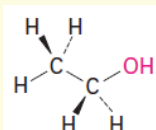


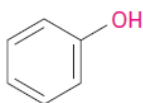
الکل ها، فنول ها و اترها

الکل ها، فنول ها و اترها

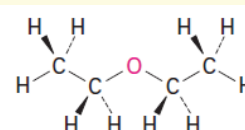
- یک الکل، ترکیبی با گروه هیدروکسیل (OH) متصل به اتم کربن sp^3 است.
- یک فنول دارای گروه هیدروکسیل (OH) متصل به یک حلقه آروماتیک است.
- یک اتر دارای اتم اکسیژن متصل به دو گروه آلی می باشد.
- الکل ها، فنول ها، و اترها به صورت گسترده ای در طبیعت یافت می شوند و کاربردهای صنعتی و دارویی فراوانی دارند.



Ethanol



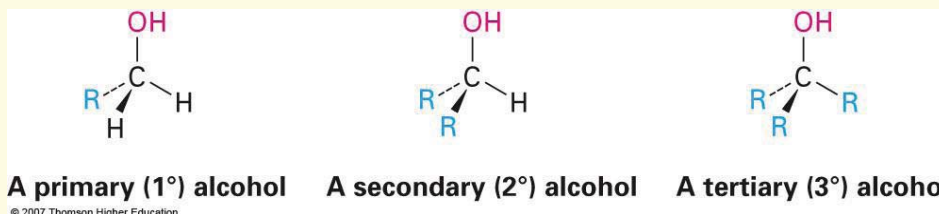
Phenol



Diethyl ether

نامگذاری الکل ها، فنول ها و اترها

- الکل ها بر حسب تعداد استخلاف های کربنی متصل به کربن هیدروکسیل دار به صورت نوع اول (1°)، نوع دوم (2°)، یا نوع سوم (3°) طبقه بندی می شوند.

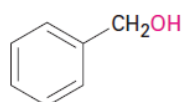
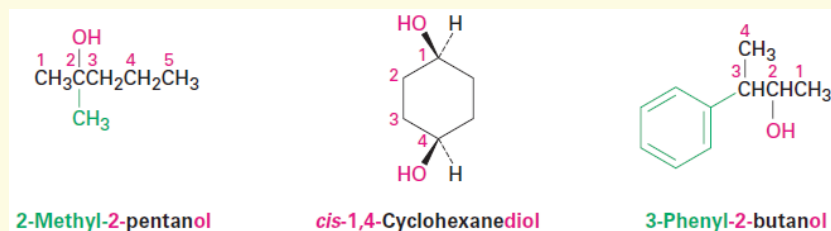


- در سیستم آیوپاک، الکل های ساده به صورت مشتق های آلکان اصلی، با استفاده از پسوند **آل** (ol) نامگذاری می شوند.

3

نامگذاری الکل ها

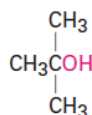
- بلندترین زنجیر شامل گروه هیدروکسیل را انتخاب نمایید و به آخر نام آلکان مربوطه، پسوند **آل** را اضافه کنید.
- کربن های زنجیر اصلی را از سر نزدیکتر به گروه هیدروکسیل شماره گذاری کنید.
- تمام استخلاف ها را بر اساس موقعیت شان بر روی زنجیر شماره گذاری کنید و نام ترکیب را با ذکر استخلاف ها به صورت الفبایی بنویسید.



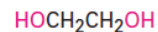
Benzyl alcohol
(phenylmethanol)



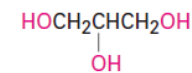
Allyl alcohol
(prop-2-en-1-ol)



tert-Butyl alcohol
(2-methylpropan-2-ol)



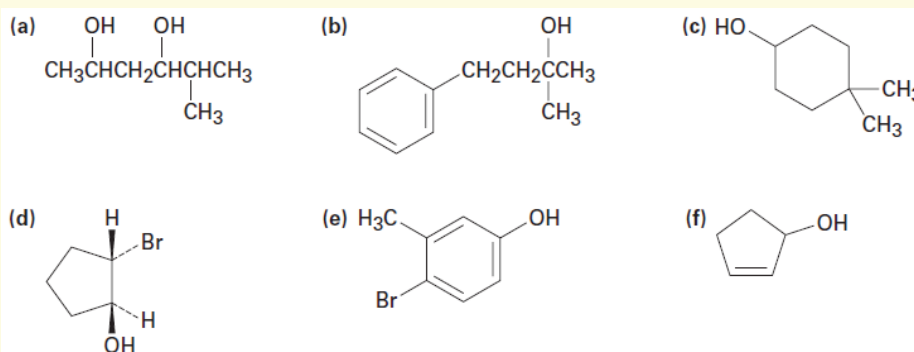
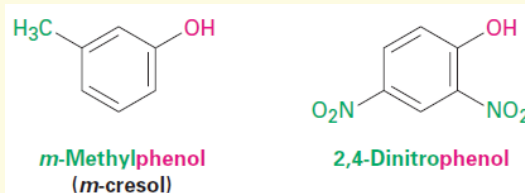
Ethylene glycol
(ethane-1,2-diol)



Glycerol
(propane-1,2,3-triol)₄

نامگذاری فنول ها

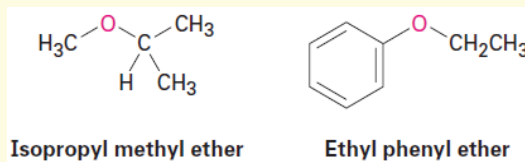
■ فنول ها بر اساس قواعد بحث شده در فصل قبل، به عنوان ترکیبات آروماتیک استخلاف دار نامگذاری می شوند که در آنها از فنول به جای بنزن به عنوان نام اصلی استفاده می شود.



