

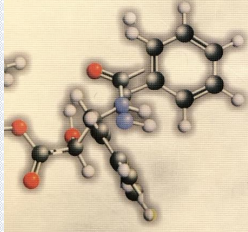
• ولہارد • شور

شیمی آلی

ساختار و کاربرد

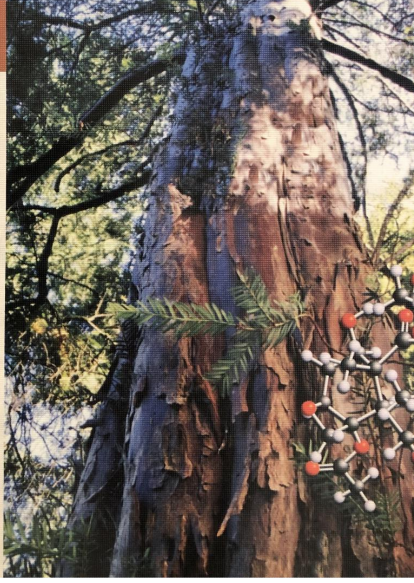
ویرایش پنجم

جلد دوم



جلد دوم

دکتر مجید میرمحمد صادقی
دکتر محمد رضا سعیدی
دکتر مجید هروی



زنجیر اسید چرب است که پنج سیکلوپروپان دارد، که چهار تای آنها به دنبال هم هستند و با استفاده از واکنشگر سیمونز-اسمیت تهیه شدند.

به‌طور خلاصه، دی‌آزومتان حد واسط سنتزی مفیدی است که منبع متیلن برای تهیه سیکلوپروپان از آلکن است. کربن هالوژن‌دار را از حذف هیدروهالوژن از هالو آلکان تهیه می‌کنند و واکنشگر سیمونز-اسمیت یک کربن‌نویس است که از واکنش دی‌یدومتان با روی تهیه می‌شود و می‌تواند آلکن را به سیکلوپروپان تبدیل نماید.

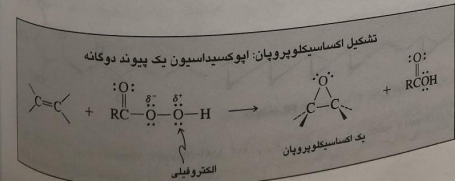
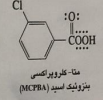
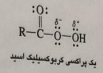
۱۰-۱۲ سنتز اکسایسیکلوپروپان (اپوکسیدها): اپوکسیداسیون توسط پراکسی کربوکسیلیک اسیدها

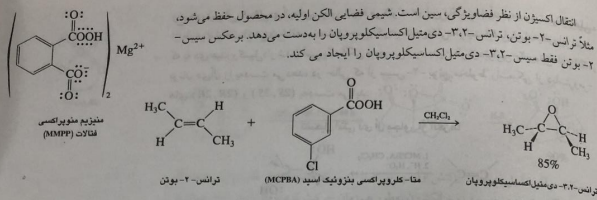
افزایش کاربن به آلکن‌ها با سایر فرایندهای افزایش متفاوت است، زیرا یک اتم کربن به دو کربن آلکن متصل می‌شود. این بخش نشان می‌دهد که چگونه واکنشگر اکسیدکننده الکترون‌دوست قادر است یک اتم اکسیژن را به دو اتم یک پیوند دوگانه متصل کند. محصول اکسی سیکلوپروپان را می‌توان به دی‌آل‌های مجاور آنتی تبدیل نمود. بخش‌های ۱۲-۱۱ و ۱۲-۱۲ روش‌های اتصال آنتی‌های اکسیژن به هریک از کربن‌های آلکن برای تهیه دی‌آل سیس و یا تهیه ترکیب‌های کربونیل با شکست شدن کامل پیوند دوگانه را نشان خواهند داد.

پراکسی کربوکسیلیک اسیدها اتم اکسیژن را به پیوند دوگانه متصل می‌سازند

گروه OH در پراکسی کربوکسیلیک اسیدها RCOOH حاوی یک اکسیژن الکتروفیلی است. این ترکیبات با افزایش این اکسیژن به پیوند دوگانه و ایجاد اکسایسیکلوپروپان‌ها، با آلکن‌ها وارد واکنش می‌شوند. محصول دیگر این واکنش یک کربوکسیلیک اسید است. این تبدیل از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا همان‌طور که می‌دانیم اکسایسیکلوپروپان‌ها واسطه‌های سنتزی مفید و مهمی هستند (بخش ۹-۹). این واکنش‌ها در دامای اتاق و حلال‌های بی‌آثری از قبیل کلروفرم، دی‌کلرومتان یا بنزن صورت می‌پذیرند. این واکنش‌ها به اپوکسیداسیون موسوم‌اند. این واژه از نام اپوکسید، نام متداول اکسایسیکلوپروپان‌ها گرفته شده است. پراکسی کربوکسیلیک اسید متداول برای انجام این واکنش در آزمایشگاه، متا-کلروپراکسی بنزونیوک اسید (MCPBA) است. برای مقاصد صنعتی و در مقیاس زیاد به جای MCPBA که به‌ضربه حساس است از متیزیم متواکسی فتالات (MMPP) استفاده می‌شود.

پراکسی کربوکسیلیک اسیدها

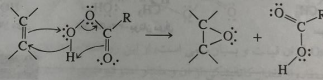




مکانیسم این اکسایش چیست؟ این مکانیسم به هالوژناسیون الکتروفیلی (بخش ۱۲-۵) مربوط می‌شود. البته کاملاً با آن یکسان نیست. در اپوکسیداسیون می‌توان یک حالت گذار حلقوی نوشت که در آن اکسیژن الکتروفیل به پیوند π اضافه شده، هم‌زمان با آن پروتون ترکیب پراکسی کربوکسیلیک اسید به گروه کربونیل آن منتقل می‌شود و یک مولکول کربوکسیلیک اسید به عنوان گروه خارج‌شونده خوب، آزاد می‌گردد. دو پیوند جدید C-O در محصول اکسایسکلوپروپان از جهت الکترون‌های پیوند π الکن و اتصال O-H شکسته شده، حاصل شده‌اند.



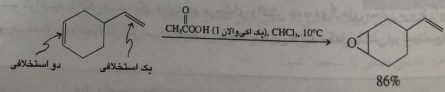
مکانیسم تشکیل اکسایسکلوپروپان



تشریح ۱۲-۱۷

ستر ترانس-۲-متیل‌سیکلوهگزanol از سیکلوهگزون را بنویسید (راهنمایی: واکنش‌های اکسایسکلوپروپان‌ها در بخش ۹-۹ را بازنگری کنید).

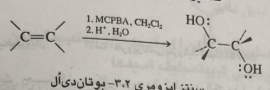
طبق مکانیسم الکتروفیلی، واکنش‌پذیری آلکن‌ها در برابر پراکسی کربوکسیلیک اسیدها با افزایش اختلاف‌های زیادتر شده، امکان اکسایش انتخابی را فراهم می‌سازد. مثلاً:



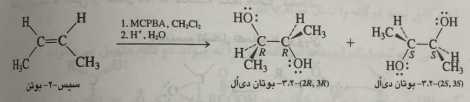
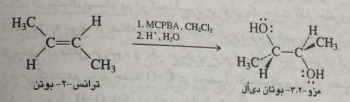
هیدرولیز اکسایسکلوپروپان‌ها محصولات دی‌هیدروکسیل‌دار شده یک آلکن به صورت آنتی را به دست می‌دهد. در اثر مجاورت اکسایسکلوپروپان‌ها با آب در حضور مقدار کاتالیتیکی اسید یا باز واکنش باز شدن حلقه

رخ داده (بخش ۹-۹)، دی‌آل‌های مجاور ایجاد می‌شوند. در این واکنش‌ها، آب به‌صورت نوکلئوفیل از طرف مخالف اکسیژن حلقه سه‌ضلعی حمله کرده، نتیجه کلی، ترتیب اکسایش-هیدرولیز است که به دی‌هیدروکسیل‌دار شدن آنتی یک آلکن منجر می‌شود. بدین طریق، ترانس-۲-بوتن، پروپن، ۲-بوتان دی‌آل را به‌دست می‌دهد، در حالی که از سیس-۲-بوتن مخلوطی راندمیکی از دیاسترومرهای (2R, 2R) و (2S, 2S) به‌دست می‌آید.

تشکیل آنتی دی‌آل مجاور از آلکن‌ها



سنتر ایزومری ۳-۲-بوتان‌دی‌آل

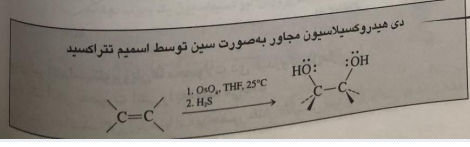


تمرین ۱۲-۱۸

محصول حاصل از واکنش آلکن‌های زیر را با MCPBA و سپس اسید آبنکی بنویسید. الف) ۱-هگزن، ب) سیکلوهگزن، ج) سیس-۲-پنتن، د) ترانس-۲-پنتن

به‌طور خلاصه، پراکسی کربوکسیلیک اسیدها حاوی اکسیژنی هستند که آلکن‌ها را به اکسایز-پروپان‌ها تبدیل می‌کند (اپوکسیداسیون). واکنش اکسیداسیون-هیدرولیز با پراکسی کربوکسیلیک اسیدها، ۲-۱ دی‌آل‌های آنتی مجاور را به‌صورت فضاویژه تولید می‌کند.

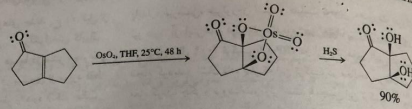
۱۱-۱۲ **سنتر سین دی‌آل‌های مجاور از طریق اکسایش با اسمیم تتراکسید**
اسمیم تتراکسید با آلکن‌ها، در یک فرایند دو مرحله‌ای واکنش داده، دی‌آل‌های مجاور مربوط را به صورت فضاویژه و نحوه افزایش سین، ایجاد می‌نمایند. لذا، این فرایند مکمل واکنش اپوکسیداسیون-واکنش



هیدروژن توصیف شده در بخش قبل می‌باشد، که با گرینش‌پدیری آنتی صورت می‌گرفت. در مرحله اول این فرایند، یک استر حلقوی قابل جدا شدن حاصل می‌شود که با H_2S یا $NaHSO_4$ هیدروژن می‌گردد.

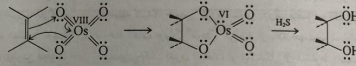


اسمیم تتروکسید



مکانیسم این تبدیل چیست؟ واکنش اولیه پیوند π با اسمیم تتراکسید شامل یک افزایش هماهنگ (بخش ۴-۶) است که در آن سه زوج الکترون به‌طور هم‌زمان حرکت کرده، یک استر حلقوی شامل $Os(VI)$ به‌دست می‌آید. این فرایند را می‌توان به‌عنوان یک حمله الکتروفیلی به آلکن تلقی کرد؛ دو الکترون از آلکن به سمت فلز جریان‌یافته، باعث کاهش آن می‌شوند $[Os(VI)] \rightarrow [Os(VIII)]$. به دلیل فضایی، محصول فقط وقتی تشکیل می‌شود که دو اتم اکسیژن به یک سطح پیوند دوگانه وارد شوند- واسطه سین. این واسطه جداسازی نمی‌شود و با کاهش به دی‌آل آزاد تبدیل می‌گردد.

مکانیسم اکسایش آلکن‌ها توسط اسمیم تتراکسید

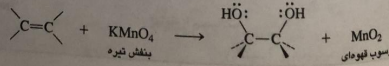


بدلیل اینکه OsO_4 گران قیمت و بسیار سمی است، از این روش اصلاح جدیدی در مورد استفاده از این واکنشگر با استفاده از مقدار کاتالیتیکی از آن و مقدار استوکیومتری از هیدروژن پراکسید به‌عنوان واکنشگر اکسده، صورت پذیرفته است، که اسمیم کاهش‌یافته را مجدداً اکسید می‌نماید. واکنشگر قدیمی‌تر برای دی‌هیدروکسیل‌دار شدن سین آلکن‌ها، پتاسیم پرمنگنات، $KMnO_4$ است. گرچه این واکنشگر به‌صورت مشابه با OsO_4 عمل می‌کند، برای سنتز دی‌آل‌ها کمتر مفید است، زیرا به‌دلیل اکسایش اضافی، بهره‌وری کمتر است. محصول پتاسیم پرمنگنات با رنگ ارغوانی برای آزمایش آلکن‌ها مناسب است. زیرا بر اثر واکنش، رنگ ارغوانی واکنشگر فوراً به رسوب قهوه‌ای از محصول کاهش‌یافته، MnO_2 ، تبدیل می‌گردد.

تقریب ۱۲-۱۹

نتایج فضائیمیایی دی‌هیدروکسیل‌دار شدن سین مجاور آلکن‌ها مکمل نتایج دی‌هیدروکسیل‌دار شدن آنتی مجاور است. محصولات سین دی‌هیدروکسیل‌دار شدن مجاور میس و ترانس-۲- بوتن را نشان دهید (شیمی فضایی را مشخص کنید).

تست پتاسیم پرمنگنات برای پیوند دوگانه آلکن





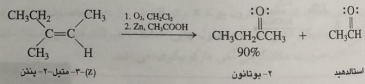
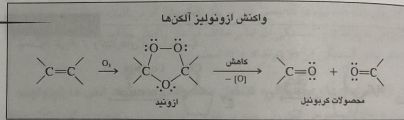
(به شکل ۱۲-۴ شیشه رنگی ابتدای این فصل نیز رجوع شود) ازون یک گاز بی رنگ است که به مایعی بی رنگ تند و شدیداً ناپایدار متراکم می‌گردد. ازون یک سم‌باکتری قوی است. در نتیجه ازون برای آب به‌کار گرفته می‌شود.

به‌طور خلاصه، اکسیم تتراکسید به‌صورت استوکیومتری به مقدار کاتالیتیکی همراه با اکسیدان دیگر، لکن را به سین-۲،۱-دی‌آل‌ها اکسید می‌کند. در واکنش مشابه، پتاسیم اروزانی رنگ با تغییر رنگ همراه است و لذا آزمایشی مناسب برای تشخیص پیوند دوگانه در ترکیبات آلی می‌باشد.

۱۲-۱۲ گسستگی اکسایشی: ازونولیز

گرچه اکلیش آلکن‌ها با اسیم تتراکسید فقط باعث گسستگی پیوند C=C می‌شود، واکنشگرهای دیگری نیز هستند که پیوند C=C را هم می‌شکنند. عمومی‌ترین و هم‌ملازم‌ترین روش برای گسستگی اکلیش آلکن‌ها به ترکیبات کربونیل از طریق واکنش با ازون یا ازونولیز است. محصولات ترکیب‌های کربونیل می‌باشند.

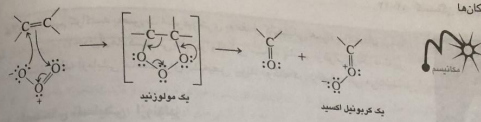
ازون، O₃ در آزمایشگاه در دستگاهی موسوم به ازون‌دارکننده تولید می‌شود. در این دستگاه ازون در جریان از اکتیون خشک به میزان ۳-۴٪ ایجاد می‌شود. مخلوط گازی از محلول آلکن در متال یا با دی‌کلرومتان عبور داده می‌شود. اولین واسطه قابل جداسازی گونه‌ای موسوم به ازونید است که در مرحله بعدی توسط روش‌های متنوعی از قبیل استفاده از روی در استیک اسید یا واکنش با دی‌متیل سولفید، مستقیماً کاهش می‌یابد. نتیجه کلی مراحل ازونولیز-کاهش، شکست مولکول در محل پیوند دوگانه کربن-کربن است. اکتیون به کربن‌های سازنده پیوند دوگانه متصل می‌شود.



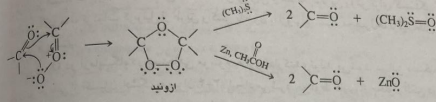
مکانیسم ازونولیز از طریق افزایش اولیه الکتروفیل ازون به پیوند دوگانه به پیش می‌رود. در این حالت مولوزنید حاصل می‌شود. در این واکنش مانند تعدادی از واکنش‌های اراله شده در قبل، شش الکترون به‌صورت هماهنگ در یک حالت گذار حلقوی حرکت می‌کنند. مولوزنید ناپایدار بوده به اجزاء کربونیل و کربونیل اکسید از طریق نوآرانی حلقوی شش الکترونی دیگری شکسته می‌شود. همانطور که نشان داده شده، تلفیق مجدد دو جزء ازونید را به‌دست می‌دهد.

مکانیسم ازونولیز

مرحله ۱. تشکیل مولوزنید و گسستگی



مرحله ۲. تشکیل ازونید و کاهش



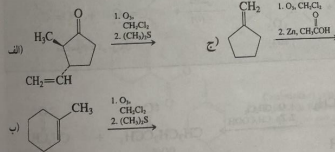
تمرین ۱۳-۲۵

یک هیدروکربن مجهول با فرمول مولکولی $C_{12}H_{20}$ در طیف 1H NMR علامات چندتایی پیچیده‌ای بین ۱-۲.۲ ppm نشان می‌دهد. ازونولیز این ترکیب دو آلی وان سیکلو هگزانون با فرمول ارائه شده در حاشیه بدست می‌دهد. ساختمان ترکیب مجهول چیست؟



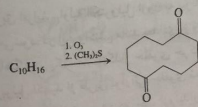
تمرین ۱۴-۲۱

محصول هریک از واکنش‌های زیر را بنویسید.



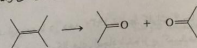
تمرین ۱۴-۲۷

ساختمان ماده اولیه زیر را مشخص کنید.

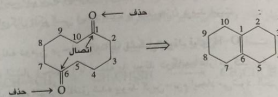


حل تمرین

با شمارش اتم‌ها شروع می‌کنیم: فرمول مولکولی محصول کدام است؟ $C_{10}H_{16}O_2$ که مشابه ماده اولیه با دو اتم اکسیژن اضافی، با دانستن این موضوع به حل مسئله نزدیک می‌شویم. می‌دانیم که ازونولیز تداپی کلی به صورت زیر دارد، که در حقیقت،



در آتم اکسیژن به مولکول اولیه اضافه می‌شود و این حالتی است که در تبدیل موردنظر در مسئله انجام شده است.
نگاه دیگر مولکول ماده اولیه نشان می‌دهد با حذف دو آتم اکسیژن و اتصال دو کربن کربونیل با یک پیوند دوگانه، به مولکول مورد نظر می‌رسیم.



در نظر اول، به‌دلیل نحوه نشان دادن مولکول دی‌کربونیل محصول این موضوع ساده‌تر از انجام آن است. ولی با شماره‌گذاری کربن‌ها در مولکول و باتوجه به اینکه پیوند ساده کربن-کربن با داشتن کانفورمرهای مختلف و قابل اتمتلاف ساختار، درمی‌یابیم که اتصال این دو آتم مشکل نمی‌باشد.

به‌طور خلاصه، ازونولیز و در پی آن کاهش، آلدئیدها و کتون‌ها را به‌دست می‌دهد. از نظر مکانیسمی واکنش‌های نشان داده شده در سه بخش قبل در یک نقطه مشترک می‌باشند، حمله اولیه عامل آکسندة الکتروفیلی به پیوند π و گسستگی آن. اما برخلاف مراحل واکنش مطالعه شده در دو بخش قبلی، ازونولیز شامل گسستگی هر دو پیوند π و σ است.

۱۲-۱۳ افزایش‌های رادیکالی: تشکیل محصولات به‌صورت آنتی مارکونیکوف

رادیکال‌ها، فاقد لایه خارجی الکترونی بسته می‌باشند و لذا قادرند با پیوندهای دوگانه واکنش دهند. ولی، رادیکال فقط نیازمند یک الکترون برای تشکیل پیوند می‌باشد، درست برعکس الکتروفیل‌های ارائه شده در این فصل، که به دو الکترون پیوند π برای افزایش نیاز دارند. محصول افزایش رادیکالی به یک الکن، یک رادیکال الکیل است و محصول نهایی، همانند محصولات هیدروبراسیون-اکسایش (بخش ۱۲-۸) به‌صورت مکان‌گزیبی آنتی مارکونیکوف می‌باشد.

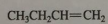
هیدروژن برمید به طریق آنتی مارکونیکوف به آلکن‌ها افزوده می‌شود: تغییر در مکانیسم

وقتی که ۱- بوتن تازه تقطیر شده در مجاورت هیدروژن برمید قرار گیرد، ۲- برموبوتان حاصل از افزایش مارکونیکوف به‌دست می‌آید. این نتیجه منطبق بر مکانیسم یونی مورد بحث در بخش ۱۲-۳ است. همین واکنش وقتی که با نمونه‌ای از ۱- بوتنی که برای مدتی در معرض هوا قرار داشته تکرار شود، سریع‌تر رخ داده، نتیجه کاملاً متفاوتی مشاهده می‌شود. در این حالت ۱- برموبوتان حاصل از افزایش آنتی مارکونیکوف به‌دست می‌آید.

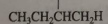
این تغییر در روزهای اول شکوفایی شیمی آلکن‌ها باعث سردرگمی شد، زیرا یک پژوهشگر یک محصول هیدروبرم‌دار شدن و دیگری محصول دیگر یا مخلوطی از آنها را از یک واکنش



افزایش مارکونیکوف



تازه تقطیر شده



90%

محصول مارکونیکوف

(از طریق مکانیسم یونی)

معین به‌دست می‌آورد. این معما در دهه ۱۹۳۰ توسط کاراش* حل شد. او کشف کرد که مسئول افزایش‌های آنتی مارکونیکوف رادیکال‌های ایجاد شده از پراکسیدها ROOR هستند. پراکسیدها در نمونه‌هایی از آلکن‌ها که برای مدتی در حضور هوا قرار می‌گیرند، ایجاد می‌شوند. مکانیسم افزایش تحت چنین شرایطی یونی نیست بلکه زنجیری رادیکالی بسیار سریع‌تر است.

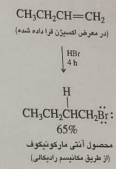
مرحله آغازین در وهله اول،

۱. گسستگی جور پیوند ضعیف $[163 \text{ kJ mol}^{-1}] (39 \text{ kcal mol}^{-1})$
۲. واکنش رادیکال آکسی ایجاد شده با هیدروژن برمید است.

نیروی پیش‌برنده دومین مرحله (گرمازا) تشکیل پیوند قوی O-H است. اتم برمی که بدینسان ایجاد می‌شود انتشار زنجیر را با جمله به پیوند دوگانه آغاز می‌کند. یکی از الکترون‌های π با الکترون جفت نشده اتم برم تلفیق شده پیوند کریه-برم ایجاد می‌شود. الکترون π دیگر باقیمانده روی کریه به آن خصوصیت رادیکالی می‌بخشد.

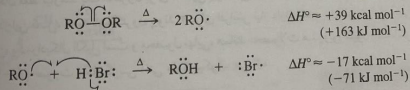
حمله اتم هالوژن مکان‌گزین است و رادیکال نوع دوم پایدارتر را به‌جای رادیکال نوع اول ایجاد می‌کند. این نتیجه مشابه نتیجه افزایش‌های یونی هیدروژن برمید است (بخش ۱۲-۳) به استثنای اینکه نقش پروتون و برم عوض شده است. در مکانیسم یونی، یک پروتون ابتدا حمله کرده، کریه-کاتیون پایدارتر ایجاد می‌شود. این کریه‌کاتیون آنگاه توسط یون برم به دام می‌افتد. در مکانیسم رادیکالی، اتم برم گونه مهاجم است و مرکز رادیکالی پایدارتری را ایجاد می‌کند. این رادیکال با جدا کردن هیدروژن از HBr واکنش داده، اتم برم ادامه‌دهنده زنجیر را ایجاد می‌کند. هر دو مرحله انتشار زنجیر گرمازا هستند و واکنش به‌سرعت به پیش می‌رود. طبق معمول خاتمه زنجیر نیز با تلفیق رادیکالی یا سایر فرایندهای حذف ادامه‌دهنده‌های زنجیر همراه است (بخش ۳-۴).

افزایش آنتی مارکونیکوف

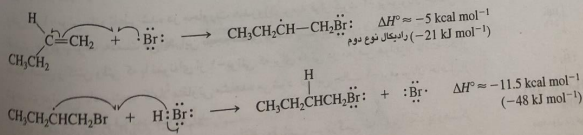


مکانیسم هیدروبرومیناسیون رادیکالی

مرحله آغاز



مراحل انتشار

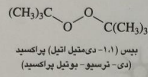
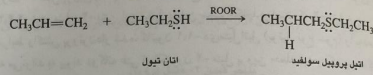


* پروفیسور موریس. س. کاراش (۱۹۵۷-۱۹۸۵) دانشگاه شیکاگو.

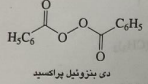
آیا افزایش‌های رادیکالی عمومیت دارند؟

هیدروژن کلرید و هیدروژن یدید با آلکن‌ها محصولات افزایش آنتی مارکونیکوف را به دست نمی‌دهند، در هر دو حالت یکی از مراحل انتشار گرماگیر بوده، در نتیجه واکنش آنتندر کند است که واکنش زنجیری خاتمه می‌یابد. در نتیجه HBr تنها هیدروژن هالیدی است که تحت شرایط رادیکالی به آلکن افزوده شده، محصولات آنتی مارکونیکوف را به دست می‌دهد. افزایش HCl و HI از طریق مکانیسم‌های یونی پیش رفته، صرف نظر از حضور یا غیاب رادیکال‌ها، محصولات مارکونیکوف را به دست می‌دهند. افزایش‌های رادیکالی سایر واکنشگرها به آلکن‌ها نیز با موفقیت همراه است.

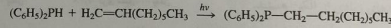
افزایش رادیکالی تیول به آلکن



در این مثال‌ها آلکوکسی رادیکال آغازگر، یک هیدروژن از ماده اولیه کند، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\cdot$ را ایجاد می‌کند، که به پیوند دوگانه حمله می‌نماید. بیس (۱-۱) دی‌متیل ایل (پروکسید (دی- test- بوتیل پروکسید) و دی‌بوتیل پروکسید آغازگرهایی هستند که برای افزایش رادیکالی مناسب و قابل خرید می‌باشند.



تضوین ۱۲-۲۳
تایل فرابنش مخلوطی از ۱-اکتن و دی‌فنیل فسفین $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{H})$ از طریق افزایش رادیکالی ۱-(دی‌فنیل فسفین) اکتان را به دست می‌دهد. مکانیسمی منطقی برای این واکنش بنویسید.



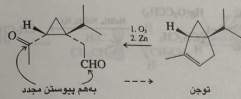
همان‌طور که در مورد هیدروپوراسیون (بخش ۱۲-۸) ملاحظه شد، افزایش‌های آنتی مارکو-نیکوف از نظر سنتزی اهمیت ویژه‌ای دارند، زیرا محصولات آنها مکمل محصولات افزایش‌های یونی است. این نوع کنترل مکان شیمیایی جنبه مهمی در توسعه روش‌های سنتزی جدید است.

به‌طور خلاصه، آغازگرهای رادیکالی، مکانیسم افزایش HBr آلکن‌ها را از یونی به رادیکالی زنجیری تغییر می‌دهد. نتیجه این تغییر مکان‌گزینی آنتی مارکونیکوف است. سایرگونه‌ها، از همه مهمتر تیول‌ها و برخی هالومتان‌ها قادرند متحمل واکنش‌های مشابهی شوند.

۱۲-۱۴ دیمر شدن، الیگومر شدن و پلیمر شدن آلکن‌ها

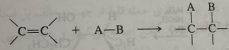
آیا ممکن است آلکن‌ها با یکدیگر وارد واکنش شوند؟ البته چنین امری در حضور مقدار مناسبی از کاتالیست میسر است. این کاتالیست‌ها مثلاً می‌توانند یک اسید، یک رادیکال، یک باز یا یک فلز واسطه باشند. در این واکنش مرکز غیراشباع منومر (مونومر، یونانی، تک، مروز، بخش) آلکن به هم متصل شده، دیمرها، تریمرها، الیگومرها (الیگوز، یونانی، چند، تعداد کمی) و در نهایت پلیمرها (پلی‌موز، یونانی، چندبخشی) را به دست می‌دهند. این ترکیبات اهمیت صنعتی ویژه‌ای دارند.

هستند. ۲) طیف NMR توجیل الکل نشان می‌دهد که الکل نوع دوم است زیرا سیگنال ناشی بین ۳ و ۴ δ، فقط یک هیدروژن نشان می‌دهد. ۳) محصول جیوه‌دار شدن (پس از اکسایش) سیگنال در این ناحیه ندارد و لذا محصول باید الکل نوع سوم باشد. با جمع‌آوری این داده‌ها، مشخص می‌شود که توچن ترکیب دو حلقه‌ای با پیوند دو گانه سه استخلافی است. محصول ایزوتولویو، سانسینز آترا کامل می‌کند، زیرا ترکیب با ده کربن تشکیل می‌دهد و محصول نشان داده شده از شکسته شدن پیوند دو گانه توچن به دو واحد $C=O$ (یکی آلدهید و دیگری کتون) حاصل می‌شود که با معکوس کردن این فرآیند به ساختار آن می‌رسیم.

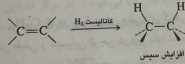


واکنش‌های جدید

۱. افزایش عمومی به آلکن‌ها (بخش ۱۲-۱)



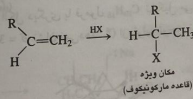
۲. هیدروژن‌دار شدن (بخش ۱۲-۲)



کاتالیست‌های $Re-Ni$, $Pd-C$, PtO

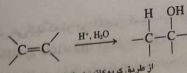
افزایش‌های الکتروفیلی

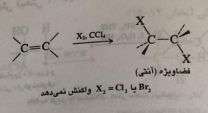
۳. هیدروهاالوژن‌دار شدن (بخش ۱۲-۳)



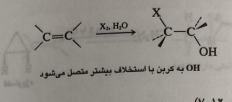
از طریق کربوکاتیون پایدار

۴. آبدار شدن (بخش ۱۲-۴)

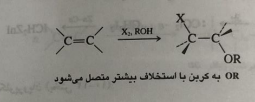




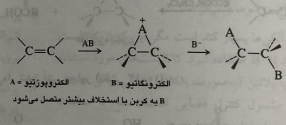
۶) ستر هالوآلکان‌های مجاور (بخش ۶-۱۲)



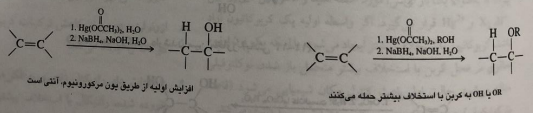
۷) ستر هالواتر مجاور (بخش ۷-۱۲)



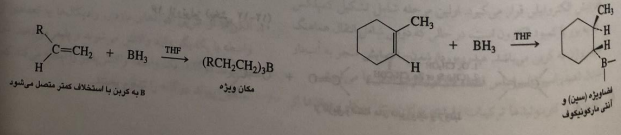
۸) افزایش‌های الکترونیکی (بخش ۱۲-۶، جدول ۱۲-۲)



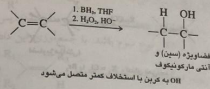
۹) اکسی‌جیوه‌دار شدن - جیوه‌زدایی (اکسی‌مرکوراسیون - دیمرکوراسیون) (بخش ۱۲-۷)



۱۰) هیدروبیوردار شدن (بخش ۱۲-۸)

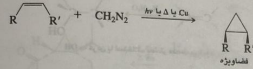


۱۱. هیدروپوردار شدن - اکسایش (بخش ۱۲-۸)

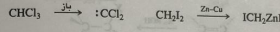


OH به ترین با استخلاف کمتر متصل می‌شود

۱۲. افزایش کاربن برای تشکیل سنتز سیکلوپروپان (بخش ۱۲-۹)
استفاده از دی‌آزوتان

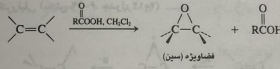


سایر منابع کاربن‌ها و کاربنیولها

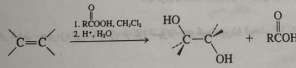


اکسایش

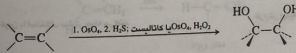
۱۳. تشکیل اکسیسکلوپروپان (بخش ۱۲-۱۰)



۱۴. دی هیدروسکسل دار شدن آنتی مجاور (بخش ۱۲-۱۰)

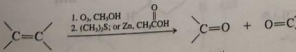


۱۵. دی هیدروسکسل دار شدن سین مجاور (بخش ۱۲-۱۱)



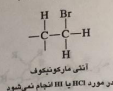
از طریق واسطه‌های حلقوی

۱۶. ازتولیز (بخش ۱۲-۱۲)



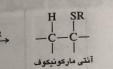
از طریق واسطه های مفلوزونید و ازونید

افزایش‌های رادیکالی
۱۷. هیدروبرم‌دار شدن رادیکالی (بخش ۱۲-۱۳)



آنتی مارکوفنیکوف
در مورد HCl یا HBr نتیجه متعکس

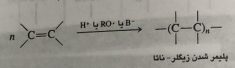
۱۸. سایر افزایش‌های رادیکالی (بخش ۱۲-۱۳)



آنتی مارکوفنیکوف

مونرها و پلیمرها

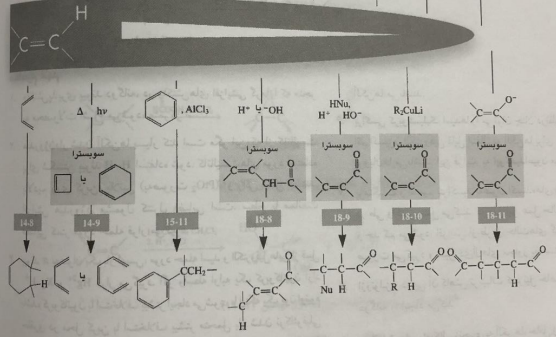
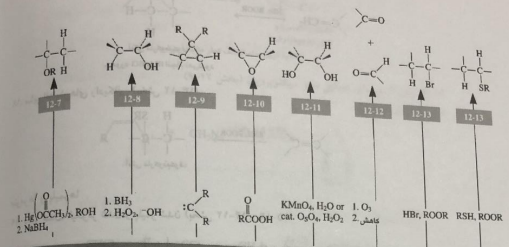
۱۹. دimer شدن، الگومر شدن و پلیمر شدن (بخش ۱۲-۱۳ و ۱۴-۱۵)



پلیمر شدن زنجیره-تاتا

مفاهیم مهم

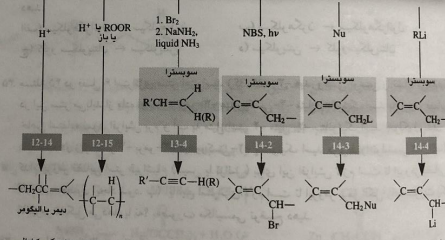
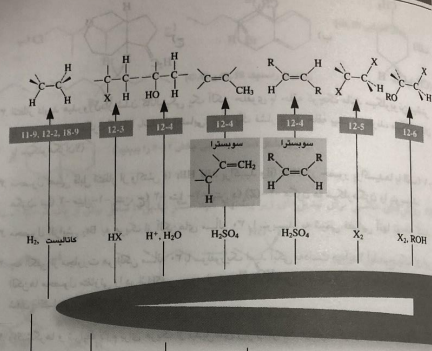
۱. واکنش پذیری پیوند دوگانه، در واکنش‌های افزایشی گرمازا که منجر به محصولات اشباع می‌شود، متمرکز است.
۲. هیدروژن‌دار شدن آلکن‌ها بسیار کند است مگر این که از کاتالیست برای شکستن پیوند H-H استفاده شود. کاتالیست‌های مورد استفاده پالادیم روی کریز، پلاتین (به صورت PtO_2)، و رانی نیکل هستند. افزایش هیدروژن مشمول کنترل فضایی است. سطح با ممانعت فضایی کمتر مورد حمله قرار می‌گیرد.
۳. پیوند π به‌عنوان یک باز لویس، مورد حمله اسید و الکتروفیل‌هایی از قبیل H^+ ، X^+ و Hg^{2+} قرار می‌گیرد. اگر واسطه اولیه یک کریوکاتیون آزاد باشد، کریوکاتیون با استخلاف بیشتر ایجاد می‌شود. با اینکه یک یون اونیوم حلقوی در محل کریز با استخلاف بیشتر متحمل باز شدن نوکلئوفیلی حلقه می‌شود. حالت اول باعث کنترل مکان شیمیایی می‌شود (قاعده مارکوفنیکوف)، در حالی که دومی مکان و فضا شیمی را کنترل می‌کند.
۴. از نقطه نظر مکانیسمی، هیدروبرم‌دار شدن بین هیدروژن‌دار شدن و افزایش الکتروفیلی قرار می‌گیرد. اولین مرحله شامل تشکیل کمپلکس π به یور با کمبود الکترون است، در حالی که دومی شامل انتقال هماهنگ هیدروژن به کریز می‌باشد. هیدروبرم‌دار شدن-اکسایش منجر به آب‌دار شدن (هیدراسیون) براساس قاعده مارکوفنیکوف آلکن‌ها می‌شود.
۵. کاربن‌ها و کاربنوئیدها ترکیبات مفیدی برای سنتز سیکلوپروپان‌ها از آلکن‌ها می‌باشند.
۶. پرآکسی کربوکسیلیک اسیدها را می‌توان چنان در نظر گرفت که حاوی اتم اکسیژن الکتروفیل قابل انتقال به آلکن‌ها برای ایجاد اکسایکلو-پروپان‌ها می‌باشند. این فرآیند به اپوکسیداسیون موسوم است.
۷. پرمنگنات و اسمیم تتراکسید به‌عنوان اکسندهای الکتروفیلی آلکن‌ها در طی واکنش عمل می‌کنند. در طی این عمل حالت اکسایش فلز دو واحد کم می‌شود. افزایش از طریق حالت‌های گذار شش الکترونی صورت می‌گیرد و سین دی‌آل‌های مجاور به‌دست می‌آید.
۸. ازونولیز و در پی آن کاهش ترکیبات کریونیل حاصل از شکست پیوند دوگانه را ایجاد می‌کند.
۹. در افزایش‌های رادیکالی زنجیری به آلکن‌ها، حامل زنجیر به پیوند دوگانه افزوده شده، رادیکال با استخلاف بیشتر را ایجاد می‌کند. این روش امکان هیدروبرم‌دار شدن آنتی مارکوفنیکوف را بیشتر می‌سازد. تیول‌ها برخی هالوئمان‌ها نیز می‌توانند با این شیوه به پیوند دوگانه افزوده شوند.
۱۰. آلکن‌ها از طریق گونه‌های باردار، رادیکال‌ها یا تعدادی از فراز واسطه با یکدیگر وارد واکنش می‌شوند و پلیمر می‌دهند. حمله اوزون به پیوند دوگانه، یک واسطه واکنش‌پذیر را ایجاد می‌کند که می‌تواند تشکیل پیوند دوگانه را تداوم بخشد.



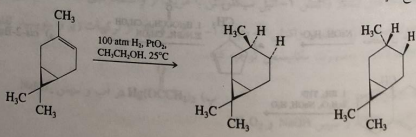
مسائل

۲۷. با استفاده از مقادیر DH° داده شده در جدول ۱-۳ و ۳-۴ مقادیر ΔH° برای افزایش هر یک از مولکول‌های زیر به آن را محاسبه کنید. قدرت پیوند π کربن-کربن را 65 kcal mol^{-1} در نظر بگیرید.

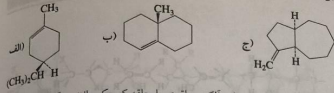
(الف) Cl_2
 (ب) IF ($DH^\circ = 67 \text{ kcal mol}^{-1}$)
 (ج) IBr ($DH^\circ = 43 \text{ kcal mol}^{-1}$)
 (د) HF
 (ه) HI
 (و) HO-Cl ($DH^\circ = 60 \text{ kcal mol}^{-1}$)
 (ز) Br-CN ($DH^\circ = 83 \text{ kcal mol}^{-1}$; $DH^\circ, C_{sp^3}-CN = 124 \text{ kcal mol}^{-1}$)
 (ح) $\text{CH}_3\text{S-H}$ ($DH^\circ = 88 \text{ kcal mol}^{-1}$; $DH^\circ, C_{sp^3}-S = 60 \text{ kcal mol}^{-1}$)



۱۸. آلکین بی‌سیکلو کار-۳-ان، یکی از اجزاء ترپنتین (turpentine)، در هیدروژن‌دار شدن به کمک کاتالیزت فقط یکی از دو ایزومر فضایی را تشکیل می‌دهد. محصول نام متداول سیس-کاران دارد، که نشان می‌دهد گروه متیل و حلقه سیکلو پروپان در یک طرف حلقه سیکلو هگزان هستند. این نتیجه شیمی فضایی را توضیح دهید.



۲۹. محصول اصلی قابل انتظار برای هیدروژن‌دار شدن‌های کاتالیتیکی هریک از آلکن‌های زیر را بنویسید.



۳۰. انتظار دارید هیدروژن‌دار شدن کاتالیتیکی یک آلکن حلقوی با حلقه کوچک مانند سیکلوهگزن بیشتر یا کمتر از سیکلوپنتان گومار باشد. (راهنمایی: کدام یک فشار پیوند حلقه بیشتری دارند، سیکلوهگزن یا سیکلوپنتان؟)

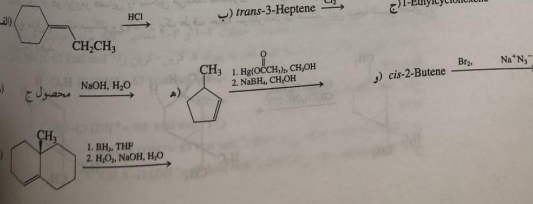
۳۱. محصول اصلی قابل انتظار از واکنش (۱) HBr فائده پراکسید و (۲) HBr فائده پراکسیدها با (الف) ۱-هگزن، (ب) ۲-متیل-۱-پنتن، (ج) ۲-متیل-۲-پنتن (۲) و (۳) ۳-هگزن ها سیکلوپنتان و بنوسید.

۳۲. محصول افزایش BF_3 به هریک از آلکن‌های مسأله ۳۰ را بنویسید. به شیمی فضایی آنها توجه کنید. چه نکلی از مجاورت هر آلکن مسأله ۳۰ با سولفوریک اسید آنچه به دست می‌آید؟ آیا هیچ یک از این آلکن‌ها محصول متفاوتی را در اثر اکسی‌جیوه‌دار شدن-جیوه‌زدایی به دست می‌دهند؟ یا هیدروپنتر شدن-اکسایش چطور؟

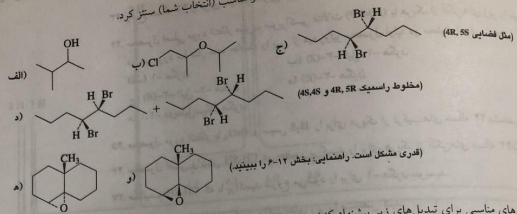
۳۳. واکنش‌ها و شرایط لازم برای هریک از تبدیلی‌های زیر را نوشته در مورد ترمودینامیک هریک تقریباً دهید.
 (الف) سیکلوپنتانول ← سیکلوپنتان
 (ب) سیکلوپنتانول ← سیکلوپنتان
 (ج) کلروسیکلوپنتان ← سیکلوپنتان
 (د) سیکلوپنتان ← کلروسیکلوپنتان

۳۵. مسئله ۲۵ در فصل ۶ استراتژی سنتز آمینواسید (2S,3S)-۳-هیدروکسی لوسین را نشان می‌دهد. در این سنتز می‌باید از ماده اولیه ۲-برمو-۳-هیدروکسی-۲-متیل پنتانویک اسید با ایزومر فضایی خاص استفاده نمود. افزایش برم و آب به متیل استر ۲-متیل-۲-پنتانویک اسید (مولکول نشان داده شده در زیر استر ۲-برمو-۳-هیدروکسی-۲-پنتانویک اسید مربوط را تولید می‌کند. (الف) کدام ایزومر فضایی استر غیراشباع (سیس یا ترانس) برای این افزایش لازم است تا ایزومر فضایی لازم در محصول ایجاد شود. (ب) آیا این استراتژی لازم است تا ایزومر برم‌الکل را به صورت یک آنانتیومر تشکیل می‌دهد یا نه؟ به صورت مکانیسمی توضیح دهید.

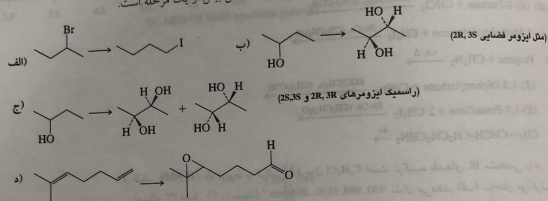
۳۶. محصول قابل انتظار از واکنش‌های زیر را مشخص کنید. شیمی فضایی واکنش‌ها را نشان دهید.



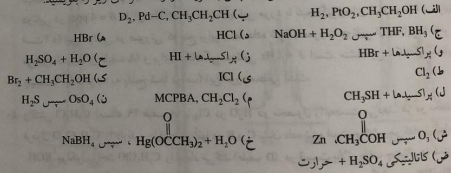
۳۷ نشان دهید چگونه می‌توان مولکول‌های زیر را از آلکن با ساختار مناسب (انتخاب شما) سنتز کرد.



۳۸ روش‌های مناسبی برای تبدیل‌های زیر پیشنهاد کنید. سنتز تبدیل‌ها شامل بیش از یک مرحله است.



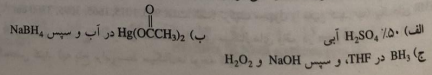
۳۹ محصول قابل انتظار از واکنش ۲-متیل-۱-پنتن با هر یک از واکنشگرهای زیر را بنویسید.



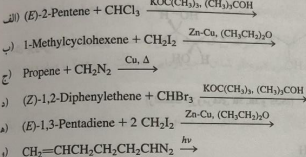
۴۰ محصولات واکنش (E)-۳-متیل-۳-هگزین با هر یک از واکنشگرهای مسأله ۳۹ را بنویسید.

۴۱ محصولات قابل انتظار واکنش ۱-اتیل سیکلوهپتن با هر یک از واکنشگرهای مسأله ۳۹ را بنویسید.

۴۲ محصول اصلی قابل انتظار از واکنش ۳-متیل-۱-پنتن با هر یک از ترکیبات زیر را بنویسید. تفاوت در محصولات را به صورت مکانیسمی توجیه کنید.



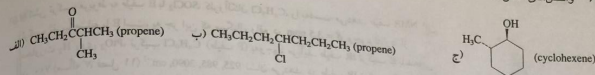
- ۴۳ پاسخ مسأله ۴۲ را برای سیکلو‌هگزول آتن تکرار کنید.
- ۴۴ محصول اصلی مورد انتظار متیلم متیوکسی فنالات (MMPP) با هریک از آلکن‌های زیر را بنویسید. در هر مورد ساختار ماده حاصله را پس از هیدرولیز محصول اولیه در محلول اسید مشخص کنید.
 الف) ۱-هگزین
 ب) (Z)-۳-اتیل-۲-هگزین
 ج) (E)-۳-اتیل-۲-هگزین
 د) (E)-۳-اتیل-۲-هگزین
 ه) ۲-اتیل-۱-هگزین
- ۴۵ محصول مورد انتظار با OsO_4 و سپس H_2S را برای هریک از ترکیب‌های مسأله ۴۴ مشخص کنید.
- ۴۶ محصول اصلی واکنش CH_3SH در حضور پراکسید را برای هریک از آلکن‌های مسأله ۴۴ بنویسید.
- ۴۷ مکانیسم CH_3SH که با پراکسید شروع می‌شود را برای ۱-هگزین بنویسید.
- ۴۸ محصول مورد انتظار هریک از واکنش‌های زیر را مشخص کنید.



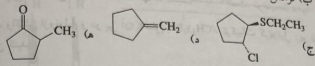
۴۹ طیف $^1\text{H NMR}$ (مسأله ۴۹ مربوط به ترکیب با فرمول $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ است. ترکیب، باندهای IR مشخصی را در 3300 (مسأله فصل ۳۳ را ببینید) $930, 980, 1630, 3090 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. الف) ساختار مولکول را نتیجه‌گیری کنید. ب) هر سیگنال NMR را به هیدروژن یا گروهی از هیدروژن‌ها نسبت دهید. ج) دوتایی در $\delta = 4 \text{ ppm}$ دارای $J = 6 \text{ Hz}$ است. آیا این مورد با نتیجه‌گیری‌های شما در ب) در توافق است؟ د) این دوتایی در صورتی که پنج برابر بسط داده شود به‌صورت دوتایی از سه‌تایی‌ها ظاهر می‌شود (در بالای طیف A) و برای شکافتگی سه‌تایی $J = 1 \text{ Hz}$ است. منشأ این شکافتگی سه‌تایی چیست؟ آیا با توجه به پاسخ شما در ب) این مورد منطقی است.

۵۰ واکنش $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ (مسأله ۴۹) طیف A با Cl_2 در H_2O دو محصول را به‌دست می‌دهد. هر دو محصول فرمول $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}$ را دارند و طیف‌های آنها در B و C نشان داده شده است. واکنش هر کدام از آنها با KOH مولکول واحد $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ را ایجاد می‌کند (طیف D). در قسمت بالاتر طیف چندتایی‌ها گسترش یابند. در طیف IR ترکیب D باندهای $720, 1260 \text{ cm}^{-1}$ وجود دارند. اما هیچ سیگنالی بین $1600\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده نمی‌شود. الف) ساختارهای A, B, C, D را مشخص کنید. ب) چرا واکنش ترکیب اولیه کلرید با Cl_2 در H_2O دو محصول ایزومر را به‌دست می‌دهد؟ مکانیسم‌های تشکیل محصول $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ از هر دو ایزومر $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ را بنویسید. (شکل‌ها در صفحه بعد قرار دارند).

۵۱ طیف $^1\text{H NMR}$ E به مولکولی با فرمول $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ مربوط است. طیف IR آن دارای باندهایی در $3360, 3095, 1665, 1015, 945 \text{ cm}^{-1}$ است. الف) ترکیب مجهول را معین کنید. ب) پیک‌های NMR و IR را تفسیر کنید. ج) الگوهای شکافت را برای سیگنال‌های واقع در $\delta = 1.3, 4.3$ و 5.9 ppm مشخص کنید. (به پنج برابر بسط سیگنال‌ها توجه کنید).

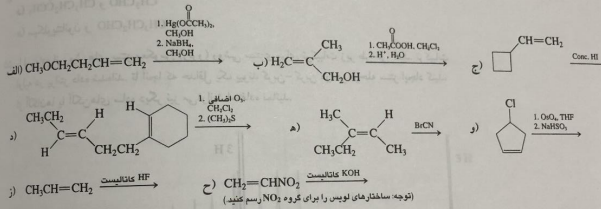


۵۶ نشان دهید چگونه می‌توانید سیکلوهگزان را به مولکولهای زیر تبدیل کنید.
الف) سس-۲،۱- دی‌دوتریوسیکلوهگزان
ب) ترانس-۲،۱- دی‌دوتریوسیکلوهگزان



و) ۲،۱- دی‌متیل سیکلوهگزان
ط) ترانس-۲،۱- دی‌متیل-۲،۱- سیکلوهگزان دی‌آل

۵۷ محصول (محصولات) اصلی قابل انتظار از واکنش‌های زیر را بنویسید.

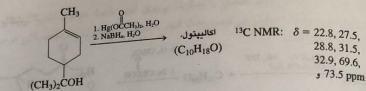


۵۸ (E)-۲-پنتن-۱-آل با واکنش‌های زیر محصولات با فرمول‌های داده شده را به دست می‌دهد. ساختار آن را تعیین کرده، توسط مکانیسم، تشکیل آنها را توجیه کنید.
الف) $C_7H_{14}O, HCl$ (فاقد Cl)
ب) $C_7H_{13}ClO, Cl_2$

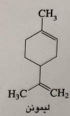
مشاهده نمی‌شود. $IR: 740\text{ cm}^{-1}$ هیچ سیگنالی بین $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ و نیز بین $3200-3700\text{ cm}^{-1}$ مشاهده نمی‌شود.

۵۹ هنگامی که سس آلکن با مقدار کمی از I_2 در حضور گرما یا نور مخلوط شود، به آلکن ترانس ایزومر می‌شود. مکانیسمی برای این مشاهده پیش‌بینی کنید.

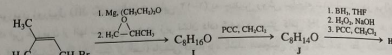
۶۰ از واکنش تریپتول (فصل ۱۰، مسئله ۴۸) با مگنزیوم استات آبکی و کاهش بعدی با سدیم بوره‌یدرید به‌طور ارجح ایزومر ماده اولیه $(C_{10}H_{18}O)$ به‌جای محصول هیدراسیون، حاصل می‌شود. این ایزومر جزء اصلی اسانس اکالیپتوس است و از این رو اکالیپتول خوانده می‌شود. به‌علت طعم و بوی خوش از این ترکیب برای تغییر طعم و بوی داروهای بدمزه و بدبو استفاده می‌شود. براساس یک مکانیسم منطقی و داده‌های ^{13}C NMR پروتون و جفت شده زیرساختاری برای اکالیپتول بنویسید (راه‌های IR چیزی بین $1600-1800$ و نیز بین $3200-3700\text{ cm}^{-1}$ نشان نمی‌دهد).



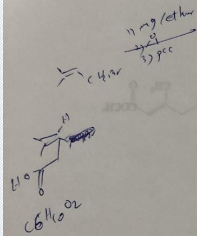
۶۱ بوران و MCPBA هر دو بسیار انتخابی با مولکول‌هایی نظیر لیمونن که حاوی پیوندهای دوگانه در محیط‌های متفاوت می‌باشند، واکنش می‌دهند. محصولات واکنش لیمونن را با الف) یک اکی‌ولان از BH₃ در THF و در پی آن H₂O₂ بازی آبنگی و ب) یک اکی‌ولان از MCPBA در CH₂Cl₂ در پیش‌بینی کنید. پاسخ‌های خود را تشریح کنید.



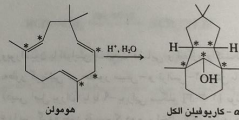
۶۲ اساسی مرزنگوش حاوی ماده‌ای خوشبو یا فرمول C₁₀H₁₆ (ترکیب G) است. در اثر ازن‌ولیز G به دو محصول تبدیل می‌شود. یکی از آنها H دارای فرمول C₈H₁₄O₂ است و می‌توان آن را به صورت مستقل به طریق زیر سنتز کرد.



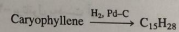
با استفاده از این اطلاعات ساختارهای معقوله برای ترکیبات I تا G پیش‌بینی کنید.



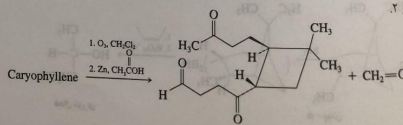
۶۳ هومون و α-کارپوفیلن الکل پخش‌های ترینی استخراج شده از میخک صد پر هستند. اولی از طریق آب‌زدایی کاتالیز شده اسیدی در یک مرحله به درمی تبدیل می‌شود. مکانیسمی برای آن بنویسید. راه‌هایی از طریق سنتز معکوس، اتم‌های کربن نشان‌دار شده را مدنظر قرار دهید. مکانیسم، شامل حلقوی شدن‌های آغاز شده توسط کربوکاتیون و مهاجرت‌های هیدروژن و گروه آلکیل است.

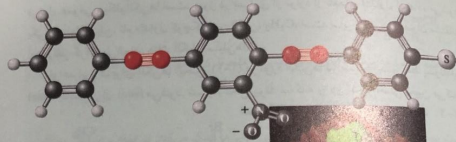


۶۴ کارپوفیلن (C₁₅H₂₄) یک سزکویی ترین غیرمعمول است که جزء اصلی روغن میخک می‌باشد. ساختار آن را با توجه به اطلاعات زیر مشخص کنید. توجه: ساختار آن کاملاً با ساختار α-کارپوفیلن الکل مسأله ۶۳ تفاوت دارد.



واکنش ۲.





میکروسکوپی پیمایش تونلی (STM) روش غیرمستقیمی برای شبیه‌سازی آنها و مولکول‌های مجزا روی سطح جامد می‌باشد. دی الکتریک که ساختار آن در بالا نشان داده شده است، به روشنی در تصویر STM (قسمت بالا) می‌درخشد. زیرا در کانفورماسیونی است که شدیداً هادی الکتریسیته است. برعکس، در تصویر پایین، یک تغییر در شکل مولکولی هدایت آن را «خاموش» می‌کند و به‌صورت «تاریک» ظاهر می‌شود. چنین مولکول‌هایی الگوهای اولیه برای «سوچ‌های مولکولی» روشن و خاموش کردن مولکولی می‌باشند که امید می‌رود انقلابی در زمینه قطعات الکترونیکی و کامپیوترها، در قرن بیست و یکم به‌وجود آورد.

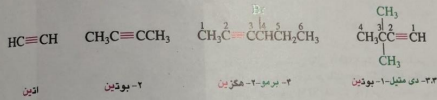
الکین‌ها هیدروکربن‌هایی هستند که دارای پیوند سه‌گانه کربن-کربن می‌باشند. جای تعجب نیست که خصوصیات و رفتار آنها شبیه آلکن‌ها باشد. در این فصل مشاهده خواهیم کرد که مانند آلکن‌ها، کاربرد زیادی در شیمی مدرن دارند. پلیمری که از ترکیب مادر (اولیه)، اتین، $(HC\equiv CH)$ ، به‌دست می‌آید در صفحات هادی باتری‌های سبک پلیمری به‌کار می‌رود. اتین ماده‌ای است که محتوای انرژی نسبتاً بالایی دارد و به‌همین دلیل در مشعل‌های استیلنی از آن استفاده می‌شود. بسیاری از الکین‌های سنتزی و طبیعی در داروهای ضدباکتری، ضدانگل و ضدقارچ کاربرد دارند.

الکین‌ها دارای پیوند سه‌گانه کربن-کربن هستند. از آنجا که گروه عاملی $C\equiv C$ حاوی دو اتصال π است (آنها بر هم عمود می‌باشند، شکل ۱-۲۱ ب را به‌خاطر بیاورید)، واکنش‌پذیری مشابه با پیوند دوگانه دارد. مثلاً الکین‌ها مانند آلکن‌ها غنی از الکترون بوده و مورد حمله الکتروفیل‌ها قرار می‌گیرند. بسیاری از الکین‌ها به‌عنوان مونمر برای تهیه مواد پلیمری، الاستیک و پلاستیک، مورد استفاده واقع می‌شوند و آنها را می‌توان از افزایش الکتروفیل‌ها به اتین و سایر الکین‌ها تهیه نمود. الکین‌ها را می‌توان از واکنش‌های حذفی به‌دست آورد و هنگامی که پیوند چندگانه درونی است تا انتهای پایدارتر می‌باشند. اما برخلاف همتاهای آلکنی، هیدروژن‌های آلکینیل بسیار اسیدی‌ترند. به‌عملت این خصوصیت، این ترکیبات در مجاورت بازهای قوی به سهولت متحمل

پروتون‌زدایی می‌شوند. آنیون‌های آلکینیلی که بدین ترتیب به‌دست می‌آیند واکنش‌گرهای با ارزش در سنتز مواد آلی هستند.
 بحث خود را با نامگذاری و بررسی خصلت‌های ساختاری آلکین‌ها شروع می‌کنیم. بخش‌های بعدی خواص فیزیکی و شیمیایی تعدادی از این ترکیبات را دربرمی‌گیرد. با نگاهی به واکنش‌ها و کاربردهای وسیع صنعتی و خصوصیات فیزیولوژیکی آلکین‌ها، بحث خود را خاتمه می‌دهیم.

