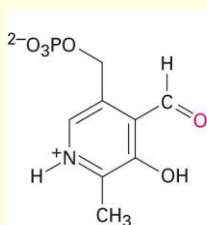


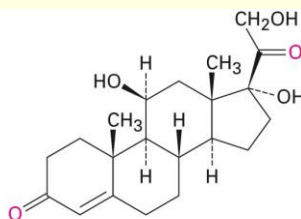
آلدهیدها و کتون ها: واکنش های افزایشی هسته دوستی

آلدهیدها و کتون ها

- آلدهیدها (RCHO) و کتون ها (R₂CO) توسط گروه عاملی کربونیل (C=O) مشخص می شوند.
- ترکیبات کربونیل دار را در تمام طبیعت می توان پیدا کرد. اغلب مولکولهایی که به لحاظ بیولوژیکی مهم هستند، و همچنین مواد دارویی و ترکیبات شیمیایی که به گونه ای با زندگی ما ارتباط پیدا کرده اند، دارای گروه کربونیل هستند.



Pyridoxal
phosphate (PLP)



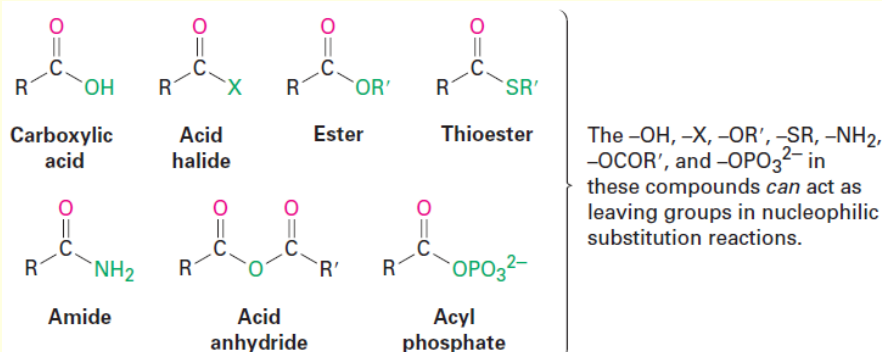
Hydrocortisone

آلدهیدها و کتون ها

- آلدهیدها دارای یک اتم هیدروژن متصل به کربن کربونیل هستند، ولی کتون ها دو کربن متصل به گروه کربونیل دارند.
- کربن و هیدروژن، هیچکدام توانایی پایدار کردن بار منفی را ندارند، در نتیجه چنین گروههایی به ندرت نقش گروه ترک کننده را پیدا می کنند.
- دسته دیگری از گروههای عاملی کربونیل دار که یک اتم الکترونگاتیو، مانند اکسیژن یا نیتروژن، به گروه کربونیل آنها متصل است می توانند بار منفی را پایدار کنند، و به همین دلیل نقش گروه ترک کننده را در واکنش های جانشینی ایفا می کنند.

3

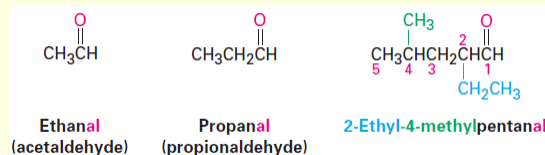
گروههای عاملی کربونیل دار



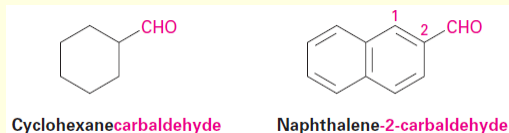
4

نامگذاری آلدهیدها و کتون ها

- برای نامگذاری آلدهیدها، پسوند **ال** (al) به آخر نام آلکان مربوطه افزوده می شود. زنجیر اصلی شامل گروه CHO — همیشه شماره ۱ می گیرد.




- برای آلدهیدهای پیچیده تر که در آن، گروه CHO — به یک حلقه وصل باشد، پسوند **کربالدهید** به کار می رود.



5

نامگذاری آلدهیدها

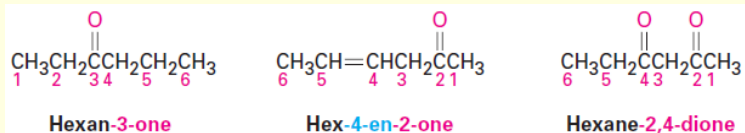
- برخی از آلدهیدهای ساده و مشهور دارای نام معمولی هستند که در جدول زیر به برخی از آنها اشاره شده است.

Formula	Common name	Systematic name
HCHO	Formaldehyde	Methanal
CH_3CHO	Acetaldehyde	Ethanal
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$	Acrolein	Propenal
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	Crotonaldehyde	But-2-enal
	Benzaldehyde	Benzenecarbaldehyde

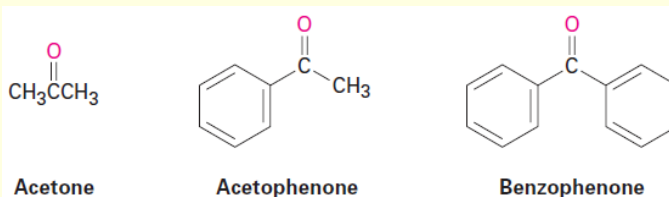
6

نامگذاری کتون ها

■ برای نامگذاری کتون ها، پسوند آن (one) به نام هیدروکربن مربوطه افزوده می شود. زنجیر اصلی بلندترین زنجیر شامل گروه کتون است و شماره گذاری از سر نزدیکتر به کربن کربونیل آغاز می شود.



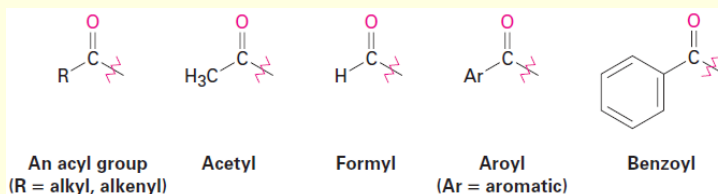
■ برخی از کتون ها دارای نام های معمولی هستند.



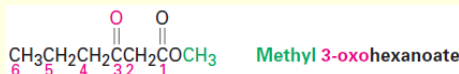
7

نامگذاری کتون ها

■ در مواردی که اشاره به گروه COR- به عنوان یک استخلاف ضروری باشد، از نام عمومی آسیل استفاده می شود. همین طور COCH_3 - یک گروه استیل، COH - یک گروه فرمیل، COAr - یک گروه آرویل و COC_6H_5 - یک گروه بنزویل است.



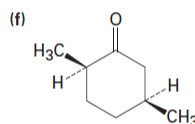
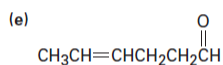
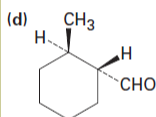
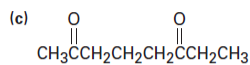
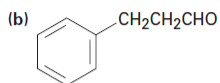
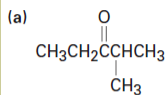
■ گاهی اوقات لازم است که اکسیژن دارای پیوند دوگانه به صورت استخلاف در نظر گرفته شود، در این موارد از پیشوند اکسو استفاده می شود.