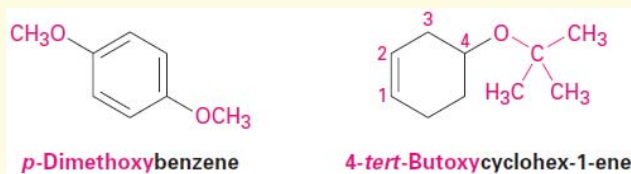
5

نامگذاری اترها

■ اترهای ساده که گروه عاملی دیگری نداشته باشند، با مشخص کردن گروههای آلی و افزودن واژه **اتر** نامگذاری می شوند.



■ در صورت وجود بیش از یک اتصال اتری یا گروه های عاملی دیگر، بخش اتری مولکول به صورت استخلاف **آلکوکسی** بر روی ترکیب اصلی نامگذاری می شود.



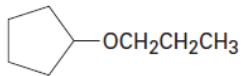
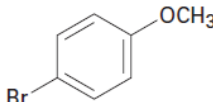
6

تمرین

Draw structures corresponding to the following IUPAC names:

- (a) 2-Methylhexan-2-ol (b) Hexane-1,5-diol
 (c) 2-Ethylbut-2-en-1-ol (d) Cyclohex-3-en-1-ol
 (e) *o*-Bromophenol (f) 2,4,6-Trinitrophenol

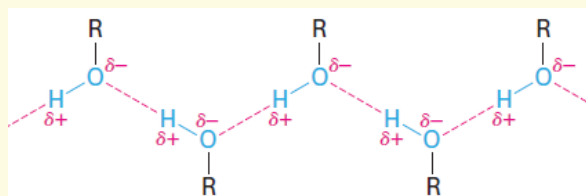
Name the following ethers by IUPAC rules:

- (a) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3\text{CHOCHCH}_3 \end{array}$ (b) 
- (c)  (d) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

7

خواص الکل ها، فنول ها، و اترها: تشکیل پیوند هیدروژنی

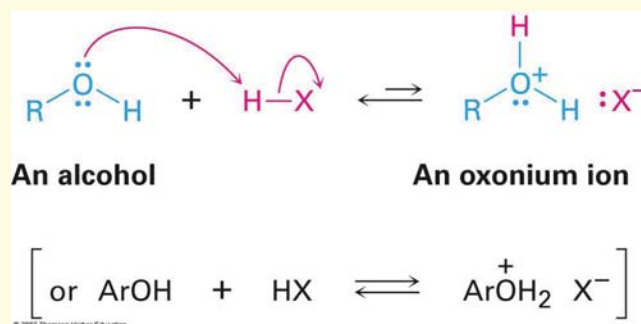
- الکل ها، فنول ها، و اترها را می توان مشتق هایی از آب به حساب آورد که در آنها یک یا هر دو اتم هیدروژن به وسیله بخش های آلی جایگزین شده باشند. به این ترتیب، وضعیت هندسی هر سه دسته به آب شباهت دارد.
- دمای جوش الکل ها از هیدروکربن ها یا هالو آلکان های دارای وزن مولکولی مشابه، بالاتر است.
- همین طور، دمای جوش فنول ها از هیدروکربن های آروماتیک بالاتر است.
- علت بالا بودن دمای جوش الکل ها و فنول ها، تشکیل پیوند هیدروژنی است.



8

خواص الکل ها، فنول ها، و اترها: قدرت اسیدی

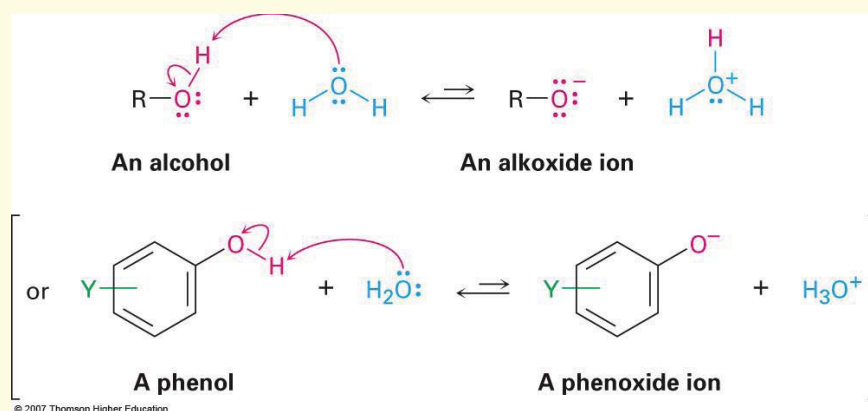
- اسیدها و بازهای ضعیفی مانند آب هستند.
- الکل ها و فنول ها به عنوان باز لوئیس ضعیف، به وسیله اسیدهای قوی، به صورت برگشت پذیر، پروتوندار می شوند و یون اکسونیوم (ROH_2^+) به دست می دهند.



9

خواص الکل ها، فنول ها، و اترها: قدرت اسیدی

- الکل ها و فنول ها در محلول آبی، با دادن پروتون به آب و تولید H_3O^+ و یون **آلکوکسید** (RO^-) یا **فنوکسید** (ArO^-) به عنوان اسید ضعیف عمل می کنند.



