ترکیبات اتیلنی را از یکدیگر متمایز نمود. زیرا برای ترکیبات ترانس در حدود 965 cm^{-1} یک باند قوی ظاهر می‌گردد، در صورتی که برای فرم سیس چنین بانندی مشاهده نمی‌شود. (البته به شرطی که ترکیب از نوع RHC=CHR باشد).

البته با انجام واکنش‌های شیمیایی نیز تشخیص فرم سیس از ترانس عملی می‌باشد مثلاً امکان ایجاد حلقه در فرم سیس یکی از این روش‌هاست. مثلاً مالئیک اسید (فرم سیس) می‌تواند در 100°C به حلقه ۵ عضوی مالئیک انیدرید تبدیل شود در حالیکه فوماریک اسید (فرم ترانس) چنین عملی را انجام نخواهد داد.