8

تمرین

Name the following aldehydes and ketones:



Draw structures corresponding to the following IUPAC names:

(a) 3-Methylbutanal

(b) 3-Methylbut-3-enal

(c) 4-Chloropentan-2-one

(d) Phenylacetaldehyde

(e) 2,2-Dimethylcyclohexanecarbaldehyde

(f) Cyclohexane-1,3-dione

9

10

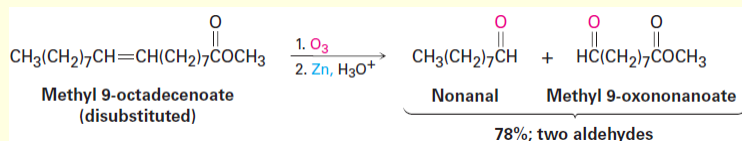
تهیه آلدهیدها و کتون ها

تهیه آلدهیدها:

- از اکسایش آلکل های نوع اول، آلدهیدها به دست می آیند. این واکنش معمولا در مجاورت پیریدینیوم کلرو کرومات (PCC) در حلال دی کلرو متان در دمای اتاق انجام می گیرد (فصل الکل ها ۱۷-۷).



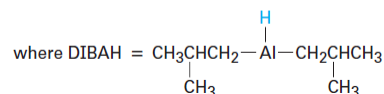
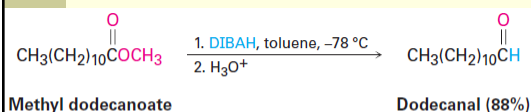
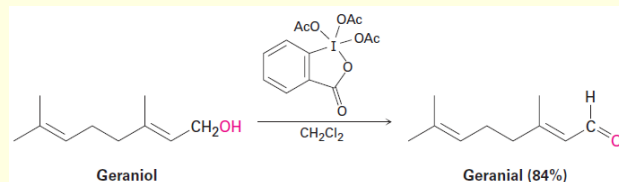
- آلکن های دارای دست کم، یک هیدروژن وینیلی در مجاورت اوزن اکسید می شوند و آلدهید به دست می آید.



11

تهیه آلدهیدها:

- همچنین از اکسایش آلکل های نوع اول با دس-مارتین پریودینات (Dess–Martin periodinane reagent) (فصل الکل ها ۱۷-۷).



- مشتقات معینی از کربوکسیلیک اسید نیز می توانند به آلدهید کاهش یابند، که در فصل کربوکسیلیک اسیدها به طور کامل توضیح داده خواهد شد.

12

تمرین

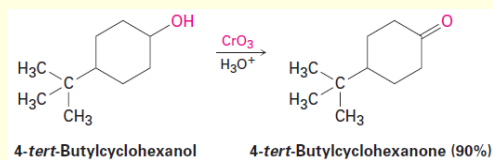
How would you prepare pentanal from the following starting materials?

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
 (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

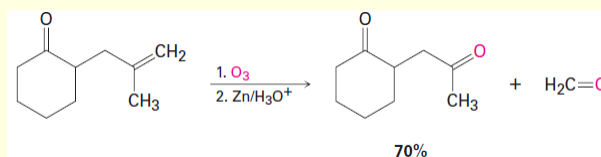
13

تهیه کتون ها

- الکل های نوع دوم به وسیله واکنشگرهای گوناگون به کتون ها اکسید می شوند (فصل الکل ها).



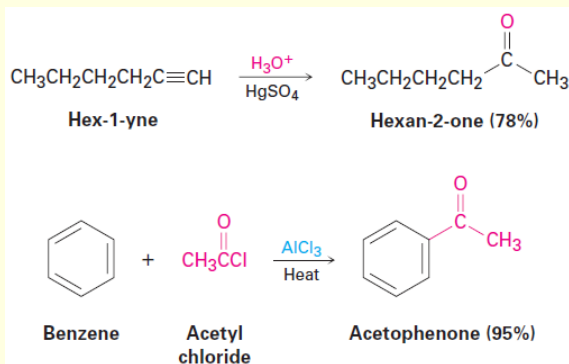
- اوزون کافت آلکن هایی که دارای یک کربن سیر نشده استخلافدار باشند، کتون به دست می دهد (فصل آلکن ها).



14

تهیه کتون ها

■ از دیگر روش های تهیه کتون ها می توان به آبیوشی (افزایش H_2O) آلکین های انتهایی برای تهیه متیل کتون ها (فصل آلکین ها) و آسیل دار کردن یک حلقه آروماتیک به روش فریدل-کرافتس برای تهیه آریل کتون ها اشاره نمود (فصل بنزن).



15

تهیه کتون ها

■ علاوه بر روش های فوق، کتون ها را از مشتقات کربوکسیلیک اسید هم می توان به دست آورد. از مهمترین واکنش های این دسته می توان به واکنش بین یک اسید کلرید و یک واکنشگر دی ارگانو مس (فصل آلکیل هالیدها) اشاره کرد. در فصل های آینده با تفصیل بیشتری به بحث درباره این واکنش ها می پردازیم.

16

تمرین

How would you carry out the following reactions? More than one step may be required.

- (a) 3-Hexyne \rightarrow 3-Hexanone
- (b) Benzene \rightarrow *m*-Bromoacetophenone
- (c) Bromobenzene \rightarrow Acetophenone
- (d) 1-Methylcyclohexene \rightarrow 2-Methylcyclohexanone

17

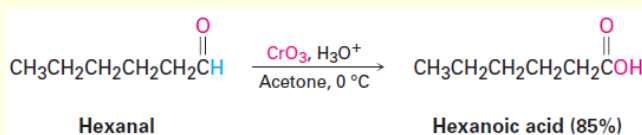
تمرین

18

اکسایش آلدهیدها و کتون ها

■ آلدهیدها به آسانی به کربوکسیلیک اسیدها اکسید می شوند، اما کتون ها به آسانی اکسید نمی شوند. این تفاوت، به ساختار آنها مربوط است.

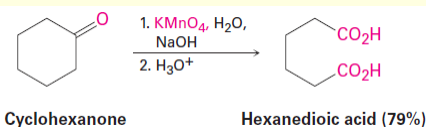
■ بسیاری از عوامل اکسید کننده، شامل KMnO_4 و HNO_3 داغ، آلدهیدها را به کربوکسیلیک اسیدها تبدیل می کنند، اما یکی از متداولترین واکنشگر اکسید کننده، استفاده از CrO_3 در محلول اسیدی آبی است.