10

ثابت قدرت اسیدی برخی الکل ها و فنول ها

Table 17.1 Acidity Constants of Some Alcohols and Phenols

Compound	pK _a
(CH ₃) ₃ COH	18.00
CH ₃ CH ₂ OH	16.00
H ₂ O	15.74
CH ₃ OH	15.54
CF ₃ CH ₂ OH	12.43
<i>p</i> -Aminophenol	10.46
CH ₃ SH	10.3
<i>p</i> -Methylphenol	10.17
Phenol	9.89
<i>p</i> -Chlorophenol	9.38
<i>p</i> -Nitrophenol	7.15

Weaker acid

Stronger acid

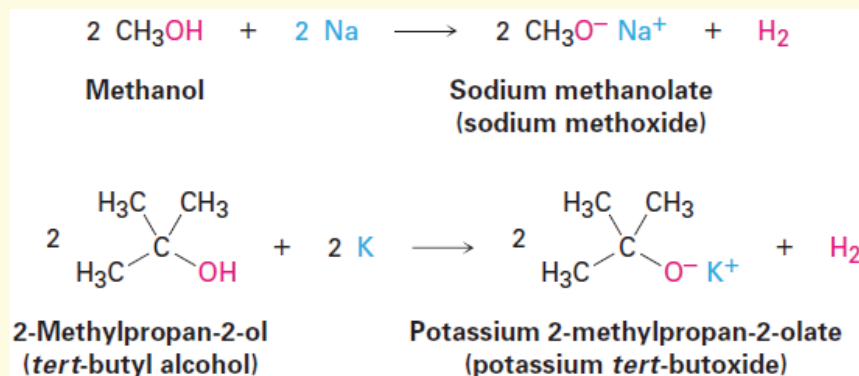
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad pK_a = -\log K_a$$

© 2007 Thomson Higher Education

11

قدرت اسیدی الکل ها و فنول ها

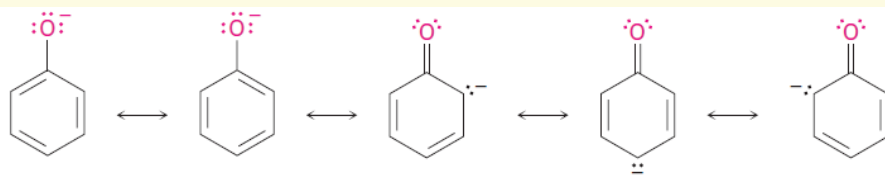
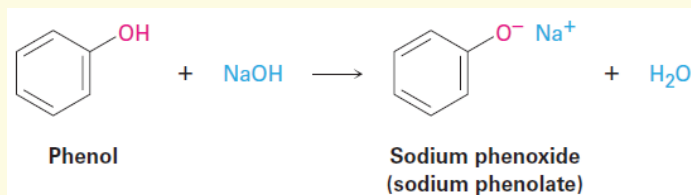
■ داده های جدول فوق نشان می دهد که قدرت اسیدی الکل ها در حدود آب است. بنابراین مانند آب با فلزهای قلیایی واکنش می دهند و بازهای قوی آلكوكسید به وجود می آورند.



12

قدرت اسیدی الکل ها و فنول ها

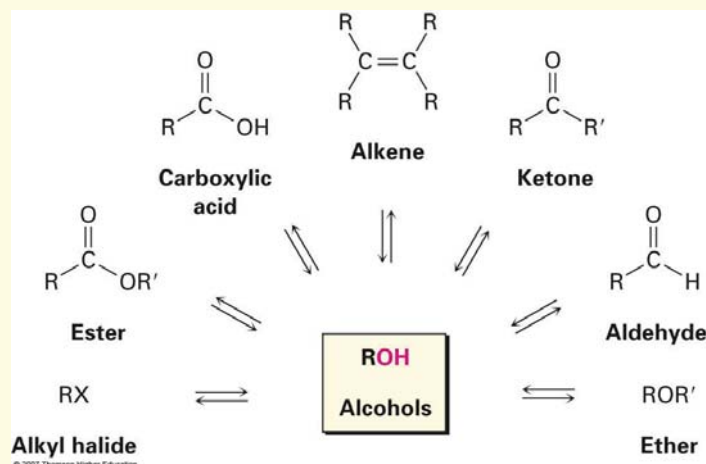
- فنول ها یک میلیون بار اسیدی تر از الکل ها هستند. زیرا یون فنوکسید به وسیله رزونانس با حلقه آروماتیک پایدار می شود.



13

سنتز الکل ها

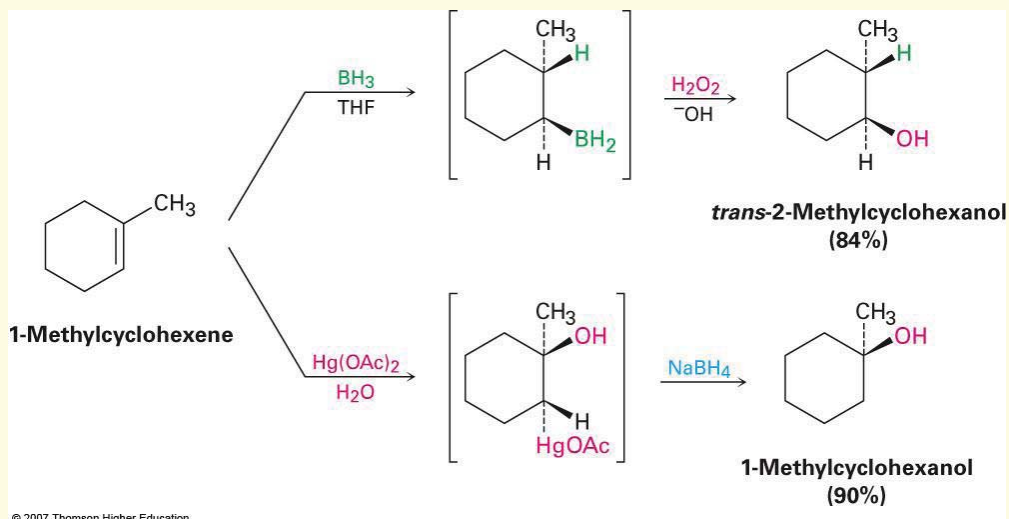
- الکل ها جایگاه مهمی در شیمی آلی دارند. آنها را از ترکیبات گوناگونی می توان تهیه کرد.
- الکل ها قابل تبدیل شدن به شمار زیادی از ترکیبات آلی هستند.



