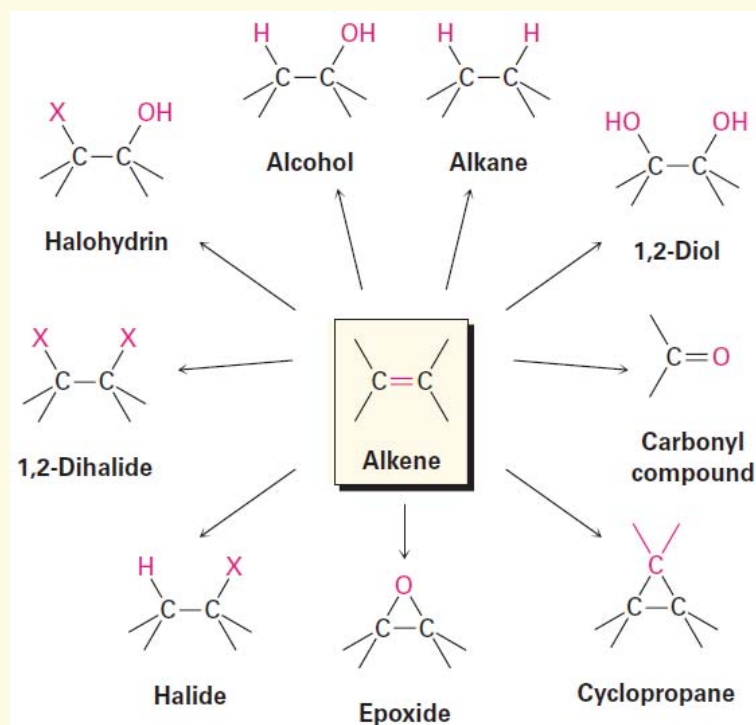


✓ آلکن ها: واکنش ها و سنتز

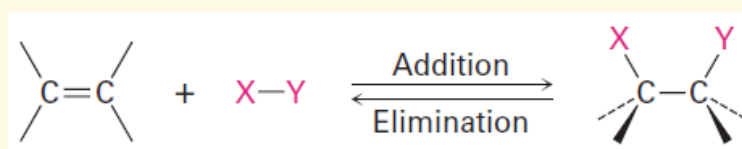
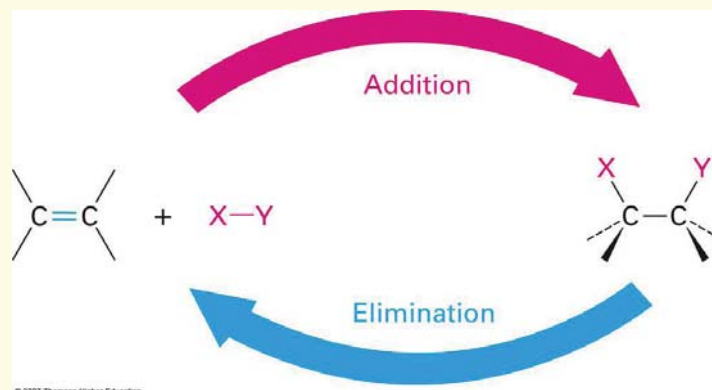
واکنش های متنوع آلکن ها

■ آلکن ها با بسیاری از الکترون دوست ها واکنش افزایشی انجام می دهند و محصولات مفیدی تولید می کنند



۱-۷ تهیه آلکن ها: نگاهی به واکنش های حذفی

همانطور که شیمی آلکن ها تحت الشعاع واکنش های افزایشی است، واکنش های حذفی نیز در سنتز آلکن ها نقش بسیار مهمی دارند. واکنش های افزایشی و حذفی، از جهت های بسیار دو روی یک سکه هستند.



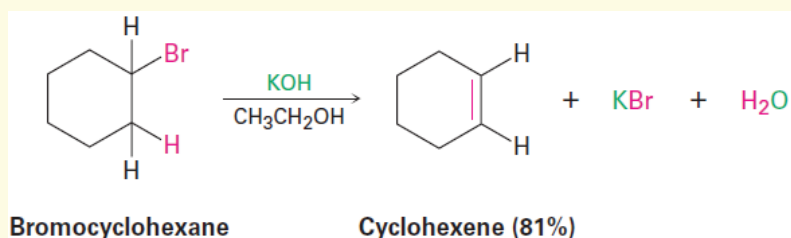
3

۱-۷ تهیه آلکن ها: نگاهی به واکنش های حذفی

آلکن ها معمولاً از روش های زیر تهیه می شوند:

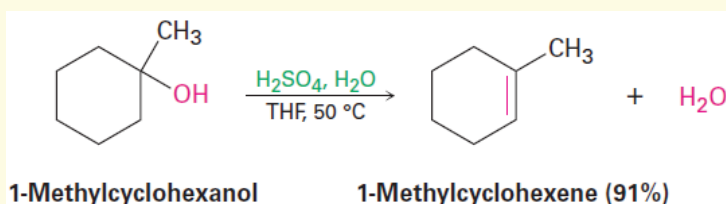
حذف HX از آلکیل هالیدها (هیدروهالوژن زدایی)

با استفاده از گرما و یک باز قوی (مانند KOH)



حذف آب (H-OH) از یک الکل (آب زدایی)

با استفاده از گرما و یک اسید قوی (سولفوریک اسید)

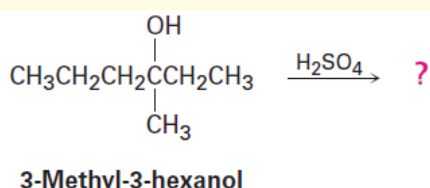


4

تمرین

یکی از مشکلات واکنش های حذفی، تشکیل مخلوطی از فراورده هاست. مثلا از اثر KOH بر ۲-برمو-۲-متیل بوتان در اتانول، مخلوطی از دو آلکن تشکیل می شود. ساختار آنها را بنویسید.

چند محصول آلکن، شامل ایزومرهای E و Z، از آب زدایی ۳-متیل-۳-هگزانول با سولفوریک اسید آبی تولید می شود.

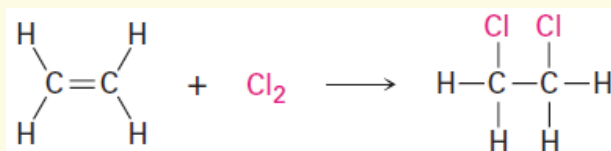


5

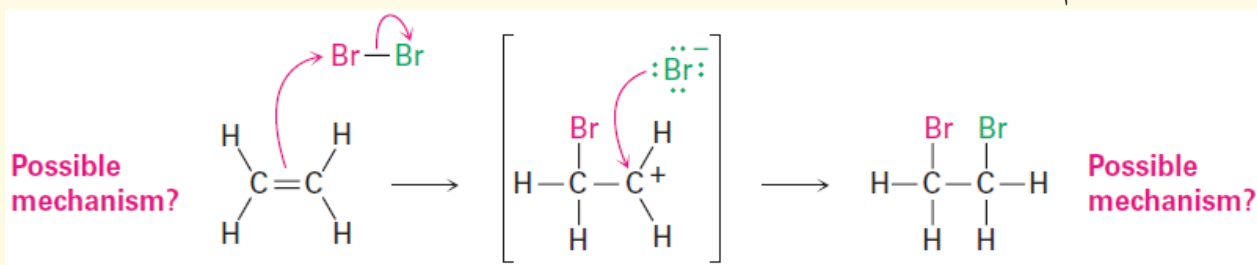
۲-۷ افزایش هالوژن به آلکن ها

افزایش برم و کلر به آلکن ها که به هالوژن دار کردن مشهور است به آسانی انجام می شود و ۱،۲-دی هالیدها را به دست می دهند.

ید با اغلب آلکن ها واکنش نمی دهد و فلوئور نیز فعال تر از آن است که بتوان واکنش آن با آلکن ها را در آزمایشگاه کنترل کرد.



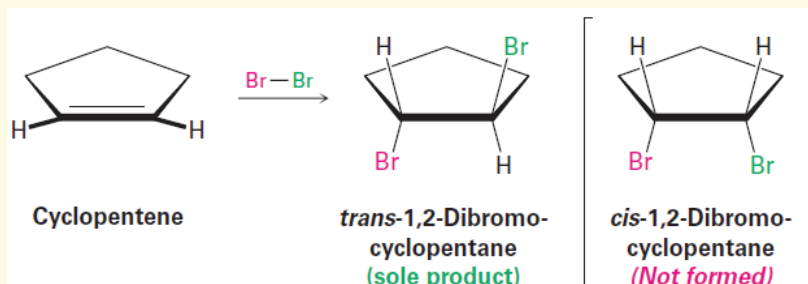
مکانیسم احتمالی به صورت زیر می تواند باشد:



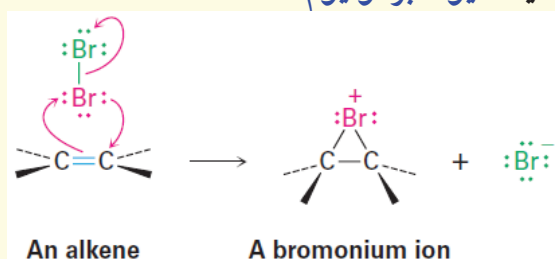
6

افزایش Br_2 به سیکلوپنتان

- فقط ایزومر فضایی ترانس به عنوان محصول افزایشی دی هالید تشکیل می شود.
- واکنش با شیمی فضایی آنتی صورت می گیرد، یعنی دو اتم برم از دو طرف به مولکول وصل می شوند، یکی از سمت بالا و دیگری از سمت پایین.