۱-۱۳ نامگذاری آلکین‌ها

پیوند سه‌گانه کربن-کربن، گروه عاملی آلکین‌ها است. فرمول عمومی آلکین‌ها C_nH_{2n-2} و مانند فرمول عمومی سیکلو آلکن‌ها است. هنوز در بسیاری از موارد از نام‌های متداول استفاده می‌شود یکی از آنها استیلن، نام متداول کوچک‌ترین آلکین، C_2H_2 است. سایر آلکین‌ها به‌عنوان مشتقات آن در نظر گرفته می‌شوند. مثلاً آلکیل استیلن‌ها.
 قواعد ایوپاک برای آلکین‌ها (بخش ۱-۱۱) در مورد آلکین‌ها نیز صادق است، فقط پسوند این (yne) جایگزین ان (ene) می‌شود. شماره، محل پیوند سه‌گانه را در زنجیر اصلی تعیین می‌کند.

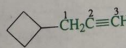


آلکین‌ها دارای ساختار عمومی $RC \equiv CH$ انتهایی، و آلکین‌ها با ساختار عمومی $RC \equiv CR'$ درونی هستند.

استخلاف‌های دارای یک پیوند سه‌گانه، گروه‌های آلکیل هستند. بدین ترتیب استخلاف با ساختار $C \equiv CH$ اتیل نام دارد. مشابه با یک کربن بیشتر $-CH_2C \equiv CH$ ، ۲-پروپیل (پروپارزئیل) است. مانند آلکان‌ها و آلکن‌ها، آلکین‌ها را می‌توان با خطوط مستقیم رسم کرد.



۲-۱- ترافس - دی‌ایتیل سیکلوهگزان



۲- پروپیل سیکلوپنتان (پروپارزئیل سیکلوپنتان)



۲- پروپین-۱-ل (پروپارزئیل الکل)

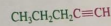
نام‌های متداول آلکین‌ها



استیلن

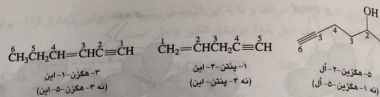


دی‌متیل استیلن



پروپیل استیلن

در نامگذاری ایوپاک، هیدروکربنی حاوی پیوندهای دوگانه و سه‌گانه آلکین نامیده می‌شود. زنجیر از انتهای نزدیک‌تر به هریک از گروه‌های عاملی شماره‌گذاری می‌شود. وقتی که پیوندهای دوگانه و سه‌گانه از هر انتها فاصله یکسانی داشته باشند، به پیوند دوگانه عدد کمتر داده می‌شود. آلکین‌های دارای عامل هیدروکسی، آلکینول‌ها نامیده می‌شوند. در هنگام شماره‌گذاری زنجیر، گروه OH نسبت به پیوند دوگانه و سه‌گانه تقدم دارد.



تجزیه ۱-۱۳

نامهای آیوپاک را برای الف) آلکین‌ها با فرمول C_6H_{10} .



ج) همه بوتینول‌ها بنویسید. ایزومرهای فضایی را ملحوظ کرده آنها را مشخص کنید.

۲-۱۳ خواص و تشکیل پیوند در آلکین‌ها

ماهیت پیوند سه‌گانه به تشریح خواص شیمیایی آلکین‌ها کمک می‌کند. در مفاهیم اوربیتال مولکولی خواهیم دید، کربن در این ترکیبات دارای هیبرید sp بوده، چهار اوربیتال p تک الکترونی و دو پیوند π عمود بر هم را ایجاد می‌کنند.

آلکین‌ها نسبتاً غیرقطبی می‌باشند

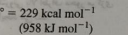
آلکین‌های دارای نقاط جوش بسیار نزدیک به آلکان‌ها و آلکان‌ها مربوط هستند. این در این مورد غیرمعمول است، این ترکیب در فشار جو نقطه جوش ندارد، بلکه در -84°C تصعید می‌شود. پروپین (نقطه جوش -23.2°C) و ۱-بوتین (نقطه جوش 8.1°C) گازند، در حالی که ۲-بوتین در دمای اتاق تقریباً مایع است (نقطه جوش 27°C). آلکین‌های با اندازه متوسط مایعاتی قابل تقطیرند. بایستی با آلکین‌ها با دقت و مراقبت کار کرد، آنها به سهولت پلیمر می‌شوند. اغلب، این پلیمر شدن‌ها شدید است. این تحت فشار منفجر می‌شود، اما می‌توان آن را در سیلندرهای گاز تحت فشار 10.5 جوی پروپانول (استون) و پرکننده‌های متخلخلی مانند سنگ پا نگهداری کرده، حمل و نقل کرد.

آنتین خطی است و دارای پیوندهای کوتاه قوی است

در آنتین، دو کربن هیبرید sp هستند (شکل ۱-۱۳ الف). یکی از اوربیتال‌های هیبریدی هر اتم کربن با هیدروژن همپوشانی کرده، و یک پیوند σ بین دو اتم کربن از همپوشانی متقابل هیبریدهای sp باقی‌مانده نتیجه می‌شود. دو اوربیتال p عمود بر هم روی هر کربن هر کدام حاوی یک الکترون هستند. این دو مجموعه همپوشانی کرده، دو پیوند π عمود بر هم ایجاد می‌شود (شکل ۱-۱۳ ب). از آنجا که پیوندهای π پراکنده‌اند، پخش الکترون‌ها در پیوند سه‌گانه مشابه یک ایزواستوانه‌ای است (شکل ۱-۱۳ ج). به‌علت هیبریدی شدن و دو برهم‌کنش π ، قدرت پیوند سه‌گانه بالا و در حدود $229 \text{ kcal mol}^{-1}$ می‌باشد که به‌دلیل قابل توجهی از پیوندهای کربن-کربن دوگانه قوی‌تر است. ولی همانند آلکین‌ها، پیوندهای π آلکین‌ها ضعیف‌تر از پیوند σ در اتصال سه‌گانه است و

انرژی‌های تفکیک

پیوندهای C-C



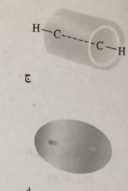
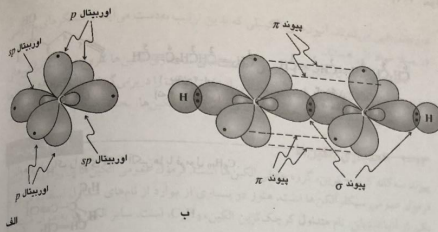
$DH^\circ = 229 \text{ kcal mol}^{-1}$
(958 kJ mol⁻¹)



$DH^\circ = 173 \text{ kcal mol}^{-1}$
(724 kJ mol⁻¹)



$DH^\circ = 90 \text{ kcal mol}^{-1}$
(377 kJ mol⁻¹)



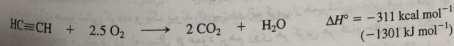
همین امر دلیل فعالیت شیمیایی آنها می باشد. انرژی تفکیک پیوند C-H الکنهای انتهایی نیز قابل ملاحظه است، حدود $131 \text{ kcal mol}^{-1}$ (548 kJ mol^{-1}).

از آنجا که هر دو اتم کربن در اتن هیبرید sp هستند، ساختاری خطی دارد (شکل ۱۳-۲). طول پیوند کربن-کربن، 1.20 \AA است و کوتاه تر از طول پیوند دوگانه می باشد (1.33 \AA شکل ۱۱-۱). طول پیوند کربن-هیدروژن نیز کوتاه است، زیرا در تشکیل پیوند با هیدروژن از اوربیتالهای sp در صد s نسبتاً بالا، sp برای تشکیل پیوند با هیدروژن استفاده شده است. الکترونها در این اوربیتالها (و در پیوندهایی که از همپوشانی با سایر اوربیتالها به دست می آیند) به هسته نزدیک بوده، پیوندهای کوتاهتری (و قویتری) ایجاد می کنند.

الکنها توکیمیاتی با انرژی بالا هستند.

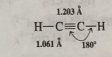
پیوند سه گانه از تراکم چهار الکترون π در فضایی نسبتاً کوچک مشخص می شود. در نتیجه دافعه الکترون-الکترون به نسبی دو پیوند π و محتوای انرژی بالای مولکول الکنی کمک می کند به همین دلیل، الکنها در اغلب واکنشها انرژی قابل توجهی آزاد می نمایند. علاوه بر حساسیت در برابر انفجار، گرمای احتراق اتن $311 \text{ kcal mol}^{-1}$ است. همان طور که در معادله زیر مشاهده می کنید، این انرژی بین سه مولکول آب و CO_2 تقسیم شده و باعث می شود هریک به دمای بسیار بالا ($> 2500^\circ\text{C}$) برسند، که برای استفاده در جوشکاری کافی است.

احتراق اتن



همان طوری که در بحث پایداری الکنها ملاحظه کردیم (بخش ۱۱-۹)، گرمای هیدروژن دار شدن تعیین کننده پایداری نسبی ایزومرهای الکنها است. در حضور کاتالیست پلاتین یا پالادیم تثبیت شده روی ذغال فعال، دو ایزومر بوتین با دو مولکول هیدروژن ترکیب شده و به بوتان تبدیل می گردد، همان گونه که در مورد الکنها نیز نتیجه گیری نمودیم. هیدروژناسیون الکنهای

شکل ۱۳-۱ الف) تصویر اوربیتال هیبرید sp در کربن، که دو اوربیتال p عمود برهم را نشان می دهد (ب) پیوند سه گانه در اتن دو اوربیتال هیبریدی sp جزء CH هیبریدی می کنند و یک پیوند σ و دو پیوند π تشکیل می دهند. ج) دو پیوند π یک الکترونی استفاده ای اطراف محور مولکول اتن تشکیل می دهند. د) نقشه پتانسیل الکترواستاتیک کمپنندی از دانسته الکترونی بالا اطراف محور مرکزی مولکول را ایجاد می کند.

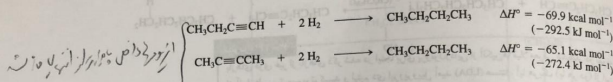


شکل ۱۳-۲ ساختار مولکولی اتن.



دمای بسیار بالای لازم برای جوشکاری از طریق احتراق اتن (استیلن) به دست می آید.

داخلی انرژی کمتری آزاد می‌کند و ما به این نتیجه می‌رسیم که ۲- بوتین پایدارتر از ۱- بوتین است. هیبریداسیون کاسیون دلیل پایداری بیشتر الکین داخلی است.

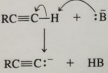


تفاوت ۲-۱۳

آیا انرژی هیدروژن‌دار شدن بوتینها با محتوای انرژی بالای الکینها هم‌هنگ است؟ توضیح دهید از منظر این مقادیر را با انرژی هیدروژن‌دار شدن پیوند دوگانه الکینها مقایسه کنید.

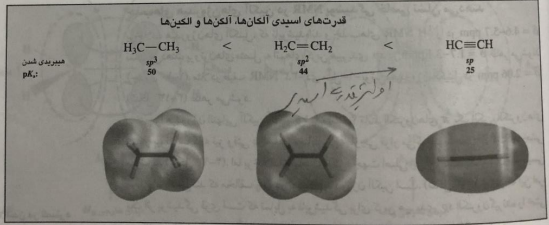
پایداری نسبی الکینها
 $\text{RC}\equiv\text{CH} < \text{RC}\equiv\text{CR}'$

پروتون‌زدایی از الکینها

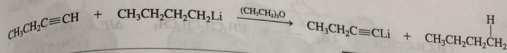


الکین‌های انتهایی به‌طور قابل توجهی اسیدی می‌باشند

در بخش ۲-۲ ملاحظه کردیم که قدرت اسیدی $\text{H}-\text{A}$ با افزایش الکترونگاتیویته یا الکترون‌کشندگی اتم A افزایش می‌یابد. آیا الکترونگاتیویته اتم در تمام محیط‌های ساختاری یکسان است؟ جواب منفی است: الکترونگاتیویته با هیبریداسیون تغییر می‌کند. الکترونگاتیویته توسط سه اتم در مقایسه با sp بهتر جذب می‌شوند. در نتیجه اتمی با اوربیتال با خصوصیت sp بیشتر (مثلاً sp با خاصیت 75% و 25% p) کمی الکترونگاتیوتر از اتمی با خاصیت sp^2 (مثلاً sp^2 با خاصیت 67% و 33% p) است. خاصیت نسبی بیشتر در کربن الکین‌های انتهایی، این الکینها را از آلکانها و الکین‌های اسیدی‌تر می‌سازد. مثلاً $\text{p}K_{\text{a}}$ این ۲۵ است که به میزان قابل توجهی کمتر از $\text{p}K_{\text{a}}$ های اتن و اتان می‌باشد.



این خاصیت مفید است، زیرا بازهای قوی از قبیل سدیم آمید در آمونیاک مایع، آلکیل لیتیومها، و واکنشگرهای گرینارد می‌توانند از الکین‌های انتهایی پروتون‌زدایی کرده آنها را به آنیونهای الکیل تبدیل کنند. این گونه‌ها می‌توانند به‌عنوان باز و نوکلئوفیل، بسیار مشابه کربانیون‌های دیگر (بخش ۵-۱۲)، عمل کنند.



تمرین ۱۳-۳

بازهای قوی غیر از بازهای ذکر شده در اینجا برای پروتون‌زدایی از آلکین‌ها قبلاً معرفی شده‌اند. دو نمونه از آنها بتاسیم تریسوپروتوکسید و لیتیم دی‌ایزوپروپیل آمید (LDA) هستند. آیا هر یک (یا هر دو) از این ترکیبات برای ساختن آنیون اکتیل از اتین مناسب می‌باشند؟ با توجه به مقادیر pK_a توضیح دهید.

به‌طور خلاصه، هیبرید شدن خاص برای ایجاد پیوند سه‌گانه در یک آلکین جنبه‌های فیزیکی و الکترونی آن را کنترل می‌کند. این نوع هیبرید شدن، مسئول قدرت پیوندها، ساختار خطی، اسیدی بودن نسبی هیدروژن آلکینیل است. ایزومرهای داخلی پایدارتر از هم‌تاهای انتهایی می‌باشند، که از مقادیر نسبی گرمای هیدروژناسیون آنها آشکار می‌شود.

۳-۱۳ طیف‌نگاری آلکین‌ها

هیدروژن‌های آلکینیل ناپوشیده‌اند و در مقایسه با آلکان‌های اشباع (بخش ۱۱-۴) سیگنال‌ها را در میدان پایین در NMR به دست می‌دهند. برعکس، هیدروژن‌های آلکینیل جابه‌جایی‌های شیمیایی کمتری داشته و به جابه‌جایی شیمیایی هیدروژن‌های آلکان‌ها نزدیک‌ترند. آلکین‌های انتهایی به سهولت توسط طیف سنجی IR قابل تشخیص می‌باشند. بالاخره، طیف جرمی ابزار مفیدی برای شناسایی و تعیین ساختار آلکین‌ها است.

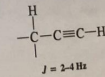
جذب‌های هیدروژن‌های آلکین در NMR پوشیدگی خاصی نشان می‌دهند

برخلاف هیدروژن‌های آلکینیل، که ناپوشیده‌اند و جذب‌های ^1H NMR را در $\delta = 4.6-5.7$ ppm نشان می‌دهند، پروتون‌های متصل به اتم‌های کربن هیبریدی sp در $\delta = 1.7-3.1$ ppm ظاهر می‌شوند (جدول ۱۰-۲)، مثلاً در طیف NMR ^{13}C -دی‌متیل-۱-بوتین، هیدروژن آلکینیل در $\delta = 2.06$ ppm (شکل ۱۳-۳) ظاهر می‌شود.

چرا هیدروژن انتهایی آلکین آنقدر پوشیده است؟ مانند الکترون‌های π یک آلکین، الکترون‌های π در پیوند سه‌گانه نیز وقتی در میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرند متحمل حرکت چرخشی می‌شوند (شکل ۱۳-۴). اما برخلاف وضعیت آلکین، جهت اصلی این حرکت، یک میدان مغناطیسی محلی ایجاد می‌کند که مخالف H_0 در نزدیکی هیدروژن آلکین است. (شکل ۱۳-۱ ج) نتیجه این امر، یک اثر پوشیدگی قوی است که تمایل به ناپوشیدگی برای کربن هیبریدی sp الکترون‌گیرنده را خنثی می‌کند، و باعث ظهور سیگنال در جابه‌جایی شیمیایی نسبتاً پایین (میدان بالا) می‌شود.

پیوند سه‌گانه جفت شدن اسپین-اسپین را منتقل می‌کند
گروه عاملی آلکین به‌منحوی کوپلاژ (جفت شدن) را منتقل می‌کند که هیدروژن انتهایی، با وجود داشتن سه کربن فاصله، توسط هیدروژن‌های مجاور پیوند سه‌گانه شکافته می‌شود. این نمونه‌ای از

جفت شدن در کسره طولانی در آلکین‌ها



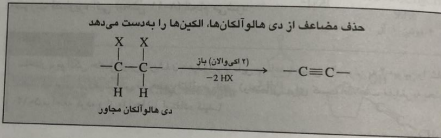
نسبت به هیدروژن‌های آلکیل می‌شود. جفت شدن در گستره طولانی از طریق اتصال $C=C$ مشاهده می‌شود. طیف‌سنجی مادون قرمز، اطلاعات تکمیلی برای داده‌های NMR به دست می‌دهد. باندهای مربوط به پیوندهای $C=C$ و $C-H$ الکن‌های انتهایی از آن جمله‌اند. در طیف جرمی، الکن‌ها جزء به جزء شدن کاتیونی با پایداری رزونانس تشکیل می‌دهند.

۴-۱۳ تهیه الکنها توسط حذف مضاعف

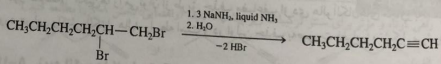
دو روش اساسی مورد استفاده در تهیه الکنها حذف مضاعف از ۲،۱-دی هالوآلکانها، و آلکیل‌دار شدن آنیون‌های آلکیل است. این بخش به بحث در مورد روش اول می‌پردازد. در این روش الکنها از الکنها به دست می‌آیند؛ بخش ۱۳-۵ به مورد دوم می‌پردازد. در این روش الکن‌های انتهایی به مشتقات داخلی پیچیده‌تر تبدیل می‌شوند.

الکنها توسط حذف از دی هالوآلکانها به دست می‌آیند

همان طور که در بخش ۸-۱۱ بحث شد، الکنها را می‌توان از واکنش‌های E2 هالوآلکانها به دست آورد. با در نظر داشتن این واکنش، الکنها را می‌توان از واکنش دی هالوآلکانها با باز قوی و در نتیجه حذف مضاعفی که منجر به ایجاد یک پیوند سه‌گانه می‌شود، به دست آورد.

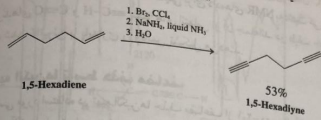


در واقع افزودن ۲،۱-دی برموهگزان (تهیه شده از برم‌دار شدن ۱-هگزن) به سدیم آمید در آمونیاک مایع و در پی آن تخییر حلال و افزودن آب، ۱-هگزن را به دست می‌دهد.



سه اکی‌والان از NaNH_2 برای انجام واکنش مورد نیاز است، زیرا پس از تشکیل الکن انتهایی، هیدروژن اسیدی آن (بخش ۱۳-۲) فوراً یک اکی‌والان NaNH_2 را پروت‌دار می‌کند و خود به آنیون مربوط تبدیل می‌گردد که پس از افزایش آب در مرحله دوم به الکن انتهایی تبدیل می‌گردد. واکنش حذفی در آمونیاک مایع معمولاً در نقطه جوش آن، یعنی -33°C ، صورت می‌گیرد. از آنجا که دی هالوآلکان‌های مجاور به سهولت از طریق الکنها توسط هالوژن‌دار شدن در دسترس می‌باشند، این روش به هالوژن‌دار شدن - هیدرو هالوژن‌دایی مضاعف موسوم است و راهی سهل برای تبدیل الکنها به الکن‌های مربوط را ارائه می‌کند.

یک نمونه هالوژن‌دار شدن - هیدروهالوژن‌زدایی مضاعف مورد استفاده در سنتز آلکین



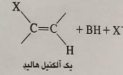
تشریح ۱۳-۵ - هیدروهالوژن‌زدایی مضاعف را در سنتز آلکین‌های الف) ۲-بنتین، ب) ۱-استادین از هالوژن‌دار شدن - هیدروهالوژن‌زدایی مضاعف استفاده می‌کنند. آلکین، ج) ۲-متیل-۳-هگزین نشان دهید.

در سنتز آلکین‌ها با استفاده از حذف، هالوآلکین‌ها، واسطه هستند

هیدروهالوژن‌زدایی از دی هالوآلکانها از طریق واسطه‌های هالوآلکن به پیش می‌رود. این واسطه‌ها به آلکیل هالیدها نیز موسوم‌اند. گرچه به‌طور دائمی تشکیل هالوآلکن‌های E و Z میسر است، اما از دی هالوآلکان‌های خالص از نظر دیاسترومری، فقط یک محصول به‌دست می‌آید، زیرا حذف به‌صورت فضایی آنتی (بخش ۱۱-۸) انجام می‌شود.



به عنوان حذف آنتی $\text{NaOCH}_3, \text{CH}_3\text{OH}$



تشریح ۱۳-۶ - ساختار یونی آلکن حاصل از برم‌دار شدن - هیدروبرم‌زدایی مضاعف سیس - ۲- بوتن به ۲-بوتین را نشان دهید. آیا برای ایزومر ترانس نیز همین اتفاق می‌افتد. (راهنمایی: برای کسب اطلاعات مفیدتر به بخش ۵-۱۲ مراجعه کرده و از مدل‌ها نیز استفاده کنید).

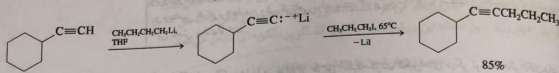
شیمی فضایی هالوآلکن واسطه در این ترتیب سنتز آلکین اهمیت ندارد، زیرا هر دو هالوآلکن E و Z در اثر انجام واکنشی حذفی توسط باز، آلکین مشابهی را به‌دست می‌دهند.

به‌طور خلاصه، آلکین‌ها را می‌توان از طریق حذف مضاعف از دی هالوآلکان‌های مجاور به‌دست آورد. در این واکنش آلکیل هالید واسطه است و در اولین حذف به‌صورت فضایی آنتی تشکیل می‌شود.

۵-۱۳ تهیه آلکین‌ها از طریق آلکیل‌دار کردن آنیون‌های آلکیل

آلکین‌ها را می‌توان از سایر آلکین‌ها نیز تهیه نمود. واکنش آنیون‌های آلکیل توسط عوامل آلکیل‌کننده از قبیل، هالوآلکان‌ها، اکسایسکلوپروپان‌ها، یا کتون‌ها منجر به تشکیل پیوند کربن-کربن می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم چنین آنیون‌هایی به سهولت از پروتون‌زدایی از آلکین‌های انتهایی (بخش ۱۳-۲) توسط بازهای قوی (عمدتاً واکنشگرهای آلکیل لیتیم، سدیم، آمید در آمونیاک مایع، یا واکنشگرهای گرینارد) به‌دست می‌آیند. آلکیل کردن با هالوآلکان‌های نوع اول عموماً در آمونیاک مایع یا حلال‌های آتری صورت می‌گیرد. این یک فرآیند غیرمعمول است، زیرا ترکیبات آلکیل آلی فلزی عادی با هالوآلکان‌ها واکنش نمی‌دهند. اما، آنیون‌های آلکیل استثناء هستند (بخش ۱۳-۱۰).

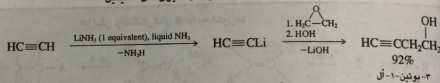
الکلدار شدن یک آنیون الکنینیل



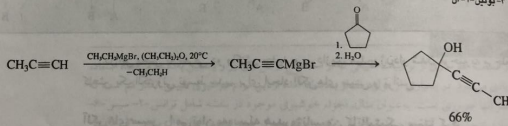
۸۵٪
۱- پنتینیل سیکلوهکسان

تلاش در جهت آلکیل دار کردن آنیونهای آلکینیل توسط هالیدهای نوع دوم و سوم منجر به ایجاد محصولات E2 می شود زیرا نوکلئوفیل خصلت باری قوی نیز دارد (بخش ۷-۸ را به خاطر بیاباید). اتین طی یک سری مراحل و از طریق تشکیل انتخابی متوانیون آلکیل دار شده، مشتقات متو و دی آلکیل را به دست می دهد.
واکنش با اکسایسکلوپروپانها یا ترکیبات کربونیل به نحوی مشابه واکنش با سایر واکنشگرهای آل فلزی (بخش های ۸-۸ و ۹-۹) به پیش می رود.

واکنش های آنیونهای آلکینیل



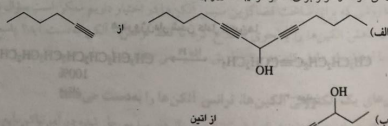
۹۲٪
۳- بوتین-۱-آل



۶۶٪
۱-۱- پروپینیل سیکلوپنتانول

تشریح ۷-۱۳

راهی کوتاه و مؤثر برای سنتز ترکیبات زیر پیشنهاد کنید. (واکنش های بخش ۸-۹ را مطالعه کنید).



تشریح ۸-۱۳

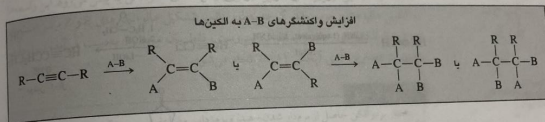
۳- بوتین-۲ آل ماده اولیه مهمی در صنایع داروسازی است. این ترکیب نقطه شروع سنتز بسیاری از الکلونیدهای است که خاصیت دارویی دارند (بخش ۲۵-۸). همچنین در سنتز استروئیدها (بخش ۴-۷)،

بروسن‌گلاندین‌ها (کنکته‌های جالب شیمیایی ۱۱-۱ و ۱۸-۲، بخش ۱۹-۱۳) و نیز ویتامین E (بخش ۲۲-۱۹) و ویتامین K کاربرد دارد. روش کوتاهی برای سنتز ۳-پروتین-۲-آل با استفاده از تکنیک ارائه شده در این بخش پیشنهاد کنید.

به‌طور خلاصه، آلکین‌ها را می‌توان از طریق آلکیل‌ه کردن آلکین‌های دیگر توسط هالوآلکان‌های نوع اول، اکسایش‌کننده‌ها یا ترکیبات کربونیل سنتز کرد. اتین طی یک سری مراحل قابل آلکیل‌دار شدن است.

۶-۱۳ کاهش آلکین‌ها؛ فعالیت نسبی دو پیوند پای

اکنون پس از بحث در مورد تهیه آلکین‌ها به واکنش‌های خاص پیوند سه‌گانه بپردازیم. در بسیاری از موارد آلکین‌های مشابه آلکن‌ها هستند، به جز اینکه آنها دو پیوند π را در اختیار داشته و یکی از آنها واکنش‌پذیرتر از دیگری است. از این رو آلکین‌ها می‌توانند افزایش‌هایی از قبیل هیدروژن‌دار شدن و حمله‌های الکتروفیلی را متحمل شوند.

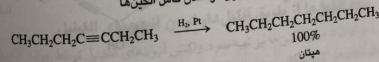


در این بخش به معرفی دو واکنش جدید می‌پردازیم: هیدروژن‌دار شدن مرحله به مرحله و کاهش یک الکترونی توسط سدیم برای ایجاد آلکن‌های سیسی و ترانس.

آلکن‌های سیسی را می‌توان به‌وسیله هیدروژن‌تاسیون کاتالیتیکی سنتز کرد

آلکین‌ها را می‌توان تحت شرایطی مشابه با شرایط هیدروژن‌دار شدن آلکن‌ها، هیدروژن‌دار کرد. عموماً پلاتین یا پالادیم روی کریز را در محلولی حاوی آلکین معلق کرده، و مخلوط را در معرض هیدروژن قرار می‌دهند. تحت این شرایط، پیوند سه‌گانه کاملاً اشباع می‌شود.

هیدروژن‌دار شدن کامل آلکین‌ها

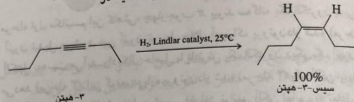


۳-هیپتین

هیدروژن‌دار شدن فرآیندی مرحله به مرحله است و می‌توان آن را با به‌کارگیری کاتالیست‌های اصلاح شده‌ای از قبیل کاتالیست لیندلار* در مرحله آلکن واسطه متوقف کرد. این کاتالیست پالادیم است که روی کلسیم کریبات رسوب کرده و با سرب استات و کینولین آمیخته شده است. سطح * دکتر هربرت. م. لیندلار متولد ۱۹۰۹ هوفمان لاروس و کیمیاچی ا. ج. بازل.

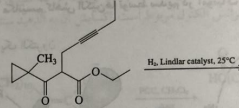
فلز به آرایش کمتر پایدار نسبت به پالادیم روی گرین نوآرایی کرده، بدین ترتیب فقط اولین پیوند π واکنش پذیرتر در آلکن هیدروژن‌دار می‌شود همانند هالوژناسیون کاتالیتیک آلکن‌ها (بخش ۱۲-۲) افزایش هیدروژن سین است، این روش منجر به سنتز فضاگرین آلکن‌های سیس می‌شود.

هیدروژن‌دار شدن با کاتالیست لندلار



تمرین ۱۳-۹

ساختار محصول قابل انتظار از واکنش زیر را بنویسید.



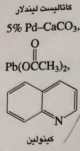
تمرین ۱۳-۱۵

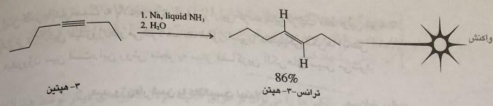
در صنعت عطرسازی از ترکیبات طبیعی که از استخراج از گل‌های رز و یاسمین به‌دست می‌آیند، استفاده زیادی می‌شود. در بسیاری از موارد مقدار به‌دست آمده از این مواد خوشبوی طبیعی آنقدر کم است که سنتز آنها ضروری است. به‌عنوان مثال، اجزاء خوشبوی موجود در بنفشه شامل ترانس-۲-سیس-۶-تونادی-ان-۱-آل و آلدهید مربوط هستند. یک واسطه مهم در سنتز صنعتی این مواد، سیس-۳-هگز-۱-آل است. روش تهیه صنعتی آن به‌صورت یک رمز برای تهیه‌کننده محفوظ باقی‌مانده است. با استفاده از روش‌هایی که مطالعه کرده‌اید، سنتزی برای آن از ۱-بوتین پیشنهاد کنید.

با روشی که برای ساخت فضاگرین سیس آلکن‌ها در اختیار داریم ممکن است سؤال شود: آیا می‌توان کاهش آلکن‌ها را به‌نجوی اصلاح کرد تا فقط ترانس- آلکن به‌دست آید؟ پاسخ مثبت است. با استفاده از عامل کاهنده و از طریق مکانیسمی متفاوت این امر میسر است.

کاهش‌های یک الکترونی آلکن‌ها، ترانس آلکن‌ها را به‌دست می‌دهد

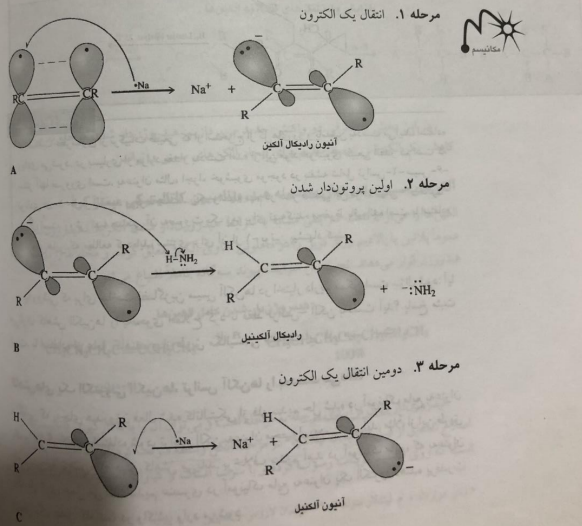
هنگامی که به‌جای هیدروژن فعال شده کاتالیتیک از فلز سدیم حل شده در آمونیاک مایع به‌عنوان یک واکنشگر کاهنده استفاده شود، ترانس آلکن به‌عنوان محصول به‌دست می‌آید. مثلاً از این طریق ۲-هپتین به ترانس-۳-هپتن کاهش می‌یابد. برخلاف سدیم آمید در آمونیاک مایع، که به‌عنوان یک باز قوی عمل می‌کند، سدیم عنصری در آمونیاک مایع به‌عنوان یک الکترون‌دهنده پر قدرت (یعنی یک عامل کاهنده) در واکنش وارد می‌شود.

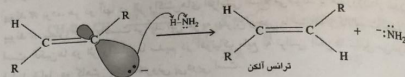




در مرحله اول مکانیسم این کاهش، چهارچوب sp پیوند سه‌گانه یک الکترون پذیرفته به یک رادیکال آنیون تبدیل می‌شود. این آنیون توسط حلال آمونیاک پروتون‌دار شده (مرحله ۲) یک رادیکال آلکیل به‌دست می‌آید. رادیکال حاصل با پذیرش یک الکترون دیگر یک آنیون آلکیل را به‌دست می‌دهد (مرحله ۳). این گونه، دوباره پروتون‌دار شده (مرحله ۴) یک آلکن ایجاد می‌شود. آلکن به‌دست آمده تمایل به کاهش ندارد. شیمی فضایی ترانس آلکن نهایی، به تعادل سریع بین فرم‌های سیس و ترانس امکان‌پذیر برای رادیکال آلکیل و واسطه مربوطه است. تعادل به سمت گونه پایدارتر ترانس به دلیل ممانعت فضایی کمتر متماثل است. در شرایط واکنش (آمونیاک مایع، $-33^\circ C$)

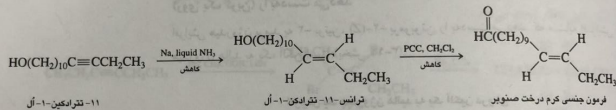
مکانیسم کاهش آلکین‌ها توسط سدیم در آمونیاک مایع





D

جایه‌جایی الکترون دوم سریع از تعادل رادیکال سیس-ترانس انجام می‌شود. این واکنش کاهش به‌طور معمول بیش از ۹۸٪ آلکین خالص از نظر ایزومری فضایی تشکیل می‌دهد. واکنش زیر کاربرد حل کردن فلز در کاهش و سنتز فرمون جنسی کرم درخت صنوبر (spruce budworm) که از مخرب‌ترین آفات درخت صنوبر و جنگل صنوبر-کاج در آمریکای شمالی است، را نشان می‌دهد. این فرمون به نام «لور» (Lure) در صدها محل در جنگل‌های آمریکای شمالی به‌عنوان استراتژی مدیریت آفت (بخش ۱۲-۱۷) به‌کار می‌رود. مرحله کلیدی در این سنتز کاهش ۱۱-ترا-دسین-۱-آل به ترانس آلکینول مربوط است. اکسایش آن به آلدهید سنتز را کاهش می‌کند.



۱۱-ترا-دسین-۱-آل

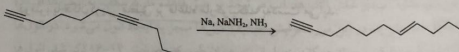
ترانس-۱۱-ترا-دسین-۱-آل

فرمون جنسی کرم درخت صنوبر

تمرین ۱۳-۱۱

هتکامی که (۷-۱-اندکادی بین (با ۱۱ کربن) در مجاورت مخلوطی از سدیم و سدیم آمید در آمونیاک مایع قرار گیرد، فقط پیوند درونی کاهش یافته، ترانس-۷-اندکن-۱-این حاصل می‌شود. شرح دهید. (اهتمالی: چه واکنشی بین سدیم آمید و آلکین انتهایی صورت می‌گیرد. توجه کنید که pK_a آمونیاک ۳۵ است).

دل‌نویس به عوامل سوسترا در مقابل شرایط واکنش توجه کنید.



شرایط شدیداً احیاکننده است (Na)، شدیداً بازی هم می‌باشد (NaNH_2). ما در این فصل آموختیم که pK_a هیدروژن آلکینیل انتهایی حدود ۳۵ می‌باشد. سدیم آمید، که باز مزدوج اسید شدیداً ضعیف، آمونیاک می‌باشد به‌سرعت و به‌آسانی آلکین ترمینال را دی‌پروتونه کرده، و آنیون آلکینیل $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ می‌دهد. فرایند کاهش فلز حل شده مستلزم انتقال الکترون به پیوند سه‌گانه می‌باشد. ولی، بار منفی روی آلکین ترمینال دی‌پروتونه شده مانع از ورود الکترون اضافی گشته، آن پیوند سه‌گانه خاص را در برابر احیا ایمن می‌سازد. لذا، فقط پیوند سه‌گانه کاهش می‌یابد و آلکین ترانس ایجاد می‌گردد.

به‌طور خلاصه، از نظر واکنش‌پذیری آلکین‌ها مشابه آلکن‌ها هستند، به جز این که آنها دارای دو پیوند π بوده، هر دو آنها در اثر واکنش‌های افزایشی اشباع می‌شوند. با هیدروژن‌دار شدن آلکین پیوند π ، سپس آلکن به‌دست می‌آید. این امر به بهترین وجهی با استفاده از کاتالیست لاندلار-بیر است. آلکین‌ها در اثر واکنش با سدیم در آمونیاک مایع به ترانس آلکن‌ها تبدیل می‌شوند. این فرایند شامل دو کاهش یک الکترونی پی‌دپی است.

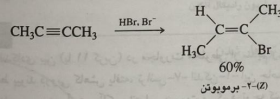
۷-۱۳ واکنش‌های افزایشی الکتروفیلی آلکین‌ها

پیوند سه‌گانه به‌عنوان یک مرکز با دانسیته الکترونی بالا به سهولت مورد حمله الکتروفیل‌ها واقع می‌شود. این بخش به تشریح سه‌نوع از چنین فرایندهایی می‌پردازد. این سه فرایند عبارتند از: افزایش هیدروژن هالیدها، واکنش با هالوژن‌ها و آبدار شدن (هیدراسیون). آبدار شدن توسط یون‌های جیوه (II) کاتالیز می‌شود. در مورد تبدیل آلکن‌های انتهایی قاعده مارکونیکوف، همانند افزایش الکتروفیلی به آلکن‌ها (بخش ۱۲-۳)، رعایت می‌شود.

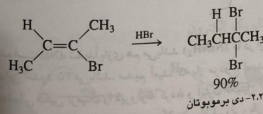
افزایش هیدروژن هالیدها، هالوآلکن‌ها و دی‌هالوآلکن‌های دوقلو (روی یک کرین) را به‌دست می‌دهد

افزایش هیدروژن برمید به ۲- بوتین، Z -۲- برموتن را به‌دست می‌دهد. که مشابه افزایش هیدروژن هالید به یک آلکن است (بخش ۱۲-۳).

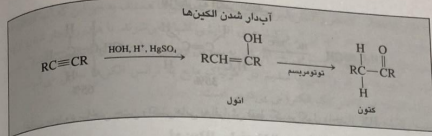
افزایش یک هیدروژن هالید به یک آلکین درونی



شیمی فضایی این نوع افزایش اغلب (و نه همیشه) و به‌ویژه در حضور مقدار کافی از یون برمید آنتی است. مولکول دیگری از هیدروژن برمید به برم‌آلکن حاصل افزوده می‌شود و دی‌هالوآلکن دوقلو، با مکان‌گزینی منطبق بر قاعده مارکونیکف به‌دست می‌آید.

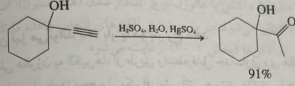


افزایش هیدروژن هالیدها به آلکین‌های انتهایی نیز بر طبق قاعده مارکونیکف صورت می‌گیرد.



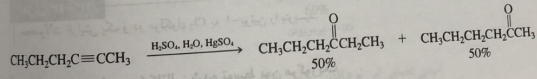
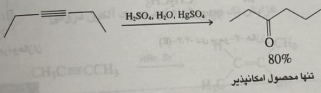
آب‌دار شدن از قاعده مارکونیکف تبعیت می‌کند. آلکین‌ها انتهای متیل کتون‌ها را به‌دست می‌دهند.

آب‌دار شدن یک آلکین انتهایی



آلکین‌های درونی متقارن یک ترکیب کربونیل واحد را به‌دست می‌دهند در حالی که سیستم‌های نامتقارن منجر به ایجاد مخلوطی از کتون‌ها می‌شوند.

آب‌دار شدن آلکین‌های درونی



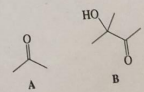
تصریح ۱۳-۱۴

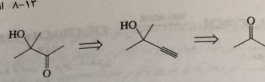
محصولات آب‌دار شدن کاتالیز شده توسط یون جیوه الف) اتین؛ ب) پروپین؛ ج) ۱-بوتین؛ د) ۲-بوتین، ه) ۲-متیل-۳-هگزین را بنویسید.

تصریح ۱۳-۱۵

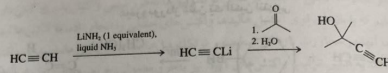
طرحی سنتزی برای تبدیل A به B بنویسید. (راهنمایی: از طریق الکتیل الکل $(CH_3)_2C\equiv CH$ نظام دهید)

حل تمرین راهنمایی برای ما راه سنتز معکوس را مشخص می‌کند.

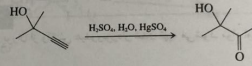




حالا می‌بینیم در این فصل چه چیزهایی را آموخته‌ایم تا به حل مسئله به ما کمک کند. این بخش تبدیل آلکین به کتون را با کاتالیست یون جیوه به ما نشان داده است. بخش ۵-۱۳ روش جدید تشکیل پیوند-های کریب-کربن از طریق آنیون آلکیل را معرفی می‌نماید. با شروع از یک کتون سه کرینه A (استون)، اولین وظیفه ما افزایش واحد دو کرینه آلکیل به کتون است. با استفاده از بخش ۵-۱۳ درمی‌یابیم که روش‌های متفاوتی برای تبدیل آنتین به آنیون مربوط وجود دارند. افزایش این آنیون به استون، الکل حد واسط را تشکیل می‌دهد.



در مرحله آخر، آبدار شدن عامل آلکین انتهایی، همانند مشتق سیکلوپروپن که قبلاً مشاهده کردید، ستر را کامل می‌کند.



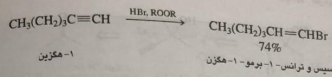
به‌طور خلاصه، آلکین‌ها می‌توانند با الکتروفیل‌هایی از قبیل هیدروژن هالیدها و هالوژن‌ها یک یا دو بار واکنش دهند. آلکین‌های انتهایی بر طبق قاعده مارکونیکف این واکنش را انجام می‌دهند. آبدار شدن کاتالیز شده توسط یون جیوه اول‌ها را به‌دست می‌دهد. اول‌ها طی فرایندی موسوم به تاتومری شدن به کتون‌ها تبدیل می‌شوند.

۸-۱۳ افزایش‌های آنتی مارکونیکف به پیوندهای سه‌گانه

این بخش تشریح‌کننده دو روندی است که طی آنها افزایش به آلکین‌های انتهایی از طریق قاعده آنتی مارکونیکف صورت می‌گیرد. همان‌طور که روش‌هایی برای افزایش آنتی مارکونیکف به پیوند دوگانه وجود دارد (بخش‌های ۸-۱۲ و ۱۳-۱۲)، روش‌های مشابهی برای افزایش آنتی مارکونیکف به آلکین‌های انتهایی نیز موجود است.

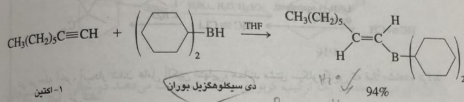
افزایش رادیکالی HBr، ۱- برم‌آلکن‌ها را به‌دست می‌دهد

مانند آلکن‌ها، در حضور نور یا سایر آغازگرهای رادیکالی، هیدروژن برمید می‌تواند از طریق مکانیسم رادیکالی و قاعده آنتی مارکونیکف به پیوندهای سه‌گانه افزوده شود. در این حالت هر دو افزایش‌های سین و آنتی مشاهده می‌شود.



آلدهیدها، از هیدروبودار شدن - اکسایش آلکین‌های انتهایی به دست می‌آیند
 آلکین‌های انتهایی به صورت فضائیزه از طریق آنتی مارکونیکف هیدروبودار می‌شوند، بور به کربن
 با ممانعت فضایی کمتر حمله می‌کند. اما با بوران، این واکنش منجر به هیدروبودار شدن هر دو
 پیوند π می‌شود. برای متوقف کردن واکنش در مرحله آلکینیل بوران، واکنشگرهای بوران حجیم
 کمتر واکنش پذیر، مانند دی سیکلو هگزیل بوران، مورد استفاده واقع می‌شوند.

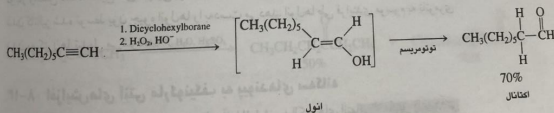
هیدروبودار شدن یک آلکین انتهایی



تجزیه ۱۳-۱۶

دی سیکلو هگزیل بوران از واکنش هیدروبودار شدن تهیه می‌شود. مواد اولیه تهیه این ترکیب را تعیین کنید.

مانند آلکیل بوران‌ها (بخش ۱۲-۸)، آلکینیل بوران‌ها را می‌توان به الکل‌های مربوط اکسایش داد. در این حالت، انول انتهایی تشکیل می‌شود که خود به خود به آلدهید تغییر آرایش می‌یابد.



تجزیه ۱۳-۱۷

محصولات هیدروبودار شدن - اکسایش الف (ب، ۱- پروپین و ج) ۱- بوتین را مشخص کنید.

تجزیه ۱۳-۱۸

سستز مولکول نشان داده شده در زیر را از ۳-۳- دی‌متیل-۱- بوتین خلاصه کنید.



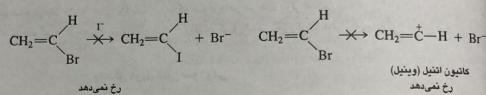
به‌طور خلاصه، در حضور پراکسیدها، HBr متحمل افزایش آنتی مازکونیکت با آلکن‌های انتهایی شده ۱- برمو آلکن‌ها به‌دست می‌آیند. هیدروپوردار شدن-اکسایش با بوران‌های با ممانعت فضایی، اول‌های واسطه‌ای را به‌دست می‌دهد که از طریق تاتومر شدن، محصول آلکن‌های انتهایی ایجاد می‌شود.

۹-۱۳ شیمی آلکنیل هالیدها و واکنشگرهای کوپرات

پلا یا هالو آلکن‌ها به‌عنوان واسطه، در تهیه آلکن‌ها از هیدروهاورژن‌زدایی مضاعف، و نیز افزایش هیدروژن هالیدها به پیوندهای سه‌گانه آشنا شدیم. این بخش به ارائه شیمی این سیستم‌ها می‌پردازد.

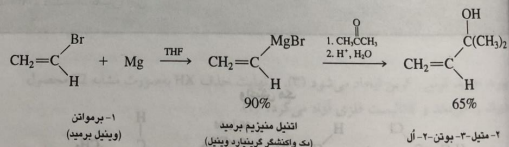
آلکنیل هالیدها متحمل واکنش‌های S_N1 یا S_N2 نمی‌شوند.

برخلاف هالو آلکن‌ها، آلکنیل هالیدها در مقابل نوکلئوفیل‌ها به‌طور نسبی واکنش‌پذیری کمی دارند. گرچه دیده‌ایم که با بازهای قوی آلکنیل هالیدها واکنش‌های حذفی را انجام داده، به آلکن‌ها تبدیل می‌شوند، اما آنها در مجاورت بازهای ضعیف و نوکلئوفیل‌ها نسبتاً غیربازی مانند پدیده، واکنشی انجام نمی‌دهند. به همین ترتیب واکنش‌های S_N1 نیز به‌طور معمول رخ نمی‌دهند زیرا واسطه‌های کاتیونی آلکنیل، گونه‌هایی با انرژی زیاد هستند.



اما آلکنیل هالیدها می‌توانند از طریق تشکیل واسطه‌های آلی فلزی آلکنیل (تمرین ۱۱-۶ را ببینید) واکنش‌پذیر شوند. این گونه‌ها منجر به تشکیل آلکن‌های استخلافی می‌شوند.

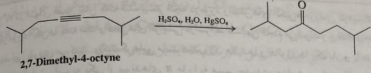
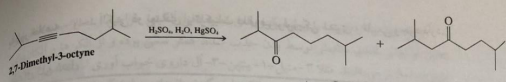
کاربرد ترکیبات آلی فلزی آلکنیل در سنتز



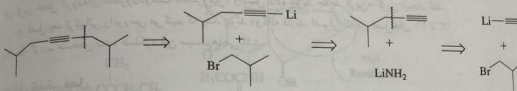
کاتالیست‌های فلزی، آلکنیل هالید را به آلکن‌ها، در واکنش هک، کوپل می‌کنند

در حضور کمپلکس محلولی از فلزات Ni و Pd، آلکنیل هالیدها پیوند کرین-کرین با یک آلکن تشکیل می‌دهند و دی‌ان تشکیل می‌دهند. این فرایند که واکنش هک* نامیده می‌شود یک مولکول هیدروژن هالید آزاد می‌گردد.

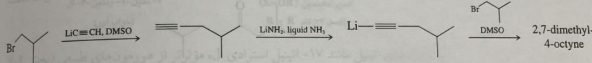
* برنسر ریچارد اف. هک (Heck)، متولد ۱۹۳۱، دانشگاه دلور (Delaware).



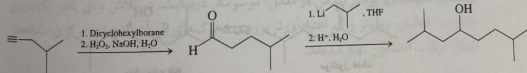
با ۷،۲-دی متیل-۲-اکتین، به عنوان انتخاب مورد نظر، سنتز آن را از واحدهای چهار کربنه یا کمتر بررسی می‌کنیم. الکل‌دار کردن الکنین انتهایی (بخش ۱۳-۵) روشی برای تشکیل پیوند از سه جزیره را در زیر نشان می‌دهد.



سنتز به صورت زیر انجام می‌شود:

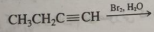


گرچه این سنتز سه مرحله‌ای بهترین جواب است، ولی روش دیگر از بررسی اول ما در سنتز کتون با استفاده از یک الکل ناشی می‌شود. این روش نیز از مسیر یک الکنین می‌گذرد. ساخت پیوند «مولکول هدف» مستلزم افزایش یک واکنشگر آلی فلزی به یک آلدهید شش کربنه است. که این خود، از طریق هیدروپوسید-اکسایش (بخش ۱۳-۸) الکنین انتهایی نشان داده شده در طرح قبل تولید می‌گردد.



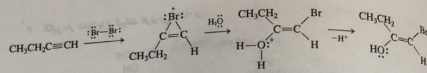
اکسایش این الکل با استفاده از واکنشگر Cr(VI) (بخش ۸-۶) روش دیگری است که مراحل کمی بیشتر دارد.

۱۳-۲۰. محصول مورد انتظار واکنش الکنین انتهایی با برم در حلال آب را مشخص کنید.



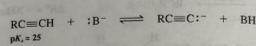
حل

به مکانیسم واکنش توجه نمایید. برم به پیوند π اضافه شده و یون حلقوی برمونیوم تشکیل می‌دهد که توسط نوکلئوفیل باز می‌گردد. در واکنش مشابه با الکن‌ها (بخش‌های ۱۲-۵ و ۱۲-۶) نوکلئوفیل به کربن با اختلاف بیشتر یا کربنی که بار جزئی مثبت بیشتری دارد حمله می‌کند. با افزایش آب به عنوان نوکلئوفیل مکانیسم زیر پیشنهاد می‌گردد.



محصول یک اتول است که به سرعت به توتومر خود که یک ترکیب کربونیل دار است تبدیل می‌شود.
 (بخش ۱۳-۱) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}_2\text{Br}$ و برمواترین تشکیل می‌دهد.

واکنش‌های جدید
 ۱- آلکین‌ها (بخش ۱۳-۲)

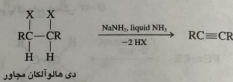


$pK_a = 25$

یاد (۱۱) NaNH_2 ، معمول و NH_3 ، $\text{R}(\text{H})-\text{C}(\text{H})_2-\text{CH}_3$ ، THF ، RMgX .

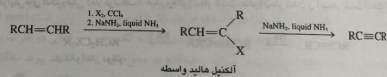
تپه آلکین‌ها

۲ حذف مضاعف از دی‌هالوآلکانها (بخش ۱۳-۲)



دی‌هالوآلکان مجاور

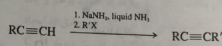
۳ از آلکین‌ها توسط هالوژن‌دار شدن - هیدروهالوژن‌زاد می (بخش ۱۳-۲)



آلکیل هالید واسطه

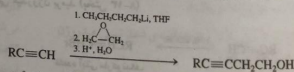
تبدیل آلکین‌ها به سایر آلکین‌ها

۴ آلکیل‌دار شدن آنیون‌های آلکیل (بخش ۱۳-۵)



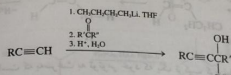
واکنش ۲ و ۳ با یونی نوع اول باشد

۵ آلکیل‌دار شدن با اکسی سیکلوپروپان (بخش ۱۳-۵)

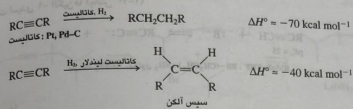


بر اکسیداسیون سیکلوپروپان‌های نامشباع حمله به کربن به استخلاف کمتر صورت می‌گیرد.

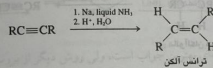
۶. اکسید دار شدن با ترکیبات کرومیل (۵-۱۳)



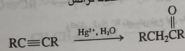
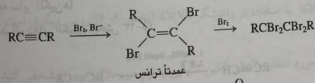
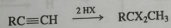
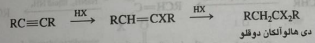
واکنش‌های آلکین‌ها
۷. هیدروژن‌دار شدن (بخش ۱۳-۶)



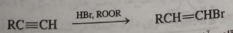
۸. کاهش یا سدیم در آمونیاک مایع (بخش ۱۳-۶)



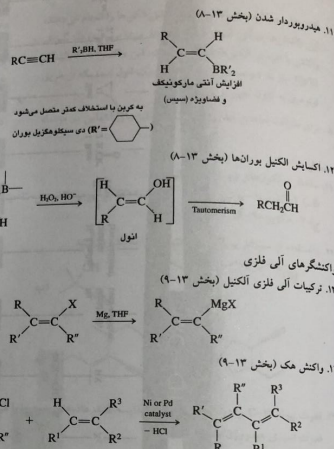
۹. افزایش‌های الکتروفیلی (مارکونیکف): هیدروهاالوژن‌دار شدن، هالوژن‌دار شدن و آب‌دار شدن (بخش ۱۳-۷)



۱۰. افزایش رادیکالی هیدروژن برمیید (بخش ۱۳-۸)

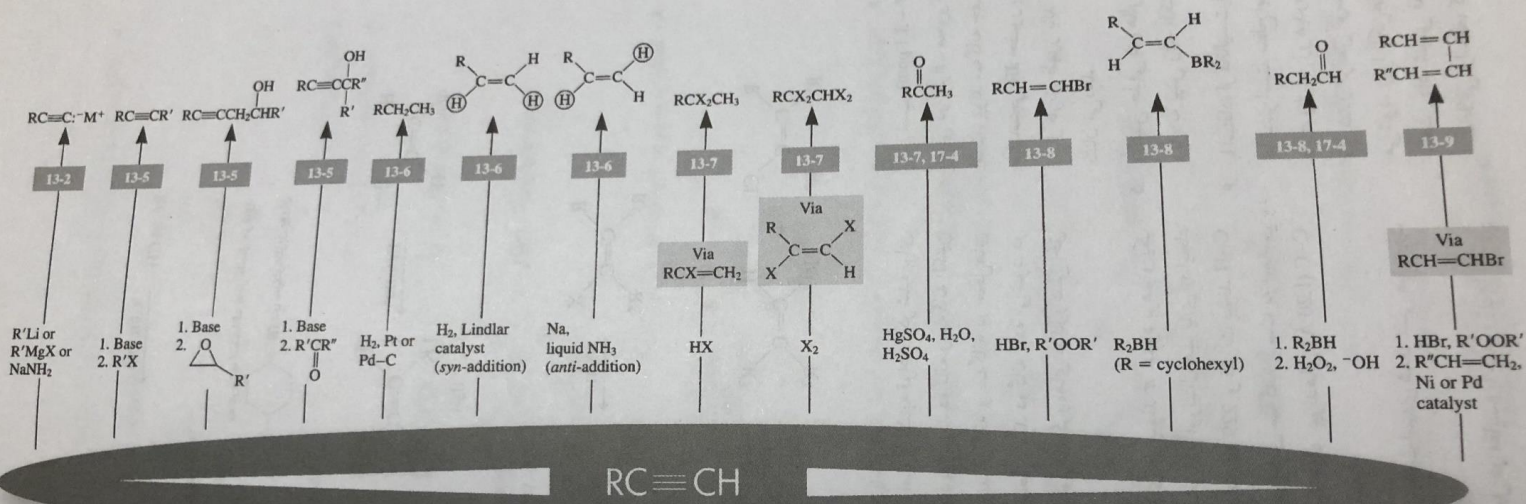


قاعده آنتی مارکونیکف
Br به کربن با استخلاف کمتر متصل می‌شود



مفاهیم مهم

- قواعد مربوط به نامگذاری آلکین‌ها اصولاً مشابه قواعد ذکر شده برای نامگذاری آلکن‌ها است. مولکول‌های با پیوند دو گانه و سه گانه آلکین نامیده می‌شوند. چنانچه هر دو پیوند دو گانه و سه گانه در محل‌های هم‌ارزی باشند، عدد کوچک‌تر به محل پیوند دو گانه داده می‌شود. در شماره‌گذاری آلکیل الکل‌ها (الکتینول‌ها) گروه‌های هیدروکسی حق تقدم دارند.
 - ساختار الکترونی پیوند سه گانه، دارای دو پیوند π عمود برهم و یک پیوند σ است. پیوند σ از همپوشانی دو اوربیتال هیبریدی sp ایجاد می‌شود. قدرتی پیوند سه گانه $229 \text{ kcal mol}^{-1}$ و قدرت پیوند $C-H$ آلکیل $131 \text{ kcal mol}^{-1}$ هستند. پیوندهای سه گانه نسبت به ات‌های متصل شده، ساختار خطی دارند. طول پیوندهای $C-C$ (1.20 \AA) و $C-H$ (1.06 \AA) نسبتاً کوتاه می‌باشند.
 - خصالت بالای S کربن انتهایی آلکین باعث اسیدی شدن نسبی هیدروژن متصل به آن می‌شود ($pK_a \approx 25$).
 - جابه‌جایی شیمیایی هیدروژن آلکیل در مقایسه با هیدروژن‌ها آلکیل
- پایین است ($\delta = 1.7 - 3.1 \text{ ppm}$). علت، اثر پوشیدگی، جریان الکترونی القایی در اطراف محور مولکولی حاصل از میدان مغناطیسی خارجی است. پیوند سه گانه جفت شدن در گستره زیاد را امکان‌پذیر می‌سازد. طیف‌سنجی IR حضور پیوندهای $C\equiv C$ و $C-H$ آلکین‌های انتهایی را از طریق ظهور باند در $2100 - 2260 \text{ cm}^{-1}$ و $3260 - 3330 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد.
۵. واکنش حذفی دی‌هالوآلکان‌های مجاور به‌صورت مکان‌گزین و فضا-ویژه به پیش رفته آلکیل هالیدها را به‌دست می‌دهد.
۶. با استفاده از کاتالیست لندلار، هیدروژن‌دار شدن گزینشی سیس آلکین‌ها میسر است. سطح این کاتالیست فعالیت کمتری از پالادیم روی کربن داشته و از این رو هیدروژن‌دار شدن آلکین‌ها امکان‌پذیر نمی‌باشد. هیدروژن‌دار شدن ترانس توسط فلز سدیم حل شده در آمونیاک مایع انجام می‌شود، زیرا آلکن‌های ساده را نمی‌توان توسط انتقال یک الکترون کاهش داد. شیمی فضایی توسط پایداری بیشتر رادیکال آلکیل دو استخلافی واسطه، کنترل می‌شود.