19

اکسایش آلدهیدها و کتون ها

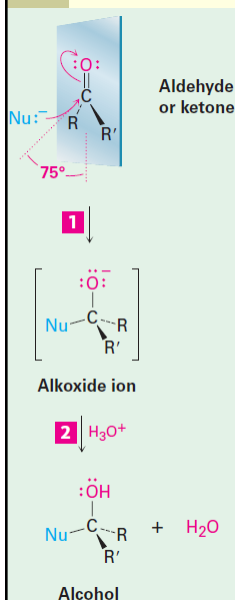
■ اکسایش آلدهیدها از طریق حدواسط ۱،۱-دی ال، یا هیدرات، انجام می گیرد، که طی یک افزایش هسته دوستی برگشت پذیر به گروه کربونیل تشکیل می شوند. هیدرات ها، با وجودی که به مقدار بسیار اندک در تعادل تشکیل می شوند، مانند هر الکل نوع اول یا نوع دوم به ترکیب کربونیل دار اکسید می شوند.



■ کتون ها نسبت به اغلب عوامل اکسید کننده، خنثی هستند اما در مجاورت KMnO_4 قلیایی داغ، واکنش گسست آرامی را انجام می دهند.

20

واکنش های افزایش هسته دوستی آلدهیدها و کتون ها



- متداولترین واکنش آلدهیدها و کتون ها، افزایش یک هسته دوست به کربن الکترون دوست گروه کربونیل است.
- مکانیسم کلی فرایند برای تمام هسته دوست ها یکسان است، تنها تغییر در مکانیسم، اسیدی بودن یا بازی بودن شرایط واکنش است.
- طی این واکنش کربن کربونیل از sp^2 به sp^3 تغییر هیبرید می دهد و یک جفت الکترون از پیوند دوگانه کربن-اکسیژن به سوی اتم الکترونگاتیو اکسیژن حرکت می کنند.

21

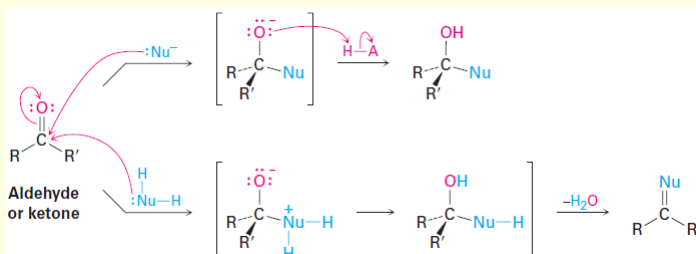
هسته دوست

- هسته دوست حمله کننده می تواند دارای بار منفی یا خنثی باشد. اما در صورت خنثی بودن، معمولا دارای یک اتم هیدروژن قابل حذف در مرحله بعدی است.

22

مکانیسم

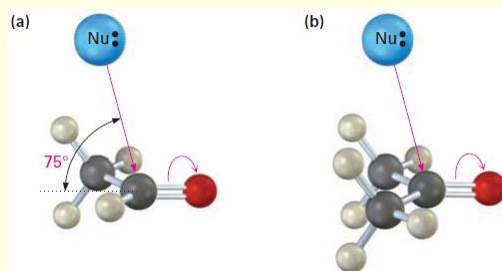
- افزایش هسته دوستی به آلدئیدها و کتون ها به دو شیوه انجام می گیرد: (۱) حاداشط چهار وجهی می تواند به وسیله آب یا اسید پروتوندار شود و الکل تولید کند، یا (۲) اتم اکسیژن کربونیل پروتوندار شود و سپس به صورت HO^- یا H_2O حذف شود و یک پیوند دوگانه $\text{C}=\text{Nu}$ تشکیل دهد.



23

آلدئید و کتون

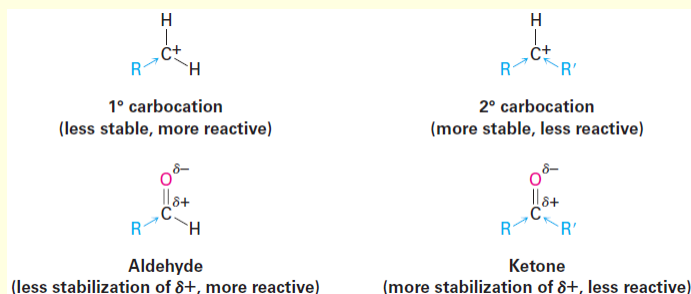
- به دلیل اثر ازدحام فضایی و اثر الکترونی، واکنش پذیری آلدئیدها در واکنش های افزایش هسته دوستی، بیشتر از کتون هاست.



24

آلدهید و کتون

■ از لحاظ الکترونی، واکنش پذیری آلدهیدها به دلیل قطبش بیشتر گروه کربونیل، از کتون ها بیشتر است. یک کربوکاتیون نوع اول، به دلیل پایدار شدن بار مثبت به وسیله اثر القایی یک گروه آلکیل، ناپایدارتر از یک کربوکاتیون نوع دوم است، که بار مثبت آن به وسیله دو گروه آلکیل پایدار می شوند.



25

آلدهید و کتون

■ آلدهیدهای آروماتیک، مانند بنزالدهید، در واکنش های افزایش هسته دوستی، واکنش ناپذیرتر از آلدهیدهای آلیفاتیک هستند. اثر الکترون دهنده رزونانس حلقه آروماتیک باعث کاهش خصلت الکترون دوستی گروه کربونیل در مقایسه با گروه کربونیل در یک آلدهید آلیفاتیک می شود.

26

تمرین

Treatment of an aldehyde or ketone with cyanide ion ($\text{:C}\equiv\text{N}^-$), followed by protonation of the tetrahedral alkoxide ion intermediate, gives a *cyanohydrin*. Show the structure of the cyanohydrin obtained from cyclohexanone.

p-Nitrobenzaldehyde is more reactive toward nucleophilic additions than *p*-methoxybenzaldehyde. Explain.