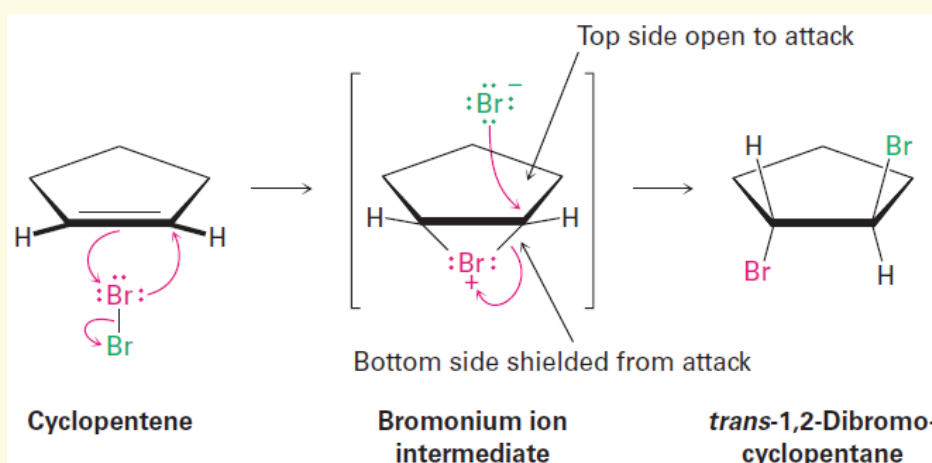
- حد واسط این واکنش نه یک کربوکاتیون، بلکه یک یون برمونیوم است.



7

مکانیسم افزایش برم

- افزایش الکترون دوستی برم به پیوند دوگانه و تشکیل یون برمونیوم
- یون برمونیوم یک الکتروفیل می باشد و یون برم به آن حمله می کند.



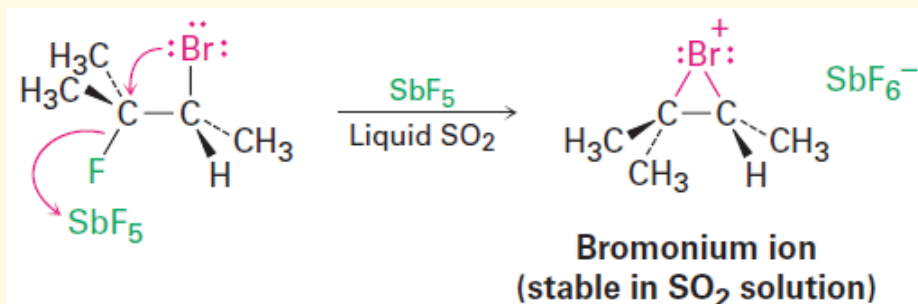
8

یون برمونیوم

■ فرضیه یون برمونیوم حلقوی بیش از ۶۰ سال است که برای تبیین استریوشیمی افزایش هالوژن ها به آلکن ها مورد استفاده قرار می گیرد.

■ جورج الایه نشان داد که یون های برمونیوم حلقوی در SO_2 مایع با SbF_5

پایدار هستند. امروزه در موجودیت یون های برمونیوم حلقوی جای هیچ تردیدی نیست.



9

تمرین

■ از افزایش Cl_2 به ۲،۱-دی متیل سیکلوهگزن انتظار دارید چه نوع محصولی به دست آورید؟ استریوشیمی محصول را نمایش دهید.

■ از افزایش HCl به ۲،۱-دی متیل سیکلوهگزن مخلوطی از دو محصول به دست می آید. استریوشیمی هر محصول را نمایش دهید، و توضیح دهید که چرا این مخلوط تشکیل شده است.

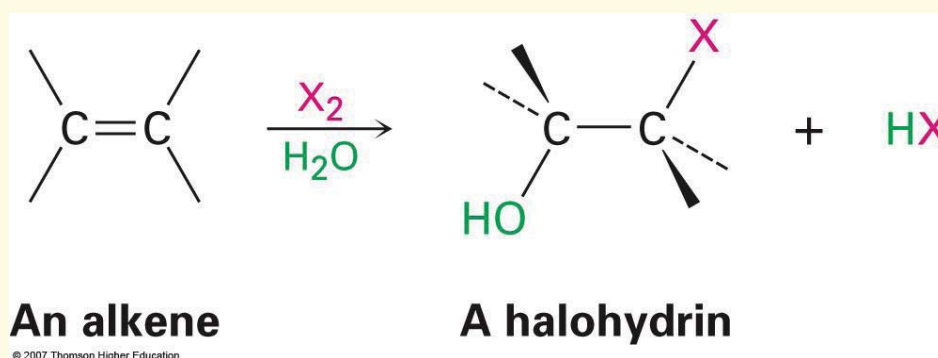
۳-۷ افزایش هیپوهالواسیدها به آلکن ها:

تشکیل هالوهیدرین

■ نمونه دیگری از افزایش الکترون دوستی، واکنش آلکن ها با هیپوهالو (HO-X)، و تشکیل هالوالکل هاست، که هالوهیدرین نامیده می شوند.

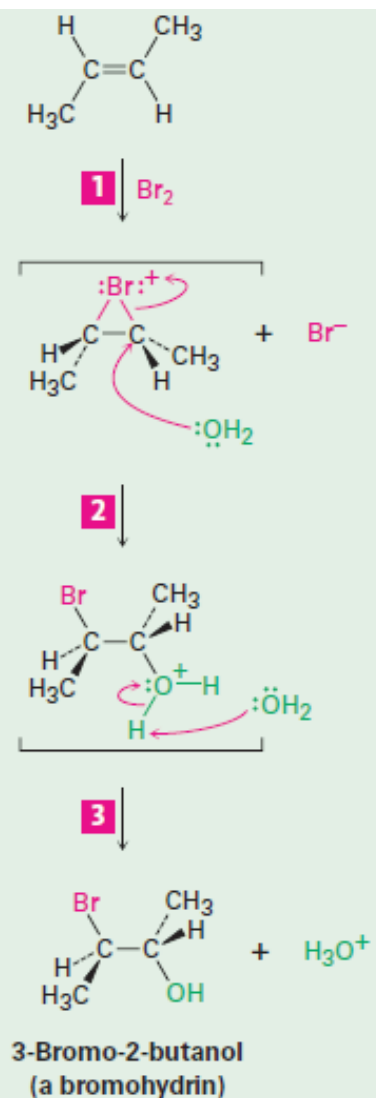
■ تشکیل هالوهیدرین نتیجه واکنش مستقیم یک آلکن با HO-X نیست، بلکه واکنشگر واقعی یک دی هالوژن است (Br₂ یا Cl₂ در آب و در یک حلال

آلی)



11

مکانیسم تشکیل برموهیدرین



۱. واکنش آلکن با Br₂، همانطور که قبلاً گفته شد، تولید حدواسط یون برمونیوم می کند.

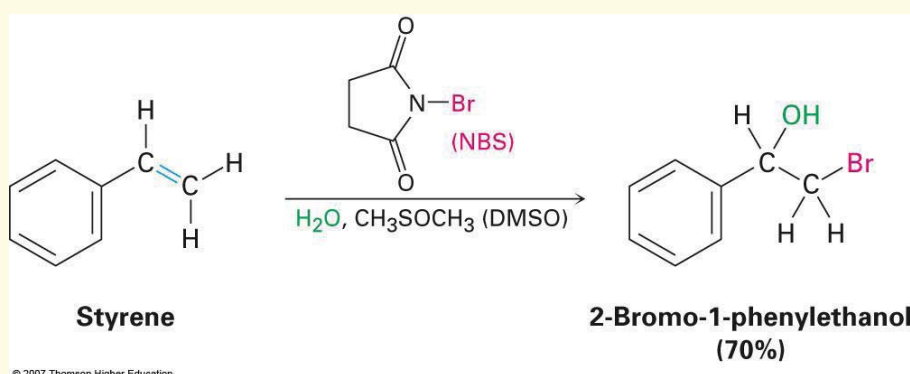
۲. آب با استفاده از یک جفت الکترون های ناپیوندی خود نقش هسته دوست را بازی می کند و با گشودن حلقه یون برمونیوم، با کربن پیوند تشکیل می دهد. اکسیژن به دلیل دادن الکترون های خود در این مرحله، بار مثبت پیدا کرده است.

۳. سپس با حذف پروتون (H⁺) از اکسیژن، H₃O⁺ و محصول افزایشی خنثی برموهیدرین تولید می شود.