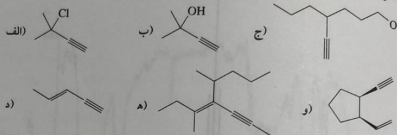


۷. واسطه آلکین بوران، دی آلکیل بوران‌های اصلاح شده به ویژه دی سیکلوپنتیل بوران مورد استفاده قرار می‌گیرند. اکسایش آلکین بوران‌های حاصل، آلول‌ها را به دست می‌دهد. آلول‌ها در مقابل نوآرایی به ترکیبات کربونیل (تانومری) ناپایدار می‌باشند.
 ۸. واکنش هک آلکین‌ها را به آلکین‌های پدیدار در یک فرایند کاتالیتیکی فلزی کوپل می‌کند.

۷. آلکین‌ها معمولاً همان واکنش‌های افزایشی آلکن‌ها را انجام می‌دهند، این واکنش‌ها ممکن است در دو مرحله پی‌درپی صورت گیرند. واکنش با آب در آلکین‌ها غیرعادی است. این واکنش به کاتالیست Hg^{II} نیاز دارد و محصول اولیه واکنش یک آلول است که از طریق نوآرایی به کتون تغییر آرایش می‌دهد.
 ۸. برای متوقف ساختن هیدروژن‌دها شدن آلکین‌های انتهایی در مرحله

مسئله

۲۱. ساختار مولکول‌های زیر را رسم کنید.
 الف) ۱- کلرو-۱- بوتین
 ب) ۲- (Z)-۲- برم-۳- متیل-۳- پنتن-۱-ین
 ج) ۴- هگزین-۱- آل



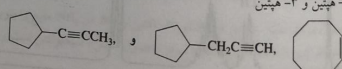
۲۳. قدرت پیوند C-H را در اتان، اتن و اتین مقایسه کنید. داده‌های خود را با هیبرید شدن، قطبیت پیوند، قدرت اسیدی هیدروژن منطبق سازید.

۲۴. پیوندهای C2-C3 را در پروپان، پروپین و بروبین مقایسه کنید. آیا آنها از نظر طول یا قدرت پیوند با هم متفاوت می‌باشند؟ اگر چنین است، چگونه این تفاوت وجود دارد؟

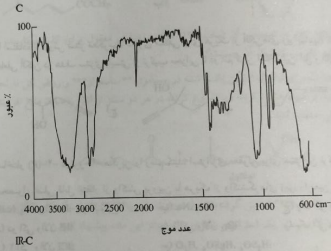
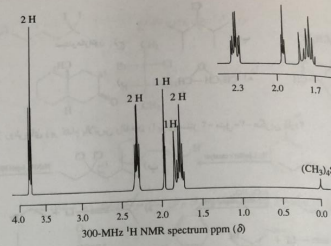
۲۵. ترتیب قدرت اسیدی کاتیون‌های زیر را پیش‌بینی کنید.
 $CH_3C\equiv NH^+$, $CH_3CH=NH_2^+$, $CH_3CH_2NH_3^+$ (راهنمایی: به مشابه هیدروکربنی آنها توجه کنید. (بخش ۱۳-۲))

۲۶. گرمای احتراق برای سه ترکیب با فرمول مولکولی C_5H_8 به قرار زیر است. سیکلوپنتن $\Delta H_{comb} = -1027 \text{ kcal mol}^{-1}$ ، پنتان دی‌ان $\Delta H_{comb} = -1042 \text{ kcal mol}^{-1}$ و ۱- پنتین $\Delta H_{comb} = -1052 \text{ kcal mol}^{-1}$. پاسخ خود را براساس پایداری نسبی و قدرت‌های پیوند تشریح کنید.

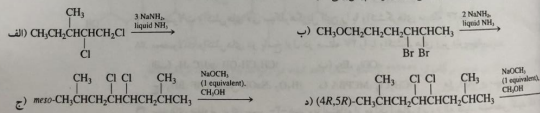
۲۷. ترکیبات زیر را براساس کاهش در پایداری مرتب کنید.



(راهنمایی: از اولین ساختار مدلی بسازید. آیا چیزی غیرعادی در مورد پیوند سه‌گانه وجود دارد؟)
 ۲۸. ساختار هریک از ترکیبات زیر را مشخص کنید. الف) فرمول مولکولی C_8H_{10} طیف ^1HNMR ؛ باند جذبی

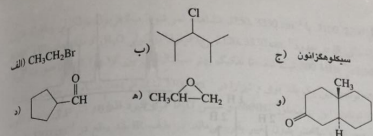


۳۰. محصول (محصولات) واکنش‌های زیر را پیش‌بینی کنید.

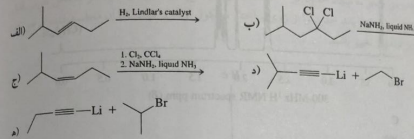


۳۱. الف) محصول مورد انتظار حاصل از واکنش ۳-اکتین با Na در NH_3 مایع را بنویسید. ب) اگر این واکنش با سیکلواکتین (مسئله ۲۷ ب) انجام شود، محصول میس-سیکلواکتین است و نه ترانس-سیکلو-اکتین. با ارائه مکانیسم توضیح دهید.

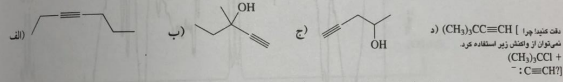
۳۲. محصول اصلی قابل انتظار از واکنش ۱-پروپینیل لیتم با $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})_2$ با هریک از مولکول‌های زیر در THF را بنویسید.



۳۳. از روش‌های زیر کدام بالاترین راندمان را برای سنتز ۲-متیل-۳-هگزین دارد؟



۳۴. با استفاده از روش سنتز معکوس، سنتزی منطقی برای هریک از آلکن‌های زیر پیشنهاد کنید. هر گروه عاملی آلکن در هدف سنتزی بایستی از ترکیب مجزایی با دو اتم کربن (مثلاً اتین، اتن و اتان) گرفته شود.



۳۵. ساختار (R)-۴-۲-تور-۳-هگزین را رسم کنید. استراتژی معقولی برای سنتز این ترکیب ارائه کنید.

۳۶. محصول اصلی قابل انتظار از واکنش پروپین با هریک از واکنشگرهای زیر، را معین کنید.

- (الف) D_2, Pd-BASO_4؛ کیتولین؛ (ب) ND_3, Na؛ (ج) یک اکی والان از HI؛
 (د) دو اکی والان HI؛ (ه) اکی والان BBr_3؛ (و) یک اکی والان HCl؛
 (ز) ۲ اکی والان HCl؛ (ح) H_2SO_4, HgSO_4, H_2O؛ (ط) سیکلوهاگزین بوران سپس NaOH و H_2O؛

۳۷. محصولات واکنش‌های دی سیکلوهاگزین اتین را با واکنشگرهای مسئله ۳۶ بنویسید.

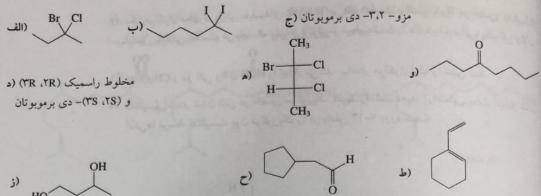
۳۸. محصولات واکنش‌های دو پاسخ اول در مسئله ۳۷ را با واکنشگرهای زیر بنویسید.

- (الف) CH_3CH_2OH, Pd/C, H_2؛ (ب) CCl_4؛
 (ج) THF, BH_3 سپس NaOH, H_2O؛ (د) CH_2Cl_2, MCPBA؛ (ه) OsO_4 سپس H_2S؛

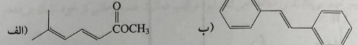
۳۹. سنتزهای متفاوتی برای سیس-۳-هپتن، با استفاده از مولکول‌های زیر، ارائه کنید. مشخص کنید که در روش ارائه شده، ترکیب مورد نظر به‌عنوان محصول اصلی و یا فرعی ایجاد می‌شود.

- (الف) ۳-کلروهپتان؛ (ب) ۲-کلروهپتان؛ (ج) ۲،۳-دی کلروهپتان؛
 (د) ۳-هپتانول؛ (ه) ۴-هپتانول؛ (و) ترانس-۳-هپتن؛
 (ز) ۳-هپتن؛

۴۰. با به‌کارگیری حداقل یک آلکن در هر سنتز، سنتزی معقول برای ترکیبات زیر پیشنهاد کنید.

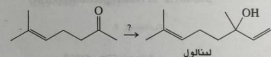


۹۱. نشان دهید که چگونه از واکنش هک می توان برای سنتز مولکول‌های زیر استفاده نمود.

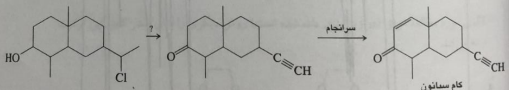


۹۲. بر اساس واکنش‌پذیری شیمیایی آن (بخش ۱۳-۱۱)، ساختاری معقول برای کلسیم کاربید، CaC_2 پیشنهاد کنید. نام سیستماتیک آن چیست؟

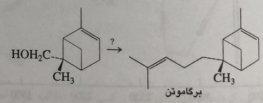
۹۳. دو سنتز متفاوت برای لینالول* ترین یافت شده در سینامون**، ساسفراز*** و روغن گل نارنجی. پیشنهاد کنید. از کتون هشت کربنه زیر شروع کرده، در هر دو سنتز از اتین به عنوان منبع افزایشنده دو کربن اضافی استفاده کنید.



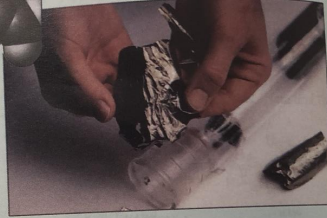
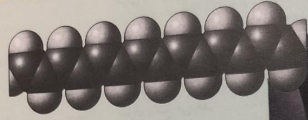
۹۴. در سنتز کام سینون،**** اسانس گرفته شده از درخت بنهیی،***** تبدیل یک کلروالکل به یک آلکیل کتون لازم است. یک استراتژی سنتزی برای سنتز این ماده پیشنهاد کنید.



۹۵. سنتز سزکویی ترین برگاموتن***** از الکل نشان داده شده در زیر شروع می‌شود. ترتیب کامل شدن سنتز را نشان دهید.



- * Linalool
- **** Chamacynone
- ** Cinnamom
- ***** Benihi
- *** Sassafras
- ***** Bergamotene



این ورقه نازک (فولبی)، سیاه، براق و قابل انعطاف، پلی استیلین (پلی استن) است، که از پلیمریزاسیون استیلن گازی روی دیواره‌های ظرف واکنش ساخته شده است. پلی استیلین اولین پلیمر آبی است که هادی الکتریسته می‌باشد. این پلیمر در بستندگی با ورقه نازک (فولبی) برای اجزاء کامپیوتر به کار گرفته می‌شود تا بار الکتریکی ساکن را متفرق و برطرف سازد.

ما در جهانی رنگارنگ زندگی می‌کنیم. قدرت ما برای درک و تشخیص هواران رنگ و سایه وابسته به قدرت مولکول‌ها برای جذب فرکانس‌های مختلف نور مرئی می‌باشد. این خصوصیت مولکولی غالباً در نتیجه حضور پیوند π در مولکول است.

در سه فصل آخر عناوین ترکیباتی را معرفی کردیم که حاوی پیوندهای π کربن-کربن می‌باشند. این پیوندها حاصل همپوشانی دو اوربیتال مجاور موازی است. دریافتیم که واکنش‌های افزایشی به این سیستم‌ها که از نظر شیمیایی دارای کاربردهای گوناگون هستند، مداخل‌هایی هم برای محصولات نسبتاً ساده، که مفید برای سنتز و هم برای محصولات پیچیده‌تر - شامل پلیمرها - اجسامی که بر اجتماع مدرن تأثیر بسیار گذاشته‌اند، فراهم می‌سازند. در این فصل ما این موضوعات را با مطالعه ترکیباتی که در آنها سه یا چند اوربیتال p موازی در همپوشانی از نوع π شرکت دارند، گسترش خواهیم داد. لذا، الکترون‌ها در یک چنین اوربیتال‌هایی در سه یا چند مرکز اتمی شرکت دارند و از این رو گفته می‌شود نامستقر می‌باشند.

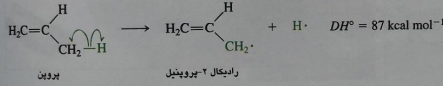
بحث خود را با سیستم ۲- پروپیل، که به آن آلیل نیز می‌گویند، با سه اوربیتال p همپوشانی‌کننده، شروع می‌کنیم. سپس با ترکیب‌هایی که حاوی چندین پیوند دوگانه مجاور هم می‌باشند، شامل دی‌ان‌ها و سیستم‌های π بیشتر توسعه یافته، ادامه می‌دهیم. این مولکول به ایجاد پلیمرهایی با کاربرد بسیار زیاد در جهان مدرن منجر شده‌اند و در هر چیزی از لاستیک اتومبیل تا جعبه‌های پلاستیکی اطراف کامپیوتر، که برای تهیه نوشته‌های این کتاب به کار رفته‌اند یافت می‌شود.

حالت خاص پیوندهای دوگانه و یگانه متناوب به دی‌ان‌ها، تری‌ان‌های مزدوج و غیره می‌تواند که دارای الکترون‌های نامستقر بسط‌یافته می‌باشند. این اجسام نشانگر شیوه‌های جدیدی از فعالیت، شامل افزایش‌های حلقوی حرارتی و فتوشیمیایی و بسته شدن حلقه می‌باشند که از مهم‌ترین روش‌ها برای سنتز ترکیبات حلقوی مانند داروهای استروئیدی می‌باشند. این فرایندها با مثال‌هایی از یک دسته مکانیسم جدید و اصولی به نام واکنش‌های «پری سیکلیک» بیان می‌شوند، تا این امکان را داشته باشیم که تمام فرایندهای اصلی شیمی آلی را در این درس بیان کنیم. در پایان فصل، در مورد جذب نور توسط مولکول‌های با سیستم π غیرمستقر بحث می‌کنیم که اساس طیف‌سنجی ماوراء بنفش و مرئی را تشکیل می‌دهند.

۱-۱۴ همپوشانی سه اوربیتال p مجاور رزونانس در سیستم ۲- پروپیل (آلیل)

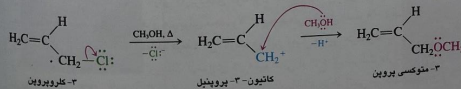
اثر پیوند دوگانه مجاور بر واکنش‌پذیری یک مرکز کربن چیست؟ سه مشاهده کلیدی زیر به این سؤال پاسخ می‌دهد.

مشاهده ۱. پیوند کربن-هیدروژن نوع اول در پروپیل نسبتاً ضعیف است، فقط 87 kcal mol^{-1}



با مقایسه مقادیر انرژی پیوند سایر هیدروکربن‌ها، ملاحظه می‌شود که پیوند در پروپیل، حتی از پیوند C-H نوع سوم نیز ضعیف‌تر است. ظاهر آرادیکال ۲- پروپیل از پایداری ویژه‌ای برخوردار است.

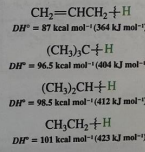
مشاهده ۲. برخلاف هالوآلکان‌های نوع اول اشباع، ۳- کلروپروپیل تحت شرایط S_N1 نسبتاً سریع تفکیک می‌شود (سالمولیز) و از طریق حد واسط کربوکاتیون به‌سرعت واکنش استخلافی یک مولکول می‌دهد.

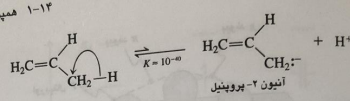


این مشاهده به‌وضوح متفاوت با آن چیزی است که ما از پایداری کربوکاتیون نوع اول انتظار داریم. به‌نظر می‌رسد که کاتیون حاصل از ۳- کلروپروپیل تا حدی پایدارتر از سایر کربوکاتیون‌های نوع اول است. اما چقدر پایدارتر است؟ سهولت تشکیل کاتیون ۲- پروپیل در واکنش‌های سالمولیز در حدود کربوکاتیون نوع دوم می‌باشد.

مشاهده ۳. BK_{13} پروپیل حدود ۴۰ است.

انرژی تفکیک پیوندهای مختلف C-H



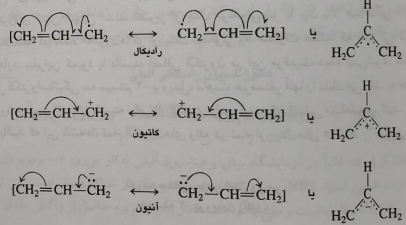


بنابراین تا حد قابل ملاحظه‌ای از پروبان ($\text{p}K_a \approx 50$) اسیدی‌تر است و تشکیل آنیون پروپیل از طریق حذف پروتون به‌طور غیر معمولی، مطلوب به‌نظر می‌رسد. چگونه می‌توان این سه مشاهده را توضیح داد؟

عدم تمرکز، حدواسط ۲- پروپیل (آیل) را پایدار می‌کند

هر سه فرایند فوق یک مرکز کربن واکنش پذیر تولید می‌کنند- به ترتیب رادیکال، کربوکاتیون یا کربانیون- که مجاور اسکلت پیوند دوگانه است. به‌نظر می‌رسد که این آرایش اثر مهمی در پایداری داشته باشد. چرا؟ دلیل آن رزونانس و غیرمستقر بودن الکترون است: هر جزء را می‌توان یک جفت ساختمان رزونانسی معادل توصیف نمود. این حدواسط سه کرپنه را آیل نامگذاری کرده‌اند (که به‌دنبال آن عبارت رادیکال، کاتیون یا آنیون آورده می‌شود). کربن فعال شده را آیلیک (آیلی) می‌نامند.

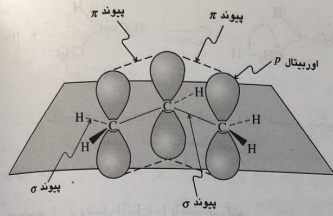
رزونانس در سیستم ۲- پروپیل (آیل)



به‌خاطر بنا بر این که فرم‌های رزونانسی ایزومر هستند، و نمایش جزئی مولکول هستند ساختمان واقعی (هیبرید رزونانس) از انطباق آنها حاصل می‌شود و به‌صورت بهتری آن را با ساختمان نقطه‌چین نشان می‌دهند.

سیستم پای ۲- پروپیل (آیل) با اوربیتال مولکولی نمایش داده می‌شود.

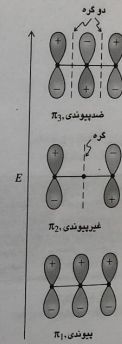
پایداری سیستم ۲- پروپیل (آیل) به‌دلیل رزونانس را می‌توان از طریق اوربیتال‌های مولکولی تشریح نمود. هیبرید هر یک از سه کربن sp^2 است و یک اوربیتال p عمود بر صفحه مولکول دارند (شکل ۱-۱۴). می‌توانید مدل بسازید: ساختمان متقارن، و طول پیوندها C-C مساوی هستند. صرفنظر از اسکلت σ ، می‌توان سه اوربیتال p را از نظر ریاضی تلفیق نموده تا سه اوربیتال مولکولی π حاصل شود. این فرایند مشابه اختلاط دو اوربیتال اتمی برای به‌دست آوردن دو اوربیتال مولکولی است که پیوند π را توصیف می‌کند (شکل‌های ۱-۱۱ و ۱-۱۲). اما در اینجا اوربیتال اتمی سوم وجود دارد. از سه اوربیتال مولکولی حاصل، اوربیتال π_2 پیوندی و بدون گره است. π_2 غیرپیوندی است (به‌عبارت دیگر، با اوربیتال p بدون همپوشانی انرژی یکسان دارد) و یک گره



شکل ۱-۱۴ همپوشانی اوربیتال‌های P در گروه پروپیل (آیل) که ساختمان متغیر با الکترون‌های غیرمستقر دارد. اسکلت با خط‌های سیاه نشان داده شده است.

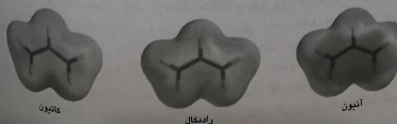
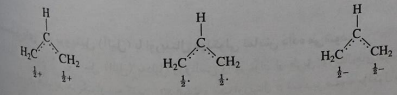
دارد، و π ضدپیوندی با دو گره است (شکل ۱-۱۴). با استفاده از اصل آفا می‌توان الکترون‌ها را در اوربیتال‌های مولکولی قرار داد (شکل ۱-۱۴). کاتیون با دو الکترون فقط اوربیتال π را پر می‌کند برای رادیکال و آنیون، به ترتیب یک و دو الکترون را در دومین اوربیتال مولکولی π قرار می‌دهیم در تمام حالت‌ها، انرژی کل الکترون‌ها π در سیستم پایین‌تر (مناسب‌تر) از سه اوربیتال π قلی از تداخل می‌باشند، زیرا π به میزان زیادی پایدار شده است و در تمام حالت‌ها پر است، در حالی که تراز ضدپیوندی π در همه موارد خالی است.

فرم‌های رزونانسی سه جزء ۲- پروپیل نشان می‌دهد که بار یون‌ها با الکترون فرد در رادیکال بیشتر بر روی کربن انتهایی است. تصویر اوربیتال مولکولی نیز با بیان بالا هماهنگی دارد. ساختمان فقط در تعداد الکترون‌ها در اوربیتال مولکولی π متفاوت هستند که یک گره در کربن میانی دارد؛ بنابراین کمبود یا دانسیته اضافی الکترون در این موقعیت دیده نمی‌شود. نقشه‌های پتانسیل الکترواستاتیکی سه سیستم ۲- پروپیل، ماهیت غیرمستقر آنها را نشان می‌دهد. به‌خصوص در کاتیون و آنیون تا حدی دانسیته نسبی بار بیشتری را در کربن‌های انتهایی مشاهده می‌کنید. به‌خاطر داشته باشید که این نقشه‌ها، تمام الکترون‌های واقع در تمام اوربیتال‌های σ و π را در بر می‌گیرد.



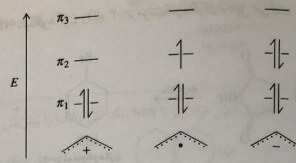
شکل ۱-۱۴ سه اوربیتال مولکولی π پروپیل (آیل) حاصل از تقویت سه اوربیتال P مجزا

توزیع چگالی جزئی الکترون در سیستم ۲- پروپیل (آیل)



(به شکل ۱-۱۴ ضمیمه رنگی ابتدای این فصل نیز رجوع شود.)

شکل ۱۴-۳ اصل آفای برای بر کردن اوربیتال‌های مولکولی π در کاتیون رادیکال و آنیون π -پروپیل (آلیل) در هر حالت انرژی کل الکترون‌های π کمتر از سه اوربیتال p مجزا (هموشانی نکرده) است. خاصیت جزئی کاتیون، رادیکال و با آنیون در کربن انتهایی وجود دارد که نتیجه مستقر بودن لوب‌ها در اوربیتال مولکولی π است.



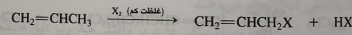
به‌طور خلاصه، آنیون‌ها، کاتیون‌ها و رادیکال‌های آلیلی به‌طور غیرعادی پایدارند. با بیان لوئیس، این پایداری به‌سادگی با ساختمان‌های رزونانسی توجیه می‌شود. از نظر اوربیتال مولکولی، سه اوربیتال همپوشانی‌کننده p تشکیل سه اوربیتال مولکولی جدید می‌دهند: یکی با تراز انرژی پایین‌تر از تراز p ، یکی هم تراز با p و سومی در تراز بالاتر. نظر به اینکه فقط دو اوربیتال مولکولی با تراز انرژی پایین‌تر توسط الکترون اشغال می‌شوند، انرژی کل سیستم کمتر است.

۲-۱۴ هالوژناسیون رادیکالی آلیل

نتیجه غیرمستقر بودن این است که حد واسط آلیلی پایدار شده توسط رزونانس می‌تواند در واکنش‌های مولکول‌های غیراشباع شرکت نماید. برای مثال، گرچه هالوژن‌ها می‌توانند به آلکن‌ها اضافه شده و دی هالید مجاور بدهند (بخش ۱۲-۵)، ولی این واکنش در حضور هالوژن با غلظت کم، نتیجه متفاوت دارد. این شرایط، مکانیسم رادیکال زنجیری را ترجیح می‌دهد و به استخلاف رادیکالی آلیلی* منجر می‌شوند.

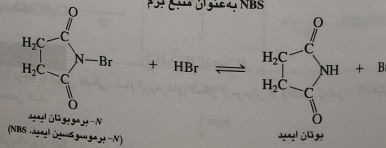


هالوژناسیون رادیکالی آلیلی



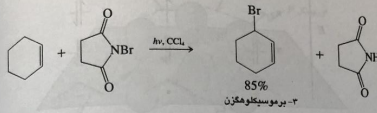
واکنشگری که غالباً در آزمایشگاه برای برمیناسیون آلیلی به‌کار می‌رود N -برموپوتان ایمید (N -برموسوکسین ایمید NBS، بخش ۳-۸) به‌صورت محلول در تتراکلرومتان است. این ترکیب تقریباً در CCl_4 نامحلول است و منبع یکتواخت مقدار بسیار کم برم حاصل از واکنش مقدار جزئی هیلروژن برمید با آن می‌باشد.

NBS به‌عنوان منبع برم

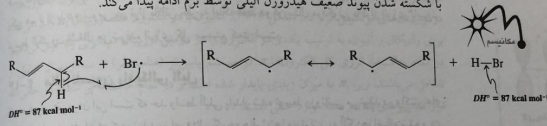


* توضیح این تفسیر به جزئیات آنالیز سینتیکی نیارمند است که خارج از بحث این کتاب است. کافی است که ذکر نمود در غلظت کم برم واکنش، واکنش‌پذیر است و استخلاف برنده است.

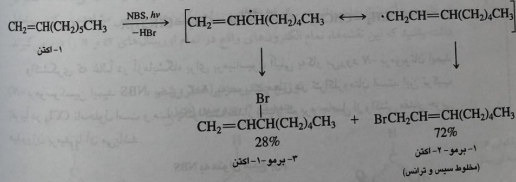
به عنوان مثال، NBS سیلوکس‌ها را به ۳-بروسیلوگوان تبدیل می‌کند.



برم یا آلکن توسط مکانیسم زنجیر رادیکالی (بخش ۳-۴) واکنش می‌دهد. این فرایند با نور یا مقدار جزئی آغازکننده رادیکال، که باعث تفکیک برم به اتم برم می‌شود، شروع می‌گردد. واکنش زنجیری با شکسته شدن پیوند ضعیف هیدروژن آلیلی توسط برم ادامه پیدا می‌کند.



سپس رادیکال پایدار شده با رزونانس در هریک از دو سر سیستم آلیلی با Br_2 واکنش می‌دهد و آلیل برمید و Br^\bullet تشکیل می‌دهد، که واکنش زنجیری را ادامه می‌دهد. بنابراین آلکن‌هایی که رادیکال‌های نامتقارن آلیلی تشکیل می‌دهند، در واکنش با NBS مخلوط محصولات را تولید می‌کنند. برای مثال:

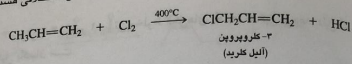


تدوین ۱-۱۴

بدون توجه به شیمی فضایی، تمام ایزومرهای ممکن برم‌هیتن از واکنش ترانس-۲-هیتن با NBS را مشخص کنید.

کلریناسیون آلیلی در صنعت مهم است زیرا کلر نسبتاً ارزان می‌باشد. برای مثال، ۳-کلرو-پروپین (آلیل کلرید) به صورت تجاری از کلریناسیون پروپین در فاز گازی در 400°C تولید می‌شود. این یک ماده اولیه برای تهیه رزین، اپوکسی و سایر فرآورده‌های مفید است.

۳-۱۲ واکنش استخلاfi هسته‌نوست در هالیدهای آلیلی: S_N1 و S_N2 ۷۲۱



تجزیه ۱۴-۲

محصول حاصل از برمیناسیون آلیلی مواد زیر با NBS (یک اکی ولان) را پیش‌بینی کنید.



تجزیه بیوشیمیایی مولکول‌های غیراشباع غالباً از طریق شدن هیدروژن آلیلی توسط ترکیب‌های آکسیژن‌دار صورت می‌گیرد. این فرایندها را در بخش ۹-۲۲ مطالعه خواهیم کرد.

به‌طور خلاصه: در شرایط رادیکالی، آلکن‌ها با پیوند آلیلی، در واکنش‌های هالوژناسیون آلیلی شرکت می‌کنند. واکنشگر خوب برای برمیناسیون آلیلی، N-برمیوتان ایمید (N-برموسوکسین ایمید، NBS) است.

۳-۱۴ واکنش استخلاfi هسته‌دوست در هالیدهای آلیلی: S_N1 و S_N2

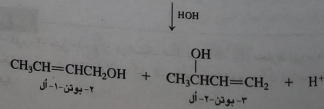
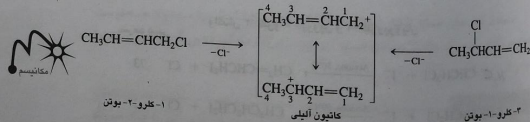
همان‌طور که مثال ۳-۳ کلروپروپین در بخش ۱۴-۱ نشان می‌دهد، آلیل هالیدها به‌آسانی تفکیک شده و کاتیون‌های آیل تولید می‌کنند. این کاتیون‌ها با واکنش S_N1 توسط هسته‌دوست‌ها به‌دام می‌افتند. آیل هالیدها به‌آسانی با فرآیند S_N2 نیز واکنش می‌دهند.

آیل هالیدها واکنش S_N1 انجام می‌دهند

تفکیک آسان هالیدهای آلیلی نتایج مهم شیمیایی دارد. در واکنش هیدرولیز آیل هالیدهای مختلف و تفکیک آنها به کاتیون‌های آیل یکسان، محصول‌های یکسانی تولید می‌شوند. برای مثال، هیدرولیز



هیدرولیز آیل کلریدهای ایزومر



۱- کلرو-۲-بوتن یا ۳-کلرو-۱-بوتن مخلوط الکل‌های یکسان تشکیل می‌دهد. دلیل آن حد واسط کاتیون آلیل یکسان است.

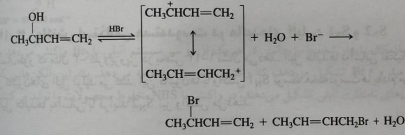
تشریح ۱۴-۳

هیدرولیز (R)-۳-کلرو-۱-بوتن عمدتاً الکل‌های راسمیک می‌دهد. توضیح دهید. (راهشما: بخش ۳-۷ را مرور کنید).

تشریح ۱۴-۴

واکنش ۳-بوتن-۲-آل با هیدروژن برمید سرد، ۱-برمو-۲-بوتن و ۳-برمو-۱-بوتن ایجاد می‌کند. از طریق مکانیسم توضیح دهید.

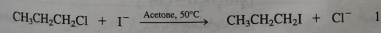
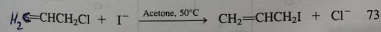
حل تمرین از بخش ۹-۲ به‌خاطر دارید که الکل‌ها در حضور اسیدهای قوی پروتون‌دار شده و با توجه به ساختار یون اکسونیوم می‌توانند از طریق فرایندهای S_N1 یا S_N2 واکنش دهند. در اینجا یک نوع دوم آللی داریم. لذا، خارج شدن آب از یون اکسونیوم سریع می‌باشد و کاتیون آلیل پایدار از طریق رزونانس تشکیل می‌دهد. یون برمید می‌تواند کاتیون حاصل را از هر دو سر به دام اندازد و ترکیب‌های زیر را ایجاد کند.



آللیل هالیدها می‌توانند در واکنش‌های S_N2 نیز شرکت کنند

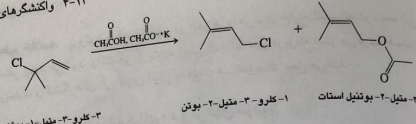
واکنش‌های S_N2 در هالیدهای آلیلی با نوکلئوفیل‌های خوب (بخش ۶-۸) از هالوآلکان‌های اشباع سریع‌ترند. همپوشانی بین پیوند دوگانه و اوربیتال p در حالت گذار واکنش استخلافی (بخش ۶-۳)، آن را پایدارتر می‌کند و لذا سد فعال‌سازی پایین‌تری دارد.

واکنش ۳-کلرو-۱-بروپن و ۱-کلروپروپان



تشریح ۱۴-۵

سالولیز ۳-کلرو-۲-متیل-۱-بوتن در استیک اسید در 25°C ابتدا مخلوط ایزومرهای کلردار و کمی استات تشکیل می‌دهد. در زمان طولانی، آللیل کلرید مصرف شده و استات تنها محصول است. نتیجه را توضیح دهید.



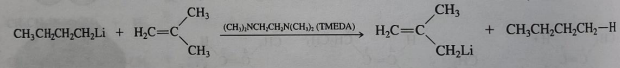
۱- کلرو-۳-متیل-۲-بوتن ۲- بوتن ۳- متیل-۲-بوتنیل استات

به‌طور خلاصه، هالیدهای آلیلی در واکنش‌های S_N1 و S_N2 شرکت می‌کنند. واسط کاتیون آلیلی را می‌توان توسط هسته‌دوست‌ها، در هر دو پایانه آن به دام انداخت که به مخلوطی از محصولات در سیستم‌های نامتقارن، منجر می‌شود. با هسته‌دوست‌های خوب، در مقایسه با آلکیل هالیدهای اشباع، هالیدهای آلیلی مربوطه سریع‌تر در واکنش S_N2 شرکت می‌کنند.

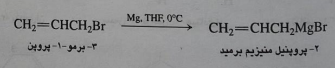
۴-۱۴ واکنش‌های آلی فلزی آلیلی: هسته‌دوست‌های سه‌گزینه مفید

به‌دلیل پایداری نسبی آنیون کربن مزدوج حاصل از حذف پروتون، پروبن از پروبان اسیدی‌تر است. بنابراین واکنش‌های آلیلی لیتم را می‌توان از مشتقات پروبن با حذف پروتون توسط آلکیل لیتم تولید کرد. این فرایند با حلال سلواته‌کننده خوب N,N',N'',N''' -تترامتیل اتان-۲،۱-دی آمین (تترا-متیل اتیلن دی آمین، TMEDA) تسریع می‌شود.

حذف پروتون آلیلی



راه دیگر برای تهیه ترکیب آلی فلزی آلیلی، تشکیل گرینارد است. برای مثال:

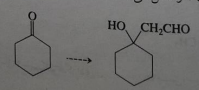


۲- پروپنیل منیزیم برمید ۳- برومو-۱-پروپن

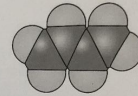
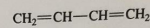
مانند ترکیب‌های مشابه آلکیل (بخش ۸-۸)، آلیل لیتم واکنشگر گرینارد به‌عنوان هسته‌دوست عمل می‌کنند. این یک واکنش مفیدی است، زیرا پیوند دوگانه محکم، تبدیل گروه عاملی بیشتر را میسر می‌سازد (فصل ۱۲).

تشریح ۴-۱۴

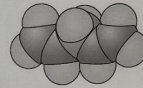
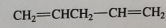
تبدیل زیر با حداقل مراحل چگونه انجام می‌شود؟ (راهنمایی: ترکیبات آلی فلزی آلیلی به همان صورت معرف‌های آلی فلزی، یا کتون‌ها واکنش می‌دهند.)



ساده‌ترین دی‌ان‌های مزدوج و غیرمزدوج



۳-۱- پیوندی‌ان (مزدوج)



۳-۱- پیوندی‌ان (غیرمزدوج)



۲-۱- پروپی‌دی‌ان (ان)

(به شکل ۲-۱۲ ضمیمه رنگی ابتدای این فصل نیز رجوع شود.)

به‌طور خلاصه، پروتون موقعیت آلیلی در آلکن‌ها را می‌توان خارج نمود، که در نتیجه آنیون غیر-مستقر ایجاد می‌شود. واکنشگر گرینارد آلیلی از هالیدهای مربوطه سنتز می‌گردد. همانند آلکیل گرینارد، واکنشگرهای آلی فلزی آلیلی به‌عنوان هسته‌دوست عمل می‌کنند.

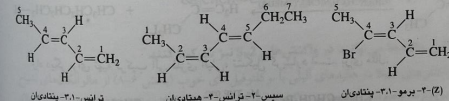
۵-۱۴ دو پیوند دوگانه مجاور: دی‌ان‌های مزدوج

نتایج اجمالی غیرمستقر بودن الکترون بر روی سه اتم را مشاهده کردیم. در اینجا یک قدم فراتر می‌رویم و اضافه کردن یک اوربیتال p دیگر را بررسی می‌کنیم، که نتیجه آن دو پیوند دوگانه مرتبط به هم می‌باشد. یک دی‌ان مزدوج (conjugation در لاتین، یعنی متحد)، در این ترکیب‌ها، غیرمستقر بودن باعث پایداری می‌شود، که از طریق گرمای هیدروژناسیون اندازه‌گیری شده است. این اثر در ساختمان الکترونی و مولکولی و خواص شیمیایی آنها منعکس می‌شود.

هیدروکربن‌ها با پیوند دوگانه دی‌ان نامیده می‌شوند

دی‌ان‌های مزدوج را باید از ایزومرهای غیرمزدوج، که در آنها دو پیوند دوگانه به‌وسیله یک کربن اشباع از هم جدا شده‌اند و آن‌ها (یا دی‌ان همجوار) که در آنها پیوندهای π در یک کربن هیبرید sp مشترک هستند و برهم عمود می‌باشند، تشخیص داد (شکل ۴-۱۴).

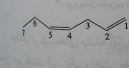
نام دی‌ان‌های مزدوج و غیرمزدوج از آلکن‌ها مشتق می‌شوند. طولانی‌ترین زنجیر شامل هر دو پیوند دوگانه را مشخص و سپس شماره‌گذاری می‌کنیم تا محل گروه‌های عاملی و استخلاف‌ها تعیین گردد. در صورت لزوم پیشوند سیس-ترانس یا E و Z را برای تعیین شکل هندسی اطراف پیوند دوگانه به‌کار می‌بریم. دی‌ان‌های حلقوی نیز به همین صورت نامگذاری می‌شوند.



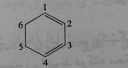
۳-۱- فنلن-۳-۱- پیوندی‌ان

سیس-۲-۲- ترانس-۳- هپتادی‌ان

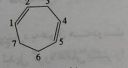
۲-۲- پرومو-۳-۱- پیوندی‌ان



سیس-۳-۱- هپتادی‌ان (یک دی‌ان غیرمزدوج)



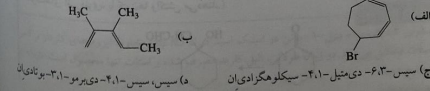
۳-۱- سیکلوهگزادی‌ان



۳-۱- سیکلوهپتادی‌ان (یک دی‌ان حلقوی غیرمزدوج)

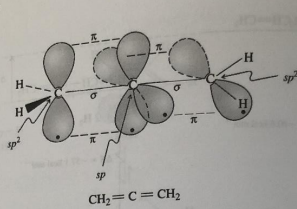
تمرین ۷-۱۴

ترکیب‌های زیر را نامگذاری و با ساختمان آنها را رسم کنید.



(ب) سیس، سیس-۲-۱- دی‌پرومو-۳-۱- پیوندی‌ان

(ج) سیس-۶-۳- دی‌متیل-۳-۱- سیکلوهگزادی‌ان

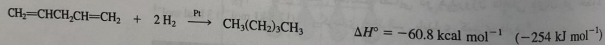
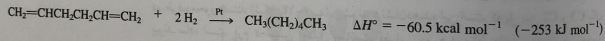
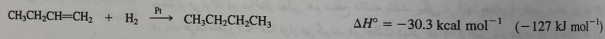


شکل ۱۴-۴ دو پیوند π در آن در یک کربن مشترک هستند و عمود بر یکدیگر می‌باشند.

دیان‌های مزدوج پایدارتر از دیان‌های غیرمزدوج هستند

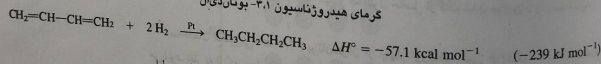
در بخش قبل دیدیم که غیرمستقر بودن الکترون، سیستم آلیلی را به‌طور محسوسی پایدار می‌کند. آیا دیان‌های مجاور هم همین خصیلت را دارند؟ در این صورت، بایستی در گرمای هیدروژناسیون آنها آشکار شود. می‌دانیم که گرمای هیدروژناسیون آلکن انتهایی (مانند ۱-هگزن) در حدود $-30 \text{ kcal mol}^{-1}$ است (بخش ۷-۱۱ را ببینید). ترکیبی با پیوند دوگانه که با هم برهمکنش ندارند باید گرمای هیدروژناسیونی، تقریباً دو برابر آن، یعنی حدود $-60 \text{ kcal mol}^{-1}$ داشته باشد. در حقیقت هیدروژناسیون ۵،۱-هگزادیان یا ۴،۱-پنتادیان در همین حدود انرژی آزاد می‌کند.

گرمای هیدروژناسیون دیان‌های غیرمزدوج آنکها



همین آزمایش با دیان مزدوج ۳،۱-بوتان‌دیان، انرژی کمتری آزاد می‌نماید.

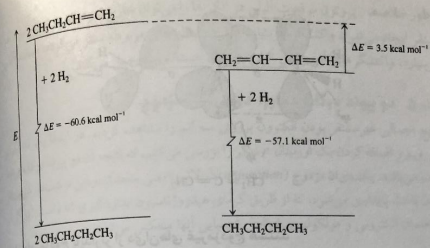
گرمای هیدروژناسیون ۳،۱-بوتان‌دیان



اختلاف در گرمای هیدروژناسیون حدود $-3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (-15 kJ mol^{-1}) است، که به‌دلیل پایداری برهمکنش بین دو پیوند دوگانه است که در شکل ۵-۱۴ نشان داده شده است.

تمرین ۸-۱۴

گرمای هیدروژناسیون ترانس-۳،۱-پنتان‌دیان $-54.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ است، که $6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ کمتر از ۴،۱-پنتان‌دیان و حتی کمتر از مقدار رزوانس ۳،۱-بوتان‌دیان می‌باشد. توضیح دهید (وجه: بخش ۹-۱۱ را ببینید).



شکل ۱۴-۵ گرمای هیدروژناسیون پایداری یک مول ۳،۱-بوتان‌ان (دی‌ان مزدوج ترمنیال) را نسبت به دو مول ۱-بوتن (یک الکنی ترمنیال) مشخص می‌سازد. اختلاف حدود $3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ است که مربوط به پایداری دی‌ان مزدوج است (برای اینکه دو فرایند از نظر انرژی قابل مقایسه باشند محتوای گرمایی یک مولکول بوتان به گرمای هیدروژناسیون دی‌ان اضافه می‌شود).

مزدوج بودن پیوند دوگانه در ۳،۱-بوتان‌دی‌ان از همپوشانی پیوندهای pi نتیجه می‌شود

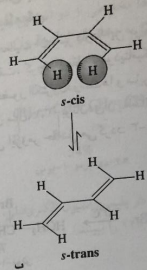
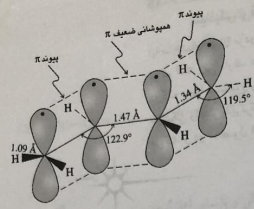
برهمکنش دو پیوند دوگانه در ۳،۱-بوتان‌دی‌ان چگونه است؟ جواب را می‌توان در موازی بودن سیستم‌های π آنها جستجو کرد. آرایشی که همپوشانی اوربیتال‌های p در $C2$ و $C3$ را امکان‌پذیر می‌سازد (شکل ۱۴-۶ الف). گرچه این همپوشانی ضعیف است ولی در حدود چند kcal mol^{-1} است علاوه بر افزایش پایداری دی‌ان، این برهمکنش نیز در چرخش حول پیوند ساده مانع ایجاد می‌کند، که در حدود 6 kcal mol^{-1} (25 kJ mol^{-1}) است. بررسی مدل شیمیایی نشان می‌دهد که مولکول می‌تواند دو ساختار نهایی هم سطح داشته باشد. یکی از آنها به نام $s-s$ پیوند π در یک طرف محور $C2-C3$ قرار می‌گیرند. در حالت دیگر که $s-p$ ترانس نام دارد، پیوندهای π در دو طرف محور هستند (شکل ۱۴-۶ ب). پیشوند s نشان‌دهنده این است که بل بین $C2$ و $C3$ یک پیوند ساده است. فرم $s-p$ به دلیل مانع فضایی دو هیدروژن داخلی دی‌ان در حدود 3 kcal mol^{-1} (12.5 kJ mol^{-1}) از بیکربندی $s-p$ ترانس پایداری کمتری دارد.*

تئورین ۱۴-۹

انرژی تمکیک پیوند $C-H$ مرکز در ۳،۱-بوتان‌دی‌ان فقط 77 kcal mol^{-1} است، توضیح دهید (ارزشهای بخش‌های ۱-۱۴ و ۲-۱۴ را ملاحظه کنید و محصول حاصل از کنده شدن هیدروژن را رسم کنید).

ساختار الکترونی $\pi=3,1$ -بوتان‌دی‌ان از چهار اوربیتال اتمی p (شکل ۱۴-۷) ساخته می‌شود. نظر به اینکه چهار الکترون π فقط دو تراز پیوندی را اشغال می‌کنند، انرژی سیستم کمتر از چهار اوربیتال p بدون همپوشانی است (شکل ۱۴-۷).

به‌طور خلاصه، دی‌ان‌ها را براساس قواعد معمولی الکن‌ها نامگذاری می‌کنند. دی‌ان‌های مزدوج پایدارتر از دی‌ان‌هایی با پیوند دوگانه مجزا هستند. این پایداری با گرمای هیدروژناسیون آنها اندازه‌گیری می‌شود. انرژی بیکربندی $s-p$ خیلی نزدیک به بیکربندی غیرمسطح است که در آن دو پیوند دوگانه نسبت به یکدیگر گجج هستند (بخش ۷-۲). اینکه بیکربندی $s-p$ میس یا گجج پایدارترند، مسئله‌ای مورد اختلاف است.

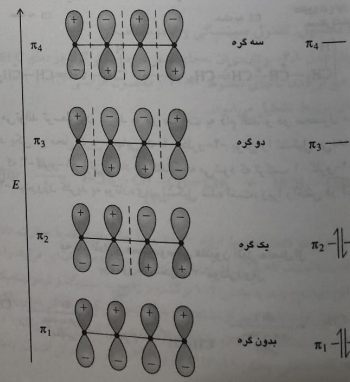


$\Delta H^\circ = -2.8 \text{ kcal mol}^{-1} (-12 \text{ kJ mol}^{-1})$

الف شکل ۱۴-۶ ساختار ۳.۱

بوتان‌دیان پیوند مرکزی از پیوند اکس‌ها کوتاه‌تر است (۱.۵۴ Å) برای پیوند C-C در بوتان. اوربیتال‌های p بصورت موازی در صفحه مولکول قرار گرفته‌اند و یک ریبند موازی برهمکنش کننده را تشکیل می‌دهند. (ب) بوتان‌دیان بصورت دو بگریختی مسطح وجود دارد. فرم -سیس به‌علت نزدیکی بودن دو هیدروژن داخلی، ممانعت فضایی دارد.

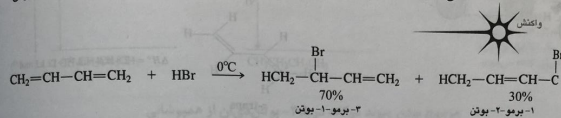
می‌شود و اختلاف آن انرژی رزونانس است. مزدوج بودن پیوند دوگانه در ساختار مولکولی ۳.۱- بوتان‌دیان دیده می‌شود. پیوند کربن-کربن مرکزی نسبتاً کوتاه‌تر است و ممانعت چرخش حول پیوند در حدود $6 \text{ kcal mol}^{-1} (25 \text{ kJ mol}^{-1})$ است. اختلاف انرژی دو چرخنده s-ترانس سیس در حدود $3 \text{ kcal mol}^{-1} (12.5 \text{ kJ mol}^{-1})$ می‌باشد. تصویر اوربیتال مولکولی سیستم ۳.۱- بوتان‌دیان، دو اوربیتال پیوندی و دو اوربیتال ضدپیوندی را نشان می‌دهد. چهار الکترون π دو تراز اوربیتال پیوندی قرار دارند.



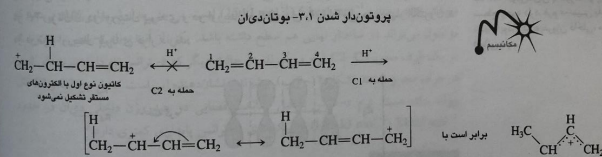
شکل ۱۴-۷ تصویر اوربیتال مولکولی - π - ۳.۱- بوتان‌دیان. چهار الکترون π در تراز پایین‌تر اوربیتال پیوندی π (π_1 و π_2) قرار دارند.

۶-۱۴ حمله الکترون‌دوستی به دیان مزدوج: کنترل سینتیکی و ترمودینامیکی

آیا ساختمان دیان مزدوج در فعالیت آن تأثیر دارد؟ این مولکول‌ها به دلیل حضور الکترون‌های π تراکم الکترونی دارند. در حقیقت، گرچه از نظر ترمودینامیکی پایدارتر از دیان‌های با پیوندهای دوگانه مجزا هستند، ولی در حضور الکترون‌دوست‌ها و سایر واکنشگرها، دیان‌های مزدوج از نظر سینتیکی واکنش‌پذیرترند. برای مثال، ۳،۱- بوتان‌دیان به آسانی یک مول گاز هیدروژن برمی‌دزد می‌کند و دو محصول افزایشی ایزومر حاصل می‌گردد: ۳- برمو-۱- بوتن و ۱- برمو-۲- بوتن.

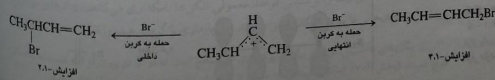


تشکیل اولین محصول براساس شیمی آلکن‌ها به راحتی قابل درک است، و نتیجه افزایش مارکونیکوف به یک پیوند دوگانه است ولی در مورد دومین محصول چه می‌توان گفت؟ مکانیسم تشکیل ۱- کلرو-۲- بوتن با پروتون‌دار شدن اولیه در Cl صورت می‌گیرد و از نظر ترمودینامیکی، کربوکاتیون پایدارتر آلیلی را ایجاد می‌نماید:

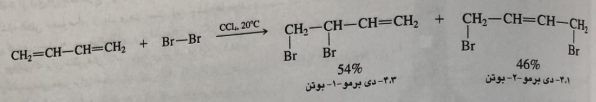


این کاتیون می‌تواند توسط یون کلرید به دو صورت به دام افتد و دو محصول مشاهده شده را تشکیل دهد. یکی در محل کربن انتهایی که ۱- کلرو-۲- بوتن را تشکیل می‌دهد، و دیگری به کربن داخلی که ۳- کلرو-۱- بوتن ایجاد می‌کند. گفته می‌شود که ترکیب ۱- کلرو-۲- بوتن از طریق افزایش ۲،۱- هیدروژن کلرید به بوتان‌دیان تشکیل شده است، زیرا واکنش در Cl و C4 دیان

به دام افتادگی هسته‌دوستی کاتیون آلیل حاصل از پروتون‌دار شدن ۳،۱- بوتان‌دیان



اولیه انجام گرفته است. محصول دیگر از طریق افزایش عادی ۲،۱- حاصل شده است. اغلب افزایش‌های الکترون‌دوست به دیان‌ها مخلوطی از دو افزایش را تولید می‌کنند. اغلب واکنش‌های افزایشی الکتروفیلی به مخلوطی از محصولات، حاصل از دو الگوی افزایش، منجر می‌شود.



دیان‌های مزدوج به‌عنوان مونمر در پلیمریزاسیون الکتروفیلی، رادیکالی و یا سایر آغازگرها نیز عمل می‌کنند (بخش ۱۲-۱۳ و ۱۲-۱۴ را ببینید).

تمرین ۱۰-۱۴

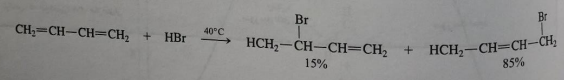
دیان‌های مزدوج را می‌توان با روش‌های مشابه در تهیه الکن‌های عادی، تهیه کرد. سنتزی برای تهیه الف) ۳،۲-دی‌متیل‌بوتادیان از ۳،۲-دی‌متیل ۴،۱-بوتان‌دیول ب) ۳،۱-سیکلوهگزان‌دیان از سیکلو-هگزان ارائه دهید.

تمرین ۱۱-۱۴

محصول افزایش-۲،۱ و افزایش-۴،۱ الف) HBr و ب) DBr به ۳،۱-سیکلوهگزان‌دیان را بنویسید. چه مورد غیرعادی در محصول افزایش-۲،۱ و افزایش-۴،۱ HX به ۳،۱-دیان‌های حلقوی ساده وجود دارد؟

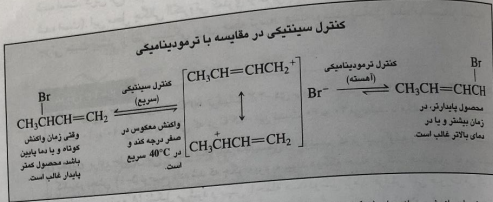
تغییر نسبت محصول: کنترل سینتیکی و ترمودینامیکی

اگر هیدروبرم‌دار شدن ۳،۱-بوتان‌دیان به‌جای صفر درجه سانتی‌گراد در دمای ۴۰°C انجام شود، تغییر جالبی رخ می‌دهد: به‌جای مخلوط ۷۰:۳۰ از محصول افزایش ۲،۱- و ۳،۱- نسبت ۱۵:۸۵ از بزموتن‌های مربوط تشکیل می‌شود:

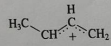
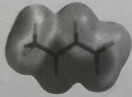


این نسبت نیز با حرارت دادن مخلوط اولیه ۷۰:۳۰ و یا جالب‌تر اینکه با حرارت دادن هریک از ایزومرهای خالص، به نسبت ۱۵:۸۵ از دو ایزومر می‌رسیم. چگونه می‌توان این فرایند را توضیح داد؟ برای فهم این موضوع باید به بخش ۱-۲ برگشته و راجع به سینتیک و ترمودینامیک یا سرعت تعادلی حاکم بر واکنش‌ها مطالعه کنیم. از مشاهدات خود نتیجه می‌گیریم که در دمای بالاتر دو ایزومر در تعادل هستند و نسبت، منعکس‌کننده پایداری ترمودینامیکی نسبی آنها می‌باشد: ۱-برمو-۲-بوتن (با پیوند دوگانه داخلی، بخش ۱۱-۷) پایدارتر از ۳-برمو-۱-بوتن است. به‌طور کلی در

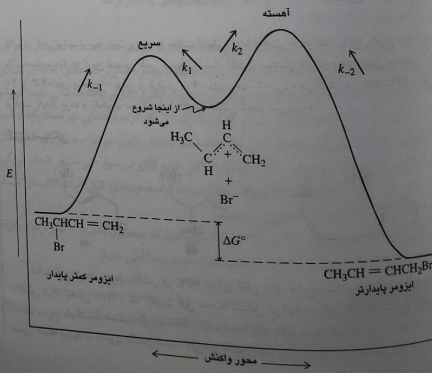
۶-۱۴ حمله الکترون دوستی به دیان مزدوج: کنترل... ۷۳۱
 می شود. به طور کلی واکنشی که نسبت محصولات ایجاد شده سرعت تشکیل آنها را منعکس می کند
 (یعنی ارتفاع نسبی سد انرژی فعال سازی)، کنترل سینتیکی نامیده می شود. این مورد در هیدروبرمار
 شدن ۳،۱- بوتان دیان در صفر درجه اتفاق می افتد.



شماره انرژی پتانسیل (شکل ۱۴-۸) نشان می دهد که سد انرژی فعال سازی مربوط به تشکیل
 محصول کمتر پایدار (سرعت k_1 بزرگتر) پایین تر از مورد مربوط به محصول پایدارتر است
 (سرعت k_2 کوچکتر). ماهیت اساسی این واکنش برگشت پذیری مرحله سینتیکی (سرعت k_1)
 در به دام انداختن کاتیون حد واسط است. در 0°C ترکیب کمتر پایدار سینتیکی ۳-برمو-۱-بوتن
 محصول اصلی است، زیرا واکنش معکوس آن نسبتاً کند است. در 40°C این ترکیب در تعادل
 سریع با کاتیون اولیه بوده و در نهایت ۱-برمو-۲-بوتن پایدارتر تشکیل می شود.
 چرا ترکیب کمتر پایدار انرژی فعال سازی کوتاهتری دارد؟ حمله هسته دوست (برمید در این
 مورد) به C3 سریع تر است (کربن با استخلاف بیشتر)، وقتی HBr کربن انتهایی دیان را پروتون دار



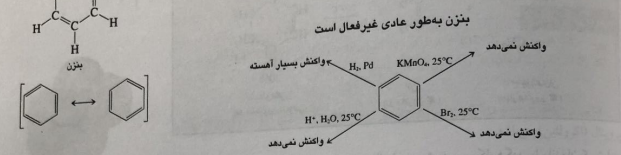
۱- متیل-۲- پروپیل کاتیون
 (به شکل ۱۴-۳ ضمیمه رنگی ابتدای این
 فصل نیز رجوع شود)



شکل ۱۴-۸ مقایسه کنترل سینتیکی
 (سمت چپ) با کنترل ترمودینامیکی
 (سمت راست) در واکنش ۱- متیل-
 پروپیل با یون برمید (وسط)

۸-۱۴ **تبدیل‌های ویژه دی‌ان‌ها: واکنش حلقه‌زایی دیلز-آلدر** ۷۳۵

ترمودینامیکی و سینتیکی پایدار است. این پایداری به دلیل ساختمان الکترونی خاص آن می‌باشد (فصل ۱۵ را ببینید). غیرعادی بودن پایداری بنزن را می‌توان به ساختمان‌های رزونانسی آن نسبت داد. دو ساختار یکسان برای آن وجود دارد. بنزن به آسانی در واکنش‌های رزونانسی آن نسبت سیستم‌های غیراشباع، مانند هیدروژناسیون کاتالیتیکی، ترکیب با آب، هالوژناسیون و اکسیداسیون، شرکت نمی‌کند. در حقیقت به دلیل فعالیت کم بنزن، می‌توان آن را به‌عنوان حلال در واکنش‌های آلی به‌کار برد.