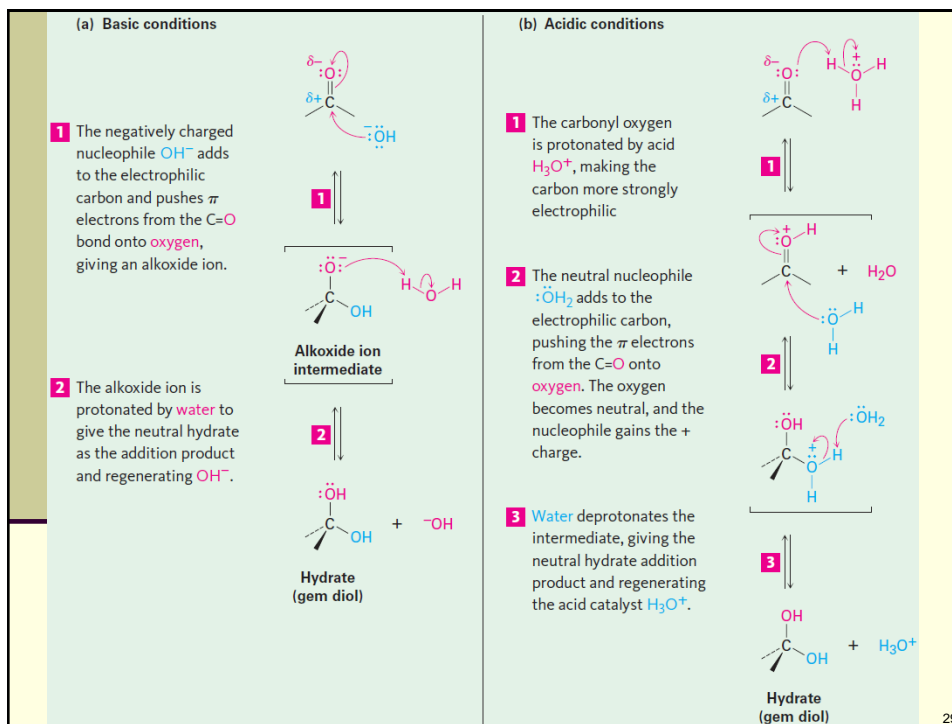
27

افزایش هسته دوستی آب: آب پوشی

■ محصول واکنش افزایش هسته دوستی آلدهیدها و کتون ها با آب، **۱،۱-دی‌آل‌ها** یا **دی‌آل‌های دوقلو** هستند. این واکنش برگشت پذیر است و یک دی‌آل دو قلو می تواند با حذف آب به آلدهید یا کتون اولیه تبدیل شود. موقعیت دقیق تعادل بین یک دی‌آل دو قلو و یک کتون یا آلدهید، به ساختار ترکیب کربونیل دار بستگی دارد. اگرچه، تعادل معمولاً به سود ترکیب کربونیل دار کم ازدحام تر است.

■ افزایش هسته دوستی آب به آلدهیدها و کتون ها در آب خالص، آهسته است اما به وسیله اسید یا باز کاتالیز می شود.

28



29

مکانیسم افزایش آب

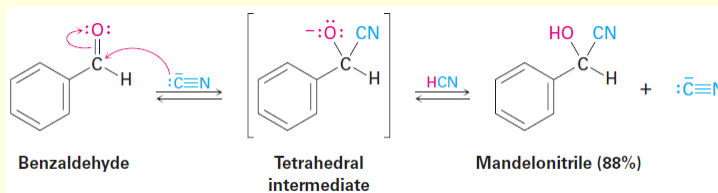
این واکنش آبپوشی، نمونه ای از واکنش یک آلدهید یا کتون در مجاورت هسته دوستی از نوع $\text{H}-\text{Y}$ است که در آن، اتم Y الکترونگاتیو می باشد و توانایی پایدار کردن بار منفی را دارد.

در چنین واکنش هایی افزایش هسته دوستی برگشت پذیر است و تعادل به جای رفتن به سوی تشکیل محصول افزایشی چهار وجهی، در جهت تشکیل ترکیب کربونیل دار اولیه قرار دارد. به بیان دیگر، واکنش معمولاً منجر به تشکیل محصول افزایشی قابل جداسازی نمی شود.

30

افزایش هسته دوستی HCN: تشکیل سیانو هیدرین

■ آلدهیدها و کتون های کم از دحام با HCN واکنش می دهند و سیانو هیدرین تولید می کنند. واکنش در مجاورت HCN خالص، آهسته است اما، در اثر افزودن مقدار اندکی از یک باز برای تولید یون سیانید (CN^-) هسته دوست، بر سرعت آن افزوده می شود. از سوی دیگر با افزودن اندکی KCN به HCN، می توان واکنش را کاتالیز کرد.



■ تشکیل سیانو هیدرین، فرایندی غیر عادی است، زیرا از نمونه های نادر افزایش یک اسید پروتونی (H-Y) به گروه کربونیل به شمار می رود.

31

افزایش هسته دوستی HCN: تشکیل سیانو هیدرین

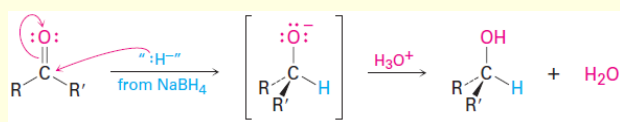
■ تشکیل سیانو هیدرین، به دلیل امکان انجام فرایندهای شیمیایی بر روی آن، اهمیت شایانی دارد.

32

افزایش هسته دوستی واکنشگرهای گرینیارد و واکنشگرهای هیدرید: تشکیل الکل

در فصل الکل ها دیدیم که یک روش متداول برای تهیه الکل ها، کاهش گروه کربونیل می باشد.

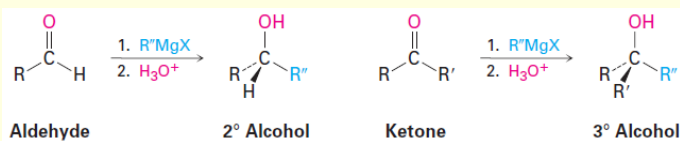
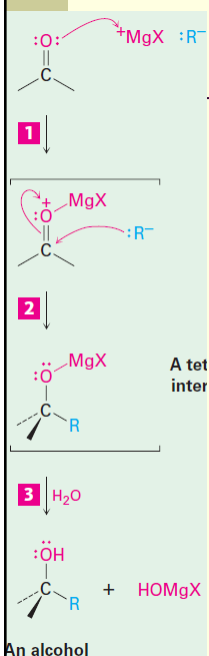
اگرچه جزئیات دقیق کاهش گروه کربونیل پیچیده است، LiAlH_4 و NaBH_4 چنان رفتار می کنند که گویی دهنده یون هیدرید (H^-) هستند.



33

افزایش واکنشگرهای گرینیارد (RMgX)

واکنش یک کتون یا آلدهید با واکنشگر گرینیارد، الکل تولید می کند.

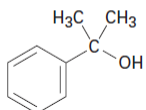


برخلاف افزایش های هسته دوستی آب، افزایش واکنشگرهای گرینیارد برگشت ناپذیر است، زیرا کربوآنیون گروه ترک کننده ضعیفی است و نمی تواند در یک مرحله برگشت پذیر خارج شود.

34

تمرین

How can you use the addition of a Grignard reagent to a ketone to synthesize 2-phenylpropan-2-ol?

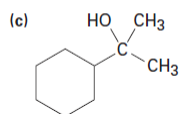
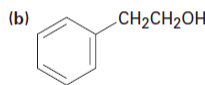
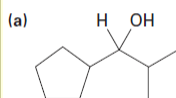


2-Phenylpropan-2-ol

35

تمرین

How might you prepare the following alcohols from an aldehyde or ketone? Show all possibilities.



36

افزایش هسته دوستی آمین ها: تشکیل ایمین وانامین

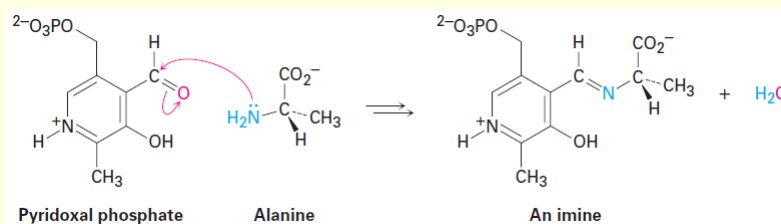
- آمین های نوع اول (RNH_2)، به آلدهیدها و کتون ها افزوده می شوند و **ایمین** ($\text{R}_2\text{C}=\text{NR}$) تشکیل می دهند. آمین های نوع دوم (R_2NH) نیز به همین روال افزوده می شوند و انامین ($\text{R}_2\text{N}-\text{CR}=\text{CR}_2$) به دست می دهند.

