

آلکین ها: مقدمه ای بر سنتز آلی

Dr. Ghanbari, Department of Organic Chemistry

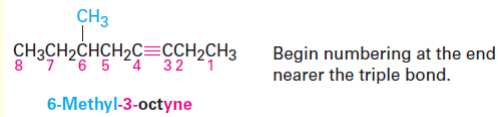
آلکین ها

- هیدروکربن هایی دارای پیوند سه گانه کربن-کربن هستند.
- استیلن، ساده ترین آلکین، امروزه به عنوان سوخت گازی مشعل های جوشکاری در دمای بالا شناخته می شود.
- آلکین ها، در مقایسه با در آلکن ها، در آزمایشگاه و در ارگانسیم زنده، کمتر شناخته شده اند. اهمیت اصلی این فصل، استفاده از شیمی آلکین برای نگاه به استراتژی های کلی به کار رفته در سنتز آلی و ساخت مولکول های پیچیده در آزمایشگاه است.

۱.۸ نامگذاری آلکین ها

■ قواعد کلی هیدروکربن ها با پسوند **ین** برای مشخص کردن یک آلکین استفاده می شود.

■ شماره گذاری زنجیر اصلی از سر نزدیکتر به پیوند سه گانه به گونه ای آغاز می شود که کوچکترین شماره های ممکن به پیوند سه گانه برسد.

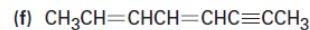
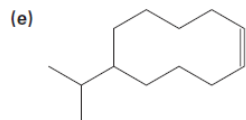
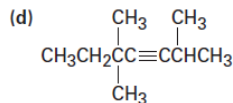
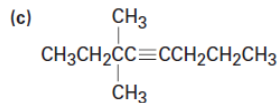
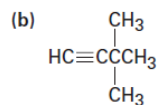
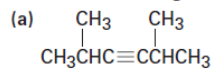


3

۱.۸ نامگذاری آلکین ها

Problem 9.1

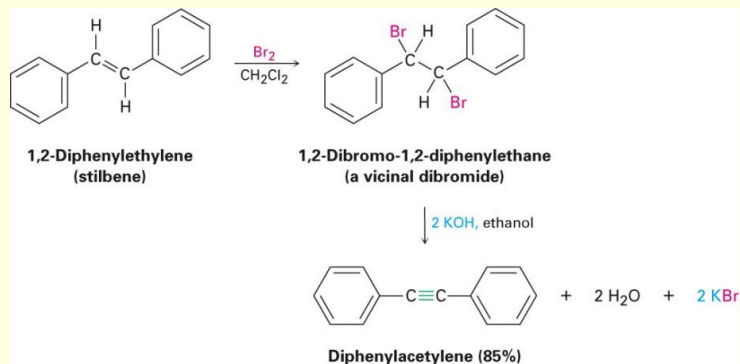
Name the following compounds:



4

۲.۸ تهیه آلکین ها: واکنش های حذفی دی هالیدها

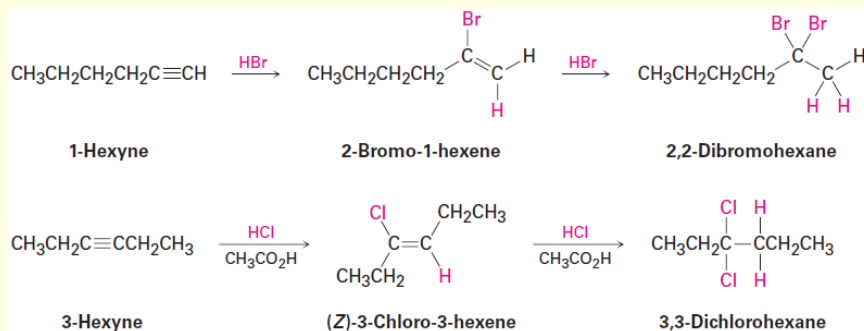
- واکنش یک ۲،۱- در هالوآلکان با KOH و NaOH منجر به حذف دو HX و تشکیل یک آلکین می شود.
- دی هالیدهای مجاور، از افزایش Br₂ یا Cl₂ به آلکن ها به دست می آیند.