در فصل بعد، خواهیم دید که فعالیت بسیار کم بنزن به تعداد الکترون‌های π موجود در حلقه مزدوج (شش) مربوط می‌شود. بخش بعدی واکنشی را معرفی می‌کند که به دلیل حالت گذار با هم-پوشانی شش الکترون به‌صورت حلقه، انجام می‌گیرد.

به‌طور خلاصه، سیستم‌های مزدوج بسط‌یافته غیرحلقوی، به دلیل وجود موقعیت‌های متعدد برای حمله به واکنشگرها و سهولت تشکیل حدواسط با الکترون‌های غیرمستقر، فعال هستند. برعکس سیستم سیکلوهگزانتریان، بنزن، به‌طور غیرعادی غیرفعال است.

۸-۱۴ تبدیل‌های ویژه دی‌ان‌ها: واکنش حلقه‌زایی دیلز-آلدر

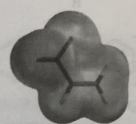
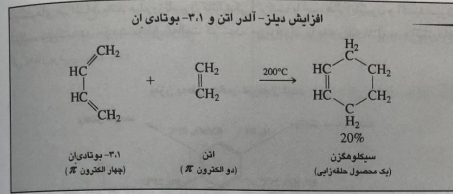
پیوندهای دوگانه علاوه بر واکنش‌های معمولی آلکن‌ها، مانند افزایش الکترون‌دوست، در واکنش‌های دیگری نیز شرکت می‌کنند. این بخش فرآیندی را توضیح می‌دهد که در آن دی‌ان مزدوج با آلکن ترکیب شده و سیکلوهگزن استخلاف‌دار تشکیل می‌دهد. در این تبدیل که به حلقه‌زایی دیلز-آلدر معروف است، هسته‌های انتهایی دی‌ان به پیوند دوگانه آلکن اضافه می‌شود و حلقه تشکیل می‌دهد. پیوندهای جدید هم‌زمان و به‌صورت فضاویژه تشکیل می‌شوند.

حلقه‌زایی دی‌ان‌ها با آلکن‌ها سیکلوهگزن می‌دهد

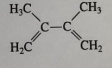
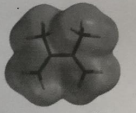
وقتی مخلوط ۳:۱ بوتان‌دی‌ان و اتن در فاز گازی حرارت داده شوند، واکنش جالبی انجام شده و با ایجاد هم‌زمان دو پیوند جدید، سیکلوهگزن تشکیل می‌گردد. این ساده‌ترین مثال از واکنش دیلز-آلدر است که در آن دی‌ان مزدوج به آلکن اضافه شده و مشتق سیکلوهگزن حاصل می‌شود. واکنش دیلز-آلدر یک حالت خاص از واکنش‌های حلقه‌زایی بین سیستم‌های π است. در واکنش

* پروفیسور اتی. پی. ایچ. دیلز (۱۸۷۶-۱۹۵۴) دانشگاه کیل آلمان، جایزه نوبل شیمی، ۱۹۵۰ پروفیسور کورت آلدر (۱۹۰۲-۱۹۵۸) دانشگاه کلن آلمان، جایزه نوبل شیمی، ۱۹۵۰

دیلز- آلدِر مجموعه‌ای از چهار اتم مزدوج حاوی چهار الکترون π، با یک پیوند دوگانه حاوی دو الکترون π واکنش می‌دهد و به این دلیل آن را واکنش حلقه‌زایی [۴+۲] می‌نامند.



۳،۳،۳-تری‌فلورو-۱-پروپین (اتن با کمبود الکترون)



۳،۳-دی‌متیل-۱،۳-بوتادین (دی‌ان با کمبود الکترون)

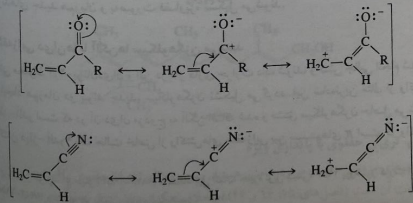
(به شکل ۴-۱۴ ضمیمه رنگی ابتدای این فصل نیز رجوع شود.)

این واکنش با بوتادی‌ان و اتن به خوبی انجام نمی‌شود و سیکلو هگزن با راندمان کم تولید می‌نماید. بهتر است از یک آلکن با کمبود الکترون و دی‌ان غنی از الکترون استفاده نمود. استخلاف گروه‌های الکترون‌کشنده در آلکن و گروه‌های الکترون‌دهنده در دی‌ان، جفت‌های بسیار خوبی برای واکنش ایجاد می‌نمایند.

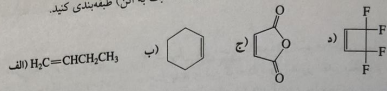
برای مثال گروه تری‌فلورو متیل از طریق اثر القایی (بخش ۸-۳)، به دلیل اتم‌های فلوئور بسیار الکترون‌گرا، کشته شده است. وجود این استخلاف در آلکن فعالیت دیلز- آلدِر را زیاد می‌کند. برعکس، وجود گروه‌های الکترون‌دهنده آلکیل به دلیل اثر کنژوگاسیون (بخش ۷-۵)، چگالی الکترونی دی‌ان را در واکنش دیلز- آلدِر افزایش می‌دهد.

دیگر استخلاف‌ها ممکن است توسط رزونانس با پیوند دوگانه برهمکنش کنند. برای مثال گروه‌های کرپونیل‌دار و نیتریل‌ها الکترون‌کشنده‌های خوبی هستند. پیوندهای دوگانه با این چنین استخلاف‌ها به دلیل شرکت در فرم‌های رزونانس، کمبود الکترون دارند و بار مثبت روی اتم کربن آلکن قرار دارد.

گروه‌هایی که توسط رزونانس کشنده الکترون هستند

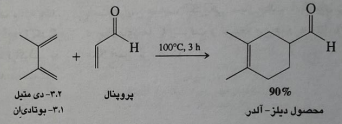


آلکن‌های زیر را به صورت کمبود الکترون، غنی از الکترون (نسبت به اتن) طبقه‌بندی کنید.

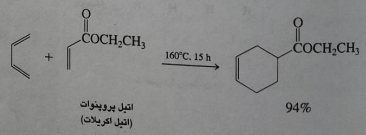


پیوند دوگانه در نیترواتن، $H_2C=CHNO_2$ کمبود الکترون دارد، متوکسی اتن $H_2C=CHOCH_3$ غنی از الکترون است. با ساختمان‌های رزونانسی توضیح دهید.

مثالی از جفت مناسب واکنش جهت حلقه‌زایی دیلز-آلدِر، آلدر، ۳،۲-دی متیل-۳،۱-بوتادیان و پروپنال (اکرولئین) می‌باشد.



پیوند دوگانه کربن-کربن در محصول حلقه‌زایی از الکترون غنی و ممانعت فضایی دارد. لذا در ادامه واکنش دیلز-آلدِر دیان، با پروپنال رقابت نمی‌کند. ۳،۱-بوتادیان بدون استخلاف به اندازه کافی غنی از الکترون است و می‌توان با آلکن‌هایی با کمبود الکترون در واکنش حلقه‌زایی شرکت کند.



در واکنش حلقه‌زایی، معمولاً اتن استخلاف‌دار را دیان‌دوست (دوست‌دار دیان، دی‌توفیل) می‌نامند. بسیاری از دیان‌ها و دیان‌دوست‌ها نام‌های متداول دارند، که این نام‌ها از کاربرد وسیع آنها در سنتز نشأت می‌گیرد (جدول ۱۴-۱).

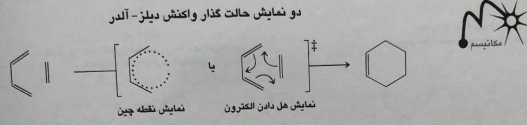


محصول حلقه‌زایی [۳+۲] تراسیانو اتن با الف) ۳،۱-بوتان دیان ب) سیکلوتتادیان و ج) ۲،۱-دی متیل سیکلوهگزان را رسم کنید.



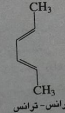



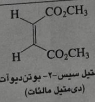
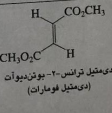

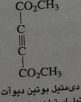


واکنش دیلز-آلدر از نوع هم‌زمانی است

واکنش دیلز-آلدر در یک مرحله صورت می‌گیرد. هر دو پیوند ساده کربن-کربن و پیوند جدید π هم‌زمان تشکیل می‌شوند، و در همان زمان سه پیوند π در مواد اولیه شکسته می‌شوند. همان‌طور که قبلاً گفته شد (بخش ۴-۶) واکنش‌های یک مرحله‌ای که در آن شکستن و تشکیل پیوند در یک زمان انجام می‌شود، هم‌زمانی نامیده می‌شوند. خصوصیت هم‌زمانی این تبدیل را می‌توان به دو صورت نمایش داد: با حلقه نقطه‌چین برای نشان دادن شش الکترون π غیرمستقر، یا با روش هل دادن الکترون. همان‌طور که همپوشانی شش الکترون حلقه بنزن را پایدار می‌کند (بخش ۱۴-۷)، فرایند دیلز-آلدر از چنین آرایشی در حالت گذار بهره‌مند می‌شود.

دو نمایش حالت گذار واکنش دیلز-آلدر



جدول ۱-۱۴ نمونه‌هایی از دیان و دیان‌دوست در واکنش دیلز-آلدر.

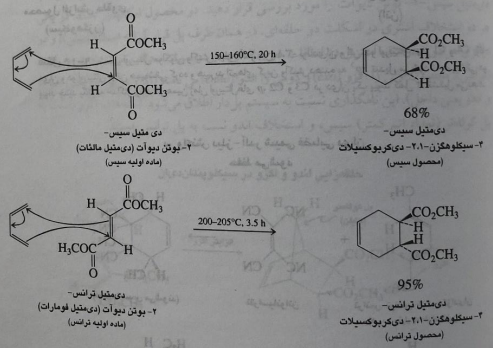
دی‌ان‌ها			
 ۳-۱ - بوتادیان	 ۳-۲ - متیل-بوتادیان	 ۳-۲ - ترانس-ترانس-هگزادیان	 ۳-۱ - سیکلوهگزادیان
دی‌انوفیل‌ها			
 تتراسیانواتن	 ۲-۱ - دی‌سیانوآتن	 دی‌متیل سیس-۲ - بوت‌دیوات (دی‌متیل مالئات)	 دی‌متیل ترانس-۲ - بوت‌دیوات (دی‌متیل فورمات)
 ۲ - بوت‌دی اوئیک انیدرید (مالئیک انیدرید)	 دی‌متیل بوت‌دیوات (دی‌متیل استیلن‌دی‌کربوکسیلات)	 پروئمال (آلدهید)	 متیل پروئوات (متیل آکریلوات)

نمایش اوربیتال مولکولی (شکل ۱۴-۹) به وضوح تشکیل پیوند از طریق همپوشانی اوربیتال‌های p دیان‌دوست‌ها با اوربیتال‌های p انتهایی دیان را نشان می‌دهد. در حالی که همپوشان این چهار کربن به sp^3 تبدیل می‌شود. دو اوربیتال p داخلی دیان پیوند جدید π را تشکیل می‌دهد.

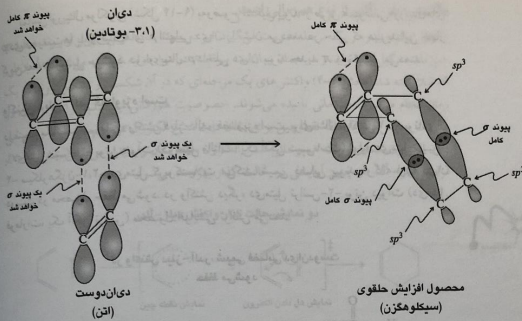
واکنش دیلز-آلدر فضاویژه است

در نتیجه مکانیسم هم‌زمانی، واکنش دیلز-آلدر فضاویژه است. برای مثال، واکنش ۳،۴- بوتادیان با دی‌متیل سیس-۲- بوتن دیوات (دی‌متیل مالئات، یک آلکن سیس است) تولید دی‌متیل سیس-۴- سیکلوهگزن-۲،۱- دی‌متیل کربوکسیلات می‌کند. شیمی فضایی پیوند دوگانه اولیه دیان دوست در محصول حفظ می‌شود. در واکنش دیگر، دی‌متیل ترانس-۲- بوتن دیوات (دی‌متیل فومارات، یک آلکن ترانس) محصول افزایشی ترانس می‌دهد.

در واکنش دیلز-آلدر، شیمی فضایی دیان‌دوست حفظ می‌شود

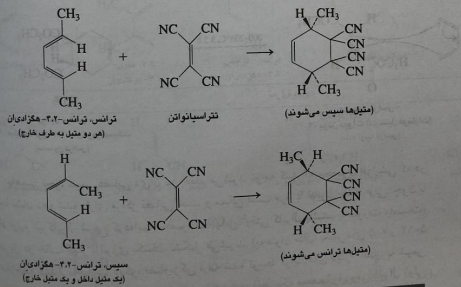


به همین نحو، شیمی فضایی دیان نیز حفظ می‌شود. توجه کنید که محصول افزایشی که در اینجا نشان داده شده دارای مراکز فضایی است و ممکن است مزو یا کایرال باشد. ولی، چون با مواد اولیه غیر کایرال شروع کرده‌ایم، محصولات نهایی، وقتی کایرال باشند، به صورت راسمات، از طریق دو حالت گذار با انرژی یکسان، تشکیل می‌شوند. (به عنوان مثال، بخش‌های ۵-۷ و ۱۲-۵ را ملاحظه کنید). به عبارت دیگر، فضاویژگی ارائه شده توسط فرایندهای دیلز-آلدر، به شیمی فضایی نسبی، نه مطلق، ارجاع داده می‌شوند. ما همیشه، فقط یک محصول ایزومر کایرال (ولی راسمیک) را نشان می‌دهیم؛ همان‌گونه که در افزایش حلقوی دی‌متیل ترانس-۲- بوتن دیوات (فوق) و سیس، ترانس-۴،۲- هگزا‌دی‌ان (زیر) ارائه گردیده است.



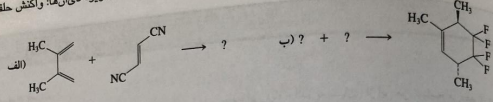
شکل ۹-۱۳ شمای اوربیتال مولکولی واکنش دیلز-آلدر بین ۳،۱-بوتادیان و اتن. دو اوربیتال m در C4 و C1 و دو اوربیتال m اتن همپوشانی کرده و هیبرید آمپهای کربن واکنش دهنده به sp³ تبدیل می‌شوند تا همپوشانی دو پیوند جدید بگفته به حداکثر برسد. در همین زمان اوربیتال‌های m، C2 و C3 در دیان یک پیوند کامل sigma تشکیل می‌دهند.

در واکنش دیلز-آلدر، شیمی فضایی دیان حفظ می‌شود



تصویر ۱۴-۱

ساختار محصول یا مواد اولیه را در واکنش‌های صفحه بعد بنویسید.



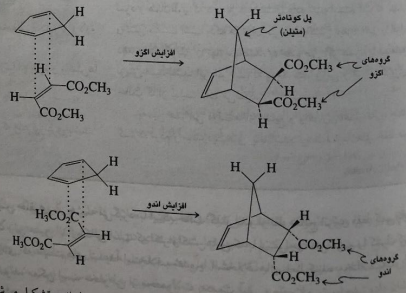
تقریباً ۱۳-۱۸

سیس، ترانس-۴،۲-هگزادیان به سختی در واکنش [۴+۲] شرکت می‌کند. ایزومر ترانس، ترانس بسیار سریع‌تر عمل می‌کند. [راهنمایی: واکنش دیلز-آلدر مستلزم ساختار «-سیس در دیان است (شکل ۱۴-۹ و ۱۴-۷ را ببینید).]

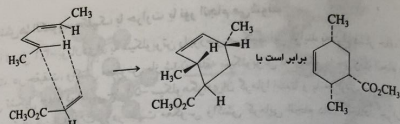
واکنش حلقه‌زایی دیلز-آلدر از قاعده endo تبعیت می‌کند

واکنش دیلز-آلدر نه فقط نسبت به الگوی استخلاف پیوندهای دوگانه در ماده اولیه فضاویژه است، بلکه جهت‌یابی مواد اولیه نسبت به یکدیگر نیز فضاویژه می‌باشد. واکنش ۳،۱-سیکلوپنتادیان با دی‌متیل سیس-۲-بوتن دیوات را مورد بررسی قرار دهید. دو محصول امکانپذیر است: در یکی هر دو استخلاف استری در اسکلت دو حلقه‌ای، در همان طرف پل قرار گرفته است (سیس)، و در دیگری هر دو استخلاف استری در اسکلت دو حلقه‌ای، در دو سمت مخالف نسبت به پل می‌باشند (ترانس). محصول اولی را **اکزو** (*exo*) و دومی را **اندو** (*endo*) می‌نامند (اکزو در یونانی یعنی خارج و اندو یعنی داخل). این نامگذاری نسبت به سیستم پل دار اطلاق می‌شود. استخلاف اکزو نسبت به پل کوتاه‌تر (تعداد اتم کمتر) سیس، و استخلاف اندو نسبت به پل ترانس هستند.

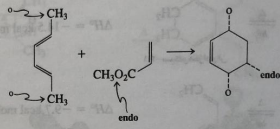
حلقه‌زایی اندو و اکزو در سیکلوپنتادیان



واکنش دیلز-آلدر معمولاً حالت *endo* را انتخاب می‌کند و فقط محصول اندو تشکیل می‌شود، که به آن قاعده *endo* می‌گویند. این ارجحیت از اثرات فضایی و الکترونی روی حالت گذار واکنش

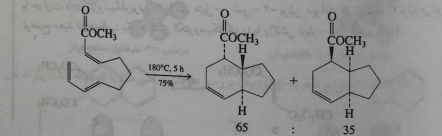


نتیجه را می‌توان با به کارگیری فرمولاسیون ارائه شده در فوق امتحان کرد. برای این منظور، همه استخلاف‌های موجود در معرف‌ها را علامت‌گذاری می‌کنیم؛ دو گروه متیل در دیان در خارج قرار گرفته‌اند، لذا با 800 مشخص می‌شوند. عامل استری در دیان دوست، به صورت اندو علامت‌گذاری می‌گردد. با قرار دادن این گروه‌های علامت‌گذاری شده در ساختار محصول کلی، حل مسئله تأیید می‌شود.



تفسیر ۱۴-۲۰

واکنش دیلز-آلدر به صورت داخل مولکولی نیز انجام می‌شود. دو حالت گذار که منجر به محصول‌های زیر می‌شود را رسم کنید.



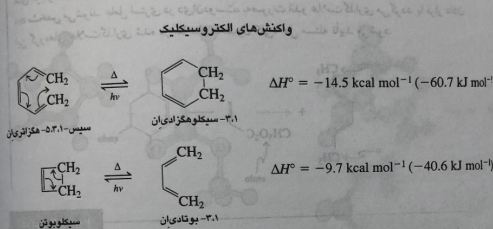
به‌طور خلاصه، واکنش دیلز-آلدر یک واکنش حلقه‌زایی است که بین ۳،۴-دی‌ان غنی از الکترون و دیان‌دوست با کمبود الکترون انجام می‌شود و سیکلوهگرن حاصل می‌شود. نسبت به استرئوشیمی پیوند دوگانه و نیز نسبت به آرایش استخلاف‌ها روی دیان فضاویزه است و از قاعده اندو پیروی می‌کند.

۹-۱۴ واکنش‌های الکتروسیکلیک

واکنش دیلز-آلدر دو سیستم π مجزا را به هم متصل می‌کند. آیا حلقه با اتصال انتهایی انتهایی یک سیستم مزدوج دی، تری یا پلی‌ان تشکیل می‌شود؟ بلی، این بخش شرایط تشکیل حلقه را تشریح می‌کند که آن را واکنش‌های الکتروسیکلی می‌نامند. واکنش‌های حلقه‌زایی و الکتروسیکلی جزء تبدیلی هستند که به آنها پری سیکلیک (پری، *peri* به یونانی یعنی اطراف) می‌گویند، زیرا آنها حالت گذار حلقوی از آنها و الکترون‌ها دارند.

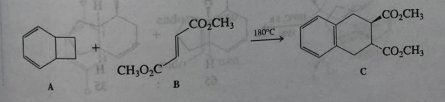
واکنش‌ها الکتروسیکلیک با حرارت یا نور انجام می‌شوند

ابتدا تبدیل ۳،۱- بوتان‌دی‌ان به سیکلویون را بررسی می‌کنیم. این فرایند به دلیل فشار حلقه گرمایی است. در حقیقت، واکنش معکوس، باز شدن حلقه سیکلویون به آسانی با حرارت انجام می‌شود ولی تشکیل حلقه در سیس-۵،۳،۱- سیکلو هگزادی‌ان گرمازا است و با حرارت صورت می‌گیرد. آیا می‌توان این تبدیلات را در جهت معکوس واکنش گرمایی انجام داد؟ مجدداً جواب مثبت است. تابش یا نور ماوراء بنفش (شرایط فتوشیمیایی) انرژی لازم برای هر دو واکنش معکوس را دارا می‌باشد.



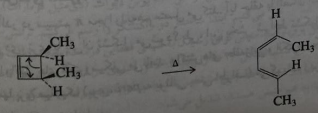
تمرین ۱۴-۲۱

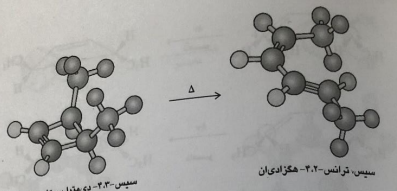
با حرارت دادن بنزوسیکلویون A با دی‌متیل-ترانس-۲- بوتن دی‌وات B، ترکیب C تولید می‌شود. توضیح دهید (راهنمایی: یک واکنش الکتروسیکلیک را با واکنش دیلز-آلدر تلفیق کنید).



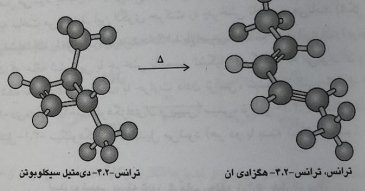
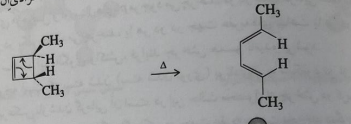
واکنش‌های الکتروسیکلیک هم‌زمان و فضاییزه هستند

همانند واکنش‌های حلقه‌زایی دیلز-آلدر، واکنش‌های الکتروسیکلیک از نوع هم‌زمانی و فضاییزه هستند. لذا ایزومرهای سیس-۲،۳- دی‌متیل سیکلویون، فقط سیس، ترانس-۲،۳- هگزادی‌ان تولید می‌کند.

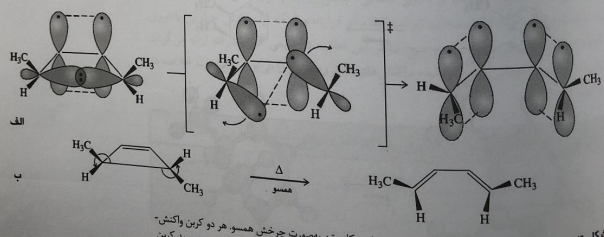




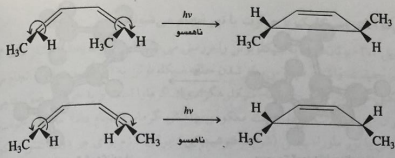
همچنین ترانس-۴،۳-دی‌متیل‌سیکلوپنتن به ترانس، ترانس-۲،۴-هگزادین باز می‌شود.



در شکل ۱۴-۱۰ این فرایند را از نزدیک بررسی می‌کنیم. هم‌زمان با شکسته شدن پیوند بین



شکل ۱۴-۱۰ الف) باز شدن حلقه سیس-۴،۳-دی‌متیل‌سیکلوپنتن به‌صورت چرخش همسو. هر دو کربن واکنش‌دهنده در جهت عقربه‌های ساعت می‌چرخند. لوب‌های هیبرید sp^3 در حلقه به اوربیتال p تغییر می‌یابند و هیبریدترین به sp^2 تغییر می‌کند. همپوشانی اوربیتال‌های p حاصل با اوربیتال‌های p موجود در سیکلوپنتن، دو پیوند دوگانه سیس-ترانس دی می‌کند. ب) باز شدن حلقه ترانس-۴،۳-دی‌متیل‌سیکلوپنتن با چرخش همسو ترانس، ترانس دیان می‌دهد.

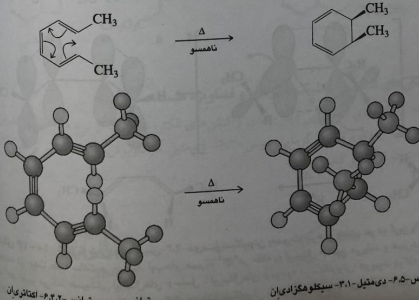


شکل ۱۴-۱۱ بسته شدن حلقه فتو- شیمیایی ناهمسو سیس، ترانس- و ترانس، ترانس- هگزادیان در الگوی چرخش ناهمسو، یک کرین در جهت عقربه ساعت و دیگری در جهت عکس عقربه ساعت می‌چرخند.

کرین‌های C3 و C4 در سیکلویوتن، این کرین‌ها از sp^3 به sp^2 تغییر هیبرید داده و برای همپوشانی بین اوربیتال‌های p حاصل و اوربیتال‌های p موجود می‌چرخند. در باز شدن گرمایی حلقه سیکلویوتن، اتم‌های کرین در یک جهت می‌چرخند، یا هر دو در جهت عقربه‌های ساعت یا هر دو در جهت عکس عقربه ساعت. این الگوی واکنش، فرایند چرخش همسو نامیده می‌شود.

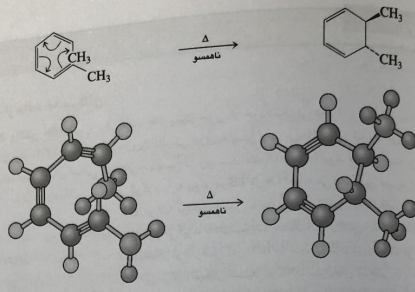
جالب توجه است که بسته شدن (بسته شدن نوری) بوتادیان به سیکلویوتن از نظر شیمی فضایی کاملاً برعکس باز شدن گرمایی آن است. در این حالت محصول از چرخش دو کرین در جهت مخالف حاصل می‌شود. به عبارت دیگر، اگر یکی در جهت عقربه ساعت بچرخد، دیگری در جهت عکس عقربه ساعت می‌چرخد. این الگوی حرکت را چرخش ناهمسو می‌نامند (شکل ۱۴-۱۱). آیا این مشاهدات را می‌توان عمومیت داد؟ تبدیل سیس-۵،۳،۱- هگزادیان را در نظر بگیرید. جالب است که حلقه شش‌تایی با چرخش ناهمسو تشکیل می‌گردد، که می‌توان آن را با تریان، استخلاف شده نشان داد. برای مثال، با حرارت دادن ترانس، سیس، ترانس-۶،۴،۲- اکتاتریان، سیس-۶،۵- دی‌متیل-۳،۱- سیکلو هگزادیان و سیس، سیس، ترانس-۶،۴،۲- اکتاتریان به ترانس-۶،۵- دی‌متیل-۳،۱- سیکلو هگزادیان تبدیل می‌شود (هر دو با بسته شدن ناهمسو).

استرئوشیمی بسته شدن گرمایی حلقه ۵،۳،۱- هگزادیان



ترانس، سیس، ترانس-۶،۴،۲- اکتاتریان

سیس-۶،۵- دی‌متیل-۳،۱- سیکلو هگزادیان

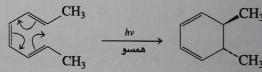


سینس، سینس، ترانس-۶،۶-۲-تتازین

ترانس-۶،۶-دی‌متیل-۳،۱-سیکلو‌هکزان

برعکس، واکنش فتوشیمیایی با الگوی همسو انجام می‌شود.

استرئوشیمی بسته شدن حلقه ۵،۳،۱-هگزاتریان با واکنش فتوشیمیایی

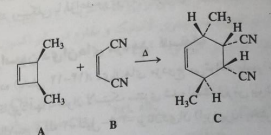


این کنترل شیمی فضایی، در بسیاری از تبدیل‌ها الکتروسیکلیک مشاهده می‌شود و از خصوصیات تفارن اوربیتال‌های مولکولی π درگیر در واکنش، پیروی می‌نمایند. قواعد وودوارد-هوفمن* این همپوشانی‌ها را تشریح می‌کنند و شیمی فضایی حاصل از تمام فرایندهای الکتروسیکلیک را به‌عنوان تابعی از تعداد الکترون‌های شرکت‌کننده در فرایند و اینکه آیا واکنش حرارتی یا نوری انجام می‌شود پیش‌بینی می‌نمایند. توضیح بیشتر این مطلب در شیمی آلی پیشرفته ارائه می‌گردد. ولی، مسیر شیمی فضایی پیش‌بینی شده واکنش‌های الکتروسیکلیک را می‌توان به‌صورت خلاصه در جدول ۲-۱۴ یافت.

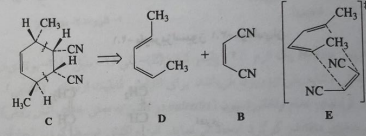
جدول ۲-۱۴ شیمی فضایی حاصل از واکنش‌های الکتروسیکلیک (قواعد وودوارد-هوفمن)		
تعداد پیوندهای دوگانه	فرایند حرارتی	فرایند فتوشیمیایی
زوج	ناهمسو	همسو
فرد	همسو	ناهمسو

* پرفسور رابرت ب. وودوارد، (۱۹۱۷-۱۹۷۹)، دانشگاه هاروارد، کمبریج، ماساچوست، جایزه نوبل (شیمی) ۱۹۶۵.
پروفیسور رونالد هوفمن، (متولد ۱۹۳۷)، دانشگاه کرنل، ایتاکا، نیویورک، جایزه نوبل (شیمی) ۱۹۸۱.

در اثر حرارت دادن ترکیب سیس-۴,۳-دی‌متیل‌سیکلوپنتن، A، در حضور دی‌نویل، B، عمدتاً دی‌استرومر C به دست می‌آید، توضیح دهید.



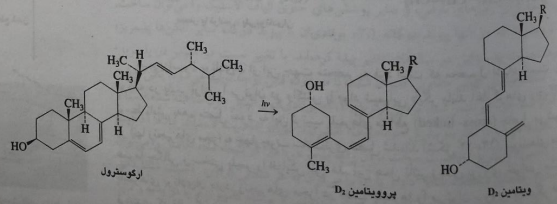
دل‌نماینده معنور می‌رسد یک واکنش افزایش حلقوی باشد. این مطلب را می‌توان با بررسی استیوکیومتری اثر تایید کرد: (C) $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4N_2(B) + C_4H_8(A)$ با روش معکوس ملاحظه می‌کنیم که C واکنش دیپلر آلدو B، با یک ایزومر ۴,۲-هگزاادی‌ان تشکیل شده است. نظر به اینکه دو گروه متیل در C نسبت به یکدیگر ترانس هستند، دی‌ان نباید متقارن باشد و تنها انتخاب، سیس، ترانس-۴,۲-هگزاادی‌ان، D می‌باشد.



D باید از ایزومر A با واکنش حرارتی الکتروسیکلیک باز شدن حلقه به صورت همسو تشکیل شود. آیا شیمی فضایی حلقه‌زایی B به D آگرو است یا اندو؟ بررسی موقعیت نسبی استخلاف‌ها در مرکز فضایی موجود نشان‌دهنده ساختار اندو در E می‌باشد.

تمرین ۱۴-۲۴

تولیز از کوسترول پیش‌ماده ویتامین D₂ (پروویتامین D₂) را تولید می‌نماید (یک عامل ضدراشیتیس). آیا باز شدن حلقه با چرخش همسو یا ناهمسو است؟



بطور خلاصه، دی‌ان‌های مزدوج و هگزاتری‌ان‌ها قادر به انجام بسته شدن حلقه الکتروسیکلیک، تشکیل سیکلوپنتن‌ها و ۳,۱-سیکلو هگزاادی‌ان‌ها هستند (برگشت پذیر). سیستم دی‌ان-سیکلوپنتن

الگوی حرارتی همسو و فوتوشیمیایی ناهمسو را ترجیح می‌دهد. سیستم تریان-سکلوگرازیان برعکس واکنش می‌دهد، و الگوی حرارتی ناهمسو و فوتوشیمیایی همسو را انجام می‌دهد. شیمی فیزیکی این واکنش‌های الکتروسیکلی با قواعد وودوارد-هوفمن تعیین می‌شود.

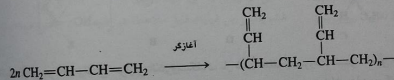
۱۰-۱۴ پلیمریزاسیون دیان‌های مزدوج: لاستیک

مانند آلکن‌های ساده (بخش ۱۲-۱۴)، دیان‌های مزدوج می‌توانند پلیمر شوند. قابلیت ارتجاعی مواد حاصل باعث کاربرد آنها به عنوان لاستیک سنتزی شده است. روش بیوشیمیایی ساخت لاستیک طبیعی، از واحد فعال پنج کرینه ۲-متیل-۳،۱- بوتان‌دی‌ان (ایزوپرن، بخش ۴-۷ یا بیبیل) تشکیل شده است. این ترکیب از مواد اولیه بسیار مهم در طبیعت می‌باشد.

۳-۱ بوتادی‌ان پلیمرهایی با پیوند تقاطعی ایجاد می‌کند

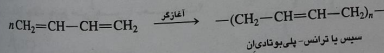
اگر ۳،۱- بوتادی‌ان در Cl و C2 پلیمریزه شود، پلی‌اتیلن اتن (پلی‌وینیل‌اتیلن) می‌دهد.

۲-۱- پلیمریزاسیون ۳،۱- بوتادی‌ان

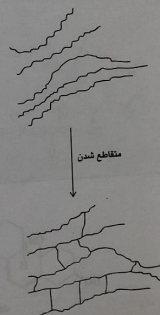


همچنین، پلیمریزاسیون در Cl و C4 ترانس- پلی‌بوتادی‌ان، سیس- پلی‌بوتادی‌ان و یا مخلوط این پلیمرها را تشکیل می‌دهد.

۳-۱- پلیمریزاسیون ۳،۱- بوتادی‌ان

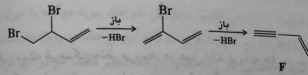


پلیمریزاسیون بوتادی‌ان از این جهت منحصر به فرد است که محصول اشیاع نیست، پیوند دوگانه در پلیمر اولیه را می‌توان در واکنش با مواد شیمیایی دیگر مانند آغازگرهای رادیکالی یا توسط تابش به هم متصل نمود. به این ترتیب پلیمرهای متقاطع (cross-linked) حاصل می‌شود که در آنها زنجیرهای مجزا به چهارچوب سخت‌تری متصل شده‌اند (شکل ۱۴-۱۲). پیوندهای متقاطع عموماً چگالی و سختی پلیمر را افزایش می‌دهد. این عمل تأثیر زیادی بر روی خواص مشخصه پلیمرهای بوتادی‌ان دارد. زنجیرهای مجزا در اغلب پلیمرها را می‌توان بر روی یکدیگر لغزاند، فرایندی که قالب‌گیری و شکل‌یافتن آنها را ممکن می‌سازد. ولی در سیستم پلیمر متقاطع، یک چنین تغییر شکلی برگشت‌پذیر بوده و با حذف نیروی خارجی زنجیر پلیمر (کم و بیش) به صورت اولیه درمی‌آید. این کشایی از ویژگی‌های لاستیک است.

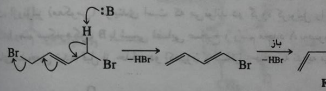


شکل ۱۴-۱۳ اتصال متقاطع در زنجیر پلی‌بوتادی‌ان لاستیک باعث کشایی (لاستیک) می‌شود.

بوت-۱-ان-۳-این (وینیل استیلن)، F^{\ominus} در صنعت از دایمر کردن اتین با کاتالیز CuCl تهیه می‌شود. این ترکیب را چگونه می‌توان تهیه نمود؟ یاد گرفتیم که آلکین را می‌توان با هالوژن‌دار شدن -حذف هالوژن به آلکین تبدیل نمود (بخش ۱۳-۴)، بنابراین می‌توان از ۳-ان-۱-بوتادین شروع نمود. ولی همان‌طور که می‌دانیم هالوژن‌دار شدن ۱-۳-بوتادین مانند آلکن‌ها ساده نیست و محصول‌های افزایش ۲-ان-۱ و ۳-ان-۲ به دست می‌آید (بخش ۱۴-۶). آیا این مورد برای ما مشکل ایجاد می‌کند؟ جواب: خیر. ۲-ان-۱ دی‌هالوژن با روش معمول واکنش حذفی به ۲-برموپوتادین می‌رسد (با حذف پروتون از موقعیت اسیدی تر آلیل) و F^{\ominus} حاصل می‌شود



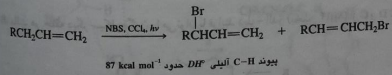
۴-ان-۱ دی‌هالوژن نیز در واکنش حذفی و با استفاده از حالات موجود در پیوندهای دوگانه موجود است. ۱-برمو-۳-ان-۱ بوتادین تولید می‌کند، که با واکنش حذفی دیگر، به محصول می‌رسیم.



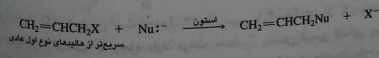
با توجه به بررسی‌های فوق، سنتز ترکیب A را از ماده اولیه ۳-ان-۱ بوتادین، برموانان و D به‌عنوان منبع کربن بنویسید.

واکنش‌های جدید

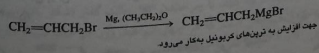
۱. هالوژناسیون رادیکالی آلیل (بخش ۱۴-۲)



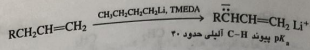
۲. فعالیت $\text{S}_{\text{N}}2$ هالیدهای آلیلی (بخش ۱۴-۳)



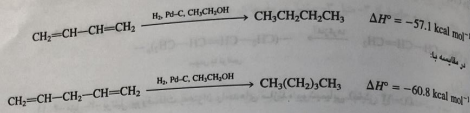
۳. معرفی گریبیار آلیلی (بخش ۱۴-۲)



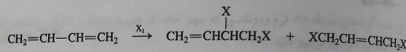
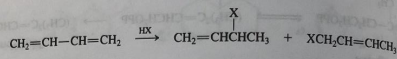
۴. واکنش‌های آلیل لیتم (بخش ۱۴-۴)



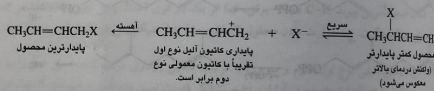
۵-۱۴) هیدروژناسیون دی‌ان‌های مزدوج (بخش ۱۴-۵)



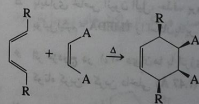
و واکنش‌های الکتروفیلی ۳-۱ دی‌ان‌ها: افزایش ۲-۱ و ۴-۱ (بخش ۱۴-۶)



۶-۱۴) کنترل زیرویدنیایی در مقایسه با کنترل سیتیکی در واکنش‌های S_N1 مشتقات آلیلی (بخش ۱۴-۶)



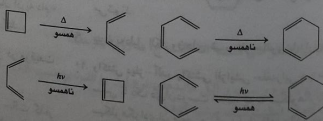
۸-۱۴) واکنش دیلز-آلدر (هم‌زمانی و تضادپذیر، قاعده آندو) (بخش ۱۴-۸)



A - کشنده الکترون

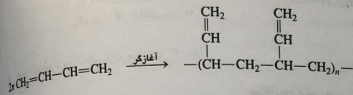
بزرگ‌تری 5- سپس برای دیان لازم است. یا دی‌ان دوست با کمبود الکترون

۹-۱۴) واکنش‌های الکتروسیکلیک (بخش ۱۴-۹)

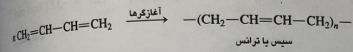


۱۰-۱۴) پلیمریزاسیون ۳-۱ دی‌ان‌ها (بخش ۱۴-۱۰)

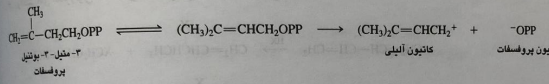
۲-۱- پلیمریزاسیون



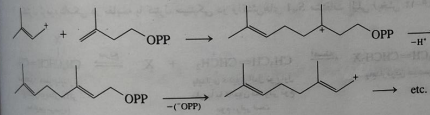
۴-۱- پلیمریزاسیون



۱-۱- ۳-میل-۲- بوتیل پروفسفات به عنوان واحدهای سازنده بیوشیمیایی (بخش ۱۴-۱۰)



تشکیل پیوند C-C



مقایسه مهم

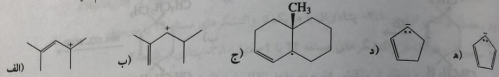
۱. سیستم ۲- پروپیل (آلیل) توسط رزونانس پایدار می‌شود. توصیف اوربیتال مولکولی حضور سه تراز مولکولی π را نشان می‌دهد. یک پیوندی، یک غیرپیوندی و یک ضدپیوندی. ساختار آن متقارن است و بار مثبت، منفی یا الکترون فرد به صورت مساوی بین دو اتم کربن انتهایی تقسیم می‌شود.
۲. شیمی کاتیون ۲- پروپیل (آلیل) تحت تأثیر کنترل ترمودینامیکی و سینتیکی قرار می‌گیرد. به دام‌اندازی هسته‌دوست ممکن است با سرعت بیشتری در کربن داخلی، که تاحدی بار مثبت بیشتری دارد، صورت گرفته و به تشکیل محصول از نظر ترمودینامیکی کمتر پایدار منجر گردد. محصول سینتیکی می‌تواند از طریق تکنیک و به دنبال آن به دام-اندازی ترمودینامیکی، به ایزومر ترمودینامیکی نوارایی کند.
۳. پایداری رادیکال‌های آلیلی، هالوژناسیون رادیکالی آلکن در موقعیت آلیلی را ممکن می‌سازد.
۴. واکنش S_N2 هالیدهای آلیلی با همپوشانی اوربیتال در حالت گذار تسریع می‌شود.
۵. پایداری خاص آنیون آلیل، حذف پروتون آلیلی توسط باز قوی مانند بوتیل‌لیتیم - TMEDA را امکان‌پذیر می‌کند.
۶. اثر مزدوج در ۳-۱ دیان‌ها با انرژی رزونانس و طول پیوند نسبتاً کوتاه کربن-کربن داخلی (1.47 Å) مشخص می‌شود.
۷. حمله الکترون‌دوست به ۳-۱ دیان‌ها به تشکیل کاتیون‌های آلیلی برتر منجر می‌شود.
۸. سیستم‌های مزدوج گسترش یافته به علت داشتن مکان‌های متعدد برای حمله، فعال هستند و حد واسط‌های حاصل توسط رزونانس پایدار می‌شوند.
۹. بنزن به دلیل الکترون‌های غیرمستقر حلقوی پایداری خاصی دارد.
۱۰. واکنش دیلو-آلدر واکنشی افزایشی حلقه‌زایی هم‌زمان یک دیان ۵-۳ سیس با یک دیان‌دوست است، که به سیکلوهگزان یا مشتقات ۴-۱ سیکلوهگزادیان منجر می‌شود و از قاعده آندو پیروی می‌نماید.
۱۱. دیان‌ها و تریان‌های مزدوج با ایزومرهای حلقوی خود با واکنش‌های

۱۳. طیف‌نگاری ماوراه بنفش و مرئی برای تخمین میزان پیوندهای مزدوج در مولکول به کار می‌رود. بیکها در طیف الکترونی معمولاً بهین هستند و به صورت (mm) میانه گزارش می‌شوند. شدت نسی آنها با جذب مولی (حسب خاموشی) ϵ مشخص می‌گردد.

همزمان و فضابنده الکتروسیکلی به تعادل می‌رسند.
۱۴. پلیمریزاسیون ۳،۱-دی‌ان‌ها به افزایش‌های ۲،۱- و ۴،۱- منجر می‌شوند که می‌توانند پیوندهای متقاطع تشکیل دهند. لاستیک طبیعی توسط تشکیل پیوند الکترون‌دوست کربن-کربن با فرایند بیوستز بین کاتیون-های پنج کربنه حاصل از ۳-متیل-۲-بوتنیل پیروفسفات حاصل می‌شود.

مسئله

۲۸. تمام ساختمان‌های رزونانسی و هیبرید رزونانس مناسب هریک از گونه‌های زیر را رسم کنید.

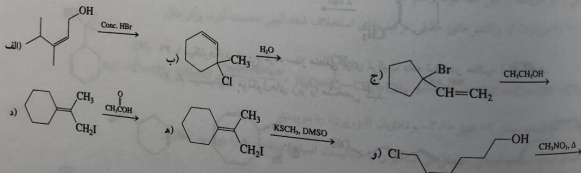


۲۹. برای همه گونه‌های مسئله ۲۸، فرم رزونانسی که سهم عمده در هیبرید رزونانس دارد را مشخص کنید. علت انتخاب خود را توجیه کنید.

۳۰. یازده ساختارهای مناسب (شامل تمام فرم‌های رزونانسی معقول) گونه‌های اولیه حاصل از (الف) شکسته شدن ضعیف‌ترین پیوند C-H در ۱-بوتن، (ب) اثر یک باز قوی (مانند بوتیل لیتیم - TMEDA) بر ۲-متیل سیکلوپروپن، (ج) حرارت دادن محلول ۳-کلرو-۱-متیل سیکلوپنتن در اتانول آبی را نشان دهید.

۳۱. رادیکال‌های آلیلی نوع اول، دوم و سوم را به ترتیب کاهش پایداری مرتب کنید. همین عمل را در مورد کاتیون‌های آنها انجام دهید. آیا این نتایج نشانگر قدرت نسبی رزونانس و هیبرید کاتیون در پایداری مراکز رادیکالی و یا کاتیونی هستند؟

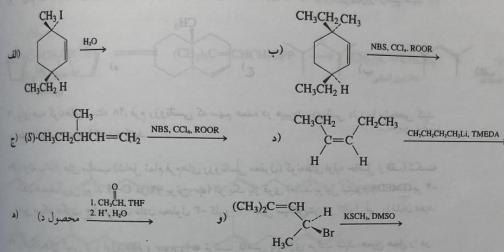
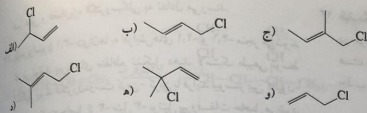
۳۲. محصول (یا محصول‌های) اصلی هریک از واکنش‌های زیر را بنویسید.



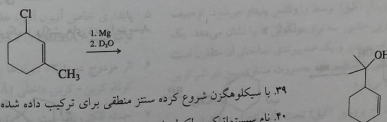
۳۳. جزئیات مکانیسم واکنش‌های مسئله ۳۲ (الف، ج، ه، ز) را بنویسید.

۳۴. هالیدهای نوع اول، دوم و سوم، و آلیل هالیدهای نوع اول را (الف) برحسب کاهش فعالیت S_N1 ، (ب) برحسب کاهش فعالیت S_N2 ، مرتب کنید.

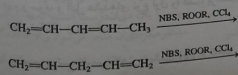
۳۵. نش مولکول زیر را برحسب ترتیب تقریبی کاهش فعالیت S_N1 و کاهش فعالیت S_N2 مرتب کنید.



۳۹. با سیکلوکسازن شروع کرده سنتز منطقی برای ترکیب داده شده در حاشیه ارائه دهید.



۴۱. واکنش‌های برمیناسیون آلیلی (۳:۱- پنتادین و ۴:۱- پنتادین) را مقایسه کنید. کدام سریع‌تر انجام می‌شوند؟ کدام یک از نظر انرژی مناسب‌تر هستند؟ چگونه مخلوط محصولات مقایسه می‌شوند؟



۴۲ در بخش ۶-۱۴ دیدیم که افزایش به دیان‌های مزدوج در دمای پایین محصول با نسبت سینتیکی می‌دهد. با افزایش دما، نسبت سینتیکی به محصول با نسبت ترمودینامیکی تغییر می‌کند. فکر می‌کنید با سرد کردن مخلوط محصول ترمودینامیکی، آیا نسبت اولیه سینتیکی مجدداً حاصل می‌شود؟ چرا؟

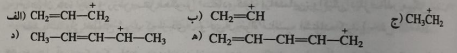
۴۳ افزایش H^+ به ۳۱- پنتادیان و ۴۱- پنتادیان را مقایسه کنید (مسئله ۴۱ را ببینید). ساختمان محصولات را بنویسید. متحنی تغییرات کیفی واکنش را (با نشان دادن هر دو دیان و هر دو محصول افزایش پروتون در روی یک متحنی یکسان) رسم کنید. پروتون به کدام دیان سریع‌تر افزایش می‌یابد؟ کدام یک محصول پایدارتر می‌دهد؟

۴۴ از واکنش‌های افزایش الکترون‌دوست هریک از واکنشگرهای زیر به ۳۱- سیکلوهیتادیان، چه محصولاتی به دست می‌آید؟ (الف) HI؛ (ب) Br_2 در H_2O ؛ (ج) H_2O ؛ (د) H_2SO_4 در CH_3CH_2OH .

۴۵ محصول واکنش ترانس ۳۱- پنتادیان با هریک از واکنشگرهای مسئله ۴۴ را بنویسید. محصولات هریک از واکنشگرهای مسئله ۴۴ با ۲- متیل-۳۱- پنتادیان کدامند؟

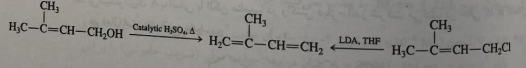
۴۶ محصول‌های مورد انتظار از واکنش دتریومید (DI) را با (الف) ۳۱- سیکلوهیتادیان؛ (ب) ترانس-۳۱- پنتادیان؛ (ج) ۲- متیل-۳۱- پنتادیان بنویسید. در چه حالتی محصول حاصل از DI با HI متفاوت است (با مسئله‌های ۴۴- الف، ۴۵- الف و ۴۶- الف مقایسه کنید).

۴۸ کریوکاتیون‌های زیر را به ترتیب کاهش پایداری مرتب کنید. تمام فرم‌های رزونانسی ممکن را برای آنها رسم کنید.



۴۹ اوربیتال‌های مولکولی سیستم پنتادی‌انیل را برحسب کاهش انرژی رسم کنید (شکل‌های ۱۴-۲ و ۱۴-۷ را ببینید). برای حالت‌های زیر مشخص کنید چند الکترون و در کدام اوربیتال وجود دارند؟ (الف) رادیکال آزاد (ب) کاتیون؛ (ج) آنیون (شکل‌های ۱۴-۳ و ۱۴-۸ را ببینید). تمام فرم‌های رزونانسی منطقی را بر هریک از این سه گونه رسم کنید.

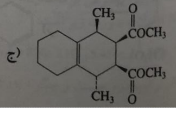
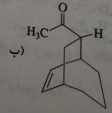
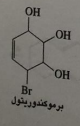
۵۰ دیان‌ها را می‌توان از واکنش‌های حذفی ترکیب‌های استخلاف شده آلیلی به دست آورد. برای مثال:



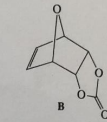
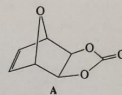
جزئیات مکانیسم سنتز ۲- متیل-۳۱- بوتادیان (ایزوپرن) را بنویسید.

۵۱ ساختمان تمام محصول‌های حاصل از آب‌گیری با کاتالیست اسیدی ویتامین A را بنویسید (بخش ۷-۱۴).

۵۲ سنتزی برای هریک از مولکول‌های زیر با واکنش دیلر-آلدل پیشنهاد کنید.



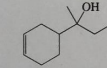
۵۳. هالوکندریول (halocondurol) از خانواده ترکیباتی جلوگیری کننده glycosidase است. این ترکیب دارای خواص بیولوژیکی جالبی است. از جمله خواص این ترکیب خاصیت ضد دیابت، ضد قارچ و ضد ویروس HIV و متاستاز سرطان است. مخلوط ایزومرهای فضایی برمکندریول به طور معمول برای بررسی این خواص مورد مطالعه قرار گرفته است. در سنتزی که اخیراً انجام شده است از اتر بیسیکلک A و B استفاده شده است. الف) مواد اولیه مورد نیاز برای تهیه یک مرحله‌ای A و B از طریق واکنش دیلز-آلدر را مشخص کنید. ب) در ماده اولیه‌ای که شما مشخص نموده‌اید، کدام دیان و کدام دیان‌دوست هستند. ج) واکنش دیلز-آلدر مخلوط A و B به A تشکیل می‌دهد. چگونه؟



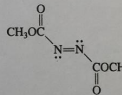
۵۴. محصول هریک از واکنش‌های زیر را مشخص کنید.

- الف) ۳-کلرو-۱-پروپین (آیل کلرید) + NaOCH_3
- ب) ۲-بوتن + NBS، پراکسید (ROOR)
- ج) ۱-برمو-۱-سیکلوپنتن + LAD
- د) ترانس، ترانس-۴،۲-هگزادیان + HCl
- ه) ترانس، ترانس-۴،۲-هگزادیان + H_2O , Br_2
- و) ۳،۱-سیکلوهگزادیان + متیل پروپنات (متیل آکریلات)
- ز) ۲،۱-دی‌متیلن سیکلوهگزان + متیل پروپنات (متیل آکریلات)

۵۵. روش مناسبی برای سنتز سیکلوهگزونول داده شده در حاشیه ارائه دهید. فقط از ترکیب‌های غیرحلقوی به‌عنوان ماده اولیه و روش سنتز معکوس استفاده کنید [اهتمایی: واکنش دیلز-آلدر ممکن است مفید باشد ولی مطمئن شوید که از دیان و دیان‌خواه مناسب استفاده کنید (بخش ۱۴-۸)].



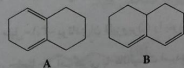
۵۶. دی‌متیل آزودی‌کربوسیلات به‌عنوان دیان‌دوست در واکنش دیلز-آلدر شرکت می‌کند. ساختار محصول حلقه‌زایی این مولکول با هریک از دیان‌های زیر را بنویسید.



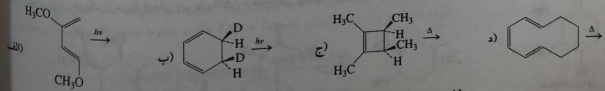
دی‌متیل آزودی‌کربوسیلات

- الف) بوتادیان،
- ب) ترانس، ترانس-۴،۲-هگزادیان،
- ج) ۵،۵-دی‌متوکسی سیکلوپنتادیان،
- د) ۲،۱-دی‌متیلن سیکلوهگزان.

۵۷. بی‌سیکلودیان A به آسانی با آلکن مناسب در واکنش دیلز-آلدر شرکت می‌کند، در حالی که B کاملاً غیرفعال است. توضیح دهید.



۵۸. محصول مورد انتظار هریک از واکنش‌های زیر را بنویسید.



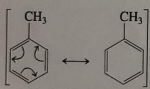
۵۹. سری واکنش‌های زیر را توضیح دهید.

از نظر تاریخی، مشاهده فقط یک نوع محصول ۲،۱-دی‌برومبنزن معماری دیگری را ایجاد می‌کند. اگر مولکول توپولوژی (شکل هندسی) سیکلوهگزان با پیوندهای ساده و دوگانه یک در میان داشته باشد، باید دو ایزومر ۲،۱- و ۱،۱-دی‌برومبنزن ایجاد کند که دو استخلاف به ترتیب به پیوندهای دوگانه یا ساده کریبن-کریبن متصل شده‌اند. ککوله زیرگانه این معماری حل کرد و پیشنهاد کرد که بنزن را باید از دو ساختار که سریعاً قابل تبدیل هستند (او کلمه «نوسان‌کننده» را به کار برد) و ایزومرهای سیکلوهگزان‌تری‌ان می‌باشند، شناخت. به این ترتیب ایزومرهای ۲،۱- و ۱،۱-دی‌برومبنزن قابل تشخیص از یکدیگر نیستند. می‌دانیم که این نوع نشان دادن بنزن صحیح است. با توجه به نظریه الکترونی نوین، بنزن یک مولکول است که با دو ساختار رزونانسی معادل سیکلوهگزان‌تری‌ان نشان داده می‌شود (بخش ۱۴-۷).

چرا همپوشانی الکترون‌های π پایداری غیرعادی به همراه دارد؟ چگونه می‌توانیم این مشاهده را به طور کمی اندازه‌گیری کنیم. آیا با استفاده از قدرت تشخیص NMR (بخش ۱۱-۴) و طیف-سنجی الکترونی (بخش ۱۴-۱۱) در تعیین سیستم π نامستقر، می‌توانیم سیگنال طیفی مشخصی از بنزن دریافت نمائیم؟ در این فصل به این سؤال‌ها پاسخ خواهیم داد. ابتدا با روش نامگذاری مشتقات بنزن آشنا می‌شویم، سپس ساختار الکترونی و مولکولی ماده را بررسی خواهیم نمود و آنگاه شواهد مربوط به انرژی پایدار بنزن را مطالعه می‌کنیم. ساختار خاص بنزن بر روی پایداری و واکنش‌پذیری آن اثر می‌گذارد. سپس خواهیم دید اگر دو یا چند حلقه با سایر حلقه‌های بنزنی بهم جوش بخورند، با تشکیل سیستم π توسعه‌یافته، چه خواهد شد. همچنین خواص بنزن را با سایر حلقه‌های پلین مزدوج مقایسه می‌کنیم و در پایان واکنش‌های استخلافی الکترون‌دوست آروماتیک را معرفی می‌نمائیم. از این واکنش‌ها برای تهیه مشتقات بنزن استفاده می‌شود.