(ene + amine = unsaturated amine)

37

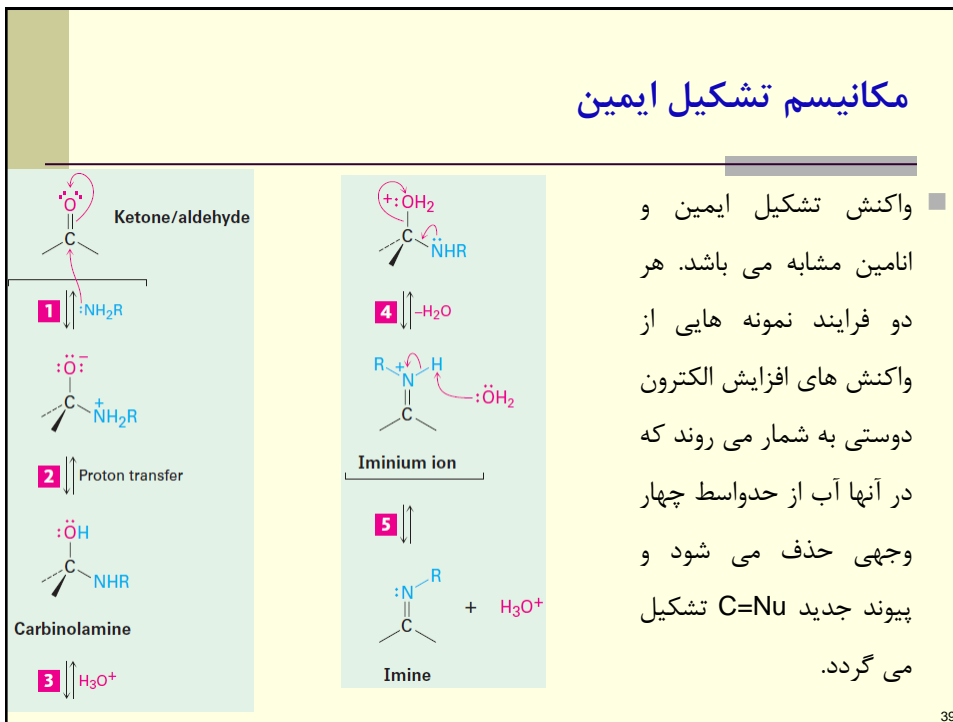
ایمین ها

- ایمین ها حدواسط های مهمی در بسیاری از مسیرهای بیولوژیکی هستند و اغلب با نام بازهای شیف (Schiff bases) از آنها یاد می شود. مثلا، آمینواسید آلانین به وسیله واکنش با آلدهید پیریدوکسال فسفات (PLP)، که یکی از مشتق های ویتامین B_6 است، در بدن دستخوش متابولیسم می شود و یک باز شیف قابل تجزیه به دست می دهد.



38

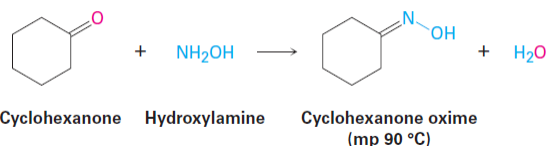
مکانیسم تشکیل ایمین



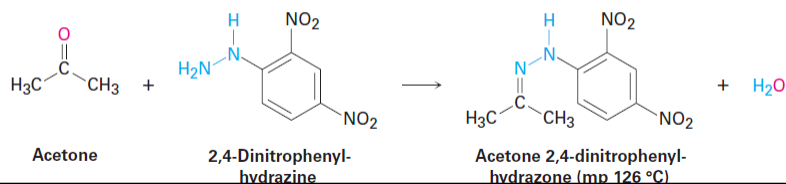
ایمین ها

تشکیل ایمین از واکنشگرهایی مانند هیدروکسیل آمین، و ۴،۲-دی نیترو فیل هیدرازین، مفید است، زیرا محصول این واکنش ها اغلب بلوری و به آسانی قابل جداسازی هستند.

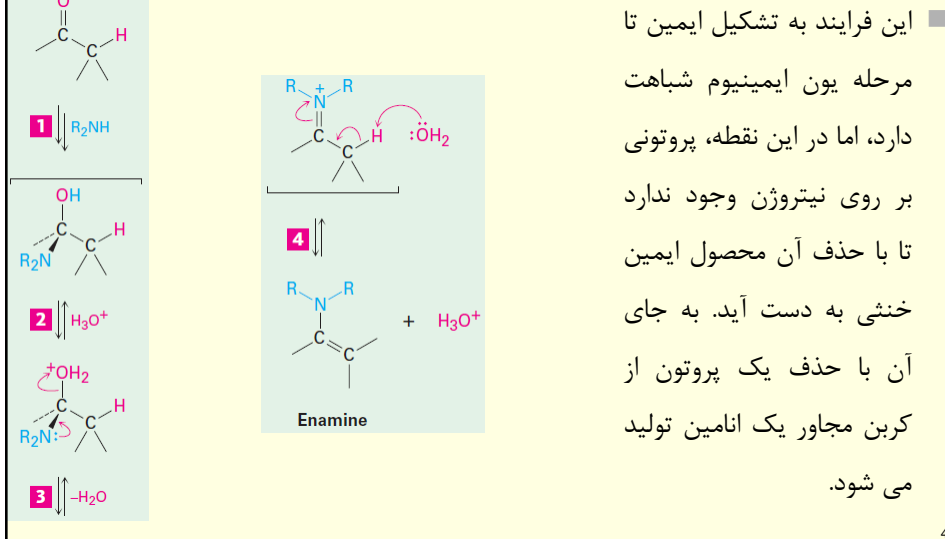
Oxime



2,4-Dinitrophenyl-hydrazone



مکانیسم تشکیل انامین



تشکیل ایمین و انامین

تشکیل ایمین و انامین در pH بالا و در pH پایین آهسته است اما در محیط اسیدی ضعیف با pH حدود 4 تا 5 به سرعت ماکزیمم می رسد.

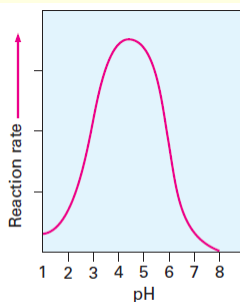


Figure 19.8 Dependence on pH of the rate of reaction between acetone and hydroxylamine:
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} + \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH} + \text{H}_2\text{O}$.

تمرین

Show the products you would obtain by acid-catalyzed reaction of 3-pentanone with methylamine, CH_3NH_2 , and with dimethylamine, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$.