14

سنتز الکل ها (مرور روش های قبلی)

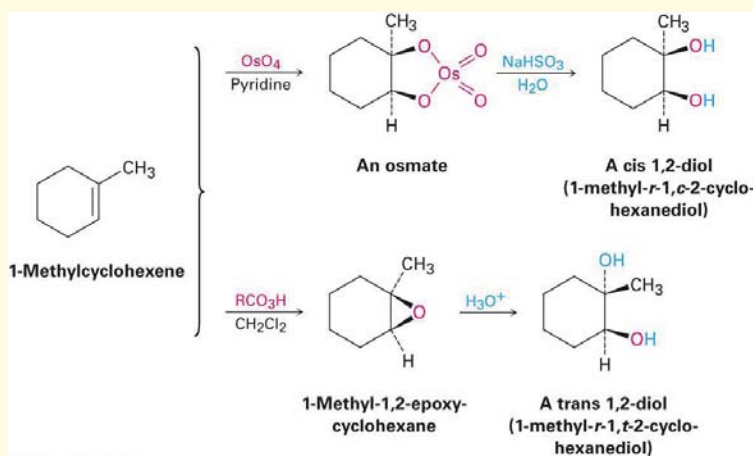
- هیدروبو رد کردن / اکسایش: سین، آنتی مارکونیکوف
- اکسی مرکوراسیون / احیا: مارکونیکوف



15

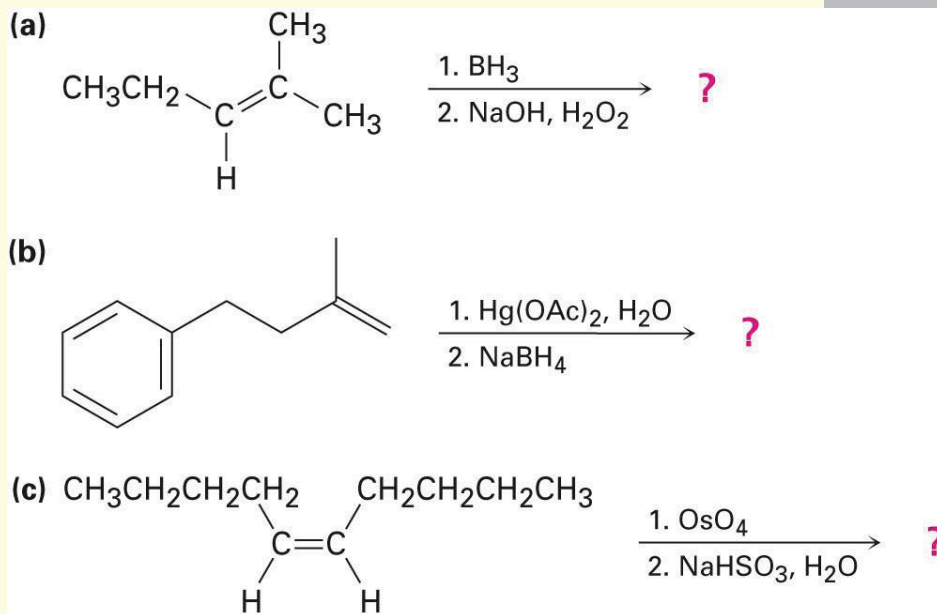
سنتز الکل ها (مرور روش های قبلی)

- سیس-۲،۱-دی ال ها از واکنش بین یک آلکن با OsO_4 و به دنبال آن احیا با NaHSO_3 تولید می شوند.
- ترانس-۲،۱-دی ال ها از هیدرولیز اسیدی اپوکسید ها به دست می آیند.



16

محصول اصلی چیست؟

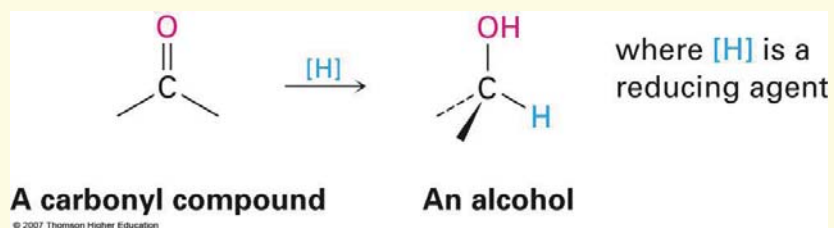


© 2007 Thomson Higher Education

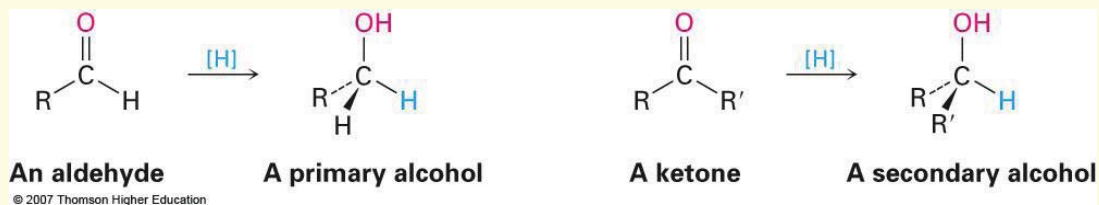
17

تهیه الکل ها از ترکیبات کربونیل

■ به طور کلی کاهش ترکیبات کربونیل الکل تولید می کند.



■ الکل ها به آسانی از کاهش آلدئیدها و کتون ها به دست می آیند. آلدئیدها به الکل نوع اول، و کتون ها به الکل نوع دوم تبدیل می شوند.