12

یک جایگزین برای برم

■ در عمل، شمار اندکی از آلکن ها در آب حل می شوند، و تشکیل برموهیدرین غالباً در حلال هایی مانند دی متیل سولفوکسید آبی (DMSO)، با استفاده از واکنشگری به نام N-برمو-سوکسینامید (NBS) به عنوان منبع Br_2 ، واکنش می دهد. NBS پایدار است، به آرامی در آب تجزیه می شود و به صورت قابل کنترلی، Br_2 تولید می کنند. از برم نیز در واکنش های افزایشی می توان استفاده کرد، اما ترکیب خطرناکتری است و کارکردن با آن، در مقایسه با NBS دردسر بیشتری دارد.

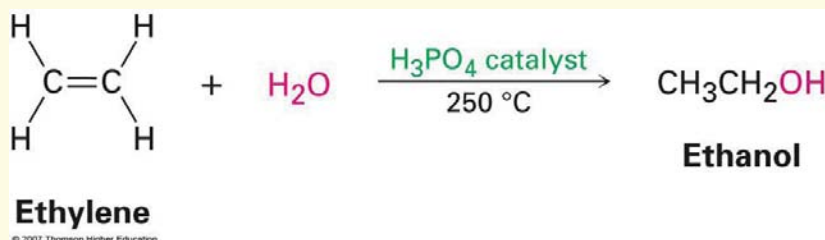


13

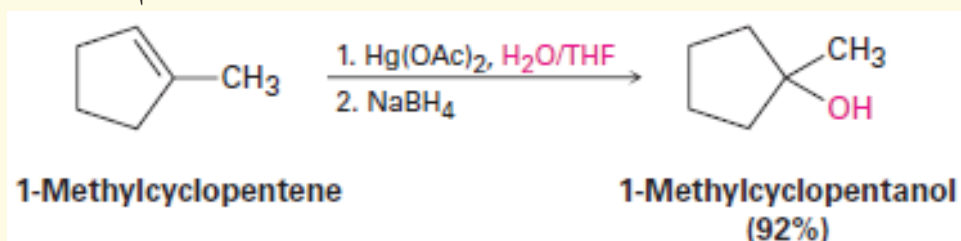
۷-۴ افزایش آب به آلکن ها: اکسی جیوه دار کردن

■ آب (H-OH)، طی فرایند آبپوشی، به آلکن ها اضافه می شود و الکل ها را به دست می دهد.

■ در صنعت اتانول را از آبپوشی اتیلن تولید می کنند. اما این واکنش، به دلیل نیاز به شرایط اسیدی قوی و دمای بالا، ارزش چندانی در مقیاس آزمایشگاهی ندارد.



■ در آزمایشگاه، افزایش آب به آلکن ها با روش اکسی جیوه دار کردن انجام می شود:

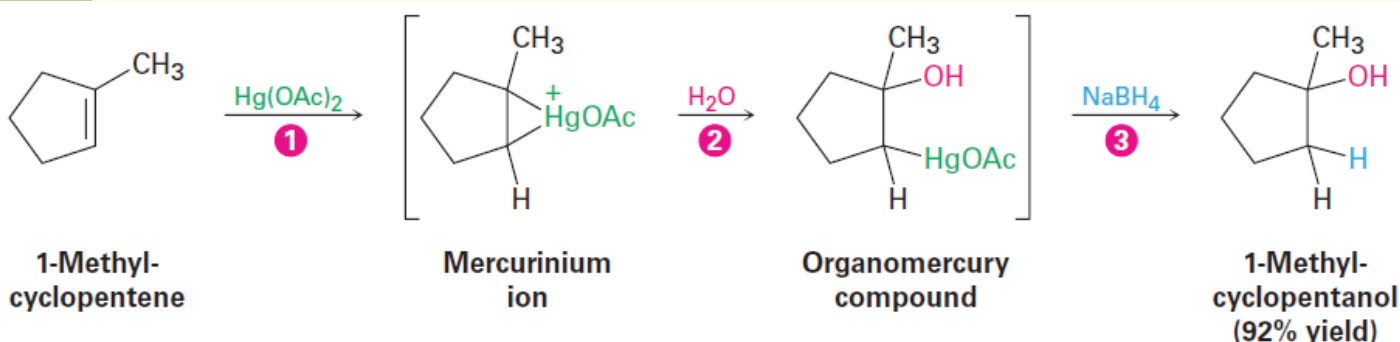


14

حد واسط های اکسی جیوه دار کردن

طی واکنش اکسی جیوه دار کردن، یک آلکن با جیوه (II) استات در محلول آبی تتراهیدروفوران (THF)، افزایش الکترون دوستی Hg^{2+} به پیوند دوگانه به سرعت انجام می شود. ترکیب ارگانوجیوه حدواسط، سپس در اثر سدیم بور هیدرید (NaBH_4) به الکل تبدیل می شود.

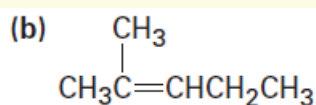
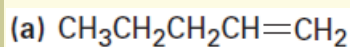
جهت گزینی واکنش همان جهت گزینی افزایش آب به شیوه مارکونیکوف است، یعنی گروه -OH به اتم کربن پر استخلاف تر وصل می شود و -H به اتم کربن کم استخلاف تر (کربن دارای هیدروژن بیشتر).



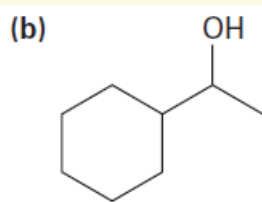
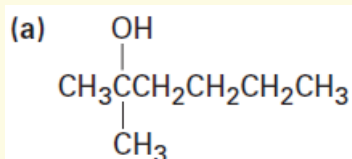
15

تمرین

محصول اکسی جیوه دار کردن آلکن های زیر را بنویسید.



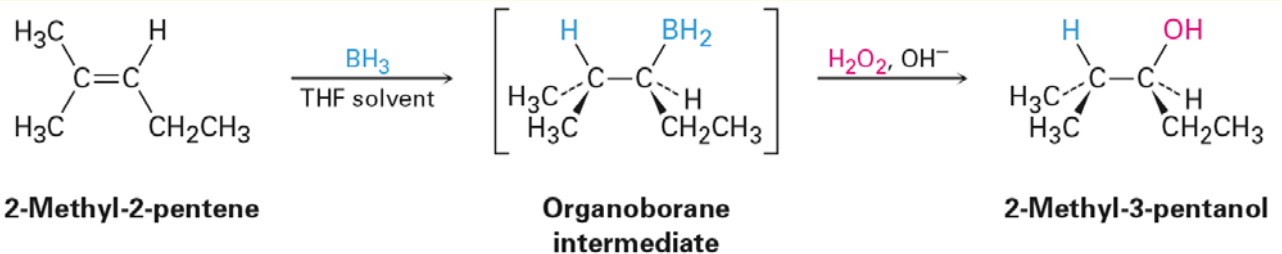
الکل های زیر از کدام آلکن ها سنتز شده اند؟



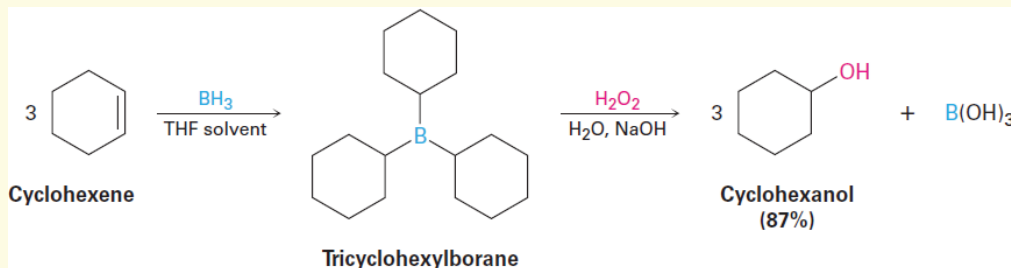
16

۵-۷ افزایش آب به آلکن ها: هیدروبودار کردن

این روش که توسط هربرت براون اختراع شد، شامل افزایش یک پیوند B-H بوران (BH_3) به یک آلکن و تولید حدواسط ارگانوبوران (RBH_2) است. سپس با اکسایش ارگانوبوران با آب اکسیژنه در محیط بازی (H_2O_2, OH^-) الکل به دست می آید.



از آنجا که BH_3 دارای سه اتم هیدروژن است، سه بار افزایش صورت می گیرد و یک تری آلکیل بوران (R_3B) تشکیل می شود. مثلا:



17

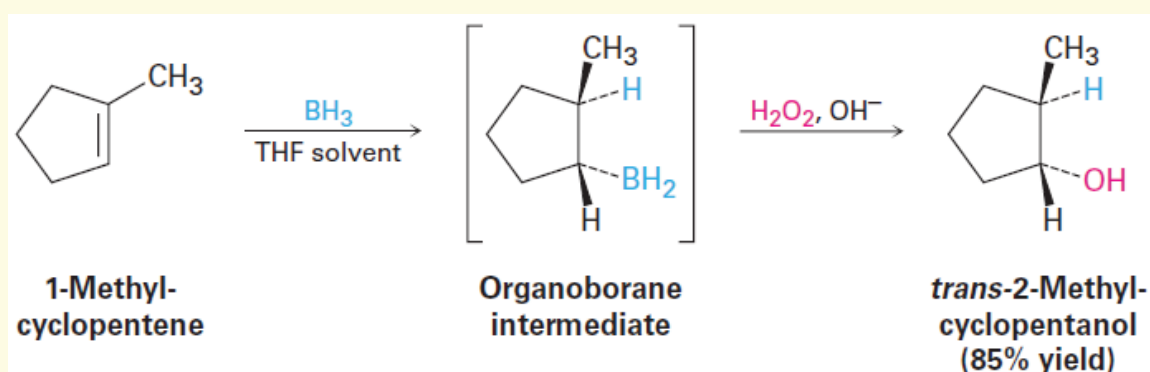
جهت گزینی افزایش آب از طریق هیدروبودار کردن

جهت گزینی واکنش عکس مارکونیکوف است (آنتی مارکونیکوف)

گروه OH به کربن دارای بیشترین هیدروژن وصل می شود.