۱-۱۵ نامگذاری بنزن‌ها

در ابتدا به دلیل بوی خوش بسیار تند اغلب مشتقات بنزن، ترکیبات آروماتیک نامیده می‌شدند. گرچه بوی بنزن خوشبند نیست، ولی به‌عنوان مولکول آروماتیک «مادر» در نظر گرفته می‌شود. وقتی مولکول بنزن با سه پیوند دوگانه رسم می‌شود، باید به‌خاطر آورد که این ساختمان یکی از دو ساختار رزونانسی بنزن است. روش دیگر این است که یک شش‌ضلعی منظم با دایره‌ای داخل آن رسم شود. بسیاری از بنزن‌های تک استخلافی با افزایش پیوند گروه استخلاف شده و کلمه بنزن نامگذاری می‌شوند.



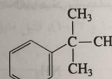
همانند



فلوئوروبنزن



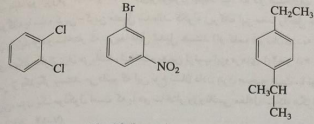
نیترобенزن



۱،۱-دی‌متیل‌اتیل بنزن (توسبو - بوتیل‌بنزن)

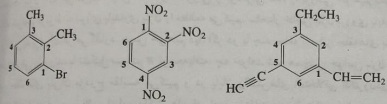
برای بنزن با دو استخلاف سه آرایش ممکن وجود دارد. این سه نوع با پیشوند ۲،۱- (اورتو، یا o) برای استخلاف‌های کنار هم، ۳،۱- (متا، یا m) برای ۳،۱- دو استخلافی، و ۴،۱- (پارا، یا p)

(p) برای ۴-۱ دو استخلافی مشخص می‌شوند. استخلاف‌ها به ترتیب الفبای انگلیسی نامگذاری می‌شوند.



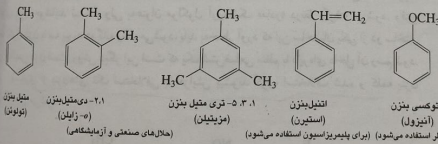
۱-۲-۱ دی‌کلوروبنزن (o-دی‌کلوروبنزن) ۱-۳-۱ نیتروبنزن (m-برمونیتروبنزن) ۱-۳-۱ اتیل-۱-متیل‌بنزن (p-اتیل‌ایزوپروپیل‌بنزن)

برای نامگذاری مشتقات سه (و بیشتر) استخلافی، شش کربن حلقه بنزن با استفاده از کمترین مجموع اعداد شماره‌گذاری می‌شود، استخلاف‌ها همانند نامگذاری سیکلوهگزان شماره‌گذاری می‌شوند.

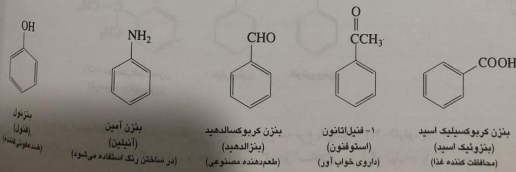


۱-۲-۲-۱ برومو-۲-۲-۱ دی‌متیل‌بنزن ۱-۳-۲-۱-۳-۲-۱ تری‌نیتروبنزن ۱-۳-۲-۱ اتیل-۲-۱-۳-۲-۱ اتیل‌بنزن

در این کتاب با مشتقات بنزن زیر برخورد خواهیم داشت.

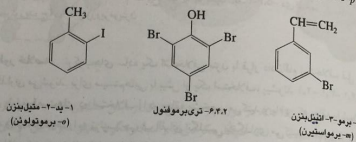


متیل‌بنزن (تولن) ۱-۲-۱ دی‌متیل‌بنزن (o-زایلن) ۱-۳-۱-۳-۱ تری‌متیل‌بنزن (مزیلن) استیل‌بنزن (استیرن) متوکسی‌بنزن (انیسول) (در عطر استفاده می‌شود) (برای پلیمریزاسیون استفاده می‌شود)



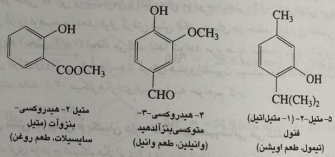
بنزن‌ول (فنول) (ماده سفید کننده) بنزن‌آمین (آنیلین) (در ساختن رنگ استفاده می‌شود) بنزن‌کربوکسالدئید (بنزالدئید) (ظهوردهنده مصنوعی) ۱-فنیل‌تانن (استوفنون) (باروی خواب آور) بنزن‌کربوکسیلیک اسید (بنزویک اسید) (مخالفت کننده غذا)

در اینجا از نامگذاری IUPAC جز در سه سیستم استفاده می‌شود. با توجه به روش فهرست کردن در *Chemical Abstracts*، از نام‌های متداول فنول، بنزالدهید و بنزونیتریک اسید به جای نام‌های سیستماتیک آنها استفاده خواهد شد. مشتقات استخلاف شده در حلقه این ترکیب‌ها با شماره گذاری کربن‌ها در حلقه یا با پیشوندهای مشتقات استخلاف می‌شوند. استخلافی که به ترکیب نام پایه می‌دهد، کربن شماره ۱ است.



تعدادی از ترکیب‌های آروماتیک نام‌های متداول دارند، که بسیاری از آنها مربوط به عطر یا معطبی می‌شود. تعدادی از این نام‌ها توسط IUPAC پذیرفته شده است. مانند قبل، نام منطقی سیستماتیک نیز، تا حد امکان، در کنار نام‌های متداول (در پرانتز) آورده شده است.

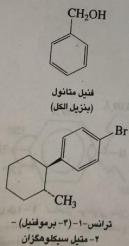
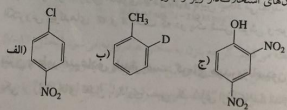
مواد طعم‌دهنده آروماتیک



اصطلاح ژنریک مشتقات بنزن (ترکیب‌های استخلاف شده بنزن) آرن (arene) است. آرن به‌عنوان یک استخلاف، گروه آریل نامیده می‌شود که صورت خلاصه شده آن، Ar است. استخلاف آریل مادر، فنیل، C_6H_5 است. گروه C_6H_4 که در ارتباط با استخلاف ۲- پروپیل (آریل) است (بخش‌های ۱۴-۱ و ۲۲-۱)، فنیل متیل (بنزیل) نام دارد.

نظیرین ۱-۱۵

نام‌های متداول و سیستماتیک بنزن‌های استخلاف‌دار زیر را بنویسید.



تمرین ۱۵-۲

ساختار الف) - (۱) متیل بوتیل بنزن؛ ب) ۱- اتیل - ۴- نیتروبنزن (p- نیترواسترن)؛ ج) ۲- متیل - ۵،۳،۱- تری نیتروبنزن (۶،۴،۲- تری نیتروتولون، ماده منفجره TNT) را رسم کنید.

تمرین ۱۵-۳

نام‌های زیر نادرست هستند. نام صحیح آنها را بنویسید. الف) ۵،۳- دی کلروبنزن، ب) p- آمینوفیل فلوروید، ج) p- فلوروبروموبنزن

به طور خلاصه: ترکیب‌های ساده یک استخلافی بنزن با قرار دادن نام استخلاف قبل از بنزن، نامگذاری می‌شوند. برای سیستم‌هایی با بیش از یک استخلاف، پیشوند ۲،۱- ۳،۱- ۴،۱- یا ترتیبی متناوباً و پارا موقعیت‌های دو استخلاف را در حلقه مشخص می‌کنند و یا این که حلقه را شماره‌گذاری کرده و استخلاف‌ها را به ترتیب حروف الفبای انگلیسی نامگذاری می‌کنند. بسیاری از ترکیب‌های استخلاف شده بنزن نام‌های متداول دارند.

۲-۱۵ ساختار و انرژی رزونانس بنزن: نگاهی به خاصیت اروماتیک (آروماتیسیتی)

بنزن به‌طور غیرعادی غیرفعال است. در دمای اتاق، بنزن با اسیدها، H_2 ، Br_2 و $KMnO_4$ واکنش نمی‌دهد، در حالی که این واکنشگرها با آلکن‌های مزدوج (بخش ۱۴-۶) واکنش می‌دهند. این بخش دلیل آن را توضیح می‌دهد. قرار گرفتن شش الکترون پای در حلقه، پایداری خاصی با انرژی رزونانس زیاد (بخش ۱۴-۷) ایجاد می‌کند. ابتدا شواهد مربوط به ساختار بنزن را مرور خواهیم کرد و سپس انرژی رزونانس را با مقایسه با گرمای هیدروژناسیون سیستم مدل که فاقد حالت مزدوج حلقوی است، مانند ۳،۱- سیکلوهگرایدین، محاسبه خواهیم کرد.

حلقه بنزن شش اوربیتال p یکسان دارد که با هم همپوشانی می‌کنند

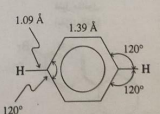
اگر بنزن یک تری مزدوج «سیکلوهگرایدین» می‌بود، انتظار داشتیم که طول پیوندهای C-C یک در میان بین ساده و دوگانه باشد. در حالی که شواهد تجربی نشان می‌دهد که مولکول بنزن کاملاً متقارن شش گوش (شکل ۱۵-۱) و با طول پیوندهای C-C یکسان 1.39 \AA است. طول پیوندهای C-C در بنزن بین پیوند ساده (1.47 \AA) و پیوند دوگانه (1.34 \AA) در ۳،۱- بوتادیان می‌باشد (شکل ۱۴-۶).

شکل ۲-۱۵ ساختار الکترونی حلقه بنزن را نشان می‌دهد. تمام کربن‌ها هیبرید sp^2 دارند و هر اوربیتال p به‌طور مساوی با دو اوربیتال p مجاور خود همپوشانی می‌کند و در نتیجه الکترون‌های غیرمستقر، ابرالکترونی حلقوی π در بالا و پایین ایجاد می‌نماید. ساختار متقارن بنزن نتیجه مجموعه الکترونی پیوندهای σ و π است که در یک شش گوش وجود دارند.

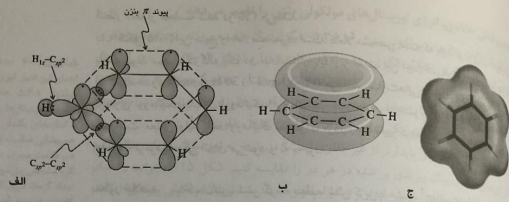
بنزن به‌طور غیرعادی پایدار است: گرمای هیدروژناسیون

یکی از روش‌های تعیین پایداری نسبی یک سری از آلکن‌ها، اندازه‌گیری گرمای هیدروژناسیون آنها

۸۷
۶۸
۵۴

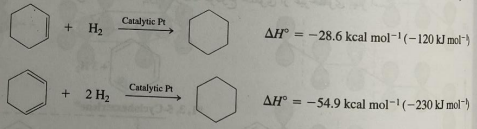


شکل ۱۵-۱ ساختار مولکولی بنزن. تمام پیوندهای C-C یکسان هستند و تمام زاویه‌ها ۱۲۰° می‌باشند.

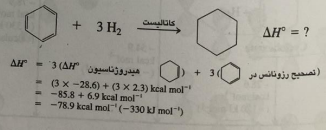


شکل ۱۵-۳ (به شکل ۱-۱۵ ضمیمه رنگی ابتدای این فصل نیز رجوع شود) تصویر اوبیتیایی پیوندی در بنزن (الف) چهارچوب σ به صورت خط-خطی مستقیم نشان داده شده است. به جز برای یک کربن که در آن اوبیتال p_z و هیبرید sp^2 به وضوح نشان داده شده است (ب) شش اوبیتال p_z در بنزن اثر الکترونی π در بالا و زیر صفحه مولکول تشکیل می‌دهند. (ج) ساختار پخشیل الکترواستاتیک بنزن توزیع الکترونی حلقه بنزن و یکسان بودن توزیع چگالی الکترونی را در شش اتم کربن در بنزن را نشان می‌دهد.

نت (بخش‌های ۹-۱۱ و ۵-۱۴). در مورد بنزن نیز می‌توان آزمایش‌های مشابهی انجام داد، و گرمای هیدروژناسیون آن را نسبت به ۳۱- سیکلوهگزادیان و سیکلوهگزاترین تعیین نمود. این مولکول‌ها قابل مقایسه هستند زیرا هیدروژناسیون، آنها را به سیکلوهگزان تبدیل می‌کند. هیدروژناسیون سیکلوهگزاترین به مقدار $-28.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ گرمای هیدروژناسیون ۳۱- بری هیدروژناسیون پیوند دوگانه سپس انتظار می‌رود (بخش ۹-۱۱). گرمای هیدروژناسیون ۳۱- سیکلوهگزادیان $(\Delta H^\circ = -54.9 \text{ kcal mol}^{-1})$ کمی کمتر از دو برابر مقدار مربوط به سیکلوهگزاترین است. که به دلیل پایداری رزونانس دیان مزدوج می‌باشد (بخش ۵-۱۴). انرژی پایداری سیکلوهگزادین $(9.6 \text{ kJ mol}^{-1}) (2 \times 28.6) - 54.9 = 2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ است.



با توجه به مقادیر فوق، گرمای هیدروژناسیون مورد انتظار بنزن را می‌توان محاسبه نمود (اگر بنزن را با سه پیوند دوگانه مانند سیکلوهگزاترین در نظر بگیریم).



حالت داده‌های آزمایش را ملاحظه می‌کنیم، گرچه بنزن به سختی هیدروژنه می‌شود (بخش ۷-۱۴) و کاتالیست مخصوصی برای این واکنش لازم است، با این حال گرمای هیدروژناسیون بنزن را می‌توان اندازه‌گیری نمود: $\Delta H^\circ = -49.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ که بسیار کمتر از $-78.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ مورد

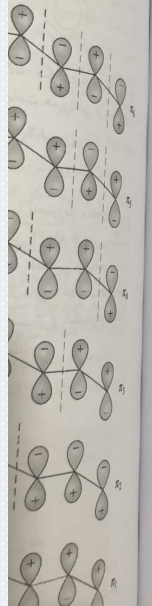
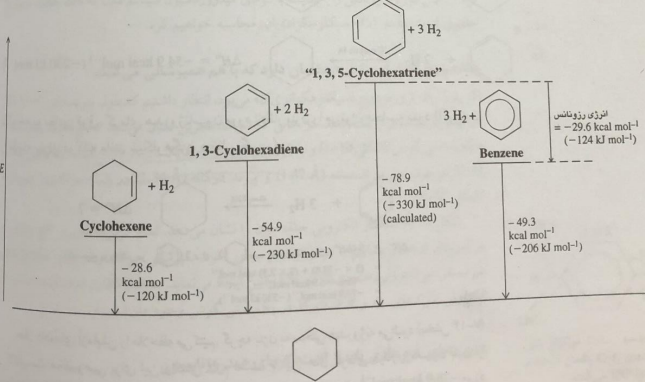
انتظار (مقدار محاسبه شده در بالا) می‌باشد.
 شکل ۱۵-۳ این نتایج را خلاصه نموده است. کاملاً مشخص است که بنزن از تریان حلقوی با سه پیوند ساده و دوگانه یک در میان بسیار پایدارتر است. این اختلاف، انرژی رزونانس بنزن است که حدود 30 kcal mol^{-1} (126 kJ mol^{-1}) می‌باشد. عبارت‌هایی مانند انرژی عدم استقرار، پایداری آروماتیک، یا بنزن آروماتیک (آروماتیسیتی بنزن) نیز برای تشریح این مقدار انرژی به کار رفته است. معنای اولیه کلمه آروماتیک (معطر) با مرور زمان تغییر کرده است و در حال حاضر به خاصیت ترمودینامیکی اطلاق می‌شود و نه به بو.

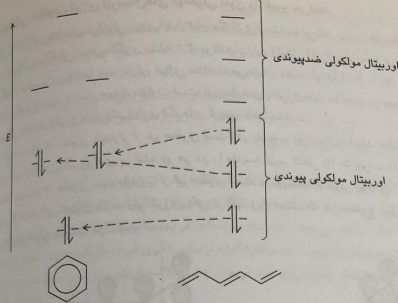
به‌طور خلاصه، ساختمان بنزن شش گوشه منظم با شش کربن با هیبرید sp^2 است. طول پیوندهای C-C بین پیوند ساده و دوگانه است. الکترون‌های اوربیتال‌های p ابرالکترونی π در بالا و زیر صفحه حلقه تشکیل می‌دهند. ساختمان بنزن با دو فرم رزونانسی یکسان سیکلوهگواتریان نشان داده می‌شود. هیدروژناسیون آن به سیکلوهگزان، براساس الگوی غیرآروماتیک، حدود 30 kcal mol^{-1} از مقدار مورد انتظار کمتر انرژی آزاد می‌کند. این اختلاف، انرژی رزونانس بنزن است.

۳-۱۵ اوربیتال‌های مولکولی π بنزن

تصویر اوربیتالی بنزن را مشاهده نمودید. این بخش شش اوربیتال مولکول π بنزن را با $5p_z$ همگواتریان مقایسه می‌کند. هر دو مجموعه حاصل همپوشانی شش اوربیتال p مزدوج هستند، ولی سیستم حلقوی کاملاً با غیرحلقوی متفاوت است. مقایسه انرژی اوربیتال‌های پیوندی این دو ترکیب نشان می‌دهد که سه پیوند دوگانه مزدوج حلقوی از غیرحلقوی بهتر است.

شکل ۱۵-۳ گرمای هیدروژناسیون روشی برای اندازه‌گیری پایداری غیرعادی بنزن است. مقادیر تجربی برای ۲،۱-سیکلو-هگزادیان، امکان تخمین هیدروژناسیون برای مولکول فرضی (۵،۲،۱) سیکلوهگزا-تریان، را میسر می‌کند. با مقایسه با ΔH° تجربی بنزن، مقدار تقریبی $29.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ انرژی رزونانس آروماتیک است.





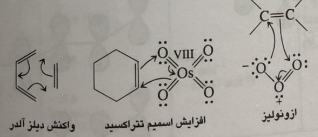
شکل ۱۵-۵ ترازی انرژی اوربیتال‌های مولکولی π در بنزن و ۵,۳,۱-هگزاتریان. در هر دو شش الکترون π اوربیتال‌های مولکولی پیوندی را پر می‌کنند. در بنزن، دو اوربیتال در سطح انرژی پایین‌تر و یکی بالاتر از اوربیتال‌های مشابه در ۵,۳,۱-هگزاتریان می‌باشد. در نتیجه سیستم شش π الکترونی پایدارتری به دست می‌آید.

بررسی علامت‌های معادلات موجی کربن‌های انتهایی در ۵,۳,۱-هگزاتریان (شکل ۱۵-۴) علت تفاوت انرژی اوربیتال‌ها را تشریح می‌کند. پیوند C1 و C6 باعث همپوشانی اوربیتال p در فاز π و π و π ولی خارج از فاز π است.

تعدادی از واکنش‌ها حالت گذار آروماتیک دارند

ساختمان بنزن، تعدادی از واکنش‌ها که پیچیده‌تر به نظر می‌رسند را به صورت ساده‌ای تشریح می‌کند. جابه‌جایی هم‌زمانی سه زوج الکترون: واکنش دیلز-آلدر (بخش ۱۴-۸)، افزایش پرمگنت به آلکن (بخش ۱۲-۱)، و مرحله اول ازونولیز (بخش ۱۲-۱۱). در همه این فرآیندها، حالت گذار حلقوی با همپوشانی شش الکترون در اوربیتال‌های π (یا اوربیتال‌هایی با خاصیت π) وجود دارد. این آرایش الکترونی مشابه بنزن است و از نظر انرژی بسیار مناسب‌تر از شکستن و تشکیل پیوند مرحله به مرحله است. چنین حالت گذاری را آروماتیک می‌نامند.

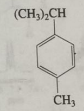
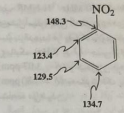
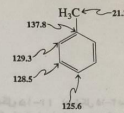
حالات گذار آروماتیک



تصویر ۱۵-۴ اگر بنزن یک سیکلوهگزاتریان باشد، ۲,۱-دی‌کلرو و ۴,۲,۱-تری‌کلروبنزن باید هر یک به صورت زیر ایزومر باشند. آنها را رسم کنید.

دادههای ¹³C NMR دو بترن

استخلاقی



۱-متیل-۲- (۱-متیلاتیل) بترن

شدنی در حدود ۱۰٪ شدت پیک یون مولکولی دارد. بلندترین پیک در طیف جرمی (پیک پایه) در $m/z = 119$ ظاهر می‌شود. سایر دادههای طیفی آن به صورت زیر هستند.

$^1\text{H NMR}$ (90 MHz) $\delta = 7.02$ (broad s, 4 H), 2.82 (بمشتتایی) $J = 7.0$ Hz, 1 H), 2.28 (s, 3 H), و 1.22 ppm (d, $J = 7.0$ Hz, 6 H); $^{13}\text{C NMR}$ $\delta = 21.3, 24.2, 38.9, 126.6, 128.6, 134.8, 134.8$, و 145.7 ppm; IR $\bar{\nu} = 3030, 2970, 2880, 1515, 1465$, و 813 cm^{-1} ; UV $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 265(450)$ nm.

ساختمان آن چیست؟

حل نمونه: طیف جرمی دادههای بسیار خوبی دارد. تعداد هیدروکربن‌هایی که یون مولکولی با $m/z = 134$ دارند زیاد نیستند و به راحتی می‌توان فرمول مولکولی را پیدا کرد. برای مثال حداکثر تعداد کربن‌ها باید کمتر از ۱۲ باشد زیرا جرم C_{12} برابر ۱۴۴ است در حالی که یون مولکولی این هیدروکربن ۱۳۳ است. اگر C_{11} داشته باشیم، فرمول مولکولی $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ است که چنین مولکولی وجود ندارد. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ به نظر مناسب است. اگر C_9 را اختیار کنیم، فرمول C_9H_{10} غیرممکن می‌باشد. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ یعنی چهار درجه غیراشباع (در مقایسه با فرمول $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ، بخش ۲-۴). چهار درجه غیراشباع، حلقه، پیوندهای دوگانه و یا سه‌گانه را پیشنهاد می‌کند.

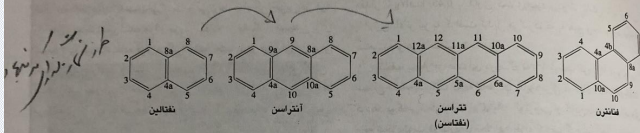
توزیع پیام‌ها در طیف NMR چگونه است؟ طیف $^1\text{H NMR}$ چهار هیدروژن را در ناحیه آروماتیک نشان می‌دهد که خیلی بهم نزدیک هستند و یک پیک بهن یکتایی را نشان می‌دهد. سایر سیگنال‌های هیدروژن مربوط به گروه‌های آلکیل است؛ یکی از آنها استخلاف متیل در $\delta = 2.28$ ppm و δ و سایر آنها به صورت پیچیده‌تر، یکی به صورت هفت تایی (با شش هیدروژن همسایه معادل) و دیگری یک دوتایی (با یک هیدروژن همسایه) که نشان‌دهنده گروه ۱-متیل‌اتیل (جدول ۱۰-۵) می‌باشند. مقدار δ گروه متیل یکتایی و هیدروژن نوع سوم مشخص می‌کند که به حلقه بنزن نزدیک هستند (جدول ۱۰-۲). با نگاه به طیف $^{13}\text{C NMR}$ ، متوجه می‌شویم که حداقل سه اتم کربن با هیرید δ در $\delta = 121.3, 24.2$, و 38.9 ppm در ناحیه کربن با هیرید δ هستند. در حقیقت سیگنال‌های واقع در $\delta = 21.3, 24.2$, و 38.9 ppm به این‌که حلقه بنزن شش کربن دارد، پس باید تقارن داشته باشیم. طیف IR وجود بانده C-H آروماتیک ($\bar{\nu} = 3030\text{ cm}^{-1}$) و ($\bar{\nu} = 813\text{ cm}^{-1}$) برای استخلاف بار مشاهده می‌شود. در طیف الکترونی نیز سیستم مزدوج مشاهده می‌شود که مربوط به حلقه بنزن است. با جمع کردن کلیه داده‌ها، درمی‌یابیم که حلقه بنزن با دو استخلاف گروه متیل و ۱-متیل‌اتیل داریم. طیف $^{13}\text{C NMR}$ موقعیت استخلاف در ارتو و متا را حذف می‌کند و فقط به ساختار ۱-متیل-۱- (۱-متیل‌اتیل) بنزن به عنوان جواب مسئله می‌رسیم.

به‌طور خلاصه، بنزن و مشتقات آن را می‌توان توسط داده طیف شناسایی و ساختمان آنها را مشخص نمود. جذب الکترونی بین 250, 290 nm صورت می‌گیرد. باندهای ارتعاشی مادون قرمز در 3030 cm^{-1} (C-H آروماتیک) بین $1500-2000\text{ cm}^{-1}$ (C-C) و از $650-1000\text{ cm}^{-1}$ (خمشی C-H خارج از صفحه). بیشترین اطلاعات را طیف $^1\text{H NMR}$ در اختیار ما می‌گذارد، رزونانس هیدروژن‌ها و کربن‌ها در میدان پایین ظاهر می‌شوند. کوپلاژ بین هیدروژن‌های ارتو بیشترین است، و برای هیدروژن‌های متا و پارا کم است.

۵-۱۵ هیدروکربن‌های بترنوفیدی پلی‌سیکلیک

آیا اگر چند حلقه بنزن به هم متصل شوند، سیستم‌های π گسترده می‌دهند؟ مولکول‌هایی از این نوع را بترنوفیدی پلی‌سیکلیک یا هیدروکربن‌های آروماتیک پلی‌سیکلیک (PAHs) می‌نامند. در این

ساختارها دو یا چند حلقه بنزن دو یا چند اتم مشترک دارند. آیا این ترکیب‌ها نیز مانند بنزن از پایداری خاصی برخوردار هستند؟ در دو بخش بعد خواهیم دید که تا اندازه زیادی این خاصیت را دارند.
سیستم ساده‌ای برای نامگذاری آنها وجود ندارد و بنابراین از نام‌های متداول استفاده می‌کنیم. وصل شدن (جوش خوردن) یک حلقه بنزن به دیگری، ترکیبی موسوم به نفتالن را ایجاد می‌کند. وصل شدن (جوش خوردن) بیشتر می‌تواند به صورت خطی انجام شود که آنتراسن، تتراسن، پنتاسن و غیره حاصل می‌شوند که سری آسن‌ها نام دارد. اتصال یا زاویه (نولاسیون) منجر به تشکیل نفتالن می‌شود که با اتصال‌های زاویه‌دار (آنولاسیون) بیشتر بسیاری از بنزنوئیدهای پلی‌سیکلیک حاصل می‌شود.

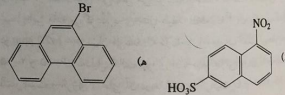


هر کدام روش نامگذاری خاص خود را دارند. کربن نوع چهارم (کربن بدون هیدروژن) شماره کربن قبل از خود به‌همراه حروف *a*، *b* و غیره را دارد که به نزدیکی آن به کربن بستگی دارد.

تشریح ۸-۱۵

نام ترکیب‌های زیر را بنویسید یا آنها را رسم کنید.

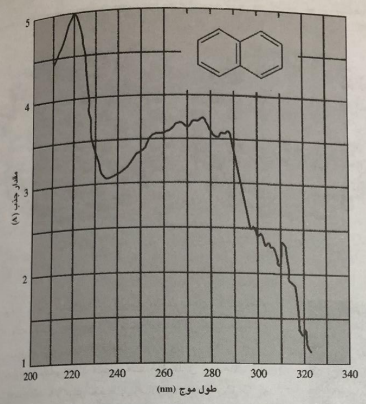
- (الف) ۶،۲-دی‌متیل‌نفتالن (ب) ۱-برومو-۶-تیروآنتراسن (ج) ۱۰،۹-دی‌فنیل‌آنتراسن



نفتالن آروماتیک است: نگاهی به طیف‌ها

برخلاف بنزن که مایع است، نفتالن یک ماده بیرنگ بلوری با دمای ذوب 80°C است. این ترکیب را بیشتر به عنوان ضدبند و ضدحشر می‌شناسیم، گرچه به‌جای آن از ترکیب‌های کلره مانند ۴،۱-دی‌کلروبنزن (p-دی‌کلروبنزن) استفاده می‌شود.

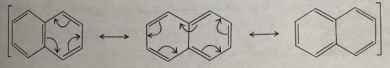
آیا نفتالن آروماتیک است؟ آیا مانند بنزن الکترون‌های غیرمستقر دارد و از نظر ترمودینامیکی پایدار است؟ خواص طیفی آن نشان می‌دهد که این طور است، به خصوص طیف‌های ماوراء بنفش و NMR این خاصیت را نشان می‌دهند. طیف ماوراء بنفش نفتالن (شکل ۱۵-۱۳) الگوی متداول



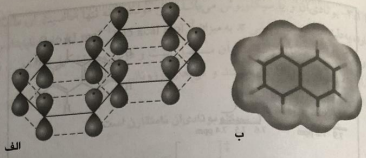
شکل ۱۵-۱۳ الگوی π مزدوج گسترش یافته در نفتالن در طیف UV مشخص است (در آنطول ۲۷۰) پیچیدگی و محل جذبها با سیستم مزدوج گسترش یافته مطابقت دارد.

سیستم مزدوج گسترش یافته را، با بینگهایی با طول موج حداکثر ۳۲۰ nm را نشان می دهد. براساس این مشاهده، الکترونها بیش از بنزن غیرمستقر هستند (بخش ۱۵-۲ و شکل ۱۵-۶). بنابراین بنظر می رسد چهار الکترون π اضافه شده، به طور مؤثر در همپوشانی حلقه بنزن مجاور شرکت می کند در حقیقت تعداد ساختمانهای رزونانس بیشتری را می توان برای آن رسم کرد.

ساختمانهای رزونانس دو نفتالن



راه دیگر نشان دادن همپوشانی ده اوربیتال p در شکل ۱۴-۱۵ نشان داده شده است. براساس این شواهد، ساختار نفتالن باید متقارن و مسطح بوده، دو حلقه بنزن تقریباً شش گوش و دو صفحه عمود تصویر آینه‌ای مولکول را به دو نیم تقسیم می کنند. اندازه گیری کریستالوگرافی اشعه-X این پیش بینی را تأیید می کند (شکل ۱۵-۱۵). پیوند C-C به مقدار جزئی با بنزن تفاوت دارند (۱.۳۹ Å)، کاملاً با پیوند ساده خالص (۱.۵۴ Å) و پیوند دوگانه (۱.۳۳ Å) تفاوت است. شاهد بیشتری برای آروماتیک بودن نفتالن طیف $^1\text{H NMR}$ آن است (شکل ۱۶-۱۵). دو چندتایی متقارن در $\delta = 7.49$ و 7.86 ppm مشاهده می شود، که مشخصه هیدروژنهای نابوشیده آروماتیک توسط اثر جریان حلقه لوب الکترون π است (بخش ۱۵-۴ و ۱۵-۹ را ببینید). کربل در دهسته نفتالن خیلی شبیه بنزن استخلاف شده است. $J_{\text{H-H}} = 0.7 \text{ Hz}$ و $J_{\text{H-C}} = 1.4 \text{ Hz}$ و $J_{\text{C-C}} = 7.5 \text{ Hz}$



شکل ۱۴-۱۵ (به شکل ۶-۱۵ مصححه رنگی ابتدای این فصل نیز رجوع شود) تصویر اورتالی در نمتالی که همپوشانی p گسترش یافته را نشان می‌دهد (به نشانه پتانسیل الکترواستاتیک را نشان می‌دهد که چگالی الکترونی روی هر دو کربن قرار گرفته است.

طیف ^{13}C NMR به پیک در $126.5, 128.5$ و 134.4 ppm δ را نشان می‌دهد. جابه‌جایی شیمیایی در محدوده مشتقات بنزن است. بنابراین براساس ساختمان و خصوصیات طیفی، نمتالی آروماتیک است.

تعیین ۹-۱۵

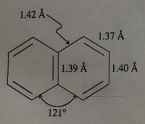
یک نمتالی استخلاف شده $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ مشخصات طیفی زیر را نشان می‌دهد:

^1H NMR $\delta = 5.20$ (broad s, 2H), 6.92 (dd, k = 7.5 Hz, 1.4 Hz, 2H), 7.00 (d, J = 1.4 Hz, 2H), 7.06 (d, l = 7.5 Hz, 2H) ppm

ساختار آن را تعیین کنید (راهنمایی: J را برای ارتو، متا و پارا در بنزن مرور کنید بخش ۱۵-۴ تعداد پیکهای NMR کمتر از ماکزیمم است.)

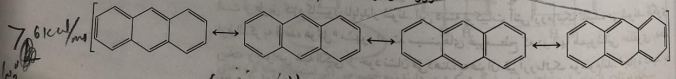
اکثر هیدروکربن‌های بنزنوئیدی به هم جوش خورده آروماتیک هستند

خواص نمتالی برای اکثر هیدروکربن‌های بنزنوئیدی پلی‌سیکلیک نیز وجود دارد. به نظر می‌رسد که غیرمستقر بودن حلقوی در هر یک از حلقه‌های بنزن به تنهایی، با وجود اینکه باید حداقل یک پیوند π مشترک داشته باشند، دستخوش دگرگونی قابل ملاحظه‌ای نمی‌شوند. گرچه این دو با یکدیگر ایزومر و بسیار مشابه هستند، ولی پایداری ترمودینامیکی متفاوتی دارند. آنتراسن در حدود 6 kcal mol^{-1} (از فناترن پایداری کمتری دارد، اما هر دو آروماتیک هستند. تعداد ساختمان‌های رزونانسی مختلف این دو مولکول علت آن را توضیح می‌دهد. آنتراسن چهار فرم رزونانسی دارد که فقط دو تا از آنها دو حلقه بنزن آروماتیک کامل دارند. فناترن پنج فرم رزونانسی دارد که سه تا دو حلقه و یکی سه حلقه بنزن آروماتیک دارد.

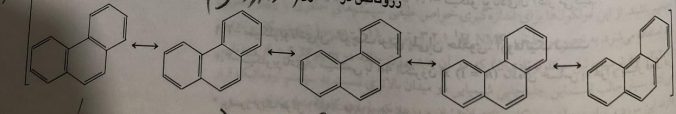


شکل ۱۵-۱۵ ساختمان مولکولی نمتالی - نوبه‌ها داخل حلقه 120°C است.

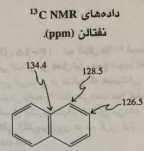
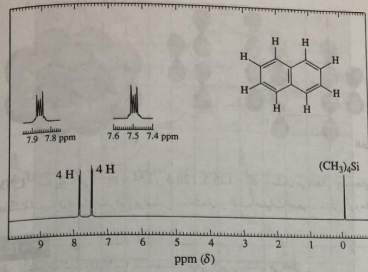
رزونانس در آنتراسن (۴ رزونانس)



رزونانس در فناترن (۵ رزونانس)



ردگیری



شکل ۱۵-۱۹ (به شکل ۱۵-۷ ضمیمه رنگی ابتدای این فصل نیز رجوع شود) طیف ^1H NMR 300 MHz تفقاتن ناپوشدگی حاصل از اثر جریان حلقوی π را آشکار می‌سازد.

تصویر ۱۵-۱۰

کلیه فرم‌های زوونسی ممکن برای تراسن (نفاستن، بخش ۱۵-۵) را رسم کنید. حداکثر تعداد حلقه‌های بنزن آروماتیک در این ساختارها چیست؟

به‌طور خلاصه. خواص فیزیکی تفقاتن نشان‌دهنده سیستم آروماتیک است. طیف UV نشان‌دهنده این است که تمام الکترون‌های π غیرمستقر هستند. ساختمان مولکولی نشان می‌دهد که طول پیوندها و زاویه آنها مشابه بنزن است. طیف ^1H NMR هیدروژن‌های ناپوشیده حلقه را مشخص می‌کند که نشانه جریان حلقه آروماتیک است. سایر هیدروکربن‌های بنزنوئیدی پلی‌سیکلیک خواص مشابه دارند و آروماتیک هستند.

۱۵-۶ سایر پلی‌ان‌های حلقوی: قاعده هوکل

پایداری خاص و فعالیت کم در سیستم‌های حلقوی غیرمستقر منحصر به بنزن و بنزنوئیدهای پلی‌سیکلیک نمی‌شود. لذا خواهیم دید که پلی‌ان‌های مزدوج حلقوی در صورتی که $4n + 2$ الکترون π داشته باشند، آروماتیک هستند ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$). بالعکس جریان‌های $4n\pi$ الکترونی ممکن است از طریق کنژوگاسیون ناپایدار شوند. این دسته ترکیبات آنتی‌آروماتیک نامیده می‌شوند. الگوی فوق‌الذکر به قاعده هوکل* مشهور است. سیستم‌های غیرمسطح که در آنها همپوشانی حلقوی به‌هم ریخته و خواص شبه الکتی از خود نشان می‌دهند، به‌عنوان غیر آروماتیک موسوم‌اند. اجازه دهید به بعضی از اعضاء این سری‌ها بپردازیم. با ۳،۱-سیکلو بوتادی‌ان آغاز می‌کنیم.

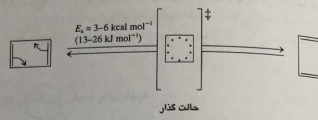
۳،۱-سیکلو بوتادی‌ان، کوچک‌ترین پلی‌ان حلقوی، آروماتیک نیست

۳،۱-سیکلو بوتادی‌ان سیستمی با $4n$ الکترون ($n = 1$) ماده‌ای حساس به هوا و بسیار فعال در

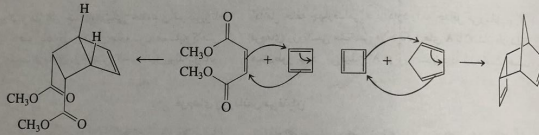
* پرفسور اریک هوکل (۱۸۹۴-۱۸۹۶)، دانشگاه ماربورگ، آلمان

۳-۱۱ بوتادی‌ان و یا سیکلویونن می‌باشد. این مولکول نه تنها خاصیت آروماتیک مانند بنزن را ندارد، به‌علاوه به‌خوبی داشتن همیوشاتی π به میزان 35 kcal mol^{-1} (146 kJ mol^{-1}) ناپایدارتر است و بنابراین آروماتیک است. بنابراین ساختار آن مستطیل است و دو ایزومر تشکیل می‌دهد که از طریق حالت گذار متغایر در حال تعادل هستند و فرم‌های رزونانش ندارند.

۳-۱۱ سیکلویونن‌های نامتقارن است

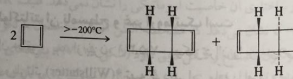


این مولکول را فقط در دمای بسیار پایین می‌توان تهیه و خواص طبیعی آن را مشاهده کرد. فعالیت سیکلویونن‌های را در واکنش بسیار سریع دیلز-آلدر می‌توان یافت، که هم به‌عنوان دیان و هم دی‌آلدوست عمل می‌کند.



تقریب ۱۱-۱۵

۳-۱۱ سیکلویونن‌های در دمای کم 200°C دimer شده و دو ترکیب زیر را می‌دهد. مکانیسم آن را توضیح دهید.

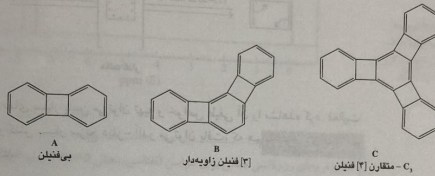


سیکلویونن‌های آن‌ها اختلاف شده فعالیت کمتری دارند، به خصوص اگر اختلاف‌ها گروه‌های حجم باشند. از این مولکول‌ها برای اندازه‌گیری خواص طبیعی سیستم‌های حلقوی با چهار الکترون استفاده می‌شود. به خصوص طیف $^1\text{H NMR}$ 3.21 -تریس (1.1 -دی‌متیل‌اتیل) سیکلویونن‌های (3.21 -تری‌توسیلوینیل سیکلویونن‌های) که در آن هیدروژن حلقه در $\delta = 5.38 \text{ ppm}$ رزونانس می‌کند، بسیار جالب است. این جای‌جایی شیمیایی در میدان بالاتری نسبت به سیستم آروماتیک قرار دارد. این مورد و سایر خواص سیکلویونن‌های آن نشان می‌دهد که با بنزن کاملاً متفاوت است.

نکته جالب شیمیایی ۱۵-۲

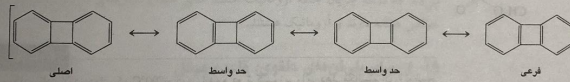
کنار هم قرار دادن حلقه‌های آروماتیک و ضدآروماتیک در هیدروکربن‌های با حلقه‌های جوش خورده

اگر حلقه‌های آروماتیک و ضدآروماتیک جوش خورده داشته باشیم چه می‌شود؟ جواب کلی به این سؤال این است که سیستم حاصل سعی می‌کند خود را از حالت ضدآروماتیک منحرف کند و حالت ناپایدار خود را که مربوط به حلقه 4n الکترون π است به حداقل برساند. یکی از موارد هم کناری، حلقه بنزن با سیکلوتادیان در سری مولکول‌های زیر است که توسط مؤلف کتاب (ولهارد) مورد مطالعه قرار گرفته است.



در این هیدروکربن‌ها، تأثیر ضدآروماتیکی حلقه‌های سیکلویوتا-دیان با تقویت پیوندهای یک در میان در حلقه بنزن همسایه کاهش پیدا می‌کند و لذا اهمیت رزونانسی که در آنها پیوند دوگانه داخلی حلقه چهارضلعی قرار دارد را به حداقل می‌رسانند. این اثر با فرم‌های رزونانسی مشخص در مولکول‌های A تا C نشان داده شده است. همان‌طور که در بی‌فینیلین A در زیر نشان داده شده است، اهمیت فرم

فرم‌های رزونانس بی‌فینیلین



۷۰۵۳۱-۱ سیکلواکتاتران نامسطح و غیرآروماتیک است

حالا خواص پلی‌ان حلقوی بعد از بنزن، ۷۰۵۳۱-۱ سیکلواکتاتران را بررسی می‌کنیم. این ترکیب در سال ۱۹۱۱ توسط ویلزاتنر (Willstatter)* تهیه گردید. این ماده را امروزه می‌توان با واکنش زیر با کاتالیست نیکل (ترامریزه کردن اتین) تهیه نمود. مایعی زرد رنگ با دمای جوش 152°C است و در سرما پایدار است و با حرارت دادن به سرعت پلی‌مریزه می‌شود. توسط هوا اکسید شده و به آسانی به سیکلواکتان هیدروژنه می‌گردد. واکنشگرهای الکترون‌دوست به آن اضافه شده و در واکنش‌های حلقه‌زایی شرکت می‌کنند. این فعالیت شیمیایی برای مولکولی که آروماتیک باشد، قابل انتظار نیست (بخش ۱۴-۷).



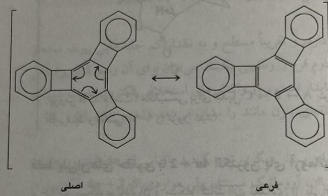
70%

۷۰۵۳۱-۱ سیکلواکتاتران

* پروفیسور ریچارد ویلزاتنر، (۱۹۴۲-۱۸۷۲)، دانشگاه فنی مونیخ، آلمان جایزه نوبل ۱۹۱۵ (شیمی).

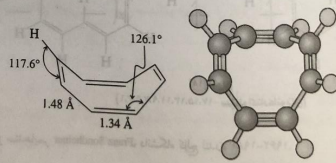
روزیاس در فرمی که به دلیل تقارن پیوند دوگانه در دو طرف سیکلویوتا-دی ان قرار دارد، به حداقل می‌رسد و یا با اهمیت نمی‌باشد. ولی در چین‌های B و C حلقه‌های خارجی برای حفظ خاصیت آروماتیکی خود، به‌نحوی عمل می‌کنند تا حلقه بنزن مرکز بیشتر شبیه سیکلوهگزان شود (بخش ۱۵-۲). حالت خلاصه شده، ولی کاملاً توصیفی تصویر روزنانس آن به‌صورت زیر است. این نتیجه‌گیری براساس مشاهده طیف اشعه X و خصوصیات شیمیایی A تا C است. برای مثال، مقدار δ برای هیدروژن‌های داخلی آروماتیکی در 6.13 ppm B است که نشان می‌دهد جریان حلقه بنزنوئید کاهش یافته است (بخش ۱۵-۲). میزان تناوب پیوند بین پیوندهای ساده

فرم‌های توصیفی روزنانس در C



۰.5 Å) و دوگانه (1.34 Å) در سیکلوهگزان‌تریان داخلی در C حداکثر است. ر C و B در واکنش‌های افزایشی مشابه با آلکن‌ها (فضیل ۱۷) شرکت می‌کنند. قانع‌کننده‌ترین دلیل، ΔH° هیدروژن‌دار شدن C (بین -8.30 تا $-84.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) است که مقدار قابل انتظار برای سه پیوند دوگانه که به مقدار جزئی برهمکنش دارند، می‌باشد. همان‌طور که در سیکلوهگزان‌تریان «فرضی» وجود دارد و در بخش ۱۵-۲ بحث شد.

داده‌های طیفی و ساختاری آن خاصیت آروماتیکی را نشان نمی‌دهد. طیف $^1\text{H NMR}$ یک پیک بی‌نیز در $\delta = 5.68$ نشان می‌دهد که مشخصه آلکن است. ساختمان مولکولی سیکلواکتاتران خاص می‌کند که مولکول نامسطح و شکل قایق دارد (شکل ۱۵-۱۷)، پیوندهای دوگانه تقریباً عمود هستند و پیوندهای ساده و دوگانه یک در میان هستند. نتیجه‌گیری: مولکول غیر آروماتیک است.



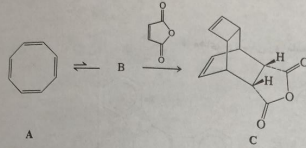
شکل ۱۵-۱۷ ساختار مولکولی ۷.۵۳.۱- سیکلو آکتاتران، به پیوندهای یکنه و دوگانه متناوب در این مولکول غیرمسطح آروماتیک توجه کنید.

تصریح ۱۵-۱۳

بر اساس ساختمان مولکولی ۷۵۳۱-سیکلوکتاتران، آیا پیوندهای دوگانه مزدوج هستند (برای مثال، همپوشانی π گسترش یافته)؟ آیا می توان دو فرم رزونانسی برای این مولکول رسم کرد، همانطور که برای بنزن انجام می دهیم؟ (اهتمالی: مدل مولکولی از دو فرم ۲۱-دی متیل سیکلوکتاتران بسازید)

تصریح ۱۵-۱۳

سیکلوکتاتران A با ایزومر بی سیکلو B به مقدار کمتر از ۰.۵ درصد در حال تعادل است که می توان آن را توسط واکنش حلقه زایی دیلز-آلدو یا بوتن دی اونیگ انیدرید (مالیک انیدرید، جدول ۱۴-۱) به دم انداخت و ترکیب C را به دست آورد.

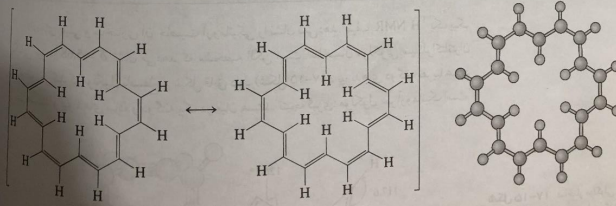


ایزومر B کدام است؟ مکانیسمی برای تبدیل $A \rightarrow B \rightarrow C$ بنویسید (اهتمالی: به طور معکوس از C، B برسید و بخش ۱۴-۹ را مرور کنید).

فقط پلی ان های حلقوی با $4n + 2$ الکترون های آروماتیک هستند

برخلاف سیکلوتادیان و سیکلوکتاتران، تعدادی از پلی ان های مزدوج آروماتیک هستند. نام آنها یک خاصیت مشترک دارند: $4n + 2$ الکترون π دارند.

اولین چنین سیستمی در سال ۱۹۵۶ توسط سندهایمر* تهیه گردید. این ترکیب ۷۵۳۱-۱۷،۱۵،۱۳،۱۱،۹-سیکلوکتادکانونان با ۱۸ الکترون π است. برای اجتناب از چنین نامگذاری سندهایمر روش ساده ای را برای سیستم یک حلقه ای مزدوج پلی ان پیشنهاد نمود. او هیدروکربن



[۱۸] آنولن
(۷۵۳۱-۱۷،۱۵،۱۳،۱۱،۹-سیکلوکتادکانونان)

* پروفیسور فرانز سندهایمر Franz Sondheimer، دانشگاه کالج لندن، ۱۹۸۱-۱۹۶۲

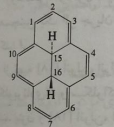
باشد که تمام اوربیتال‌های پیوندی پر شده باشند (بخش ۱-۷)، یعنی اگر $4n + 2$ الکترون π داشته باشد. به عبارت دیگر، سیستم $4n$ الکترون π شامل یک زوج اوربیتال با یک الکترون فرد است که به این ترتیب آرایش الکترونی نامطلوبی دارد.

به‌طور خلاصه، پلی‌ان‌های حلقوی مزدوج به شرط داشتن $4n + 2$ الکترون π ، آروماتیک هستند. این تعداد برای پر کردن اوربیتال‌های مولکولی پیوندی لازم است. برعکس سیستم $4n$ الکترون π ، ساختمان لایه باز دارد، فعال و فاقد اثر جریان حلقه آروماتیک در $^1\text{H NMR}$ است. همچنین اگر در اثر فشار فضایی امکان مسطح بودن نباشد، پلی‌ان‌های حلقوی مشابه الکن‌های غیرآروماتیک عمل می‌کنند.

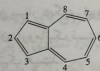
تمرین ۱۵-۱۵

بر اساس قاعده هوکل، مولکول‌های زیر را به صورت آروماتیک یا ضدآروماتیک مشخص کنید.

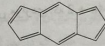
- (الف) [۳۰] آنولین؛
 (ب) [۱۶] آنولین؛
 (ج) ترانس-۱،۶،۱۵-دی‌هیدروپیرن؛
 (د) آزولین آبی برونک (شکل ۱۴-۱۶)؛
 (ه) اینداسن



ترانس-۱،۶،۱۵-دی‌هیدروپیرن



آزولین



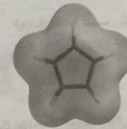
۸-اینداسن

۷-۱۵ قاعده هوکل و مولکول‌های باردار

مولکول‌های باردار نیز از قاعده هوکل پیروی می‌کنند، به شرط آنکه حلقه الکترون‌های غیرمستقر داشته باشد. خصلت آروماتیک آنها در پایداری ترمودینامیکی و سینتیکی، اثر جریان حلقه در آزمایش NMR و عدم حضور تناوب پیوند در ساختار کریستالین منعکس می‌شود. در این بخش به چگونگی تهیه سیستم‌های آروماتیک باردار می‌پردازیم.

آنیون سیکلوتنادی‌انیل و کاتیون سیکلوهپتاتری‌انیل آروماتیک هستند

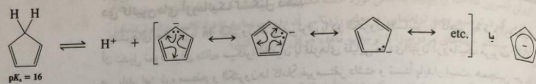
۳،۱-سیکلوتنادی‌ان به‌طور غیرعادی خاصیت اسیدی دارد ($pK_a \approx 16$)، زیرا با از دست دادن یک پروتون، آنیون سیکلوتنادی‌انیل الکترون‌های غیرمستقر داشته و سیستم آروماتیک با شش الکترون π است. بار منفی به‌طور مساوی بین پنج اتم کربن تقسیم شده است. برای مقایسه، pK_a پروین ۴۰ است. تصویر پتانسیل الکترواستاتیکی مولکول، با توجه به اثر قابل توجه بار منفی، در حاشیه نشان داده شده است.



سیکلوتنادی‌انیل آنیون

(به شکل ۹-۱۵ ضمیمه رنگی
 ابتدای این فصل نیز رجوع شود)

آنیون آروماتیک سیکلوپنتادی انیل

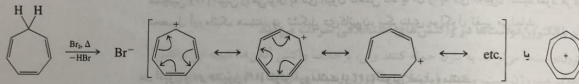


سیکلوپنتادی انیل کاتیون
(به شکل ۱۵-۱۰ خمیده رنگی
پدای این فصل نیز رجوع شود)

برعکس کاتیون سیکلوپنتادی انیل، سیستمی با ۴ الکترون π فقط در دمای بسیار پایین تهیه می‌شود و بسیار فعال است.

از ترکیب برم با ۵,۳,۱-سیکلوپنتادی انیل، نمک پایداري تشکیل می‌گردد؛ سیکلوپنتادی انیل برید. در این مولکول کاتیون آلی شش الکترون π غیرمستقر دارد و بار مثبت به‌طور مساوی بین هفت اتم کربن تقسیم شده است. در حالی که یک کربوکاتیون است، اما سیستم به‌طور غیرعادی غیرفعال است (همان‌طور که برای سیستم آروماتیک انتظار داریم). تصویر پتانسیل الکترواستاتیک در حاشیه نشان داده شده است. برعکس آنیون سیکلوپنتادی انیل آنتی آروماتیک است و خاصیت اسیدی بسیار کمتری ($pK_a = 39$) در مقایسه با سیکلوپنتادی انیل دارد.

کاتیون آروماتیک سیکلوپنتادی انیل

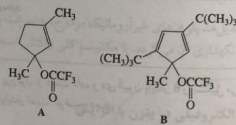


تصویر لورنتالی (الف) آنیون سیکلوپنتادی انیل و (ب) کاتیون سیکلوپنتادی انیل را رسم کنید (از شکل ۱۵-۲ کمک بگیرید).

تقریب ۱۶-۱۵

تقریب ۱۷-۱۵

سرعت سالوایز ترکیب A در ۲,۲,۲-تری‌فلورو اتانول در ۲۵۰°C به اندازه 10^4 بار بیشتر از ترکیب B است. توضیح دهید.



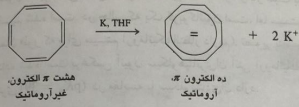
تقریب ۱۸-۱۵

براساس قاعده هوکل، مولکول‌های آروماتیک یا ضد آروماتیک را در زیر مشخص کنید. (الف) کاتیون سیکلوپروپیل (ب) آنیون سیکلوانتاتر انیل (ج) آنیون سیکلوان دکابتتانیل.

پلی‌ان‌های غیر اروماتیک حلقوی می‌توانند دی آنیون‌ها و دی کاتیون‌های اروماتیک تشکیل دهند

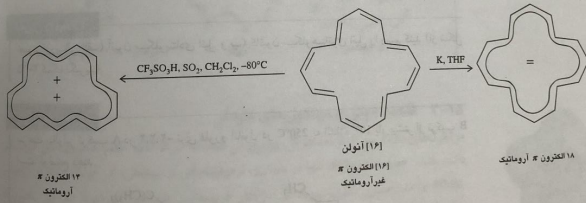
سیستم‌های حلقوی با 4n الکترون π را می‌توان با دو الکترون اکسایش یا کاهش به فرم اروماتیک آن تبدیل نمود. برای مثال، سیکلواکتاتران با فلزهای قلیایی به دی آنیون اروماتیک مربوطه کاهش می‌یابد. این ذره مسطح و الکترون‌ها کاملاً غیرمستقر داشته و نسبتاً پایدار است. همچنین جریان حلقه اروماتیک در ¹H NMR نشان می‌دهد.

سیکلوآکتاتران غیر اروماتیک، دی آنیون اروماتیک تشکیل می‌دهد



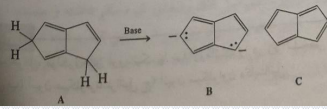
همچنین آنیون را می‌توان به دی آنیون کاهش داد یا آن را به دی کاتیون اکسید نمود. هر دو محصول اروماتیک هستند. در تشکیل دی کاتیون، پیکربندی مولکول تغییر می‌نماید.

دی آنیون و دی کاتیون [۱۶] آنیون اروماتیک از [۱۶] آنیون غیر اروماتیک



تشریح ۱۵-۱۹

تریان A به آسانی دو پروتون از دست داده و دی آنیون پایدار B را تشکیل می‌دهد. ولی تتران C (مشابه B بدون بار، پنتالن) ناپایدار است. توضیح دهید.



ازون (تمرین ۱۵-۱۵) را ببینید) به آسانی مورد حمله الکترون دوست در Cl و حمله هسته دوست در C4 قرار می گیرد. توضیح دهید (واکنشهای رزونانس آن را رسم نمایید تا فرم کاتیون-آنیون تشکیل شود و سیستم حلقه های مزدوج را با توجه به قاعده هرکل اروپایی کنید).

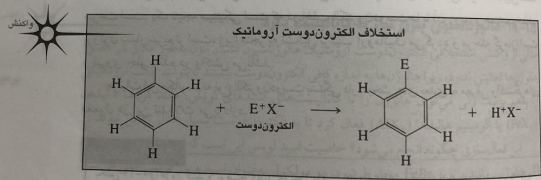
بمطور خلاصه، گونه های باردار ممکن است آروماتیک باشند به شرطی که الکترون ها در حلقه غیرسفتربوده و از قاعده $4n + 2$ پیروی کنند.

۸-۱۵ سنتت مشتقات بنزن: واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک

در این بخش فعالیت بنزن را بررسی می کنیم، که الگوی نخستین از ترکیب های آروماتیک است. پایداری آروماتیک بنزن آن را نسبتاً غیرفعال می کند. در نتیجه تبدیل های شیمیایی به شرایط خاص نیاز دارند و از طریق مسیر جدیدی انجام می شوند. بدیهی است که اکثر شیمی بنزن مربوط به حمله الکترون دوست ها به حلقه بنزن است. در بخش ۴-۲۲ خواهیم دید که حمله هسته دوست به حلقه بنزن ممکن است ولی به ندرت انجام می شود و به شرطی انجام می شود که گروه ترکشونده مناسب حضور داشته باشد.

بنزن با الکترون دوست ها در واکنش های استخلافی شرکت می کند

الکترون دوست ها می توانند به بنزن حمله کنند. ولی، برخلاف واکنش آلکن ها، نتیجه این واکنش استخلاف هیدروژن است، واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک، نه افزایش به حلقه.



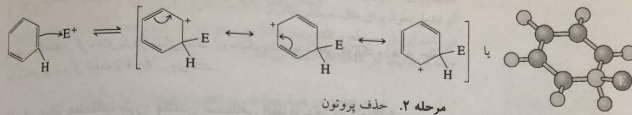
در شرایط لازم برای این تبدیل ها، پلی ان های غیر آروماتیک مزدوج، به سرعت پلیمریزه می شوند. ولی پایداری حلقه بنزن باعث نگهداری آن می گردد. با مکانیسم کلی واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک شروع می کنیم.

واکنش های استخلافی الکتروفیلی دو بنزن با افزایش الکتروفیل و حذف پروتون همراه است

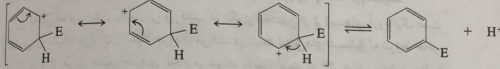
مکانیسم واکنش دارای دو مرحله است. ابتدا الکتروفیل به حلقه بنزن حمله می کند (همان گونه که به بنزد دوگانه حمله می نماید) در نتیجه، حد واسط کاتیونی پایدار شده از طریق رزونانس تشکیل می گردد و سپس با حذف پروتون، حلقه آروماتیک مجدداً تشکیل می شود.