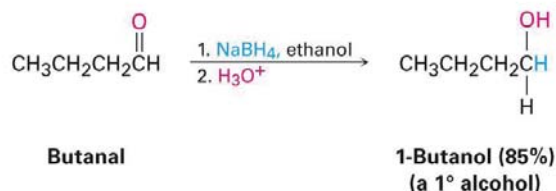


18

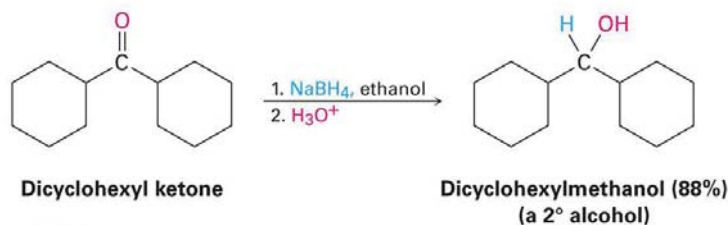
تهیه الکل ها از ترکیبات کربونیل

- واکنشگرهای زیادی برای کاهش وجود دارند، اما سدیم بورهیدرید (NaBH_4)، به دلیل ایمنی و سهولت کار انتخاب می شود.

Aldehyde reduction



Ketone reduction

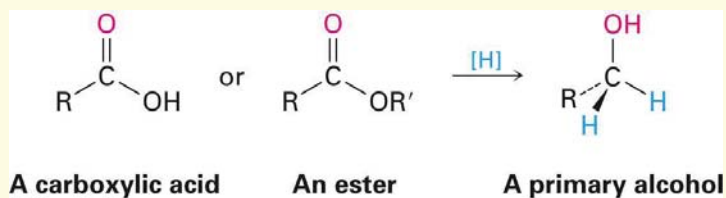


© 2007 Thomson Higher Education

19

کاهش استرها و کربوکسیلیک اسیدها

- استرها و کربوکسیلیک اسیدها به الکل های نوع اول کاهش می شوند:



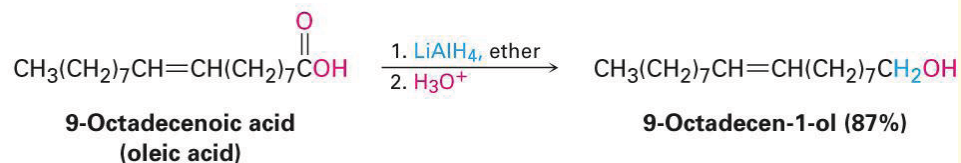
© 2007 Thomson Higher Education

- سرعت این واکنش ها کمتر از واکنش های کاهش آلدهیدها و کتون ها است، در نتیجه استفاده از عامل کاهشده قوی تری مانند LiAlH_4 به جای NaBH_4 ضروری است.
- کتون ها و آلدهیدها نیز به وسیله LiAlH_4 کاهش می شوند.

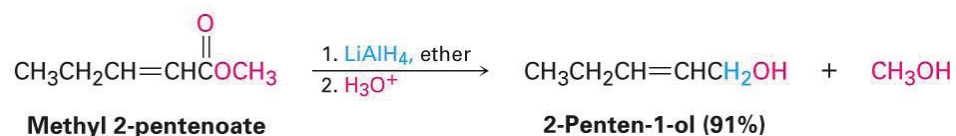
20

کاهش استرها و کربوکسیلیک اسیدها

Carboxylic acid reduction



Ester reduction

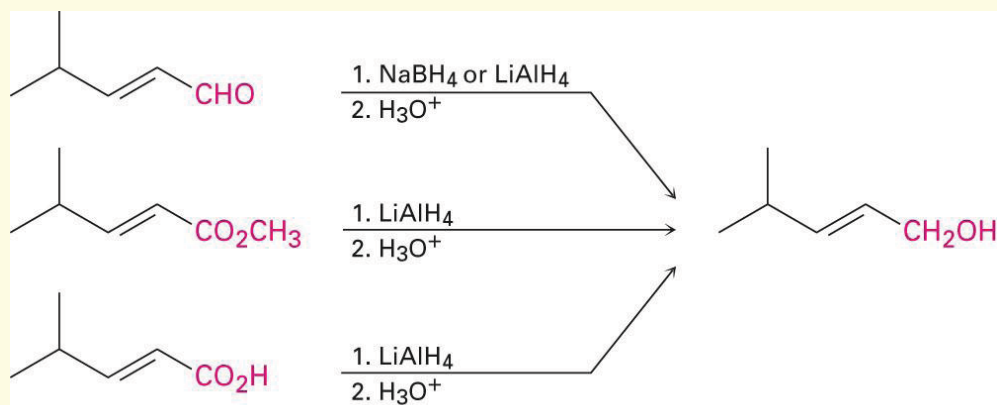


© 2007 Thomson Higher Education

■ طی کاهش یک آلدهید یا کتون، فقط یک هیدروژن به کربن کربونیل افزوده می شود، اما
 طی کاهش استرها یا کربوکسیلیک اسیدها دو هیدروژن به کربن کربونیل افزوده می شود.

21

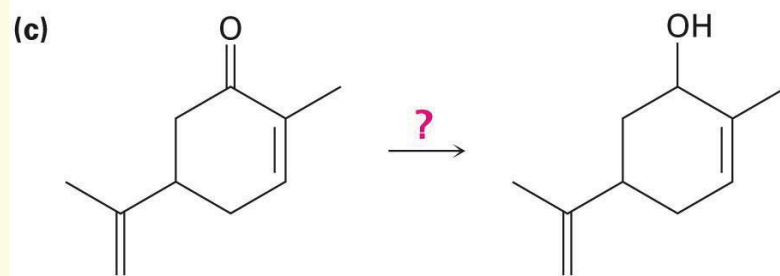
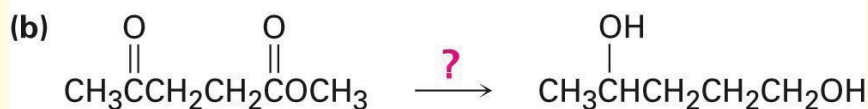
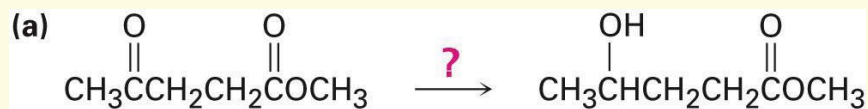
بطور خلاصه