43

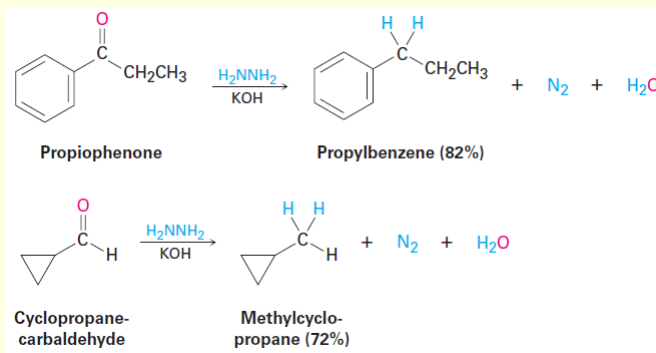
تمرین

Show the products you would obtain by acid-catalyzed reaction of cyclohexanone with ethylamine, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, and with diethylamine, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$.

44

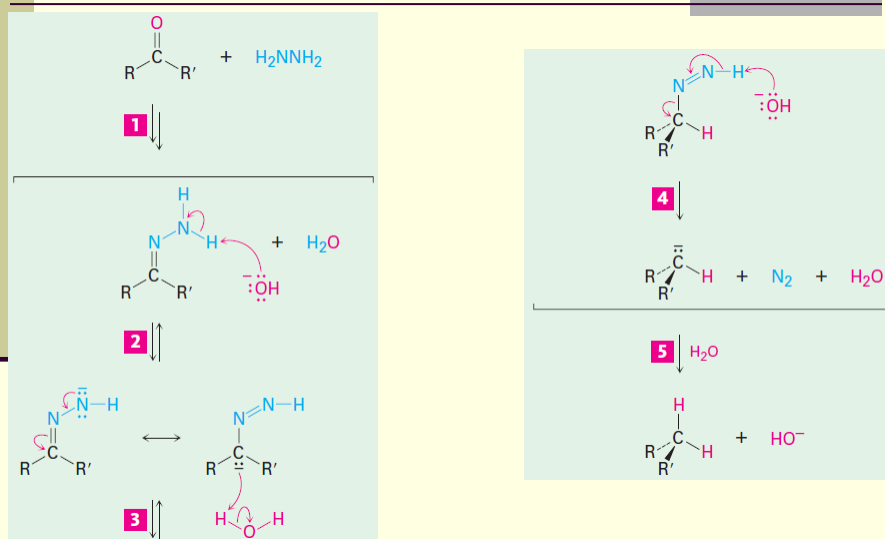
افزایش هسته دوستی هیدرازین: واکنش ولف کیشنر (Wolff-Kishner reaction)

یکی از واکنش‌های مفید شبیه به تشکیل ایمین، واکنش یک کتون یا آلدهید با هیدرازین (H_2NNH_2) است.



45

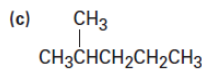
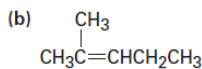
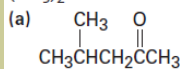
مکانیسم واکنش ولف کیشنر



46

تمرین

Show how you could prepare the following compounds from 4-methyl-3-penten-2-one, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$.

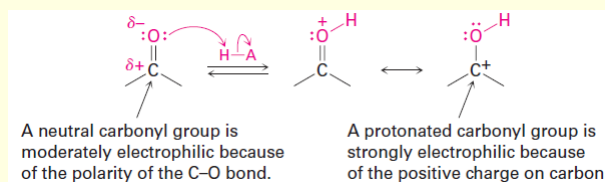


47

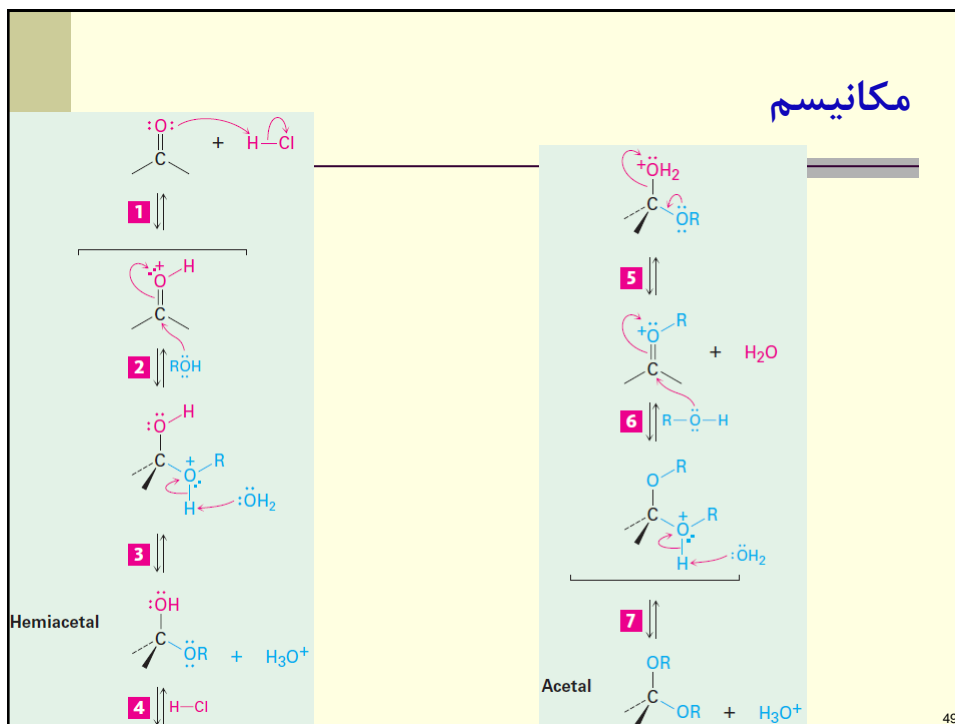
افزایش هسته دوستی الکل ها: تشکیل استال

■ آلدئیدها و کتون ها به صورت برگشت پذیر با دو اکی والان از یک الکل در مجاورت کاتالیزگر اسیدی ترکیب می شوند و استال $(\text{R}_2\text{C}(\text{OR}')_2)$ تولید می کنند. در صورت استفاده از کتون، محصول را کتال نیز می نامند.

■ تشکیل استال به واکنش آبدار شدن شباهت دارد.

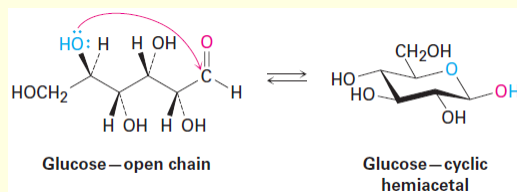


48



گروه های محافظ

گروههای استال و همی استال در شیمی کربوهیدرات ها بسیار متداول هستند. مثلا گلوکوز یک پلی هیدروکسی آلدهید است که با انجام واکنش افزایش هسته دوستی درونی، عمدتا به صورت یک همی استال حلقوی در می آید.



Show the structure of the acetal you would obtain by acid-catalyzed reaction of 2-pentanone with 1,3-propanediol.