گروه OH و هیدروژن، هر دو از یک طرف به پیوند دوگانه اضافه می شوند،

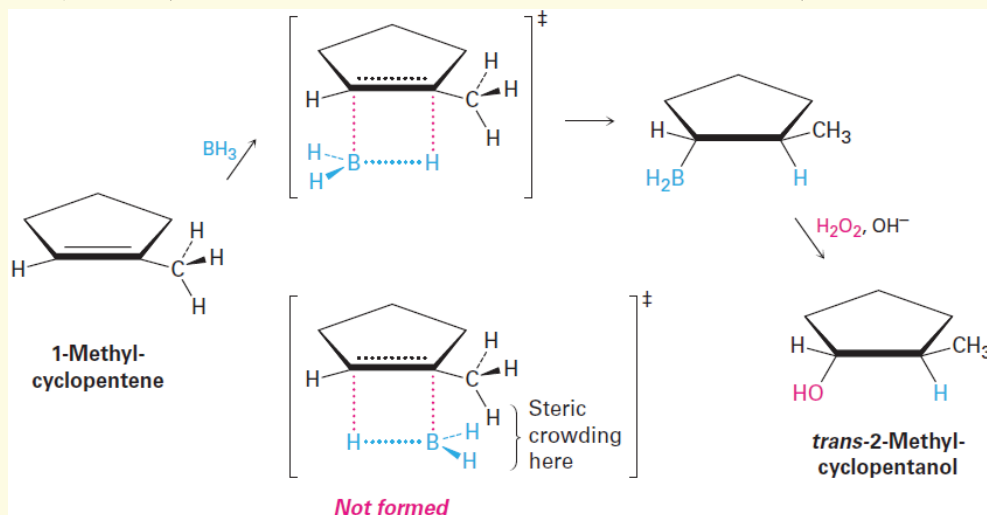
یعنی با استریوشیمی سین (عکس استریوشیمی آنتی است)



18

مکانیسم هیدروبودار کردن

تفاوت هیدروبودار کردن با سایر واکنش های افزایشی آلکن در این است که طی یک مرحله و بدون حد واسط کربوکاتیونی صورت می گیرد. می توان تصور کرد که واکنش از طریق یک حالت گذار دارای حلقه چهار تایی انجام گرفته است. از آنجا که پیوندهای C-H و C-B به طور همزمان در یک طرف آلکن تشکیل می شوند، استریوشیمی سین مشاهده می گردد. این مکانیسم نه فقط استریوشیمی واکنش، بلکه جهت گزینی آن را نیز تبیین می کند. اتصال اتم بور به کربن کم استخلاف تر، به دلیل تشکیل حالت گذار کم ازدحام تر، ارجح می باشد.



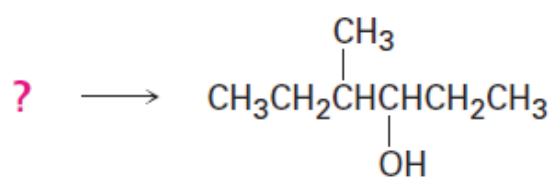
19

تمرین

فراورده های واکنش ۲،۴-دی متیل-۲-پنتن با واکنشگرهای زیر را بنویسید.

(a) BH_3 , followed by $\text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-$ (b) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, followed by NaBH_4

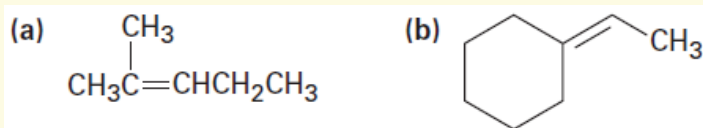
چگونه می توان الکل زیر را تهیه کرد؟



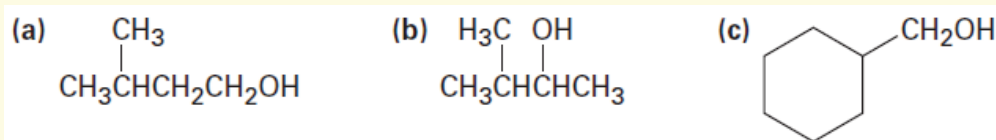
20

تمرین

■ ساختار فراورده های واکنش هیدروبودار کردن/اکسایش آلکن های زیر را بنویسید.



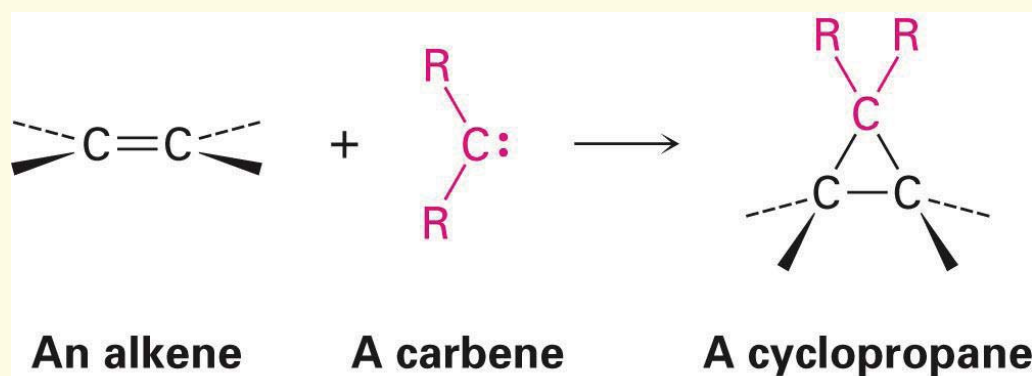
■ برای تهیه الکل های زیر با هیدروبودار کردن/اکسایش، کدام آلکن ها را می توان به کار گرفت؟



21

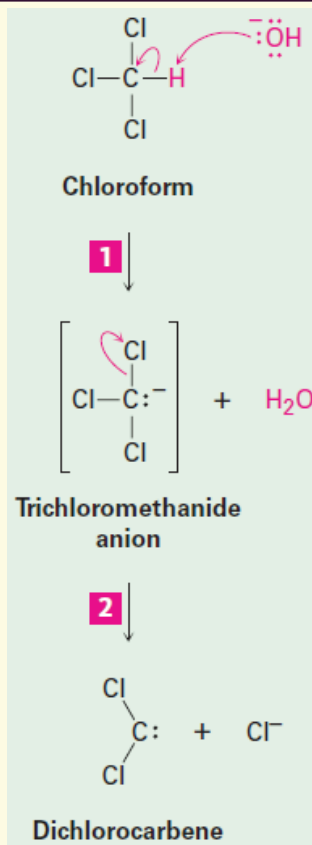
۶-۷ افزایش کاربن به آلکن

■ گروه عاملی کاربن نصف یک آلکن است. کاربن ($\text{R}_2\text{C}:$) مولکولی خنثی و دارای یک کربن دو ظرفیتی است، که فقط دارای شش الکترون در لایه ظرفیتی است. بنابراین بسیار واکنش پذیر است. کاربن به دلیل دارا بودن شش الکترون ظرفیتی بر روی کربن، کم الکترون است و به عنوان الکترون دوست عمل می کند. در نتیجه، کاربن با پیوند های دوگانه وارد واکنش می شود و تولید سیکلوپروپان می کند. این واکنش طی یک مرحله و بدون حدواسط انجام می گیرد.



22

تشکیل دی کلروکاربن



یکی از ساده ترین روش های تولید یک کاربن استخلاف شده، واکنش کلروفرم (CHCl_3) با یک باز قوی مانند KOH است.

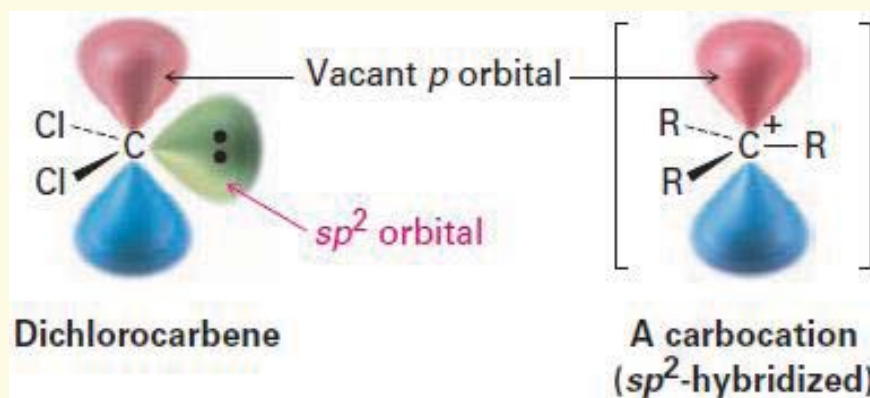
۱. با جذب پروتون کلروفرم به وسیله باز قوی، جفت الکترون پیوند C-H بر روی کربن باقی می ماند و آنیون تری کلرومتانید تولید می شود.