مرحله ۱. حمله الکترون دوست



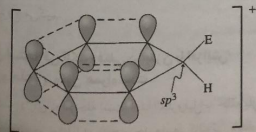
مرحله ۲. حذف پروتون



مرحله اول از نظر ترمودینامیکی مناسب نیست، گرچه بار مثبت در حد واسط کاتیون غیرمستقر می‌باشد، با تشکیل پیوند C-E یک کربن با هیبرید sp^3 در حلقه نتیجه می‌شود، و فرم مزدوج حلقه به هم می‌شود: حدواسط آروماتیک نیست (شکل ۱۵-۱۹). ولی مرحله بعد، با حذف پروتون از کربن sp^3 حلقه بنزن مجدداً تشکیل می‌گردد. این فرآیند مناسب‌تر از به تله افتادن آن توسط آنیون همراه E^+ است. با به تله افتادن آن توسط آنیون همراه E^+ محصول افزایشی غیرآروماتیک تشکیل می‌شود. در مجموع واکنش استخلافی گرمایزا است و پیوند جدید قوی‌تر از پیوند قبلی است. شمای انرژی پتانسیل (شکل ۱۵-۲۰) نشان می‌دهد که مرحله اول واکنش، مرحله تعیین‌کننده سرعت است، یک نتیجه سینتیکی است که در اغلب الکترون دوست‌ها با آن رویهرو هستیم. حذف پروتون بسیار سریع‌تر است، زیرا منجر به تشکیل ترکیب آروماتیک می‌گردد و مرحله گرمایزا است و نیروی جلو برنده در واکنش می‌باشد. جزئیات این مکانیسم به نوع الکترون دوست بستگی دارد. بخش‌های بعدی به معرفی واکنش‌های معمول در این تبدیلات می‌پردازد.

تشریح ۱۵-۲۰

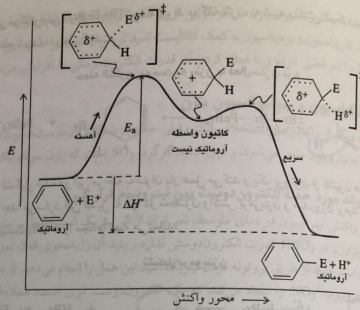
بخش ۱۲-۱ را مرور کنید و توضیح دهید که چرا واکنش افزایشی در حلقه بنزن انجام نمی‌شود (ΔH^\ddagger را برای واکنش افزایشی محاسبه کنید).



الف

ب

شکل ۱۵-۱۹ الف) تصویر لوریبتالی کاتیون حد واسط حاصل از حمله الکترون دوست به حلقه بنزن حالت آروماتیک از بین رفته است زیرا حالت مزدوج حلقه توسط کربن با هیبرید sp^3 قطع شده است. چهار الکترون π نشان داده شده‌اند. ب) نقطه چین‌ها ماهیت غیرمستقر بودن کاتیون را نشان می‌دهد.



شکل ۱۵-۲۵ شمای انرژی بتانسیل که مراحل واکنش بنزن با الکترون دوست را نشان می‌دهد. اولین حالت گذار مرحله تعیین کننده سرعت است. حذف پروتون نسبتاً سریع است. سرعت کلی واکنش با E^+ تعیین می‌شود و گرمایا بودن آن ΔH^\ddagger با

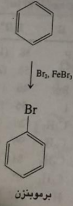
به‌طور خلاصه، مکانیسم کلی واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک با حمله الکترون دوست E^+ شروع می‌شود و حد واسطی با بار مثبت غیرمستقر، ولی غیر آروماتیک می‌دهد که مرحله تعیین کننده سرعت است. متعاقب آن با حذف پروتون در محل استخلاف، حلقه آروماتیک مجدداً ایجاد می‌گردد.

۹-۱۵ هالوژناسیون بنزن نیاز به کاتالیست دارد

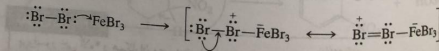
مثالی از واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک هالوژناسیون است. بنزن به‌طور عادی در حضور هالوژنها فعالیت ندارد، زیرا هالوژنها به اندازه کافی الکترون دوست نیستند تا بتوانند حالت آروماتیکی را بهم بزند. ولی می‌توان هالوژن را با کاتالیست‌های اسیدهای لوئیس، مانند فریک هالیدها، (FeX_3) یا آلومینیم هالیدها (AlX_3) فعال کرد تا به الکترون دوست بسیار فعال تبدیل شوند. این فعال‌سازی چگونه انجام می‌شود؟ خاصیت اسید لوئیس این است که زوج الکترون می‌پذیرد. اگر هالوژن مانند برم با $FeBr_3$ مخلوط شود، دو مولکول به‌عنوان اسید و باز لوئیس عمل می‌کنند.



برمیخاسیون بنزن



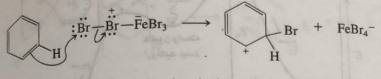
فعال‌سازی برم توسط اسید لوئیس $FeBr_3$



این کمپلکس پیوند $Br-Br$ را قطبی می‌کند و به یکی از آنها خاصیت الکترون دوستی می‌دهد. حمله الکترون دوست به بنزن به برم انتهایی صورت می‌گیرد و اجازه می‌دهد برم دیگر به‌صورت گروه ترک‌شونده $FeBr_4^-$ جدا شود. از نظر جریان الکترونی، می‌توان این فرایند را به‌صورت یک واکنش

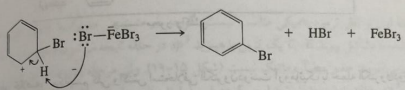
استحالاتی نوکلئوفیلی $[Br_2FeBr_3]$ توسط پیوند دوگانه بنزن، نه شبیه واکنش Sp^2 (شکل ۱۵-۲۱) نیز ملاحظه شود، در نظر گرفت.

حمله الکترون دوست به بنزن با فعال سازی برم



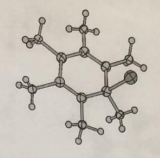
$FeBr_4^-$ تشکیل شده در این مرحله به عنوان باز عمل می کند و یک پروتون از کاتیون هگزانیل جدا می سازد. این تبدیل نه تنها دو محصول واکنش برموبنزن و هیدروژن برمید را می سازد بلکه کاتالیست $FeBr_3$ را مجدداً تهیه می نماید.

تشکیل برموبنزن



محاسبه نشان می دهد که واکنش برمیناسیون الکترون دوست با بنزن گرمای است. پیوند فیل-هیدروژن (در حدود $112 \text{ kcal mol}^{-1}$ جدول ۱۵-۱) و مولکول برم (46 kcal mol^{-1}) را از دست می دهیم و در مقابل پیوند فیل-برم (81 kcal mol^{-1}) و پیوند $H-Br$ ($87.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) تشکیل می شوند. بنابراین واکنش کلی با $158 - 168.5 = -10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ گرمای است.

مانند هالوژناسیون رادیکالی الکانها (بخش ۳-۷)، گرمایی هالوژناسیون آروماتیک از بیلابین در جدول تناوبی کاهش می یابد. فلوریناسیون بقدری گرمای است که واکنش مستقیم فلور با بنزن متفجر شونده است. کلریناسیون قابل کنترل است ولی به کاتالیست فعال کننده مانند آلومین کلرید یا فریک کلرید نیاز دارد. مکانیسم این واکنش کاملاً مشابه برمیناسیون است. بالاخره یدیناسیون الکترون دوست با ید گوماگیر است و در حالت عادی امکان پذیر نیست.



شکل ۱۵-۲۱ ساختار لشمه X کربون کاتیون حاصل از حمله برم به هگزانیل بنزن. این کاتیون را می توان جداسازی کرد. زیرا به طور غیر معمول توسط اختلاف های متیل پایدار شده است و نیز فاقد پروتون روی کربن با هیبرید sp^3 می باشد و قادر به تشکیل برموان نیست.

جدول ۱۵-۱ انرژی تشکیل (DH°) پیوند A-B $[kcal \text{ mol}^{-1} (kJ \text{ mol}^{-1})]$

A	B	DH°
F	F	38 (159)
Cl	Cl	58 (243)
Br	Br	46 (192)
I	I	36 (151)
F	C_6H_5	126 (527)
Cl	C_6H_5	96 (402)
Br	C_6H_5	81 (339)
I	C_6H_5	65 (272)
C_6H_5	H	112 (469)
F	H	135.8 (568)
Cl	H	103.2 (432)
Br	H	87.5 (366)
I	H	71.3 (298)

تشریح ۱۵-۲۲

وقتی بنزن در D_2O حل می شود، جذب آن در $^1H \text{ NMR}$ در $\delta = 7.27 \text{ ppm}$ حلف می شود و ترکیب جدیدی با وزن مولکولی ۸۲ تشکیل می گردد. این ترکیب چیست؟ مکانیسم برای تشکیل آن برسیب.

تشریح ۱۵-۲۳

پروفسور جی آله و همکاران وی بنزن را با اسید بسیار قوی $HF-SbF_5$ در لوله NMR واکنش دادند و طیف $^1H \text{ NMR}$ آن را به صورت $9.58 (2 H)$ و $8.22 (2 H)$ و $5.69 (2 H)$ گزارش کردند. ساختمانی برای این گونه رسم کنید.

* پروفسور جورج آله (متولد ۱۹۳۷)، دانشگاه کالیفرنیا جنوبی لس آنجلس جایزه نوبل ۱۹۹۲ (شیمی)

بهبود خلاصه: هالوژناسیون بنزن در گرمایی از I_2 (گرمایگر) به F_2 (منفجرشونده و گرمایز) زیاد می‌شود. کلریناسیون و برمیناسیون به کمک کاتالیز اسید لوئیس امکان‌پذیر است. این کاتالیزت یونید $X-X$ را دو قطبی کرده و با فعال کردن آن قدرت الکترون‌دوستی را افزایش می‌دهد.



۱-۱۵ نیتراسیون و سولفوناسیون بنزن

در دو نمونه دیگر از واکنش‌های استخلافی الکتروفیلی حلقه بنزن، الکترون‌دوست‌ها یون نیترونیوم، NO_2^+ ، که به نیتروبنزن منجر می‌شود، و تری‌اکسید گوگرد، SO_3 است که بنزن سولفونیک می‌دهد.

نیتراسیون بنزن

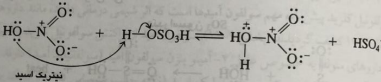


نیتروبنزن

بنزن می‌تواند مورد حمله الکترون‌دوست یون نیترونیوم قرار گیرد

برای انجام واکنش نیتراسیون در دمای متوسط، نمی‌توان از اثر نیتریک اسید غلیظ بر بنزن استفاده کرد، زیرا نیتروژن در HNO_3 قدرت الکترون‌دوستی ندارد و باید آن را به نحوی فعال نمود. افزایش سولفوریک اسید غلیظ از طریق پروتونه کردن نیتریک اسید این عمل را انجام می‌دهد. از دست دادن آب، یون نیترونیوم، NO_2^+ را ایجاد می‌کند که یک الکترون‌دوست قوی است. همان‌طور که در شکل توزیع چگالی الکترونی مشاهده می‌کنید اکثر بار مثبت بروی نیتروژن مستقر می‌باشد.

فعال‌سازی نیتریک اسید توسط سولفوریک اسید



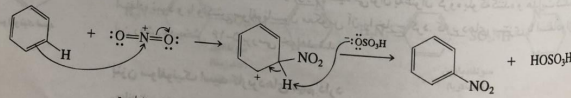
نیتریک اسید



یون نیترونیوم

حمله الکترون‌دوست نیترونیوم به بنزن با مکانیسم معمول انجام می‌گیرد.

مکانیسم نیتراسیون آروماتیک

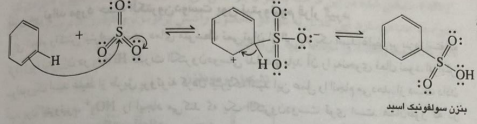


نیتراسیون آروماتیک بهترین روش برای وارد کردن استخلاف نیتروژن‌دار در حلقه بنزن است. گروه نیترو عاملی است که استخلاف بیشتری را در حلقه بنزن هدایت می‌کند (فصل ۱۶). همچنین به‌صورت عامل آمین محافظت شده (۵-۱۶) و یا بنزآمین (آنیلین، بخش ۲۲-۱۰) در واکنش‌های الکترون‌دوست شرکت می‌نمایند.

سولفوناسیون برگشت پذیر است

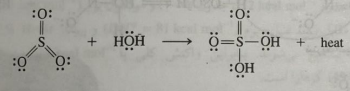
سولفوریک اسید غلیظ بنزن را در دمای اتاق سولفونه نمی کند. اما فرم فعال تر آن به نام سولفوریک اسید دودکننده، امکان حمله الکترون دوست SO_3 را دارد. سولفوریک اسید دودکننده تجاری با افزایش 7/8 سولفورتری اکسید، SO_3 به سولفوریک اسید غلیظ ساخته می شود. به دلیل اثر الکترون کشندگی قوی سه اکسیژن گوگرد در SO_3 به اندازه کافی الکترون دوست است و مستقیماً به بنزن حمله می کند. در مرحله بعد، انتقال پروتون مشتق سولفونه شده، بنزن سولفونیک اسید را می دهد.

مکانیسم سولفوناسیون آروماتیک

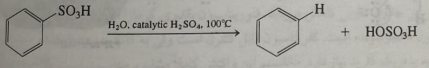


سولفوناسیون آروماتیک به آسانی برگشت پذیر است. واکنش تری اکسید گوگرد با آب و تشکیل سولفوریک اسید آنقدر گرمایز است که حرارت دادن بنزن سولفوریک اسید در محلول رقیق اسید، سولفوناسیون را کاملاً معکوس می کند.

هیدراسیون SO_3



معکوس شدن سولفوناسیون

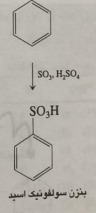


از برگشت پذیری سولفوناسیون می توان برای کنترل فرایندهای استخلاف بیشتر آروماتیک استفاده نمود. کربن حلقه حاوی استخلاف در برابر حمله بلوکه می شود، و هسته دوست به موقعیت های دیگر هدایت می گردد. بنابراین از گروه سولفونیک اسید می توان به عنوان گروه بلوکه کننده و هدایت کننده استفاده نمود و با واکنش سولفوناسیون معکوس آن را خارج کرد. کاربردهای سنتزی با استفاده از این روش در بخش ۱۶-۵ بررسی خواهد شد.

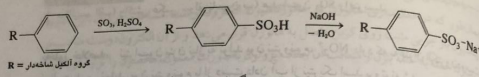
بنزن سولفونیک اسید کاربردهای مهم دارد

سولفوناسیون مشتقات بنزن در سنتز شونده ها به کار می رود. تا چندی پیش، الکیل بنزن های شاخه دار به سولفونیک اسیدهای مربوط سولفونه می شدند، سپس به نمک سدیم تبدیل می گردیدند. به دلیل اینکه این شونده ها به آسانی در طبیعت تجزیه نمی شوند، با شونده هایی که بیشتر مورد قبول محیط زیست است، جایگزین گردیدند. ما در فصل ۱۹ این دسته از ترکیبها را بررسی خواهیم کرد.

سولفوناسیون بنزن

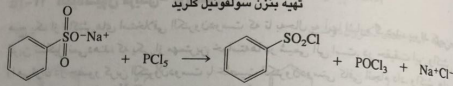


سنتز شوینده‌های آروماتیک



از کاربردهای دیگر سولفونامسیون در صنعت رنگ است، زیرا گروه سولفونیک اسید باعث حلالت در آب می‌شود (فصل ۲۲).
 ترکیب مفید دیگر سولفونیل کلرید (اسید کلرید ترکیب سولفونیک اسید بخش ۹-۴ را ببینید) است. این ترکیب را می‌توان از واکنش نمک سدیم اسید با PCl₅ یا SOCl₂ تهیه نمود.

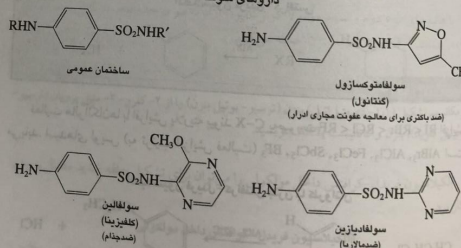
تهیه بنزن سولفونیل کلرید



سولفونیل کلرید اغلب در سنتز به کار می‌رود. برای مثال، به‌خاطر بیابردی که گروه هیدروکسی الکل را به گروه ترک‌شونده خوب ۴-متیل بنزن سولفونات (p-تولون سولفونات یا توسیلات، بخش ۶-۷ و ۹-۴) تبدیل می‌نماید.

سولفونیل کلرید پیش‌ماده مهم سولفون آمیدها است که اثر شیمی درمانی دارند، مانند داروهای سولفا که در سال ۱۹۳۳ کشف گردیدند (بخش ۹-۱۱). سولفون آمید از واکنش سولفونیل کلرید با آمین به‌دست می‌آید. داروهای سولفا به خصوص عامل ۴-آمینو بنزن سولفون آمید (سولفانیلید آمید) دارند. عمل آنها مداخله در آرزیم باکتری است که به سنتز فولیک اسید (کته جالب شیمیایی ۲۵-۴) کمک می‌کند.

داروهای سولفا

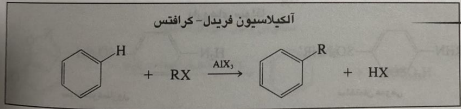


در حدود ۱۵۰۰۰ مشتق سولفا سنتز شده و فعالیت ضدباکتری آنها بررسی گردیده است، و تعدادی از آنها به‌عنوان داروی جدید انتخاب شده است. با ورود آنتی‌بیوتیک، استفاده دارویی از داروهای سولفا بسیار کاهش یافته است ولی کشف آنها در توسعه سیستماتیک شیمی دارویی اهمیت بسزایی داشته است.

به‌طور خلاصه، نیتراسیون بنزن نیاز به تولید یون نیترونیوم، NO₂⁺ دارد که به‌عنوان الکترون‌دوست فعال عمل می‌نماید. یون نیترونیوم با از دست دادن آب از نیتریک اسید پروتونه شده به‌دست می‌آید. سولفوناسیون با سولفوریک اسید دودکننده انجام می‌شود که در آن تری‌اکسید گوگرد الکترون‌دوست وجود دارد. سولفوناسیون با محلول گرم اسید آبکی معکوس می‌شود. بنزن سولفونیک اسید در تهیه شوینده‌ها، رنگ‌ها، ترکیب‌هایی با گروه ترک‌شونده و داروهای سولفا به‌کار می‌رود.

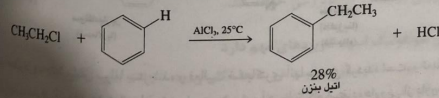
۱۱-۱۵ آلکیلاسیون فریدل- کرافتس

هیچ یک از واکنش‌های استخلافی الکترون‌دوست که تا به‌حال به آنها اشاره گردید، پیوند کریه-کربن تشکیل نمی‌دهند، که یکی از مهمترین خواسته‌ها در شیمی آلی است. در حقیقت این واکنش را می‌توان در حضور کریه الکترون‌دوست با خاصیت الکترون‌دوستی کافی انجام داد. واکنش‌های چنین تبدیلی‌ها را با نام واکنش‌های فریدل-کرافتس* معرفی می‌نمایند. رمز موفقیت در این واکنش‌ها در هر دو فرآیند استفاده از اسید لوئیس، معمولاً آلومینیم کلراید، است. در حضور این واکنشگر، هالوآلکان به بنزن حمله می‌کند و آلکیل بنزن تشکیل می‌دهد. در سال ۱۸۷۷ فریدل و کرافتس کشف کردند که هالوآلکان در حضور آلومینیم هالید با بنزن واکنش می‌دهد. محصول حاصل آلکیل بنزن و هیدروژن هالید است. این واکنش را که می‌توان در حضور سایر اسیدهای لوئیس به‌عنوان کاتالیست نیز انجام داد، آلکیلاسیون فریدل-کرافتس بنزن نامیده می‌شود.



فعالیت هالوآلکان‌ها با افزایش پلاریته پیوند C-X به‌صورت RI < RBr < RCl < RF می‌باشد. اسیدهای لوئیس (به ترتیب افزایش فعالیت) AlBr₃, AlCl₃, FeCl₃, SbCl₅, BF₃ است.

آلکیلاسیون فریدل- کرافتس بنزن با کلرواتان



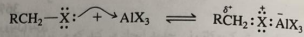
* پروفیسور چارلز فریدل ۱۸۹۹-۱۸۳۲، سووربرن، پاریس، پروفیسور جیمز ام. کرافتس ۱۹۱۷-۱۸۳۹، استونکوتلری، ماساچوست، کمبریج، امریکا.

با هالیدهای نوع اول واکنش با کتوردینیتروسیون لوئیس آمید به هالوژن هالوآلکان شروع می‌شود. همان‌طور که در فعال‌سازی هالوژن در هالوژن‌اسیون الکترون‌دوست مشاهده کردید، این کتور-دینیتروسیون بار جزئی مثبت روی کربن متصل به هالوژن قرار می‌دهد و از آن الکترون‌دوست مناسب‌تر می‌سازد. حمله به حلقه بنزن و متعاقب آن حذف پروتون به صورت معمول، محصول را تولید می‌نماید.

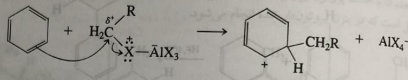


مکانیسم واکنش فریدل-کرافتس با هالوآلکان‌های نوع اول

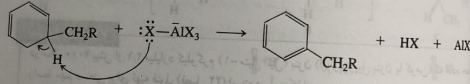
مرحله ۱. فعال‌سازی هالوآلکان



مرحله ۲. حمله الکترون‌دوست



مرحله ۳. حذف پروتون



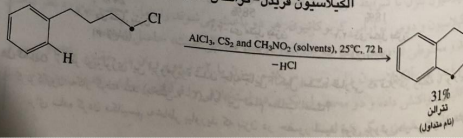
با هالیدهای نوع دوم و سوم معمولاً کریوکاتیون آزاد به‌عنوان حدواسط تشکیل می‌شود. این گونه‌ها همانند NO_2^+ به حلقه بنزن حمله می‌کنند.

تمرین ۱۵-۲۵

مکانیسم تشکیل (۱-دی‌متیل‌اتیل) بنزن (تریسیو-بوتیل بنزن) را از ۲-کلرو-۲-متیل پروپان (تریسیو-بوتیل کلرید)، بنزن و کاتالیست $AlCl_3$ بنویسید.

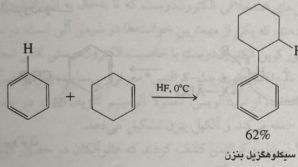
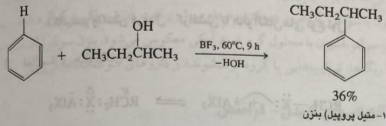
آکیلاسیون فریدل-کرافتس داخل مولکولی را می‌توان برای تشکیل حلقه جدید متصل به بنزن به کار برد.

آکیلاسیون فریدل-کرافتس داخل مولکولی



آکیلاسیون فریدل-کرافتس را می توان با مواد اولیه دیگری که به عنوان پیش ماده کربوکاتیون عمل می کنند (مانند الکل یا آلکن) نیز انجام داد. (بخش های ۹-۲ و ۱۲-۳).

آکیلاسیون فریدل کرافتس با پیش ماده کربوکاتیون

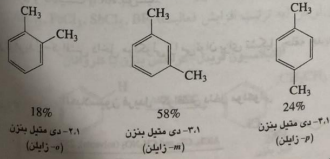


تشریح ۱۵-۲۶

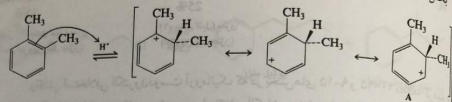
در سال ۲۰۰۰ بیش از ۲٫۱ میلیارد کیلوگرم (۱-متیل اتیل) بنزن (ایزوپروپیل بنزن یا کومن) که ماده حد واسط مهم صنعتی برای تهیه فنول (فصل ۲۲) است در آمریکا از پروپن و بنزن در حضور فسفریک اسید سنتز گردید. مکانیسم تهیه آن را در این واکنش بنویسید.

تشریح ۱۵-۲۷

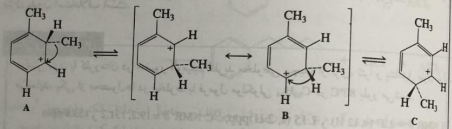
حرارت دادن هریک از سه ایزومر دی متیل بنزن با HF در حضور BF_3 در 80°C به تعادل با مخلوطی از هر سه ترکیب زیر می رسیم. مکانیسمی برای این ایزومریزه شدن بنویسید. از ۲۱-دی متیل بنزن شروع کنید و از H^+ به عنوان اسید استفاده نمایید. چرا در این تعادل غلظت ایزومر ۲۱-کمترین است؟



حل نمونه از نظر ترمودینامیکی این ایزومریزه شدن جابه جایی آکیل است. عبارتی که قبلاً در رابطه با نوازایی کربوکاتیون به کار گرفته شد (بخش ۹-۳). آیا این تمام مطلب است؟
برای ساده کردن مکانیسم به خاطر بیاورید که بنزن در حضور اسید قوی پروتون دار می شود (بخش



جابه‌جایی گروه متیل در A، کربوکاتیونی جدید ایجاد می‌کند که می‌تواند با حذف پروتون به ۳-۱ دی‌متیل بنزن تبدیل شود. همچنین با انجام جابه‌جایی دیگری (بهتر است ساختار B را ببینید) C را می‌دهد، که با حذف پروتون ایزومر ۴-۱ را تشکیل می‌دهد. بنابراین مکانیسم یک سری جابه‌جایی گروه آلکیل است که در بنزن پروتون‌دار شده انجام می‌شود.



۳-۱- دی‌متیل بنزن

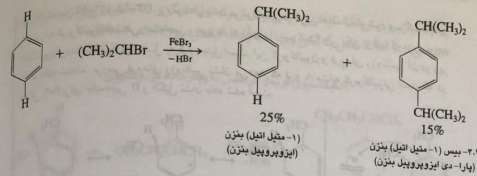
۴-۱- دی‌متیل بنزن

چرا ۲-۱ دی‌متیل بنزن ترکیب با درصد کمتری است؟ حتماً می‌توانید پاسخ را حدس بزنید: سماعت فضایی، همان‌طور که در سپس آلکن‌ها (شکل ۱۱-۲۷) مشاهده می‌شود.

به‌طور خلاصه، در واکنش آلکیلاسیون فریدل-کرافتس کربوکاتیون (یا معادل آن) ایجاد می‌شود که می‌تواند با تشکیل پیوند آریل-کربن، واکنش استخلافی الکترون‌دوست آروماتیک انجام دهد. برای انجام آلکیلاسیون آروماتیک می‌توان از هالوآلکان‌ها، آلکن‌ها و الکل‌ها در حضور اسید لوئیس با اسیدهای معدنی استفاده نمود.

۱۲-۱۵ محدودیت‌های آلکیلاسیون فریدل-کرافتس

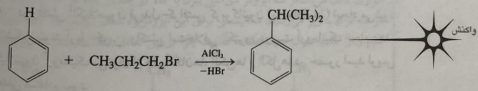
آلکیلاسیون بنزن با شرایط فریدل-کرافتس با دو واکنش محدودکننده مهم همراه است: یکی پلی‌آلکیلاسیون و دومی نوآرایی کربوکاتیون. هر دو باعث می‌شوند راندمان محصول مورد نظر کاهش یابد و مخلوطی از محصول‌ها که جداسازی آنها مشکل است، حاصل شوند. ابتدا پلی‌آلکیلاسیون را بررسی می‌کنیم. بنزن با ۲- برموبروبان در حضور $FeBr_3$ به‌عنوان کاتالیست واکنش داده و دو محصول یک و دو استخلافی را تولید می‌نماید. راندمان به‌دلیل تشکیل محصول‌های فرعی دیگر کم است.



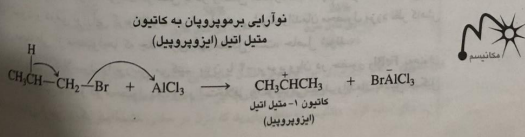
واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک که در بخش های ۱۵-۹ و ۱۵-۱۰ مطالعه کردیم در مرحله تک استخلافی متوقف می‌شود. چرا واکنش آلکیلاسیون فریدل-کرافتس، مشکل استخلافی متعدد الکترون دوست را داراست؟ دلیل آن اختلاف در ساختمان گروه استخلافی است. برمبناسیون نیتراسیون و سولفوناسیون گروه الکترون کشنده را در حلقه استخلاف می‌کند که فعالیت محصول را در مقابل الکترون دوست نسبت به ماده اولیه کمتر می‌نماید. برعکس، فعالیت آلکیل بنزن بیشتر از بنزن بدون استخلاف است.

تشریح ۲۸-۱۵

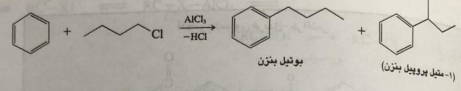
دومین پیچیدگی در آلکیلاسیون آروماتیک نوآرایی در گروه آلکیل است (بخش ۹-۳). برای مثال سعی در تهیه پروپیل بنزن در واکنش ۱-بروموپروپان و AlCl_3 به تشکیل، (۱-متیل اتیل) بنزن منجر می‌شود.



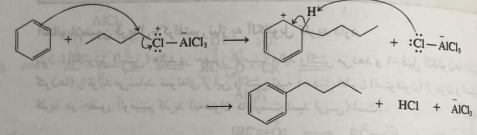
هالوآلکان اولیه در حضور لوئیس اسید به کاتیون ۱-متیل اتیل که از لحاظ ترمودینامیکی مناسب‌تر است، نوآرایی می‌نماید.



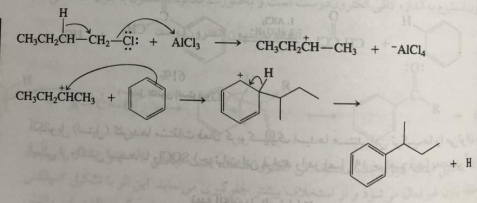
سعی در الکیلاسیون بنزن با ۱-کلروپنتان در حضور $AlCl_3$ ، نه تنها بوتیل بنزن تولید نکرده است، بلکه محصول اصلی (۱-متیل پروپیل) بنزن است. مکانیسم واکنش را بنویسید.
حل مسئله: ابتدا معادله واکنش را می‌نویسیم:



این محصول به آسانی توسط الکیلاسیون معمولی فریدل-کرافتس تشکیل می‌شود.



دومین محصول حاوی گروه بوتیل نوآرایی شده می‌باشد و حاصل استخلاف الکترون‌دوست آروماتیک با کاتیون بوتیل نوع دوم می‌باشد. در اینجا نوآرایی، جابه‌جایی هیدرید با کمک اسید لوئیس است.



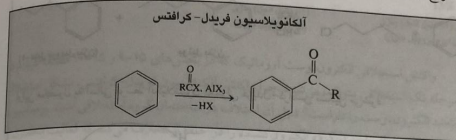
(به شکل ۱۵-۱۱ ضمیمه رنگی ابتدای این فصل نیز رجوع شود) کرچه HCO^+ ناپایدار و فعال است ولی مولکول آبی کوچکی است که در محیط‌های کربان کاتیون فروان می‌باشد. در شعله داغ و در فضای سرد بین ستارگان یافت می‌شود. این گونه در ستاره دنباله‌دار Hale-Bopp در آسمان در سال ۱۹۷۷ دیده شد.

به دلیل این محدودیت‌ها، از الکیلاسیون فریدل-کرافتس در شیمی سنتز کمتر استفاده می‌شود. آیا راهی مناسب‌تر برای این فرایند وجود دارد؟ برای این عمل نیاز به کربن الکترون‌دوستی داریم که امکان نوآرایی نداشته باشد و فعالیت حلقه بنزن را کاهش دهد. چنین گونه‌ای وجود دارد. کاتیون آسیلیوم که در واکنش فریدل-کرافتس استفاده می‌شود و موضوع بخش بعدی است.

به طور خلاصه، الکیلاسیون فریدل-کرافتس مشکل الکیلاسیون اضافی و نوآرایی با جابه‌جایی هیدروژن و آلکیل دارد.

۱۳-۱۵ آلکانویلاسیون (اسیلاسیون) فریدل- کرافتس

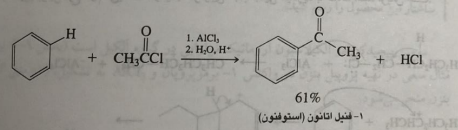
دومین واکنش استخلافی الکترون دوست که در آن پیوند کریل-کریل تشکیل می شود، آلکانویلاسیون یا آسیلاسیون فریدل-کرافتس است. این واکنش از طریق تشکیل کاتیون اسیلیوم حد واسط با فرمول کلی $RC\equiv O^+$ انجام می گردد. این بخش چگونگی حمله این یون به بنزن و تشکیل کتون را تشریح می کند.



آلکانویلاسیون فریدل- کرافتس نیاز به آلکانویل کلرید دارد

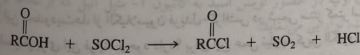
بنزن با آلکانویل (استیل) هالید در حضور آلومینیم هالید واکنش می دهد و ۱- فیل آلکانون ها (فیل کتون ها) را تولید می نماید. نمونه ای از این واکنش تهیه ۱- فیل اتانول (استوفنون) از بنزن و استیل کلرید در حضور آلومینیم کلرید (به عنوان کاتالیست اسید لوئیس) است.

آلکانویلاسیون فریدل- کرافتس بنزن با استیل کلرید



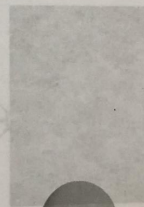
آلکانویل (استیل) کلریدها مشتقات فعال کریوکسیلیک اسیدها هستند. این ترکیبها را می توان به آسانی از واکنش اسیدها با $SOCl_2$ (جزئیات این فرایند را در فصل ۱۹ خواهیم دید) به دست آورد

تهیه آلکانویل (استیل) کلرید



آلکانویل هالیدها با لوئیس اسیدها واکنش داده و یون اسیلیوم تشکیل می دهند

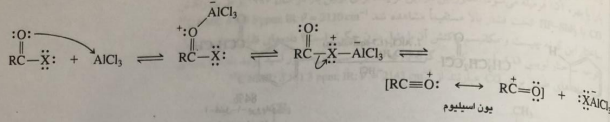
کاتیون اسیلیوم از واکنش آلکانویل هالید با آلومینیم کلرید تشکیل می شود. لوئیس اسید با کتون فریلاسیون با اکسیژن کربونیل کمپلکس تشکیل می دهد. این کمپلکس با گونه دیگری که در آن آلومینیم کلرید



کاتیون استیل

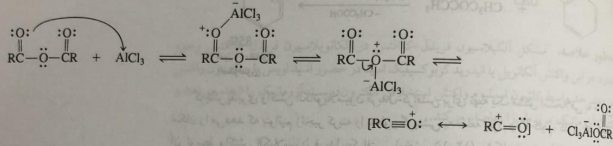
با هالوژن پیوند دارد، در حال تعادل است. تفکیک ترکیب حاصل یون اسیلیوم را تشکیل می‌دهد. یا با رزونانس به‌طور نسبی پایدار می‌شود.

تولید یون اسیلیوم



گاهی اوقات از کربوکسیلیک‌انیدزیدها به جای اسید هالیدها در الکترونیاسیون استفاده می‌شود.

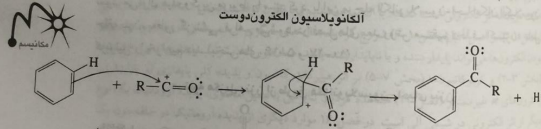
یون اسیلیوم حاصل از کربوکسیلیک‌انیدزیدها



یون اسیلیوم در واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک شرکت می‌کند

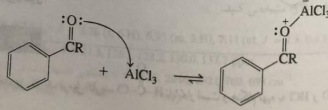
یون اسیلیوم به اندازه کافی الکترون دوست است و به‌صورت مکانیسم معمول به بنزن حمله می‌کند.

الکترونیاسیون الکترون دوست

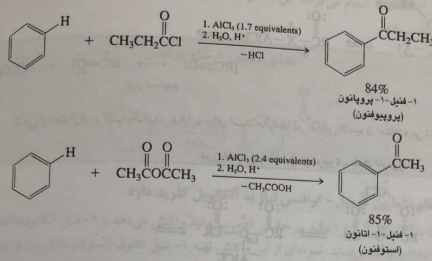


به‌دلیل اینکه گروه جدید استخلافی الکترون‌کشنده است (بخش ۱۴-۸ و ۱۶-۱ را ببینید)، حلقه بنزن غیرفعال می‌شود و از استخلاف بیشتر جلوگیری می‌نماید. این اثر با تشکیل کمپلکس نوری بین کانالیست آلومینیم کلرید و عامل کربونیل کتون حاصل، تشدید می‌گردد. لذا در این واکنش الکترونیاسیون مجدد امکانپذیر نیست.

تشکیل کمپلکس لوئیس اسید با ۱-فتیل آنکاتون

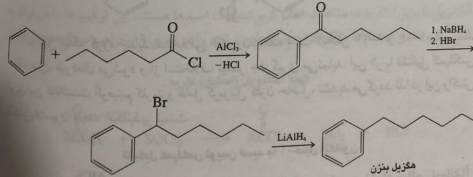


تشکیل این کمپلکس، $AlCl_3$ را در مخلوط واکنش بوطرف می کند و لازم است حداقل یکی از آلان از لوئیس اسید استفاده کرد تا واکنش به انتها برسد. افزایش آب برای انجام مراحل پایانی برای آزادسازی کتون از کمپلکس آلومینیم کلرید لازم است. به مثال زیر توجه کنید.



گزينش پذيری واکنش الکانویلاسیون فریدل-کرافتس برای تهیه یک مشتق استخلافی به ما این امکان را می دهد که بتوانیم زنجیر کربنه را به طور گزينشی به حلقه بنزن وارد کنیم، کاری که انجام آن توسط واکنش الکیلایسیون فریدل-کرافتس (بخش ۱۵-۱۲) مشکل است. با توجه به اینکه می دانیم چگونه عامل کربونیل را از طریق احیاء هیدریدی به الکل (بخش ۸-۶) و استخلاف الکی را به گروه خارج شونده ای که می توان باز هم آن را توسط هیدرید احیا کرد (بخش ۸-۶) تبدیل نمود، می توان هیدروکربین مربوط و استتیز کرد. با این مرحله الکانویلاسیون-احیا امکان الکیلایسیون حلقه بنزن، به طور گزينشی، فراهم می شود. در فصل های بعد روش مستقیم «حذف اکسیژن» عامل کربونیل را خواهیم دید (بخش های ۱۶-۵ و ۱۷-۱۰).

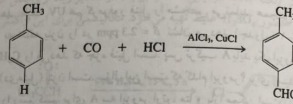
تهیه هگزیل بنزن از طریق هگزانویلاسیون-احیای بنزن



تصویر ۱۵-۳۰

ساده ترین الکانویل کلرید، فرمیل کلرید، $H-C(=O)-Cl$ ناپایدار است و هنگام تهیه به HCl و CO تجزیه می شود.

بنابراین فرمیلایون مستقیم فریدل-کرافتس بنزن غیرممکن است. روش دیگر واکنش گاترمن-کوچ (Gattermann-Koch) است که می‌تواند با واکنش CO تحت فشار در حضور HCl و کاتالیست لوئیس اسید یک گروه فرمیل CHO به حلقه بنزن اضافه کند. برای مثال، متیل بنزن (تولون) با این روش در محل پارا یا پوره δ / فرمیله می‌شود. الکتروفیل در این فرآیند، برای اولین بار در سال ۱۹۹۷ از طریق واکنش HF-SbF₅ تحت فشار بالا مستقیماً مشاهده شد. $^{13}\text{C NMR}$: δ 139.5 ppm; IR: ν = 2110 cm⁻¹ با CO یا کاتالیست این گونه چیست و مکانیسم واکنش آن با متیل بنزن چگونه است؟ داده‌های طیفی را تفسیر کنید. (توجه: ساختار لوئیس CO را رسم کرده و گونه‌ای که ممکن است در حضور اسید تولید شود را بررسی کنید. داده‌های طیفی برای CO عبارتند از $^{13}\text{C NMR}$: δ 181.3 ppm; IR: ν = 2143 cm⁻¹)



بغور خلاصه، مشکل آلکیلاسیون فریدل-کرافتس در آلکانویلاسیون فریدل-کرافتس وجود ندارد در این واکنش آلکانویل یا اتدرید کربوکسیلیک اسید در حضور اسید لوئیس با حلقه بنزن واکنش می‌دهد. حد واسط کاتیون اسیلیوم واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک را انجام می‌دهد و کتون آروماتیک مربوطه را حاصل می‌کند.

شماره کل فعل

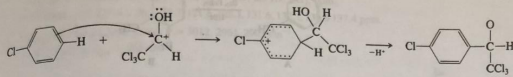
مفهوم آروماتیک (و ضد آروماتیک) ممکن است غیرعادی بوده و موضوع جدیدی برای شما باشد. ولی این حالت در ادامه اثر الکترونی است که قبلاً با آن مواجه شدیم و با قانون کولمب (بخش ۱-۲)، قاعده هشت تایی (بخش ۱-۳) و اصل آفیا (بخش ۱-۶) شروع گردید. مثال‌های دیگری از همپوشانی اوربیتال و غیرمستقر بودن الکترون‌ها می‌تواند پایدارکننده و یا ناپایدارکننده باشد. همان‌طور که در ترتیب پایداری نسبی رادیکال‌ها (بخش ۲-۳) و کربوکاتیون‌ها (بخش ۵-۷) بر اثر هیبرکائزوگاسیون و پدیده کلی پایداری (و ناپایداری) الکترون‌های π غیرمستقر (فصل ۱۴) مشاهده کردیم، بنابراین با همین محتوی، پدیده آروماتیک یک نوع دیگر از اثر الکترونی در شیمی آلی است. در فصل ۱۶ موارد دیگری از پدیده آروماتیک در حلقه بنزن یک استخلافی و چگونگی تأثیر آن در استخلاف دیگر را خواهیم دید. به‌عنوان یک واحد، حلقه بنزن در بسیاری از ترکیب‌های آلی از پلی استرن تا آسپیرین و غیره موجود است. دانستن نحوه وارد کردن حلقه‌های بنزی به سایر مولکول‌ها و تبدیل استخلاف‌های حلقه بنزن به سایر گروه‌های عاملی در سنتز مواد آلی بسیار مهم است.

مسائل تلفیقی فصل

۳۱-۱۵ ترکیب A، C_۹H_{۱۰} در واکنش با برم و FeBr_۳ محصول B، C_۹H_۹Br را می‌دهد. طیف‌های A و B در زیر داده شده‌اند. A و B را مشخص کنید.

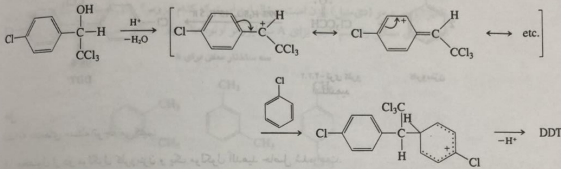
- A: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_۳): δ = 2.28 (s, 6 H), 6.95 (m, 3 H), 7.11 (td, J = 7.8, 0.4 Hz, 1 H) ppm
- $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_۳): δ = 21.3, 126.1, 128.2, 130.0, 137.7 ppm
- IR (خالص): (مقادیر انتخاب شده) ν = 3016, 2946, 2921, 769, 691 cm⁻¹.
- UV (CH_۳OH): λ_{max} = 261 nm

اولین مرحله واکنش استخلاصی آروماتیک الکترون دوست



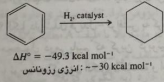
محصول این مرحله یک الکل است که به آسانی توسط اسید به کریوکاتیون مربوط تبدیل می شود (بخش ۹-۲)، زیرا تا حدی به دلیل همسایگی با حلقه بنزن (بنزیلیک، بخش ۲۲-۱ مشابه با زروتنسی آللی، بخش های ۴-۱ و ۱۴-۳) پایدار می شود. این کاتیون می تواند دومین استخلاف آروماتیک الکترون دوست را انجام داد و DDT حاصل شود. مکانیسم پیشرفته تر موضوع مسئله ۶۰ است.

فعال شدن لکل و دومین واکنش استخلاصی آروماتیک الکترون دوست



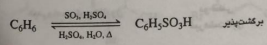
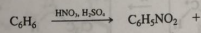
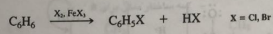
واکنش های جدید

۱. هیدروژناسیون بنزن (بخش ۱۵-۲)

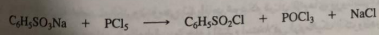


واکنش استخلاصی الکترون دوست آروماتیک

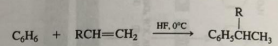
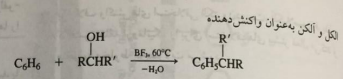
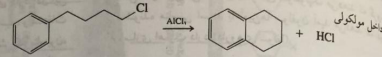
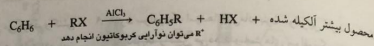
۲. کلریناسیون، برمیناسیون، نیتراسیون، و سولفوناسیون (بخش های ۱۵-۹ و ۱۵-۱۰)



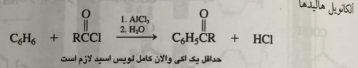
۳. بنزن سولفونیل کلرید (بخش ۱۵-۱۰)



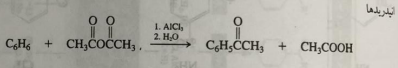
۴. آلکیلایون فریدل-کرافتس (بخش ۱۵-۱۱)



د. اکتایلیسیون فریدل-کرافتس (بخش ۱۵-۱۳)



هدف: یک اتم و آلان عامل لوئیس اسید ترز است



مفاهیم مهم

۱. بنزدهای استخلاف شده را برای قرار دادن پیشوند با پسوند به کلمه بنزن نامگذاری می‌کنند. سیستم‌های استخلافی را با ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ یا ارتو، متا و پارا (با توجه محل استخلاف‌ها) شماره‌گذاری می‌کنند. بسیاری از مشتقات بنزن نام‌های متداول دارند که گاهی نام پایه سایر مشتقات آنها نیز هستند. به عنوان یک گروه استخلافی، سیستم آروماتیک آریل نامیده می‌شود. نام آریل مادر، C_6H_5 فیل است و $C_6H_5CH_2$ را فیل متیل (بنزیل) می‌نامند.
۲. بنزن، سیکلوهگزانتریان نیست، بلکه سیستم حلقوی با شش الکترون غیرمستقر دارد. حلقه بنزن شش گوش منظم و شش کربن با هیبرید sp^2 دارد. هر شش اوربیتال به‌طور یکسان با کربن همسایه خود همپوشانی می‌کنند. گرمای هیدروژناسیون آن به‌طور غیرعادی کم است که حدود 30 kcal mol^{-1} (126 kJ mol^{-1}) انرژی رزونانس را نشان می‌دهد. این پایداری که به‌دلیل غیرمستقر بودن آروماتیک به‌وجود آمده است، در حالت گذار تعدادی از واکنش‌ها، مانند واکنش حلقه‌زایی دیلز-آلدر و آروماتیز نیز مشاهده می‌گردد.
۳. به‌دلیل ساختمان خاص بنزن طیف‌های UV، IR، NMR غیرمعمول هستند. طیف‌سنجی 1H NMR خیلی مشخص است، زیرا هیدروژن‌های آروماتیک به‌دلیل جریان حلقه القایی به‌طور غیرعادی نابوشیده هستند.
۴. علاویر این، الگوی استخلاف با بررسی ثابت‌های کوپلاژ m و p مشخص می‌شود.
۵. هیدروکربن‌های بنزنوئیدی پلی‌سیکلیک به‌صورت خطی یا زاویه‌دار بهم متصل شده‌اند. ساده‌ترین آنها نفتالن، آنتراسن و فانترن است.
۶. در این مولکول‌ها، حلقه‌های بنزن دو (یا چند) اتم کربن مشترک دارند و الکترون‌های π در سیستم حلقه غیرمستقر می‌باشد. بنابراین نفتالن بسیاری از خصوصیات حلقه آروماتیک بنزن را نشان می‌دهد. طیف الکترونی، الگوی مردوج توسعه‌یافته را نشان می‌دهد. 1H NMR اثر نابوشیدگی جریان حلقه را نشان می‌دهد و جاه‌جایی بیوندها به مقدار کمتر وجود دارد.
۷. بنزن کوچک‌ترین عضو پالی‌ان‌های حلقوی آروماتیک است و از قاعده هوکل $4n + 2$ پیروی می‌کند. اغلب سیستم‌ها با $4n$ الکترون π فعال هستند و خاصیت آروماتیک ندارند. قاعده هوکل فرمود سیستم‌های بازدار آروماتیک، مانند آنیون سیکلوتنادی انیل، کاتیون سیکلوهپتاتری انیل و دی آنیون سیکلوتتران صادق است.
۸. مهم‌ترین واکنش بنزن، استخلاف الکترون‌دوست آروماتیک است. مرحله تعیین‌کننده سرعت، افزایش الکترون‌دوست و تشکیل کاتیون هگزادی انیل غیرمستقر می‌باشد، که خاصیت آروماتیک ندارد. با

۹. بنزن سولفونیک اسیدها پیش‌ماده بنزن سولفونیل کلرید است. کلریدها با الکل‌ها واکنش می‌دهند و استرهای سولفونیک می‌دهند که گروه ترک‌شونده مناسبی است. با آمین‌ها سولفون آمید می‌دهند که در داروسازی اهمیت دارد (داروهای سولفا).

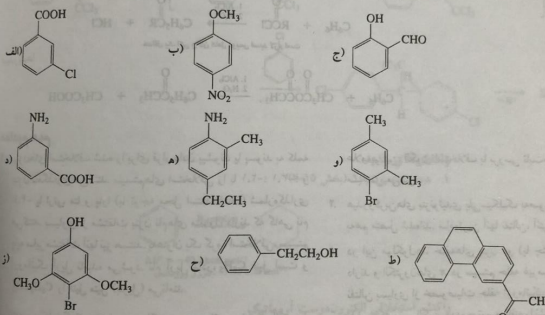
۱۰. برخلاف واکنش‌های استخلافی الکترون‌دوست، آکسیلوسون فریدل-کرافتس حلقه آروماتیک را برای استخلاف‌های بیشتر فعال می‌کند و منجر به مخلوط محصولات می‌شود.

حذف سریع پروتون مجدداً حلقه آروماتیک تشکیل می‌گردد. واکنش استخلافی گرماتزا بر واکنش افزایشی گرم‌گیر برتری دارد. در این واکنش مشتقات هالو و نیتروبنزها، بنزن سولفونیک اسید، و مشتقات آکلیل و آکتونیل ایجاد می‌گردد. اسید لوئیس برای واکنش کلریناسیون، برمیناسیون، فریدل-کرافتس و اسید معدنی برای نیتراسیون و سولفو-ناسیون لازم است. لوئیس اسید قدرت الکترون‌دوستی واکنشگرها را زیاد می‌کند و با الکتروفیل قوی یا بار مثبت به وجود می‌آورد.

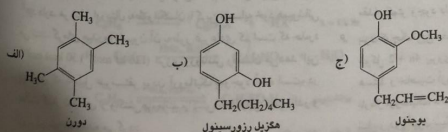
۸. سولفوناسیون بنزن فرایند برگشت‌پذیر است. گروه سولفونیک اسید با حرارت دادن آن در محلول اسید وقتی برداشته می‌شود.

مسائل

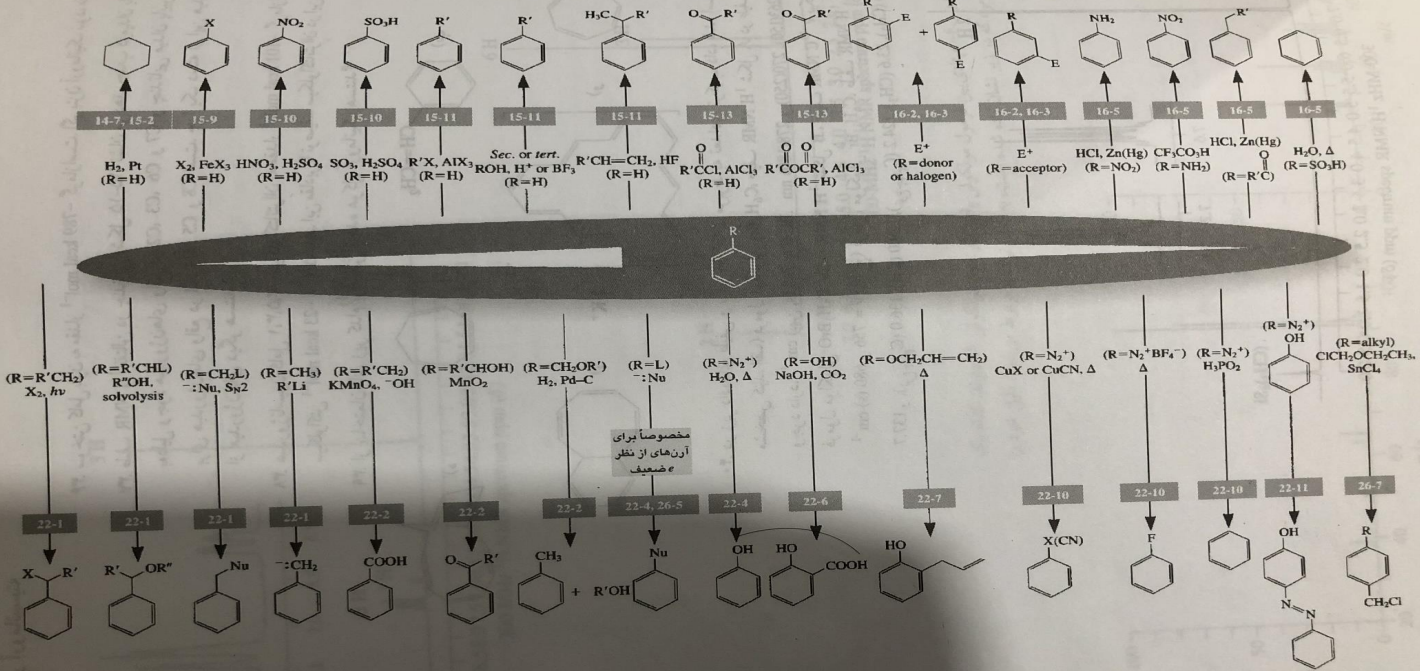
۳۳. نام هر یک از ترکیب‌های زیر را با سیستم IUPAC بنویسید. اگر امکان‌پذیر باشد نام دیگر متداول آن را مشخص کنید. $-\text{COOH} > -\text{CHO} > -\text{OH} > -\text{NH}_2$



۳۴. نام مناسب IUPAC برای نام‌های متداول ترکیب‌های زیر را بنویسید.



۳۵. ساختار هر یک از ترکیب‌های زیر را رسم کنید. اگر نام صحیح نیست، نام دیگر صحیح سیستماتیک را مشخص کنید. الف) ۵-کلرو بنزالدهید؛ ب) ۶،۴،۲-تری هیدروکسی بنزن؛ ج) ۲-نیترو-۴-ریل؛ د) ایزوپروپیل بنزینیک اسید؛ ه) ۵،۴-دی برموا نیلین؛ و) ۲-متوکسی-۳-نیترواسنوفنون

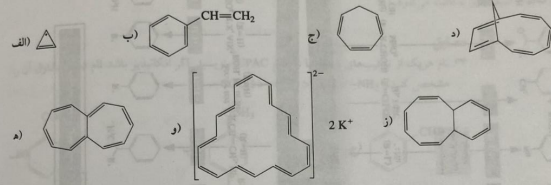


۳۶ سوختن کامل بنزن به مقدار $-789 \text{ kcal mol}^{-1}$ گرمزاست. اگر بنزن آروماتیک نبود، مقدار آن چقدر می‌شد؟

۳۷ طیف $^1\text{H NMR}$ نشان دو چندتایی (شکل ۱۵-۱۵) نشان می‌دهد. جذب در میدان بالا ($\delta = 7.49 \text{ ppm}$) به دلیل وجود هیدروژن‌های واقع در C2، C3، C6 و C7 و چندتایی میدان پایین ($\delta = 7.86 \text{ ppm}$) برای هیدروژن‌های واقع در C4، C5 و C8 است. چرا یک دسته از این هیدروژن‌ها ناپوشیده‌تر از هیدروژن‌های دیگر هستند؟

۳۸ هیدروژناسیون کامل $-7.5, 13.1$ سیکلواکتان‌ان به مقدار $-101 \text{ kcal mol}^{-1}$ گرمزاست. هیدروژناسیون سیکلواکتان $-23 \text{ kcal mol}^{-1}$ دارد. این مقادیر با توصیف سیکلواکتان‌ان در این فصل هماهنگ است؟

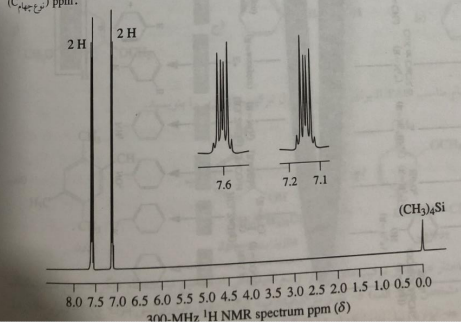
۳۹ از ساختمان‌های زیر کدام بر اساس قاعده هوکل آروماتیک هستند؟



۴۰ در زیر داده‌های طیفی و سایر اطلاعات مربوط به تعدادی ترکیب داده شده است. ساختار هر یک را مشخص کنید.

(الف) فرمول مولکولی $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ ، طیف $^1\text{H NMR}$ شکل A در طیف $^{13}\text{C NMR}$ سه پیک وجود دارد. $\text{IR}: \nu = 745 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$ (یون)، $\text{UV}: \lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 263(150), 270(250)$ و $278(180) \text{ nm}$ (ب) فرمول مولکولی $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}$ ، طیف $^1\text{H NMR}$ شکل B، طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۷ پیک نشان می‌دهد. (ج) فرمول مولکولی $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ ، طیف $^1\text{H NMR}$ شکل C.

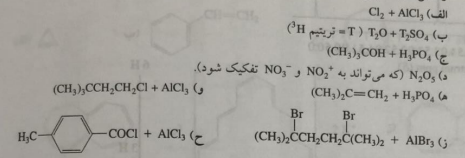
$^{13}\text{C NMR}: \delta = 20.6 (\text{CH}_3), 23.6 (\text{CH}_3), 124.2 (\text{C (برج‌چشم)}), 129.0 (\text{CH}), 136.0 (\text{C (برج‌چشم)}), 137.7$ (برج‌چشم) ppm.