© 2007 Thomson Higher Education

22

چگونه می توان واکنش های زیر را انجام داد؟



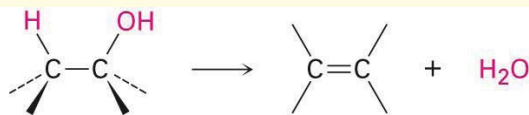
© 2007 Thomson Higher Education

23

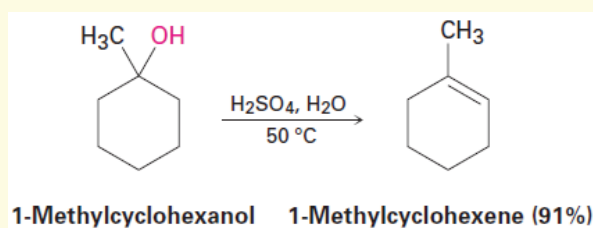
واکنش های الکل ها

■ از آب زدایی (حذف H_2O) الکل ها، آلکن به دست می آید. هرچند روش های بسیاری برای انجام این واکنش پیدا کرده اند، اما استفاده از یک اسید قوی، به ویژه در مورد الکل های نوع دوم و سوم، کارساز است.

A dehydration reaction

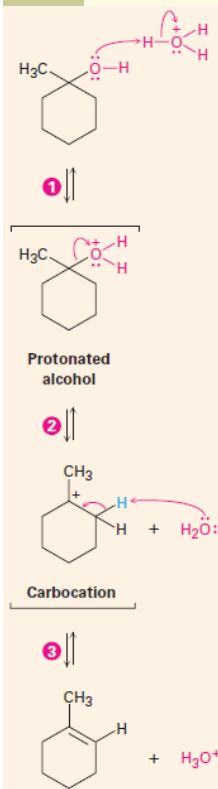


© 2007 Thomson Higher Education



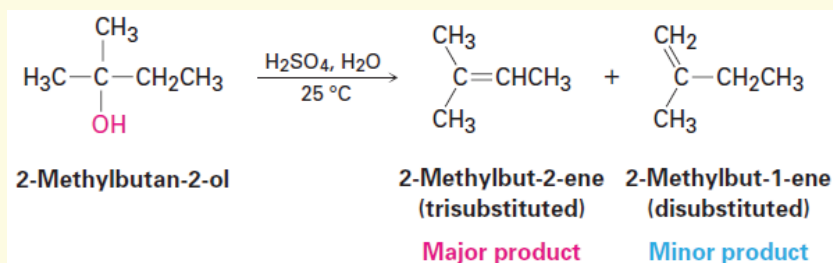
24

آب زدایی الکل ها



مکانیسم این آب زدایی در مجاورت کاتالیزگر اسید، E1 است. اکسیژن الکل به وسیله اسید قوی پروتون دار می شود و حذف آب از حدواسط پروتون دار شده، کربوکاتیون تولید می کند که با از دست دادن H^+ از اتم کربن مجاور، به آلکن تبدیل می شود.

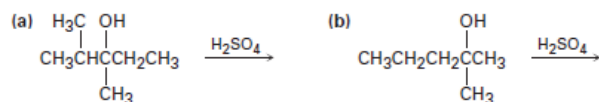
آب زدایی در مجاورت کاتالیزگر اسید، معمولاً از قاعده زایتسف پیروی می کند، و فراورده اصلی واکنش یک آلکن پراستخلاف تر است.



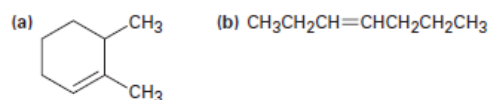
25

تمرین

Predict the products you would expect from the following reactions. Indicate the major product in each case.



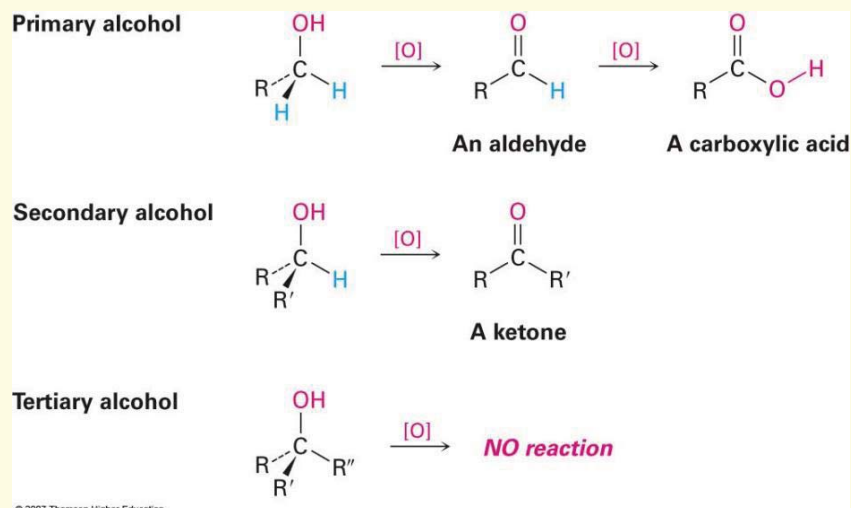
What alcohols might the following alkenes be made from?