۲. با حذف یک یون کلرید و الکترون های مربوطه از پیوند C-Cl دی کلروکاربن خشی تولید می شود.

23

ساختار دی کلروکاربن

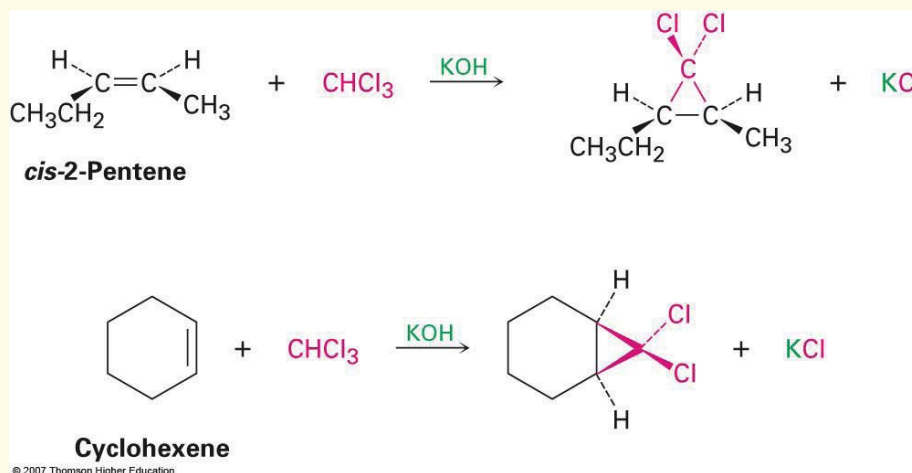
اتم کربن دی کلروکاربن دارای هیبریداسیون sp^2 است، و اوربیتال p خالی آن در بالا و پایین صفحه سه اتم قرار دارد و جفت الکترون های آزاد در سومین لوب sp^2 قرار گرفته اند.



24

واکنش دی کلروکاربن

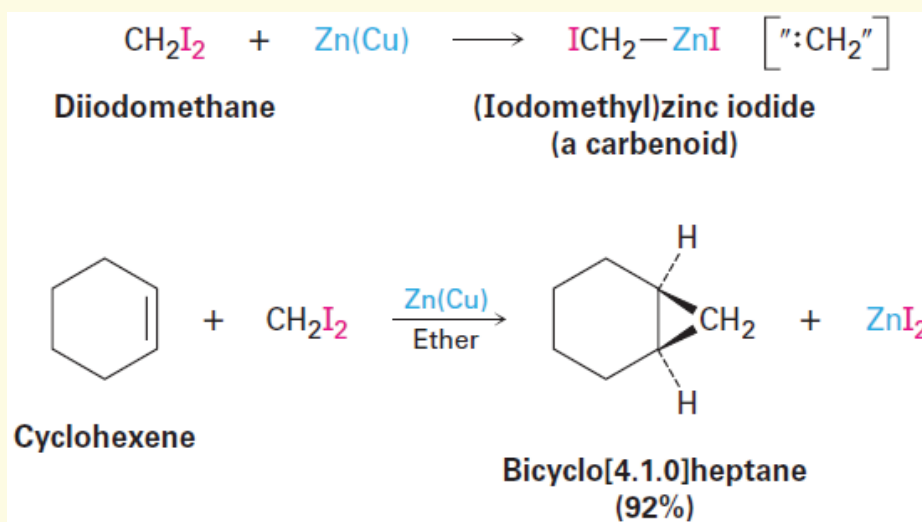
■ اگر دی کلروکاربن در مجاورت یک آلکن تولید شود، به پیوند دوگانه اضافه خواهد شد و دی کلروسیکلوپروپان تشکیل خواهد شد. در اینجا افزایش به صورت **فضا ویژه** می باشد، یعنی فقط یک ایزومر فضایی به عنوان محصول به دست می آید.



25

واکنش سیمونس-اسمیت

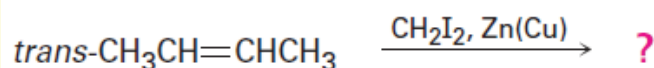
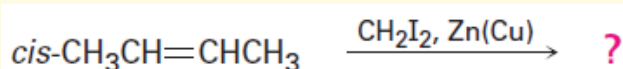
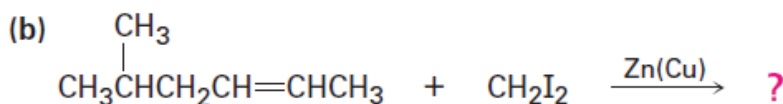
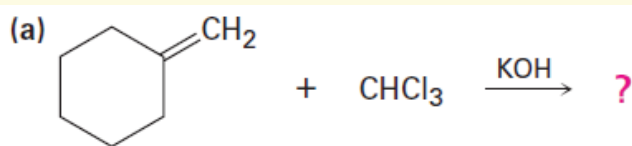
■ بهترین روش برای تهیه سیکلوپروپان های فاقد هالوژن، استفاده از این واکنش می باشد.
 این روش شامل یک کاربن آزاد نیست، بلکه از یک **کاربنوید** (شبه کاربن) استفاده می کنند.
 ■ از واکنش دی یدومتان با آلیاژ معینی از روی-مس یک گونه کاربنوید تشکیل می شود.
 ■ افزایش کاربن به یک آلکن نمونه ای از واکنش های مشهور به **حلقه زایی** است.



26

تمرین

فراورده های واکنش های زیر را بنویسید.



27

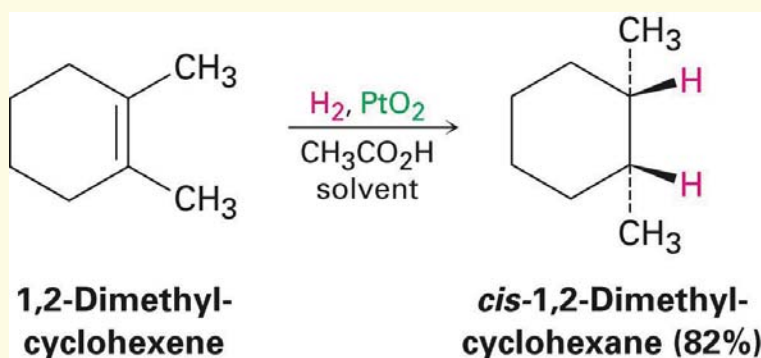
۷-۷ واکنش آلکن ها: هیدروژن دار کردن

آلکن ها در مجاورت یک کاتالیزگر با H₂ ترکیب می شوند و محصول افزایشی آلکان سیر شده را به دست می دهند. این واکنش را با هیدروژن دار شدن یا کاهش آلکان توصیف می کنیم.

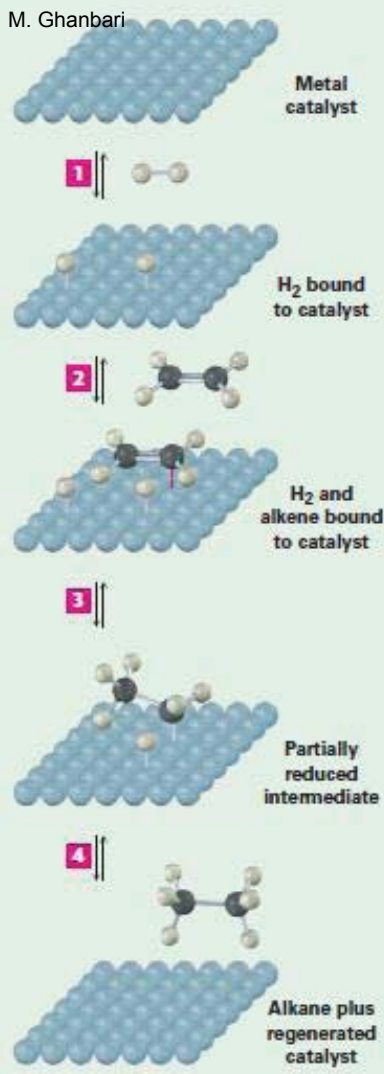
به طور کلی، کاهش در شیمی آلی به معنای افزودن H₂ به مولکول است.

پلاتین و پالادیم متداولترین کاتالیزگرها برای هیدروژن دار کردن آلکن ها هستند.

در این واکنش، ابتدا هیدروژن بر روی سطح کاتالیزگر جذب می شود. این واکنش بر خلاف اغلب واکنش های آلی، فرایندی ناهمگن است. یعنی، واکنش هیدروژن دار کردن در محلولی همگن انجام نمی شود، بلکه بر روی سطح ذرات یک کاتالیزگر انحلال ناپذیر صورت می گیرد.