۴۲. الف) فقط براساس تعداد پیک‌ها در طیف واجفت شده از پروتون ^{13}C NMR می‌توان سه ایزومر دی متوکسی بنزن را از یکدیگر تشخیص داد. چگونه؟ (ب) چند ایزومر برای دی متوکسی نفتالن وجود دارد؟ برای هر کدام چند پیک در طیف واجفت شده از پروتون ^{13}C NMR وجود دارد؟

۴۳. گونه‌ای که از افزایش بنزن به HF-SbF_5 (تمرین ۱۵-۲۳) حاصل می‌شود در طیف ^{13}C NMR جذب‌های $\delta = 186.6(\text{CH})$ و $178.1(\text{CH})$ ، $136.9(\text{CH}_2)$ ، $52.2(\text{CH}_2)$ را نشان می‌دهد. شدت جذب در 136.9 ppm و 186.6 ppm دو برابر سایر جذب‌ها است. هر جذب را در این طیف برای کربن‌ها مشخص کنید.

۴۴. ترکیب اصلی حاصل از افزایش مخلوط واکنشگرهای زیر به بنزن را مشخص کنید. (راهنمایی: به واکنش‌های مشابهی که در این فصل ارائه شده مراجعه کنید).



۴۵. مکانیسم واکنش را برای (ج) و (و) در مسئله ۴۴ بنویسید.

۴۶. هگزاووتریوپنزن C_6D_6 حلال بسیار خوبی در طیف سنتزی ^1H NMR می‌باشد، زیرا بسیاری از ترکیبات آلی را در خود حل می‌کند و به دلیل آروماتیک بودن بسیار پایدار است. روش مناسبی برای تهیه آن پیشنهاد کنید.

۴۷. مکانیسمی برای کلروسولفوناسیون بنزن (اوانه شده در حاشیه) پیشنهاد کنید. این روش دیگری برای سنتز بنزن سولفونیل کلرید است.

۴۸. بنزن با دی کلروسولفید، SCl_2 ، در حضور AlCl_3 واکنش داده و دی‌فنیل سولفید $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ تشکیل می‌دهد. مکانیسمی برای این فرایند بنویسید.

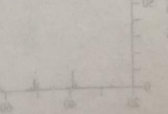
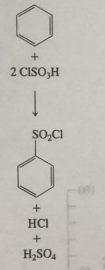
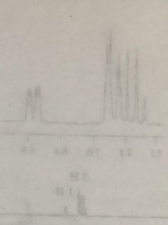
۴۹. الف) ۳-فنیل پروپانویل کلرید $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ با AlCl_3 یا AlCl_3 ترکیبی با فرمول $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ تشکیل می‌دهد که طیف ^1H NMR زیر را دارد.

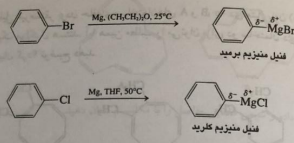
$\delta = 2.53$ (t, J = 8 Hz, 2 H), 3.02 (t, J = 8 Hz, 2 H), و $7.2 - 7.7$ (m, 4 H) ppm
 ساختار آن را تعیین کنید و مکانیسم تشکیل آن را بنویسید.

ب) به محصول (الف) واکنشگرهای زیر به ترتیب اضافه شده اند: $1) \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $2) \text{NaBH}_4$, $3) \text{H}_2$, 100°C , Pd-C , $4) \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. محصول نهایی در طیف واجفت شده از پروتون ^{13}C NMR چهار پیک نشان می‌دهد. ساختار ترکیبات حاصله در هر مرحله و محصول نهایی چیست؟

۵۰. در متن درس خواندید که آلکیل بنزن برای حمله الکترون دوست مناسب‌تر از بنزن است. شمایی مانند شکل ۱۵-۲۰ رسم کنید که نشان دهد دیگرام انرژی واکنش استخلافی الکترون دوست متیل بنزن (تولون) از نظر کمی با بنزن متفاوت است.

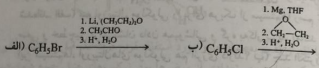
۵۱. مانند هالوآلکان‌ها، هالوآرن‌ها به آسانی به واکنشگرهای آلی فلزی تبدیل می‌شوند.





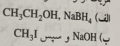
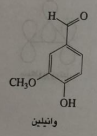
واکنش‌های
گرینیه‌ر

واکنش‌های این واکنشگرها مشابه همتای آلکیل آنها است. محصول اصلی هر یک از سری واکنش‌های زیر را بنویسید.

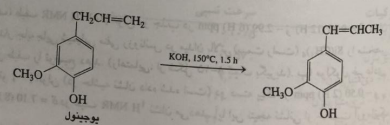


۱۵- ستر مناسبی برای ترکیب‌های زیر از بیزن پیشنهاد کنید. الف) ۱- فنیل-۱-هپتانول؛ ب) ۲- فنیل-۲-پنتانول؛ ج) ۱- فنیل اتان (واکنش‌های: از روش‌های بخش ۱۵-۱۴ استفاده کنید. چرا آلکیل‌سیون فریدل-کرافتس کار نمی‌کند؟)

۱۶- وایتلین با ساختار واقع در حاشیه را در ابتدای این فصل مشاهده نمودید که یک مشتق بیزن با تعدادی گروه عاملی است و هر یک از این عامل‌ها فعالیت مخصوص به خود را دارند. محصول وایتلین با هر یک از واکنشگرهای زیر کدام است؟

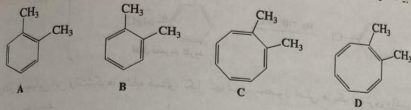


وایتلین از پوست هسته گیاه از نوع وایتلا استخراج می‌شود. این فرایند به ۵۰۰ سال قبل برمی‌گردد. از آنکهای مکزیکی از آن به‌عنوان طعم‌دهنده Xococatl که یک شربت شکلاتی است، استفاده می‌کردند. کورتز (Cortez) آن را کشف کرد و به اروپا آورد. افزایش مصرف وایتلین باعث شد تا این ترکیب را با روش‌های شیمیایی سنتز نمایند که ماده اولیه آن می‌باید از منابع گیاهی مربوطه دیگر استخراج شود یکی از مهم‌ترین منابع آن، محصول فرعی حاصل در صنایع کاغذسازی است. همان‌طور که می‌دانید یکی از مواد اولیه لازم در صنایع کاغذی چوب است. تبدیل یوجینول (eugenol) که از یک نوع چوب استخراج می‌شود، به وایتلین با روش زیر انجام می‌شود، ابتدا، یوجینول با KOH در 150°C در حلالی با دمای جوش بالا ایزومریزه شده و موقعیت پیوند دوگانه جابه‌جا می‌شود.

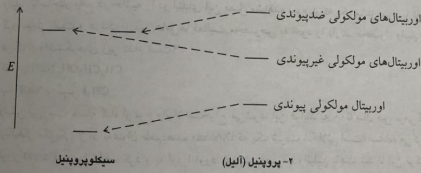
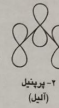


سیس با الکسایش پیوند دوگانه شکسته می‌شود (بخش ۱۲-۱۱) و وایتلین سنتز می‌گردد. ج) مکانیسمی برای ایزومریزه شده یوجینول بنویسید.

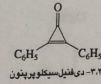
۵۴ به دلیل غیرمستقر بودن حلقه‌ای، ساختمان‌های A و B - دی متیل بنزن (o- زایلن) دو فرم رزونانس از یک مولکول هستند. آیا همین مطلب را می‌توان برای دو ساختمان دی‌متیل سیکلوآکتانین C و D بیان کرد؟ توضیح دهید.



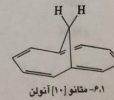
۵۵ تراز انرژی سیستم π در ۲- پروپیل (آلیل) و سیکلوپروپیل در دیاگرام زیر از نظر کیفی مقایسه شده‌اند. الف) سه اوربیتال مولکولی را برای هریک از سیستم‌ها رسم کنید، و علامت‌های مثبت و منفی و خط‌چین برای نشان دادن همپوشانی و گره به‌کار ببرید. (مانند شکل ۱۵-۴). آیا هریک از این سیستم‌ها، اوربیتال‌های مولکولی هم انرژی دارند؟ (ب) چند الکترون π پایدار را ماکزیمم به سیستم سیکلوپروپیل (در مقایسه با ۲- پروپیل، آلیل) می‌دهد؟ (با شکل ۱۵-۵ برای بنزن مقایسه کنید). ساختار لوپس را برای هر دو سیستم با این تعداد الکترون π و بار مناسب رسم کنید. ج) آیا سیستم سیکلوپروپیل در قسمت (ب) را می‌توان آروماتیک دانست؟ توضیح دهید.



۵۶ ترکیب ۳-۲ دی فیل سیکلوپروپنون، (حاشیه)، در واکنش با HBr محصولی می‌دهد که خواص مشابه نمک یونی دارد. ساختاری برای این محصول و دلیلی برای تشکیل آن ارائه کنید.

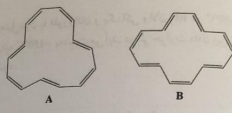


۵۷ آیا دی کاتیون سیکلوپوتادی آن براساس قاعده هوکل آروماتیک است؟ دیاگرام اوربیتال مولکولی π آن را رسم کنید.

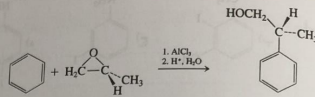


۵۸ الف) طیف $^1\text{H NMR}$ [۱۸] آنون دو جذب در $\delta = 9.28$ (12 H) و -2.99 (6 H) ppm و نشان می‌دهد مقدار جابه‌جایی شیمیایی منفی رزونانس در میدان بالاتر (سمت راست) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ را مشخص می‌کند این طیف را توضیح دهید. (راهنمایی: از شکل ۸-۱۵ کمک بگیرید). ب) مولکول غیرعادی ۶-۱ متانو [۱۰] آنون (در حاشیه نشان داده شده است) دو دسته پیک در $\delta = 7.10$ (8 H) و 0.50 (2 H) ppm - و 7.10 (8 H) در طیف $^1\text{H NMR}$ نشان می‌دهد. آیا این نتیجه نشانی از خاصیت آروماتیک است؟

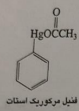
۵۹ طیف $^1\text{H NMR}$ پایدارترین ایزومر [۱۴] آنون دو پیک در $\delta = 7.88$ (10 H) و -0.61 (4 H) ppm نشان می‌دهد. دو ساختمان ممکن برای [۱۴] آنون در زیر نشان داده شده است. تفاوت آنها چیست؟ کدام ترکیب با NMR فوق مرتبط است؟



بر واکنش زیر را توضیح داده و شیوه فضایی حاصل را با مکانیسم نشان دهید.



۶۱. بیزنهای استخلاف شده با فلز از قدیم به عنوان دارو مورد استفاده قرار گرفته‌اند. قبل از کشف آنتی بیوتیک مشتقات فنیل آرسنیک تنها داروی تعدادی از مرض‌ها بود. ترکیب‌های فنیل جیوه هنوز هم به عنوان ضدقارچ و ماده ضدباکتری هستند. براساس اصولی که در این فصل توضیح داده شد و با استفاده از معلومات خود از ترکیب‌های Hg^{2+} (بخش ۱۲-۷ را ببینید)، سنتز مناسبی برای فنیل مرکوریک استات (در جاییه نشان داده شده است) پیشنهاد کنید.



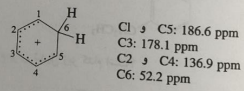
فنیل مرکوریک استات

مسائل گروهی

۶۲. به صورت یک تیم، نتایج تجربی زیر را مورد بحث قرار دهید. این نتایج به مکانیسم واکنش استخلافی الکتروفیلی آرماتیک مربوط می‌شوند.

الف) محلول HCl و بنزن بی‌رنگ است و جریان الکتریسیته را هدایت نمی‌کند، در حالی که محلول HCl و $AlCl_3$ و بنزن رنگی است و جریان الکتریسیته را هدایت می‌کند.

ب) داده‌های زیر مربوط به جابه‌جایی‌های شیمیایی ^{13}C NMR گونه داده شده است:



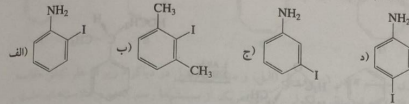
ج) سرعت‌های نسبی کلریناسیون ترکیبات زیر به صورت ارائه شده می‌باشد.

سرعت نسبی	ترکیبات
۰,۰۰۰۵	بنزن
۰,۱۵۷	متیل‌بنزن
۱,۰۰	-۴,۱ دی‌متیل‌بنزن
۲۰۰	-۲,۴,۱ تری‌متیل‌بنزن
۳۴۰	-۳,۲,۱ تری‌متیل‌بنزن
۲۰۰۰	-۴,۳,۲,۱ تترا‌متیل‌بنزن
۲۴,۰۰۰	-۵,۳,۲,۱ پنتا‌متیل‌بنزن
۳۶۰,۰۰۰	پنتا‌متیل‌بنزن

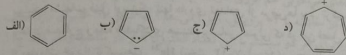
د) وقتی 0.31 -تری‌متیل‌بنزن با فلورواتان و یک اکی والان BF_3 در $80^\circ C$ واکنش داده می‌شود، یک نمک جامد با نقطه ذوب $150^\circ C$ به دست می‌آید. در اثر حرارت دادن این نمک ۱-اتیل-۲،۳-تری‌متیل‌بنزن حاصل می‌شود.

مسائل حرفه‌ای

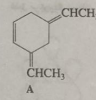
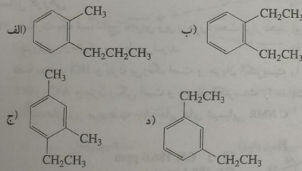
۶۳- پدروآنیلین نام متداول کدام یک از ترکیبات زیر است؟



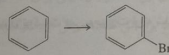
۶۴- گونه‌ای که براساس قاعده هوکل آروماتیک نیست کدام است؟



۶۵- وقتی ترکیب A (در حاشیه) را با اسید معدنی رقیق واکنش دهیم، عمل ایزومریزاسیون رخ می‌دهد. کدام یک از ترکیبات زیر، ایزومر جدید تشکیل شده می‌باشد؟

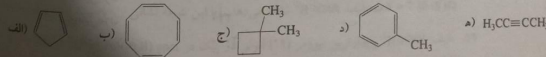


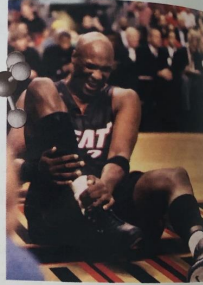
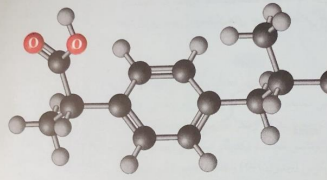
۶۶- بهترین معرف‌های لازم برای تبدیل زیر کدام است؟



الف) پراکسید؛ HBr ب) $FeBr_3, Br_2$ ج) Br_2 در CCl_4 د) KBr

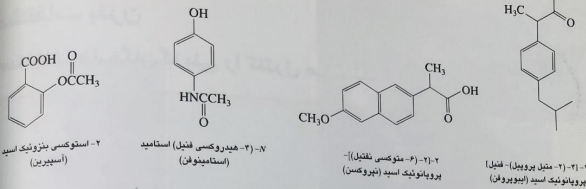
۶۷- یکی از ترکیبات نشان داده شده در زیر حاوی پیوند کرین-کرینی است که طول آن 1.39 \AA می‌باشد. آن ترکیب کدام است.



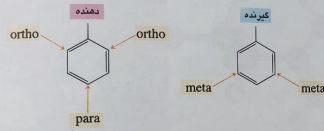


ایوپروفن که در صنعت از طریق واکنش استخلافی الکترون‌دوست آروماتیک تهیه می‌شود، به‌عنوان داروی ضد‌تورم غیراستروئیدی به‌طور وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرد. این دارو برای درمان و تسکین درد حاصل از تورم، زخم‌های روی بافت نرم و تب تجویز می‌شود.

در طول زندگی خود ممکن است حداقل یکی از داروهای ضد‌درد مانند آسپرین، استامینوفن، ناپروکسن، یا ایوپروفن را خورده باشید. البته ممکن است از این داروها با نام‌های تجاری مانند آسپرین بایر، تیلنول، ناپروکسن، ادویل و غیره استفاده کرده باشید. آسپرین، استامینوفن و ایوپروفن بنزن استخلاف شده در موقعیت‌های ارتو و پارا، و ناپروکسن، نفلن دو استخلافی می‌باشند. این ترکیب‌ها چگونه سنتز می‌شوند؟ جواب این است: از طریق واکنش استخلافی الکتروفیلی آروماتیک. در فصل ۱۵ کاربرد این واکنش برای تهیه بنزن با یک استخلاف را مشاهده نمودیم. در این فصل اثر استخلاف اول در فعالیت و مکان‌گزینی (جهت‌یابی) استخلاف دوم را بررسی می‌نماییم. همچنین خواهیم دید که استخلاف در بنزن می‌تواند به (۱) فعال‌کننده (دهنده الکترون)، که معمولاً هدایت‌کننده استخلاف دوم به موقعیت‌های ارتو و پارا است و (۲) کاهش‌دهنده فعالیت (الکترون-



کشنده، که معمولاً هدایت کننده استخلاف دوم به موقعیت متا است، جهت یابی شوند. سپس به استراتژی سنتز آروماتیک‌های چند استخلافی می‌پردازیم.



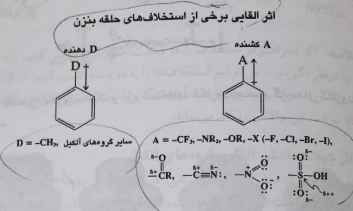
۱-۱۶ فعالیت یا عدم فعالیت از طریق استخلافها روی حلقه بنزن

در بخش ۱۴-۸ ملاحظه کردیم که استخلاف در واکنش دیلز-آلدر مؤثر است. الکترون دهنده در دیان و الکترون کشنده در آن خواه در واکنش حلقه‌زایی مؤثر هستند. فصل ۱۵ مورد دیگری از این اثر را نشان داد. وارد کردن استخلاف الکترون کشنده در حلقه بنزن (مثلاً نیترواسیون) سرعت استخلاف دوم را کاهش می‌دهد، در حالی که وارد کردن گروه الکترون دهنده در آلکیل‌سیون فویدل-کرافتس، امکان استخلاف دوم را افزایش می‌دهد. چه عواملی باعث فعالیت و یا کاهش فعالیت در این فرآیندها هستند؟ چه عاملی باعث می‌شود که بنزن با یک استخلاف کم و یا بیش در معرض حمله الکترون دوست قرار گیرد؟

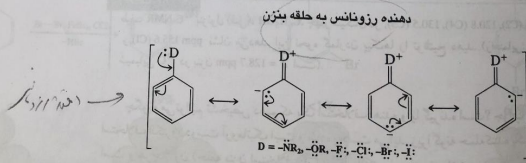
اثر الکترونی هر استخلاف با دو عامل اثر القایی و رزونانس تعیین می‌شود. هر استخلاف می‌تواند با هر دو عامل به‌طور هم‌زمان عمل کند. اثر القایی از طریق چهارچوب σ ، عمل می‌نماید و با فاصله از اثر آن، کاسته می‌گردد. این عامل بیشتر از طریق الکترونگاتیویته اتم‌ها و قطبی کردن پیوند عمل می‌نماید (جدول ۱-۸ و ۲-۸). رزونانس از طریق پیوندهای π عمل می‌کند و لذا در محلولده بیشتری، مخصوصاً در سیستم‌های باردار، اثر می‌گذارد (بخش ۱-۵، فصل ۱۴).

در اینجا اثر گروه‌های متداولی که با واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک ایجاد شده‌اند را بررسی می‌کنیم. ابتدا با گروه‌های دهنده و پذیرنده القایی شروع می‌کنیم. بدین ترتیب گروه‌های

آنگیل ساده، مانند متیل از طریق اثر هیبرکائزوکاسیون، دهنده هستند و ما این پدیده را قبلاً ملاحظه نمودیم (بخش‌های ۵-۷ و ۷-۱۱). ولی تری فلورو متیل (به دلیل اتم‌های الکترون‌کشنده فلوئور) الکترون‌کشنده است. همچنین اتم‌های غیرکربن مانند O, N, H و هالوژن‌ها (با توجه به الکترونگاتیوی نسبی آنها) و اتم‌های قطبیده مثبت مانند کربونیل، سیانو، نیترو و سولفونیل از طریق اثر القایی الکترون‌کشنده هستند.



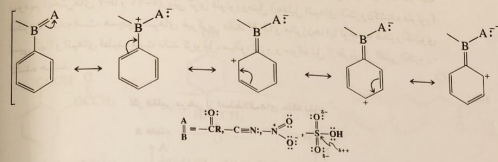
حال، استخلاف‌هایی که امکان رزونانس دارند را بررسی می‌کنیم. دهنده رزونانس باید حداقل یک زوج الکترون که بتواند با حلقه بنزن رزونانس نماید، داشته باشد. بنابراین گروه‌هایی مانند OR, -NR₂ و هالوژن در این دسته قرار می‌گیرند. توجه دارید که از نظر القایی این گروه‌ها الکترون‌کشنده هستند. به عبارت دیگر دو پدیده القایی و رزونانس مخالف یکدیگر عمل می‌کنند. کدام اثر برنده است؟ جواب به الکترونگاتیوی نسبی اتم غیرکربن (جدول ۱-۲) و قدرت همپوشانی اوربیتال p با سیستم π آروماتیک بستگی دارد. برای گروه‌های آمینو و الکترونی رزونانس بر اثر القایی غلبه می‌کند. برای هالوژن‌ها نتیجه هر دو اثر القایی و رزونانس باعث می‌شود که آنها کشنده الکترون ضعیف باشند.



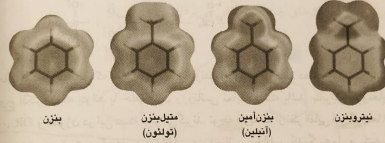
در نهایت، گروه‌هایی با پیوند دوگانه یا سه‌گانه قطبیده که قسمت (δ⁺) به حلقه بنزن متصل شده است، را بررسی می‌کنیم. کربونیل، سیانو، نیترو و سولفونیل از جمله آنها هستند و از طریق رزونانس کشنده الکترون می‌باشند.

توجه کنید که در این حالت رزونانس تقویت‌کننده اثر القایی است.

عشقه رزونانس از بنزن



الگوی پتانسیل الکترواستاتیک وجود استخلاف الکترون دهنده و گروه های الکترون کشنده را نشان می دهد.



(به شکل ۱-۱۶ ضمیمه رنگی ابتدای این فصل نیز رجوع شود)

تصویر ۱-۱۶

طیف های $^1\text{H NMR}$ شکل های ۱۵-۱۰ و ۱۱-۱۱ را توضیح دهید. (راهنمایی: ساختارهای رزونانس را با توجه به استخلاف ها در حلقه بنزن رسم کنید).

تصویر ۱-۱۶

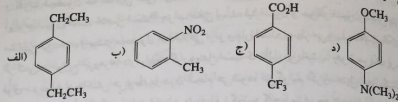
طیف $^{13}\text{C NMR}$ بنزنول (فل)، $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ چهار سیگنال در $\delta = 116.1$ (C2), 120.8 (C4), 130.5 (C3) و 155.6 (C1) نشان می دهد. این نحوه گماردن پیک ها را توضیح دهید. (راهنمایی: جابه جایی شیمیایی ^{13}C در بنزن $\delta = 128.7$ ppm است).

چگونه می توانیم تشخیص دهیم که یک استخلاف دهنده و یا گیرنده است؟ جواب در واکنش استخلاف الکترون دوست آروماتیک است و ساده به دست می آید. زیرا گونه حمله کننده یک الکتروفیل است و هرچه آن (حلقه بنزن استخلاف دار) از نظر الکترونی غنی تر باشد، سرعت واکنش بیشتر است. بنابراین دهده الکترون حلقه بنزن را فعال و گیرنده الکترون حلقه بنزن را غیرفعال می کند.

سرعت نسبت نیتراسیون $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$

X = OH	>	CH ₃	>	H	>	Cl	>	CO ₂ CH ₂ CH ₃	>	CF ₃	>	NO ₂
1000		25		1		0.033		0.0037		2.6×10^{-5}		6×10^{-8}

ملخص کنید که حلقه بنزن در ترکیب‌های زیر فعال و یا غیرفعال شده است.



به‌طور خلاصه، اگر بخواهیم اثر استخلاف را در فعالیت حلقه بنزن بررسی کنیم، باید اثر القایی و رزونانس را در نظر بگیریم. ما می‌توانیم استخلاف‌ها را به دو دسته تقسیم کنیم: (۱) الکترون دهنده که سرعت واکنش استخلاف الکترون‌دوست آروماتیک را نسبت به بنزن تسریع می‌کند. (۲) کشنده الکترون که سرعت این واکنش را کند می‌نماید.

۲-۱۶ اثر جهت‌دهندگی القایی گروه‌های آلکیل

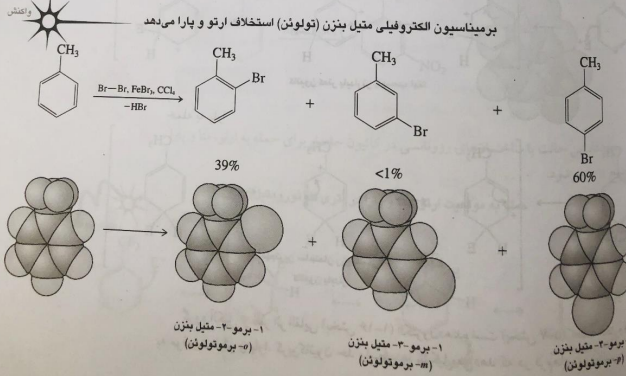
اکنون آماده بررسی سؤال مکان‌گزینی (جهت‌یابی) در واکنش‌های استخلافی الکتروفیلی آروماتیک می‌شویم. چه عاملی موقعیت حمله الکترون‌دوست را کنترل می‌نماید؟ واکنش استخلاف الکترون‌دوست بنزن با استخلاف آلکیل را بررسی می‌کنیم. با متیل بنزن (تولوئن) شروع می‌کنیم که در آن گروه متیل از نظر القایی الکترون‌دهنده است.

گروه‌هایی که از طریق اثر القایی الکترون می‌دهند فعال‌کننده

حلقه و جهت‌دهنده ارتو و پارا هستند

(به شکل ۲-۱۶ ضمیمه رنگی ابتدای این فصل نیز رجوع شود.)

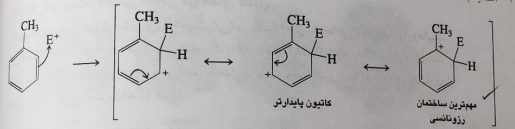
برمیناسیون الکتروفیلی متیل بنزن (تولوئن) به‌طور قابل توجهی سریع‌تر از برمیناسیون بنزن صورت



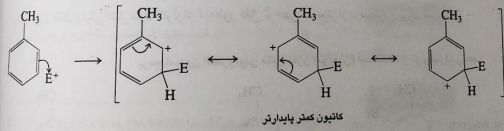
می گیرد. واکنش مکان گرین است: محصول استخلافی در موقعیت پارا (۶۰٪) و ارتو (۴۰٪) است و تقریباً محصول متا تشکیل نمی شود. آیا بروناسیون حالت خاصی است؟ جواب منفی است، نیتراسیون و سولفوناسیون آلکیل بنزن نیز نتیجه مشابهی می دهند، و بیشتر محصول استخلافی ارتو و پارا است. به نظر می رسد ماهیت الکترون دوست اثر کمی در توزیع ایزومرها دارد، بلکه گروه متیل است که تأثیر می بخشد. چون هر یک از واکنش های فوق سریع تر از واکنش مربوطه با بنزن انجام می شود، می گوئیم گروه متیل فعال کننده است. از آنجایی که تقریباً محصول متا تولید نمی شود، می گوئیم گروه متیل جهت دهنده ارتو و پارا است. آیا این حالت را می توان با مکانیسم توضیح داد؟ ساختمان های رزونانسی ممکن در کاتیون حاصل پس از حمله الکترون دوست E^+ در مرحله تعیین کننده سرعت را بررسی می کنیم.

حمله به موقعیت ارتو، متا و پارا در متیل بنزن (تولوئن)

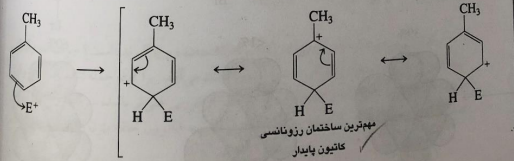
حمله به ارتو (E^+ = الکترون دوست)



حمله به متا



حمله به پارا



گروه آلکیل از نظر اثر القایی (بخش ۱-۱۶) الکترون دهنده است (بخش ۵-۷). حمله الکتروفیل به موقعیت ارتو و پارا، کربوکاتیون حد واسطی را تشکیل می دهد که در فرم های رزونانسی، پار



متیل‌بنزن (تولون)



(۱-۱) -۱-متیل‌بنزن (ترسیو-متیل‌بنزن)

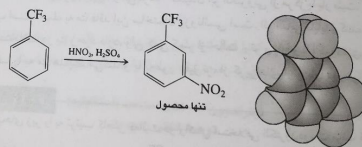
میت مجاور گروه آکیل است. نظر به اینکه گروه آکیل الکترون‌دهنده است، پار مثبت را پایدار می‌کند (بخش ۵-۷). این فرم رزونانسی سهم بیشتری در هیبرید رزونانس نسبت به دیگر فرم‌هایی دارد که در آنها کربن مثبت گروه آکیل ندارد. ولی حمله به موقعیت متا، حد واسطی را تشکیل می‌دهد که در هیچ کدام از فرم‌های رزونانسی آن، یک چنین فرم پایدار شده مستقیم وجود ندارد. بنابراین، الکترون‌دوست به کربن ارتو یا پارا نسبت به متیل (یا آکیل) حمله می‌کند که کاتیون حد واسط پایدارتر از حالت حمله به کربن متا است. حالت گذار مربوط به حد واسط پایدارتر، نسبتاً کم انرژی است و لذا نسبتاً سریع‌تر انجام می‌شود (فرضیه هاموند، بخش ۵-۳).

چرا در محصول مورد نظر ارتو و پارا به مقدار مساوی تشکیل نمی‌شوند؟ غالباً جواب اثر فضای است. بنابراین حمله به ارتو، به خصوص اگر استخلاف حجیم باشد (و یا اگر الکتروفیل حجیم باشد)، مشکل‌تر است و محصول پارا معمولاً بیشتر از ارتو است. در برمومدار شدن متیل بنزن (تولون) نسبت محصول‌های ارتو و پارا به هم نزدیک هستند، ولی در هالوژن‌دار شدن ۱-۱-دی‌متیل‌اتیل (ترسیو-تولون) بنزن اختلاف بیشتر است (نسبت پارا به ارتو حدود ۱۰ به ۱ است).

گروه‌های از نظر القایی الکترون گیرنده غیرفعال‌کننده

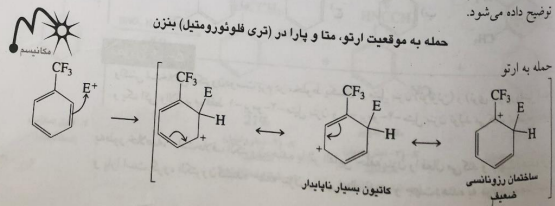
و جهت‌دهنده متا هستند. اثر الکترونیگاتیو قوی فلورونور در (تری فلورومتیل) بنزن، باعث می‌شود که گروه تری فلورومتیل از نظر اثر القایی الکترون‌کشنده باشد. در این حالت واکنش بسیار کند است. در شرایط سخت، استخلاف انجام می‌شود ولی فقط در موقعیت متا، گروه تری فلورونور و متیل غیرفعال‌کننده و جهت‌دهنده متا است.

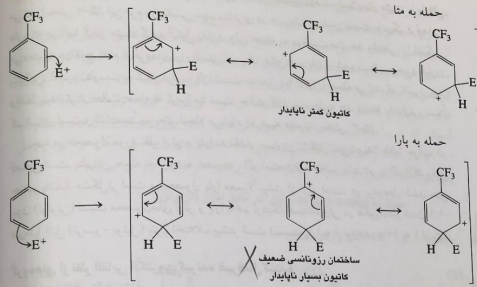
نیتراسیون الکترون‌دوست (تری فلورومتیل) بنزن استخلاف متا می‌دهد



مجدداً این حالت با ساختمان‌های رزونانسی در کاتیون حاصل برای حمله به ارتو، متا و پارا توضیح داده می‌شود.

حمله به موقعیت ارتو، متا و پارا در (تری فلورومتیل) بنزن

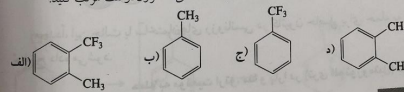




وجود گروه کشنده الکترون از نظر القایی، کربوکاتیون حاصل از حمله الکترون دوست را در همه محل ها، پایداری کمتری می دهد، ولی، این اثر در موقعیت های ارتو و پارا بیشتر است و حمله به ارتو و پارا به همان دلیل که در متیل بنزن (تولوئن) مناسب هستند، در اینجا به طور نسبی نامناسب می باشند. در هر حالت، یکی از ساختمان های رزونانسی در کاتیون حد واسط بار مثبت را در مجاور استخلاف کشنده الکترون قرار می دهد. این ساختمان با گروه دهنده الکترون پایدار می شود ولی با استخلاف کشنده الکترون ناپایدار می گردد - کشیدن ابر الکترونی از مرکز یا بار مثبت، از نظر انرژی نامناسب است. حمله به متا فاقد این ساختمان رزونانسی است. اثر القایی ناپایدارکننده هنوز در حد واسط استخلاف در متا وجود دارد، ولی کمی کمتر از حالت ارتو و پارا و لذا گروه تری فلورو متیل استخلاف را به متا هدایت می کند و یا به طور دقیق تر، از کربن های ارتو پارا دور می کند.

تمرین ۱۶-۴

ترکیب های زیر را به ترتیب کاهش فعالیت در واکنش استخلافی الکترون دوست مرتب کنید.



تمرین ۱۶-۵

واکنش استخلافی الکترون دوست برم در مخلوط یکسان از متیل بنزن (تولوئن) و (تری فلورو متیل) بنزن و یک اکی والان برم، فقط ۱-برمو-۲-متیل بنزن و ۱-برمو-۲-متیل بنزن تولید می کند، توضیح دهید.

به طور خلاصه، استخلاف الکترون دهنده با اثر القایی حلقه بنزن وا فعال می کند و جهت دهنده ارتو و پارا است. گروه الکترون کشنده حلقه بنزن را غیرفعال کرده و جهت دهنده به موقعیت متا است.

۳-۱۶ اثر استخلاف‌های دارای رزونانس با حلقه بنزن

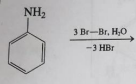
اثر استخلاف‌هایی که الکترون‌های آنها با الکترون‌ها حلقه بنزن در رزونانس هستند چگونه است؟ این بخش به این سؤال جواب می‌دهد و مجدداً ساختمان‌های رزونانسی حد واسطه‌ها را با حالت‌های مختلف حمله الکترون‌دوست مقایسه می‌کند.

گروه‌هایی که از طریق رزونانس الکترون‌دهنده هستند

حلقه را فعال و جهت‌دهنده ارتو و پارا

اگر حلقه بنزن استخلاف NH_2 و OH داشته باشد، به شدت حلقه را فعال می‌کند. برای مثال هالوژن‌ها بنزن آمین (آنیلین) و فنل، نه تنها به کاتالیست نیاز ندارد، بلکه متوقف کردن واکنش در مرحله یک استخلافی نیز مشکل است. واکنش به سرعت انجام می‌شود و فقط محصول‌های ارتو و پارا را ایجاد می‌نماید.

برمیناسیون الکترون‌دوست بنزن آمین (آنیلین) و فنل استخلاف ارتو و پارا می‌دهد



بنزن آمین
(آنیلین)



تری برومبنزن آمین
(۶-۳-۲ تری برومآنیلین)



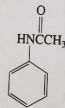
فنل



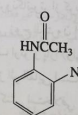
تری برومفنل
(۶-۳-۲)

کنترل بهتر استخلاف، از مشتقات کمتر فعال‌کننده این ترکیب‌ها، مانند *N*-فنیل استامید (استانیلید) و متوکسی بنزن (آنیزول)، به دست می‌آید. محصول این واکنش‌ها نیز ارتو و پارا است.

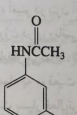
نیتراسیون *N*-فنیل استامید (استانیلید)
توسط الکترون‌دوست



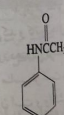
N-فنیل استامید
(استانیلید)



۲۱%
N-نیتروفنیل
استامید
(*m*-نیترواستانیلید)



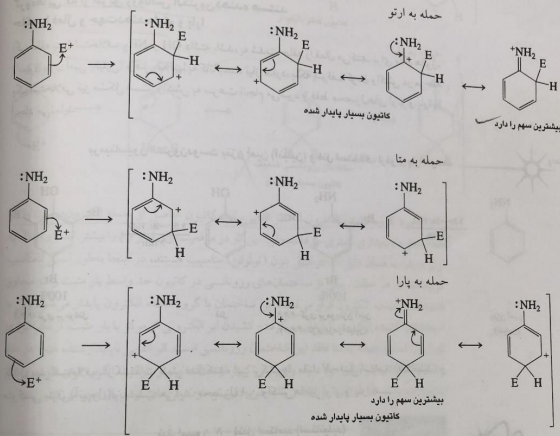
مقدار ناچیز
N-نیتروفنیل
استامید
(*m*-نیترواستانیلید)



۷۹%
N-نیتروفنیل
استامید
(*p*-نیترواستانیلید)

هر دو ماهیت فعال کنندگی و مکان گزینی این ترکیبها در واکنش استخلافی الکترون دوست را می توان با نوشتن فرمهای رزونانسی کاتیونهای حدواسط مختلف توضیح داد.

حمله به ارتو، متا و پارا در بنزن آمین (انیلین)

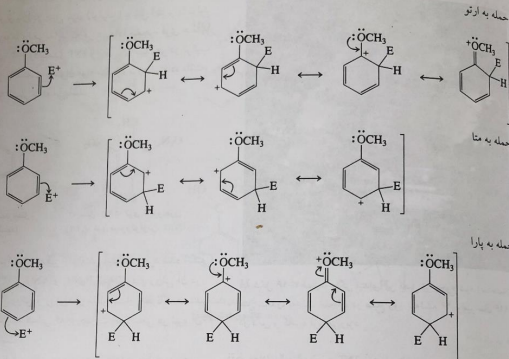


به دلیل اینکه نیتروژن الکترونکاتیوتر از کربن است، گروه آمینو در بنزن آمین (انیلین) از طریق اثر القایی الکترون کشنده است. ولی زوج الکترون آزاد روی نیتروژن در رزونانسی شرکت می کند و کاتیونهای حد واسط را در استخلاف ارتو و پارا (ولی نه در متا) پایدار می نماید. اثر این الکترون دهنده گی توسط رزونانسی بسیار مهم تر از اثر القایی است. در نتیجه حمله به موقعیت ارتو یا پارا مناسب تر است و بنزن آمین (انیلین) در واکنش استخلافی الکترون دوست بسیار فعال تر از خود بنزن است و واکنش مکان گزین نیز می باشد و فقط محصول ارتو و پارا تشکیل می دهد.

تئورین ۱۶-۶

ساختارهای رزونانسی برای فرمهای مختلف حمله الکترون دوست E^+ به متوکسی بنزن (آنیزول) را رسم کنید.

پل تعجبی در تمام مسائل مربوط به مکان‌گویی در واکنش استخلاف الکترون‌دوست آروماتیک یک قاعده طلایی وجود دارد: اگر شک دارید، تمامی حد واسطه‌های مربوط به تمام حمله‌های ممکن را رسم کنید. در مورد متوکسی بنزن حالت‌های زیر را داریم:



تفاوت در چیست؟ شما جواب را می‌توانید سریعاً بگویید که حمله به ارتو و پارا، چهار فرم رزونانس می‌دهد، که یکی از آنها با زوج الکترون گروه متوکسی است. در حالی که استخلاف متا سه فرم رزونانس دارد و هیچ کدام از زوج الکترون گروه متوکسی استفاده نمی‌کنند. بنابراین استخلاف فقط در موقعیت‌های ارتو و پارا نسبت به گروه متوکسی ماده اولیه صورت می‌گیرد.

تمرین ۱۶-۷

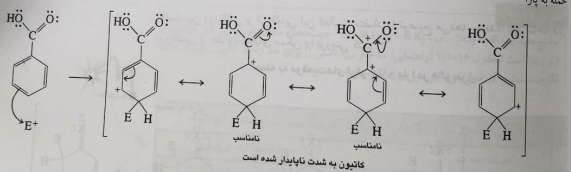
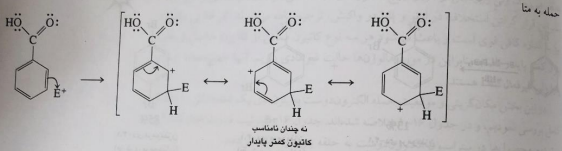
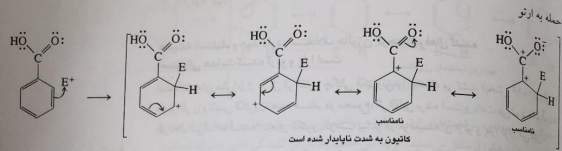
در محلول اسید قوی، بنزن آمین (انیلین) نسبت به حمله الکترون‌دوست غیرفعال می‌شود و درصد استخلاف متا بیشتر می‌شود، توضیح دهید (راهنمایی: اتم نیتروژن در بنزن آمین می‌تواند مانند باز عمل کند). در چهارچوب بحث بخش ۱۶-۱۷، نتیجه را طبقه‌بندی کنید.

گروه‌هایی که از طریق رزونانس الکترون‌کشنده هستند، حلقه بنزن را غیرفعال می‌کند و جهت‌دهنده متا می‌باشند

بسیاری از گروه‌ها، حلقه بنزن را از طریق هر دو اثر القایی و رزونانس غیرفعال می‌کنند. به‌عنوان مثال، گروه کربوکسی در بنزوئیک اسید، C_6H_5COOH را می‌توان ذکر کرد. نیتراسیون بنزوئیک اسید با سرعت حدود یک هزارم بنزن صورت می‌گیرد و محصول اصلی استخلاف متا است.

حلال بنزینیم عامل CO_2H چگونه در فرم‌های رزونانسی کاتیون حاصل از حمله الکترون‌دوست اثر می‌گذارد.

حمله به موقعیت‌های ارتو، متا و پارا در بنزینیم اسید



حمله به موقعیت متا، قرار گرفتن بار مثبت در مجاور گروه کربوکسی کشنده الکترون را ممنوع می‌کند. در حالی که حمله به موقعیت‌های ارتو و پارا به اجبار ساختمان‌های رزونانسی نامناسب را ایجاد می‌نماید. کربوکاتیون حاصل از حمله به متا نیز توسط گروه کربوکسی ناپایدار می‌شود ولی تا اندازه‌ای مناسب‌تر از ارتو و پارا است. می‌توان گفت متا اجباراً برنده شده است.

بطور خلاصه، گروه‌های غیرفعال‌کننده، که از طریق اثر القایی یا رزونانسی عمل می‌کنند، الکترون‌دوست حمله‌کننده را به موقعیت متا هدایت می‌نمایند. این مطلب در مورد همه عامل‌ها (گروه‌های استخلاف‌شده)، به‌جز برای هالوژن‌ها، صادق است.

تمرین ۱۶-۸

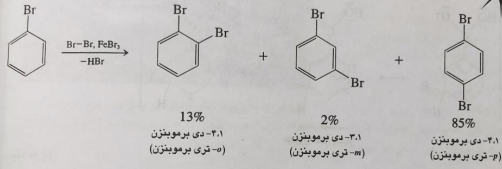
نیتراسیون الکترون دوستی نیتروبنزن تقریباً به طور عمده ۳-۱-دی نیتروبنزن می دهد. فرم های رزونانسی (ضعیف) کاتیون های واسطه حاصل از حمله NO_2^+ به محل های ارتو و پارا، که این نتایج را توضیح می دهد، را فرموله کنید.

همیشه استثنا وجود دارد: استخلاف هالوژن گرچه غیرفعال کننده

است ولی هدایت کننده ارتو و پارا است

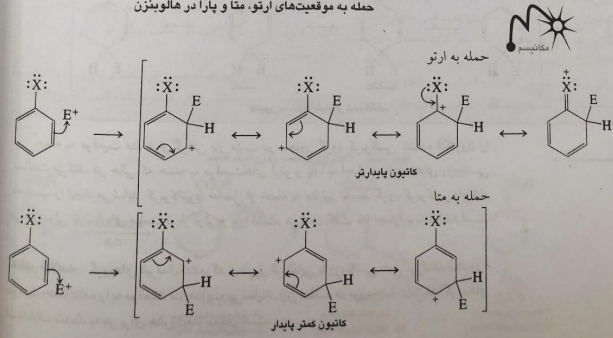
استخلاف های هالوژن از طریق اثر القایی چگالی الکترونی را از حلقه می کشند (بخش ۱۶-۱)، ولی از طریق اثر رزونانسی الکترون دهنده هستند. در مجموع، اثر القایی برنده است و باعث می شود هالوژن ها غیرفعال شوند. اما استخلاف های الکترون دوست بیشتر در موقعیت های ارتو و پارا قرار می گیرند.

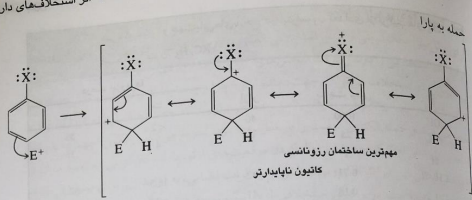
برمیناسیون الکترون دوست برموبنزن استخلاف ارتو و پارا می دهد



رقابت بین رزونانس و اثر القایی این فعالیت متضاد را توضیح می دهد. مجدداً باید ساختارهای رزونانسی و حد واسطه های ممکن را بررسی کنیم.

حمله به موقعیت های ارتو، متا و پارا در هالوبنزن





نوجه کنید که حمله به موقعیت‌های ارتو و پارا به ساختمان رزونانسی منجر می‌شوند که بار مثبت را به ترین مجاور هالوژن منتقل می‌نماید. گرچه این حالت به دلیل اثر کشندگی القایی هالوژن نامناسب به نظر می‌رسد، ولی رزونانس از طریق زوج الکترون آزاد باعث می‌شود بار مثبت غیرمستقر گردد. بنابراین قرار گرفتن استخلاف در ارتو و پارا در واکنش، ترجیح داده می‌شوند. اثر القایی هالوژن نیز به اندازه کافی قوی است و باعث می‌شود هر سه نوع کاتیون ممکن از کاتیون حاصل از خود بنزن کمتر پایدار باشند. بنابراین در مورد هالوژن‌ها حالت غیرعادی داریم. آنها جهت‌دهنده ارتو و پارا ولی غیرفعال‌کننده هستند.

در این بخش مکان‌گزینی و موقعیت حمله الکترون‌دوست به بنزن‌های یک استخلافی را به طور کامل بررسی نمودیم، و در جدول ۱-۱۶ خلاصه شده‌اند. جدول ۲-۱۶ ترتیب قدرت فعال‌کنندگی و توزیع محصول‌ها در نیتراسیون الکترون‌دوست به حلقه بنزن را نشان می‌دهد.

تقریب ۱-۱۶

توضیح دهید چرا الف) $-NO_2$ ، ب) $-NR_3$ و ج) $-SO_3H$ جهت‌دهنده متا هستند. د) چرا فنیل فعال‌کننده ارتو و پارا است (جدول ۱-۱۶)؟ (راهنمایی: ساختار رزونانسی را برای حد واسط کاتیونی پس از حمله الکترون‌دوست را در فنیل بنزن اِبی فنیل را رسم کنید).

جدول ۱-۱۶ اثر استخلاف‌ها، در واکنش استخلافی الکترون‌دوست ترکیب‌های آروماتیک

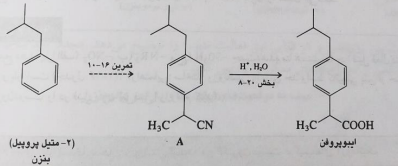
جهت‌دهنده متا	جهت‌دهنده ارتو و پارا
غیرفعال‌کننده‌های قوی	فعال‌کننده‌های قوی
$-NO_2$ $-CF_3$ $-NR_3$ $-COOH$ $-COR$ $-CR$ $-SO_3H$ $-C \equiv N$	$-NH_2$ $-NHR$ $-NR_2$ $-NHCO$ $-OH$ $-OR$
غیرفعال‌کننده‌های ضعیف	فعال‌کننده‌های ضعیف
$-F$ $-Cl$ $-Br$ $-I$	فنیل، آلکیل

جدول ۴-۱۶ سرعت نسبی و جهت یابی های ارجح در نیتراسیون تعدادی از ترکیب های یک استخلافی بنزن، RC_6H_5 .

R	سرعت نسبی	ارتو	درصد ایزومرها	
			متا	پارا
OH	1000	40	< 2	58
CH ₃	25	58	4	38
H	1			
CH ₂ Cl	0.71	32	15.5	52.5
I	0.18	41	< 0.2	59
Cl	0.033	31	< 0.2	69
CO ₂ CH ₂ CH ₃	0.0037	24	72	4
CF ₃	2.6×10^{-5}	6	91	3
NO ₂	6×10^{-8}	5	93	2
N(CH ₃) ₂	1.2×10^{-8}	0	89	11

تمرین ۱۵-۱۶

ترکیب A یک حد واسط در سنتز ایبوپروفن است. روشی برای سنتز A پیشنهاد کنید که از (۲-متیل پروپیل) بنزن شروع می شود (راهنمایی: باید گروه سیانو را با استخلاف هسته دوست جانشین سازید).



به طور خلاصه، گروه های فعال کننده، به صورت اثر القایی یا رزونانس، الکترون دوست را به موقعیت ارتو و پارا هدایت می کند، در حالی که گروه های غیرفعال کننده، الکترون دوست را به کربن ما هدایت می نمایند. این عبارت برای هر استخلافی درست است، به جز هالوژن ها حلقه بنزن را با اثر القایی غیرفعال می کنند، ولی بار مثبت را با رزونانس پایدار می نمایند و لذا جهت دهنده ارتو و پارا هستند.

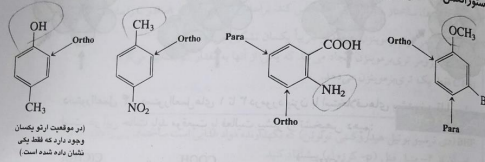
۴-۱۶ حمله الکترون دوست به بنزن های دو استخلافی

آیا قواعدی که در این فصل دیدیم می توانند فعالیت و مکان گزینی استخلاف های بیشتر را پیش بینی کنند؟ خواهیم دید که بلی می توانند، به شرط آنکه ما اثر هر استخلاف را در نظر بگیریم. حال واکنش های بنزن های دو استخلافی با الکترون دوست را بررسی می کنیم.

فعال کننده قوی تر برنده است

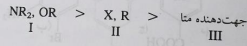
برای پیش بینی مکان گزینی واکنش استخلافی الکترون دوست در بنزن دو استخلافی، می باید همان موارد یک استخلافی را در نظر گرفت (بخش های ۱۶-۱ تا ۱۶-۳). ممکن است در ابتدا مشکل به نظر برسد، زیرا دو استخلاف می توانند جهت دهنده ارتو-پارا و یا متا باشند و نیز به سه صورت ۲،۱-، ۳،۱- یا ۴،۱- نسبت به هم قرار گرفته باشند. به خاطر بیابورید که جهت دهنده ارتو-پارا فعال کننده حلقه می باشد و حمله الکترون دوست را در مقایسه با بنزن تسریع می کند. برعکس، جهت دهنده متا، حلقه بنزن را غیرفعال کرده و با غیرفعال کردن موقعیت های ارتو، پارا، مکان گزینی متا انجام می شود. با در نظر گرفتن این اثرات الکترونی و با توجه به اثرات فضایی، به قواعد زیر برای پیش بینی نتیجه حمله الکترون دوست در واکنش استخلافی آروماتیک توجه کنید.

دستورالعمل ۱. قوی ترین فعال کننده موقعیت حمله را کنترل می کند.

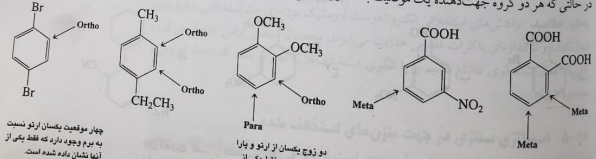


این موقعیت ارتو یکسان وجود دارد که فقط یکی نشان داده شده است.

دستورالعمل ۲. با توجه به نتایج آزمایش، قدرت جهت دهنده به سه گروه زیر دسته بندی می شود.



گروه های با اتصال فعال کنندگی بیشتر، بر گروه کمتر فعال کننده غلبه می کنند (دستورالعمل ۱). ولی استخلاف های مربوط به هر گروه، با هم رقابت کرده و مخلوطی از ایزومرها تشکیل می دهند (مگر در حالتی که هر دو گروه جهت دهنده یک موقعیت باشند و یا به دلیل تقارن یک محصول ایجاد گردد).

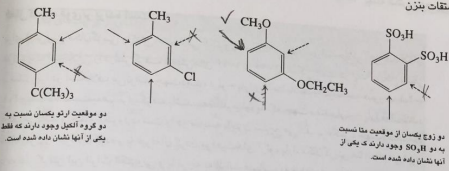


چهار موقعیت یکسان ارتو نسبت به هم وجود دارد که فقط یکی از آنها نشان داده شده است.

دو زوج یکسان از ارتو و پارا وجود دارند که فقط یکی از آنها نشان داده شده است.

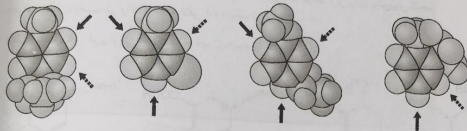
دو زوج یکسان از متا نسبت به COOH وجود دارند که فقط یکی از آنها نشان داده شده است.

دستورالعمل ۳. در حالتی که طبق دستورالعمل های ۱ و ۲ مخلوط ایزومرها پیش بینی می شود، حمله در موقعیت ارتو یک گروه بزرگ یا بین دو استخلاف را نباید در نظر گرفت.



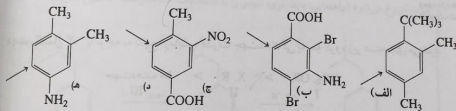
دو موقعیت ایزو یکسان نسبت به دو گروه آنتیگل وجود دارند که فقط یکی از آنها نشان داده شده است.

دو زوج یکسان از موقعیت متا نسبت به دو SO₃H وجود دارند که یکی از آنها نشان داده شده است.



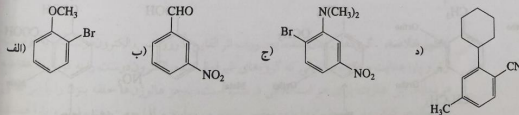
(به شکل ۲-۱۶ ضمیمه رنگی ابتدای این فصل نیز رجوع شود.)

دستورالعمل ۴. دستورالعمل‌های ۱ تا ۳ در مورد بنزن با استخلاف‌های بیشتر نیز قابل پیش‌بینی است. در این حالت باید موقعیت با فعالیت بیشتر را تشخیص دهیم:

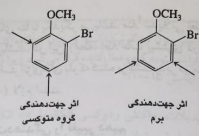


تمرین ۱۶-۱۱

محصول مونیتراسیون ترکیبات زیر چیست؟



حل تمرین (الف) را انتخاب می‌کنیم. اثر الکترونی نهایی و اثر جهت‌دهندگی هر استخلاف را بررسی می‌نماییم. متوکسی فعال‌کننده قوی و جهت‌دهنده ارتو-پارا است. برم غیرفعال‌کننده ضعیف و جهت‌دهنده ارتو-پارا می‌باشد. مشخص است که دو استخلاف اثر جهت‌دهندگی یکسان ندارند. با توجه به دستورالعمل‌های ۱ و ۲ بدون تردید، اثر جهت‌دهندگی متوکسی برنده است.



با توجه به روش فوق، نتیجه مونیتراسیون (ب) تا (د) را پیش‌بینی کنید.

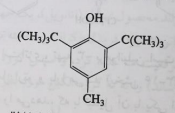
تجزیه ۱۶-۱۲

پالشمندان آلمانی ویلهلم کورنر (۱۹۲۵-۱۸۳۹) در سال ۱۸۷۴ مشاهده کرد که هر کدام از دی‌برومبنزن‌های A، B و C در برمیتاسیون، تعداد نامساوی از تری‌برومبنزن تشکیل می‌دهند و لذا او توانست با توجه به تعداد ایزومرها، ساختار A، B و C را مشخص کند. براساس مشاهدات زیر A، B و C را مشخص نمایید.

(i) دو ایزومر تری‌برومبنزن به مقدار تقریباً یکسان تشکیل می‌دهد.
 (ii) سه ایزومر تری‌برومبنزن ایجاد می‌کند که یکی از آنها به مقدار کم تشکیل می‌گردد.
 (iii) فقط یک تری‌برومبنزن می‌دهد.

تجزیه ۱۶-۱۳

BHE (دی‌تریسیو بوتیل هیدروکسی تولوئن) که نگهدارنده مواد غذایی است ساختمان زیر را دارد. سنتزی برای آن از ۲-متیل فنل (p-کروزول) پیشنهاد کنید.



۲-متیل-۶،۲-بیس (۱-دی‌متیل اتیل) فنل (۶،۲-دی‌تریسیو-بوتیل-۳-متیل فنل)

بمطور خلاصه، واکنش‌های استخلافی الکترون‌دوست آروماتیک بنزن‌های چند استخلافی با قوی‌ترین فعال‌کننده و تا اندازه‌ای با اثرات فضایی هدایت می‌شوند. محصول انتخابی وقتی حاصل می‌گردد که یک فعال‌کننده قوی داشته باشیم و یا الگوی استخلاف‌ها به نحوی باشد که تعداد ایزومرها محدود شوند.

۵-۱۶ استراتژی سنتزی در جهت بنزن‌های استخلاف شده

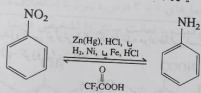
سنتز بنزن‌های استخلاف شده مستلزم طرح‌ریزی است تا مطمئن شویم الگوی استخلافی خاصی بدست می‌آید. در سنتز یک محصول که در آن این الگو با اثرات جهت‌دهندگی استخلاف‌ها ناسازگاری دارد، چگونه با این مسئله برخورد کنیم؟ مثلاً چگونه می‌توان یک مشتق استخلافی متا بنزن آمین (آنیلین) یا یک مشتق استخلافی پارانیتر بنزن ساخت؟ برای حل یک چنین مسأله‌ای، لازم است بعضی «ابتکارها و ریزه‌کاری‌های» سنتزی را بدانیم. در بین این ابتکارها، تبدیلات شیمیایی

از تو، پارا، با جهت دهنده های متا یا بکدیگر می باشد. مثلاً تبدیلاتی نظیر متیلن = کربونیل یا آمینو = نیترو از آن جمله می باشند. در این رابطه، اطلاعات بیشتری در مورد واکنش های استخلافی الکتروفیلی، و به کارگیری استراتژی های بلو که کننده برگشت پذیر در مکان های خاص، با گروه های سولفونیک اسید (-SO₃H) لازم است.