5

۳.۸ واکنش های آلکین ها: افزایش HX و X₂

- واکنش های افزایشی آلکین ها مشابه آلکن ها می باشد.
- حدواسط آلکن با واکنشگر اضافی واکنش می دهد.
- جهت گزینی واکنش تابع قاعده مارکونیکوف است.



6

افزایش برم و کلر

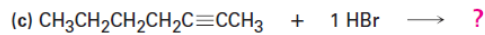
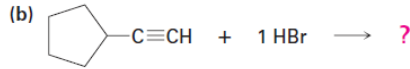
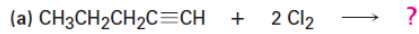
■ افزایش اولیه حدواسط ترانس تولید می کند.

■ مقدار اضافی واکنشگر تولید محصول تتراهالید می کند.



Problem 9.3

What products would you expect from the following reactions?



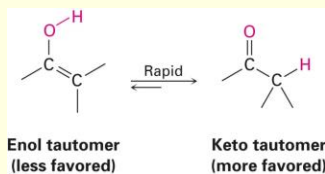
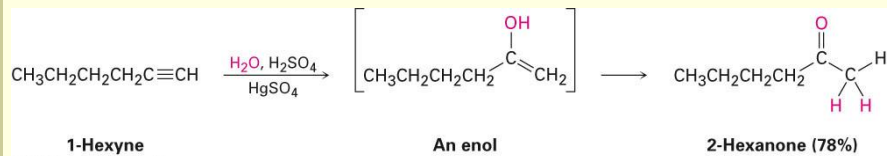
7

۴.۸ آبپوشی آلکین ها

■ افزایش H-OH به آلکن ها:

■ کاتالیست جیوه (II)، افزایش با جهت گزینی مارکونیکوف

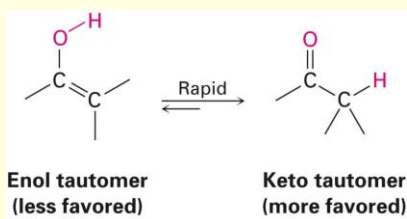
■ هیدروبودار کردن / اکسایش، محصول با جهت گزینی آنتی مارکونیکوف را می دهد.



8

توتومرهای کتو-انول

- ایزومر ترکیب هایی که به سرعت می توانند با جابجایی یک پروتون به یکدیگر تبدیل شوند را **توتومرها** و این فرایند را توتومریسم می گویند.
- انول ها به ایزومر کتون به وسیله انتقال سریع یک پروتون از گروه هیدروکسیل (OH) به کربن آلکن نوآرایی می کنند.
- معمولا فرم کتو در مقایسه با انول پایداری بیشتری دارد، بنابراین فقط فرم کتو می تواند مشاهده شود.

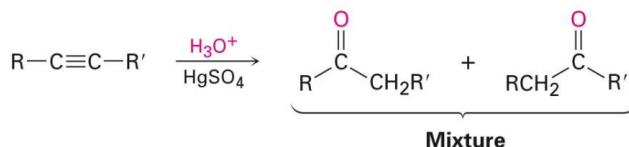


9

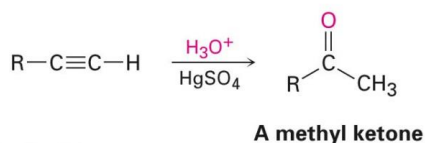
آبپوشی آلکین های نامتقارن

- در صورت آبپوشی یک آلکین داخلی نامتقارن ($\text{RC}\equiv\text{CR}'$)، دو محصول ممکن به دست خواهد آمد. اما واکنش در مورد آلکین های انتهایی ($\text{RC}\equiv\text{CH}$) به دلیل تولید متیل کتون مفیدتر خواهد بود.

An internal alkyne



A terminal alkyne

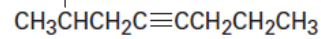
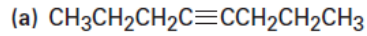


© 2007 Thomson Higher Education

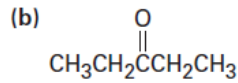
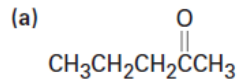
10

Problem 9.4

What product would you obtain by hydration of the following alkynes?

**Problem 9.5**

What alkynes would you start with to prepare the following ketones?