مکانیسم هیدروژندار شدن کاتالیزوری



۱. هیدروژن مولکولی بر روی سطح کاتالیزگر جذب شده و به اتم های هیدروژن تفکیک می شود.

۲. آلکن با استفاده از پیوند π خود، با اتم های فلز کمپلکس تشکیل داده و بر سطح کاتالیزگر جذب می شود.

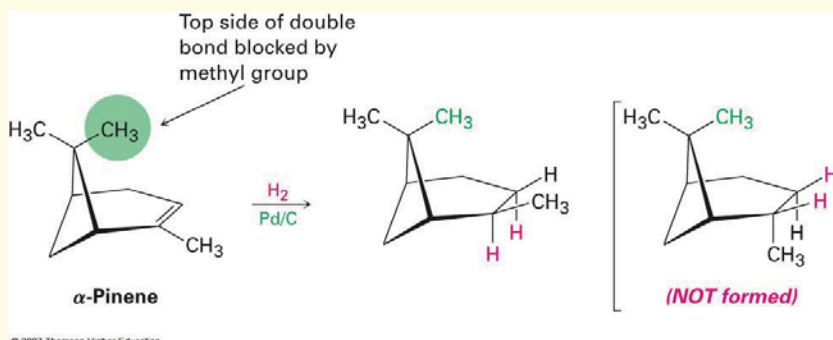
۳. با انتقال یک اتم هیدروژن از فلز به یکی از اتم های کربن آلکن، حدواسطی با یک پیوند C-H و پیوند سیگما کربن-فلز که به صورت ناقص کاهش شده، تشکیل می گردد.

۴. با انتقال هیدروژن بعدی از فلز به کربن دوم، محصول آلکان و کاتالیزگر بازسازی شده، به وجود می آیند. چون هر دو اتم هیدروژن از یک سمت به آلکن انتقال پیدا می کنند، فرایند کاهش دارای استریوشیمی سین است.

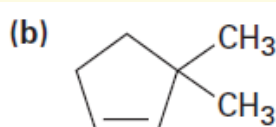
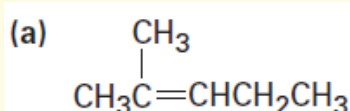
29

گزینش پذیری در واکنش هیدروژن دار شدن

واکنش هیدروژن دار کردن به ازدحام فضایی در پیرامون پیوند دوگانه حساس می باشد، از این رو کاتالیزگر معمولاً از طرف خلوت تر آلکن، به آن نزدیک می شود و فقط یک محصول تولید می کند.



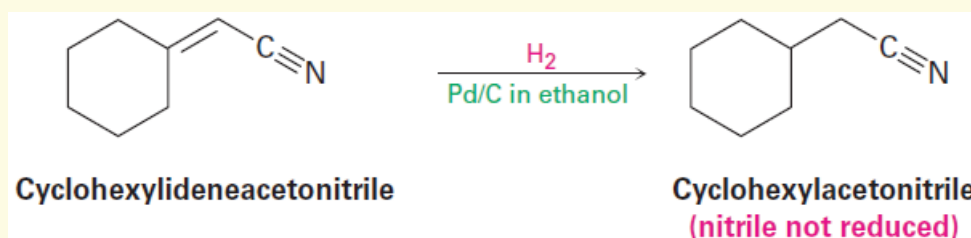
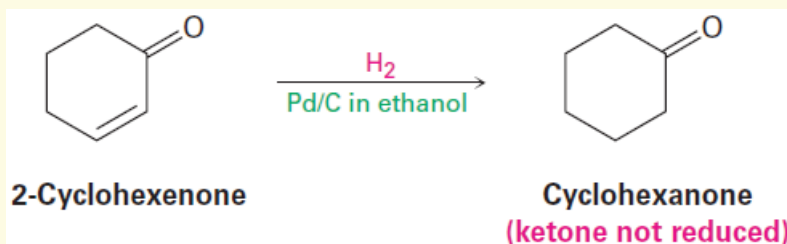
محصول هیدروژن دار شدن کاتالیزوری آلکن های زیر را بنویسید:



30

گزینش پذیری در واکنش هیدروژن دار شدن

در هیدروژن دار کردن کاتالیزوری، آلکن ها بسیار واکنش پذیرتر از اغلب گروههای عاملی هستند، و کاهش آنها کاملا گزینشی است. گروههای عاملی مانند آلدهیدها، کتون ها، استرها و نیتریل ها در شرایط معمولی هیدروژن دار شدن آلکن ها، دست نخورده باقی می مانند، اما در شرایط سخت تر، این گروهها نیز می توانند کاهش یافته شوند.

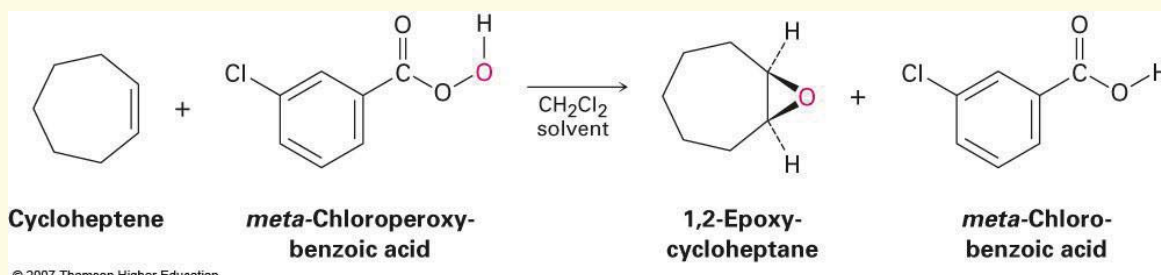


31

۷-۸ اکسایش آلکن ها: اپوکسی دار کردن و هیدروکسیل دار کردن

اکسایش واکنشی است که منجر به کاهش چگالی الکترون بر روی کربن می شود که نتیجه تشکیل پیوند بین کربن و یک اتم الکترونگاتر (معمولا اکسیژن، نیتروژن یا هالوژن) یا با گسستن پیوند بین کربن و یک اتم دارای الکترونگاتیوی کمتر (اغلب هیدروژن) است. توجه داشته باشید که **اکسایش** معمولا بر تعداد اکسیژن ها می افزاید و **کاهش** بر تعداد هیدروژن ها.

یک آلکن در اثر واکنش با یک پروکسی اسید (RCO_3H)، مانند متا-کلروپروبنزوئیک اسید (اکسیران) می دهد.



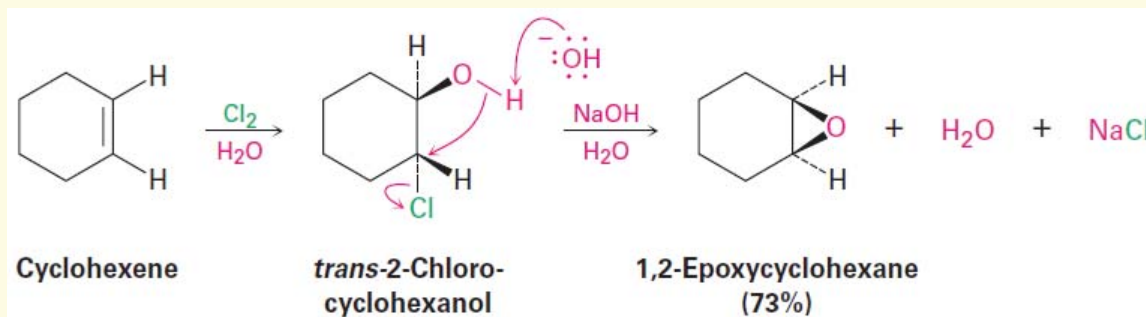
© 2007 Thomson Higher Education

پروکسی اسید ها، یک اتم اکسیژن را با استریو شیمی **سین** به آلکن منتقل می کنند.

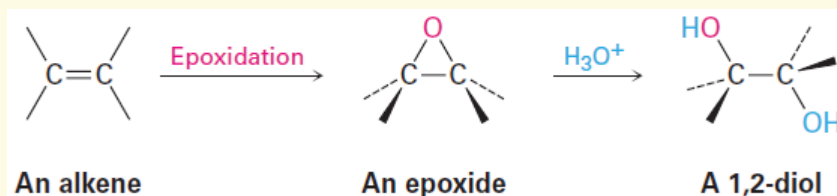
32

۷-۸ اکسایش آلکن ها: اپوکسی دار کردن و هیدروکسیل دار کردن

روش دیگر برای سنتز اپوکسیدها از طریق هالو هیدرین ها است. از اثر باز بر هالو هیدرین، HX حذف شده و اپوکسید تولید می شود.