ما می توانیم قدرت جهت دهنده گی را تغییر دهیم

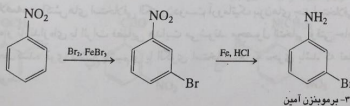
ساده ترین روش برای استخلاف نیتروژن در حلقه آروماتیک، نیتراسیون است. همچنین بسیاری از بنزن های استخلاف شده مورد نظر، گروه آمین دارند. گروه نیترو جهت دهنده متا است و برای تهیه استخلاف در موقعیت ارتو، پارا مناسب نیست. برای حل این مسئله، با واکنشگر ساده می توان -NO₂ (جهت دهنده متا) را به گروه -NH₂ (جهت دهنده ارتو-پارا) تبدیل کرد. بنابراین گروه نیترو را با هیدروژن دار کردن توسط کاتالیست به گروه آمین تبدیل می نماییم. این عمل نیز با فلزات فعال مانند آهن یا روی و اسید انجام می شود. آکسایش آنیلین به نیتروبنزن با تری فلورو پراستیک اسید صورت می گیرد.

تبدیل دوطرفه نیترو (جهت دهنده متا) با آمینو (جهت دهنده ارتو، پارا)



۲۲
۲۶
۸۸

برای مثال، کاربرد این استراتژی، تهیه ۳-برموآنیلین است. برمیناسیون مستقیم بنزن آمین (آنیلین) تولید استخلاف کامل ارتو و پارا می کند (بخش ۱۶-۳) و مفید نیست. اما، برمیناسیون نیتروبنزن، ۳-برمونیتروبنزن را می دهد، که با تبدیل آن با یکی از روش های کاهش، به مولکول مورد نظر می رسیم. توجه کنید که نتیجه واکنش های فوق رسیدن به ترکیبی است که دو گروه جهت دهنده ارتو، پارا نسبت به یکدیگر متا قرار دارند.



تمرین ۱۶-۱۴

آیا نیتراسیون برموبنزن می تواند راه دیگری برای سنتز ۳-برمونیترو آمین باشد؟

تمرین ۱۶-۱۵

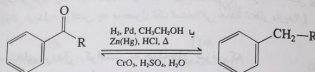
سنتزی برای ۳-آمینوبنزن سولفونیک اسید (متانیلک اسید، که در سنتز رنگ های آرو مانند «متانیل زرده» و داروهای سولفا به کار می رود) از بنزن پیشنهاد کنید (بخش های ۲۲-۱۱ و ۱۵-۱۰).

تفرین ۱۶-۱۶

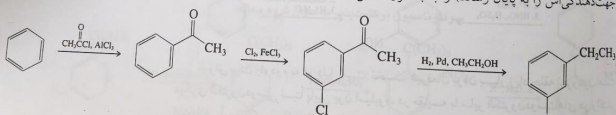
از روش بالا برای سنتز ۲- نیتروبنزن سولفونیک اسید از بنزن استفاده کنید. (واضه‌های سولفوناسیون به‌طور انتخابی در موقعیت پاراست به گروه فعال‌کننده فرار می‌گیرد، زیرا واکنشگر ممانعت فضایی دارد و فرایند برگشت‌پذیر است (بخش ۱۵-۱۱).)

نمونه دیگری از این تبدیلات، واکنش ردوکسی کاتوئیل \equiv الکیل می‌باشد. بدین ترتیب، گروه کربونیل در کاتوئیل آرن‌ها را می‌توان با استفاده از هیدروژناسیون کاتالیتیکی توسط پالادیم یا از اثر ملقمه روی در HCl غلیظ (کاهش کلمنسن*) به‌طور کامل احیاء کرد. برعکس، گروه متیلن مجاور حلقه آروماتیک در یک الکیل آرن در حضور CrO_3 و H_2SO_4 به عامل کربونیل اکسید می‌شود (بخش ۲۲-۲).

تبدیل دو طرفه کاتوئیل (جهت دهنده متا) یا الکیل (جهت دهنده اورتو، پارا)



این تبدیل چه فایده‌ای دارد؟ تهیه ۱- کلرو-۳- اتیل بنزن از بنزن را مورد توجه قرار دهید. آنالیز سنتز معکوس (بخش ۸-۹) نشان می‌دهد که نه کلروبنزن و نه اتیل بنزن به‌عنوان پیش‌ماده برای تهیه این ترکیب مناسب نیستند، زیرا هر دو استخلاف جهت‌دهنده اورتو، پارا هستند. ولی، تشخیص می‌دهیم که اتیل می‌تواند محصول استیل (اتانوئیل)، یک جهت‌دهنده متا، باشد. لذا، استیل بنزن، به‌راحتی توسط روش الکتروسیلیسیون فریدل-کرافتس ساخته می‌شود، که نقطه اتکای کاملی است، زیرا می‌توان آن را در موقعیت متا کلره کرد، و سپس گروه کربونیل (بعد از این که کار جهت‌دهندگی‌اش را به پایان رساند) را به به گروه الکیل مورد نظر احیاء نمود.



۱- کلرو-۳- اتیل‌بنزن

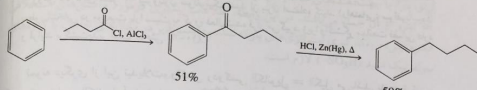
تفرین ۱۶-۱۷

با استفاده از پروبیل بنزن، سنتزی برای ۱- کلرو-۳- پروبیل بنزن پیشنهاد کنید.

کاهش آسان الکتروسیلیسیون - به الکیل آرن‌ها راهی برای سنتز الکیل بنزن‌ها، بدون پیچیدگی‌های حاصل از نوآرایی یا الکتروسیلیسیون بیش از حد، در اختیار می‌گذارد. مثلاً بوتیل بنزن به بهترین وجه طی فرایندهای الکتروسیلیسیون فریدل-کرافتس، و به‌دنبال آن، احیاء کلمنسن ساخته می‌شود.

* ای. سی. کلمنسن (۱۸۶۶-۱۹۴۱) مدیر شرکت شیمیایی کلمنسن، نیوجرسی، امریکا.

سننژ بوتیل بنزن بدون نوا آرایه



روش مستقیم، بوتیل‌سیون بنزن فریدل-کرافتس، موفق نیست زیرا محصول تغییر آرایش یافته (۱-متیل پروپیل) بنزن (sec-بوتیل بنزن، بخش ۱۵-۱۲) و دی-و تری الکیل‌سیون صورت می‌گیرد.

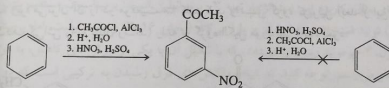
تمرین ۱۶-۱۸

روش مؤثری برای سنتز (۲-متیل پروپیل) بنزن (ایزوپروپیل بنزن، ماده اولیه تهیه ایوپروفن، تمرین ۱۶-۱۰ ملاحظه شود) از بنزن ارائه کنید. توجه: از الکیل‌سیون بنزن با ۱-کلرو-۲-متیل پروپان (ایزوپروپیل کلراید) به روش فریدل-کرافتس چه محصول تک استخلافی عمده انتظار دارید؟

الکترون دوست‌های فریدل-کرافتس به حلقه‌های بنزنی که به شدت غیرفعال هستند، حمله نمی‌کنند

حالت سنتز ۱- (۳-نیتروفیل) اتانول (m-نیترواستوفنون) را بررسی می‌کنیم. چون هر دو گروه هدایت‌کننده متا هستند، دو امکان وجود دارد: نیتراسیون ۱- فیل اتانول یا آسیلاسیون فریدل-کرافتس نیتروبنزن. اما در عمل فقط راه اول به نتیجه می‌رسد.

سننژ موفق و ناموفق ۱- (۳-نیتروفیل) اتانول (m-نیترواستوفنون)



ناموفق بودن راه دوم به دو دلیل است: نخست غیرفعال بودن بسیار زیاد حلقه نیتروبنزن است. دیگری الکترون‌دوستی نسبتاً پایین یون اسیلیوم، در مقایسه با سایر الکترون‌دوست‌های در واکنش استخلافی آروماتیک می‌باشد. قاعده کلی این است که آکیل‌سیون و آلتانویلاسیون فریدل-کرافتس با مشتقات بنزن که به شدت با گروه‌های هدایت‌کننده متا غیرفعال شده‌اند انجام نمی‌شود.

تمرین ۱۶-۱۹

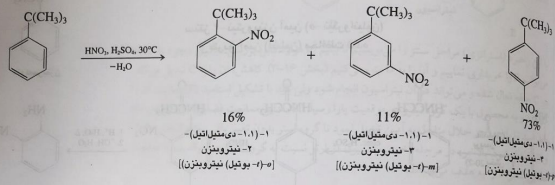
سننژ برای ۵- پروپیل-۳-۱- بنزندی‌آمین از بنزن پیشنهاد کنید. توجه: با دقت به ترتیب وارد کردن گروه‌ها توجه کنید.

سولفوناسیون برگشت پذیر امکان سننژ مؤثر بنزن‌های دو استخلافی در موقعیت ارتو را فراهم می‌سازد

مسئله دیگری که وجود دارد تهیه ترکیب‌های دو استخلافی بنزن در موقعیت ارتو است، حتی وقتی

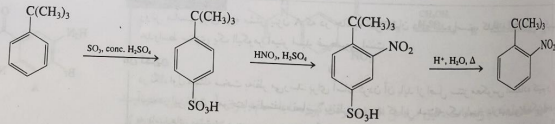
یکی از گروه‌ها جهت‌دهنده ارتو، پارا است. گرچه ممکن است مقدار قابل توجهی ایزومر ارتو در واکنش استخلافی الکترون‌دوست بنزن با آن گروه تشکیل شود، در اغلب موارد ایزومر پارا محصول اصلی است (بخش‌های ۲-۱۶ و ۳-۱۶). فرض کنید می‌خواهیم ۱- (۱،۱-دی‌متیل‌اتیل) - ۲-نیتروبنزن (۴-بوتیل) نیتروبنزن را سنتز کنیم. نیتراسیون مستقیم (۱،۱-دی‌متیل‌اتیل) بنزن (۴-بوتیل بنزن) ناموفق است.

سنتز ناموفق ۱- (۱،۱-دی‌متیل‌اتیل) - ۲-نیتروبنزن
[۴-بوتیل) نیتروبنزن]



یک راه‌حل هوشمندانه استفاده از سولفوناسیون برگشت‌پذیر (بخش ۱۵-۱۰) به‌عنوان پوشاننده (محافظت‌کننده) است. به‌دلیل اثر فضایی، سولفوناسیون (۱،۱-دی‌متیل‌اتیل) بنزن فقط محصول پارا می‌دهد و این کریز از حمله الکترون‌دوست محافظت شده است. نیتراسیون فقط می‌تواند در موقعیت ارتو نسبت به گروه آکیل صورت گیرد. حرارت دادن محصول در محلول آبی اسید، گروه محافظ را حذف می‌کند و سنتز کامل می‌شود.

سولفوناسیون برگشت‌پذیر به‌عنوان گروه محافظ



تمرین ۱۶-۲۰

سنتز برای ۲،۱-دی‌برمو-۲-نیتروبنزن از بنزن پیشنهاد کنید.

استراتژی محافظت، قدرت فعال‌کنندگی گروه‌های آمین و هیدروکسی را کم می‌کند

در بخش ۱۶-۲ دیدیم که واکنش استخلافی الکترون‌دوست بنزن آمین (آنیلین) و فنل را به سادگی نمی‌توان کنترل کرد. زیرا گروه‌های NH_2 و OH فعال‌کننده قوی هستند. علاوه بر این با توجه به

عامل باز لویس (بخش ۲-۲) حمله به اتم غیر از کربن (N و O) می تواند مشکل ایجاد نماید. برای جلوگیری از این اشکال، از گروه محافظت کننده استفاده می کنیم؛ استیل (اتانویل) برای بنزن آمین به صورت N-فیل استامید (استانیلید بخش ۲۰-۲ و ۲۰-۶) و متیل برای فیل به صورت متوکسی بنزن. حذف گروه محافظ با هیدرولیز بازی با اسیدی امکان پذیر است. بدین طریق، از هالوژناسیون، نیتراسیون و واکنش فریدل-کرافتس مکان گوین استفاده می نمایم. برای مثال ۲-نیتروبنزن آمین (ارتو-نیتروانیلین) با استفاده از استراتژی محافظت کنندگی سولفوناسیون، برای بلوکه کردن موقعیت پارا، سنتز می شود.

محافظت اتم اکسیژن در فیل

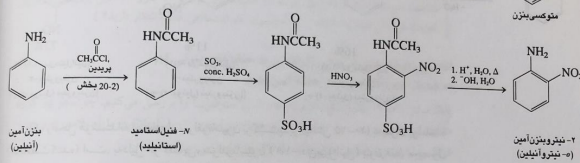


فیل
 $\text{Conc. HI} \parallel \text{NaOH, CH}_3\text{I}$



متوکسی بنزن

سنتز ۲-نیتروبنزن آمین (۵-نیتروانیلین) از طریق آمین (انیلین) محافظت شده



بنزن آمین (انیلین)

N-فیل استامید (استانیلید)

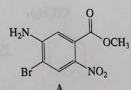
۲-نیتروبنزن آمین (۵-نیتروانیلین)

تمرین ۱۶-۲۱

از استراتژی فوق دو سنتز ۲-استیل-۲-کلرو فیل از فیل استفاده کنید.

تمرین ۱۶-۲۲

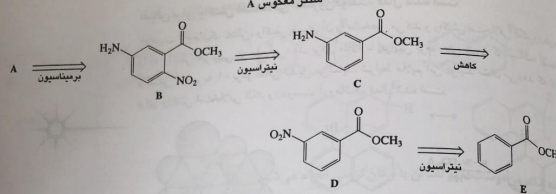
روش مناسب برای تهیه مشتق بنزن A که در حاشیه متن نشان داده شده است، کدام است. این ترکیب حد واسط سنتزی یک الیکومر آمینو اسید غیر طبیعی است.



حل تمرین

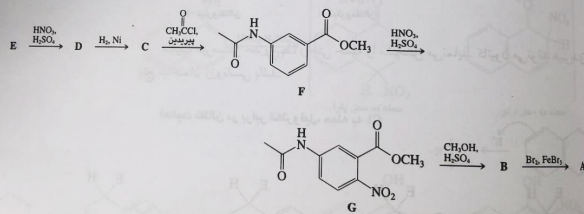
در نگاه اول مسئله سخت به نظر می رسد. برای آسان کردن آن باید از اصل سنتز معکوس استفاده کنیم و از آنچه در این بخش آموخته ایم استفاده نماییم. به نظر می رسد که این مسئله یک پاسخ دارد، ولی ممکن است به پاسخ های بیشتری برسیم. به صورت معکوس، برم جهت دهنده ارتو و پارا است و حلقه را غیرفعال می کند و استفاده از آن برای اضافه کردن گروه آمینو و عامل کربونیل به نظر معقول نمی رسد. گروه آمینو بهتر است، زیرا فعال کننده است و برای استخلاف گروه نیترو در پارا و برم به ارتو مناسب است. گروه استر جهت دهنده متا است و می توان از آن برای اضافه کردن نیتروژن به صورت گروه نیترو در متا استفاده نمود. بالاخره گروه نیترو بدون استفاده است (در این مسئله) زیرا جهت دهنده متا است و حلقه را بسیار غیرفعال و واکنش استخلافی را بسیار کند می نماید. بنابراین، در این بررسی، بهترین سنتز معکوس مرحله حذف برم و رسیدن به B است. گروه آمینو را در B مجدداً بررسی می کنیم و به نظر می رسد که می توان گروه نیترو را در این مرحله اضافه کرد و به C رسید. در این مرحله مسئله شفاف تر است، زیرا گروه آمینو به آسانی از طریق D سنتز می شود. D محصول نیتراسیون متیل بنزن کربوکسیلات (متیل پروالات) E است.

سنتر معکوس A



با این راهبرد (استراتژی) مراحل سنتز را می‌نویسیم تا ببینیم آیا موارد قابل بررسی دیگری وجود دارد؟ ما می‌توانیم E را خریداری نماییم و آن را به D نیترو می‌کنیم (بخش ۱۶-۳). کاهش، آن را به C تبدیل می‌کند. در C حلقه فعال شده و می‌تواند در آن نیتراسیون انجام شود ولی باید با تشکیل استامید (F) فعالیت آن را کم کرد و به محصول با یک گروه نیترو در موقعیت پارا رسید (G به دلیل ممانعت فضایی). در این مرحله باید آمید را یا اسید در حلال متانول به آمین تبدیل نمود تا گروه استر بدون تغییر باقی بماند (بخش ۹-۴) و B تشکیل شود. بالاخره در مرحله آخر برمیناسیون در ایزو نسبت به گروه آمینو در موقعیت با ممانعت فضایی کمتر ما را به هدف می‌رساند.

مراحل سنتز A



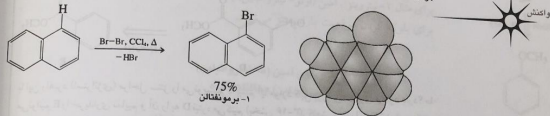
به‌طور خلاصه، با انتخاب دقیق مراحل اضافه کردن گروه‌ها به حلقه بنزن، می‌توان بنزن‌های چند استخلافی را سنتز کرد. این استراتژی می‌تواند جهت‌دهندگی گروه‌ها را عوض کند، قدرت فعال‌کنندگی آنها را کاهش دهد و با محافظت موقعیت خاصی در حلقه با واکنش برگشت پذیر به محصول مورد نظر رسید.

۶-۱۶ واکنش پذیری هیدروکربن‌های بنزنونیدی پلی‌سیکلیک

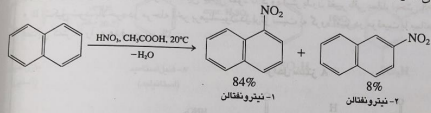
در این بخش با استفاده از فرم‌های رزونانسی، مکان‌گزینی و فعالیت مولکول‌های پلی‌سیکلیک آروماتیک را پیش‌بینی می‌کنیم و از نتایج برای مثال استفاده خواهیم کرد. بعضی از اثرات فعالیت

نفتالن برای واکنش استخلافی الکترون دوست، فعال شده است

خاصیت آروماتیک نفتالن، واکنش پذیری آن را مشخص می کند و واکنش استخلافی الکترون دوست را به واکنش افزایشی ترجیح می دهد. برای مثال، با افزایش برم، حتی بدون کاتالیست، آن را در واکنشی ملایم به ۱-برمونفتالن تبدیل می نماید. شرایط ملایم این فرآیند نشان می دهد که نفتالن برای واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک فعال شده است.

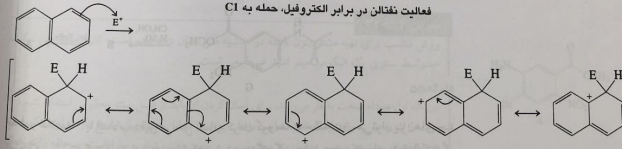


سایر الکترون دوست ها نیز به آسانی و با مکان گزینی بالا در موقعیت C1 استخلاف می شوند. برای مثال:



ماهیت غیرمستقر حد واسط، راحتی حمله را مشخص می نماید. کاتیون می تواند هیبریدی از پنج ساختمان رزونانسی باشد.

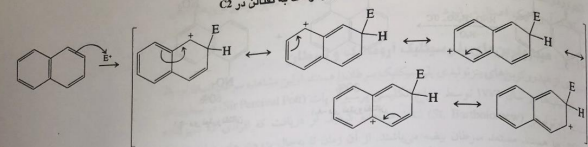
فعالیت نفتالن در برابر الکتروفیل، حمله به C1



اما، حمله الکترون دوست به C2 کاتیونی را به وجود می آورد که می تواند پنج فرم رزونانسی داشته باشد.

چرا الکترون دوست حمله به موقعیت C1 را نسبت به C2 در نفتالن ترجیح می دهد؟ نگاه دقیق تر به فرم های رزونانسی در دو کاتیون یک اختلاف مهم را نشان می دهد. حمله به C1 دو فرم رزونانسی در حد واسط دارد که حلقه بنزن دیگر را با الکترون های غیرمستقر حلقوی به طور کامل دست نخورده باقی می گذارد. حمله به C2 فقط یک چنین ساختمانی دارد، در نتیجه کربوکاتیون حاصل کمتر پایدار است و تعیین کننده سرعت است، حمله به C1 سریع تر از C2 است.

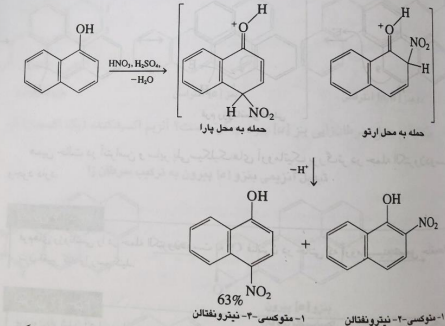
حمله الکترون‌دوست به نفتالن در C2



حمله الکترون‌دوست‌ها به نفتالن با مکان‌گزینی انجام می‌شود

فراجه جهت‌دهندگی در حمله الکترون‌دوست به بنزن‌های یک استخلافی به آسانی در مورد نفتالن نیز صادق است. در مرحله اول حلقه‌ای که در آن استخلاف وجود دارد تحت تأثیر قرار می‌گیرد. گروه فعال‌کننده، الکترون‌دوست حمله‌کننده را به همان حلقه هدایت می‌کند. گروه غیرفعال‌کننده آن را به سمت حلقه دیگر هدایت می‌نماید. برای مثال، نیتراسیون الکترون‌دوست در ۱-نفتالنول (۱-نفتول) در موقعیت C2 و C4 صورت می‌گیرد.

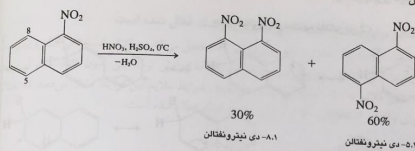
نیتراسیون ۱-نفتالنول (۱-نفتول)



گروه‌های غیرفعال‌کننده در یک حلقه معمولاً استخلاف الکترون‌دوست را به حلقه دیگر در کربن‌های C5 و C8 هدایت می‌نمایند.

تقریباً ۱۶-۲۳

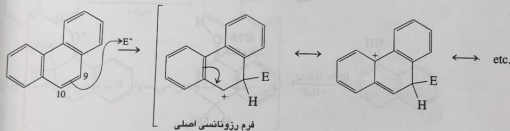
براساس فرم‌های رزونانسی ممکن حاصل از حمله الکترون‌دوست، موقعیت نیتراسیون در واکنش الکترون‌دوست آروماتیک در الف) ۱-اتیل نفتالن، ب) ۲-نیترونتالن، ج) ۵-متوکسی-۱-نیترونتالن را پیش‌بینی کنید.



ساختارهای رزونانسی مکان گزینی را در هیدروکربن‌های پلی‌سیکلیک آروماتیک تعیین می‌نمایند.

همان اصول رزونانس، اثرات فضایی و قدرت جهت‌دهندگی استخلاف در حلقه‌های بزرگ‌تر پلی‌سیکلیک آروماتیک مانند آنتراسن و فنانترن کاربرد دارد (بخش ۱۵-۵). برای مثال محل حمله در فنانترن C9 یا C10 می‌باشد، زیرا فرم رزونانس اصلی آن است که دو حلقه بنزن دست نخورده باشند. حمله بر موقعیت‌های دیگر، حالت آروماتیک را در حلقه‌های بیشتری از بین می‌برد.

حمله الکترون دوست به فنانترن



همین حالت در آنتراسن و سایر پلی‌سیکلیک‌های آروماتیک بزرگ‌تر در حمله الکترون دوست وجود دارد.

تقریب ۱۶-۲۴

فرم‌های رزونانسی را در حمله الکترون دوست به C9 فنانترن در حالتی که آروماتیسیته تمامی حلقه‌های بنزن تغییر کند را رسم کنید.

تقریب ۱۶-۲۵

پروتون‌دار شدن آنتراسن با سرعت‌های نسبی زیر انجام می‌شود: $k(C2) : k(C1) : k(C9) = 11,000:7:1$ آن را توضیح دهید (جهت نحوه شماره‌گذاری آنتراسن، بخش ۱۵-۵ را مشاهده کنید).



(به شکل ۱۶-۵ شمیمه رنگی ابتدای این فصل نیز رجوع شود). آنتی-سوزی در جنگل‌ها، آلودگی محیط زیستی عمده‌ای را ایجاد می‌کند، که از آن جمله می‌توان به تشکیل بنزو [α] پیرن اشاره کرد.

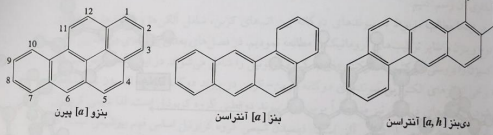
به‌طور خلاصه، نفتالن برای واکنش‌های استخلافی الکترون دوست آروماتیک فعال شده است و حمله به C1 را ترجیح می‌دهد. حمله الکترون دوست به نفتالن‌های استخلاف‌دار در حلقه فعال شده و دور از حلقه غیرفعال صورت می‌گیرد. این خاصیت براساس قواعد مکان‌گزینی برای واکنش‌های استخلافی

لکرون‌دوست آروماتیک برای مشتقات بنزن می‌باشد. همین موارد به سایر هیدروکربن‌های پلی-سیکلیک آروماتیک اعمال می‌شود.

۷-۱۶ هیدروکربن‌های پلی‌سیکلیک آروماتیک و سرطان

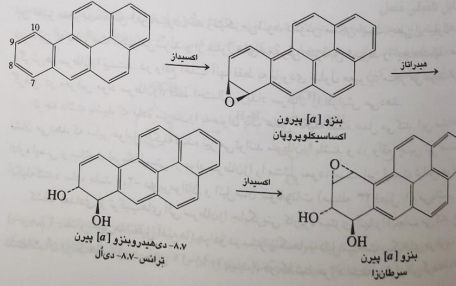
بیماری از هیدروکربن‌های بنزنوئیدی پلی‌سیکلیک سرطان‌زا هستند. اولین مشاهده سرطان انسان توسط این ترکیب‌ها در سال ۱۷۷۵ توسط جراح انگلیسی پرسیرال پات (Sir Percival Pott) در بیمارستان سنت بارتولومو (St. Bartholomew) لندن مشاهده گردید. او دریافت که افرادی که تمیزکننده دودکش‌ها هستند مستعد سرطان بیضه می‌باشند. از آن زمان تا به حال پژوهش‌های زیادی جهت شناخت خواص فیزیولوژی هیدروکربن‌های بنزنوئیدی پلی‌سیکلیک و چگونگی ارتباط ساختمان آنها با این فعالیت انجام گرفته است. مولکولی که به خصوص در مورد آن مطالعه بسیاری انجام شده است بنز [a] است که یکی از آلوده‌کننده‌های محیط زیست می‌باشد. این ترکیب غالباً از سوختن مواد آلی، مانند سوخت اتومبیل و گازوتیل (برای سوخت در موتورخانه‌ها و دیزل)، سوزاندن زباله‌ها، در سوختن جنگل، دود سیگار و حتی در کباب کردن گوشت، تولید می‌شود. از این ترکیب، فقط در آمریکا سالیانه حدود ۳۰۰۰ تن در هوا منتشر می‌شود.

هیدروکربن‌های بنزنوئیدی سرطان‌زا



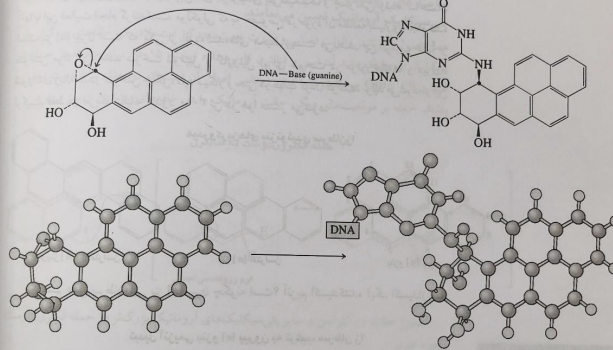
مکانیسم عمل سرطان‌زایی بنز [a] پیرن چگونه است؟ آنزیم اکسیدکننده (یک اکسیداز) در

تبدیل آنزیمی بنزو [a] پیرن به ترکیب سرطان‌زا



چگر، این هیدروکربن را به اکسایسیکلوپروپان در C7 و C8 تبدیل می‌نماید. آتریم دیگری (پوکسید هیدراتاز) یک اکسایسیکلوپروپان جدید در C9 و C10 می‌سازد. چه عاملی ترکیب را سرطانزا می‌کند؟ باور بر این است که نیتروژن آمین در گوانین، یکی از بازهای DNA (فصل ۲۶ را ببینید) به‌عنوان هسته دوست به حلقه سه‌ضلعی حمله می‌کند. این واکنش به‌طور قابل توجهی ساختمان یکی از زوج‌های باز DNA را تغییر می‌دهد که باعث ایجاد DNA غیرمشابه می‌شود.

عمل سرطان‌زایی



این تغییر منجر به دگرش (موتاسیون) گند ژنتیک می‌شود. دگرش ممکن است خطی از سلول‌های سرطانی که به‌سرعت تکثیر می‌شوند و از سلول‌های معمولی غیرقابل تمیزند را ایجاد نماید. همه دگرش‌ها سرطانزا نیستند. در واقع اغلب آنها فقط به ناپودی سلول معیوب منجر می‌شوند. قرار گرفتن در معرض مواد سرطان‌زا، فقط احتمال رویداد سرطان را افزایش می‌دهد. توجه داشته باشید که ماده سرطان‌زا به‌عنوان یک عامل آلکیل‌کننده عمل می‌کند. این مشاهده نشان می‌دهد که سایر عوامل آلکیل‌کننده نیز می‌توانند سرطان‌زا باشند و در واقع چنین نیز هست. اداره ایمنی و سلامت امریکا لیستی از مواد سرطان‌زا را منتشر نموده است. این لیست شامل عوامل آلکیل‌کننده ساده مانند ۲،۱-دی‌برمواتان و اتیل‌متان سولفونات (مسئله ۴۳ فصل ۱) می‌باشد. کشف تعدادی از ترکیب‌های آلی سرطان‌زا جایگزینی کاربرد سنتزی آنها را ایجاد می‌کند. هم ۱- و هم ۲- نفتالن آمین‌ها (نفتیل آمین‌ها) هر دو در سنتز رنگ‌ها، به‌دلیل ساخت رنگ‌های مرغوب از مشتقات آن (رنگ‌های آزو- بخش ۲۲-۱۱ را ببینید)، در گذشته مورد استفاده قرار می‌گرفتند. در

عوامل آلکیل‌سیون سرطان‌زا و موقعیت‌های فعال





↑
کلرو (متوکسی) متان
(کلرومتیل متیل اتر)

بالاهای گاشته مشخص گردید که این ترکیبها سرطانزا هستند. لذا روش‌های دیگری برای عدم استفاده از آنها به‌عنوان مواد حد واسط و نیز رنگ‌های سنتزی دیگر با ساختمان کاملاً متفاوت کشف گردید. مثال دیگر، کلرو (متوکسی) متان، کلرومتیل متیل اتر است که قبلاً به‌عنوان گروه محافظت‌کننده الکل را به اتر تبدیل می‌کنند. مورد استفاده قرار می‌گرفت. کشف خاصیت سرطان‌زایی این گروه الکلی‌کننده در سال‌های ۱۹۷۰، باعث پیدایش تعدادی واکنشگر کم خطرتر گردید.

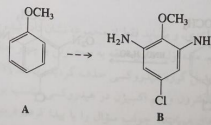
شماره کلاس فصل

از جهت‌دهندگی استخلاف در حلقه بنزن مورد دیگری از جهت‌گرایی در شیمی آلی است. قبلاً نیز چنین موردی را در باز شدن حلقه آکسایسیکلوپروپان (بخش ۹-۹) و یون هالونیوم (بخش ۱۲-۶) مشاهده نمودیم که با اثر فضایی یا الکترونی کنترل می‌شوند (به ترتیب در شرایط بازی یا اسیدی). همچنین جهت‌گرایی در به نته‌اندختن کاتیون غیرمستقر توسط هسته‌دوست (برای مثال، کاتیون آلیل، بخش ۱۲-۶) را دیدیم که به‌صورت واکنش دوپرفه با کنترل سینتیکی در برابر ترمودینامیکی انجام می‌شود. در واکنش استخلافی الکترون‌دوست آروماتیک، نتیجه جهت‌گرایی (معمولاً سینتیکی است و به دلیل اثر الکترونی است. در حالی که اثر الکترونی مکانهای محظفی را برای حمله انتخاب می‌کند، اثر فضایی معمولاً حرف آخر را می‌زند. برای پیش‌بینی محصول یک واکنش الکترون‌دوست آروماتیک، باید تمام حد واسط‌های کاتیونی و اهمیت هر کدام را در پایداری و پایداری آن رسم کنیم.

در اینجا مطالب مربوط به پیوندهای دوگانه بین اتم‌های کربن، شامل آلکن‌ها و آلکین‌ها، در ان‌های مزوج و بنز و سایر ترکیب‌های آروماتیک را مطالعه نمودیم. در فصل‌های بعدی پیوندهای دوگانه بین کربن و اکسیژن را بررسی می‌کنیم که ترکیب‌های با گروه کربونیل را شامل می‌شوند. در این بررسی خواهیم دید که برخی از اثرهای الکترونی پیوندهای دوگانه کربن-کربن در پیوند دوگانه کربن-اکسیژن نیز مشاهده می‌شود. ولی اثرهای دیگری نیز منحصرأ مربوط به پیوند دوگانه گروه کربونیل است. لذا شیمی کربونیل بسیار غنی و بخش مهمی از شیمی آلی است. فهمیدن شیمی گروه کربونیل اساس فهم بیوشیمی است، که شامل داروسازی و ژنتیک مولکولی نیز می‌شود. فصل ۱۷ را با مطالعه گروه کربونیل در آلدهیدها و کتون‌ها شروع خواهیم کرد.

مسئله تلفیقی فصل

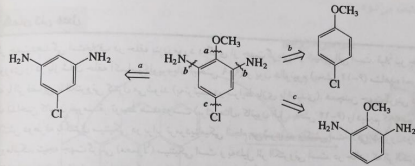
۱۶-۲۶. برخی از بنزن آمین‌های استخلاف شده (آنیلین‌ها) در سنتز مواد حد واسط شیمی دارویی و صنعت رنگسازی مهم هستند. برای سنتز انحصاری ۵-کلرو-۲-متوکسی-۳-بنزن‌دی‌آمین، B از متوکسی‌بنزن، A روشی را پیشنهاد کنید.



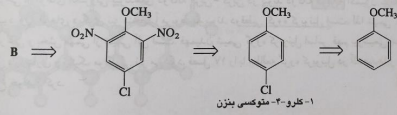
حل

بررسی سنتز معکوس (بخش ۸-۹) جواب سؤال است: کدام پیوندها قابل گسستن هستند تا از ترکیب‌های ساده قطبی به B برسیم (a, b, c)؟ جواب هیچکدام. سنتز معکوس a تبدیلی غیرقابل انجام، با روش‌هایی که

تا به حال آموختیم می باشد. این مورد حتی با واکنشگرهای خاص نیز بسیار مشکل است زیرا به منع CH_3O^+ نیاز داریم. بدون توجه به شرایط ذکر شده، متوکسی بنزن ماده اولیه در این مسئله می باشد. مورد c کلر بناسیون الکترون دوست است (بخش ۱۵-۹)، در اصل امکا بنزیدر ولی راه عملی نیست، زیرا کلر بناسیون متوکسی بنزن فقط محصول پارا نمی دهد و گروه آمین نیز جهت دهنده ارتو و پارا است (بخش ۱۶-۳). لذا مورد c نیز مناسب نیست.

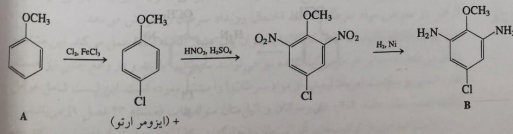


اما مورد d گرچه آمیناسیون مستقیم آرنها (مانند آلکوکسیلاسیون و هیدروکسیل دار کردن) امکا بنزیدر نیست، ولی می توانیم به طور غیر مستقیم از احیاء گروه نیترو تولید کنیم (بخش ۱۶-۵). بنابراین باید ۱-کلرو-۳-متوکسی بنزن را نیز در نظر بگیریم. آیا این واکنش محصول مورد نظر را تشکیل می دهد؟ دستورالعمل ۲ در بخش ۱۶-۴ جواب مثبت می دهد. این بررسی نشان می دهد که ۱-کلرو-۳-متوکسی بنزن حد واسط مورد نظر است. تنها مشکل این است که کلر بناسیون متوکسی بنزن علاوه بر ایزومر پارا، ایزومر ارتو را نیز تشکیل می دهد.



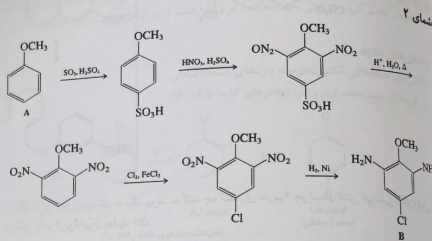
بنابراین حل قابل قبول برای سنتز ترکیب مورد نظر در زیر نشان داده شده است:

شمای ۱



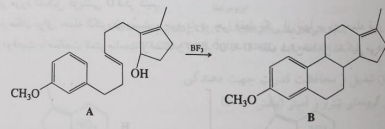
به عنوان یک متفقد ممکن است از روش فوق، به دلیل مشکل جداسازی در مرحله اول (جداسازی ارتو و پارا کار ساده ای نیست)، راضی نیستیم. لذا می توانیم به فکر استراتژی محافظت با به کار گیری سولفوناسیون

بخش ۱۶-۵). SO_3 از کتر حجم تر است و منحصراً محصول پارا ایجاد می‌نماید. با مسدود کردن موقعیت پارا دی نیتراسیون گزینشی ارتون نسبت به متوکسی صورت می‌گیرد. سپس با حذف گروه مسدودکننده SO_3H نیتراسیون به محصول می‌رسیم (شمای ۲).

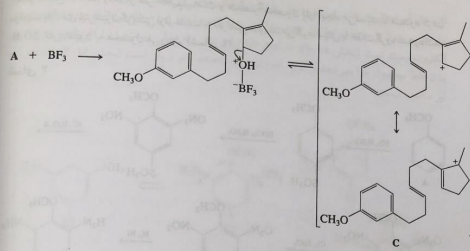


این روش دو مرحله اضافی دارد و در عمل راندمان نهایی، سادگی انجام واکنش‌ها (شامل انجام مراحل پاری در هر واکنش)، ضایعات و هزینه دفع آنها، و مخارج مربوط به واکنشگرها تعیین‌کننده نتیجه بهتر شمای ۱ یا ۲ است.

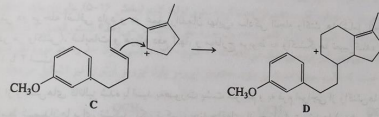
۳۰-۱۶. از واکنش‌های کاتالیز شده با اسید به صورت پشت سر هم و به فرم امواجی از واکنش‌ها در طبیعت و نیز توسط شیمیادان‌ها برای تشکیل یک ترکیب چندحلقه‌ای از جمله استروئیدها (بخش ۴-۷) استفاده می‌شود مکانیسمی برای واکنش تشکیل چندحلقه‌ای زیر پیشنهاد کنید.



این مسئله مکانیسمی است نه سنتزی، و ما باید فقط از مجموعه نشان داده شده در بالا استفاده کنیم. ابتدا به بیات این تبدیل توجه می‌کنیم. ماده اولیه یا دو حلقه به محصولی با چهار حلقه و دو پیوند جدید C-C تبدیل شده است. در مراحل تبدیل گروه هیدروکسی حذف گردیده است. BF_3 یک لوئیس اسید می‌باشد. بخش ۲-۳) و تشنه جفت الکترون و اتم اکسیژن در هیدروکسی مناسب برای واکنش با آن است. چه چیزی در جریان واکنش اتفاق می‌افتد؟ جواب سؤال را با پیدا کردن فرمول مولکولی می‌توان پاسخ داد. $C_{18}H_{24}O_2$ به $C_{18}H_{24}O$ تبدیل شده است و در نتیجه آب (H_2O) حذف شده است. با این بررسی، می‌توانیم به جزئیات مکانیسم پی ببریم. نتیجه واکنش یک الکل نوع دوم (آلیلی) با BF_3 چیست؟ جواب: تشکیل کریوکاتیون آلیلی (C)، بخش‌های ۹-۳، ۹-۳ و ۱۴-۳.

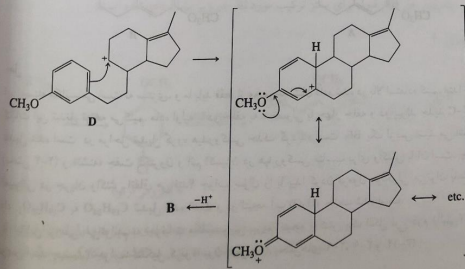


از یک کربوکاتیون نزدیک به یک پیوند دوگانه چه انتظاری داریم؟ جواب: واکنش افزایش الکترونی و تشکیل یک کربوکاتیون جدید (D):



گرچه این پاسخ ساختار مورد نظر را برای رسیدن به محصول نهایی فراهم می‌سازد، ولی می‌توان به چند سؤال دو مورد تشکیل گرینشی D فکر کنیم.

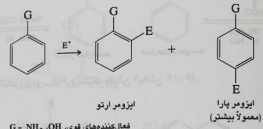
در C دو مکان برای حمله الکترون دوست وجود دارد، چرا فقط یکی از آنها مورد حمله قرار می‌گیرد؟ جواب: موقعیت با ممانعت کمتر مناسب‌تر است و تبدیل آن به D حلقه شش ضلعی تشکیل می‌دهد. چرا به



طرف دیگر پیوند دوگانه حمله صورت نمی‌گیرد؟ جواب: این حلقه شش‌تایی معانت فضایی کمتری دارد (بخش ۳-۴). و در نهایت، با تبدیل C به D، کریوکاتیون آلیلی پایدار شده با زونانسی به یک کریوکاتیون معمولی، نوع دوم تبدیل می‌شود. نیروی محرکه این عمل چیست؟ جواب: تشکیل یک پیوند جدید کربن-کربن با تشکیل D به راحتی می‌توانیم مرحله پایانی الکیلاسیون فریدل-کرافتس به حلقه بنزن فعال شده را تشخیص دهیم. گروه متوکسی جهت‌دهنده ارتو و پارا است و در اینجا موقعیت پارا مناسب‌تر است.

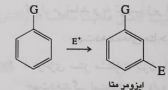
واکنش‌های جدید

واکنش‌های استخلافی الکترون‌دوست بنزن‌های استخلاف‌دار
۱. گروه‌های جهت‌دهنده ارتو و پارا (بخش‌های ۱-۱۶ تا ۳-۱۶)



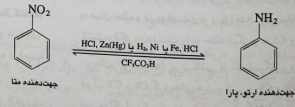
- G = NH₂, OH
- فعال‌کننده‌های قوی
- NHCOR, OR
- فعال‌کننده‌های متوسط
- فعال‌کننده‌های ضعیف
- اریل و اکتیل
- غیرفعال‌کننده ضعیف
- هالوژن

۲. گروه‌های جهت‌دهنده متا (بخش‌های ۱-۱۶ تا ۳-۱۶)

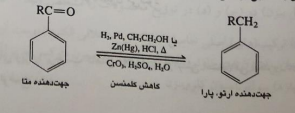


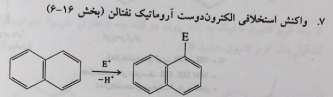
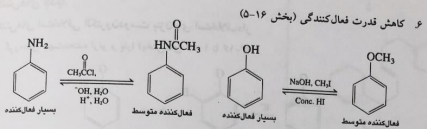
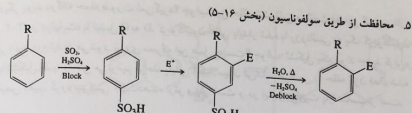
- G = N(CH₃)₂, NO₂, CF₃, C = N, SO₂H
- بسیار غیرفعال‌کننده
- CHO, COR, COOH, COOR, CONH₂
- غیرفعال‌کننده قوی

۳. تبدیل گروه‌های نیترو و آمینو جهت‌دهندگی
تبدیل گروه‌های نیترو و آمینو (بخش ۵-۱۶)



۴. تبدیل آلکانوئیل به آلکیل (بخش ۵-۱۶)



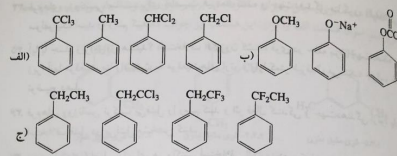


مفاهیم مهم

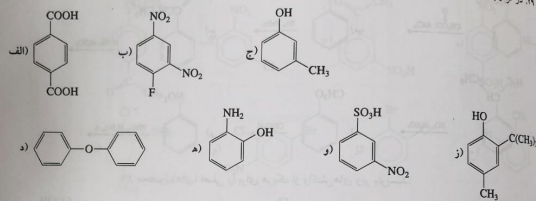
۱. استخلاف‌های روی حلقه بنزن را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: آنهایی که حلقه را با کشیدن الکترون غیرفعال می‌کنند و آنهایی که با دادن الکترون، حلقه را فعال می‌نمایند. مکانیسم دادن الکترون و کشیدن آن براساس هیبریدکامپیون، اثر القایی، یا رزونانسی می‌باشد. این موارد ممکن است به‌طور هم‌زمان عمل کرده و یکدیگر را تقویت کنند و با برخلاف یکدیگر عمل نمایند. گروه‌های آمینو و الکوکی فعال‌کننده قوی و گروه‌های اکلیل و فیل فعال‌کننده‌های ضعیف هستند. گروه‌های نیترو، تری‌فلوروئومیل، سولفونیک و کریوکسیلیک اسید، نیتریل و گروه‌های کاتیونی غیرفعال‌کننده قوی، در حالی که هالوژن‌ها غیرفعال‌کننده ضعیف می‌باشند.
 ۲. فعال‌کننده‌ها، الکترون دوست را به موقعیت ارتو و پارا و غیرفعال‌کننده‌ها آنها را به موقعیت متا هدایت می‌کنند. سرعت واکنش در مورد غیرفعال‌کننده‌ها بسیار کمتر است. تنها استثنا هالوژن‌ها هستند که به موقعیت ارتو و پارا هدایت می‌نمایند.
 ۳. در صورتی که چندین استخلاف داشته باشیم، واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک توسط فعال‌کننده‌ترین گروه هدایت می‌شود. معمولاً
- قوی‌ترین فعال‌کننده (یا ضعیف‌ترین غیرفعال‌کننده) موقعیت حمله را کنترل می‌نماید و به ترتیب زیر افزایش می‌یابد.
- جهت‌دهنده‌های متا $R > X_2, OR > NR_2$
۴. استراتژی سنتز مشتقات بنزن با چند استخلاف، بستگی به قدرت جهت‌دهندگی استخلاف‌ها دارد. با تبدیل استخلاف‌ها و استفاده از گروه محافظ می‌توان ترکیب مورد نظر را سنتز کرد.
 ۵. واکنش استخلافی الکترون دوست در C1 به دلیل پایداری نسی کربوکاتیون حد واسط نفتالن مناسب‌تر است.
 ۶. استخلاف الکترون‌دهنده در یکی از حلقه‌های نفتالن، الکترون دوست را به همان حلقه و در موقعیت ارتو و پارا هدایت می‌نماید. استخلاف الکترون‌کشنده، الکترون دوست را به حلقه دیگر و به C5 و C8 هدایت می‌کند.
 ۷. سرطان‌زایی بنز [a] پیرن ناشی از اکسایش کلوروپیریان دیولی است که در آن C7 و C8 گروه‌های هیدروکسی و C9 و C10 پل اکسیژن دارند. این مولکول یکی از نیتروژن‌های باز DNA را آکیل‌ه کرده و موجب موتاسیون می‌شود.

مسائل

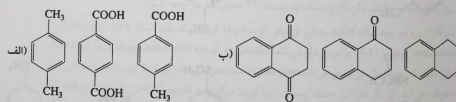
۲۸. دسته ترکیب‌های زیر را برحسب کاهش فعالیت در واکنش استخلافی الکترون دوست مرتب کنید. ترتیب زیر را توضیح دهید.



۲۹. در ترکیب‌های زیر حلقه بنزن فعال و یا غیرفعال شده است؟



۳۰. سری ترکیب‌های زیر را به ترتیب کاهش فعالیت مناسب در واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک مرتب کنید.



۳۱. هالوژناسیون ۳،۱-دی‌متیل‌بنزن (m-زایلین) صد مرتبه سریع‌تر از هالوژناسیون ایزومرهای ۲،۱- یا ۲،۱- (o- یا p-زایلین) انجام می‌شود. توضیح دهید.

۳۲. ساختار ترکیب‌های اصلی هریک از واکنش‌های استخلافی الکترون دوست آروماتیک زیر را بنویسید. الف) نیتراسیون متیل بنزن (تولوئن) ب) سولفوناسیون متیل بنزن (تولوئن) ج) نیتراسیون ۱،۱-دی‌متیل‌اتیل بنزن (ترسیو- بوتیل بنزن) د) بوتیل بنزن (ترسیو- بوتیل بنزن) ه) سولفوناسیون ۱،۱-دی‌متیل‌اتیل بنزن (ترسیو- بوتیل بنزن) چگونگی اثر تغییر ساختار ماده اولیه از متیل بنزن (تولوئن) در (الف) و (ب) به ۱،۱-دی‌متیل‌اتیل بنزن (ترسیو بوتیل بنزن) در (ج) و (د) در توزیع محصولات را مشخص کنید.

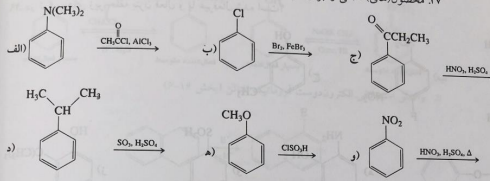
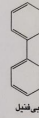
۳۳. ساختار(های) ترکیب(های) اصلی حاصل از واکنش استخلافی الکترون دوست آروماتیک را در مورد زیر بنویسید. الف) برمانسیون تری فلوروومتیل بنزن ب) نیتراسیون متوکسی بنزن (آنیزول) ج) کلراسیون بنزینک اسید د) سولفوناسیون کلروبنزن

۳۴. فرم‌های رزونانسی مناسب برای خاصیت غیرفعال کننده و جهت‌دهندگی متا گروه SO_3H در بنزن سولفونیک اسید را رسم کنید.

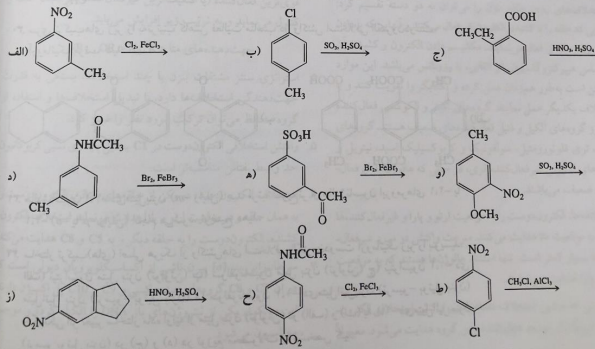
۳۵. آیا با جمله زیر موافق هستید؟ «استخلاف الکترون کشنده قوی در حلقه بنزن جهت‌دهنده متا است، زیرا آنها موقعیت متا را نسبت به موقعیت‌های ارتو و پارا کمتر غیرفعال می‌کنند.» جواب خود را توضیح دهید.

۳۶. فرم‌های رزونانسی ترکیب بی‌فیل را رسم کنید و اثر فعال کنندگی و جهت‌دهندگی ارتو، پارا را با استخلاف قبیل در بی‌فیل مشخص کنید.

۳۷. محصول(های) اصلی را برای هر واکنش استخلافی الکترون دوست زیر بنویسید.

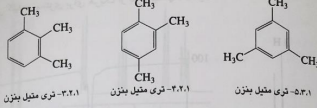


۳۸. محصول(های) اصلی را برای هریک از واکنش‌های زیر بنویسید.

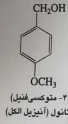
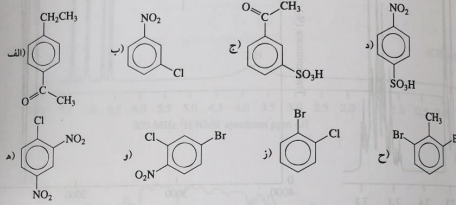


۳۹. الف) وقتی مخلوط یک مول از هریک از سه ایزومر دی‌متیل بنزن (m ، p ، o -زایلن) با یک مول کلر در حضور کاتالیزت لوئیس اسید واکنش داده شود، یکی از سه هیدروکربن صددرصد متوکلره شده و دو تای دیگر به صورت اولیه باقی می‌مانند. کدام ایزومر واکنش می‌دهد؟ تفاوت فعالیت آنها

را توضیح دهید. ب) همین آزمایش را برای مخلوط سه ایزومر تری‌متیل‌بنزن انجام می‌دهیم و به نتیجه مشابه می‌رسیم. سؤال قسمت الف را برای این قسمت نیز جواب دهید.

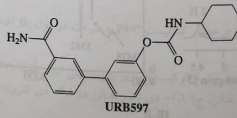


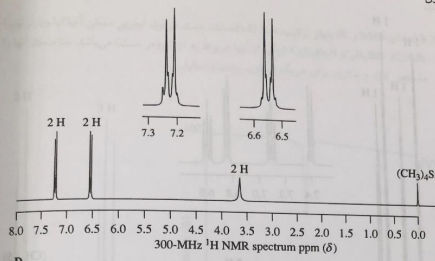
۱. ستر مغلفی برای هر یک از ترکیب‌های چند استخلاصی زیر از بنزن ارائه دهید.



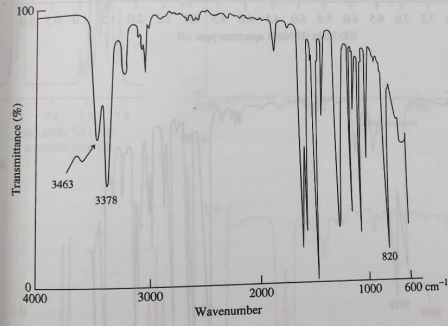
۲۱. ۴-متوکسی‌فنیل (متانول (آنیزول الکل) ماده خوش طعم در شیرین بیان و ماده معطر اسپر خودوس است. ستر این ترکیب را از متوکسی بنزن (آنیزول) پیشنهاد کنید (راهنمایی: اختیار خود را در محدوده ستر الکل محدود کنید. اگر لازم باشد، به مسئله ۴۹ فصل ۱۵ مراجعه کنید).

۲۲. علم کنترل درد در چند ساله گذشته به‌طور وسیعی توسعه پیدا کرده است. بدن انسان با آزاد کردن آنندامین (enkephalin) (بخش ۲۰-۶) یا درد رفتار می‌کند. آنندامین به گیرنده Camabinoind پیوند می‌شود که همان سایتی است که جزء فعال در ماری‌جوانا (marijuana) را تشخیص می‌دهد. پیوند به این سایت احساس درد را متوقف می‌کند. این اثر طولانی مدت نیست، زیرا آنزیم دیگری به تدریج آنندامین را تجزیه می‌کند. لذا پژوهش‌های اخیر بر روی یافتن مولکول‌هایی جهت درمان متمرکز شده است تا این ترکیب بتواند آنزیم تجزیه‌کننده آنندامین را بلوکه کند. مشتق بی‌فنیل URB597 ماده آزمایشی است که قادر است برخی از عمل محافظت آنزیم را انجام دهد و نشان داده شده است که کاهش درد را در موش تسریع کند. ساختار URB597 را بررسی کنید و به سؤالات زیر پاسخ دهید: آیا ستر URB597 با استفاده از بی‌فنیل (مسئله ۲۶) ساده و یا مشکل به‌نظر می‌رسد. اگر روش تهیه آسان است، نشان دهید که چگونه واکنش‌های این فصل برای ستر این دارو مورد استفاده قرار می‌گیرند. اگر فکر کنید مشکل است، توضیح دهید.

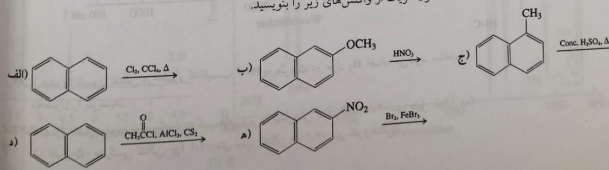




D



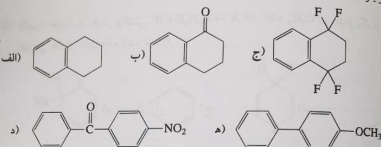
۴۶. محصول هریک از واکنش‌های زیر را بنویسید.



۱- نفتالن سولفونیک اسید می‌دهد. در حالی که همین واکنش در ۱۶۰°C، ۲- نفتالن سولفونیک اسید ایجاد می‌کند. توضیح دهید (واهمایی: برای مرور اصول مربوط به این مسئله بخش ۱۴-۶ را ببینید).

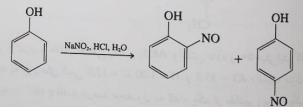
۲- واکنش استخلافی الکترون‌دوست در حلقهٔ بنزن، بنزن تیول (تیوفیل C_6H_5SH) امکان‌پذیر نمی‌باشد. چرا؟ اگر اجازه دهید بنزن تیول با الکترون‌دوست واکنش دهد، چه اتفاقی می‌افتد؟ (واهمایی: بخش ۱۴-۱ که در مورد ترکیب‌های گوگرد است را به‌خاطر بیاورید).

۳- گروه متوکسی فعال‌کننده قوی است (و جهت‌دهنده ارتو و پارا)، موقعیت متا در متوکسی بنزن (نیزول) در حقیقت نسبت به استخلاف الکترون‌دوست، در مقایسه با بنزن، کمی غیرفعال است. توضیح دهید. در محصول مونیتراسیون ترکیب‌های زیر را پیش‌بینی کنید.



۴- گروه نیتروزو، NO ، به‌عنوان استخلاف در حلقه بنزن گروه جهت‌دهنده ارتو، پارا است ولی حلقه را غیرفعال می‌کند. این مورد را با توجه به ساختمان لوئیس گروه نیتروزو و اثر القایی و برهمکنش رزونانس با حلقه بنزن توجیه کنید. (واهمایی: این مورد را با استخلاف دیگری که جهت‌دهنده ارتو و پارا ولی غیرفعال‌کننده است، مقایسه کنید).

۵- شرایط معمول برای نیتروزه کردن در زیر آمده است. مکانیسم این واکنش را پیشنهاد کنید.



مسئله گروهی

۶- پلی‌استیرن (پلی‌انتیل بنزن) پلیمری آشنا در تهیه لیوان‌های یک بار مصرف و حفاظ وسایل جهت استند است (ابتدای فصل ۱۵). از نظر اصولی پلی‌استرن را می‌توان از پلیمریزاسیون کاتیونی با اسید تهیه نمود. ولی در عمل به‌دلیل تشکیل دایمر A امکان‌پذیر نیست.