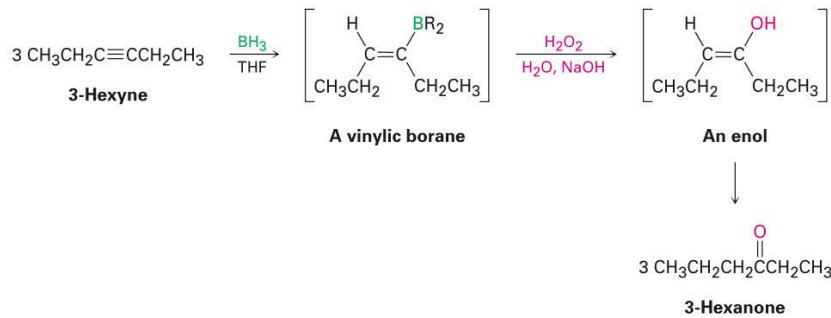


11

هیدروبودار کردن / اکسایش آلکین ها

- بوران (BH_3) به آلکین ها اضافه می شود و **وینیلیک بوران** بدست می آید.
- اکسایش با H_2O_2 یک انول تولید می کند که به کتون یا آلدهید تبدیل می شود.
- فرایند تبدیل آلکین به کتون یا آلدهید با **جهت گزینی مخالف** آبپوشی کاتالیز شده با یون جیوه (II) است.

An internal alkyne



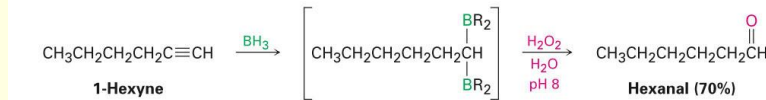
© 2007 Thomson Higher Education

12

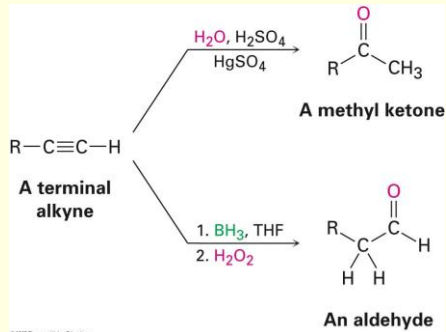
مقایسه آبیوشی آلکین های انتهایی

■ هیدروبودار کردن/اکسایش آلکین های انتهایی را به آلدئید تبدیل می کند زیرا افزایش آب به صورت آنتی مارکونیکوف است.

A terminal alkyne



© 2007 Thomson Higher Education



■ آبیوشی با استفاده از

کاتالیزور جیوه (II)

منجر به تولید یک متیل

کتون می شود.

13

۵.۸ کاهش آلکین ها

■ آلکین ها در اثر افزایش H_2 در مجاورت یک کاتالیزگر فلزی (مانند پالادیوم بر روی کربن Pd/C) ابتدا به آلکن ها و سپس به آلکان ها تبدیل می شوند. (کاهش کامل)

■ افزایش اولین اکی والان از H_2 تولید یک آلکن می کند، که این آلکن فعالیت بیشتری نسبت به آلکین دارد، بنابراین آلکن مشاهده نمی شود.

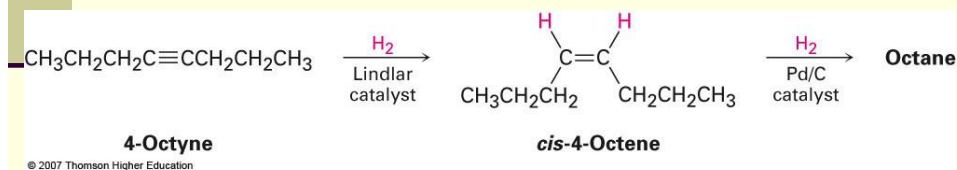


© 2007 Thomson Higher Education

14

تبدیل آلکین ها به سیس-آلکن ها

- افزایش H_2 با استفاده از کاتالیزور پالادیوم روی کلسیم کربنات (کاتالیزگر لیندلار) که فعالیت کمتری دارد، تولید آلکن سیس می نماید.
- دو هیدروژن به صورت **سیس** اضافه می شوند. (از یک سمت پیوند سه گانه)



15

تبدیل آلکین ها به ترانس-آلکن ها

- آمونیاک بدون آب (NH_3) در زیر دمای -33 - سانتیگراد مایع می باشد.
- فلزات قلیایی در این آمونیاک مایع حل می شوند و محلول آبی پررنگی تشکیل می دهند که حاوی کاتیون فلز و الکترون های حلال پوش شده به وسیله آمونیاک است.
- آلکین ها به آلکن های **ترانس** با سدیم یا لیتیم در آمونیاک مایع تبدیل می شوند.
- واکنش شامل یک حدواسط آنیون رادیکالی است.