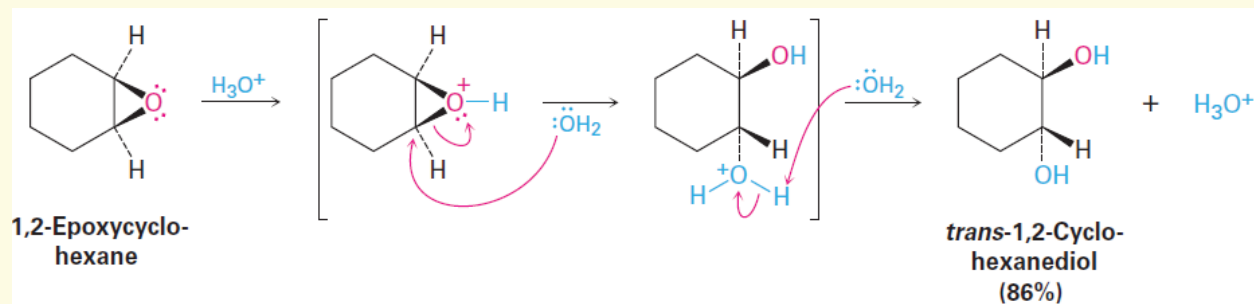
حلقه گشایی اپوکسیدها به وسیله آب (هیدرولیز) در مجاورت کاتالیزگر اسیدی، منجر به تشکیل دی ال (دی الکل) های مربوط که به گلیکول نیز معروف هستند، می شود.



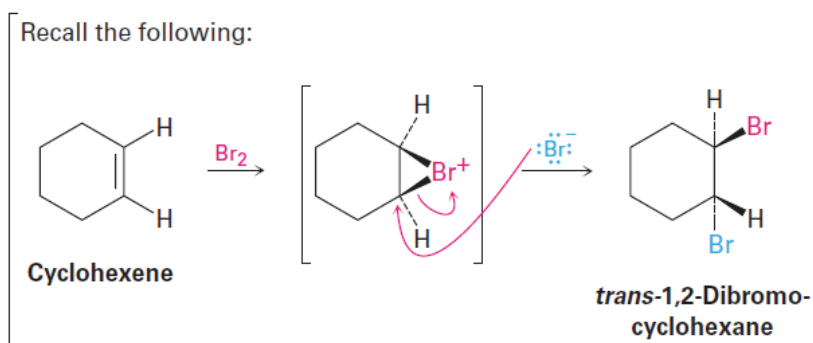
33

مکانیسم حلقه گشایی اپوکسیدها در محیط اسیدی

حلقه گشایی اپوکسید در مجاورت کاتالیزگر اسید، با پروتون دار شدن اپوکسید برای افزایش واکنش پذیری، و سپس افزایش هسته دوستی آب صورت می گیرد.



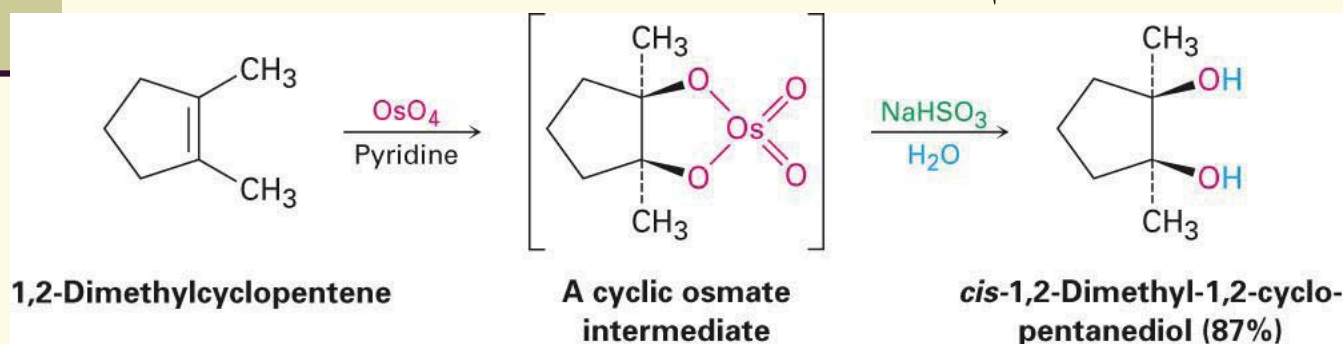
Recall the following:



34

تشکیل دی ال کاتالیز شده با اُسمیم تتروکسید

طی واکنش یک آلکن با اُسمیم تتروکسید (OsO_4)، هیدروکسیل دار کردن پیوند دوگانه صورت می گیرد. این واکنش یا **استرئوشیمی سین** انجام می شود، و از طریق یک حد واسط حلقوی موسوم به اُسمات که طی یک مرحله از افزایش OsO_4 به آلکن پدید می آید، پیش می رود. سپس این اُسمات حلقوی به وسیله محلول سدیم بی سولفیت (NaHSO_3) گسسته می شود.

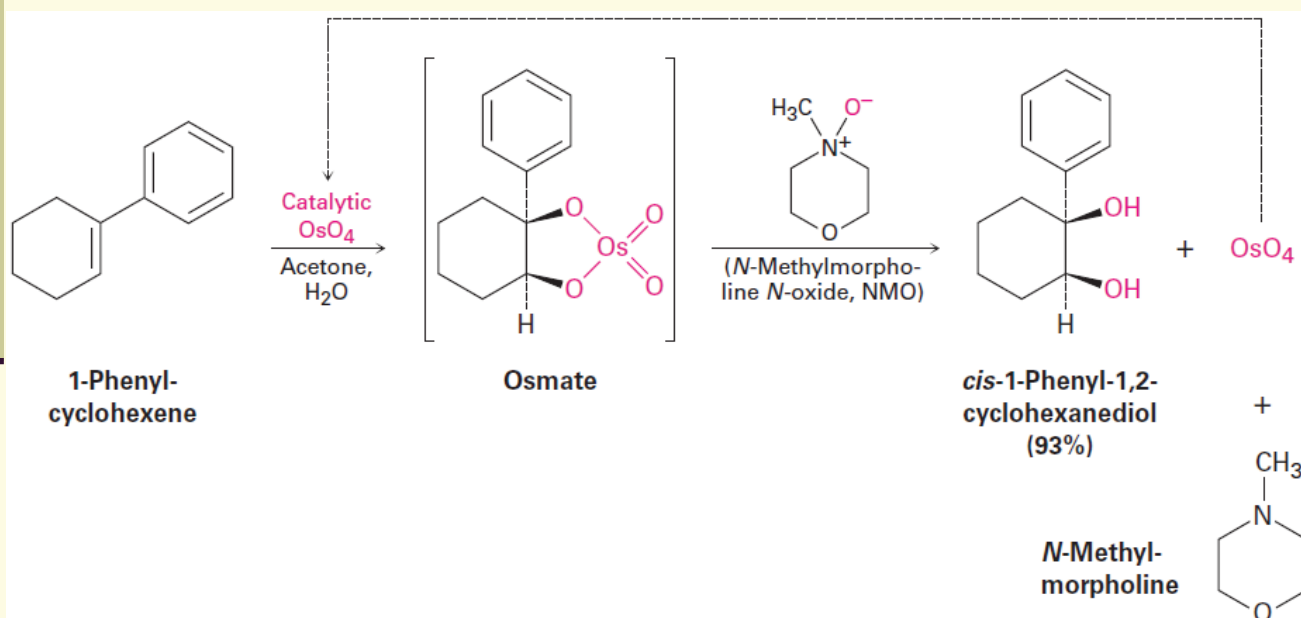


© 2007 Thomson Higher Education

35

تشکیل دی ال کاتالیز شده با اُسمیم تتروکسید

می توان بجای سدیم بی سولفیت (NaHSO_3) از **N-متیل مورفولین -N-** اکسید (**NMO**) استفاده کرد.

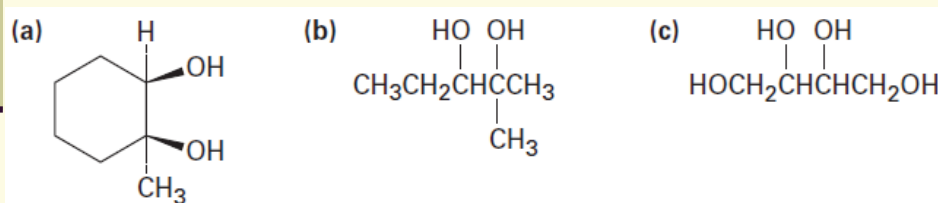


36

تمرین

■ محصول واکنش سیس-۲-بوتن با متا-کلروپروکسی بنزوئیک اسید را با مشخص کردن استریوشیمی آن رسم کنید.

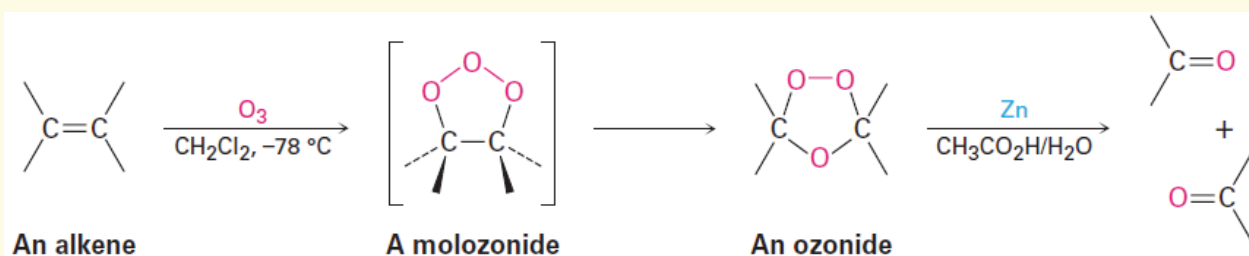
■ ترکیبات زیر را از آلکن های مناسب تهیه کنید.