51

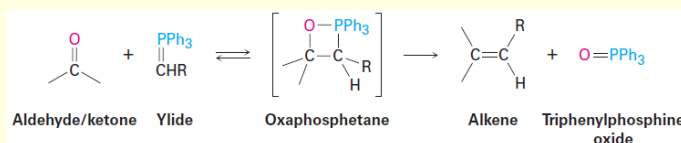
تمرین

Show all the steps in the acid-catalyzed formation of a cyclic acetal from ethylene glycol and an aldehyde or ketone.

52

افزایش هسته دوستی ایلیدهای فسفر: واکنش ویتیگ

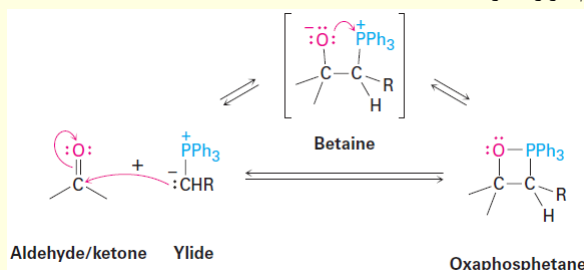
تبدیل آلدهیدها و کتون‌ها به آلکن‌ها با استفاده از افزایش هسته دوستی را واکنش **ویتیگ** (Wittig Reaction) گویند. در واکنش ویتیگ، یک **ایلید** (Ylide) فسفر ($R_2C=P^+Ph_3$)، که فسفران (Phosphorane) نیز خوانده می‌شود و به صورت فرم رزونانسی $R_2C=P(C_6H_5)_3$ نوشته می‌شود، به یک آلدهید یا کتون افزوده می‌شود تا حد واسط دوقطبی موسوم به بتایین (Betaine) را به دست دهند.



53

افزایش هسته دوستی ایلیدهای فسفر: واکنش ویتیگ

ایلید، ترکیبی خنثی و دو قطبی است که در آن، بارهای مثبت و منفی در کنار هم قرار دارند. بتایین، ترکیبی خنثی و دو قطبی است که در آن، بارهای مثبت و منفی در کنار هم قرار ندارند.

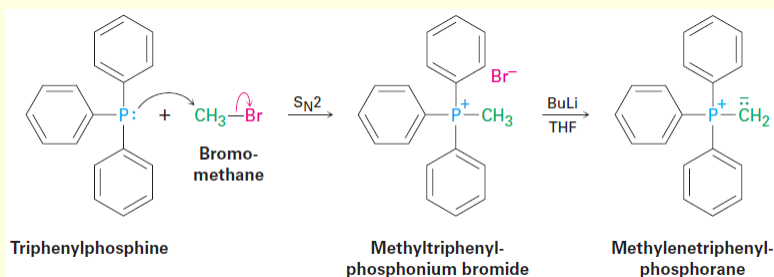


حدواسط بتایین استخراج نمی‌شود، بلکه خود به خود از طریق حلقه چهارتایی به آلکن و تری فنیل فسفین اکسید $(Ph_3)P=O$ تجزیه می‌شود.

54

ایلیدهای فسفر

ایلیدهای فسفری لازم برای واکنش ویتینگ به آسانی با واکنش S_N2 آلکیل هالیدهای نوع اول (و گاهی نوع دوم) با تری فنیل فسفین، سپس واکنش با باز، تولید می شوند.



55

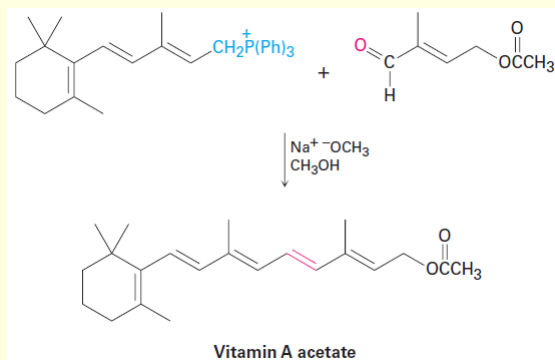
واکنش ویتینگ

ارزش واقعی واکنش ویتینگ در آن است که آلکن خالص با ساختار مشخص به دست می دهد. پیوند دوگانه $C=C$ دقیقا در همان جایی قرار دارد که گروه $C=O$ در ماده اولیه قرار داشت. و تنها یک محصول (بدون توجه به ایزومرهای E و Z) تشکیل خواهد شد.

56

واکنش ویتینگ

■ واکنش های ویتینگ برای تولید مواد دارویی بیشماری در مقیاس صنعتی به کار گرفته می شوند. مثلا، شرکت آلمانی BASF، ویتامین A را با واکنش ویتینگ بین یک ایلید ۱۵ کربنی و یک آلدهید ۵ کربنی تولید می کند.



57

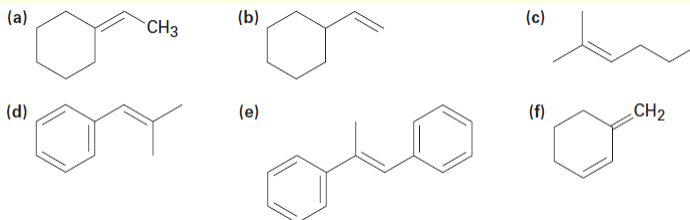
سنتز یک آلکن با واکنش ویتینگ

■ برای تهیه ۳-اتیل-۲-پنتن، کدام ترکیب کربونیل دار و کدام ایلید فسفر لازم است.

58

تمرین

■ برای تهیه هر یک از ترکیب های زیر از کدام ترکیب کربونیل دار و کدام ایلید استفاده شده است.

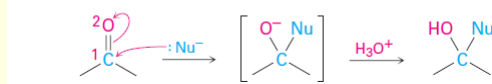


59

افزایش هسته دوستی مزدوج به آلدهیدها و کتون های سیر نشده- β,α

■ واکنش هایی که تا کنون بررسی کرده ایم، همگی شامل افزایش مستقیم یک هسته دوست به گروه کربونیل (C=O)، یا به اصطلاح، **افزایش ۲،۱** بوده اند.

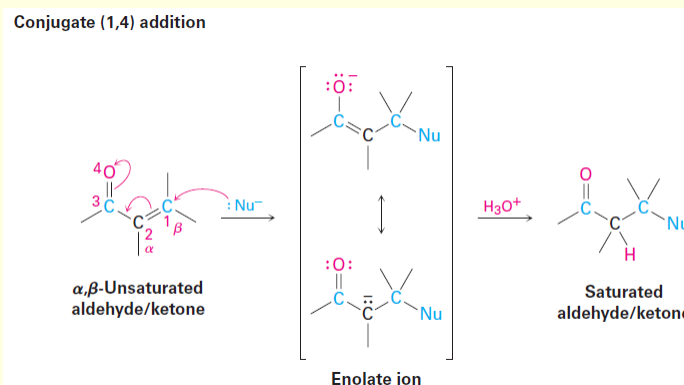
Direct (1,2) addition



■ افزایش یک هسته دوست به پیوند دوگانه کربن-کربن (C=C) یک آلدهید یا کتون سیر نشده- β,α را **افزایش مزدوج** یا **افزایش ۴،۱** می گویند.