26

اکسایش الکل ها

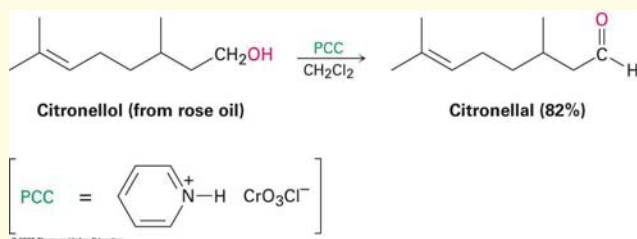
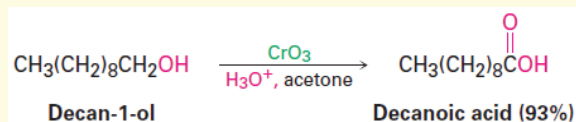
یکی از ارزشمند ترین واکنش های الکل ها، اکسایش آنها به ترکیبات کربونیل دار از طریق حذف ظاهری H_2 است.



27

اکسایش الکل ها

الکل های نوع اول، بر حسب واکنشگر انتخاب شده، به آلدهید یا کربوکسیلیک اسید اکسید می شوند. عوامل اکسنده زیادی از قبیل کروم تری اکسید (CrO_3)، پتاسیم پرمنگنات ($KMnO_4$)، و سدیم دی کرومات ($Na_2Cr_2O_7$) در محلول آبی اسید، الکل های نوع اول را به کربوکسیلیک اسیدها تبدیل می کنند. اگرچه آلدهیدها حد واسط این واکنش ها هستند، به علت اکسایش سریع آنها در شرایط واکنش، قابل جداسازی نیستند.

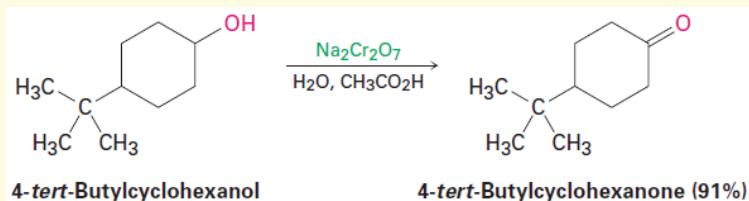


بهترین روش برای تهیه آلدهیدها از یک الکل نوع اول استفاده از پیریدینیوم کلروکرومات (PCC) در حلال دی کلرومتان است.

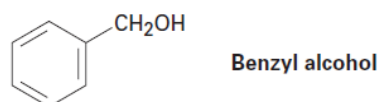
28

اکسایش الکل های نوع دوم

- اکسایش الکل های نوع دوم به آسانی انجام می گیرد و کتون به دست می دهد. اغلب، از سدیم دی کرومات در اسید استیک آبی، به عنوان اکسید کننده استفاده می شود.



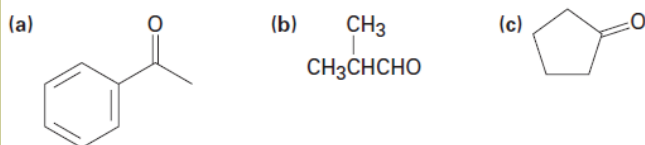
What product would you expect from reaction of benzyl alcohol with CrO_3 ?



29

تمرین

What alcohols would give the following products on oxidation?



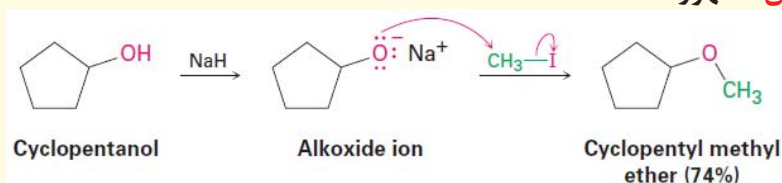
What products would you expect to obtain from oxidation of the following alcohols with CrO_3 ?

- (a) Cyclohexanol (b) Hexan-1-ol (c) Hexan-2-ol

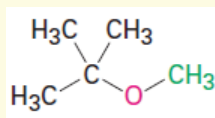
30

تبدیل به اتر

- الکل ها با تشکیل یون آلكوكسید، به اتر تبدیل می شوند. این واکنش به سنتز اتر ویلیامسون مشهور است.

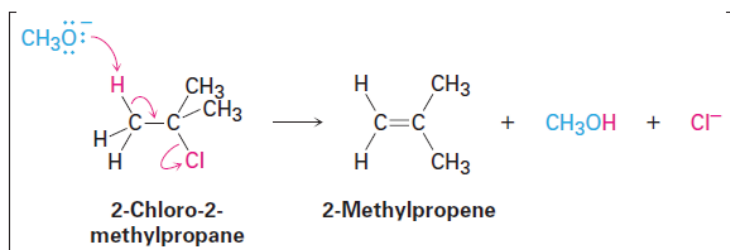
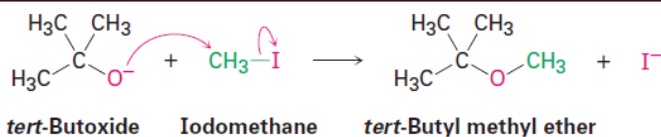


- مکانیسم سنتز ویلیامسون، واکنش S_N2 است که با جانشینی هسته دوستی یون هالید به وسیله یون آلكوكسید انجام می گیرد. مانند تمام واکنش های ، آلكیل هالیدهای نوع اول بهترین نتیجه را به دست می دهند.

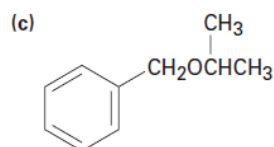
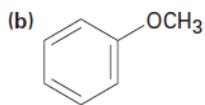


31

سنتز اتر ویلیامسون



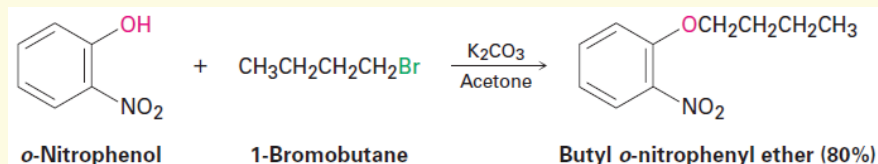
How would you prepare the following ethers?