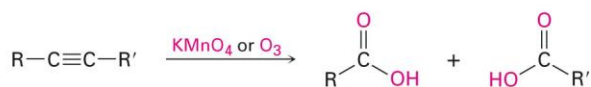


16

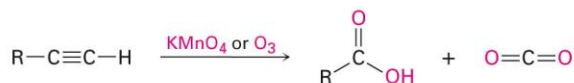
۶.۸ گسست اکسایشی آلکین ها

- واکنشگرهای اکسنده قوی (KMnO_4 یا O_3) آلکین های داخلی را می شکنند و دو کربوکسیلیک اسید تولید می کنند.
- آلکین های انتهایی به یک کربوکسیلیک اسید و یک دی اکسید کربن اکسید می شوند.

An internal alkyne



A terminal alkyne



© 2007 Thomson Higher Education

17

۷.۸ خاصیت اسیدی آلکین ها: تشکیل آنیون استیلید

- آلکین های انتهایی اسیدهای برونستد ضعیفی هستند. (آلکان ها و آلکن ها خصلت اسیدی ضعیف تری دارند)

Table 9.1 Acidity of Simple Hydrocarbons

Family	Example	K_a	$\text{p}K_a$
Alkyne	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	10^{-25}	25
Alkene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	10^{-44}	44
Alkane	CH_4	10^{-60}	60

Stronger acid
↑
Weaker acid

- از واکنش بازهای قوی بدون آب با یک آلکین انتهایی یک یون استیلید تولید می شود.



A terminal alkyne

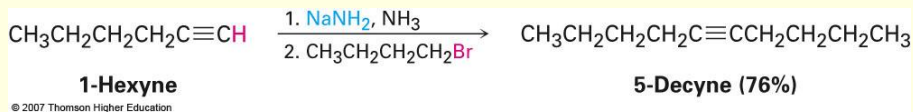
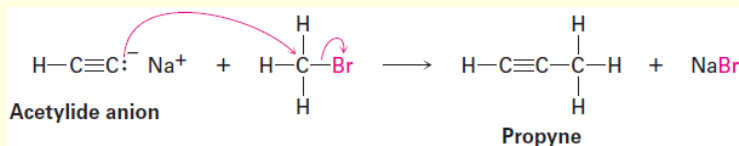
An acetylide anion

© 2007 Thomson Higher Education

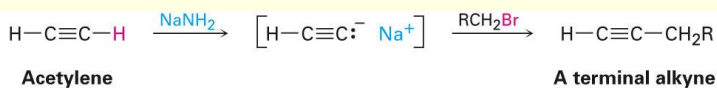
18

۸.۸ آلکیل دار کردن آنیون استیلید

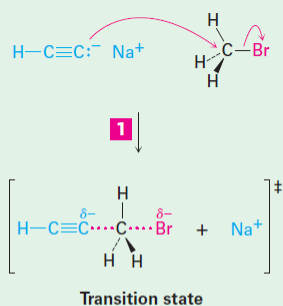
- یون های استیلید می توانند به عنوان یک هسته دوست واکنش دهد.
- واکنش با یک آلکیل هالید نوع اول، هیدروکربنی تولید می کند که شامل کربن های هر دو ماده اولیه است. این راه یک روش کلی برای تهیه آلکین های بزرگتر است.



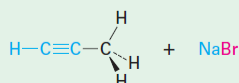
19



- The nucleophilic acetylide anion uses its electron lone pair to form a bond to the positively polarized, electrophilic carbon atom of bromomethane. As the new C-C bond begins to form, the C-Br bond begins to break in the transition state.