60

افزایش هسته دوستی مزدوج به آلدهیدها و کتون های سیر نشده β,α



61

افزایش ۴،۱

- علت انجام افزایش ۴،۱ آن است که اتم اکسیژن ترکیب کربونیل دارای β,α -سیر نشده الکترون ها را از کربن β به سوی خود می کشد و به این ترتیب، آنرا کم الکترون تر می سازد و در نتیجه، الکترون دوست تر از یک $C=C$ آلکنی معمولی است.

62

افزایش ۴،۱

■ افزایش هسته دوستی یک هسته دوست به کربن β یک کتون یا آلدهید سیرنشده- β,α منجر به تشکیل یک یون انولات حدواسط می شود، که با پرتوندار شدن بر روی کربن α ، محصو سیر شده را به دست می دهد. در واقع، گروه کربونیل دارای نقش اساسی در انجام واکنش است. بدون گروه کربونیل، پیوند $C=C$ برای افزایش فعال نخواهد بود.

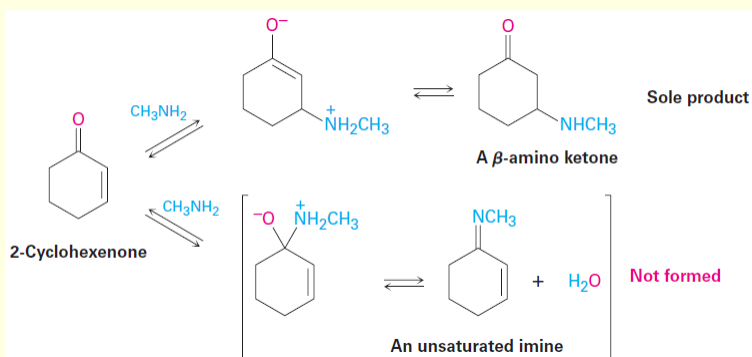
63

افزایش مزدوج آمین ها

■ با افزایش آمین های نوع اول و نوع دوم به آلدهیدها و کتون های سیرنشده α ، β ، به جای ایمین ها، β -آمینوآلدهیدها و کتون ها تشکیل می شوند. در شرایط معمولی واکنش، هر دو شیوه افزایش به سرعت انجام می گیرد. اما، به دلیل برگشت پذیر بودن واکنش ها، معمولا به جای کنترل سنتیکی (بخش ۱۴-۳) با کنترل ترمودینامیکی انجام می شوند و محصول افزایش مزدوج را که پایدارتر می باشد به دست می دهند. در اغلب موارد، محصول افزایش مزدوج به قیمت عدم تشکیل محصول افزایش مستقیم، به دست می آید.

64

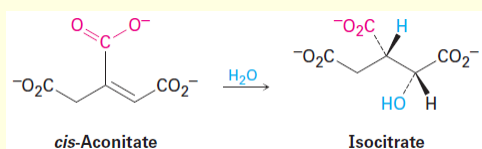
افزایش مزدوج آمین ها



65

افزایش مزدوج آب

افزایش برگشت پذیر آب به آلدهیدها و کتون های سیر نشده α ، β ، منجر به تشکیل، β -هیدروکسی آلدهیدها و کتون ها می شود، اما موقعیت تعادل معمولاً به سود ماده اولیه سیر نشده است. افزایش مشابهی به یک کربوکسیلیک اسید سیر نشده α ، β ، در مکانیسم های بیولوژیکی بسیاری، مانند چرخه سیتریک اسید در متابولیسم غذا، مشاهده می شود.

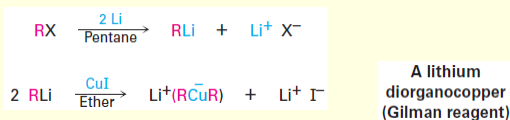


66

افزایش مزدوج گروههای آلکیل: واکنشگرهای ارگانومس

افزایش مزدوج یک گروه آلکیل به یک کتون سیرنشده α ، β (اما نه به یک آلدهید)، یکی از مفیدترین واکنش های افزایش ۴،۱ به شمار می رود. همانطور که افزایش مستقیم واکنشگر گرینیار یکی از مفیدترین افزایش های ۲،۱ است.

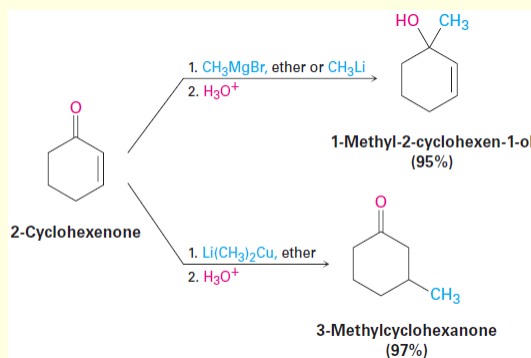
افزایش مزدوج یک گروه آلکیل با واکنش دادن کتون سیرنشده α ، β با یک واکنشگر لیتیم دی ارگانومس انجام می شود.



67

افزایش مزدوج گروههای آلکیل: واکنشگرهای ارگانومس

گروههای آلکیل نوع اول، نوع دوم، و حتی نوع سوم واکنش افزایش انجام می دهند، و همینطور گروههای آریل و آلکنیل. اما گروههای آلکنیل در فرایندهای افزایش مزدوج ضعیف عمل می کنند.

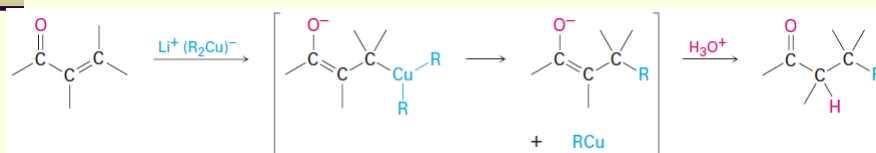


68

افزایش مزدوج گروههای آلکیل: واکنشگرهای ارگانومس

■ واکنشگرهای دی ارگانومس از نظر توانایی تولید محصولات افزایش مزدوج، بی همتا هستند. سایر واکنشگرهای آلی فازی، مانند واکنشگر گرینیار و ارگانولیتیم ها، معمولاً در واکنش با کتون های سیر- α ، β محصول افزایش مستقیم به گروه کربونیل به دست می دهند.

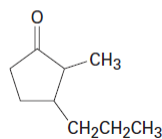
■ مکانیسم واکنش، احتمالاً به صورت زیر می باشد:



69

تمرین

How might you use a conjugate addition reaction to prepare 2-methyl-3-propylcyclopentanone?



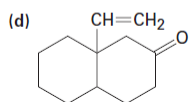
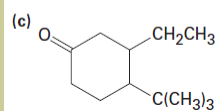
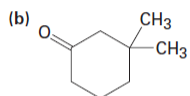
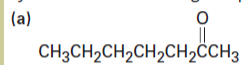
2-Methyl-3-propylcyclopentanone

70

تمرین

Problem 19.22

How might conjugate addition reactions of lithium diorganocopper reagents be used to synthesize the following compounds?



71

72