37

۷-۹ اکسایش آلکن ها: گسست به ترکیبات کربونیل دار

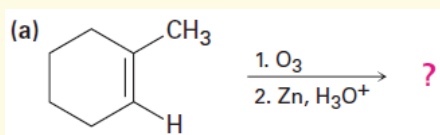
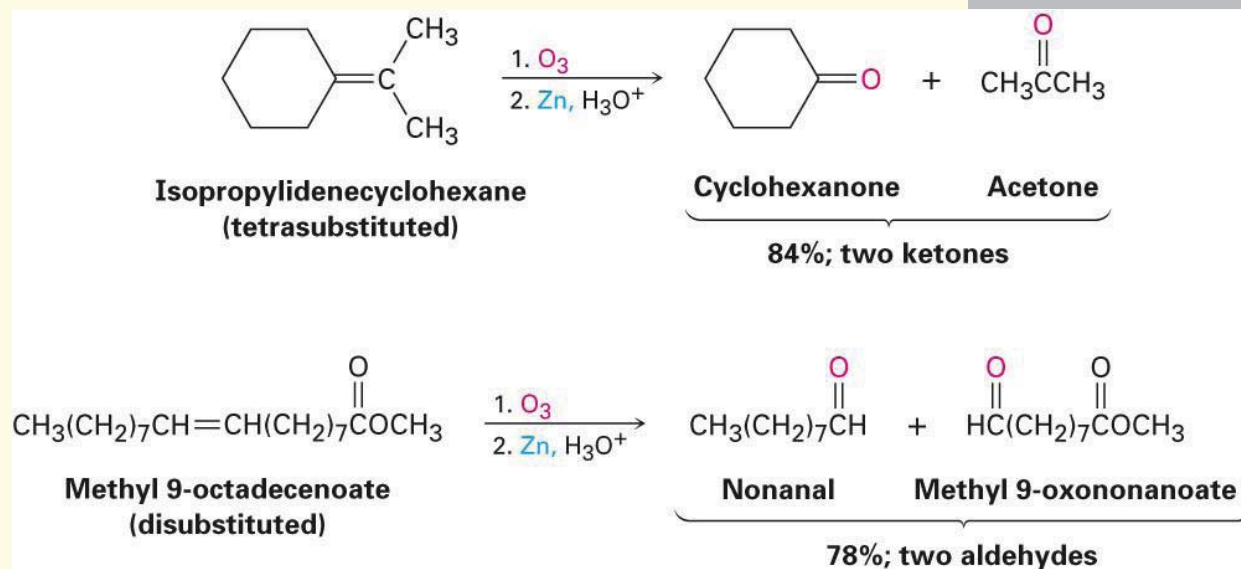
■ اُزون در دمای پایین به سرعت به آلکن اضافه می شود و حد واسط حلقوی موسوم به مول اُزونید به دست می دهد. مول اُزونید به محض تشکیل، به سرعت به اُزونید تغییر آرایش می دهد. اُزونیدها در اثر یک عامل کاهنده مانند فلز روی در استیک اسید به ترکیبات کربونیل دار تبدیل می شوند.



■ نتیجه کلی فرایند اُزونولیز، گسستن پیوند دوگانه کربن-کربن و پدید آمدن پیوند دوگانه بین هر یک از کربن های آلکنی با اکسیژن است.

38

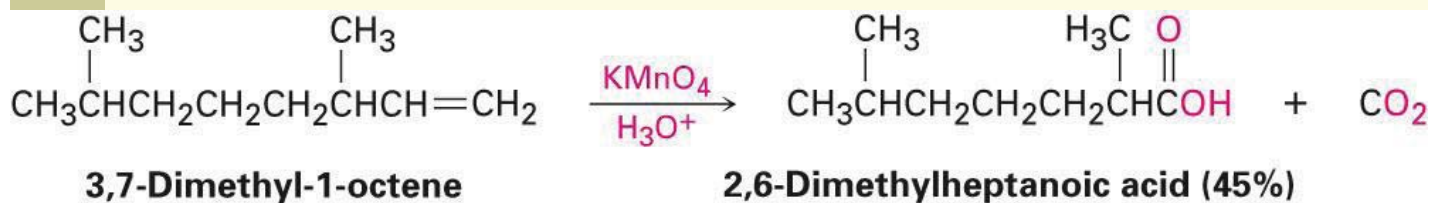
مثال هایی از اُزونولیز آلکن ها



39

اکسایش آلکن ها به وسیله پتاسیم پرمنگنات

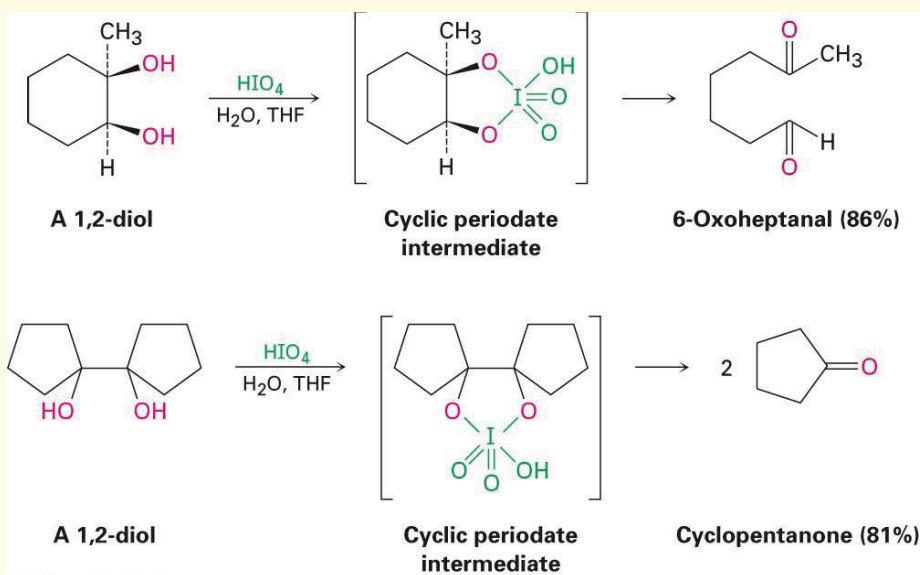
اکسید کننده های دیگری علاوه بر اُزون، برای گسستن پیوند دوگانه به کار می رود. مثلا پتاسیم پرمنگنات (KMnO_4) در محلول خنثی یا اسیدی، آلکن ها را می گسلد و فراورده های دارای **گروه کربونیل** به دست می دهد. در صورت وجود هیدروژن بر روی پیوند دوگانه، کربوکسیلیک اسید به دست خواهد آمد. در صورت وجود **دو هیدروژن بر روی یک کربن**، CO_2 تشکیل خواهد شد.



40

گست ۲،۱- دی آل ها

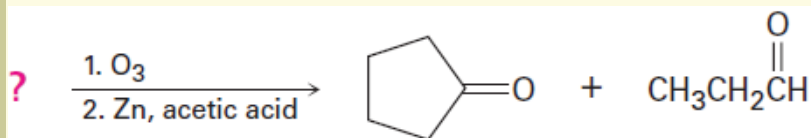
علاوه بر گست مستقیم یک آلکن با آزون یا پتاسیم پرمنگنات، می توان ابتدا آلکن را به صورت ۲،۱- دی آل، هیدروکسیل دار کرد و سپس با پریودیک اسید (HIO_4) واکنش داد، که منجر به تشکیل دو گروه کربونیل خواهد شد.



41

تمرین

کدام آلکن در اثر آزون و سپس کاهش با روی، مخلوطی از سیکلو پنتانون و پروپانال به دست می دهد.



محصول واکنش ۱-متیل سیکلو هگزن با واکنشگرهای زیر را بنویسید.

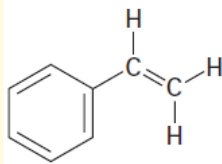
(a) Aqueous acidic KMnO_4 (b) O_3 , followed by $\text{Zn, CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

42

تمرین

■ ساختار آلکنی را که در اثر واکنش با اُزون و سپس روی، فراورده های زیر را به دست می دهد، مشخص کنید. (b) 2 equiv $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{C}=\text{O}$

■ فراورده های واکنش های زیر را پیش بینی کنید. در صورت لزوم جهت گزینی واکنش



- | | | |
|-----|------------------------------------------------------------|---|
| (a) | $\xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pd}}$ | ? |
| (b) | $\xrightarrow{\text{Br}_2}$ | ? |
| (c) | $\xrightarrow[\text{NMO}]{\text{OsO}_4}$ | ? |
| (d) | $\xrightarrow{\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}}$ | ? |
| (e) | $\xrightarrow{\text{CH}_2\text{I}_2, \text{Zn}/\text{Cu}}$ | ? |
| (f) | $\xrightarrow{\text{meta-Chloroperoxybenzoic acid}}$ | ? |

را مشخص کنید.