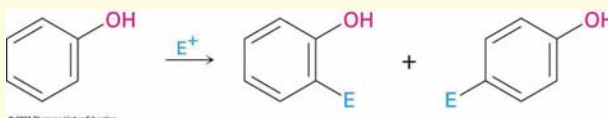
32

واکنش های فنول

- فنول ها و الکل ها، علی رغم دارا بودن گروه هیدروکسی (OH) بسیار متفاوت هستند.
- فنول ها طی واکنش S_N2 با آلکیل هالیدها در مجاورت باز، به اتر تبدیل می شوند.
- سنتز اتر ویلیامسون با فنول ها به آسانی انجام می گیرد، زیرا فنول ها اسیدی تر از الکل ها هستند.



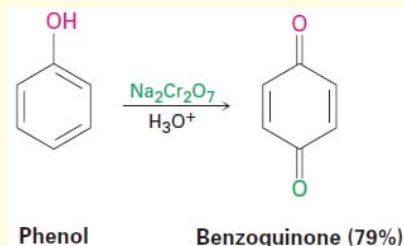
- گروه هیدروکسی فعال کننده ارتو/پارا در واکنش های جانشینی الکترون دوستی آروماتیک است. در نتیجه فنول ها سوبستراهای واکنش پذیری برای فرایندهای هالوژن دار کردن، نیترودار کردن، سولفون دار کردن و واکنش فریدل-کرافتس به شمار می روند.



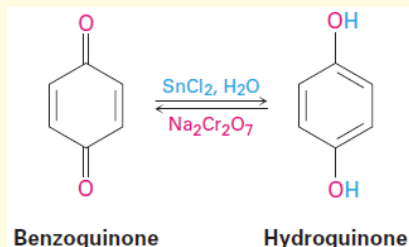
33

اکسایش فنول ها: کینون ها

- از واکنش یک فنول با عامل اکسید کننده قوی مانند سدیم دی کرومات، یک سیکلو هگزا دی ان، یا کینون به دست می آید.



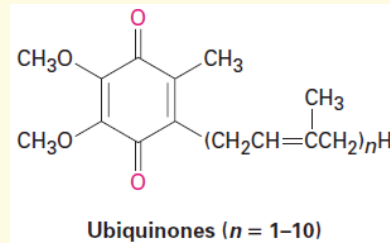
- کینون ها ترکیبات جالب و با ارزشی هستند. این ترکیبات به وسیله NaBH_4 یا SnCl_2 به آسانی به هیدروکینون ها تبدیل می شوند.



34

کینون ها در طبیعت

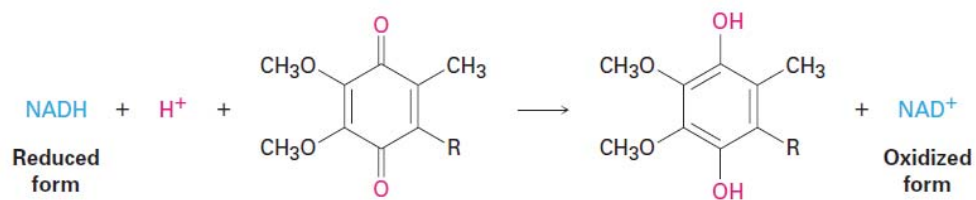
■ خواص اکسایش-کاهش کینون ها اهمیت شایانی در کارکرد سلول های زنده دارد که در آنجا، ترکیباتی موسوم به **ایبکینون ها** نقش عوامل اکسند بیوشیمیایی در فرایندهای انتقال الکترون مربوط به تولید انرژی دارند. ایبکینون ها که به **کوآنزیم های Q** نیز شهرت دارند، از اجزای تشکیل دهنده سلول های تمام ارگانیسم های هوازی، از ساده ترین باکتری گرفته تا انسان، هستند.



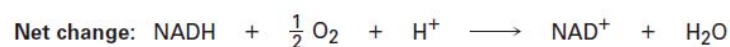
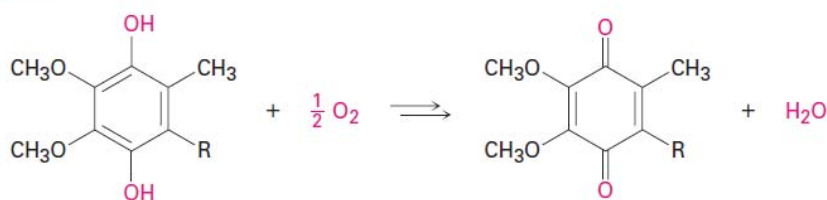
■ ایبکینون ها، عامل فرایند تنفس در میتوکندری سلول هستند که طی آن، الکترون ها از عامل کاهنده بیولوژیکی یعنی **NADH** به اکسیژن مولکولی منتقل می گردند.

35

Step 1



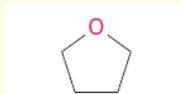
Step 2



36

اترهای حلقوی

- اترهای حلقوی در بسیاری از موارد مانند اترهای غیر حلقوی رفتار می کنند. شیمی گروه عاملی اتر، چه در زنجیر باشد چه در حلقه، یکسان است. بنابراین اتر حلقوی تتراهیدرون فوران (THF) به دلیل خنثی بودن، به عنوان حلال به کار می رود.



Tetrahydrofuran

- **اپوکسیدها یا اکسیران ها**، دسته ای از اترهای حلقوی هستند
- که به دلیل دارا بودن حلقه سه تایی، رفتاری متفاوت با اترهای زنجیری دارند. فشار زاویه ای حلقه سه تایی، واکنش پذیری شیمیایی بی همتایی به اپوکسید بخشیده است.
- اپوکسیدها طی واکنش یک آلکن با **پراکسی اسید** (RCO_3H) به دست می آیند.