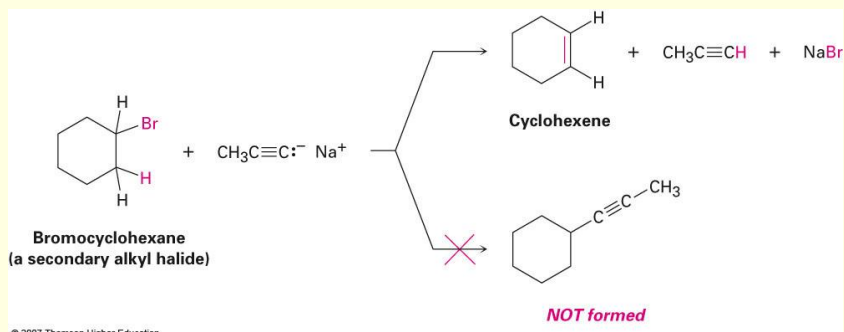
- The new C-C bond is fully formed and the old C-Br bond is fully broken at the end of the reaction.



20

محدودیت های آلکیل دار کردن یون استیلید

- واکنش فقط با آلکیل برمیدها و آلکیل یدیدهای نوع اول موثر است.
- یون های استیلید می توانند مانند بازها رفتار کنند (نقش باز داشته باشند).
- یون های استیلید در واکنش با آلکیل هالیدهای نوع دوم و سوم می توانند واکنش هیدروهالوژن زدایی انجام دهند و آلکیل هالید را به آلکن تبدیل کنند (واکنش حذفی).



21

۹.۸ مقدمه ای بر سنتز آلی

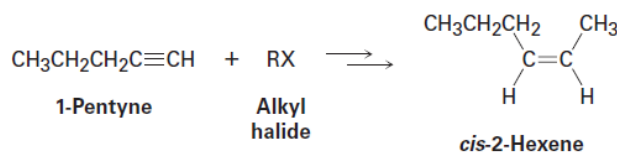
- سنتز آلی مولکول ها را به وسیله طراحی ایجاد می کند.
- سنتزها می توانند مولکول های جدیدی تولید کنند که به عنوان دارو یا مواد شیمیایی مورد نیاز هستند.
- سنتزها می توانند با طراحی و تست مولکول های شناخته شده موجب بهبود بهره وری روش های ساخت قبلی شوند.
- در آزمایشگاههای دانشگاهی و مراکز تحقیقاتی، گاهی اوقات سنتز ترکیبات پیچیده صرفا به خاطر چالش فکری و کسب مهارت در برخورد با یک موضوع دشوار، انجام می شود.
- روش سنتزی موفقیت آمیز، کاری بسیار خلاق به شمار می رود که اغلب با عبارت های والایی مانند درخشان یا زیبا توصیف می شود. این به طرز فکر شخص بستگی دارد و نه بخشی از یک دوره آموزشی مقدماتی.

22

سنتز به عنوان یک ابزار برای یادگیری شیمی آلی

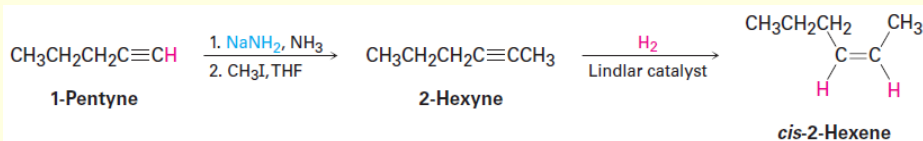
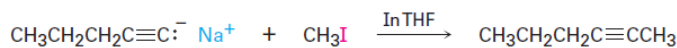
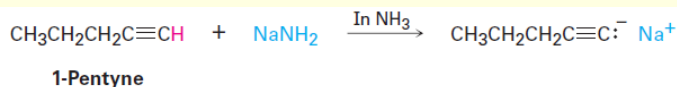
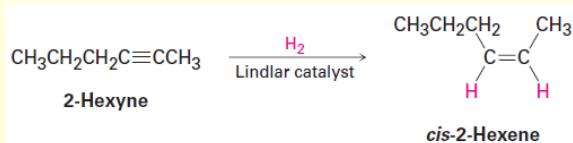
- به منظور پیشنهاد یک سنتز شما باید با واکنش ها آشنا باشید.
- با چه ترکیبی شروع کنید.
- به کجا هدایت کنید.
- چه محدودیت هایی وجود دارد.
- سنتز، ترکیبی از یک سری مراحل پیشنهادی است برای رفتن از یک سری مواد اولیه معین به یک محصول مشخص است.

Synthesize *cis*-2-hexene from 1-pentyne and an alkyl halide. More than one step is needed.



23

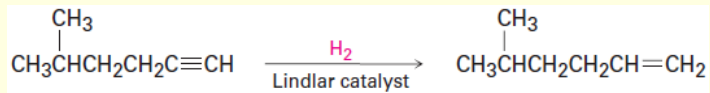
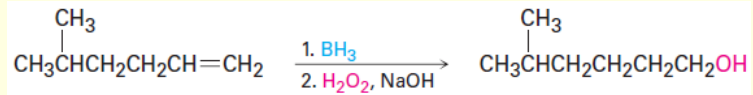
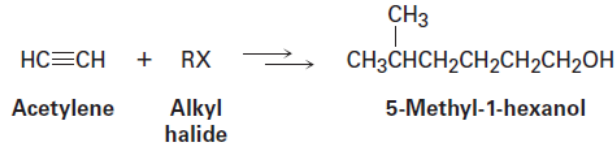
استراتژی سنتز



24

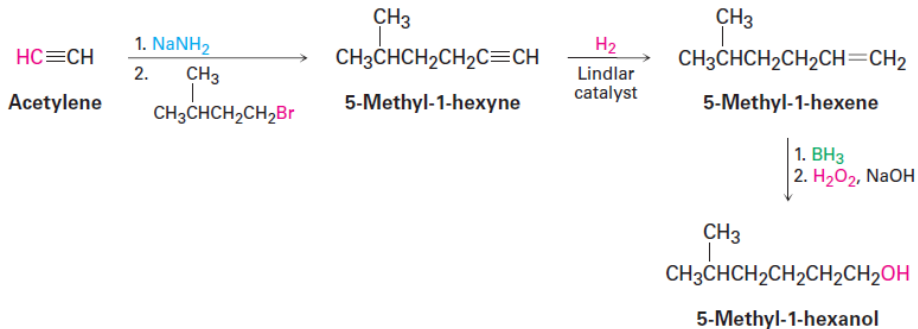
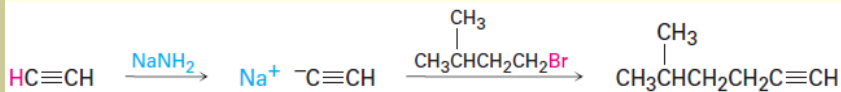
استراتژی سنتز

Synthesize 5-methyl-1-hexanol (5-methyl-1-hydroxyhexane) from acetylene and an alkyl halide.



25

استراتژی سنتز



26

تمرین

Problem 9.12

Beginning with 4-octyne as your only source of carbon, and using any inorganic reagents necessary, how would you synthesize the following compounds?

- (a) *cis*-4-Octene (b) Butanal (c) 4-Bromooctane
 (d) 4-Octanol (e) 4,5-Dichlorooctane (f) Butanoic acid

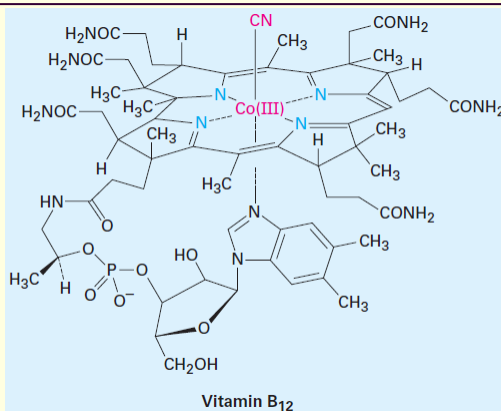
Problem 9.13

Beginning with acetylene and any alkyl halide needed, how would you synthesize the following compounds?

- (a) Decane (b) 2,2-Dimethylhexane (c) Hexanal (d) 2-Heptanone

27

The Art of Organic Synthesis



This extraordinary achievement was reported in 1973 as the culmination of a collaborative effort headed by Robert B. Woodward of Harvard University and Albert Eschenmoser of the Swiss Federal Institute of Technology in Zurich. More than 100 graduate students and postdoctoral associates contributed to the work, which took more than a decade to complete.

28